

3A3) AHMT법을 사용한 HCHO passive sampler의 개발 및 활용

The Development and Application of HCHO Passive Sampler using the AHMT Method

김선태 · 정재호 · 임봉빈¹⁾ · 김홍락²⁾

대전대학교 환경공학과, ¹⁾(주)엔버스, ²⁾충남보건환경연구원

1. 서 론

대표적인 실내오염물질인 포름알데히드는 자극성 냄새를 갖는 가연성 무색기체로 물에 잘 녹고 각종 합성수지의 원료, 계면활성제, 염료, 살균방부제 등 여러 산업분야에서 다양하게 사용되고 있으며, 실내에서는 주로 건축자재, 실내가구의 칠, 접착제, 흡연, 가스난로 등의 연소과정 등에서 배출되는 것으로 알려져 있다. 또한, 포름알데히드는 독성이 강하여 단기간 노출되면 호흡기와 점막을 심하게 자극하고 두통과 어지러움증을 야기시키며, 장기간 노출되면 알레르기성 접촉성 피부염, 천식, 암 등을 유발시키는 것으로 알려져 있다.

국내에서 포름알데히드 측정방법에 관한 연구는 발색법인 크로모트로핀산법을 이용하여 공기 중 포름알데히드 측정을 하였다. 크로모트로핀산법은 국내의 대기오염공정시험방법의 포름알데히드를 측정하는 방법으로 규정되어 있으나 불포화알데히드류 및 포화알데히드류의 가스가 공존하면 포름알데히드의 정량에 방해로 미치는 것으로 알려져 있다. 한편, 4-Amino-3-hydrazino-5-mercapto-1,2,4-triazole (AHMT)법은 아세트알데히드, 프로피알데히드, 부틸알데히드, 벤조알데히드 등과 같은 다른 알데히드류가 2배 정도 공존해도 방해받지 않으며 특히, 포름알데히드 2 µg/mL에 대해서 2 만배 가량의 SO₃²⁻가 공존해도 영향을 받지 않으며 NO₂는 200배, S₂와 NH₃는 500배의 양이 공존해도 방해받지 않는 특징을 가지고 있기 때문에 이러한 가스가 공존할 가능성이 있는 일반 대기나 특정한 실내공간의 포름알데히드의 정량에 적합한 방법으로 알려져 있다.

본 연구에서는 포름알데히드의 측정방법 중 발색법인 AHMT법을 응용한 패시브 샘플러를 개발하는 일환으로 chamber system을 제작하여 포름알데히드 패시브 샘플러의 시료채취범위, sampling rate, 그리고 온·습도 및 기류의 영향을 평가하고자 하였다. 또한, 포름알데히드 패시브 샘플러를 활용하여 국내 4개 도시의 초등학교 및 보육시설의 실내·외 포름알데히드 농도를 측정하였다.

2. 연구 방법

본 연구에서는 포름알데히드 패시브 샘플러의 개발을 위한 기초평가의 일환으로 챔버 시스템을 제작하였으며, 그림 1에 나타내었다. 챔버 시스템은 포름알데히드 가스를 발생시키는 가스 발생부, 원통형 챔버 (0.02m³)를 통해 발생된 가스를 균일하게 혼합하는 혼합부, 혼합된 가스의 농도를 측정하는 시료 측정부로 구성되어 있다.

챔버 시스템은 질소가스 (N₂, 99.99%)를 flow gas로 선정하여 기타 물질의 영향을 최소화하고자 하였으며, 유량계 (Dwyer, RMA-11-SSV)를 챔버 전후에 설치하여 유량을 일정하게 유지하였다. 또한, 온도는 flow gas line에 heating tape를 설치하여 조절하였고, 습도는 가습용 임핀저를 챔버 앞부분에 설치하여 조절하였으며, 챔버 내에 팬을 설치하여 가스의 완전 혼합을 유도함과

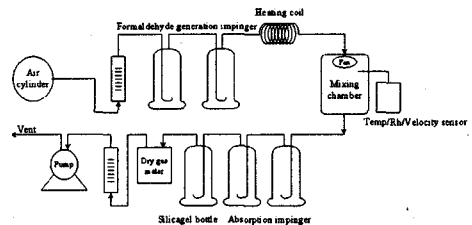


Fig. 1. Schematic diagram of chamber system.

동시에 기류속도를 제어하였다. 챔버 내의 온·습도 및 기류속도의 측정은 probe 형태의 열선풍속계(TSI, velocical plus model 8386)를 이용하였다. 챔버 뒷부분에는 AHMT법의 흡수액인 0.5%(v/v) 붕산용액을 채운 2개의 임핀저를 직렬로 설치하여 챔버 내의 포름알데히드 가스의 농도를 측정하였다. 시료채취가 끝난 후 샘플러에서 여지를 꺼내 유리병에 넣고 초순수를 2 mL을 넣어 여지에 흡수된 포름알데히드를 20분 동안 추출하며, 5 N NaOH 용액 2 mL 및 AHMT 용액 2 mL를 넣고 수 회 가볍게 흔들어 섞은 후 실온에서 20분간 방치한다. KIO₄ 용액 2 mL를 넣고 기포의 발생이 멈출 때까지 2-5분간 흔들어 섞은 후, 550 nm 부분의 극대파장에서 흡광도를 측정하고 검량선을 이용하여 시료의 포름알데히드 농도를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

Chamber system을 이용하여 포름알데히드 가스의 농도를 저농도부터 350 ppb가 넘는 고농도 수준까지 재현하였으며, 그림 2에 AHMT법으로 측정된 포름알데히드의 농도와 HCHO passive sampler의 비색값을 회귀직선으로 나타내었다. HCHO passive sampler의 환산계수는 약 3.28로 평가되었으며, 이는 전체 회귀식의 약 98.5%를 설명하고 있어 우수한 선형성을 확인하였다. 또한, HCHO passive sampler의 정확도는 AHMT법을 기준으로 상대오차(%Re)가 약 17.0%로 양호하게 평가되었다.

그림 3에는 시료채취를 수행한 패시브 샘플러와 시료채취를 하지 않은 공시료의 안정성을 나타내었다. 시료채취는 20개의 패시브 샘플러를 동시에 설치하여 24시간 후 모두 수거하였다. 시료채취를 수행한 20개의 패시브 샘플러 중에서 5개는 즉시 분석하였고, 시료채취일로부터 2일, 7일, 22일째 되는 날에 각각 5개의 패시브 샘플러를 분석하였으며, 시료채취를 하지 않은 공시료도 같은 시간에 각각 5개의 패시브 샘플러를 분석하여 시료 및 공시료의 안정성과 패시브 샘플러간의 재현성을 평가하였다. 시료채취 후 즉시 분석한 시료의 평균 농도는 51.1 ppb로 측정되었으며, 시료의 안정도는 2일 후 0.96배, 7일 후 0.79배, 22일 후 0.75배로 감소하는 경향으로 나타났다. 공시료의 안정도는 2일 후 1.06배, 7일 후 1.03배로 양호한 수준의 안정성을 확인한 반면, 22일 후의 공시료의 안정도는 0.63배로 감소하여 7일 이내에 시료 채취와 분석이 끝나야 안정성을 유지할 수 있는 것으로 판단되었다.

2005년 6월~7월에 걸쳐 전국 4개 도시(서울, 대전, 대구, 포항)의 32개 초등학교와 12개 보육시설 실내·외의 포름알데히드를 측정하였으며, 그림 4에는 초등학교 및 보육시설의 실내·외 포름알데히드 농도분포를 나타내었다. 초등학교의 경우 실내 및 실외의 포름알데히드 평균농도가 각각 41.0±14.9 ppb(mean±S.D), 9.6±8.7 ppb로 측정되었으며, 보육시설의 실내 및 실외의 포름알데히드 평균농도는 각각 28.0±10.4 ppb, 8.8±6.3 ppb로 나타나 전반적으로 두 시설 모두 국내 실내공기질 유지기준(100 ppb)을 만족하는 수준으로 평가되었다. 그림 5는 건축연수에 따른 실내 포름알데히드 농도분포를 나타낸 것으로, 건축연수가 증가할수록 실내의 포름알데히드 농도는 지속적으로 감소하는 경향을 보이고 있다.

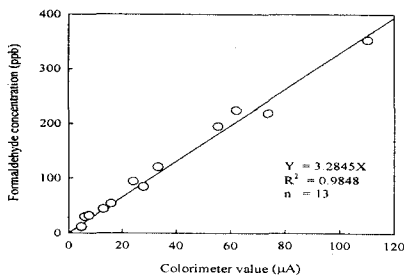


Fig. 2. Relationship between active sampling and passive sampling by AHMT method.

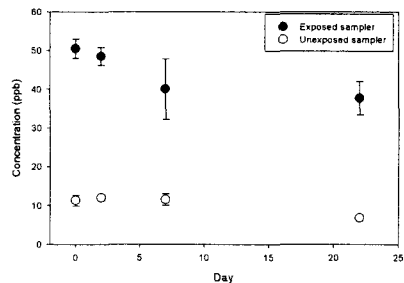


Fig. 3. Stability of the exposed and unexposed passive sampler with the storage period.

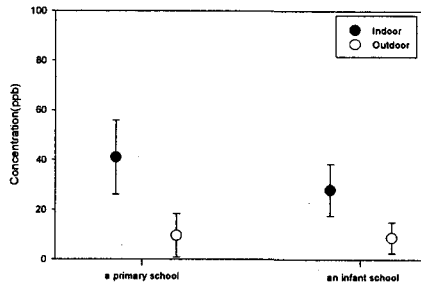


Fig. 4 The level of HCHO concentration of elementary school and pre-school between indoor and outdoor.

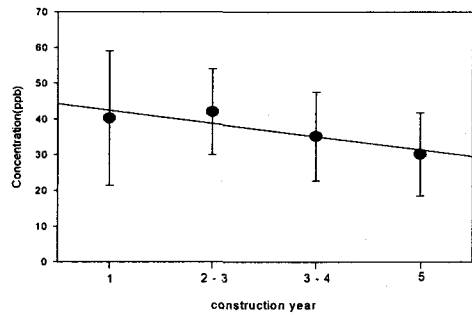


Fig. 5 The trend of HCHO concentration with the construction year.