

선택적다중이온질량분석기를 이용한 대기 중 휘발성유기화합물 실시간 동시분석법 개발 및 적용

Development of Real-time and Simultaneous Quantification of Volatile Organic Compounds in Ambient with SIFT-MS (Selected Ion Flow Tube-Mass Spectrometry)

손현동^{1,2)} · 안준건¹⁾ · 하성용¹⁾ · 김기범²⁾ · 임운혁^{1,3),*}

¹⁾한국해양과학기술원 남해특성연구센터, ²⁾경상대학교 해양환경공학과

³⁾과학기술연합대학교 해양환경과

(2018년 2월 28일 접수, 2018년 3월 26일 수정, 2018년 4월 6일 채택)

Hyun Dong Son^{1,2)}, Joon Geon An¹⁾, Sung Yong Ha¹⁾, Gi Beum Kim²⁾ and Un Hyuk Yim^{1,3),*}

¹⁾*Oil and POPs Research Group, Korea Institute of Ocean Science and Technology*

²⁾*Department of Marine Environmental Engineering, Gyeongsang National University*

³⁾*Marine Environmental Science Major, Korea University of Science and Technology*

(Received 28 February 2018, revised 26 March 2018, accepted 6 April 2018)

Abstract

Volatile organic compounds (VOCs) are representative air pollutants due to their detrimental effects on human health and their role in formation of secondary organic aerosols. Assessments and monitoring programs of VOCs using periodic grab sampling like Tedlar bags, canisters, and sorbent traps provide limited information, often with delay times of days or weeks. Selected ion flow tube mass spectrometry (SIFT-MS) is an emerging analytical technique for the real-time quantification of VOCs in air. It relies on chemical ionization of the VOCs molecules in air introduced into helium carrier gas using H_3O^+ , NO^+ , and O_2^+ precursor ions. Real-time monitoring method of 60 VOCs in the ambient air was developed using TO-15 standard gas mixture. Calibration curves, method detection limit, and quantitation reproducibility of the target compounds were tested. Dynamic dilution system was used to dilute standard gas from 0.174 ppbv to 100 ppbv, where calibration curves showed good linearity with $r^2 > 0.95$ in all target analytes. Limit of detection (LOD) all compounds were sub ppbv, and some halogenated compounds showed pptv levels. Seven consecutive analyses of target compounds showed good repeatability with relative standard deviation of less than 10%. One day monitoring of VOCs in ambient air was conducted in Geoje. Average concentration of target VOCs in Geoje were relatively lower than other regions, among which formaldehyde showed the highest concentration (15.4 ± 5.78 ppbv). SIFT-MS provided good temporal resolution data (1 data per

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)55-639-8673, E-mail : uhyim@kiost.ac.kr

3.2 minute), which can be used for identifying ephemeral short-term event. It is expected that SIFT-MS will be a versatile monitoring platform for VOCs in ambient air.

Key words: Selected ion flow tube mass spectrometry, VOCs, Real-time, Environmental monitoring

1. 서 론

휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds, VOCs)은 대기 중 질소산화물(NO_x)과 반응하여 오존(O_3)을 생성하고, 오존은 강력한 산화제로 작용하여 초미세먼지와 같은 2차 생성유기입자를 생성시키는 원인물질로 알려져 있다. 독성이 강한 할로겐화탄화수소류와 방향족탄화수소류 중 일부 물질은 발암물질로 알려져 있으며, 돌연변이를 유발하고 장기간 노출 시 감각기관의 자극이나 천식 등과 같은 인체에 유해한 피해를 일으킨다(US EPA, 1999a).

환경부에서는 대기환경관리를 위해 VOCs의 물질별, 부문별, 시도별 배출량을 매년 산정한다(NIER, 2016). 최근 5년간(2010~2014년) VOCs 배출량은 평균 894,033 ton이고, 부분별로는 유기용제가 62.4%로 가장 많고, 생산공정(18.0%), 도로이동오염원(7.33%), 기타배출원(12.3%) 순이다. 대기 중 VOCs 농도는 2000년대부터 광화학오염물질 측정망에서 56종을 자동방식(1시간 연속)으로 측정하고, 유해대기오염물질 측정망에서 14종을 수동방식(월 1회 24시간)으로 측정하고 있다. 측정대상물질의 선정은 출현빈도, 측정가능성, 농도 및 독성 등을 동시에 고려해 결정해야 하지만 국내에서는 대부분 무해한 비메탄계 탄화수소류가 주를 이루며, 독성이 강한 할로겐화 VOCs 물질에 대해선 7종만 측정하고 있어 다양한 위해성평가를 수행하기에 정보가 부족하다(Baek and Jeon, 2013).

US EPA에서 제시한 VOCs 채취 및 분석은 테들러백, 캐니스터, 흡착관과 같은 채취 매체를 이용하여 채취하고, 분석기기로는 기체크로마토그래피(Gas Chromatography, GC)/질량분석기(Mass Spectrometry, MS)와 열탈착 장비가 부착된 GC/MS를 주로 사용한다(Krol *et al.*, 2010; Kumar and Viden, 2007; US EPA, 1999b, c). 대기 중 VOCs 채취를 위한 최적의 방법을 선택하기 위해서는 분석대상화합물의 성상, 채취대상물의 농도 범위, 채취 지역의 환경뿐만 아니라 시료은

반과 보관 등의 과정도 고려해야 한다. 또한 GC를 이용한 방법은 전처리과정과 긴 분석 시간이 필요해 오염 자료를 실시간으로 생산하는 데 한계가 있다.

최근 시료채취 및 전처리과정 없이 대기 중 VOCs를 실시간으로 연속 측정할 수 있는 선택적다중이온질량분석기(Selected Ion Flow Tube-Mass Spectrometry, SIFT-MS)와 양성자전이질량분석기(Proton Transfer Reaction-Mass Spectrometry, PTR-MS) 등이 개발되었다(Krol *et al.*, 2010; Moser *et al.*, 2005; Smith and Spanel, 2005). SIFT-MS는 컬럼을 이용한 물리적 분리 대신 3가지 반응이온을 이용한 화학적 분리를 통해 대기 중에 있는 휘발성 유기화합물을 실시간으로 정성, 정량 분석할 수 있는 질량 분석기이다. 별도의 시료 농축없이 pptv 수준까지 실시간 분석이 가능한 장점으로 의학, 제약, 식품분야에서 배출되는 VOCs 측정 등 다양한 분야에서 적용되고 있다. 대기 환경분야에서도 자동차 배기가스, 공장 내 유해물질, 차량 내부 공기오염 측정에 활용되고 있다(Sharma *et al.*, 2017; Pakanat and Barringer, 2016; Dummer *et al.*, 2011; Spanel and Smith, 2011; Smith and Spanel, 2005). 그러나 아직까지 대기 중 VOCs 측정에 대한 분석연구는 미미한 수준이다.

본 연구에서는 SIFT-MS를 이용한 대기 중 VOCs의 실시간 분석기법을 개발 하고자 하였다. 이를 위해 60종의 VOCs가 포함된 표준시료를 이용하여 SIFT-MS의 직선성, 반복성, 검출한계를 이용하여 검량특성을 평가하고, 실제 대기 중 VOCs를 측정하여 환경 중 VOCs의 실시간 동시분석법을 제시하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1 측정대상 화합물

실시간 동시분석 대상 화합물은 US EPA에서 지정한 Hazardous Air Pollutants (HAPs) 187종 중 출현 빈

도가 높은 85종을 선정하여 분석하였다. 85종 중 국내 대기환경보전법으로 정한 대기오염물질 64종 중 19종, 유해성대기감시물질 43종 중 16종, 휘발성유기화합물 37종 중 21종, 악취방지법의 지정악취물질 22종 중 22종, 화학물질관리법의 사고대비물질 69종 중 12종이 포함되어 있다.

2.2 분석방법 및 기기조건

먼저 기기분석 원리는 대기 중의 질소, 산소와 추가로 공급된 수분을 마이크로파 플라즈마(microwave plasma)로 이온화시켜 3개의 반응이온(H₃O⁺, NO⁺, O₂⁺)을 생성시킨다. 첫 번째 사중극자 매스필터에서 반응이온들을 선택 후 필터링 되어 순차적으로 flow tube로 주입되고 운반가스와 충돌하여 안정화된다. 안정화된 반응이온은 시료와 만나 화학적 특성에 따라 서로 다른 네 가지 반응(main reaction: proton transfer, charge transfer, dissociative charge transfer, association)이 진행된다. Flow tube 내에서의 유량과 온도와 압력은 일정하게 유지되며 생성이온의 에너지를 시료에 전달하여 반응이온을 생성한다. 생성이온들은 다시 한번 사중극자 매스필터를 통해 검출기로 들어간다.

SIFT-MS에서 분석대상화합물의 절대정량은 GC/MS에서 사용되는 상대정량법과 달리 표준물질 없이 가능하다. 우선 분석대상화합물의 정량을 위해 특정 반응이온과 생성이온을 선택하고, 생성이온 양과 반응이온 양, 화합물의 고유 반응 속도 상수를 통해 실시간으로 화합물의 농도를 확인한다(식 1).

$$[A]=y \frac{P^+}{R^+k} \tag{1}$$

여기서 A: 농도(ppbv), y: 기기보정계수(ICF), P⁺: 생성이온, R⁺: 반응이온, k: 반응 속도 상수이다.

대기 중 VOCs 분석은 먼저 대기 시료를 시료주입구로 통과시킨다(25 mL/min). 시료는 다시 flow tube에서 3개의 반응이온과 반응 후 검출기로 들어가게 된다. 분석 전 7종의 VOCs(ethylene, isobutane, benzene, toluene, tetrafluorobenzene, hexafluorobenzene, octafluorotoluene)가 들어있는 tuning standard를 이용하여 장비 성능을 항상 일정하게 유지하였다. VOCs 분석에 사용된 SIFT-MS의 운전조건은 표 1과 같다.

Table 1. Operating conditions of SIFT-MS for VOCs analysis.

Parameter	Value
Sample plate temperature	110°C
Inlet pipe temperature	110°C
Upstream pressure	1.60E-04 Torr
Flow tube pressure	140 mTorr
Flow tube temperature	120°C
Downstream pressure	1.00E-06 Torr
Source pressure	420.9 mTorr

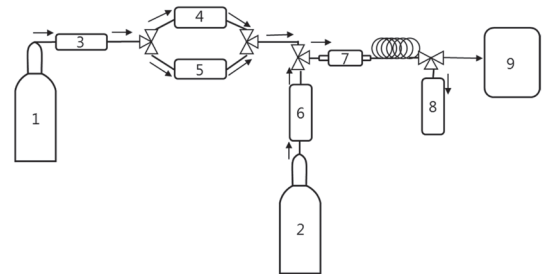


Fig. 1. Dynamic dilution systems (1: N₂ gas, 2: standard gas, 3: big hydrocarbon trap, 4: MFC#1, 5: MFC#2, 6: MFC#3, 7: mixing chamber, 8: Vent, 9: SIFT-MS).

2.3 SIFT-MS의 VOCs 검량특성 평가 방법

검량특성 평가를 위해 Supelco사의 TO-15 (공칭 1 ppm) 표준가스를 사용하였다. 표준가스는 Mass Flow Controller(MFC, Bronkhorst High Tech B.V, Belgium)를 이용하여 0.174 ppbv부터 0.5, 1, 5, 10, 50, 100 ppbv 농도로 단계적으로 희석하였고 희석 농도는 식(2)를 이용하여 계산하였다.

$$C = \frac{C_1V_1 + C_2V_2}{V_1 + V_2} \tag{2}$$

여기서 C: 최종농도(ppbv), C₁: 표준물질 농도(ppbv), V₁: 표준물질 유량(mL/min), C₂: 희석가스 농도(ppbv), V₂: 희석가스 유량(mL/min)이다. 희석가스는 초고순도 질소(99.9999% purity, MS Gas, Korea)를 사용하였고 탄화수소 트랩(Model BHT-4, Agilent, USA)을 설치하여 오염원을 제거하였다. 희석된 표준가스는 SIFT-MS 시료주입구에 직접 연결하여 분석하였다(그림 1).

직선성은 실제 농도와 측정 농도를 표시하는 검량선을 작성하고 작성한 검량선으로부터 얻어진 결정계수(coefficient of determination, r²)로 평가하였다. 반복성

평가는 5 ppbv에서 7회 반복 분석하여 측정된 각 화합물의 표준편차를 평균으로 나눈 비인 상대표준편차(Relative Standard Deviation, RSD)로 확인하였다. 검출한계(limit of detection, LOD)는 바탕시료를 7회 분석한 후 표준편차의 3배에 해당하는 농도로 산정하였다.

2.4 대기 중 VOCs 정량 분석

대기 중 시료채취는 경상남도 거제시의 외곽지역인 장목에서 실시하였다. 선정된 측정지점은 인근에 오염 배출원이 없고 장애물로 막히지 않은 개방된 지점에서 사람이 영향을 받을 수 있는 높이인 지상에서 6 m 높이에서 25 mL/min 유속으로 연속 채취하였다. 유리섬유(Pore size 0.45 μm) 필터를 사용하여 공기 중 입자상을 제거한 후 SIFT-MS 시료 주입구로 시료를 주입하였다. 시료채취를 위해 사용된 테프론 튜브는 사전에 초음파세척기로 세척하고, 60°C 오븐에 건조 후 고순도 질소로 내부 세척하였다. 시료채취기간은 2017년 5월 6일부터 7일까지 3분 간격으로 24시간 연속으로 시료를 채취하였고 총 456회 측정하였다. 실시간 동시분석 대상 화합물은 US EPA에서 지정 HAPs 물질 중 TO-15 시험법으로 측정하고 있는 60종과 대기환경 중 출현 빈도가 높은 25종을 추가하여 85종의 VOCs를 분석하였다.

기상정보는 자동기상관측장비(Vantage Pro2 Plus, DAVIS Ltd, USA)를 이용하여 수집하였다. 평균기온 19.6°C, 평균습도 82.2%, 평균 풍속 0.60 m/s였으며, 주간에는 북서풍, 야간에는 남동풍이 우세하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 SIFT-MS의 VOCs 검량특성 평가

SIFT-MS를 이용한 검량특성 평가를 위해 직선성, 반복성, 검출한계를 알아보았다(표 2). 직선성의 범위는 환경 중에서 검출되는 VOCs 농도를 고려하여 설정했다. 이전 연구들은 1~100 ppbv 수준의 범위로 설정했으나(Woo *et al.*, 2015; Ye *et al.*, 2014), 실제 대기 중 농도 범위는 0.1~10 ppbv 수준으로 검출되었다(NIER, 2017). 실제 대기 중 농도 측정의 신뢰성을 위해서는 더 낮은 농도 범위구간을 포함할 필요가 있다. 60종의

VOCs에 대한 결정계수는 알켄, 케톤, 에스터, 에폭사이드, 프레온류 0.99, 방향족탄화수소류 0.98~0.99, 할로겐화 탄화수소류 0.95~0.99, 알칸류 0.98~0.99로 측정되었다. 할로겐화탄화수소류 중 1,3-디클로로프로판이 0.95로 다른 VOCs 비해 낮게 측정되었지만 모두 우수한 직선성을 보였으며 그 중 일부를 그림 2에 나타내었다.

반복성은 동일한 조건에서 반복측정해서 얻는 값으로 분석의 정밀성을 나타내며, 기기의 분석 능력을 평가하기 위한 중요한 요소이다. 각 화합물의 반복성을 나타내는 상대표준편차는 에폭사이드류 2.62~2.92%, 방향족탄화수소류 2.97~7.20%, 알칸류 4.44~5.52%, 에스터류 3.96~6.06%, 프레온류는 3.61~6.24%, 할로겐화탄화수소류 1.83~14.0%, 케톤류 3.10~13.9%, 알칸류 5.10~10.1%, 알코올류는 2.06~16.0%로 측정되었다. 그 중 헥산, 아세톤, 브로모폼, 프로파놀의 경우 각각 10.1, 13.9, 14.0, 16.0%로 측정되어 다른 VOCs에 비해 상대적으로 반복성이 떨어지는 것으로 나타났지만 60종의 VOCs 모두 US EPA에서 권고하는 30% 이내의 우수한 반복성을 보였다(US EPA, 1999b).

GC/MS를 이용하여 흡착관으로 22종, 캐니스터로 32종의 VOCs를 분석한 연구에서 상대표준편차는 흡착관의 경우 30% 수준으로 높게 측정되었고, 캐니스터의 경우 10% 이내로 유사하게 측정되었다(Baek *et al.*, 2016). 흡착관의 경우 매질에 따른 안정화와 분석 화합물의 물리화학적 특성, 흡착제의 파과현상(break-through) 등 시료채취 중 일어날 수 있는 시료의 손실로 인해 상대표준편차 값이 높을 수 있다. SIFT-MS는 대기 중 VOCs를 별도의 전처리 및 농축 과정 없이 분석하여 시료의 손실이 없고 분석조건 변동없이 지속적으로 측정하여 매우 안정적인 반복성을 보였다.

대부분의 분석대상화합물의 검출한계는 ppbv 미만으로 측정되었고 알코올류만 높은 수준으로 측정되었다. 그룹별 검출한계는 에폭사이드류의 경우 0.11~0.12 ppbv, 케톤류 0.06~0.29 ppbv, 알칸류 0.22 ppbv, 프레온류 0.18~0.28 ppbv, 에스터류 0.16~0.38 ppbv, 방향족탄화수소류 0.09~0.16 ppbv, 알칸류 0.23~0.85 ppbv, 할로겐화탄화수소류 0.14~0.55 ppbv, 알코올류 1.38 ppbv 수준이었다. US EPA(1999b)에서 권고하는 0.50 ppbv 수준을 대부분 만족하였으나 알코올류 중 에탄올(1.38 ppbv)과 할로겐화탄화수소류 중 메틸클로라

Table 2. Analytical results of TO-15 standard by SIFT-MS.

Group	Compounds	Production		RSD (%)	Slope	r ²	LOD (ppbv)	Vaughan S. Langford <i>et al.</i> (2014)		Vaughan S. Langford <i>et al.</i> (2015)	
		H ₃ O ⁺	NO ⁺					O ₂ ⁺	25 compounds	39 compounds	
Aromatic	Benzene		C ₆ H ₆ ⁺ NO ₂ C ₆ H ₆ ⁺	7.20	1.09	0.99	0.31	0.16	0.07		
	Toluene			3.54	1.02	0.99	0.12	0.09	0.04		
	C2-benzenea	C ₇ H ₈ .H ⁺		4.34	0.99	0.99	0.48	0.16	0.04		
	C3-benzeneb		C ₈ H ₁₀ ⁺ C ₉ H ₁₂ ⁺ C ₈ H ₈ ⁺	2.97	0.94	0.99	0.35	0.10	0.05		
	Styrene			4.77	1.03	0.98	0.13	0.09	0.04		
Alkane	Hexane			10.1	1.36	0.98	0.85				
	Heptane	H ₃ O ⁺ .C ₇ H ₁₆		9.65	1.35	0.99	0.23				
	Cyclohexane		C ₄ H ₄ ⁺ C ₆ H ₁₂ ⁺	5.05	1.39	0.99	0.28				
Alkene	1,3-butadiene			4.44	1.04	0.99	<0.01	0.05			
	Propene	C ₃ H ₇ ⁺	C ₄ H ₆ ⁺	5.52	1.04	0.99	0.22	0.20			
Ketone	Acetone			13.9	0.97	0.99	0.22	0.34			
	Butanone		NO ⁺ .C ₃ H ₆ O NO ₂ .C ₃ H ₆ O C ₄ H ₈ O ⁺	5.94	1.03	0.99	0.16	0.26			
	Methyl isobutyl ketone		NO ⁺ .C ₆ H ₁₂ O	5.19	1.01	0.99	0.06				
	Methyl tert-butyl ether	C ₄ H ₉ ⁺	C ₄ H ₈ O ⁺	3.05	1.09	0.99	0.29				
	Propanol		C ₃ H ₇ O ⁺ C ₂ H ₅ O ⁺	16.0	1.08	0.99	<0.01				
Alcohol	Ethanol			2.06	1.11	0.97	1.38				
	Ethyl acetate		NO ⁺ .CH ₃ COOC ₂ H ₅ C ₄ H ₈ O ₂ ⁺ C ₂ H ₅ O ⁺	3.96	0.92	0.99	0.16	0.19			
Ester	Vinyl acetate			6.06	1.27	0.99	0.38				
	1,4-dioxane		C ₄ H ₈ O ₂ ⁺ C ₆ H ₁₀ O ⁺	2.62	1.13	0.99	0.12				
Epoxide	Tetrahydrofuran			2.92	0.99	0.99	0.11	0.25			
	1,2-dibromoethane			5.73	0.99	0.99	<0.01	0.05			
	1,3-dichloropropene		C ₃ H ₄ (Cl-35) ⁺ C ₆ H ₃ CH ₂ ⁺	5.12	0.96	0.95	0.14				
	Benzyl chloride			5.92	1.21	0.99	<0.01				
	Bromoform	CH(Br-81)(Br-79) ⁺		14.0	1.01	0.99	<0.01	0.30			
Halogenated	Carbon tetrachloride		C(Cl-35)3 ⁺ C(Cl-35)2(Cl-37) ⁺	6.95	1.12	0.99	<0.01				
	Chlorobenzene		C ₆ H ₅ (Cl-35) ⁺ C ₆ H ₄ (Cl-37) ⁺	6.11	0.99	0.99	<0.01	0.23			

Table 2. Continued.

Group	Compounds	Production		RSD (%)	Slope	r ²	LOD (ppbv)	Vaughan S. Langford <i>et al.</i> (2014)	Vaughan S. Langford <i>et al.</i> (2015)
		H ₃ O ⁺	NO ⁺					25 compounds	39 compounds
Halogenated	1,2,4-trichlorobenzene	C ₆ H ₃ (Cl-35)3.H ⁺	C ₆ H ₃ (Cl-35)3 ⁺	5.60	1.86	0.99	<0.01		0.15
	Dichlorobenzene (1,2- + 1,3- + 1,4-)	C ₆ H ₄ (Cl-35)2.H ⁺		4.62	0.98	0.99	<0.01	0.22	0.03
	Dichloroethylene (1,1- + 1,2-)			3.29	1.02	0.99	0.19		31.0
	Hexachlorobutadiene		C ₄ (Cl-35)5(Cl-37)	9.90	1.16	0.99	<0.01		
	Methyl bromide		CH ₃ (Br-79) ⁺	4.98	0.95	0.97	0.82		
	Methyl chloride		CH ₃ (Cl-35) ⁺	5.48	1.01	0.99	0.82		
			CH ₃ (Cl-37) ⁺						
			C ₂ (Cl-35)4 ⁺						
	Tetrachloroethylene		C ₂ (Cl-35)3(Cl-37) ⁺	8.47	1.27	0.99	<0.01	0.54	0.18
			C ₂ (Cl-35)2(Cl-37)2 ⁺						
Halogenated	Trichloroethane (1,1,1- + 1,1,2)			7.72	1.03	0.99	0.55	0.34	0.20
	Trichloroethylene			3.61	1.01	0.99	<0.01	0.33	0.08
	Vinyl chloride; 1,2-dichloroethane		C ₂ H ₃ (Cl-37).H ⁺	2.24	1.05	0.99	<0.01	Vinyl chloride - 0.11	0.09
	Ethyl chloride; 1,1-dichloroethane			1.83	1.08	0.99	<0.01		0.27
	Chloroform, dichloromethane, tetrachloroethane			4.54	0.91	0.99	0.23		0.17
1,2-dichloropropane; carbon disulfide			2.16	0.50	0.99	<0.01	Carbon disulfide - 0.16	1,2-dichloropropane -0.16	
Freon	Freon 11	C(Cl-35)3 ⁺	C(Cl-35)2F ⁺	3.61	1.27	0.99	0.18		0.18
	Freon 12 + Freon 113	C(Cl-35)2(Cl-37) ⁺	C(Cl-35)2(Cl-37)F ⁺	6.24	1.00	0.99	0.28		0.18
	Freon 114 + Freon 113		C(Cl-37)F ₂ ⁺	5.31	1.04	0.99	0.28		0.12
			C(Cl-35)2F ⁺						
			C(Cl-35)(Cl-37)F ⁺						

^aEthylbenzene + Xylene (m-, p-, o). ^bTrimethylbenzene (1,2,4 + 1,3,5)

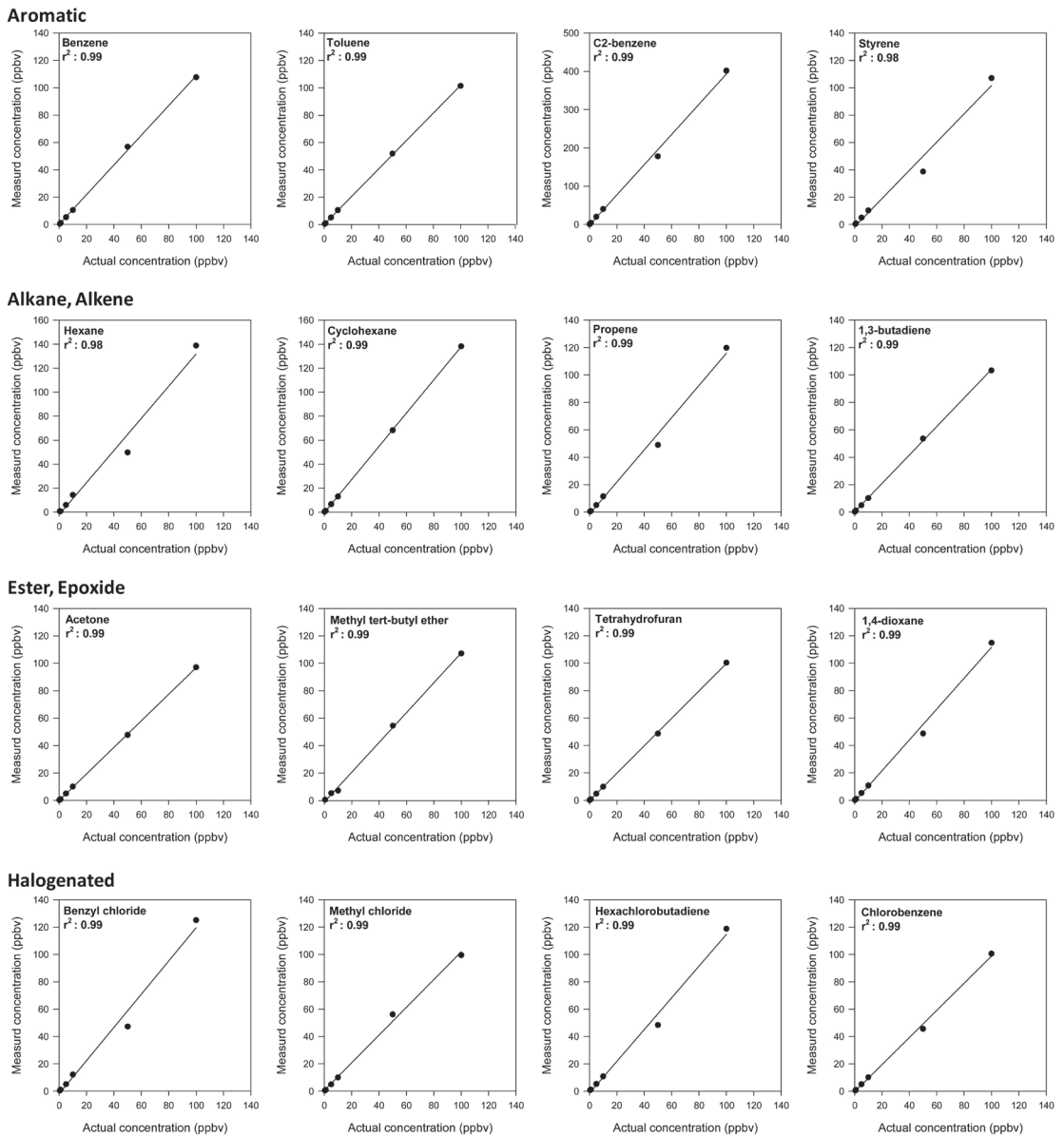


Fig. 2. Seven-point calibrations of TO-15 standard compounds.

이드(0.82 ppbv), 메틸브로마이드(0.60 ppbv), 트리클로로에탄(0.55 ppbv)은 다른 VOCs에 비해 상대적으로 높게 측정되었다.

SIFT-MS를 이용한 이전연구와 비교 결과 유사한 검출한계를 보이는 것을 확인할 수 있었다(표 2). 다만 본 연구의 경우 60종의 화합물을 동시 측정할 반면, 이전 연구의 경우 25종, 39종에 대한 결과를 제시하였다

(Langford *et al.*, 2015, 2014).

3.2 대기 중 VOCs 정량 분석

3.2.1 VOCs 농도 분포

24시간 측정된 거제의 VOCs 전체평균 농도분포는 표 3과 같다. 여기에서 분리되지 않는 물질들은 하나의

Table 3. Summary of VOCs concentrations in Geoje.

(unit: ppbv)

Group	Compounds	Gyeje					
		Daily		Daytime		Night time	
		Mean	s.d	Mean	s.d	Mean	s.d
Aromatic	Benzene	0.31	0.18	0.34	0.17	0.29	0.18
	Toluene	0.65	0.31	0.85	0.33	0.50	0.21
	C2-benzene	0.31	0.26	0.39	0.32	0.25	0.19
	Styrene	0.17	0.21	0.24	0.27	0.10	0.07
	C3-benzene	0.31	0.37	0.38	0.41	0.13	0.11
	Naphthalene	0.27	0.23	0.40	0.29	0.18	0.11
	1-methyl naphthalene	0.96	0.61	1.38	0.72	0.66	0.21
	Propylbenzene	0.51	0.32	0.68	0.36	0.38	0.21
	Diethylbenzene	0.24	0.18	0.29	0.22	0.19	0.11
Cresol	0.15	0.11	0.19	0.14	0.11	0.07	
Alkane	Hexane	1.37	1.66	1.95	2.01	0.66	0.52
	Heptane	0.49	0.60	0.78	0.79	0.26	0.19
	Cyclohexane	0.72	0.73	1.00	0.87	0.39	0.30
Alkene	Propene	0.12	0.15	0.14	0.16	0.03	0.02
	1,3-butadiene	0.15	0.17	0.19	0.22	0.12	0.11
Ketone	Acetone	2.08	0.95	2.53	1.18	1.76	0.57
	Butanone	0.15	0.16	0.20	0.19	0.08	0.07
	Methyl isobutyl ketone	0.10	0.11	0.13	0.13	0.05	0.04
Alcohol	Methanol	7.69	1.98	7.73	1.00	7.67	2.46
	2-propanol	0.12	0.10	0.14	0.12	0.09	0.07
	Ethanol	1.09	0.78	0.99	0.70	1.16	0.82
	Isobutyl alcohol	0.40	0.26	0.53	0.32	0.30	0.13
Aldehyde	Formaldehyde	15.4	5.78	20.9	4.15	11.4	2.65
	Propanal	0.27	0.23	0.28	0.23	0.26	0.22
	Acetaldehyde	3.04	1.36	3.85	1.34	2.38	0.96
	Acrolein	1.26	0.86	1.49	0.97	1.06	0.68
	Butanal	0.37	0.24	0.48	0.26	0.28	0.19
	3-Methylbutanal	0.52	0.29	0.69	0.30	0.40	0.21
Sulfur	Pentanal	0.15	0.24	0.15	0.24	n.d	
	Carbonyl sulfide	2.03	0.88	2.54	1.03	1.67	0.51
	Hydrogen sulfide	1.05	0.65	1.25	0.70	0.91	0.57
	Methyl mercaptan	0.24	0.14	0.30	0.17	0.20	0.09
	Diethyl sulfide	0.44	0.35	0.61	0.40	0.29	0.21
	Dimethyl sulfide	0.25	0.14	0.26	0.13	0.24	0.14
Amine	Dimethyl disulfide	0.10	0.08	0.13	0.10	0.08	0.04
	Dimethylamine	1.13	0.72	1.52	0.95	0.85	0.22
	Trimethylamine	0.87	0.51	1.16	0.67	0.67	0.20
	Acrylamide	0.10	0.07	0.13	0.08	0.07	0.05
	N,N-dimethylformamide	0.21	0.19	0.30	0.25	0.14	0.07
	Aniline	0.07	0.05	0.09	0.07	0.05	0.03
	Ammonia	0.20	0.12	0.26	0.15	0.17	0.09
N,N-dimethylaniline	0.12	0.08	0.16	0.10	0.09	0.05	
Carboxylic acid	Formic acid	2.73	0.96	3.10	1.07	2.47	0.76
	Acetic acid	2.73	1.50	3.82	1.66	1.95	0.64
	Acrylic acid	1.19	0.65	1.59	0.69	0.90	0.44
	Butanoic acid	0.55	0.34	0.77	0.42	0.39	0.11
	Pentanoic acid	0.46	0.32	0.63	0.41	0.34	0.14
	Propanoic acid	0.71	0.44	0.95	0.51	0.53	0.27

Table 3. Continued.

(unit: ppbv)

Group	Compounds	Geoje					
		Daily		Daytime		Night time	
		Mean	s.d	Mean	s.d	Mean	s.d
Ester	Methyl acetate	0.79	0.60	1.11	0.79	0.56	0.20
	Ethyl acetate	0.31	0.35	0.47	0.43	0.17	0.13
	Vinyl acetate	0.29	0.25	0.29	0.25	0.25	0.06
	Methyl acrylate	n.d		n.d		n.d	
	Methyl tert-butyl ether	0.75	0.39	0.99	0.36	0.57	0.31
	Butyl acetate	0.66	0.60	1.00	0.76	0.41	0.23
Epoxide	1,4-dioxane	0.39	0.42	0.54	0.52	0.23	0.19
	Tetrahydrofuran	0.53	0.34	0.73	0.38	0.39	0.21
	Chlorine	0.64	0.44	0.88	0.50	0.46	0.27
	Methyl chloride	2.43	1.03	2.57	0.99	2.32	1.05
	Ethyl chloride; 1,1-dichloroethane	2.24	1.13	2.98	1.26	1.70	0.61
	Vinyl chloride; 1,2-dichloroethane	2.40	1.71	3.69	1.97	1.49	0.50
	Allyl chloride	0.17	0.10	0.18	0.11	0.17	0.09
	Methyl bromide	0.66	0.67	0.87	0.76	0.36	0.32
	(E)-1,3-dichloropropene	0.43	0.51	0.49	0.53	0.10	0.07
	Chlorobenzene	0.15	0.16	0.19	0.19	0.09	0.07
	1,2-dichloropropane; carbon disulfide	0.33	0.29	0.50	0.34	0.20	0.16
	Benzyl chloride	0.31	0.23	0.41	0.26	0.23	0.15
	Trichloroethylene	0.22	0.24	0.28	0.29	0.15	0.14
	Trichloroethane (1,1,1 + 1,1,2)	1.20	1.35	1.30	1.39	0.30	0.30
Methyl iodide	8.94	6.47	10.9	7.62	6.97	4.24	
Halogenated	Dichlorobenzene	0.19	0.16	0.23	0.19	0.14	0.09
	Carbon tetrachloride	0.69	0.75	1.03	0.91	0.37	0.34
	Tetrachloroethylene	0.34	0.40	0.41	0.46	0.25	0.26
	1,2,4-trichlorobenzene	0.25	0.26	0.33	0.31	0.15	0.12
	1,2-dibromoethane	0.57	0.54	0.77	0.65	0.36	0.25
	1,2-dibromo-3-chloropropane	0.60	0.42	0.70	0.48	0.50	0.32
	Bromoform	0.37	0.34	0.48	0.41	0.22	0.12
	Hexachlorobutadiene	0.27	0.34	0.30	0.38	0.22	0.26
	Dimethylcarbamoyl chloride	0.14	0.12	0.18	0.15	0.11	0.07
	2,4-dinitrotoluene swab	0.42	0.28	0.47	0.31	0.36	0.22
	Ethylene glycol	0.50	0.39	0.64	0.48	0.39	0.26
	Dichloroethylene (1,1 + 1,2)	0.35	0.38	0.43	0.41	0.14	0.11
	Chloroform + Dichloromethane + Tetrachloroethane	2.33	1.22	2.88	1.60	1.94	0.59
	Freon 11	0.68	0.37	0.87	0.47	0.54	0.17
Freon 12 + Freon 113	0.41	0.29	0.55	0.35	0.31	0.18	
Freon 114 + Freon 113	1.35	0.75	1.35	0.75	n.d		

물질로 간주하였다. 거제지역에서 측정된 85종의 VOCs의 검출빈도는 카르복실류 98.1~100%, 아민류 82.3~100%, 에폭사이드류 55.8~95.2%, 황류 72.1~100%, 알칸류 34.2~61.7%, 알코올류 28.5~100%, 케

톤류 12.5~29.2%, 방향족탄화수소 9.58~100%, 알켄류 5.21~23.8%, 할로겐화탄화수소류 9.38~100%, 프레온류 4.40~99.8% 알데하이드류 1.70~100%, 에스터류 N.D.~100%였다.

VOCs 일 평균 농도 분포는 할로젠화탄화수소류가 가장 높게 측정되었으며 알켄류가 가장 낮았다. 할로젠화탄화수소류의 평균 농도는 29.6 ppbv, 알데하이드류, 21.0 ppbv, 알코올류 9.29 ppbv, 카르복실산류 8.36 ppbv, 황류 4.12 ppbv, 방향족탄화수소류 3.88 ppbv, 에스터류 2.80 ppbv, 아민류 2.70 ppbv, 케톤류 2.34 ppbv, 에폭사이드류 0.92 ppbv, 알칸류 1.04 ppbv, 알켄류 0.21 ppbv로 측정되었다.

개별 물질별로는 포름알데히드가 15.4 ± 5.78 ppbv로 가장 높게 측정되었고, 아이오딘화 메틸 (8.94 ± 6.47 ppbv), 메탄올 (7.69 ± 1.98 ppbv) 순으로 이들 물질들이 총휘발성유기화합물 중 42.5%를 차지하였다. 포름알데히드는 이전 연구에서 도시, 주거지역 평균 15~20 ppbv 수준이었으며, 본 연구와 유사한 수준이었다(Salthammer, 2013; Duan *et al.*, 2012, 2008; Wang *et al.*, 2010; Pal *et al.*, 2008; Bakeas *et al.*, 2003).

대기환경 중 대표적인 오염물질인 BTEX는 오존 생성 및 강한 발암성으로 관리가 필요한 중요한 물질이다(Breton *et al.*, 2017; Bolden *et al.*, 2015). 그 중 세계보건기구에서 1급 발암성 물질로 지정된 벤젠은 최대값 0.98 ppbv로 대기환경기준치인 1.50 ppbv 이하였다. 톨루엔은 0.65 ± 0.31 ppbv, C2-벤젠은 0.31 ± 0.26 ppbv, 1,3-부타디엔은 최대값 0.59 ppbv로 영국 대기환경기준 1 ppbv 이하였다(Baek and Kim, 1998). 1,3-부타디엔의 경우 벤젠과 같이 세계보건기구에서 지정한 1급 발암물질로 주로 차량 배기가스, 고무제품 제조과정 및 담배 연기에서 배출된다(Silverman *et al.*, 2012). 일반적으로 대기 중에 빠르게 분해되어 도시 및 교외지역에서 낮은 농도 수준으로 존재하는 것으로 알려져 있다(ATSDR, 2012).

3.2.2 시간별 VOCs 농도 특성

기존 분석법의 경우 대부분 1~3시간 간격으로 테들러백, 흡착관, 캐니스터를 이용하여 채취하며(Zhang *et al.*, 2017; Baek *et al.*, 2015; Seo *et al.*, 2014; Wang and Zhao, 2008), TD-GC/MS, GC/MS로 분석하기 때문에 결과를 산출하는 데 상당한 시간이 걸린다(Kim and Kim, 2013; Krol, *et al.*, 2010; Kumar and Viden, 2007). 대기 중 VOCs는 기상상태, 주변 오염원 등으로 인해 극적으로 변할 수 있어 일반적인 시료채취방법 및 분석법으로는 이벤트성의 오염을 파악하기 어렵다.

SIFT-MS의 경우 GC/MS와 같은 컬럼을 이용한 물리적 분리 대신 화학적 분리를 이용하여 현장에서 실시간으로 시공간적 농도 변화를 관찰할 수 있다. 그림 3에 24시간 동안 측정된 VOCs 중 BTEX와 1,3-부타디엔의 농도변화를 실시간 측정결과와 1시간 평균을 같이 제시하여 비교하였다. 평균값은 1시간 동안 75% 이상 검출되었을 경우 평균치를 계산하였다.

시간별 VOCs 농도 특성은 벤젠과 1,3-부타디엔의 경우 출근시간인 6시 이후 증가를 하여 7시에서 9시 사이에 최고농도를 보였다. 톨루엔과 C2-벤젠의 농도는 시간대별 변화가 나타나지 않았다. 다른 연구에 따르면 차량의 열간시동보다 냉간시동이 총 탄화수소 및 벤젠의 배출농도를 증가시킨다고 보고된 바가 있다(Heeb *et al.*, 2003). 그로 인해 출근시간에는 영향을 끼치지만 퇴근시간에는 제한적인 영향을 끼칠 수 있다.

시간에 따른 농도변화 폭을 살펴 보았을 때, 벤젠의 경우 1시간 평균 값의 변화 폭은 상대적으로 작은 것으로 나타났다(그림 3). 하지만, 실시간 농도 변화는 평균으로 환산된 값보다 출퇴근 시간에 큰 변화를 보였으며, 야간보다 주간에 더 많은 변화를 보였다. 톨루엔의 경우 출퇴근 시간에 변화를 보이지 않았으며, C2-벤젠은 출근시간에 농도증가가 보였다. 톨루엔과 C2-벤젠은 야간보다 주간에 더 많은 변화를 보였으며, 1,3-부타디엔의 경우 하루 동안 1시간 평균 값의 경우 불검출 수준으로 나타났으며, 실시간 농도 변화는 출근 시간에 큰 변화를 보였다.

1시간 평균과 실시간 변화 결과를 비교하였을 때 1시간 평균의 경우 평균값 산출방법에 따라 농도의 과소, 과대평가가 될 수 있다. 실시간 측정은 각 시간별 농도변화 추이와 특정 오염시간의 농도변화를 파악해 정확한 발생 원인을 규명하는 근거자료로 사용할 수 있다.

벤젠과 톨루엔은 OH라디칼에 대한 반응성으로 차량 배기가스로 인한 대기오염의 유용한 지시자로 활용되고 있다(Breton *et al.*, 2017; Lee *et al.*, 2011; Tiwari *et al.*, 2010). 다른 도시의 주거지역 대기 중 T/B평균 값은 2.0~4.0 수준으로 보고된 바 있으며 거제지역의 T/B 평균 값은 3.01 ± 2.73 으로 유사한 수준으로 측정되었다(Baek *et al.*, 2015; Liu *et al.*, 2015; Gee and Sollars, 1998).

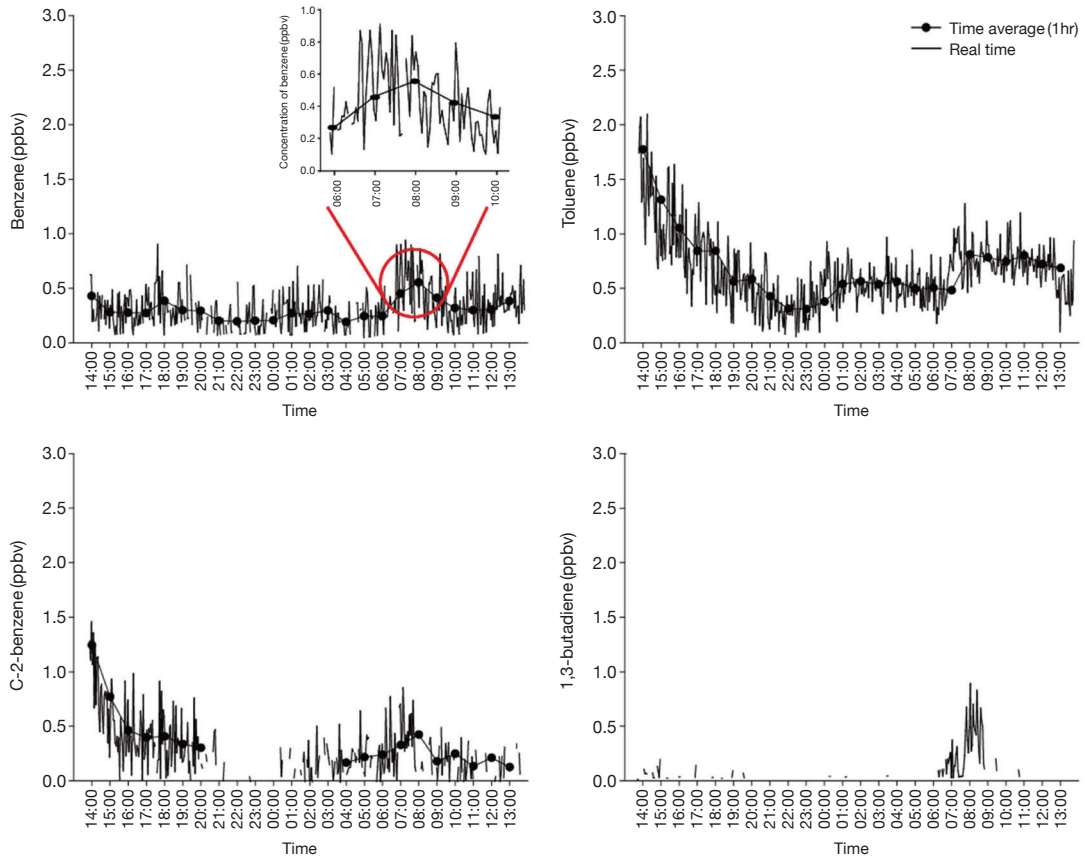


Fig. 3. Diurnal variations of the time average (1 hr, n=24) and real time (n=456) concentration of VOCs at Geoje.

4. 결 론

최근 초미세먼지에 의한 대기오염이 환경현안으로 대두됨에 따라 대기 중 VOCs 모니터링에 대한 관심이 높아지고 있다. 기존의 채취 및 분석방법으로는 동시 분석이 가능한 물질의 한계, 전처리 및 기기분석에 장시간 소요 등의 문제로 다종의 VOCs를 동시에 실시간으로 생산하는 데 한계가 있다. 최근 실시간으로 VOCs를 측정할 수 있는 분석기기 및 분석기법이 개발되어 의료, 식품, 작업장 내 환경 등에서의 연구가 이루어지고 있으나, 대기환경 중 VOCs 측정 연구는 미비한 실정이다. 본 연구에서는 최근 국내에 소개된 SIFT-MS를 이용하여 대기 중 VOCs의 실시간 동시분석법을 개발하였다. 총 60종 VOCs에 대해 실시간으로 ppbv 미만 농도수준까지 검출이 가능함을 표준물질을

이용한 직선성, 반복성 테스트, 검출한계 분석 등을 통해 제시했다. 또한 현장에서 실시된 24시간 연속측정 결과 기존의 연구와 유사한 결과를 확인하였으며, 시간적 해상도가 높은 결과를 제시하여 이벤트성의 초단기 오염도 파악이 가능하였다. 향후 SIFT-MS를 이동식 플랫폼에 장착 시 대기 중 VOCs의 시간적 및 공간적 해상도가 높은 자료 생산이 가능하며, 이를 통해 국내 VOCs 오염 현황 및 오염원 파악에 큰 기여를 할 수 있을 것으로 예상된다.

References

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) (2012) Disposition of peer review comments for toxicological profile for 1,3-butadiene, <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp13.pdf>

- atsdr.cdc.gov/sites/peer_review/.
- Baek, S.O., Kim, K.H. (1998) Recent trends of air quality management in the United Kingdom, *Journal of Korea Air Pollution Research Association*, 14(3), 251-260. (in Korean with English abstract)
- Baek, S.O., Jeon, C.G. (2013) Current status and future directions of management of hazardous air pollutants in Korea - Focusing on ambient air monitoring issues, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 29(5), 513-527. (in Korean with English abstract)
- Baek, S.O., Suvarapu, L.N., Seo, Y.K. (2015) Occurrence and concentrations of toxic VOCs in the ambient air of Gumi, an electronics industrial city in Korea, *Sensors*, 15(8), 19102-19123.
- Baek, S.O., Seo, Y.K., Heo, G.S., Jeon, C.G., Lee, M.D., Han, J.S. (2016) Comparison of measurement methods for volatile organic compounds in ambient air using adsorbent tubes and canisters, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 32(3), 305-319. (in Korean with English abstract)
- Bakeas, E.B., Argyris, D.I., Siskos, P.A. (2003) Carbonyl compounds in the urban environment of Athens, Greece, *Chemosphere*, 52(5), 805-813.
- Bolden, A.L., Kwiatkowski, C.F., Colborn, T. (2015) New look at BTEX: are ambient levels a problem?, *Environmental Science and Technology*, 49(9), 5261-5276.
- Breton, J.G.C., Breton, R.M.C., Ucan, F.V., Baeza, C.B., Fuentes, M.L.E., Lara, E.R., Marron, M.R., Pacheco, J. A.M., Guzman, A.R., Chi, M.P.U. (2017) Characterization and sources of aromatic hydrocarbons (BTEX) in the atmosphere of two urban sites located in Yucatan Peninsula in Mexico, *Atmosphere*, 8(6), 107.
- Duan, J., Tan, J., Yang, L., Wu, S., Hao, J. (2008) Concentration, sources and ozone formation potential of volatile organic compounds (VOCs) during ozone episode in Beijing, *Atmospheric Research*, 88(1), 25-35.
- Duan, J., Guo, S., Tan, J., Wang, S., Chai, F. (2012) Characteristics of atmospheric carbonyls during haze days in Beijing, China. *Atmospheric Research*, 114-115, 17-27.
- Dummer, J., Storer, M., Swanney, M., McEwan, M., Thomas, A.S., Bhandari, S., Chambers, S., Dweik, R., Epton, M. (2011) Analysis of biogenic volatile organic compounds in human health and disease, *Trends in Analytical Chemistry*, 30(7), 960-967.
- Gee, I.L., Sollars, C.J. (1998) Ambient air levels of volatile organic compounds in Latin American and Asian cities, *Chemosphere*, 36(11), 2497-2506.
- Heeb, N.V., Forss, A.M., Saxer, C.J., Wilhelm, P. (2003). Methane, benzene and alkyl benzene cold start emission data of gasoline-driven passenger cars representing the vehicle technology of the last two decades. *Atmospheric Environment*, 37(37), 5185-5195.
- Kim, J.H., Kim, H. (2013) Quantification of volatile organic compounds in gas sample using headspace solid phase microextraction, *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 35(12), 906-917. (in Korean with English abstract)
- Krol, S., Zabiegala, B., Namiesnik, J. (2010) Monitoring VOCs in atmospheric air II. Sample collection and preparation, *Trends in Analytical Chemistry*, 29(9), 1101-1112.
- Kumar, A., Viden, I. (2007) Volatile organic compounds: sampling methods and their worldwide profile in ambient air, *Environmental Monitoring and Assessment*, 131(1-3), 301-321.
- Langford, V.S., Graves, I., McEwan, M.J. (2014) Rapid monitoring of volatile organic compounds: a comparison between gas chromatography/mass spectrometry and selected ion flow tube mass spectrometry, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 28(1), 10-18.
- Langford, V.S., Milligan, D.B., Padayachee, D., Prince, B.J., McEwan, M.J. (2015) Real time analysis of United States EPA Method TO-14A compounds using SIFT-MS, <http://www.anatune.co.uk/>.
- Lee, J.S., Choi, Y.R., Kim, H.S., Eo, S.M., Kim, M.Y. (2011) Characteristics of hazardous volatile organic compounds (HVOCs) at roadside, tunnel and residential area in Seoul, Korea, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 27(5), 558-568. (in Korean with English abstract)
- Liu, Z., Li, N., Wang, N. (2015) Characterization and source identification of ambient VOCs in Jinan, China, *Air Quality, Atmosphere and Health*, 9(3), 285-291.
- Moser, B., Bodrogi, F., Eibl, G., Lechner, M., Rieder, J., Lirk, P. (2005) Mass spectrometric profile of exhaled breath field study by PTR-MS, *Respiratory Physiology and Neurobiology*, 145(2-3), 295-300.
- National Institute of Environmental Research (NIER) (2016) National air pollutants emission in Korea 2014.
- National Institute of Environmental Research (NIER) (2017) National Institute of Environmental Research,

- Annual report of air quality in Korea 2016.
- Pakanat, P., Barringer, S. (2016) The effect of food additives in fruit drinks on the nosespace using selected ion flow tube mass spectrometry (SIFT-MS), *Journal of Food and Agriculture*, 1(1), 1-10.
- Pal, R., Kim, K.H., Hong, Y.J., Jeon, E.C. (2008) The pollution status of atmospheric carbonyls in a highly industrialized area, *Journal of Hazardous Materials*, 153(3), 1122-1135.
- Salthammer, T. (2013) Formaldehyde in the ambient atmosphere: from an indoor pollutant to an outdoor pollutant?, *Angewandte Chemie*, 52(12), 3320-3327.
- Seo, Y.K., Suvarapu, L.N., Baek, S.O. (2014) Characterization of odorous compounds (VOC and carbonyl compounds) in the ambient air of Yeosu and Gwangyang, large industrial areas of South Korea, *The Scientific World Journal*, 152(2017), 207-213.
- Silverman, D.T., Samanic, C.M., Lubin, J.H., Blair, A.E., Stewart, P.A., Vermeulen, R., Coble, J.B., Rothman, N., Schleiff, P.L., Travis, W.D., Ziegler, R.G., Wacholder, S., Attfield, M.D. (2012) The diesel exhaust in miners study: a nested case-control study of lung cancer and diesel exhaust, *Journal of the National Cancer Institute*, 104(11), 855-868.
- Sharma, N.K., Choct, M., Wu, S., Swick, R.A. (2017) Nutritional effects on odour emissions in broiler production, *World's Poultry Science Journal*, 73(2), 257-280.
- Smith, D., Spanel, P. (2005) Selected ion flow tube mass spectrometry (SIFT-MS) for on-line trace gas analysis, *Mass Spectrometry Reviews*, 24(5), 661-700.
- Spanel, P., Smith, D. (2011) Progress in SIFT-MS: breath analysis and other applications, *Mass Spectrometry Reviews*, 30(2), 236-267.
- Tiwari, V., Hanai, Y., Masunaga, S. (2010) Ambient levels of volatile organic compounds in the vicinity of petrochemical industrial area of Yokohama, Japan, *Air Quality, Atmosphere and Health*, 3(2), 65-75.
- United States Environmental Protection Agency (US EPA) (1999a) Category for persistent, bioaccumulative and toxic new chemical substances, *Federal Register*, 64, 60194-60204.
- United States Environmental Protection Agency (US EPA) (1999b) Compendium method TO-15 determination of Volatile Organic Compounds (VOCs) in air collected in specially-prepared canisters and analyzed by Gas Chromatography/ Mass Spectrometry (GC/MS), p. 49. EPA/625/R-96/010b.
- United States Environmental Protection Agency (US EPA) (1999c) Compendium method TO-17 determination of volatile organic compounds in ambient air using active sampling onto sorbent tubes, Center for Environmental Research Information Office of Research and Development, EPA/625/R-96/010b.
- Wang, H.K., Huang, C.H., Chen, K.S., Peng, Y.P., Lai, C.H. (2010) Measurement and source characteristics of carbonyl compounds in the atmosphere in Kaohsiung city, Taiwan, *Journal of Hazardous Materials*, 179(1-3), 1115-1121.
- Wang, P., Zhao, W. (2008) Assessment of ambient volatile organic compounds (VOCs) near major roads in urban Nanjing, China, *Atmospheric Research*, 89(3), 289-297.
- Woo, K., Park, H., Kang, T., Kim, G., Jeon, J., Jang, B., Lee, J., Son, B. (2015) Concentration of volatile organic compounds (VOCs) in ambient air and level of residents in industrial area, *Journal of Korean Society of Occupational and Environmental Hygiene*, 25(1), 104-114.
- Ye, J., Jung, D.H., Baek, S.O. (2014) Critical evaluation of and suggestions for the VOCs measurement method established as the Korean Indoor air quality standard method, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 30(6), 586-599.
- Zhang, H., Li, H., Zhang, Q., Zhang, Y., Zhang, W., Wang, X., Bi, F., Chai, F., Gao, J., Meng, L., Yang, T., Chen, Y., Cheng, Q., Xia, F. (2017) Atmospheric volatile organic compounds in a typical urban area of Beijing: pollution characterization, Health Risk Assessment and Source Apportionment, *Atmosphere*, 8(3), 61.