

AE3) 형광광도법을 이용한 오존 passive sampler의 개발 Development of ozone passive sampler with fluorescence intensity method

김한수 · 김선태 · 윤은영¹ · 김신도²

대전대학교 환경공학과, ¹대전대학교 식품영양학과, ²서울시립대학교 환경공학과

1. 서 론

우리나라에서는 지금까지 대기 오염과 관련하여 환경기준 달성을 위한 정책수립에 있어서 대상물질은 주로 이산화황(SO₂)과 먼지(TSP) 등으로 경제개발과 산업발전과정 등에서 발생하는 오염물질이었다. 그러나 최근 몇 년사이 급격한 자동차의 증가로 인한 이산화질소(NO₂)와 휘발성유기화합물(VOCs)의 배출이 증가하고 있어 환경규제정책도 점차 변하고 있는 실정이다. 이러한 오염물질들이 대기중에서 태양복사에너지에 의해 광화학 반응을 일으켜 오존(ozone), PAN(peroxyacetyl nitrate), PBN(peroxy benzoyl nitrate), 아크로레인(carolein), 포름알데히드(HCHO, formaldehyde) 등 광화학 산화제를 생성하여 인체, 동·식물 및 재산상의 피해를 유발하고 있다.

이런 광화학 산화제 중에서 최근 서울을 중심으로한 대도시 지역에서 빈번히 발생하는 오존오염이 사회적인 이슈로 부각되고 있다. 그러나 오존의 농도를 측정하는 방법 중 가장 널리 이용되고 있으며, 정확한 것으로 알려진 것이 254nm에서 오존이 선택적으로 빛을 흡수하는 원리를 이용한 자외선 흡광광도법은 매우 고가의 장비를 필요로 하며, 특정 지역, 즉 대기오염 자동측정망이 설치·운영되고 있는 지역에 한 국한된 상황이다. 따라서 보다 광범위한 오존 농도의 측정이 요구되고는 있지만 시·공간적으로 그 변화가 심하기 때문에 많은 문제점이 있으며, 환경 공정시험법상의 측정방법 또한, 국내에서는 아직까지 구체적으로 연구·검토된 적이 거의 없어 측정방법에 대한 정확도 및 정밀도에 대한 신뢰성이 부족한 상황이다.

이러한 상황에서 본 연구는 형광광도법을 응용한 비교적 간편하면서도 결과에 대한 신뢰성을 갖춘 오존 passive sampler를 개발하여 시·공간적인 대기중의 오존농도 정량화를 위한 기초연구를 진행하였다.

2. 연구 방법

1) 형광광도법의 원리

형광광도법에 의한 오존측정을 위해서는 반응물질이 오존과 반응성이 좋고, 반응후 강한 형광물질을 발생시켜야 한다. 이러한 형광물질로서 검토된 것으로는 강한 산화력을 가진 오존과 과산화효소(peroxidase), 과산화수소 등의 측정에 이용되고 있는 4-hydroxy-3-methoxyphenylaceticacid(HVA), p-propionicacid(HPPA) 및 해열진통제로 이용하고 있는 4-acetamidophenol과 같은 물질이 있으며, 이러한 무형광의 페놀화합물이 약알칼리성의 조건에서 오존에 의해 산화·축합반응을 하면 정량적으로 간단한 형광을 발산하는 biphenyl 화합물을 생성한다. 즉, 오존 passive sampler의 시료채취 및 회수 그리고 분석이라는 일련의 과정이 반응물질과 오존의 pH 조건에 의해 조절되고 있음을 알 수 있다. 참고로 아래의 Fig. 1에 간단한 오존 passive sampler의 반응 mechanism을 나타내었다.

2) 오존 passive sampler의 제작

대기중의 오존 측정을 위한 건식법의 passive sampler는 PE(polyethylen)재질로 이루어졌으며, 모양은 원통형으로 길이는 14mm, 직경은 30mm이다. Badge-type이라고 불리는 이 sampler는 몸통과 위·아래 뚜껑 등의 세 부분으로 구성이 되어 있다. 몸통부분과 각 뚜껑 부분 사이에는 다공질 소수성막을 각각 넣어 시료채취시 수분 및 난류에 의한 영향을 최소화할 수 있도록 설계되었다. 흡수액을 고정할 여지는 Whatman 5C 여지를 이용하며, 여지에는 반응액과 개시액을 각각 일정량을 적혀준다. badge-type의 sampler는 아래의 Fig. 2에 대략적으로 나타내었다. 또한 이렇게 완성된 passive sampler는 시료채취를 위해 개봉되기 전까지 완벽한 밀폐를 위하여 필름과 고무 재질로 만들어진 shelter에 넣어서 보관을 하

게 된다. 시료채취 후 정지액 및 추출용 시약을 주입하여 최종적으로 형광광도계를 이용하여 분석한다.

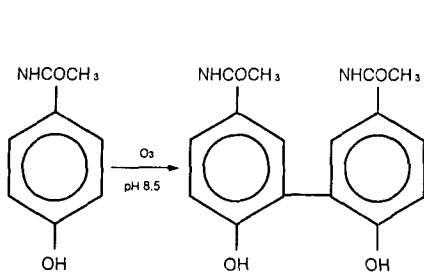


Fig. 1 Schematic diagram of fluorescence mechanism.

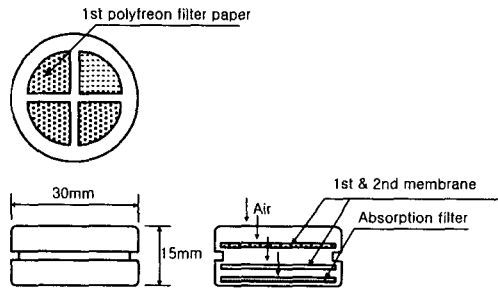


Fig. 2 Schematic diagram of ozone passive sampler.

3. 결과 및 고찰

대기중의 오존농도 정량을 위해서는 보정과정을 거친 reference(API model #400 analyzer)를 바탕으로 오존 passive sampler의 형광광도 값을 이용하여 환산식을 유도할 수 있다. Fig. 3은 시료채취시의 reference를 통해서 분석된 대기중의 농도(ppb)와 시료의 채취시간(hr)의 곱과 형광광도값의 관계를 나타내고 있다. 최종적인 농도환산은 식 $y=0.88x(R^2=0.98)$ 에 의해 평균농도값이 계산된다. 그리고 Table 1은 동일하게 제작된 sampler의 재현성을 평가하기 위해 약 18개 지점에 3개씩의 sampler를 중복하여 설치하고 분석한 결과를 나타낸 것이다. 표준편차는 최고 9.5ppb에서 최저 0.7ppb로 나타나 재현성 우수한 결과를 얻었다. 또한 이러한 결과로부터 대기중 오존농도의 시-공간적인 변화를 파악하는데 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

Table 1. The result of reproduction for O₃ passive sampler. (ppb)

지점	측정값		평균	S.D.	%RSD	
1	32.1	29.5	27.9	29.8	2.1	7.4
2	26.0	23.4	26.5	25.3	1.7	6.7
3	32.3	28.5	25.2	28.6	3.6	12.6
4	19.6	25.0	28.3	24.3	4.4	18.1
5	26.5	29.9	21.8	26.1	4.0	15.3
6	30.2	24.4	26.4	27.0	3.0	11.1
7	22.3	22.9	23.7	23.0	0.7	3.0
8	14.2	20.8	27.4	20.8	6.6	31.7
9	27.6	32.0	29.0	29.5	2.2	7.5
10	14.4	33.2	25.9	24.5	9.5	38.8
11	32.7	31.6	24.0	29.4	4.7	16.0
12	25.0	24.9	28.3	26.0	1.9	7.3
13	20.5	19.5	23.1	21.0	1.8	8.6
14	20.5	14.9	26.6	20.6	2.9	14.1
15	19.0	11.6	13.0	14.5	3.9	26.9
16	20.9	21.7	30.3	24.3	5.2	21.4
17	13.2	26.0	23.7	21.0	6.8	32.4
18	21.0	26.6	31.9	26.3	5.5	20.9
			24.5	4.5		18.2

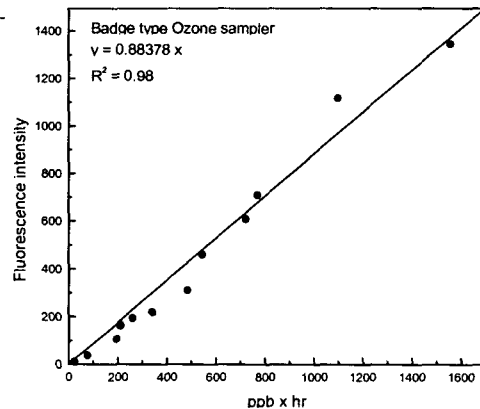


Fig. 3 The comparison of O₃ analyzer and Fluorescence intensity of O₃ passive sampler.

참고 문헌

T. Wang, Y.Y. Wu, T.F. Cheung, K.S. Lam, "A study of surface ozone and the relation to complex wind flow in Hong Kong", Atmospheric Environment, 35, 3203~3215, 2001.
 Charles L. Blanchard, David Fairly, "Spatial mapping of VOC and NO_x-limitation of ozone formation in central California", Atmospheric Environment, 35, 3861~3973, 2001.