

PE3) 2001년 서울시 오존 집중 측정 시기 HCHO의 측정 Measurements of HCHO during ozone intensive study in Seoul, 2001

홍상범 · 김규수 · 이재훈
 광주과학기술원 환경공학과

1. 서론

포름알데하이드(HCHO)는 보건학적인 영향과 광화학 스모그 형성과정의 중요한 역할로 인해 많은 연구의 대상이 되어왔다. 포름알데하이드(HCHO)의 도심지 대기 환경에서 가장 중요한 인위적인 발생원은 산업활동 및 자동차의 배기가스이며 식물의 연소과정(biomass burning)에서도 방출되는 것으로 알려져 있다. 또한 대기환경에 존재하는 휘발성 유기화합물들과 OH· 과의 광 화학적 산화과정을 통하여 2차적으로 형성된다. 한편, 주요 소멸과정으로는 광분해(photolysis) 과정과 OH· 과의 반응이다. 결과적으로 평균적인 대류권 잔류시간(lifetime)은 복사량과 산화물들의 농도분포에 따라 수 시간 정도로 알려져 있다. 더욱이 포름알데하이드의 경우는 밤 시간 동안 건식 및 습식 침적 또한 주요한 소멸과정으로 알려져 있다(Benning, L and Wahner, A, 1998, Jurvelin *et al.*, 2001). 그리고 광분해(photolysis) 과정을 거치면서 HO₂· 의 중요한 기원자로 작용하여 대기 환경에서의 라디칼 화학에 중요한 역할을 수행하기 때문에 포름알데하이드 화합물들의 정확한 측정은 광 화학 반응에 대한 올바른 이해를 위해 필수적이다.

본 연구에서는 2001년 6월15일부터 21일, 8월7일부터 13일까지 서울시 방이동 올림픽공원 소재 대기오염 측정소 주변에서 유리코일-HPLC법으로 가스 상 포름알데하이드를 정량, 분석하여 대기화학적 특성을 조사하였다.

2. 연구 방법

본 연구를 수행하기 위해 시료의 포집은 유리코일 2개를 직렬로 연결하여 매 시료별 포집 효율을 알 수 있도록 구성하였고 시료 포집 시간은 대기 광 화학 반응을 고려하여 오전 7시부터 오후 7시까지 30분 간격으로 하여 자체 제작한 자동 시료 채취기를 사용하였다. 이때 시료 포집 조건으로 대기 시료의 유입속도는 2.0 l/min, DNPH(2,4-dinitrophenylhydrazine)용액의 유입속도는 0.2 - 0.3ml/min으로 하였으며 포집된 시료는 대기 오염 측정소의 냉장고를 이용, 4°C이하 냉장 보관하였다(Lee and Zhou, 1993). 채취한 시료는 2001년 6월 1차 측정의 경우 고려대 실험실을 이용, 3차례에 걸쳐 나누어 분석을 실시하였고, 2001년 8월 2차 측정의 경우는 대기 측정소에 HPLC 분석시스템을 갖추어 당일 저녁시간을 이용, 보다 신속히 분석하였으며 분석조건은 <표 1>에 요약하였다.

<표 1> Experimental conditions of HPLC

Column	Waters RCM(8×10)
Injection volumn	700μl
Detector(Wavelength)	PDA (370nm)
Mobile phase(isocratic)	30%ACN + 70%H ₂ O
Flow rate	1.0 ml / min

3. 결과 및 고찰

본 연구 기간 중 측정된 포름알데하이드 화합물들의 측정결과를 <표 2>에 나타냈다. 우선 2001년 6월 1차 측정기간 중 포름알데하이드 화합물의 농도의 평균값(Arithmetic mean value)이 4.24 ± 2.38 ppbv로 조사됐고, 2001년 8월 2차 측정기간 중에는 4.18 ± 1.57 ppbv로 나타났다. 본 연구 기간 중 대기중의

포름알데하이드의 대표 농도값을 평균값(Arithmetic mean value)을 이용, 유의 수준 5%에서 가설검정을 수행하여 1차와 2차 측정기간의 결과를 비교하였다(김세현, 1997). 가설검정 결과(P-value > 유의수준(5%, 0.05)) 6월 측정기간 중 평균값이 8월 측정기간 중 평균값에 비해 높다고 볼 수 없다고 조사됨에 따라 농도수준이 비슷한 것으로 나타났다. <표 3>에 본 측정시스템의 조건에서 도심지 대기의 일반적인 수준인 4~5ppbv에 대응하는 액상 표준 시료를 이용하여 계산한 분석재현성(%RSD) 및 분석 불확도(Uncertainty) 산출 결과를 나타냈다(한국대기환경학회·환경분석학회 (1999). 그리고 집중측정기간에 측정된 포름알데하이드와 오존의 농도를 연구기간에 대해 <그림 1>에 나타냈으며 자세한 대기화학적 특성은 발표 시 제시하기로 한다.

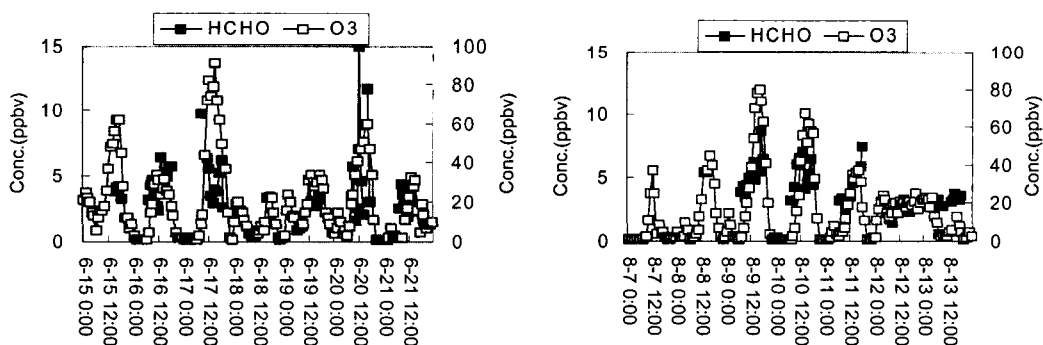
<표 2> Aldehydes(HCHO)의 측정 농도 결과

	Mean (ppbv)	Median (ppbv)	Maximum (ppbv)	Minimum (ppbv)	S.D.	N
June	4.24	3.70	14.98	1.56	2.38	52
August	4.18	3.69	8.72	1.47	1.57	56

LOD(Limit of Detection) : 0.40 ppbv (k=3, 89% 이상의 신뢰수준)

<표 3> DNPH - HPLC 방법의 분석 재현성 평가 및 표준 시료의 농도에 따른 분석 불확도

	Concentration(ug/L)	RSD(%)	Uncertainty(ug/L, k=2.31, 95%)
HCHO-DNPH	34.1	0.84 ~ 4.09	4.04



<그림 1> 서울 방이동 측정소에서 측정된 HCHO, O₃의 시간변화

참고 문헌

- 김세현 (1997) 경영 및 경제학을 위한 현대 통계학, pp189-pp222
- 한국대기환경학회·환경분석학회 (1999) 대기오염물질의 측정기술, pp134-pp149
- Benning, L., Washer, A. (1998) Measurement of atmospheric formaldehyde(HCHO) and acetaldehyde(CH₃CHO) during POPCORN 1994 using 2,4-DNPH coated silica cartridge, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 31, 105-117
- Jurvelin, J., Vartiainen, M., Janntum, M., Pasanen, P. (2001) Personal exposure levels and microenvironmental concentrations of formaldehyde and acetaldehyde in the Helsinki Metropolitan Area, Finland, *J. AIR & Waste Manage Asso.*, 51, 17-24
- Lee, Y-N., X. Zhou (1993) Method for the determination of some soluble atmospheric carbonyl compounds, *Environ. Sci. Technol.*, 27, 749-756