

논문

SIJAQ 2021 캠페인 기간 중 2차 HCHO 농도 및 오존생성 영향 - LC/QTOF를 이용한 HCHO-2,4-DNPH 분석

Effect of Secondary HCHO and Ozone Formation during SIJAQ 2021 Campaign - Analysis of HCHO-2,4-DNPH Using LC/QTOF

최서영, 오세호, 김민성, 송명기, 유근혜, 장임석¹⁾, 신선아¹⁾, 배민석*

국립목포대학교 환경공학과, ¹⁾국립환경과학원 기후대기연구부 환경위성센터

Seoyeong Choe, Sea-Ho Oh, Minsung Kim, Myoung-Ki Song, Geun-Hye Yu,
Lim-Seok Chang¹⁾, Sun-A Shin¹⁾, Min-Suk Bae*

Department of Environmental Engineering, Mokpo National University, Muan, Republic of Korea

¹⁾Environmental Satellite Center, Climate and Air Quality Research Department,

National Institute of Environmental Research, Incheon, Republic of Korea

접수일 2022년 5월 15일

수정일 2022년 6월 9일

채택일 2022년 6월 13일

Received 15 May 2022

Revised 9 June 2022

Accepted 13 June 2022

*Corresponding author

Tel: +82-(0)61-450-2485

E-mail: minsbae@mnu.ac.kr

Abstract Scientific analyses were carried out to determine the effect of ozone formation based on volatile organic compounds (VOCs) at the central area of Seoul from October 17 to November 11 in 2021 during Satellite Integrated Joint monitoring of Air Quality (SIJAQ 2021) campaign. VOCs including formaldehyde (HCHO) can be emitted by biogenic, primary emission, and secondary formation in urban areas. In this study, HCHO were collected using a 4-hr integrated sequence sampler equipped absorption tubes including 2,4-dinitrophenylhydrazine (DNPH). Liquid Chromatography/Quadruple Time Of Flight (LC/QTOF) was utilized to determine the quantitative analysis of HCHO. As a result, overall average of HCHO is presented as 7.4 ppb, which is about 2.4 times higher than toluene concentrations. Strong diurnal pattern as in day-time maximum indicates that secondary HCHO is dominant. A quarter of measured ozone could be originated from HCHO from ozone formation potential model. The current result can be applied to reduction strategies for ozone and verification of satellite HCHO monitoring.

Key words: GMAP, SOA, VOC, Ozone

1. 배경

휘발성 유기 화합물 (volatile organic compounds, VOCs)은 분자구조에 따라 알칸 (alkanes), 알켄 (alkenes), 방향족 (aromatic hydrocarbon), 할로겐족 (halogenated hydrocarbon), 알콜 (alcohols), 알데히드 (aldehydes), 케톤류 (ketones)로 나눌 수 있다 (Zhu *et al.*, 2020b). VOCs는 대기 중 농도만으로 인체위해성과 관련성이 있으며 오존 (O₃) 생성 및 2차 분진 (secondary aerosol)의 전구물질로 작용한다 (Li *et al.*, 2021; Li *et al.*, 2020). 특히 VOCs 성분 중 폼알데하이드

(HCHO)는 인체 안구, 피부, 및 호흡기에 악영향을 주는 것은 물론, 고농도 노출 시 발암성을 일으킨다 (Agathokleous *et al.*, 2021; Liu *et al.*, 2018; Zhu *et al.*, 2017). 또한, 거의 모든 VOCs의 대기 중 산화 과정의 중간산물 (intermediate product)로 VOCs 농도를 산출하는 데 척도로 사용되며 (Chan *et al.*, 2019), O₃ 생성에 직접적인 영향을 준다 (Ling *et al.*, 2017).

HCHO 원인은 산업활동에 의한 인위적 배출, 자연 발생, 식생연소 등으로 분류된다 (Wang *et al.*, 2017). 대기 중 VOCs이 반응성을 고려하면 1차 배출, 2차 중간산물 및 자연발생에 의한 배경농도로 분류할 수 있

다. 인위적 배출은 교통, 발전, 산업 등 전반적으로 인간활동에 의해 발생한다(Luecken *et al.*, 2018). 하지만, 대기 중 전구물질에 의해 발생하는 2차 HCHO의 농도가 1차 배출보다 상대적으로 높은 농도로 대기 중에 존재하는 것으로 알려져 있다. 선행 연구에 의하면 자연발생을 포함한 1차 및 2차 HCHO는 총 HCHO 중 각각 20~30%, 30~50%를 차지하여 2차 HCHO의 농도가 상대적으로 높다고 보고하였다(Zhang *et al.*, 2013). 중국 광저우에서 측정한 연구 결과에 따르면 HCHO의 절반 이상이 2차 HCHO이며 이를 줄이기 위해서는 관련된 전구 성분인 VOC를 억제해야 한다(Ling *et al.*, 2017). 이와 더불어, 식생에 의한 VOCs (Biogenic VOCs, BVOCs)는 배경농도를 결정하는 중요 원인이다. 특히, BVOCs 중 isoprene이 산화되어 HCHO 농도를 가중시키며 고농도 HCHO는 주변 농작물에 영향을 주는 것으로 알려져 있다(Millet *et al.*, 2008).

선행 연구에 따르면, 브라질 상파울로 농도는 3.9 ppb로 측정되었고, 유럽 스페인 및 스웨덴 도시지역에서 약 1~5 ppb 사이로 분석되었다(Nogueria *et al.*, 2017; Gallego *et al.*, 2016; Sakai *et al.*, 2004). 또한, 그리스 아테네 지역에서의 농도는 12.9 ppb로 상대적으로 높게 분석되었고, 이탈리아 밀라노에서는 최소 1.5 ppb, 최대 13 ppb의 농도로 분석되어 대기 중 농도는 다른 VOCs 성분들과 비교할 때 고농도로 존재한다(Hak *et al.*, 2005; Bakeas *et al.*, 2003). 하지만, 국내 대기 중 HCHO 농도 측정에 대한 연구는 매우 미비하며, 보고된 사례가 거의 없다. 이에, 본 연구에서는 2021년도 SIJAQ 캠페인 (Satellite Integrated Joint monitoring of Air Quality 2021, SIJAQ 2021) 기간 중,

서울시 송파구에 위치한 올림픽공원에서 HCHO 흡착튜브를 사용하여 4시간 간격으로 준실시간 포집하여 Liquid Chromatography/Quadruple Time Of Flight (LC/QTOF)를 이용하여 HCHO를 정량 분석하였다. 이와 더불어 Gas Chromatography/Mass Spectrometer (GC/MS)로부터 분석된 toluene 및 실시간 측정된 O₃ 농도로부터 HCHO 1차 배출, 2차 생성, 식생 배출 농도를 분석하고, HCHO의 O₃ 생성 기여량을 분석하였다. 본 연구는 일차적으로 대기 중 HCHO의 농도 특성을 제공하며, VOCs에 의한 서울시 O₃ 감축대책에 적용할 수 있다.

2. 방 법

2.1 측정 장소 및 기간

본 연구에서는 서울특별시 송파구에 위치한 올림픽공원 내 위치한 역사편찬원 주차장에 측정소를 설치하여, 2021년 10월 17일부터 11월 26일까지 시료를 포집 분석하였다(그림 1). 주변 교통량이 많지만 측정소가 공원 내 위치하여 차량 배출로부터 직접적인 영향은 적어 대기 성분의 1차, 2차 산물이 혼재할 것으로 판단한다. 본 측정소는 2016년 KORea-US Air Quality (KORUS-AQ) 측정 장소와 같은 지점에서 진행하였다. 선행 연구 결과, 장거리 식생연소에 따른 유기성분 및 중국발 미세먼지 유입 등을 나타냈다(Song *et al.*, 2022). 또한 KORUS-AQ 캠페인은 측정 방법론, 화학적 모델, 물리적, 광학 및 화학적 특성 등 다양한 측면에서의 연구 결과를 발표하였다(Crawford *et al.*, 2021; Park *et al.*, 2021; Choi *et al.*, 2019; Halliday *et al.*, 2019; Kim *et al.*, 2018b).

Table 1. Results of HCHO concentrations (ppb) in previous studies.

Country	Region	HCHO (ppb)	Reference
Brazil	São Paulo (Urban)	3.9	Nogueria <i>et al.</i> , 2017
Italy	Milano (Urban)	1.5~13	Hak <i>et al.</i> , 2005
Spain	Barcelona (Urban)	3.1~4.1	Gallego <i>et al.</i> , 2016
Sweden	Uppsala (Urban)	1.1	Sakai <i>et al.</i> , 2004
Greece	Athens (Urban)	12.9	Bakeas <i>et al.</i> , 2003

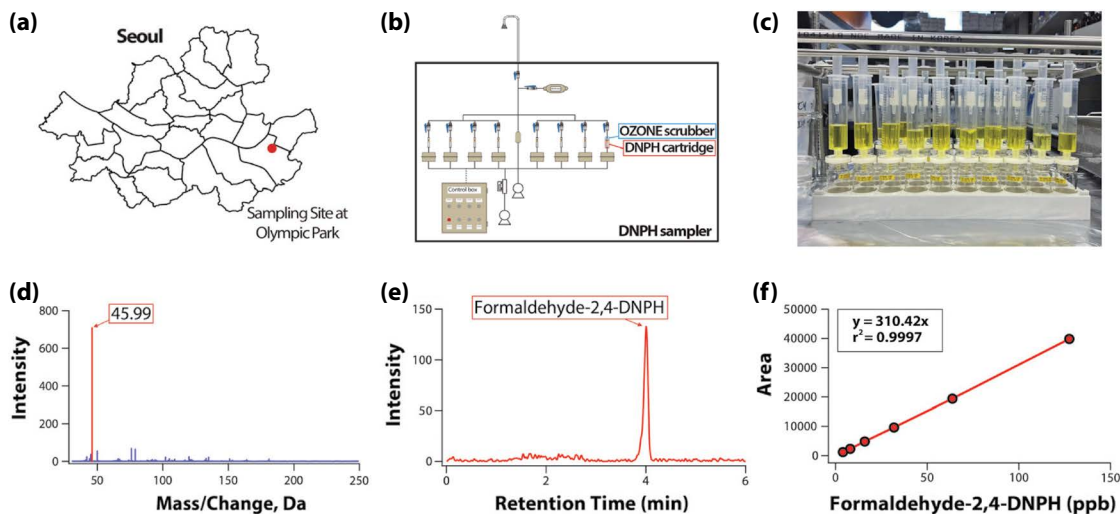


Fig. 1. (a) Sampling location in the Olympic Park, (b) Sequence DNP sampler, (c) Acetonitrile Extracts from DNP, (d) 2nd m/z (45.99 m/z) of HCHO-2,4-DNPH, (e) chromatography for 2nd m/z (45.99 m/z), and (f) calibration curve of HCHO-2,4-DNPH using LC/QTOF.

2.2 포집 방법 및 분석

2.2.1 DNP - LC/QTOF를 이용한 HCHO 분석

본 연구에서는 HCHO를 정량 분석하고자, 2,4-dinitrophenylhydrazine (DNPH) 흡착튜브를 이용해서 HCHO를 준실시간 자동 흡착하였다 (Williams *et al.*, 2019). 간략히, 모든 시료는 4시간 간격으로 하루 6개 시료를 자체 제작한 자동시료 포집기를 이용하여 대기 중 HCHO를 HCHO-2,4-DNPH 유도체를 형성 및 흡착하였다. 자동포집기는 유량 200 mlpm하에 O₃ 스크리버(O₃ scrubber)로 대기 중 O₃을 제거 후 포집하였다. 유량은 공기질량유량계(mass flow controller)에 의해 일정 유지되었고, 측정 기간 동안 건공기 유량측정기(Dry Gas Test Meter, Bios Defender 510, MesaLabs, USA)에 의해 재확인하였다. 프로그램된 시간조절기를 통해 전자식 개폐기가 매 4시간마다 자동 개폐되었으며 연속으로 시료를 포집하였다. 흡착이 완료된 시료는 이중의 밀봉팩으로 밀봉 후 추출 전까지 4°C에서 냉장 보관하였다. 추출은 그림 1과 같이 Acetonitrile (ACN) 12 mL를 DNP 카트리지에 천천히 흘려 주어 용출시킨 후, 40배 희석하여 LC-QTOF에 의해 분석하였다.

Table 2. Instrumental Conditions of LC/QTOF for HCHO analysis.

LC system	Agilent 1290 Infinity 2
Detector	SCIEX X500R QTOF
Column	ZORBAX 300 SB-C18 RRHD 2.1 × 100 mm 1.8 micron
Mobile phase	A: water with 0.2% formic acid, B: Acetonitrile 0~2 min: 7 : 3(A : B) 3.5~4.5 min: 3 : 7 (A : B) 7~10 min: 7 : 3 (A : B)
Flow rate	0.3 mL/min
Injection volume	5 µL

HCHO-2,4-DNPH 유도체를 분석하기 위해서 분리 컬럼(ZORBAX 300 SB-C18 RRHD 2.1 × 100 mm 1.8 micron)을 이용하였으며, 표 2에 나타난 조건을 통해서 성분의 용출을 조절하였다 (Nogueira *et al.*, 2017; Santana *et al.*, 2017). 질량분석기로 주입된 HCHO-2,4-DNPH 유도체는 이온화기(electrospray ionization, ESI)를 통해 이온화되어 1차 이온화 질량(209.0 m/z)으로 선별된다. 이후 Collision energy (CE)에 의해서 DNP-HCHO 결합체의 2차 질량 파편(45.99, 76.0

m/z)을 생성하고 TOF를 통해 검출된다. 정량을 위한 질량으로 45.99 m/z를 선택하여 최종분석하였다(Bes-saire *et al.*, 2018). 분석 결과의 신뢰성을 위해, 전체 분석 시료의 최소 10%의 재차분석 및 15%의 표준시료를 분석하여, 5% 이내의 정확, 정밀도를 유지하였다.

2.2.2 GC/MS - TD를 이용한 toluene 분석

Toluene을 분석하기 위해 Gas Chromatography/Mass Spectrometry-Thermal Desorption (GC/MS-TD)를 사용하였다. 본 연구에서 사용된 GC/MS-TD에 대한 분석 조건은 선행 연구에 자세히 나타냈다(Song *et al.*, 2021). 간략히 설명하면 본 연구에서는 할로겐 및 방향족 VOC 30여 성분 중 toluene 자료만을 활용하였다. VOCs 포집을 위해 고체 흡착관에 약 50 mL/min 유량하에 HCHO와는 별도의 자동시료 포집기를 이용하여 4시간 간격으로 포집했다. 저온탈착시스템(TD, Thermal Desorption, Unity2, Markes International, Ltd, UK)과 기체크로마토그래피-질량분석기(GC/MS, Gas Chromatography/Mass Spectrometry, GC 8890B, MS 5977B, Agilent Technologies, USA)를 연결하여 toluene을 분석하였다. 분석 전 내부표준물질 Chlorobenzene-d5를 주입하여 내부표준법을 사용하였다. 기기에 시료가 포집된 고체흡착관을 장착시키고 320°C에서 이동상 가스(Carrier gas) 헬륨을 사용하여 약 50 mL/min 유량으로 8분 동안 시료를 1차 열탈착시킨 후 저온 흡착관(Cold Trap)에서 -10°C로 1분간 시료를 저온농축 및 재흡착을 유도하고 다시 320°C에서 15분간 2차 열탈착하여 GC에서 분석하였다. 컬럼은 길이 60 m, 안지름 0.25 mm를 사용하였으며, Quadruple MS를 통해 최종적으로 정성, 정량하였다. 분석 도중 처음에 주입된 같은 농도의 표준시료를 분석하여, 감도저하 등을 확인하여, 분석최저한계 등의 정상 민감도 분석을 확인하였으며, 최종적으로 5% 이내의 정확, 정밀도를 유지하였다.

2.2.3 실시간 O₃ 및 NO₂ 측정

O₃은 비분산 정필터형 적외선 가스 분석계를 적용한 선택성 검출기(Ozone Analyzer 49iQ, Thermo

Fisher Scientific, USA)를 이용하여 실시간 분석하였다. 간략히, O₃ 분자가 254 nm의 파장에서 자외선 흡수강도에 의해 정량 분석되었다(Utami *et al.*, 2021). NO₂를 분석하기 위해서 화학발광법(chemiluminescent reaction, 42iQ, Thermo Fisher Scientific, USA)을 사용하였다. 간략히, NO₂를 Mo 촉매를 이용하여 NO로 변환시킨 후 측정 NO 농도를 제외하여 NO₂를 분석하였다. 측정 전 표준가스를 이용하여 one point 교정 후, 측정 모드하에 교정 농도 외 다른 농도를 정량 주입하여, 목적 농도의 5% 이내 정확, 정밀도를 확인하였다.

2.2.4 다중선형회귀분석(Multiple Linear Regression Analysis)

1차 HCHO와 2차 HCHO를 분리하기 위해서 다중선형회귀분석(식 1)을 이용하였다.

$$[HCHO] = a_0 + a_1[Tol] + a_2[Ox] \quad (1)$$

여기서, [HCHO], [Tol]은 본 연구에서 분석된 HCHO, toluene 농도(ppb)를 나타내며, [Ox]는 O₃ 및 NO₂ 합(O₃ + NO₂)의 농도(ppb)이다. Toluene은 1차 배출의 지시성분으로, Ox는 2차 생성의 지시성분으로 사용되었다. a₀, a₁, a₂는 각각 계산된 다중선형회귀 계수를 의미하며, a₀은 HCHO의 통계 잔차(residue), a₁은 HCHO 1차 배출계수, a₂는 2차 생성 계수를 나타낸다. 선행 연구를 살펴보면 2차 생성의 지시자로 O₃, glyoxal, Ox를 사용하였다(Xue *et al.*, 2022; Lui *et al.*, 2017; Garcia *et al.*, 2006). 이 중, Ox는 주간 시간대 HCHO와 높은 상관성을 보여 2차 반응 지시성분으로 활용되었으며(Zeng *et al.*, 2019; Hong *et al.*, 2018; Lin *et al.*, 2012) 본 연구에서도 Ox를 활용하여 다중선형회귀분석을 수행하였다.

2.2.5 오존생성 잠재력

HCHO에 의한 O₃ 기여율을 추정하기 위해서 O₃ 생성 잠재력(ozone formation potential, OFP)을 계산하였다(Zou *et al.*, 2021; Dantas *et al.*, 2020; Zhu *et al.*, 2020a). OFP를 계산하기 위한 증분 반응률(Incre-

mental Reactivity, IR)은 NO_x 조건에 따라 maximum O₃ reactivity (MOR), maximum incremental reactivity (MIR), equal benefit incremental reactivity (EBIR)로 구분된다(Zhang *et al.*, 2021; Dantas *et al.*, 2020; Carter, 1994). 이번 연구에서는 저 NO_x 상황을 모사하기 위한 EBIR를 차용하였다.

$$OFP(ppb) = IR \times [HCHO] \times \frac{M_{HCHO}}{M_{O_3}} \quad (2)$$

본 연구에서는 식 2의 IR은 과거 연구들에서 제시된 값의 평균값인 1.12 g O₃/g HCHO를 사용하였다(Zhang *et al.*, 2021; Carter, 2010). [HCHO]는 본 연구에서 분석된 HCHO의 농도, M_{HCHO}와 M_{O₃}는 HCHO와 O₃의 물질량을 의미한다(Zhu *et al.*, 2020a).

3. 결 과

본 연구는 (1) 서울시 대기 중 HCHO의 농도 분석, (2) HCHO의 발생원인 및 (3) O₃ 생성의 기여량을 분석하고자 KORUS-AQ 동측정지점에서 약 40일간 4시간 간격으로 HCHO, NO₂, O₃ 그리고 toluene을 준실

시간 분석하였다. 그 결과, HCHO는 평균(±표준편차) 7.4±3.3 ppb로 나타났으며, NO₂, O₃, toluene은 각각 25.4±11.0, 21.3±14.5, 3.0±1.9 ppb로 분석되었다(표 3). HCHO는 O₃ 농도의 약 35%, toluene의 약 2.4배 높게 나타났다. 주변 차량배출을 제외한 고정 배출원이 없음에도 불구하고, toluene의 농도가 다소 높게 분석되어 향후 toluene 발생 원인에 대한 연구가 필요하다. 선행 연구를 살펴보면, 경기도 지역에서의 toluene의 농도는 도로변에서 3.74 ppb, 주거지역에서 3.93 ppb, 산단지역에서 10.61 ppb로 분석되었으며, 포항 지역 toluene 농도는 0.9~16.7 ppb로 분석되었다(Kim *et al.*, 2018a; Kim *et al.*, 2018c). 대구 산단지역에서의 평균 toluene 농도는 10.00 ppb로 분석되었다

Table 3. Statistical results of HCHO, O₃, NO₂, and toluene concentrations (ppb) during the SIJAQ campaign.

Compounds (ppb)	Average	Standard deviation	Minimum	Maximum
HCHO	7.36	3.27	1.59	19.49
NO ₂	25.41	11.00	4.14	52.51
O ₃	21.28	14.45	4.45	66.35
toluene	3.02	1.92	0.09	10.81

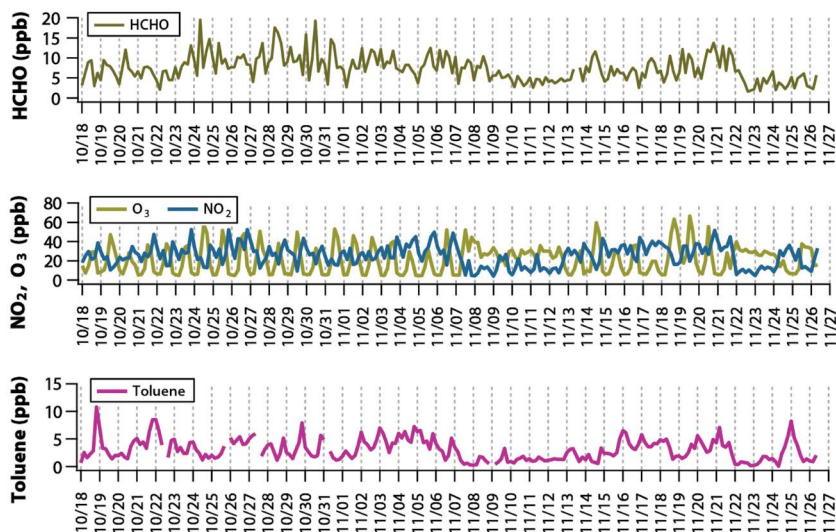


Fig. 2. Time series of HCHO, O₃, NO₂ and toluene concentrations (ppb) during the SIJAQ 2021 campaign.

(Kim *et al.*, 2014).

HCHO의 경우, 그리스 아테네 농도보다는 낮게 분석되었지만 (Bakeas *et al.*, 2003), 다른 주 도시에 비해서 높은 농도를 나타냈다. 이는, 1차 배출과 더불어 2차 생성이 가중되었을 것으로 판단한다. 그림 2는 측정 기간 전체의 HCHO, NO₂, O₃, toluene의 시계열을 나타낸 것이다. 그림에서 나타내듯이 11월 10일~13일 사이 강우 기간을 제외하고, 주간이 야간시간대에 비해 상대적으로 고농도를 보였다. 이는 O₃의 주간 고농도 시간대와 일치하며, 2차 생성의 영향이 클 것으로 판단된다. 즉, 차량 등에서 발생한 NO 및 VOCs가 주간 질소순환 및 광화학반응과 함께 O₃ 및 HCHO를 최종 생성하는 것으로 판단된다. 이와는 반대로 toluene의 경우, 야간에 고농도를 나타냈다. Toluene은 차량 등에서 배출되는 1차 성분으로 야간에 배출된 toluene이 대기 안정 등의 기상 상태와 더불어 고농도를 나타낸 것으로 보여진다. 이를 좀 더 자세히 분석하고자, 그림 3에 시간별 일중 평균농도를 나타냈다.

HCHO의 시간별 일중 농도를 살펴보면, 낮 12~16시에 8.74 ppb로 일중 최댓값을 나타냈으며, 오전 4~8시에 5.76 ppb로 최솟값을 나타냈다. 이는 O₃의 최대 및 최소 시간대와 일치한다. 하지만 주야간 농도의 상대변이를 살펴보면, HCHO 농도가 O₃에 비해 상대적으로 작은 범위에서 일중 농도 변이를 나타냈다. 배경

농도를 제외하고 O₃의 경우 2차 생성이 대부분을 차지하지만 HCHO는 식생 등에서 배출된 배경농도와 더불어 1차 배출 농도가 혼재되어 있으므로 상대 농도 변이가 O₃에 비해 적다. NO₂의 일중 농도 변이를 살펴보면, 저녁 20~24시에 최대 32 ppb를 나타냈으며, 야간 고농도를 유지하다가 다시 오전 출퇴근 시간대인 8~12시에 높은 농도를 나타냈고, 주간 12~16시에 최솟값 20 ppb를 나타내 주야간 최대, 최소 비율이 1.6배로 나타났다. 주간에는 O₃와 관련된 광화학 질소순환 반응, 야간에는 차량 배출 및 대기 안정도(혼합고)가 복합적으로 농도에 영향을 준 것으로 해석된다. Toluene의 경우, 야간(0~4시)에 3.7 ppb로 최댓값을 나타냈다. Toluene은 주간 광화학 산물이 없는 1차 배출 및 대기 안정도 상태가 야간 농도에 영향을 준 것으로 해석된다. 결과적으로 HCHO는 식생, 1, 2차 원인이 혼재되어 있지만 2차 산물이 상대적으로 크게 나타나며, 최종 2차 산물인 O₃ 농도에 영향을 줄 것으로 해석할 수 있다.

이를 좀 더 자세히 분석하고자, 그림 4에 HCHO로 정규화한 toluene/HCHO 및 O₃/HCHO 상관관계를 나타냈다. 즉, toluene/HCHO 비율이 1 이상인 경우 야간 1차 배출 HCHO 원인 및 O₃/HCHO 이 5 이상인 경우 주간 광화학반응에 의한 HCHO 원인으로 분류할 수 있다. 이를 바탕으로 1차 HCHO와 2차 HCHO

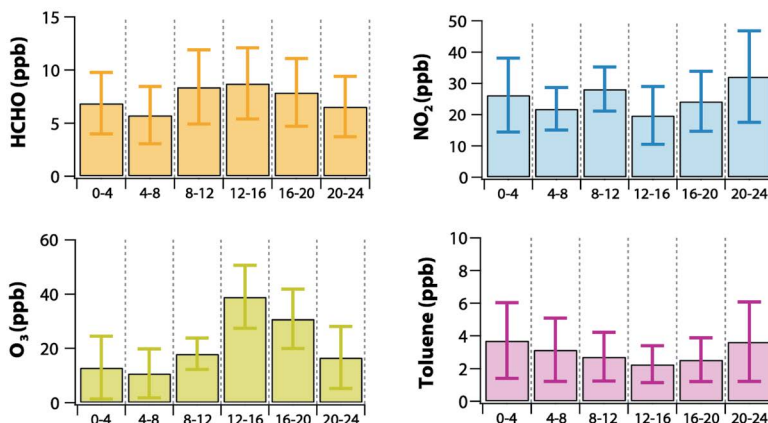


Fig. 3. Diurnal patterns of HCHO, O₃, NO₂ and toluene concentrations (ppb) during the SIAQ 2021 campaign (note; error bars indicate standard deviation).

를 분리하기 위해서 다중선형회귀분석 모델을 식 1을 이용하여 분석하였다. 본 연구에서 측정된 HCHO, toluene, O₃ 및 NO₂ 농도(ppb) 값을 이용하여 식 1을 계산하였다. 그 결과, a₁, a₂는 각각 0.16, 0.11로 산출되었고, 계산된 식생 및 비톨루엔 1차 배출, 1차, 2차 HCHO 농도는 각각 1.97, 0.46, 5.32 ppb로 산출되었다. 여기서 식생 및 비톨루엔 1차 배출 농도는 측정된 HCHO 값에서 모델 결과 1차, 2차 농도 합과의 차이로 계산되었다. 모델 결과 및 관측 결과의 상관관계 결정계수 (r²)는 0.95로 높게 나타났다. 2019년 중국 2차 HCHO 농도가 상대적으로 높은 비율을 나타내는 것을 볼 때, 동아시아의 HCHO의 배출 원인에 대한 연구가 요구된다(Xue *et al.*, 2022).

그림 5는 다중선형회귀분석 모델에 의한 식생, 1

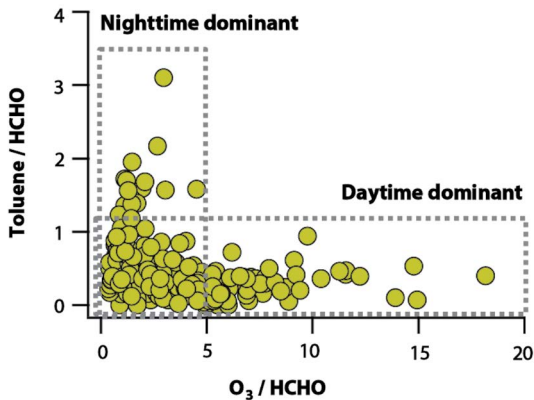


Fig. 4. Pairwise scatter plot between Toluene/HCHO and O₃/HCHO during the SIJAQ 2021 campaign.

차, 2차 HCHO의 시계열 농도를 나타낸 것이다. 식생 및 비톨루엔 1차 배출에 의한 HCHO 농도는 전체 HCHO 중 25%로 나타났다. 수도권에서 배출되는 VOCs 대부분이 toluene을 포함하고 있다고 가정하고, 측정소 위치가 공원 내임을 고려할 때, 식생 및 비톨루엔 1차 배출 농도는 대부분 식생 배출로 판단된다. 전체 HCHO 중 6%를 차지하는 1차 HCHO는 toluene 농도와 더불어 야간에 상대적으로 높게 나타났다. 총 HCHO 중 69%가 2차 HCHO로 높게 나타났으며, 특히 주간 12~16시 사이에 가장 높은 농도를 나타냈다. 선행 연구를 살펴보면, 서울시 성북구에 측정된 주간의 HCHO 농도가 야간보다 높은 값으로 나타났으며 (Hwang *et al.*, 2006) 중국 심천지역, 이집트 카이로에서 측정된 HCHO 주간 농도가 상대적으로 높게 나타났다(Hassan *et al.*, 2018; Wang *et al.*, 2017). 이는 2차 HCHO가 상대적으로 크게 작용한 것으로 판단된다.

마지막으로, HCHO에 의한 O₃의 생성 잠재력을 EBIR 조건에서 식 2에 의해 계산하였다. 그 결과 본 연구에서 관측된 O₃ 평균농도(21.3 ppb)의 24%에 해

Table 4. Results of HCHO Multiple Linear Regression Analysis during the SIJAQ 2021 campaign.

Compounds	Model coefficient	Average	Standard deviation
HCHO-Biogenic & NTPS ¹⁾ (ppb)	-	1.97	2.56
HCHO-Primary (ppb)	0.16 (a ₁)	0.46	0.30
HCHO-Secondary (ppb)	0.11 (a ₂)	5.32	1.37

¹⁾non toluene primary sources

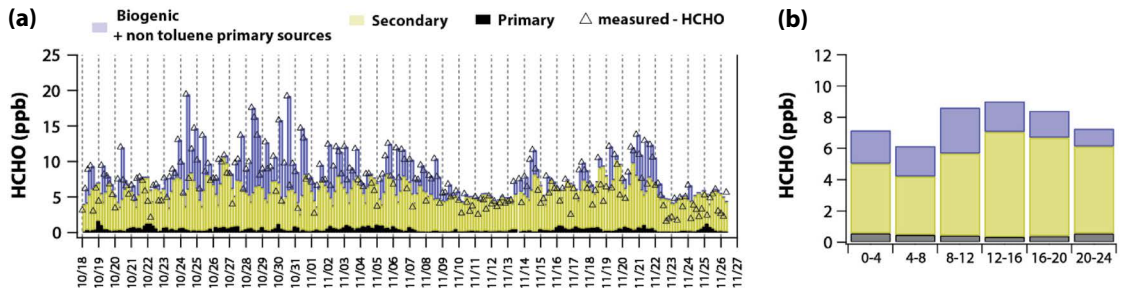


Fig. 5. (a) Time series and (b) diurnal patterns of HCHO from Multiple Linear Regression Analysis during the SIJAQ 2021 campaign.

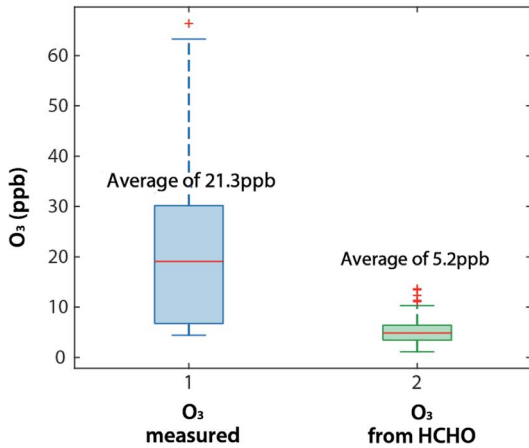


Fig. 6. Ozone formation potential (OFR) from HCHO during the SIJAQ 2021 campaign.

당하는 5.2 ppb가 HCHO에 의해 생성되는 것으로 나타났다. 2차 HCHO만을 고려할 때 3.9 ppb로 산출할 수 있다. 즉, 2차 HCHO의 전구물질 배출 원인을 분석한다면 O₃의 저감대책 수립에 기여할 수 있다. 물론 생성 잠재력 모델의 여러 조건에 따라 생성 잠재력 결과가 상이할 수 있으나, toluene 농도의 약 2배 이상의 높은 HCHO의 O₃ 생성량은 다른 VOCs 성분에 의한 생성량보다 높을 것으로 판단된다. 본 연구 결과는 국내 HCHO의 농도 분석에 따른 모델 입력자료로 활용될 수 있으며 특히 위성 측정 자료 검증 및 더 나아가 O₃ 저감대책 등을 세우는 데 기초자료로 활용될 수 있다.

4. 결 론

본 연구는 서울시 대기 중 HCHO의 농도 분석, HCHO의 발생원인 및 O₃ 생성의 기여량을 분석하고 자 서울특별시 송파구에 위치한 올림픽 공원 측정소에서 2021년 10월 17일부터 11월 26일까지 시료를 포집 분석하였다. 그 결과, HCHO의 평균농도는 7.4 ppb로 나타났으며, HCHO의 농도는 O₃ 농도의 약 35%, toluene보다 약 2.4배 높게 나타났다. HCHO의 시간

별 일중 농도를 살펴보면, 낮 12~16시에 8.74 ppb로 일중 최댓값을 나타냈으며, 오전 4~8시에 5.76 ppb로 최솟값을 나타냈다. 다중선형회귀분석 모델 결과, 총 HCHO 중 69%가 2차 HCHO로 높게 나타났으며, 특히 주간 12~16시 사이에 가장 높은 농도를 나타냈다. 본 연구에서 관측된 O₃ 평균농도의 24%가 HCHO에 의한 것으로 분석되었다. 본 연구 결과는 국내 정지궤 도위성(천리안 2B)의 HCHO 측정 자료 검증 및 O₃ 저감대책 등을 세우는 데 중요한 관측 자료로 활용될 수 있다.

감사의 글

본 연구는 환경부 재원으로 국립환경과학원의 지원(NIER-2021-04-02-085)을 받아 수행하였습니다. 본 연구는 한국연구재단(NRF-2020M3G1A1115000)의 지원으로 수행되었습니다.

References

- Agathokleous, E., Calabrese, E.J. (2021) Formaldehyde: Another hormesis-inducing chemical, *Environmental Research*, 199, 111395. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111395>
- Bakeas, E.B., Argyris, D.I., Siskos, P.A. (2003) Carbonyl compounds in the urban environment of Athens, Greece, *Chemosphere*, 52(5), 805-813. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00257-1](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00257-1)
- Bessaire, T., Savoy, M.-C., Tarres, A., Mujahid, C., Goldmann, T., Perrin, I., Mottier, P. (2018) Artefact formation of formaldehyde in milk powders: Impact of analytical conditions, *Food Control*, 93, 23-31. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2018.05.029>
- Carter, W.P.L. (1994) Development of Ozone Reactivity Scales for Volatile Organic Compounds, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 44, 881-899. <https://doi.org/10.1080/1073161X.1994.10467290>
- Carter, W.P.L. (2010) Development of the SAPRC-07 chemical mechanism, *Atmospheric Environment*, 44, 5324-5335. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.01.026>

- Chan, K.L., Wang, Z.R., Ding, A.J., Heue, K.P., Shen, Y.C., Wang, J., Zhang, F., Shi, Y.N., Hao, N., Wenig, M. (2019) MAX-DOAS measurements of tropospheric NO₂ and HCHO in Nanjing and a comparison to ozone monitoring instrument observations, *Atmospheric Chemistry Physics*, 19, 10051-10071. <https://doi.org/10.5194/acp-19-10051-2019>
- Choi, J., Park, R.J., Lee, H.-M., Lee, S., Jo, D.S., Jeong, J.I., Henze, D.K., Woo, J.-H., Ban, S.-J., Lee, M.-D., Lim, C.-S., Park, M.-K., Shin, H.J., Cho, S., Peterson, D., Song, C.-K. (2019) Impacts of local vs. trans-boundary emissions from different sectors on PM_{2.5} exposure in South Korea during the KORUS-AQ campaign, *Atmospheric Environment*, 203, 196-205.
- Crawford, J.H., Ahn, J.-Y., Al-Saadi, J., Chang, L., Emmons, L.K., Kim, J., Lee, G., Park, J.-H., Park, R.J., Woo, J.H., Song, C.-K., Hong, J.-H., Hong, Y.-D., Lefer, B.L., Lee, M., Lee, T., Kim, S., Min, K.-E., Yum, S.S., Shin, H.J., Kim, Y.-W., Choi, J.-S., Park, J.-S., Szykman, J.J., Long, R.W., Jordan, C.E., Simpson, I.J., Fried, A., Dibb, J.E., Cho, S., Kim, Y.P. (2021) The Korea - United States air quality (KORUS-AQ) field study, *Elementa*, 9(1), 00163.
- Dantas, G., Siciliano, B., da Silva, C.M., Arbilla, G. (2020) A reactivity analysis of volatile organic compounds in a Rio de Janeiro urban area impacted by vehicular and industrial emissions, *Atmospheric Pollution Research*, 11, 1018-1027. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2020.02.017>
- Gallego, E., Roca, F.J., Perales, J.F., Guardino, X., Gadea, E., Garrate, P. (2016) Impact of formaldehyde and VOCs from waste treatment plants upon the ambient air nearby an urban area (Spain), *Science of The Total Environment*, 568, 369-380. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.06.007>
- Garcia, A.R., Volkamer, R., Molina, L.T., Molina, M.J., Samuelson, J., Mellqvist, J., Galle, B., Herndon, S.C., Kolb, C.E. (2006) Separation of emitted and photochemical formaldehyde in Mexico City using a statistical analysis and a new pair of gas-phase tracers, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 4545-4557. <https://doi.org/10.5194/acp-6-4545-2006>
- Hak, C., Pundt, I., Trick, S., Kern, C., Platt, U., Dommen, J., Ordóñez, C., Prévôt, A.S.H., Junkermann, W., Astorga-Lloréns, C., Larsen, B.R., Mellqvist, J., Strandberg, A., Yu, Y., Galle, B., Kleffmann, J., Lörzer, J.C., Braathen, G.O., Volkamer, R. (2005) Intercomparison of four different in-situ techniques for ambient formaldehyde measurements in urban air, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5(11), 2881-2900. <https://doi.org/10.5194/acp-5-2881-2005>
- Halliday, H.S., DiGangi, J.P., Choi, Y., Diskin, G.S., Pusede, S.E., Rana, M., Nowak, J.B., Knote, C., Ren, X., He, H., Dickerson, R.R., Li, Z. (2019) Using short-term CO/CO₂ ratios to assess air mass differences over the Korean peninsula during KORUS-AQ. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 124(20), 10951-10972.
- Hassan, S.M., El-Abssawy, A.A., Khoder, M.I. (2018) Effect of Seasonal Variation on the Levels and Behaviours of Formaldehyde in the Atmosphere of a Suburban Area in Cairo, Egypt, *Asian Journal of Atmospheric Environment*, 12(4), 356-368. <https://doi.org/10.5572/ajae.2018.12.4.356>
- Hong, Q., Liu, C., Chan, K.L., Hu, Q., Xie, Z., Liu, H., Si, F., Liu, J. (2018) Ship-based MAX-DOAS measurements of tropospheric NO₂, SO₂, and HCHO distribution along the Yangtze River, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18, 5931-5951. <https://doi.org/10.5194/acp-18-5931-2018>
- Hwang, J.H., Lee, H.M., Lee, G.W., Han, J.S. (2006) Distributions of formaldehyde in Seoul in June, 2005, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 22(1), 63-71, (in Korean with English abstract).
- Kim, D., Song, I., Woo, J., Bae, Y., Lee, Y., Park, I., Han, H., Kim, Y., Kim, J. (2018a) Concentration distribution of toxic volatile organic hydrocarbons in Gyeonggi-do's atmosphere, *Journal of the Korean Society for Environmental Analysis*, 21(1), 11-23.
- Kim, E.-K., Song, H.-B., Park, M.-S., Lim, J.-K., Kwon, J.-D., Choi, S.-J., Park, S.-K., Han, G.-H. (2014) The Concentrations of Ambient VOCs at Industrial Complex Area in Dae-gu City, *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 36(7), 498-505. <https://doi.org/10.4491/KSEE.2014.36.7.498>
- Kim, H., Zhang, Q., Heo, J. (2018b) Influence of intense secondary aerosol formation and long-range transport on aerosol chemistry and properties in the Seoul Metropolitan Area during spring time: results from KORUS-AQ, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18(10), 7149-7168.
- Kim, M.J., Seo, Y.K., Cho, B.Y., Baek, S.O. (2018c) Characteristics of hazardous air pollutants in the steel industrial city, Pohang (II) - volatile organic compounds, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 34(2), 244-258, (in Korean with English abstract).
- Li, B., Ho, S.S.H., Li, X., Guo, L., Chen, A., Hu, L., Yang, Y., Chen, D., Lin, A., Fang, X. (2021) A comprehensive review on anthropogenic volatile organic compounds (VOCs) emission estimates in China: Comparison and outlook, *Environment International*, 156, 106710. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2021.106710>

- Li, X., Zhang, L., Yang, Z., Wang, P., Yan, Y., Ran, J. (2020) Adsorption materials for volatile organic compounds (VOCs) and the key factors for VOCs adsorption process: A review, *Separation and Purification Technology*, 235, 116213. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116213>
- Lin, Y.C., Schwab, J.J., Demerjian, K.L., Bae, M.-S., Chen, W.-N., Sun, Y., Zhang, Q., Hung, H.-M., Perry, J. (2012) Summertime formaldehyde observations in New York City: Ambient levels, sources and its contribution to HOx radicals, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 117, D08305. <https://doi.org/10.1029/2011JD016504>
- Ling, Z.H., Zhao, J., Fan, S.J., Wang, X.M. (2017) Sources of formaldehyde and their contributions to photochemical O₃ formation at an urban site in the Pearl River Delta, southern China, *Chemosphere*, 168, 1293-1301. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.11.140>
- Liu, R., Feng, T., Wang, S.S., Shi, C.Z., Guo, Y.L., Nan, J.L., Deng, Y., Zhou, B. (2018) OMI satellite observed formaldehyde column from 2006 to 2015 over Xishuangbanna, southwest China, and validation using ground based zenith-sky DOAS, *Science of The Total Environment*, 613-614, 168-175. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.210>
- Luecken, D.J., Napelenok, S.L., Strum, M., Scheffe, R., Phillips, S. (2018) Sensitivity of Ambient Atmospheric Formaldehyde and Ozone to Precursor Species and Source Types Across the United States, *Environmental Science and Technology*, 52(8), 4668-4675. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b05509>
- Lui, K.H., Ho, S.S.H., Louie, P.K.K., Chan, C.S., Lee, S.C., Hu, D., Chan, P.W., Lee, J.C.W., Ho, K.F. (2017) Seasonal behavior of carbonyls and source characterization of formaldehyde (HCHO) in ambient air, *Atmospheric Environment*, 152, 51-60. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.12.004>
- Millet, D.B., Jacob, D.J., Boersma, K.F., Fu, T.M., Kurosu, T.P., Chance, K., Heald, C.L., Guenther, A. (2008) Spatial distribution of isoprene emissions from North America derived from formaldehyde column measurements by the OMI satellite sensor, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 113(D2), D02307. <https://doi.org/10.1029/2007jd008950>
- Nogueira, T., Dominutti, P.A., Fornaro, A., Andrade, M.D. (2017) Seasonal Trends of Formaldehyde and Acetaldehyde in the Megacity of São Paulo, *Atmosphere*, 8(8), 144. <https://doi.org/10.3390/atmos8080144>
- Park, R.J., Oak, Y.J., Emmons, L.K., Kim, C.-H., Pfister, G.G., Carmichael, G.R., Saide, P.E., Cho, S.-Y., Kim, S., Woo, J.-H., Crawford, J.H., Gaubert, B., Lee, H.-J., Park, S.-Y., Jo, Y.-J., Gao, M., Tang, B., Stanier, C.O., Shin, S.S., Park, H.Y., Bae, C., Kim, E. (2021) Multi-model intercomparisons of air quality simulations for the KORUS-AQ campaign, *Elementa*, 9(1), 00139.
- Sakai, K., Norbäck, D., Mi, Y., Shibata, E., Kamijima, M., Yamada, T., Takeuchi, Y. (2004) A comparison of indoor air pollutants in Japan and Sweden: Formaldehyde, nitrogen dioxide, and chlorinated volatile organic compounds, *Environmental Research*, 94(1), 75-85. [https://doi.org/10.1016/S0013-9351\(03\)00140-3](https://doi.org/10.1016/S0013-9351(03)00140-3)
- Santana, F.O., Campos, V.P., Cruz, L.P.S., Luz, S.R. (2017) Formaldehyde and acetaldehyde in the atmosphere of Salvador-Ba, Brazil, using passive sampling, *Microchemical Journal*, 134, 78-86. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.04.032>
- Song, M., Kim, M., Oh, S.-H., Park, C., Kim, M., Kim, M., Lee, H., Choe, S., Bae, M.-S. (2021) Influences of Organic Volatile Compounds on the Secondary Organic Carbon of Fine Particulate Matter in the Fruit Tree Area, *Applied Sciences*, 11(17), 8193. <https://doi.org/10.3390/app11178193>
- Song, M., Park, J., Lim, Y., Oh, S.-H., Lee, J.Y., Lee, K.-H., Ro, C.-U., Bae, M.-S. (2022) Long-range transport impacts from biomass burning and secondary pollutant sources based on receptor models during KORUS-AQ campaign, *Atmospheric Environment*, 276, 119060. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2022.119060>
- Utami, A.I., Nasution, R.I., Asnia, M. (2021) Effect of ozone precursors on surface ozone variations in GAW Kototabang and Cibereum, *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 893(1), 012073. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/893/1/012073>
- Wang, C., Huang, X.-F., Han, Y., Zhu, B., He, L.-Y. (2017) Sources and Potential Photochemical Roles of Formaldehyde in an Urban Atmosphere in South China: Formaldehyde in an urban atmosphere, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 122(21), 11934-11947. <https://doi.org/10.1002/2017JD027266>
- Williams, J., Li, H., Ross, A.B., Hargreaves, S.P. (2019) Quantification of the influence of NO₂, NO and CO gases on the determination of formaldehyde and acetaldehyde using the DNPH method as applied to polluted environments, *Atmospheric Environment*, 218, 117019. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.117019>
- Xue, J., Zhao, T., Luo, Y., Miao, C., Su, P., Liu, F., Zhang, G., Qin, S., Song, Y., Bu, N., Xing, C. (2022) Identification of ozone sensitivity for NO₂ and secondary HCHO based on MAX-DOAS measurements in northeast China, *Envi-*

- ronment International, 160, 107048. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2021.107048>
- Zeng, P., Lyu, X., Guo, H., Cheng, H., Wang, Z., Liu, X., Zhang, W. (2019) Spatial variation of sources and photochemistry of formaldehyde in Wuhan, Central China, Atmospheric Environment, 214, 116826. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.116826>
- Zhang, H., Li, J., Ying, Q., Guven, B.B., Olaguer, E.P. (2013) Source apportionment of formaldehyde during TexAQ5 2006 using a source-oriented chemical transport model: SOURCE APPORTIONMENT OF HCHO, Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 118(3), 1525-1535. <https://doi.org/10.1002/jgrd.50197>
- Zhang, Y., Xue, L., Carter, W.P.L., Pei, C., Chen, T., Mu, J., Wang, Y., Zhang, Q., Wang, W. (2021) Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds in a Chinese megacity, Atmospheric Chemistry and Physics, 21, 11053-11068. <https://doi.org/10.5194/acp-21-11053-2021>
- Zhu, J., Wang, S., Wang, H., Jing, S., Lou, S., Saiz-Lopez, A., Zhou, B. (2020a) Observationally constrained modeling of atmospheric oxidation capacity and photochemical reactivity in Shanghai, China, Atmospheric Chemistry and Physics, 20, 1217-1232. <https://doi.org/10.5194/acp-20-1217-2020>
- Zhu, L., Jacob, D.J., Keutsch, F.N., Mickley, L.J., Scheffe, R., Strum, M., Abad, G.G., Chance, K., Yang, K., Rappengluck, B., Millet, D.B., Baasandorj, M., Jaegle, L., Shah, V. (2017) Formaldehyde (HCHO) As a Hazardous Air Pollutant: Mapping Surface Air Concentrations from Satellite and Inferring Cancer Risks in the United States, Environmental Science & Technology, 51, 5650-5657. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b01356>
- Zhu, L., Shen, D., Luo, K.H. (2020b) A critical review on VOCs adsorption by different porous materials: Species, mechanisms and modification methods, Journal of Hazardous Materials, 389, 122102. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122102>
- Zou, Y., Charlesworth, E., Wang, N., Flores, R.M., Liu, Q.Q., Li, F., Deng, T., Deng, X.J. (2021) Characterization and ozone formation potential (OFP) of non-methane hydrocarbons under the condition of chemical loss in Guangzhou, China, Atmospheric Environment, 262, 118630. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2021.118630>

Authors Information

최서영 (국립목포대학교 환경공학과 석사연구원)
(s184221@365.mokpo.ac.kr)

오세호 (국립목포대학교 환경공학과 박사연구원)
(d17418202@365.mokpo.ac.kr)

김민성 (국립목포대학교 환경공학과 석사연구원)
(s153702@365.mokpo.ac.kr)

송명기 (국립목포대학교 환경공학과 연구교수)
(msong@mnu.ac.kr)

유근혜 (국립목포대학교 환경공학과 연구교수)
(fanygh89@mnu.ac.kr)

장임석 (국립환경과학원 연구관) (lschang@korea.kr)

신선아 (국립환경과학원 연구관) (sunashin5@korea.kr)

배민석 (국립목포대학교 환경공학과 교수)
(minsbae@mnu.ac.kr)