

# MA13) 대기 중 오존 측정을 위한 Passive Sampler의 적용

## Application of Passive Sampler for Ozone Measurement in Ambient Air

정의석<sup>1)</sup>, 김선규, 김학민, 김선태  
 대전대학교 환경공학과, <sup>1)</sup>(사)시민환경기술센터

### 1. 서론

오존(O<sub>3</sub>)은 이산화질소, 일산화탄소, 휘발성유기화합물 등을 포함하는 다양한 물질과 광화학반응에 의하여 생성되는 2차적인 오염물질로 사람과 식물에 영향을 미치고 있는 중요한 오염물질로 알려지고 있으며, 국내에서는 이와 관련하여 오존예보제, 경보제 등을 운영하여 오존에 의한 피해 영향을 줄이고자 노력하고 있다. 현재 오존을 측정할 수 있는 방법은 환경오염공정시험방법과 정부에서 운영하고 있는 대기오염 자동측정망의 오존 측정방법인 자외선광도법(Ultra Violet Photometric Method)으로 구분되어지고 있으나, 자동측정장비는 매우 고가의 장비이며, 관리를 위하여 전문적인 지식이 요구되고 있고, 측정소의 개수가 매우 부족한 실정이기 때문에 대기중 오존농도의 지역적인 자료와, 실내공기 측정, 그리고 공간적인 분포 해석을 위해서는 다른 측정방법이 요구된다고 하겠다. 이에 본 연구에서는 전원이 필요 없으며, 측정이 용이한 Passive sampler를 활용하여 대기중의 오존을 흡수, 흡착시킨 후에 형광광도법(Fluorimeter)을 이용하여 오존을 정량적으로 분석할 수 있는 방법을 적용하여 향후 대기질 모니터링을 위한 활용성을 검토하고자 기초연구를 수행하였다.

### 2. 연구 방법

대기중의 오존을 측정하기 위한 시료 채취 방법에는 Active 및 Passive sampling이 있으며, 오존을 86정량적으로 분석하기 위한 기기도 UV, IC, Fluorimeter 등 여러 가지 방법이 활용되고 있다. 오존의 확산계수(diffusion coefficient)는 알려져 있지 않고 있으며, 이에 오존을 정량하기 위한 방법으로 실험실에 지속적으로 오존을 측정할 수 있는 측정기(API Model #400 O<sub>3</sub> Analyzer)를 설치하여 운영한 후, Passive sampling 시간을 대상으로 오존 측정농도를 평균하여 시간대별 오존 농도를 정량하였다. 본 연구에 사용된 Passive sampler는 그림 1과 같이 두가지 방법으로 제작하여 사용하였으며, 반응액으로는 AAP(4-Acetamidophenol)를, 개시액은 Boric Acid와 Potassium Iodide, 그리고 정지액과 형광발광액으로는 각각 L-Ascorbic Acid와 Demethyl formamide를 사용하였고, 모든 분석은 Fluorometer(Model #450 digital Fluorometer)를 이용하여 Passive sampler에 흡수, 흡착된 오존을 약 20분간 반응시킨 후에, 여기 파장 337nm, 형광파장 425nm에서 형광도를 측정하였다. 본 연구를 수행한 과정은 먼저, 액상 및 여지를 이용하는 방법을 비교하였으며, 사용되는 시약의 농도에 따른 오존 검출 정도를 확인하였고, 여러 개의 sampler를 동시에 설치하여 재현성을 파악하고자 하였다. 또한, sampling 시간대별 오존 검출정도를 평가한 후, 실험실에 설치되어 있는 오존측정기에서 측정된 오존 농도와 Passive sampler에 의해 측정된 형광광도를 비교분석을 통하여 오존을 정량하였으며, 차후 대기질 오존 Monitoring을 위한 Passive sampler 적용 가능성을 평가하고자 하였다.

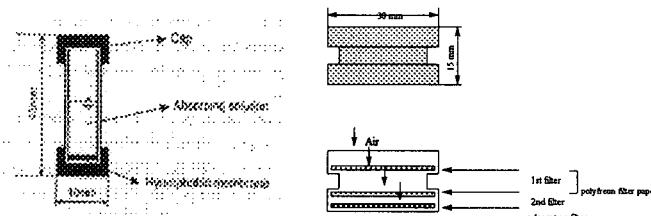


Fig. 1. Ozone Passive Sampler

### 3. 결과 및 고찰

형광광도법에 의한 오존 측정방법의 효율성을 파악하기 위하여 형광광도법에 기초를 둔 습식법(Active sampling)과 Passive sampler(액상 tube 방법)를 이용하여 일반 대기환경에서 24시간 시료를 채취한 후 동일한 시기에 분석하여 두 방법에 대한 상관관계를 조사하였으며, 상관계수가 약  $r=0.985$ 로 높은 상관성이 있는 것을 확인하였다. 이는 형광광도법에 의한 오존 농도 정량화가 매우 효율적임을 의미한다고 하겠다. 먼저, 오존을 정량화하기 위한 Passive sampler를 선택하기 위하여 tube에 반응액을 직접 주입하는 방법(액상 tube)과 여지에 일정량의 반응액을 흡수시키는 방법(여지 badge)을 비교하여 평가한 결과, 액상 tube 방법은 고농도에서는 효율적이거나, 일반대기와 같은 저농도(ppb 수준)에서는 여지 badge 방법을 이용하는 것이 타당한 것으로 판단되었다. 또한, 오존 Passive sampler의 재현성을 평가하고자 같은 지점에서 반복 측정시 약 3개 이상의 sampler를 설치한 후, 8시간과 24시간이 지난 후에 회수하여 형광광도를 측정하였으며, 본 실험을 진행 시 동일한 지점의 오존을 지속적으로 측정기(API Model #400 O<sub>3</sub> Analyzer)를 운영하여 Passive sampling 시간을 대상으로 오존 측정농도를 평균하여 시간대별 오존 농도를 정량하였고, 그 결과를 표 1에 정리하였다.

Passive sampler를 이용하여 8시간 동안 sampling을 한 결과에 의하면, 표준편차의 경우 1회 측정을 제외하고는 전반적으로 6.0 미만이었으며, RSD의 경우에도 10% 미만으로 평가되었다. 또한, 24시간 Sampling의 경우에는 표준편차가 전반적으로 10 미만이었으며, RSD의 경우에도 1회 측정을 제외하고는 10% 미만으로 평가되었다. 특히, 이들 시간별로 측정된 형광광도와 오존 자동측정기에서 측정된 값을 비교하여 평가한 결과에 의하면, 8시간 Sampling의 경우에 형광광도와 오존 농도와의 R<sup>2</sup> 값이 약 0.7 이상이었으나, 24시간 Sampling의 경우에는 R<sup>2</sup> 값이 약 0.9 이상으로 우수한 상관성을 나타내고 있음을 확인할 수 있었으며, 보다 추가적인 연구가 지속되어야 하겠지만 Passive sampler의 적용은 24시간이 타당할 것으로 판단된다. 물론, Passive sampler 제작에 있어서 여러 어려운 사항(습도 등)이 있는 것이 사실이나, 차후 지속적인 연구가 이루어진다면, 일반 대기중의 오존을 측정하고, 평가하여 Monitoring하는데 유용하게 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

Table 1. Reproducibility Assesment of Passive sampler

Fluorescence intensity	8hr sampling			ozone conc (ppb) <sup>b)</sup>	Fluorescence intensity	24hr sampling			ozone conc (ppb) <sup>b)</sup>
	Std. Dev.	average	RSD <sup>a)</sup> (%)			Std. Dev.	average	RSD <sup>a)</sup> (%)	
93, 106, 96, 100, 105	5.0	100.0	5.0	43.2	135, 145, 123, 124	8.0	131.8	6.1	24.2
174, 183, 179, 209, 202	13.6	189.4	7.2	46.5	37, 40, 50, 37, 56	7.7	44.0	17.4	12.1
66, 53, 58, 55, 58	5.2	59.4	3.7	25.2	81, 85, 71, 94	7.4	82.8	8.9	18.7
38, 36, 43, 36, 44	3.4	39.4	3.7	25.2	153, 161, 159, 155	2.8	157.0	1.8	27.5
62, 68, 66, 60, 76	5.6	66.4	3.4	25.8	26, 30, 31, 26, 29	2.1	28.4	7.3	6.0

<sup>a)</sup> : Relative Standard Deviation, <sup>b)</sup> : 동일한 시간대의 ozone 자동 측정기의 평균 농도

### 참고 문헌

- 임봉빈(1997), 「형광광도법에 의한 오존 농도 정량화에 관한 연구」, 대전대학교 대학원 석사학위논문.  
 UNEP/WHO(1994), 「Passive and Active Sampling Methodologies for Measurement for Air Quality」, GMES/AIR Methodology Reviews Vol. 4.  
 Monn, C., Hangartner, M., "Passive Sampling for Ozone", J. Air Waste Manage. Assoc., Vol. 40., No. 3, pp. 357-358, 1990.  
 Bernard, N. L., Gerber, M. J. Astre, C. M., and Saintot, M. J., "Ozone Measurement with Passive Samplers: Validation and Use for Ozone Pollution Assessment in Montpellier, France", Environ. Sci. Technol. Vol. 33, No. 2, pp. 217-222, 1999.