

## GCxGC/TOF-MS를 이용한 서울 대기 중 유기 에어로졸의 분류 및 동정

전 소 현<sup>1,2)</sup> · 임 형 배<sup>3)</sup> · 최 나 래<sup>2)</sup> · 이 지 이<sup>2)</sup> · 안 윤 경<sup>1)</sup> · 김 용 표<sup>4)\*</sup>

<sup>1)</sup>기초과학지원연구원 서울서부센터, <sup>2)</sup>이화여자대학교 환경공학과,

<sup>3)</sup>국립환경과학원 대기환경연구과, <sup>4)</sup>이화여자대학교 화학신소재공학과

(2018년 11월 14일 투고, 2018년 12월 20일 수정, 2018년 12월 24일 게재확정)

## Classification and identification of organic aerosols in the atmosphere over Seoul using two dimensional gas chromatography-time of flight mass spectrometry (GC×GC/TOF-MS) data

So Hyeon Jeon<sup>1,2)</sup> · Hyung Bae Lim<sup>3)</sup> · Na Rae Choi<sup>2)</sup> · Ji Yi Lee<sup>3)</sup> · Yun Kyong Ahn<sup>1)</sup> · Yong Pyo Kim<sup>4)\*</sup>

<sup>1)</sup>Western Seoul Center, Korea Basic Science Institute, Seoul, Korea,

<sup>2)</sup>Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University, Seoul, Korea,

<sup>3)</sup>National Institute of Environmental Research, Air Quality Research Division, Seoul, Korea,

<sup>4)</sup>Department of Chemical Engineering & Materials Science, Ewha Womans University, Seoul, Korea

(Received 14 Nov 2018; Revised 20 Dec 2018; Accepted 24 Dec 2018)

### Abstract

To identify a variety of organic compounds in the ambient aerosols, the two-dimensional gas chromatography-time of flight mass spectrometry (GCxGC) system (2DGC) has been applied. While 2DGC provides more peaks, the amount of the generated data becomes huge. A two-step approach has been proposed to efficiently interpret the organic aerosol analysis data. The two-dimensional 2DGC data were divided into 6 chemical groups depending on their volatility and polarity. Using these classification standards, all the peaks were subject to both qualitative and quantitative analyses and then classified into 8 classes. The aerosol samples collected in Seoul in summer 2013 and winter 2014 were used as the test case. It was found that some chemical classes such as furanone showed seasonal variation in the high polarity-volatile organic compounds (HP-VOC) group. Also, for some chemical classes, qualitative and quantitative analyses showed different trends. Limitations of the proposed method are discussed.

**Keywords:** GC×GC/TOF-MS, qualitative analysis, quantitative analysis, chemical categorization, organic aerosols.

---

\* Corresponding author.

Tel : +81-2-3277-2832, Fax: +82-2-3277-3275

E-mail : [yong@ewha.ac.kr](mailto:yong@ewha.ac.kr)

## 1. 서론

대기 에어로졸은 무기성분 (황산염, 질산염 등의 염 성분과 철, 실리콘 등의 원소 성분, 그리고 수분)과 탄소성분 (유기탄소(organic carbon, OC)와 원소상 탄소(elemental carbon, EC), 약간의 탄산염)으로 구성되어 있다. 탄소성분 에어로졸은 1000여종이 넘는 개별 유기성분들로 구성되어 있으며, 미세먼지 질량 농도의 20-90%를 차지하고 있으나 (Kanakidou et al., 2005), 탄소성분 에어로졸은 OC와 EC 농도는 일상적으로 관측하고 있으나, 탄소성분 에어로졸을 구성하는 개별 성분 관측은 연구 목적으로 주로 진행되고 있다.

탄소성분 에어로졸은 유기물 연소와 식물으로부터의 배출 등으로 발생하거나(1차 배출), 대기에서 화학반응을 통해 생성된다(2차 생성). 따라서 탄소성분 에어로졸의 성분 분석은 대기 에어로졸의 주요 기여원과 그 영향도를 정량화 하는데 도움이 되며, 이는 대기환경과 기후변화 대책 수립에 매우 중요하다 (Schauer and Cass, 2000). 탄소성분 에어로졸은 그 구성 성분에 따라 빛의 산란 및 흡수 정도가 달라지므로 시정 변화뿐만 아니라 기후변화에 큰 영향을 미칠 수 있다 (Kanakidou et al., 2005; Ramanathan et al., 2001). 또한 탄소성분 에어로졸의 일부 성분은 인체에 위해성이 있는 것으로 알려져 있다 (Mauderly and Chow, 2008; Urch et al., 2004). 예를 들어 다환방향족탄화수소 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)는 발암성, 또는 발암 가능 물질들로 알려져 있다 (ATSDR, 1995).

따라서 많은 연구자들이 탄소성분 에어로졸의 유기성분을 파악하고 특성을 파악하는 연구를 수행하고 있으며, 특히 대기 에어로졸의 개별 유기성분들을 분석하는 연구들을 진행 중이다 (Welthagen et al., 2003). 그러나 대기 에어로졸에 분포하는 유기성분은 에어로졸의 다른 성분과 섞여 있고, 종류가 다양하며, 매우 낮은 농도로 존재하므로 ( $\text{ng}/\text{m}^3$  또는  $\text{pg}/\text{m}^3$ ), 대기 에어로졸로부터 유기성분을 추출, 분석하는 데에는 많은 노력이 필요하다. 현재 100여종의 에어로졸 유기성분이 동정 및 정량화되고 있으나 (Zheng et al., 2002), 이는 대기 에어로졸에 존재하는 전체 유기성분의 10-40% 정도인 것으로 보인다 (Seinfeld and Pandis, 2006).

현재 널리 쓰이는 대기 에어로졸의 유기성분 분석방법은 유기용매를 이용하여 추출한 후 가스크로마토그래프-질량분석기(GC-MS)로 분석하는 것이다 (Schauer and Cass, 2000). 하지만, 이 분석방법은 시간이 많이 들고, 1000여종이 넘는 여러 이성질체를 포함하고 있는 유기성분을 완전히 추출하여 분리하지 못하여, 정확하고 정밀한 성분을 정성, 정량적으로 동정하는 데 한계가 있다 (Welthagen et al., 2003). 이러한 한계를 넘을 수 있는 새로운 추출, 분석 방법의 하나로 유망한 방법은 2차원 가스크로마토그래피-시간질량분석기(two dimensional gas chromatography-time-of-flight-mass spectrometry, GCxGC-TOFMS, 2DGC)이다.

2DGC는 1개의 컬럼을 사용하는 일반적인 GC와 달리 서로 다른 화학 특성을 가진 2개의 컬럼(column)을 사용하는 것이 특징이다. 이로 인해 일반적인 GC보다 분해능이 좋아 더 많은 성분을 동정할 수 있다. 일반적으로 2DGC에 사용되는 첫째 컬럼은 비극성(non-polar)인 것을, 둘째 컬럼은 극성인 것을 사용하여 각각 유기 성분의 휘발도와 극성도에 따라 분리한다. 두 컬럼 사이에는 조정기(modulator)를 설치하여 첫째 컬럼에서 나오는 용출액(eluate)을 둘째 컬럼에 다시 조절하여 보내므로 해상도를 증대시킬 수 있다 (Dallüge et al., 2002). Xu et al. (2003)은 일반적인 분석 방법보다 훨씬 많은 235개의 휘발성 높은 유기 성분을 2DGC를 활용하여 분석하였다. Lee et al. (2009)은 서울에서 초미세먼지를 2DGC로 분석하여 300여개의 유기 성분을 파악하였다. 이 외에도 2DGC는 여러 배출원에서 배출된 에어로졸의 유기 성분 분석에도 널리 활용되고 있다 (Alam et al., 2013; Dallüge et al., 2002; Weggler et al., 2016).

2DGC를 활용하는데 문제의 하나는 많은 성분을 파악하므로 방대한 양의 자료가 생산된다는 것이다. 이렇게 검출된 성분의 상당수는 동정이 되지 않은 성분이어(unknowns) 정성, 정량 분석에 문제가 발생한다. 이를 해결하기 위한 방법의 하나는 성분을 그 화학적 특성으로 구분하여 동정하는 방법이 있다. Welthagen et al. (2003)은 2DGC를 활용하여 대기 에어로졸에서 1060개의 성분을 파악하고, 가운데 697개의 유기성분을 동정하여 이들 성분의 휘발도(volatility)와 극성도(polarity)에 따라 이들을 4 그룹으로 구분하였다. 첫째 컬럼의 전반부에 검출된 성

Table 1. List of identified compounds in HP-VOC (R.T.; min:sec).

Compound	Class	CAS	Similarity	Reverse	1st R.T.	2nd R.T.
<i>Furanones</i>						
*2(5H)-Furanone, 3,5,5-trimethyl-	Furanone	50598-50-0	914	914	11:04.8	00:01.6
*2(3H)-Furanone, 5-ethyldihydro-5-methyl-	Furanone	2865-82-9	879	883	11:00.4	00:01.5
*2(3H)-Furanone, dihydro-5-methyl-	Furanone	108-29-2	906	906	07:45.6	00:01.5
<i>ON</i>						
*p-Nitrophenyl hexanoate	ON	956-75-2	845	854	11:24.0	00:01.8
<i>OVOC</i>						
Acetophenone	OBD	98-86-2	889	912	10:26.7	00:01.5
<i>PAH</i>						
Naphthalene	PAH	91-20-3	802	862	13:28.1	00:01.5

\*compound detected in only summer

분은 휘발성, 후반부에 검출된 성분은 반휘발성(semi-volatile)으로 구분하고, 둘째 컬럼의 전반부에 검출된 성분은 극성, 후반부에 검출된 성분은 비극성(non-polar)으로 구분하였다. Jun et al. (2018)은 Welthagen et al. (2003)의 방법론을 발전시켜 휘발도를 휘발성, 반휘발성, 비휘발성(non-volatile)으로 구분하여 전체 검출 성분을 6개의 그룹으로 구분하고 그 특성을 분석하였다. 그러나 통계분석을 수행한 결과 6개 그룹의 분리가 명확히 되지 않은 경우가 있음을 발견하였다 (Jun et al., 2018).

이 연구에서는 서울에서 2013년 여름과 2014년 겨울에 측정된 대기 에어로졸의 유기 성분을 2DGC로 분석한 결과를 바탕으로 Jun et al. (2018)의 방법론을 활용하여 1차적으로 각 그룹 성분을 동정하고, 정성/정량 분석을 수행하여 유기 성분에 대한 특성 파악 연구를 수행하였다.

## 2. 자료 및 방법

### 2.1 자료

대기의 총부유분진(TSP)을 서울의 이화여자대학교 아산공학관 옥상(37.56 °N, 126.94 °E, 지상 20 m)에서 측정하였다. 측정 기간은 2013년 8월 12-30일(여름, n=32), 2014년 1월 27일 - 2월 16일(겨울, n=35)로 낮(9 a.m. ~ 6 p.m., 여름 n=16, 겨울 n=17)과 밤(8 p.m. ~ 6 a.m., 여름 n=16, 겨울 n=18)으로 구분

하여 측정하였다. 측정 기기는 폴리우레탄폼 공기 채취기 (Tisch, TE-1000)에 석영섬유 여과지 (Quartz fiber filter, QFF, Ø10.16 cm, Whatman, UK)를 사용하였다. 석영섬유 여과지는 흡수 있을 수 있는 유기성분 오염을 제거하기 위해 사용 전에 8 시간 동안 550°C로 가열하였다. 측정된 여과지는 분석까지 영하 20°C로 보관하였다. 상세한 채취 방법은 Choi et al. (2018)에 제시하였다

분석을 위한 추출은 가속용매추출기 (accelerated solvent extractor (ASE) (Dionex ASE-200))를 사용하여 2회 반복하여 디클로로메탄 (dichloromethane)과 메탄올 (methanol)을 부피비 3:1로 섞은 용매로 사용하여 40°C, 1700 psi 조건에서 5분간 추출하였다. 추출 전에 4종의 내부표준물질 (naphthalene-d<sub>8</sub>, acnaphthene-d<sub>10</sub>, phenanthrene-d<sub>10</sub>, and fluoranthene-d<sub>10</sub>)을 시료에 투입하여 추출 회수율을 확인하였다. 추출액은 질소휘발기 (nitrogen evaporator, Turbo Vap II, caliper Life Sciences)를 사용하여 1 mL로 농축하고 다시 0.5 mL로 농축하였다.

2DGC는 cryo-jet Pegasus 4D (LECO, St. Joseph, MI, USA) 전처리기와, Agilent 7890B 가스크로마토그래피에 Pegasus 시간 흐름 질량분석기를 사용하였다 (TOF-MS). 시료의 양은 1 µL로 스플리트리스 모드 (splitless mode)로 300°C 조건으로 주입하였다. 분리는 첫째 DB-5MS (30 m × 0.25 mm I.D; 0.25-µm film thickness) 컬럼 (J&W Scientific capillary column, Santa Clara, CA, USA)은 휘발도에 따라 성

분을 분리하고, 둘째 DB-17MS (1.17 m × 0.18 mm I.D; 0.18-μm film thickness) 컬럼 (J&W Scientific capillary column)은 극성도에 따라 성분을 분리한다. 자세한 온도 조건과 분석 방법은 Jun et al. (2018)에 제시하였다. 분석 결과는 ChromaTOF 프로그램을 사용하여 정리하였다.

2.2 방법

이 연구에서는 1차적으로는 Jun et al. (2018)이 제안한 2DGC 피크(peak) 결과를 6개 그룹으로 구분하고, 2차적으로는 NIST database의 성분 정보와 피크의 질량일치요소(mass match factor)에 따라 각 피크를 동정하였다(identify).

Jun et al. (2018)이 사용한 방법은 휘발도와 극성도에 따라 분석 피크를 구분하는 것이다. 휘발도는 naphthalene과 benzo[a]pyrene을 구분하여 naphthalene 전에 분리된 성분은 휘발성 유기화합물(volatile organic compounds, VOC)로, naphthalene과 benzo[a]pyrene 사이에 분리된 성분은 반휘발성 유기화합물(semi-volatile organic compounds, SVOC), benzo[a]pyrene 이후에 분리된 성분은 비휘발성 유기화합물(non-volatile organic compounds, NVOC)로 구분하였다. 극성도는 n-alkanes 가운데 hentriacontane을 기준으로 그 전에 분리된 성분은 저극성 유기화합물(less polar than n-alkane, LP), 그 후에 분리된 성분은 고극성 유기화합물(higher polar than n-alkanes, HP)으로 분리하였다. 따라서 각 그룹은 HP-VOC, LP-VOC, HP-SVOC, LP-SVOC, HP-NVOC, LP-NVOC로 구분된다. 그림 1은 이러한 구분을 도식화한 것이다.

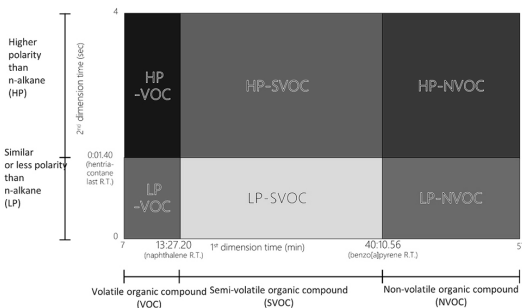


Fig. 1. Scheme of chemical separation group (Adapted from Jeon (2017)).

이러한 구분을 통해 각 성분의 피크를 구분한 후, 각 그룹 피크를 동정하였다. 동정은 NIST database의 성분 정보와 피크의 질량일치요소(mass match factor)가 얼마나 잘 일치하는지에 따라 결정하였다. 일치 여부는 Dallüge et al. (2002)이 제시한대로 일치도가 800을 넘으면 일치하는 것으로 판단하였다. 각 피크의 정보는 LECO ChromaTOF software V4.50(LECO, St. Joseph, MI, USA)의 통계비교 함수(statistical compare, SC function)를 통하여 구하였다. 494개 피크 가운데 186개 피크가 동정되었다. 동정된 성분들을 화학적 특성에 따라 구분하면 다음과 같은 8개의 클래스; volatile organic compounds (VOC), oxygenated VOC (OVOC), polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH), oxygenated PAH (Oxy-PAH), phthalate (PHTH), furanone, organic nitrogen (ON), 기타로 나눌 수 있다. VOC는 alkanes, alkenes과 aromatics을, OVOC는 alcohols, aldehydes, ester, ether, ketone, carboxylic acid, multifunctional species와 oxygenated aromatics을 포함한다. 기타는 유기황, 유기인, 설탕(sugar) 성분이다.

3. 결과와 검토

3.1 정성분석

2DGC에서 분석된 각 피크에 대한 정성분석은 각 피크가 어떤 화학적 특성을 가지고 있는지, 즉 어떤 그룹에 속하는지 파악하는 것이다.

HP-VOC에서는 6개 그룹 가운데 가장 작은 수의 피크인 6개가 관측되었으며, 표 1에서 보듯 모든 피크가 동정되었다. HO-VOC는 예상대로 동정된 성분 모두 극성도와 휘발도가 높은 성분으로 3개 성분이 furanones이었다. Furanones은 고기 조리과정에서 배출될 수 있고, 알케날(alkenals)의 산화반응으로 생성될 수 있다 (Forstner et al., 1997b). Furanones으로 동정된 피크는 여름에만 관측된 것으로 보아 (Figures 2(a), 3(a)) 반응에 의한 생성으로 생각된다.

LP-VOC는 HP-VOC와 비교했을 때 약 9배 더 많은 피크 52개 중 26개를 동정하였는데 (Table 2), 여름과 겨울 모두 동정된 성분들의 대부분이 OVOC였다 (Figures 2(b), 3(b)). OVOC 내 유기성분들은 대부분 C8, C9인 aldehyde와 ketone로 동정된 OVOC의

Table 2. List of identified compounds in LP-VOC (R.T.; min:sec)/

Compound	Class	CAS	Similarity	Reverse	1st R.T.	2nd R.T.
<i>Furanone</i>						
*2(5H)-Furanone, 5,5-dimethyl- <i>ONs</i>	Furanone	20019-64-1	868	870	07:43.8	00:01.3
Pyridine, 2,3,5-trimethyl-	ON	695-98-7	814	854	08:37.7	00:01.1
Pyridine, 2,3,6-trimethyl-	ON	1462-84-6	809	828	09:00.0	00:01.1
*Octanenitrile	ON	124-12-9	838	859	10:40.8	00:01.2
<i>OVOCs</i>						
1-Hexanol, 2-ethyl-	Alcohol	104-76-7	877	919	09:13.8	00:01.0
Camphenol, 6-	Alcohol	3570-04-5	842	853	11:40.3	00:01.2
Octanal	Aldehyde	124-13-0	958	961	08:51.6	00:01.0
*2-Octenal, (E)-	Aldehyde	2548-87-0	896	896	10:12.0	00:01.1
Nonanal	Aldehyde	124-19-6	916	917	11:01.2	00:01.1
*2-Nonenal, (E)-	Aldehyde	18829-56-6	889	893	12:36.5	00:01.1
Heptanoic acid, methyl ester	Ester	106-73-0	828	871	09:18.8	00:01.0
Octanoic acid, methyl ester	Ester	111-11-5	883	897	11:41.7	00:01.1
Furan, 2-pentyl-	OBD	3777-69-3	863	871	08:36.0	00:00.9
*2-n-Heptylfuran	OBD	3777-71-7	843	854	13:24.0	00:01.0
*5-Hepten-2-one, 6-methyl-	Ketone	110-93-0	892	895	08:26.4	00:01.0
*2-Nonanone	Ketone	821-55-6	923	923	10:55.2	00:01.1
*2-Octanone	Ketone	111-13-7	845	851	11:30.7	00:01.1
Nopinone	Ketone	38651-65-9	888	892	12:02.4	00:01.4
**1-Butanol, 3-methoxy-, acetate	Multi	4435-53-4	852	853	08:12.0	00:01.0
**2-Butoxyethyl acetate	Multi	112-07-2	911	914	10:45.6	00:01.2
*3-Pentenoic acid, 4-methyl-	OA	504-85-8	831	843	08:26.4	00:01.4
Benzaldehyde	OBD	100-52-7	917	927	08:03.7	00:01.3
Benzoic acid, methyl ester	OBD	93-58-3	912	918	11:07.7	00:01.4
<i>VOCS</i>						
**Decane	Alkane	124-18-5	890	898	08:16.8	00:00.8
*Benzene, butyl-	BD	104-51-8	818	853	10:14.6	00:01.0
Benzene, pentyl-	BD	538-68-1	883	888	12:38.3	00:01.1

\*compound detected in only summer, \*\*compound detected in only winter

절반 가까이를 차지하였다. Aldehyde와 ketone은 보통 alkane 또는 alkene이 radical과의 화학반응을 통해 생성되는데 상대적으로 다른 작용기에 비해 증기압이 높기때문에 휘발성이 강한 성분들이다. 이에 따라 추가 화학반응으로 인하여 multi-generation compound가 생성될 수 있는 전구물질이 되기도 한다. 즉, 휘발성이 강하기 때문에 이 성분들은 시간이 지남에

따라 화학반응을 통해 휘발도가 감소하고 SVOC그룹에서 관찰할 수 있는 가능성이 있다. 그 외에는 furanone도 동정되었지만 앞서 말했듯 이는 HP-VOC와 경계에 걸쳐있는 성분이어서 이 그룹에서 검출된 것으로 판단되며 마찬가지로 여름에만 발견되었다 (Figures 2(b), 3(b)). 계절적으로는 furanone이 여름에만 검출되었으며 OVOC안에서 자세한 성분들

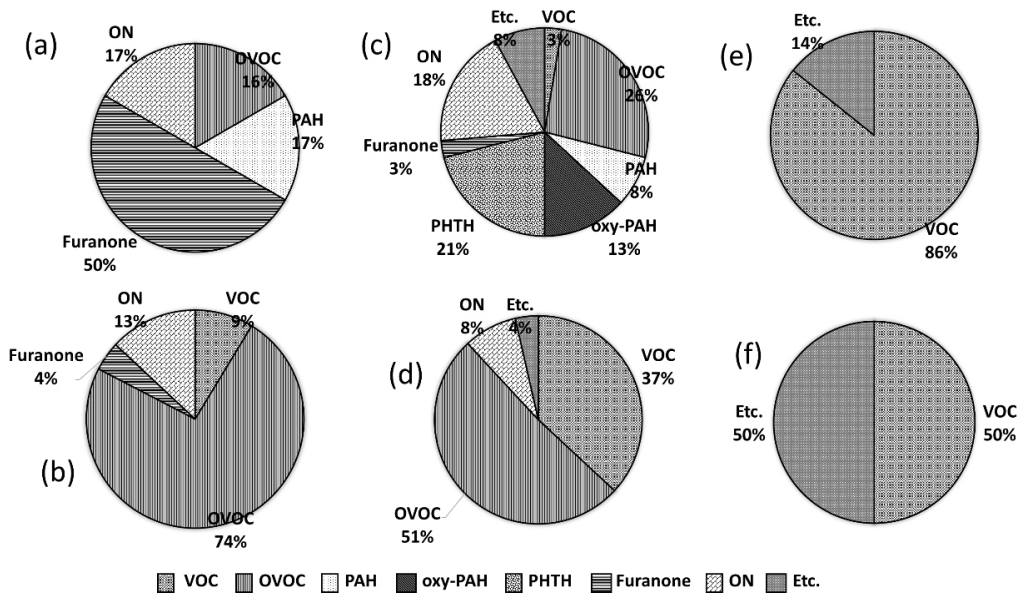


Fig. 2. Qualitative analysis pie chart (summer). (a) HP-VOC, (b) LP-VOC, (c) HP-SVOC, (d) LP-SVOC, (e) HP-NVOC and (f) LP-NVOC.

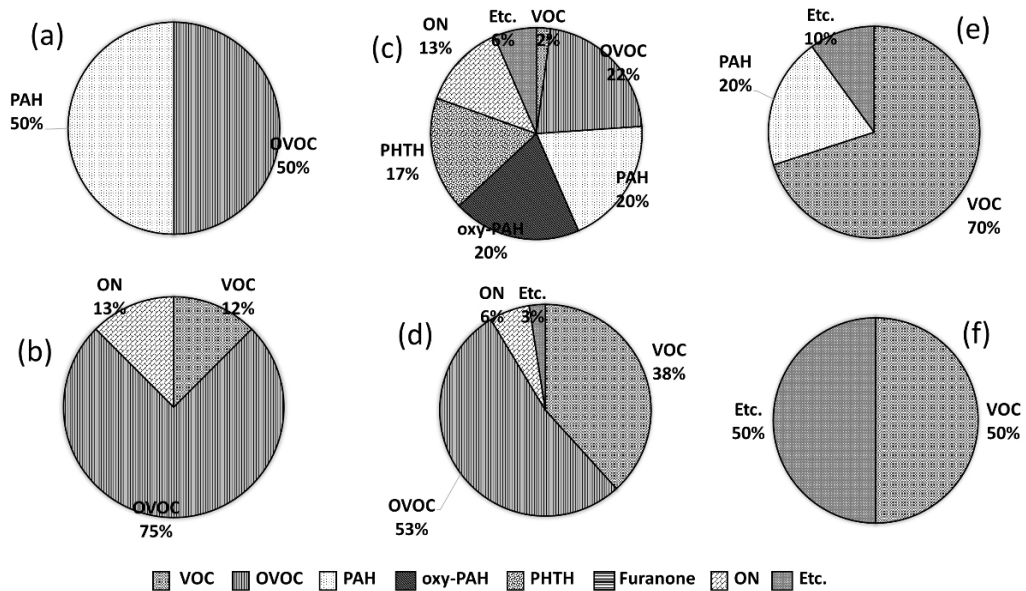


Fig. 3. Qualitative analysis pie chart (winter). (a) HP-VOC, (b) LP-VOC, (c) HP-SVOC, (d) LP-SVOC, (e) HP-NVOC and (f) LP-NVOC.

로 비교해 보면 (E)-2-Octenal, (E)-2-Nonenal, 2-n-heptylfuran, 5, 5-dimethyl-2(5H)-furanone, 6-methyl-5-hepten-2-one, 2-nonanone, 2-octanone,

4-methyl- 3-pentenoic acid도 여름에만 발견되었다. 겨울에는 1-butanol-3-methoxy-acetate, 2-butoxyethyl acetate 2종의 multifunctional species와 decane이 겨울에만 발

Table 3. List of identified compounds in HP-SVOC (R.T.; min:sec).

Compound	Class	CAS	Similarity	Reverse	1st R.T.	2nd R.T.
Furanone						
*2(3H)-Furanone, 5-butyldihydro- ONs	Furanone	104-50-7	865	880	14:55.2	00:01.7
Pyridine, 3-(1-methyl-2-pyrrolidinyl)-, (S)-	ON	54-11-5	896	896	16:54.8	00:01.5
Quinoline, 1,2-dihydro-2,2,4-trimethyl- Dodecanamide	ON	91-53-2	800	831	19:09.4	00:01.5
	ON	1120-16-7	892	913	31:55.1	00:01.6
Methenamine	ON	100-97-0	893	893	14:17.2	00:01.7
Quinoline, 2,4-dimethyl- *Diethyltoluamide	ON	1198-37-4	814	862	19:14.4	00:01.7
	ON	134-62-3	912	921	21:49.7	00:01.7
Nicotryne	ON	487-19-4	809	827	19:57.0	00:01.9
OVOCs						
7,9-Di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-diene-2, 8-dione	Furan	82304-66-3	822	827	27:49.3	00:01.6
Cyclopentaneacetic acid, 3-oxo-2-pentyl-, methyl ester	Multi	24851-98-7	828	833	23:14.4	00:01.5
Triacetin	Multi	102-76-1	951	951	16:41.1	00:01.6
*13-Methylpentadec-14-ene-1,13-diol	Multi	918876-20-7	808	816	33:30.5	00:01.6
Z-8-Methyl-9-tetradecenoic acid	OA		887	888	37:04.7	00:01.5
*Benzaldehyde, 2,5-dimethyl- Benzoic acid, 4-ethoxy-, ethyl ester	OBD	5779-94-2	884	894	14:07.2	00:01.5
	OBD	23676-09-7	899	900	20:46.6	00:01.5
**Benzene, 1,2,3-trimethoxy-5-methyl- Benzene, 1,1'-[oxybis(methylene)]bis-	OBD	6443-69-2	815	823	18:02.4	00:01.6
	OBD	103-50-4	904	906	23:25.2	00:01.6
2-Propenoic acid, 3-(4-methoxyphenyl)-, 2-ethylhexyl ester	OBD	5466-77-3	895	896	34:02.6	00:01.6
Benzyl Benzoate	OBD	120-51-4	867	870	25:33.6	00:01.8
**1-Penten-3-one, 1-phenyl-	OBD	3152-68-9	820	832	21:57.6	00:02.2
Oxy-PAH						
**Benzo[b]naphtho[2,3-d]furan	Oxy-PAH	243-42-5	866	878	31:33.6	00:02.0
9H-Fluoren-9-one	Oxy-PAH	486-25-9	914	920	25:10.1	00:02.0
**1(2H)-Acenaphthylenone	Oxy-PAH	2235-15-6	852	878	23:39.6	00:02.0
9,10-Anthracenedione	Oxy-PAH	84-65-1	885	897	29:10.2	00:02.2
**1H-Phenalen-1-one	Oxy-PAH	548-39-0	852	855	28:03.2	00:02.4
Naphthalic anhydride	Oxy-PAH	81-84-5	894	894	30:07.2	00:02.6
Phthalic anhydride	Oxy-PAH	85-44-9	894	894	16.15	1.76
1,2-Naphthalic anhydride	Oxy-PAH	5343-99-7	894	894	26.75	1.87
**Cyclopenta(def)phenanthrenone	Oxy-PAH	5737-13-3	813	853	30:21.6	00:02.1
PAHs						
**Phenanthrene, 4-methyl-	PAH	832-64-4	857	891	28:02.0	00:01.8
**Phenanthrene, 1-methyl-	PAH	832-69-9	844	864	28:25.5	00:01.9
**Naphthalene, 2-phenyl-	PAH	612-94-2	836	863	29:09.6	00:01.9

Compound	Class	CAS	Similarity	Reverse	1st R.T.	2nd R.T.
**11H-Benzo[b]fluorene	PAH	243-17-4	823	866	32:52.8	00:02.0
Pyrene	PAH	129-00-0	836	883	31:06.0	00:02.1
**Benzo[ghi]fluoranthene	PAH	203-12-3	833	847	35:28.8	00:02.3
**Anthracene	PAH	120-12-7	809	934	26.11	1.72
Fluoranthene	PAH	206-44-0	884	912	30.63	1.89
Retene	PAH	483-65-8	836	845	32:50.4	00:01.8
PHTHs						
1,3-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-ethylhexyl) ester	PHTH	137-89-3	843	843	39:19.2	00:01.5
1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester	PHTH	84-69-5	885	898	26:51.3	00:01.5
**1,2-Benzenedicarboxylic acid, butyl 2-ethylhexyl ester	PHTH	85-69-8	894	896	28:21.6	00:01.6
*Phthalic acid, butyl nonyl ester	PHTH	89-19-0	831	870	33:04.8	00:01.6
1,2-Benzenedicarboxylic acid	PHTH	88-99-3	934	934	16:18.3	00:02.1
Dibutyl phthalate	PHTH	84-74-2	917	917	28:36.0	00:01.6
Diisooctyl phthalate	PHTH	27554-26-3	880	884	36:45.8	00:01.6
Diethyl Phthalate	PHTH	84-66-2	899	904	21:52.8	00:01.7
Dimethyl phthalate	PHTH	131-11-3	860	868	19:01.4	00:01.8
VOC						
Biphenyl	BD	92-52-4	904	913	17:53.0	00:01.6
Etc.						
Triphenyl phosphate	OP	115-86-6	887	889	35:09.6	00:02.4
*2-Propanol, 1-chloro-, phosphate (3:1)	OP	13674-84-5	825	826	25:48.0	00:01.7
Diphenyl sulfone	OS	127-63-9	854	875	28:16.0	00:02.4
**D-Allose	Sugar	2595-97-3	884	884	20:09.3	00:02.5

\*compound detected in only summer, \*\*compound detected in only winter

견되었다. Multifunctional species는 2개 이상의 작용기가 붙어있는 성분들을 분류한 것으로 LP-VOC에서 발견된 이 성분들은 겨울에 채취된 시료 중 각각 4개, 7개의 시료에서 발견되었다. LP-VOC의 대부분의 성분들은 2<sup>nd</sup> retention time에서 1.2초 안쪽으로 검출되었지만 몇몇 성분들은 HP 기준에 가까운 1.3-1.4초대에 발견되었는데 2(5H)-Furanone, 5,5-dimethyl-, Bicyclo[3.1.1]heptan-2-one, 6,6-dimethyl-, (1R)-, 3-Pentenoic acid, 4-methyl-, Benzaldehyde, Benzoic acid, methyl ester가 그것이다. 이들의 특징은 탄소가 고리를 보이거나(cyclic) 방향족 고리에 작용기가 붙어있는 경우이다. 하지만, 방향족의 경우 벤젠에 알킬기가 붙어있는 경우에는 1.2초 안에

서 관찰되었으나 작용기가 붙어있는 경우에는 극성이 더 커져 1.3-1.4초대에 나오는 것을 확인하였다. 이를 통해 극성도를 기준으로 나눌 때 구조적인 특성 또한 고려되는 것이 좋을 것으로 판단된다.

HP-SVOC는 132개의 피크가 검출되었으며 그 중 52개가 동정되었다(Table 3). HP-VOC와 비교했을 때 피크의 수가 22배 증가한 것을 볼 수 있었다. 즉 HP의 특성을 가진 성분들이 SVOC에 VOC보다 더 많이 있다는 것을 확인하였다. HP-SVOC는 화학 구조적으로 제시한 모든 클래스(VOC, OVOC, PAH, oxy-PAH, PHTH, furanone, ON, Etc.)가 관찰된 특이한 그룹이다 (Figures 2(c), 3(c)). HP-SVOC에서 동정된 성분들의 공통점은 그 성분들이 모두 방향족 고



Table 4. List of identified compounds in LP-SVOC (R.T.; min:sec).

Compound	Class	CAS	Similarity	Reverse	1st R.T.	2nd R.T.
<i>O VOC</i>						
**2-butyltetrahydro-furan	Furan	1004-29-1	814	871	35:19.2	00:01.1
<i>ONs</i>						
**3-Hexanone, 2,5-dimethyl-4-nitro-	ON		828	848	15:57.6	00:01.2
Hexadecanenitrile	ON	629-79-8	860	860	27:39.4	00:01.3
Oleanitrile	ON	112-91-4	865	868	29:29.7	00:01.3
Hydroxylamine, O-decyl-	ON	29812-79-1	866	876	19:52.8	00:00.9
*Hordenine	ON	539-15-1	960	981	20:50.4	00:01.0
*Betaine	ON	107-43-7	976	978	20:21.6	00:01.0
*Ethylamine, 2-((p-bromo-?methyl-?phenylbenzyl) oxy)-N,N-dimethyl-	ON	3565-72-8	912	987	22:21.6	00:01.0
Cyclohexanamine, N-cyclohexyl-	ON	101-83-7	920	920	18:53.2	00:01.1
<i>O VOCs</i>						
1-Octanol, 2-butyl-	Alcohol	3913-02-8	864	868	18:19.8	00:00.9
2-Tridecen-1-ol, (E)-	Alcohol	74962-98-4	910	918	24:26.4	00:01.1
(S)-(-)-1,2,4-Butanetriol	Alcohol	42890-76-6	834	952	16:24.7	00:01.2
2,4,7,9-Tetramethyl-5-decyn-4,7-diol	Alcohol	126-86-3	816	816	18:17.4	00:01.2
Cedrol	Alcohol	77-53-2	838	842	22:46.2	00:01.3
Decanal	Aldehyde	112-31-2	915	915	13:43.2	00:01.1
*2-Decenal, (E)-	Aldehyde	3913-81-3	906	913	15:04.2	00:01.1
*2-Undecenal	Aldehyde	2463-77-6	894	896	17:24.0	00:01.2
5-Isopropenyl-2-methylcyclopent-1-ene- carboxaldehyde	Aldehyde		829	832	13:42.7	00:01.4
Pentadecanal-	Aldehyde	2765-11-09	856	875	39:09.6	00:01.4
Nonanoic acid, methyl ester	Ester	1731-84-6	892	894	14:04.8	00:01.1
Isopropyl myristate	Ester	110-27-0	868	868	26:12.0	00:01.1
Undecanoic acid, methyl ester	Ester	1731-86-8	836	841	20:41.1	00:01.1
Isopropyl palmitate	Ester	142-91-6	842	843	29:38.4	00:01.1
Pentadecanoic acid, 14-methyl-, methyl ester	Ester	5129-60-2	917	917	28:02.6	00:01.1
Hexadecanoic acid, ethyl ester	Ester	628-97-7	837	839	29:09.6	00:01.1
Dodecyl acrylate	Ester	2156-97-0	844	856	33:41.8	00:01.1
**Tridecanoic acid, methyl ester	Ester	1731-88-0	918	918	27:48.0	00:01.1
Methyl stearate	Ester	112-61-8	917	918	31:14.4	00:01.2
Hexanoic acid, 2-ethyl-, hexadecyl ester	Ester	59130-69-7	847	845	35:57.6	00:01.2
Eicosanoic acid, methyl ester	Ester	1120-28-1	830	834	34:07.2	00:01.2
9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester	Ester	112-62-9	894	898	30:50.4	00:01.2

Compound	Class	CAS	Similarity	Reverse	1st R.T.	2nd R.T.
Hexadecanoic acid, 15-methyl-, methyl ester	Ester	6929-04-0	848	854	36:22.3	00:01.3
*Nonanoic acid, 2-oxo-, methyl ester	Ester	1931-63-1	857	864	16:16.8	00:01.3
Triacontanoic acid, methyl ester	Ester	629-83-4	869	875	39:14.4	00:01.3
Octane, 1,1'-oxybis-	Ether	629-82-3	878	883	25:04.6	00:01.0
4,8,12,16-Tetramethylheptadecan-4-olide	Furan	96168-15-9	818	835	34:26.4	00:01.4
2-Undecanone, 6,10-dimethyl-	Ketone	1604-34-8	861	861	26:31.2	00:01.1
2,5-Cyclohexadiene-1,4-dione, 2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-	Ketone	719-22-2	843	846	19:33.9	00:01.2
Decanal dimethyl acetal	Methoxy	7779-41-1	839	853	15:18.1	00:01.0
*Tetrahydropyranyl ether of citronellol	Methoxy	71841-73-1	821	840	18:02.4	00:01.0
Propanoic acid, 2-methyl-, 1-(1,1-dimethylethyl)-2-methyl-1,3-propa nediyl ester	Multi		903	908	21:53.2	00:01.1
**Propanoic acid, 2-methyl-, 3-hydroxy-2,4,4-trimethylpentyl ester	Multi		918	925	17:22.4	00:01.2
1-Propanol, 2-(2-hydroxypropoxy)-	Multi	106-62-7	861	868	14:28.0	00:01.2
Propanoic acid, 2-methyl-, 2,2-dimethyl-1-(2-hydroxy-1-methylethyl)propyl ester	Multi		886	892	16:40.8	00:01.2
1-Propanol, 2-methoxy-	Multi	1589-47-5	808	843	18:12.6	00:01.3
Ethanol, 2-(2-butoxyethoxy)-, acetate	Multi	124-17-4	857	867	17:13.7	00:01.4
n-Hexadecanoic acid	OA	57-10-3	888	888	28:32.5	00:01.3
Octadecanoic acid	OA	57-11-4	878	878	31:44.3	00:01.3
trans-13-Octadecenoic acid	OA	693-71-0	880	880	31:27.4	00:01.4
Tetradecanoic acid	OA	544-63-8	856	857	25:12.0	00:01.4
Benzoic acid, 2-ethylhexyl ester	OBD		850	856	24:22.7	00:01.3
**2-Octyl benzoate	OBD	94-50-8	841	850	24:02.4	00:01.3
Phenol, 2,4-bis(1,1-dimethylethyl)-	OBD	96-76-4	807	848	20:15.2	00:01.3
*1-Octanone, 1-phenyl-	OBD	1674-37-9	909	915	23:43.2	00:01.4
*n-Octyl phenyl ketone	OBD	6008-36-2	843	893	25:38.4	00:01.4
Butylated Hydroxytoluene	OBD	128-37-0	861	864	20:20.4	00:01.2
<i>VOCs</i>						
Tridecane	Alkane	629-50-5	898	912	13:31.8	00:00.8
Dodecane	Alkane	112-40-3	940	941	13:33.8	00:00.8
Decane, 2,3,5,8-tetramethyl-	Alkane	192823-15-7	883	889	17:28.9	00:00.9
Hexadecane	Alkane	544-76-3	917	921	21:37.2	00:00.9
Undecane	Alkane	1120-21-4	883	895	20:18.8	00:00.9
Nonane	Alkane	111-84-2	853	867	17:43.8	00:00.9
Heptadecane	Alkane	629-78-7	890	892	24:58.9	00:00.9

Compound	Class	CAS	Similarity	Reverse	1st R.T.	2nd R.T.
Heptadecane, 2,6-dimethyl-	Alkane	54105-67-8	891	898	23:48.0	00:00.9
Nonadecane, 2-methyl-	Alkane	1560-86-7	908	909	24:38.5	00:00.9
Eicosane	Alkane	112-95-8	909	911	26:45.0	00:00.9
Nonadecane	Alkane	629-92-5	908	913	27:33.1	00:00.9
Heneicosane	Alkane	629-94-7	907	913	28:53.6	00:01.0
Pentadecane	Alkane	629-62-9	891	902	30:25.8	00:01.0
Heptadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-	Alkane	18344-37-1	885	892	31:33.2	00:01.0
Dotriacontane	Alkane	544-85-4	887	887	31:51.5	00:01.0
Tetradecane	Alkane	629-59-4	914	918	30:48.3	00:01.0
Octadecane	Alkane	593-45-3	886	892	32:28.3	00:01.1
Hexatriacontane	Alkane	630-06-8	891	893	35:57.6	00:01.1
Tetratetracontane	Alkane	7098-22-8	912	912	38:54.7	00:01.4
7-Hexadecene, (Z)-	Alkene	35507-09-6	892	894	20:06.7	00:00.9
Cetene	Alkene	629-73-2	898	903	29:32.2	00:01.0
1-Nonadecene	Alkene	18435-45-5	846	853	32:16.7	00:01.0
10-Heneicosene (c,t)	Alkene	95008-11-0	835	841	34:50.4	00:01.1
17-Pentatriacontene	Alkene	6971-40-0	850	877	33:36.3	00:01.1
1-Docosene	Alkene	1599-67-3	878	884	39:50.9	00:01.3
Benzene, hexyl-	BD	1077-16-3	844	864	15:02.9	00:01.1
Benzene, heptyl-	BD	1078-71-3	823	835	17:24.8	00:01.1
Cyclodocosane, ethyl-	CA		801	807	35:56.3	00:01.1
Cyclopentane, 1-pentyl-2-propyl-	CA	62199-51-3	865	866	33:57.6	00:01.1
Dodecane, 1-cyclopentyl-4-(3-cyclopentylpropyl)-	CA	7225-68-5	805	805	37:57.9	00:01.1
n-Heptadecylcyclohexane	CA	19781-73-8	811	816	40:07.2	00:01.2
<i>Etc.</i>						
1-Iodo-2-methylundecane	Halogen		890	894	26:17.8	00:00.9
7-Phenyl-1-heptyl chloride	Halogen	71434-47-4	854	886	19:38.5	00:01.1
Tributyl phosphate	OP	126-73-8	819	864	23:04.8	00:01.4

\*compound detected in only summer, \*\*compound detected in only winter

리를 가지고 있다는 점이다. 동정된 52개의 성분들 중 7개를 제외하고는 모두 방향족 고리를 가지고 있었다. 그 중 가장 눈에 띄는 클래스는 PAH와 oxy-PAH 클래스이다. PAH는 대기 에어로졸의 유기 성분분석에서 가장 잘 알려지고 활발하게 분석된 성분들이다. PAH는 독성이 있는 것으로 알려져 있고 또한 대기 중에서 화학반응으로 인해 oxy-PAH를 형성하기도 하는데 이 또한 독성이 있는 것으로 알

려져 있다. PAH와 oxy-PAH는 GCxGC로 대기 샘플을 분석한 연구들에서 대부분 관찰된 클래스이다. 계절적 차이의 경우 19개의 PAH와 oxy-PAH 중 10개가 겨울에만 관찰되어 겨울에 PAH와 oxy-PAH의 종류가 더 다양한 것을 확인하였다 (Figures 2(c), 3(c)).

다른 특징으로는 phthalate 클래스가 HP-SVOC에 서만 관찰되었다 (Figures 2(c), 3(c)). Phthalate는

Table 5. List of identified compounds in HP-NVOC (R.T.; min:sec).

Compound	Class	CAS	Similarity	Reverse	1st R.T.	2nd R.T.
<i>PAHs</i>						
**Benzo[k]fluoranthene	PAH	207-08-9	828	874	40:10.6	00:02.9
**Perylene	PAH	198-55-0	872	910	41:04.3	00:03.3
<i>VOCs</i>						
2-methyloctacosane	Alkane	1560-98-1	918	919	42:41.6	00:01.5
Dodecane, 2,6,10-trimethyl-	Alkane	3891-98-3	873	882	44:16.5	00:01.6
**Octadecane, 6-methyl-	Alkane	10544-96-4	838	844	45:48.0	00:01.8
Squalene	Alkene	111-02-4	880	882	40:11.3	00:01.5
Cyclohexane, nonadecyl-	CA	22349-03-7	813	830	43:13.8	00:01.6
1-Cyclopentyleicosane	CA	22331-38-0	815	824	42:58.5	00:01.6
Cyclohexane, eicosyl-	CA	4443-55-4	885	890	44:10.0	00:01.8
<i>Etc.</i>						
Sulfurous acid, butyl dodecyl ester	OS	959095-65-9	906	913	44:02.4	00:01.6

\*\*compound detected in only winter

phthalic acid의 에스터로 이를 중심으로 chain 또는 branched hydrocarbon이 붙어 생성된다. Phthalates는 주로 플라스틱 가소제(plasticizer)로 다양하게 사용되고 있으나 대기 중에서의 측정은 많이 이루어지지 않았다. 대기 중 프탈레이트는 대기 환경에서는 예상 수준이 낮아서 거의 이루어지지 않았으며, 일부 지역에서만 보고되었다 (Jung et al., 2010). 본 연구에서는 총 9개의 프탈레이트가 HP-SVOC에서만 발견되고 동정되었다. 계절적으로 봤을 때는 여름, 겨울 모두 모든 클래스들이 고루 검출되었으나 겨울에 furanone은 검출되지 않았고 PAH와 oxy-PAH의 비율이 증가한 것을 확인하였다 (Figures 2(c), 3(c)).

LP-SVOC에서는 206개의 피크 가운데 90개를 동정하였다(Table 5). 동정된 성분들은 OVOC, VOC, ON, 기타의 4 클래스로 분류되었다 (Figures 2(d), 3(d)). 동정된 성분들의 절반 이상이 OVOC였으며, 그 뒤를 이어 VOC도 35%를 차지하였다. OVOC의 경우에는 LP-VOC와 비교했을 때 눈에 띄게 에스터 종류가 7.5배 증가했으며 그 외에 alcohol, aldehyde, ether, ketone, methoxy, multi 등 다른 클래스의 종류들도 모두 증가하였다. 즉 LP-VOC에 비하여 산화되어 휘발도가 낮아진 성분들을 확인할 수 있었다. 이와 더불어 VOC도 증가하였는데 대기 시료 내 대부분의 n-alkane과 alkene 그룹들은 LP-SVOC에서 발견

되었다. n-alkane은 C9-C44 범위에서 발견되었으며 branched alkane도 같은 탄소 범위 안에서 동정되었다. LP-SVOC에서 동정된 OVOC가 대부분 chain 형태인 것을 봤을 때 LP-SVOC는 chain형태의 성분들이 많은 것을 확인할 수 있었다. 계절적으로는 그 구성비에 차이가 없고 거의 동일한 양상을 보였다 (Figures 2(d), 3(d)).

HP-NVOC 15개의 피크 가운데 10개가 동정되었다(Table 5). HP-NVOC에서는 OVOC가 발견되지 않았으며 VOC, PAH와 기타 클래스가 발견되었다 (Figures 2(e), 3(e)). PAH는 perylene과 기준이 되는 benzo[a]pyrene이었으며 이 두 성분은 겨울에만 검출되었다 (Figures 2(e), 3(e)). 동정된 성분들의 대부분을 차지하는 VOC에는 branched alkane과 cycloalkane, alkene으로 구성되었으며 이들 성분들은 모두 탄소 수 C15-C29 범위에 속하였다.

LP-NVOC에서는 83개의 peak 중 2개만이 동정 조건을 만족하였다(Table 6). 동정된 성분은 각각 휘발도를 나누는 기준으로 사용된 hentriacontane과 황함유성분인 sulfurous acid, butyl tridecyl ester였다. 이렇게 동정된 성분이 적은 이유는 septa bleed나 column bleed에 의해 피크의 동일도가 낮아졌기 때문이다. Septa bleed와 column bleed는 기기로 시료를 분석하면서 오븐에 있는 온도 프로그래밍에 의해서 마개

Table 6. List of identified compounds in LP-NVOC (R.T.; min:sec).

Compound	Class	CAS	Similarity	Reverse	1st R.T.	2nd R.T.
<i>VOC</i>						
Hentriacontane	Alkane	630-04-6	911	913	41:08.6	00:01.4
<i>Etc.</i>						
Sulfurous acid, butyl tridecyl ester	OS		910	910	41:29.0	00:01.3

나 컬럼에서 배출되는 성분들로 기본 피크로  $m/z$  73, 또는 207을 가지고 있다. 이 누설(bleed)로 인한 피크들은 대개 RT의 후반부에서 발견되며 cyclic siloxane으로 검출된다. 이에 따라 1<sup>st</sup> RT의 후반부인 LP-NVOC에서 발견된 피크들은 대부분 미지성분으로 검출되었으며 이 미지성분은  $m/z$  73 또는 207을 기본 피크로 가지고 있었다. 그러므로 시료 내 질량이 무거운 성분들의 경우 이 누설의 영향을 받아서 질량 스펙트럼이 섞여 있거나 또는 누설로 인한 자체 피크이기 때문에 동정 조건에 부합하는 similarity와 reverse를 충족시키지 못한 것으로 보인다.

### 3.2 정량분석

앞서 기준에 따라 분류한 성분들을 크로마토그램 상에서 피크 면적을 이용하여 상대적인 정량 분석을 진행하였다. 피크 면적은 시료의 계절적 조건 등에 따라 평균값으로 분석하였다.

HP-VOC는 전체의 시료를 분석해 봤을 때 furanone이 53%로 가장 많은 양을 차지하고 있었다(Figures 4(a), 5(a)). 이는 정성분석과 비교를 해봤을 때 비슷한 비로 차지하고 있어 HP-VOC는 furanone의 종류가 가장 많고, 그에 따라 많은 양을 차지하고 있다고 볼 수 있다. 계절적으로는 여름에는 furanone이 대부분을 정성, 정량적으로 모두 절반 이상을 차지하고 있었다(Figure 4(a)). 그러나 겨울에는 다른 양상을 보였는데 정성적으로 furanone이 검출되지 않았던 겨울에는 PAH가 90% 넘게 HP-VOC를 차지하고 있었다(Figure 5(a)).

LP-VOC는 전체의 시료를 봤을 때 OVOC가 피크 면적의 90% 정도로 많았다(Figures 4(b), 5(b)). 정성 분석에서도 OVOC의 종류가 가장 많이 나왔으므로 LP-VOC는 OVOC의 종류와 상대적인 양이 비례한다고 할 수 있다. 계절 차이를 봤을 때는 여름에 OVOC가 가장 많은 양을 차지하고 있었다(Figure

4(b)). 겨울에는 furanone이 검출되지 않았고 OVOC가 가장 많이 차지하고 있어 LP-VOC는 계절적으로 봤을 때도 구성이 크게 변하지 않았다(Figures 4(b), 5(b)). 즉, LP-VOC는 성분의 종류에 그 클래스의 양이 비례하는 것을 확인할 수 있었다.

HP-SVOC의 경우에는 VOC 그룹과는 다른 양상을 보였는데 상대적 정량 분석결과에서 HP-SVOC는 ON이 약 60%에 가까운 양을 차지하고 있었다(Figures 4(c), 5(c)). 정성 분석에서는 성분들이 고르게 분포하여 나온 반면 상대적 정량적으로 비교를 해봤을 때 대기 시료의 큰 특징이었던 PAH 및 oxy-PAH 그룹은 약 3%만을 차지하고 있었고 ON과 PTH가 대부분을 차지하고 있었다. 계절적으로 봤을 때 여름에는 ON과 PTH가 90% 이상을 차지하고 있었고(Figure 4(c)) 다른 그룹들이 줄어들었다. 하지만 겨울에는 다른 구성비를 보였는데 기준에 ON이 차지하고 있던 비율이 18%로 급감하고, PTH가 증가하였다(Figure 5(c)). 하지만 ON의 감소를 감안하더라도 ON과 PTH가 정량적으로 차지하던 부분은 약 70%로 감소하였으며 나머지 그룹들 PAH, oxy-PAH, OVOC 등이 차지하는 비율이 증가한 것을 확인할 수 있었다. 즉, 전체 시료를 봤을 때 HP-SVOC는 계절 변화에 따른 영향을 더 많이 받은 것으로 판단된다.

LP-SVOC의 경우에도 정량 분석과는 다른 양상을 보였다. LP-SVOC의 정성적 특징은 VOC와 OVOC가 대부분을 차지하고 있는 것이었으며 OVOC가 VOC보다 더 많은 종류로 검출되었다(Figures 2(d), 3(d)). 그러나 상대적 정량분석에서는 반대로 OVOC보다 VOC가 두 배 더 많은 양을 차지하고 있었다(Figures 4(d), 5(d)). 즉 LP-SVOC에서 OVOC는 더 다양한 종류가 발견되나 정량적으로 봤을 때는 VOC가 대부분을 차지하고 있다고 할 수 있다. 계절적으로는 여름에는 VOC가 정량적으로 더 많은 양을 차지하고

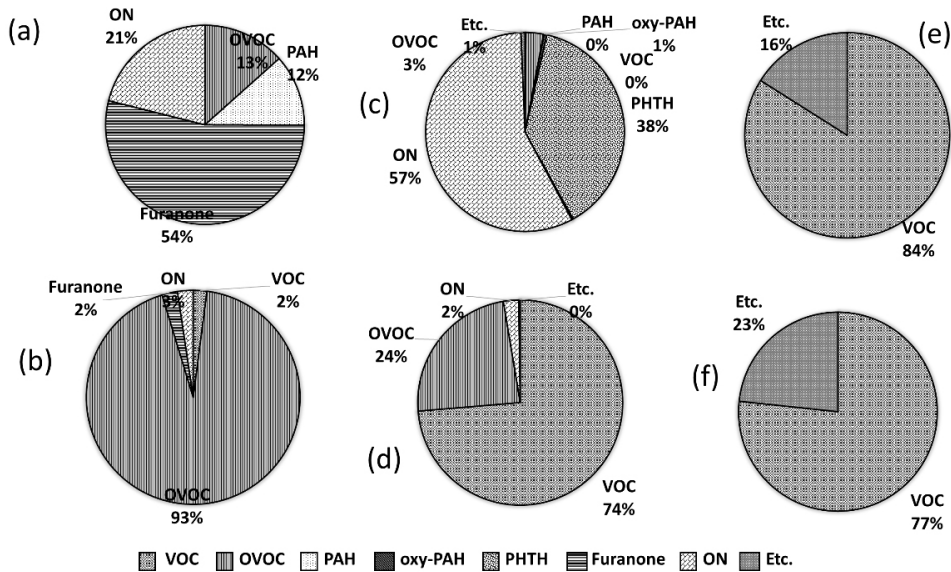


Fig. 4. Quantitative analysis pie chart (summer). (a) HP-VOC, (b) LP-VOC, (c) HP-SVOC, (d) LP-SVOC, (e) HP-NVOC and (f) LP-NVOC.

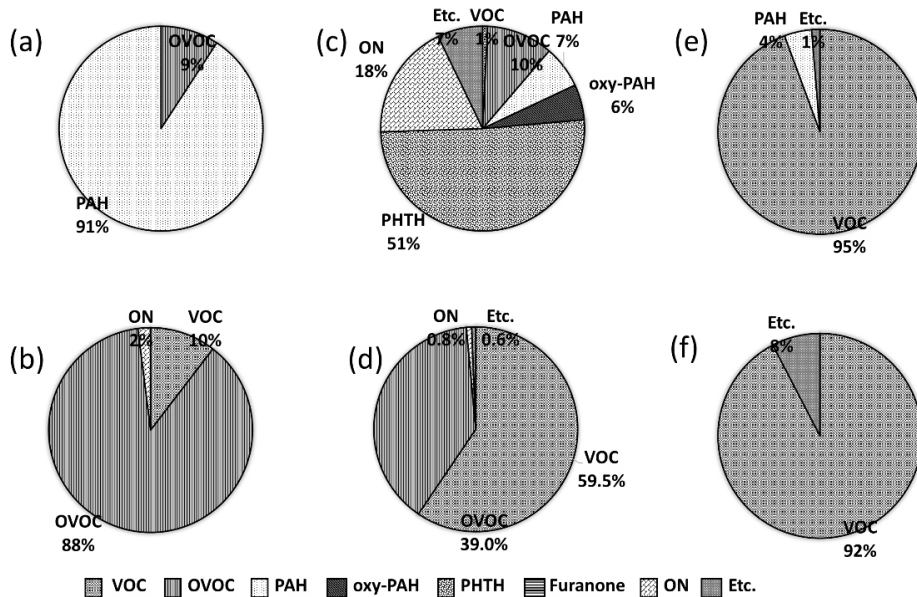


Fig. 5. Quantitative analysis pie chart (winter). (a) HP-VOC, (b) LP-VOC, (c) HP-SVOC, (d) LP-SVOC, (e) HP-NVOC and (f) LP-NVOC.

있으나(Figure 4(d)), 겨울에는 OVOC의 비율이 증가하였다(Figure 5(d)). 즉, 정상적으로 봤을 때는 여름과 겨울에 OVOC가 가장 많이 차지하는 것이 변함

이 없으나 정량적으로 봤을 때 겨울에 OVOC가 여름보다는 차지하는 비율이 증가한다.

HP-NVOC의 경우에는 VOC가 90%에 가까운 양

을 차지하고 있다(Figures 4(e), 5(e)). HP-NVOC는 정성 분석에서도 VOC가 가장 많이 차지하여 종류와 양이 비례하는 양상을 보였다. 하지만 PAH의 경우에는 종류에 비해 적은 양을 차지하고 있는 것을 확인할 수 있었다. HP-NVOC는 여름에는 PAH가 검출되지 않아 정성, 정량적으로 거의 같은 구성비를 보였으나(Figures 2(e), 4(e)), 겨울에는 전체적인 경향과 비슷하게 PAH가 정성적으로 검출된 비율에 비해 정량적으로는 VOC가 더 많은 부분을 차지하고 있었다(Figures 3(e), 5(e)). 이는 HP-NVOC는 여름보다는 겨울의 영향을 더 많이 받는 것으로 판단된다.

LP-NVOC는 두 성분만이 동정이 가능하여, 비교한 결과 VOC가 85%로 대부분을 차지하고 있는 것을 확인하였다(Figures 4(f), 5(f)). LP-NVOC는 여름, 겨울 비슷한 양상을 보였으며 겨울에 VOC가 차지하는 비율이 더 증가하는 것을 확인하였다(Figures 4(f), 5(f)). 그러나 LP-NVOC는 동정된 성분이 2개에 불과해 더 연구가 필요한 것으로 보인다.

#### 4. 요약

기존 대기 에어로졸에서의 유기성분 분석은 분석 기기로 파악한 피크 가운데 동정 가능한 성분 개수에 제한이 있었다. 이 문제를 극복하는 방법의 하나로 2DGC를 활용하여 보다 많은 성분을 동정하고, 이들 성분들의 특성 파악을 용이하게 하기 위해 검출된 피크들을 휘발도에 따라 3개, 극성도에 따라 2개로 분리하여 총 6개의 그룹으로 구분하고, 각 그룹의 피크를 정성/정량 분석하여 화학 특성에 따른 클래스로 구분하는 방법론을 제시하였다. 제시한 방법론을 서울에서 2013년 여름과 2014년 겨울에 측정된 대기 에어로졸의 유기 성분을 2DGC로 분석한 결과에 적용하여 특성 파악 연구를 수행하였다.

정성/정량 분석 결과 유기 성분을 8개의 클래스로 구분할 수 있었다. 이 성분들은 계절별 유사성과 차별성을 보여주었다. 한 예로 고극성-휘발성유기화합물(HP-VOC)의 정성분석 결과 여름에는 furanone 성분이 대부분이었으나, 겨울에는 furanone 성분이 검출되지 않았다. 저극성 반휘발성유기화합물(LP-SVOC)의 정성적 특징은 VOC와 OVOC가 대부분을 차지하고 있는 것이었으며 OVOC가 VOC보다 더 많은 종

류로 검출되었다. 그러나 상대적 정량분석에서는 반대로 OVOC보다 VOC가 두 배 더 많은 양을 차지하고 있었다. 즉 LP-SVOC에서 OVOC는 더 다양한 종류가 발견되나 정량적으로 봤을 때는 VOC가 대부분을 차지하고 있다고 할 수 있다. 이러한 분석 결과는 보다 다양한 성분의 유기성분 분석과 함께 정성/정량 분석의 통합적 활용이 필요함을 보여주고 있다.

이 연구에서 2DGC 시스템 결과를 6개의 그룹으로 구분하여 미지 성분 피크를 그 그룹의 특성을 가진 것으로 정성/정량 분석하여 어느 정도 결과를 도출하였다. 그러나 각 그룹의 경계에 있는 성분들이 비슷한 특성을 갖는 경우가 나타났고, 정량 분석에는 아직도 미흡한 부분이 있는 제한점을 보였다. 이 부분에 대한 보다 심도 깊은 연구가 필요하다. 또한 2DGC 시스템은 단일 GC 시스템보다 검출 한도가 높은 제한점을 가지고 있으며, 정량이 아직 확실하지 않은 단점이 있다. 이들 문제점을 해결하기 위해서는 분석 시스템 자체에 대한 심도 깊은 연구가 필요하다.

#### 사사

이 연구는 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 중견연구자 지원사업(NRF-2017R1A2B4006760), 한국기초과학지원연구원(C37705)의 지원으로 수행되었습니다.

#### 참고문헌

- Alam, M.S., West, C.E., Scarlett, A.G., Rowland, S.J., and Harrison, R.M. (2013). Application of 2D-GCMS reveals many industrial chemicals in airborne particulate matter, *Atmospheric Environment*, 65, 101-111.
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry) (1995). Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), US Department of Health and Human Services, Public Health Service, Atlanta, GA. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp69.html>.

- Choi, N. R., Ahn, Y. G., Lim, H. B., Lee, J. Y., Jung, C. H., and Kim, Y. P. (2018). Particulate nitrosamines in the atmosphere at Seoul and their major sources, *Air Quality, Atmosphere and Health*, 11, 855-865.
- Dallüge, J., Vreuls, R.J., Beens, J., and Brinkman, U.A.T. (2002). Optimization and characterization of comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometric detection (GC×GC-TOF MS), *Journal of Separation Science*, 25, 201-214.
- Forstner, H. J. L., Flagan, R. C., and Seinfeld, J. H. (1997). Secondary organic aerosol from the photo-oxidation of aromatic hydrocarbons: Molecular composition, *Environmental Science and Technology*, 31, 1345-1358.
- Jeon, S. (2017). Characterization of organic constituents and identification of unknowns in the atmospheric organic aerosols at Seoul by gas chromatography mass spectrometry, MS Thesis, Ewha Womans University, Seoul, Korea.
- Jeon, S.H., Lim, H.B., Choi, N.R., Lee, J.Y., Ahn, K., and Kim, Y.P. (2018). Classification and characterization of organic aerosols in the atmosphere over Seoul using two dimensional gas chromatography-time of flight mass spectrometry (GC×GC/TOF-MS) data, *Asian Journal of Atmospheric Environment* submitted.
- Jung, J., Tsatsral, B., Kim, Y.J., and Kawamura, K. (2010). Organic and inorganic aerosol compositions in Ulaanbaatar, Mongolia, during the cold winter of 2007 to 2008: Dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids, and  $\alpha$ -dicarbonyls, *Journal of Geophysical Research*, 115, D22203, doi:10.1029/2010JD014339.
- Kanakidou, M., Seinfeld, J., Pandis, S., Barnes, I., Dentener, F., Facchini, M., Dingenen, R.V., Ervens, B., Nenes, A., and Nielsen, C. (2005). Organic aerosol and global climate modelling: a review, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 1053-1123.
- Lee, J.-Y., Lane, D.A., Huh, J.-B., Yi, S.-M., and Kim, Y.-P. (2009). Analysis of organic compounds in ambient PM 2.5 over Seoul using thermal desorption-comprehensive two dimensional gas chromatography-time of flight mass spectrometry (TD-GC×GC-TOFMS), *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment* 25, 420-431.
- Mauderly, J.L., and Chow, J.C. (2008). Health Effects of Organic Aerosols, *Inhalation Toxicology*, 20, 257-288.
- Ramanathan, V., Crutzen, P., Kiehl, J., and Rosenfeld, D. (2001). Aerosols, climate, and the hydrological cycle, *Science*, 294, 2119-2124.
- Schauer, J. J., and Cass, G. R. (2000). Source apportionment of wintertime gas-phase and particle-phase air pollutants using organic compounds as tracers, *Environmental Science and Technology*, 34, 1821-1832.
- Seinfeld, J. H., and Pandis, S. N. (2006). *Atmospheric chemistry and physics; from air pollution to climate change*, John Wiley & Sons, NJ, USA.
- Urch, B., Brook, J. R., Wasserstein, D., Brook, R. D., Rajagopalan, S., Corey, P., and Silverman, F. (2004). Relative contributions of PM2.5 chemical constituents to acute arterial vasoconstriction in humans, *Inhalation Toxicology*, 16, 345-352.
- Wegglar, B.A., Ly-Verdu, S., Jennerwein, M., Sippula, O., Reda, A.A., Orasche, J.r., Gröger, T., Jokiniemi, J., and Zimmermann, R. (2016). Untargeted identification of wood type-specific markers in particulate matter from wood combustion, *Environmental Science & Technology*, 50, 10073-10081.
- Welthagen, W., Schnelle-Kreis, J., and Zimmermann, R. (2003). Search criteria and rules for comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry analysis of airborne particulate matter, *Journal of Chromatography A*, 1019, 233-249.
- Xu, X., Stee, L., Williams, J., Beens, J., Adahchour, M., Vreuls, R., Brinkman, U., and Lelieveld, J. (2003). Comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC×GC) measurements of volatile organic compounds in the atmosphere, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3, 665-682.



- Zheng, M., Cass, G.R., Schauer, J.J., Edgerton, E.S. (2002).  
Source apportionment of PM<sub>2.5</sub> in the south-  
eastern United States using solvent-extractable  
organic compounds as tracers, *Environmental  
Science & Technology*, 36, 2361-2371.