

## PE4) 유리코일-HPLC법을 이용한 대기 중 Total peroxide, HCHO 측정 Measurements of Total peroxide and HCHO in the atmosphere using glass coil-HPLC method

김규수 · 홍상범 · 이재훈 · 김민영<sup>1)</sup> · 여인학<sup>1)</sup>

광주과학기술원 환경공학과, 서울시 보건 환경연구원<sup>1)</sup>

### 1. 서론

오존(O<sub>3</sub>)은 강한 산화제로써 광화학 스모그의 주요 원인이 되며, 산화력이 강해 눈을 자극하고, 호흡기 장애를 일으키는 등 인간 건강에 영향을 미치며 식물 및 재산에도 심각한 피해를 주는 것으로 보고되고 있다. 오존농도는 대기 중에서 NO<sub>x</sub>(NO + NO<sub>2</sub>)와 VOCs의 농도 비에 의해 영향을 받는데, 이 비가 작을 경우 오존생성은 NO<sub>x</sub> 농도에 의해 좌우(controlled)되고 클 경우는 VOCs의 농도에 좌우된다. 특히 NO<sub>x</sub> controlled의 경우는 peroxides(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OOH, HOCH<sub>2</sub>OOH 등)가 형성되고 VOCs controlled의 경우는 NO<sub>x</sub>가 HNO<sub>3</sub>로 산화된다. 따라서 peroxides와 HNO<sub>3</sub>를 측정함으로써 효과적인 오존 정책을 수립할 수 있다. 한편 peroxides는 산화제로써 PH5 이하의 aqueous phase(cooud, fog and rain water)에서 sulphuric acid 형성에 중요한 역할을 하고 이들 물질은 odd-hydrogen radicals(OH, HO<sub>2</sub>, RO<sub>2</sub>)의 저장소로도 작용한다. 그리고 포름알데히드 화합물은 OH 라디칼 및 광분해 반응에 의해서 HO<sub>2</sub>· 라디칼을 생성하여 대류권의 오존생성에 중요한 역할을 한다.

본 연구에서는 대기 중 total peroxide, 포름알데히드를 측정하여 대기중의 오존생성 과정을 이해하고 효과적인 오존 정책을 수립하는데 도움이 되고자한다.

### 2. 연구 방법

#### 1. 시료포집

본 연구에서는 유리코일을 이용하여 시료를 채취하였다(Lee et al., 1993). 이는 시료채취 시 표면반응에 의해 발생할 수 있는 시료손실을 최소화하는 것으로 대기시료는 2ℓ/min으로 포집용액은 0.3ml/min으로 하여 30분 간격으로 시료를 포집하였다. 포집용액으로 peroxides는 pH 6.0의 인산염 완충용액을 포름알데히드는 DNPH용액을 사용하였다.

#### 2. 분석방법

T-peroxide는 horseradish peroxidase(HRP, enzyme) 존재하에 p-hydroxylphenylacetic acid와의 반응으로 fluorescence dimer를 형성하고 이렇게 형성된 dimer는 흡수파장 320nm, 방출파장 400nm의 조건으로 형광검출기(fluorescence detector)로 분석하였다(Lazrus et al., 1985). 또 horseradish peroxidase의 농도에 따른 peroxides의 감도를 확인하여 최적의 조건에서 실험을 수행하였다. 포름알데히드는 DNPH(2,4-dinitro phenylhydrazine)용액을 흡수액으로 사용하여 Alliance HPLC/PDA으로 분석하였다(Lee and Zhou, 1993). 본 연구의 시료채취는 2001년 8월 서울시 방이동 올림픽공원 내 대기 측정소에서 일주일간 실시되었다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 1은 8월 7일과 8일에 측정된 total peroxide, 오존, NO<sub>x</sub>의 농도를 나타낸 것이다. 대기 중 total peroxide 와 오존은 광화학 반응이 활발한 오후에 최고농도 2.22ppbv, 45ppbv를 나타냈으며 이에 비해 NO<sub>x</sub>는 오전에 최고농도를 나타내다가 오후에 최저치를 나타냈다. 또 T-peroxide와 NO<sub>x</sub>는 상반되는 농도 경향을 보였고 이는 두 물질이 대기 중에서 peroxyradicals( HO<sub>2</sub>, RO<sub>2</sub>)에 대해 경쟁관계에 있다는 것을 보여주고 있다.

그림 2는 8월 9일부터 12일 까지 4일간 측정된 total peroxide, 포름알데히드, 오존, NO<sub>x</sub>의 농도를 나타낸 것이다. 특히 8월 9일은 기온이 높고 맑은 날로써 T-peroxide, HCHO, 오존, NO<sub>x</sub>의 농도가 각각 0.32~1.56 ppbv, 3.43~8.72ppbv, 1~80ppbv, 12~36ppbv으로 다른 날에 비해 높았으며 이중 T-peroxide, HCHO, 오존은 오후3시에서 5시 사이에 최고농도를 나타냈다. 8월 12일은 흐리고 가끔씩 비가 왔고 온도도 낮은 날씨였다. 이 기간 중에 측정된 T-peroxide, HCHO, 오존, NO<sub>x</sub>의 농도가 각각 0.26~0.46ppbv, 1.47~3.26ppbv, 13~21ppbv, 11~19ppbv였으며 각 물질의 농도는 전체적으로 낮았고 하루 중 변화가 없이 거의 일정한 농도를 보였다. 이를 바탕으로 이날 측정된 물질들은 광화학 반응에 보다는 외부 유입이나 배출원에 의해 생성된 것으로 추정된다.

8. 7

8. 8

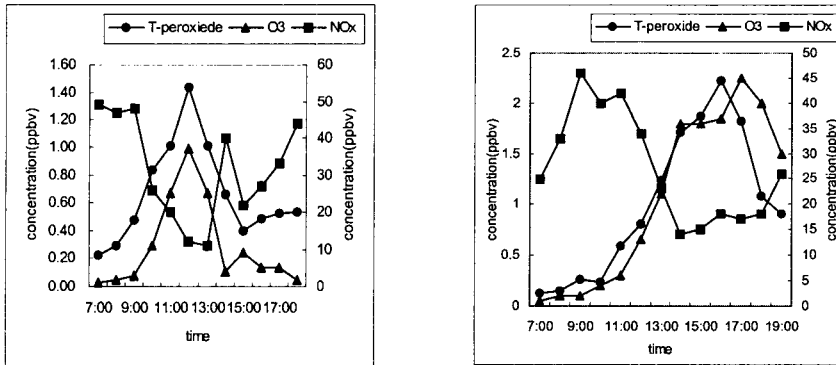


Fig. 1. Data for total peroxide(circle), Ozone (triangle) and NO<sub>x</sub>(square) in August. 7, 8

8. 9

8. 10

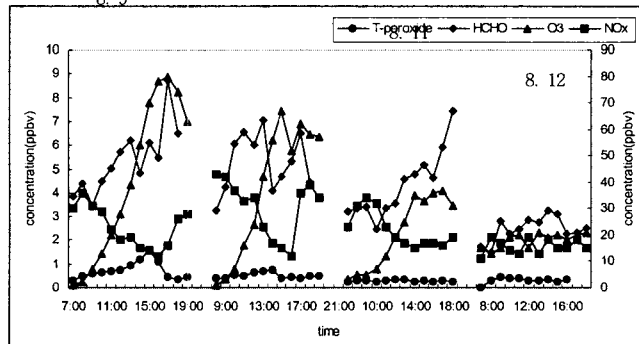


Fig. 2. Data for total peroxide(circle), HCHO(diamond), Ozone (triangle) and NO<sub>x</sub>(square) from August 9 to 12

### 참고 문헌

- Allan L. Lazrus, Gregory L. Kok, Sonia N. Gitlin, and John A. Lind (1985) Automated Fluorometric Method for Hydrogen Peroxide in Atmospheric Precipitation. *Anal. Chem.* **57**, 917~922.
- J. H. Lee, D. F. Leahy, I. N. Tang, and L. Newman (1993) Measurement and Speciation of Gas Phase Peroxides in the Atmosphere, *J. Geophys. Res.*, **98**, 2911~2915
- Lee, Y-N, Xzhou (1993) Method for the determination of some soluble atmospheric carbonyl compounds, *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 749~756