

기술자료

PTR-ToF-MS와 광흡수 방식의 MIRA를 이용한 대기 중 포름알데히드 실시간 관측 및 비교

박승명¹ · 오병훈^{2,3} · 김창혁¹ · 신수현¹ · 김필호¹ · 이광열¹ · 박정민¹ · 황규철⁴ · 김종범⁴ · 박영재⁵ · 김정호^{5†}

¹국립환경과학원 기후대기연구부

²건국대학교 환경공학과

³(주)에이피엠엔지니어링

⁴충남연구원 서해안기후환경연구소

⁵열린공간

Real-Time Observation and Comparison of Atmospheric Formaldehyde Using PTR-ToF-MS and Mid-infrared Spectroscopy Based on Optical Absorption

Seung-Myung Park¹, Byeong-Hun Oh^{2,3}, Chang Hyeok Kim¹, Su-Hyun Shin¹, Pilho Kim¹, Kwangyul Lee¹, Jungmin Park¹, Kyuchel Hwang⁴, Jong Bum Kim⁴, Youngjae Park⁵, and Jeongho Kim^{5†}

¹Climate & Air Quality Research Department, National Institute of Environmental Research, Incheon, 22689, Korea

²Department of Environmental Engineering, Konkuk University, Seoul, 05027, Korea

³APM Engineering Co., LTD, Bucheon, 14502, Korea

⁴Seohaean Research Institute, ChungNam Institute, Hongseong, 32258, Korea

⁵Open Space Co., Seoul, 07511, Korea

Received December 29, 2024 / Revised January 16, 2025 / Accepted January 28, 2025

This study investigated the real-time formaldehyde (HCHO) concentrations in an urban area of Ansan, South Korea, during the summer of 2024, using Proton Transfer Reaction Time-of-Flight Mass Spectrometry (PTR-ToF-MS) and Mid-Infrared Spectrometer (MIRA). Average concentrations of HCHO were 4.8 ± 1.7 ppb for PTR-ToF-MS and 3.5 ± 0.7 ppb for MIRA with PTR-ToF-MS, exhibiting higher sensitivity to HCHO variations. Findings with both instruments showed similar temporal trends ($R^2=0.82$) with HCHO concentrations peaking during the daytime (PTR: 6.4 ppb, MIRA: 4.3 ppb) and declining at night (PTR: 2.1 ppb and MIRA: 1.7 ppb). The diurnal variations in HCHO concentration highlighted the active photochemical reaction that occur during the summer. This study provided fundamental insights into the characteristics of photochemical pollution in summer seasons through real-time observations of HCHO concentrations. The results from this study could contribute to urban air quality management through the development of long-term, continuous datasets and correlation analyses with other air pollutants in future research.

Key words: Formaldehyde (HCHO), Real-time analysis, PTR-ToF-MS, Mid-infrared Spectroscopy, Urban air quality monitoring

1. 서 론

포름알데히드(formaldehyde, HCHO)는 실내 및 대기환

경 모두에서 중요한 오염물질로 간주되며, 카보닐(carbonyl) 그룹에서 가장 분자량이 작은 알데하이드(aldehyde)이다. 대기환경에서는 주로 휘발성유기화합물(volatile organic

[†]To whom correspondence should be addressed.

Tel: +82-10-9251-8507, E-mail: jeonghoflux@naver.com

compounds, VOCs)의 산화로 인해 생성되는 2차 산물로 형성되며, 화학물질 제조, 연료 연소, 바이오매스 연소 등 다양한 1차 배출원에서도 배출된다.^{1,2)} 또한 식물에서 유래하는 이소프렌(isoprene)의 산화 과정에서 자연적으로 발생하기도 한다.^{3,4)} 실내 환경에서 HCHO는 건축 자재, 접착제 및 세척 제품 등에서 배출되며,⁵⁾ 일반적으로 실내 농도가 실외보다 높은 것으로 보고되고 있다.⁶⁾

선행 연구에 따르면 HCHO는 인간의 비인두암(nasopharyngeal cancer)을 유발할 수 있다는 명확한 연구결과가 입증되었다.⁷⁻¹¹⁾ 이에 따라 국제암연구소(international agency for research on cancer, IARC)에서는 1급 발암물질로 지정하였으며, 미국 환경보호청(U.S. environmental protection agency, U.S. EPA)과 유럽위원회(European commission, EC)도 HCHO를 인간 의심물질 발암물질(1B군)으로 지정하였다.¹²⁻¹⁴⁾ HCHO에 대한 기존 연구는 주로 고농도 노출로 인한 인체 건강 위험을 중심으로 이루어졌으나, 최근에는 저농도 노출에 의한 영향도 점차 부각되고 있다.¹⁵⁾ 저농도 수준에서 단기간 HCHO를 흡입하면 사고 능력이 저하되고, 순환계 및 호흡기 질환에 의한 사망 위험이 증가할 수 있다.¹⁶⁾ 또한, 저농도 수준에서도 장기간 노출시 암 발병 위험이 증가한다고 보고되었다.¹³⁾ 이러한 이유로 대기 중 저농도 수준에서 존재하는 HCHO 농도에 대한 연구가 매우 중요하지만, 국내에서는 대기 중 HCHO 농도 분포에 대한 연구가 여전히 부족한 실정이다.

대기 중 미량 존재하는 HCHO를 측정하기 위해 다양한 장비들이 개발되어 현장 측정에 활용되고 있다.¹⁷⁾ 화학적인 방식으로는 2,4-dinitrophenylhydrazine (DNPH) 카트리지를 사용하여 HCHO를 포집한 후 아세트니트릴 용액으로 추출하여 고성능 액체 크로마토그래피 (high performance liquid chromatography, HPLC)로 분석하는 방법이 주시험방법으로 활용되고 있다. 또한, 분광학 및 화학적이온화 방식으로는 푸리에 변환적외선분광법 (fourier transform - infrared spectroscopy, FT-IR), 차등광학흡수 분광법 (differential optical absorption spectroscopy, DOAS), 가변 다이오드 레이저 흡수 분광법 (tunable diode laser absorption spectroscopy, TDLAS), 양자전이 반응 질량분석법 (proton transfer reaction - mass spectrometry, PTR-MS) 등이 있다. 화학적 방식 중 DNPH 카트리지를 사용하여 HPLC로 분석하는 방법 (EPA TO-11A)은 현재 U.S. EPA에서 표준으로 채택하여 측정하고 있지만, 오존 (ozone, O₃), 이산화질소 (nitrogen dioxide, NO₂), 수증기 (water vapor)의 간섭으로 인해 데이터 간

편차가 있을 수 있다는 점이 보고되었다.¹⁸⁻²¹⁾ 미국 전역의 대기 중 HCHO를 지상 측정소와 위성 관측을 통해 비교 분석한 사례를 통해, 338개 지상 측정소 가운데 45개 관측소만이 연속적인 계절 데이터를 확보하였으며, 이 가운데에서도 시간별 및 3시간 간격으로 측정된 데이터의 10%만이 사용할 수 있었으며, 단 3곳의 측정소 자료가 QA/QC를 통과한 것으로 나타나, 해당 방법은 연속자료의 수집과 분석에 어려움이 있는 것으로 파악되었다.²²⁾

이처럼 DNPH 카트리지를 이용한 분석방법은 실시간 측정방법과 비교하여 시료의 채취, 실험실 이동 및 아세트니트릴 용액을 이용한 추출, 그리고 HPLC 분석을 통한 단계적인 절차에 따른 분석에 시간이 오래 소요되는 단점이 있으며, 정량적 부분에서 대기 중 농도가 낮은 경우 최소 3시간 이상 시료를 채취해서 분석함에 따라 대기 중 동적 변화에 대한 특성을 파악하기 어렵다. 이러한 문제를 보완하기 위해 최근 양자전이반응 질량분석기(proton transfer reaction time of flight mass spectrometry, PTR-ToF-MS)¹⁷⁾ 및 중적외선분광기(mid-infrared spectrometer, MIRA)³⁷⁾를 이용하여 대기 중 저농도 HCHO를 실시간으로 분석하는 방식이 도입되고 있다. 기존의 DNPH 방법은 정도관리 측면에서 고정적으로 1주 3, 4회 측정하여 자료를 수집하고, 이와 동시에 실시간 장비를 활용하여 집중관측하는 방법이 적용될 수 있다. 그러나 실시간 측정 장비 또한 수분 의존성, 낮은 농도에서의 변동 및 영점 흔들림에 따른 주기적인 보정의 문제가 있으므로, 표준화된 운영방법이 적용될 필요가 있다.³⁷⁾

그러므로 본 연구는 최근 다수 활용되고 있는 PTR-ToF-MS를 중심으로 MIRA를 비교하여 도심 지역 내 HCHO를 실시간으로 측정하고, O₃와 NO₂ 분포를 비교하였으며, 두 장비 간의 성능과 측정 편차를 비교하여 활용성을 파악하였다. 이를 통해 대기질 모니터링에 대한 실시간 분석 장비의 유용성과 효과를 확인하고, 향후 대기 중 HCHO 측정분석 연구의 기초자료로 제공하고자 한다.

2. 연구방법

2.1. 측정 위치 및 기상 개황

경기도 안산시 도심에 위치한 경기권대기환경연구소(37.3205°, 126.8284°E)에서 2024년 08월 17일부터 09월 03일까지 실시간으로 HCHO를 측정하였다. 안산은 지리적으로 서해 연안에 위치한 시화·반월 산업단지의 배후

Table 1. Weather conditions during the test period in Ansan

Period (m/d/yyyy)	Temp. (°C)	R.H. (%)	W.S. (m/s)	W.D.	Precipitation (mm)
8/17/2024-9/3/2024	27.0±3.8	82.5±15.6	0.3±0.3	SW	70.5

도시에 해당한다. 측정지점에 대한 상세한 사항은 이전의 연구를 통해 기술되어 있다.^{23,24)} 지역적 특징을 살펴보면 측정 지점을 중심으로 북서쪽으로 15 km 거리의 남동공단, 서쪽으로 9 km 거리의 시화산업단지과 시화멀티테크 노벨리 및 5 km 거리에 반월산업단지가 각각 위치한다. 그리고 남동쪽 6 km 거리에는 반월도금산업단지가 위치하여, 측정지점의 정북 및 정동 방향을 제외하고는 모두 산업단지가 분포하고 있다. 대기환경연구소 남쪽 5 km에는 기상청의 방재기상관측소 (automatic weather system, AWS)가 운영 중이다. 측정기간 기상 조건을 Table 1에 제시하였다. 평균 온도는 27.0±3.8°C, 상대습도는 82.5±15.6% 수준이었다. 풍속은 평균 0.3±0.3 m/s 범위로 풍속이 낮았으며, 남서풍 (SW)이 주풍이었고, 누적강수량은 70.5 mm로 2024년 8월 21일과 8월 23일에 기록되었다. 특히 측정 지점을 중심으로 남서쪽 방향에는 반월 산업 단지가 있으며, 2022년 기준 화학물질의 대기 배출량은 methyl ethyl ketone (MEK)이 1위로 436,110 kg/year (26%)이며, HCHO는 26위로 1,854 kg/year이다.⁴³⁾ 이러한 영향으로 대기 중 반응성이 높은 MEK는 봄철 안산에서 관측된 VOCs 가운데 높은 농도 수준 (4.02±5.29 ppb)을 나타내며, 본 연구에서 대상으로 하는 HCHO 또한 관련된 영향을 받을 수 있다.²⁴⁾

2.2. 분석 장비 및 교정

2.2.1. PTR-ToF-MS instrument

PTR-ToF-MS는 2000년대에 상용화된 분석 장비로, 공기 중 HCHO뿐만 아니라 개별 VOCs를 시료 전처리 없이 실시간으로 분석할 수 있는 장점을 가지고 있다.²⁶⁾ 이 장비는 인간 건강에 영향을 미치는 VOCs의 평가,²⁷⁾ VOCs와 오존 형성의 관계 및 영향 연구,²⁸⁾ 식품 및 음료의 품질 제어와 원산지 추적²⁹⁾ 등 다양한 분야에서 널리 활용되고 있다. 전통적으로 대기 중 VOCs 분석에 사용되는 가스크로마토그래피 질량분석법 (gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)은 흡착제 유형과 분리 컬럼에 따라 분석 가능한 VOCs가 제한적이며, 시료 포집 후 전처리 과정과 분석에 시간이 소요된다. 이러한 특성은 실시간으로 변화하는 대기 중 VOCs를 관측하는 데 한계점을 나타낸다. 본 연구에서는 PTR-ToF-MS를 활용하여 대기 중 HCHO를 실시간으로 관측하였으며, 장비의 원리와 측정 방법은 다수의 연구에서 제시되었다.²⁴⁻²⁹⁾ Fig. 2의 (a)는 PTR-ToF-MS의 비행시간분석 스펙트럼을 보여주며, HCHO 표준가스를 분석한 내용이다. HCHO 분석은 HCHO에 H⁺가 반응한 (HCHO)H⁺ 이온에 대하여 m/z 31.01- m/z 31.03영역에 출현하는 피크에 대한 면적에 교정값을 적용하여 농도를 산출한다(Fig. 2의 (a)).

**Fig. 1.** Location of sampling site, industrial complex, and AWS.²⁴⁾

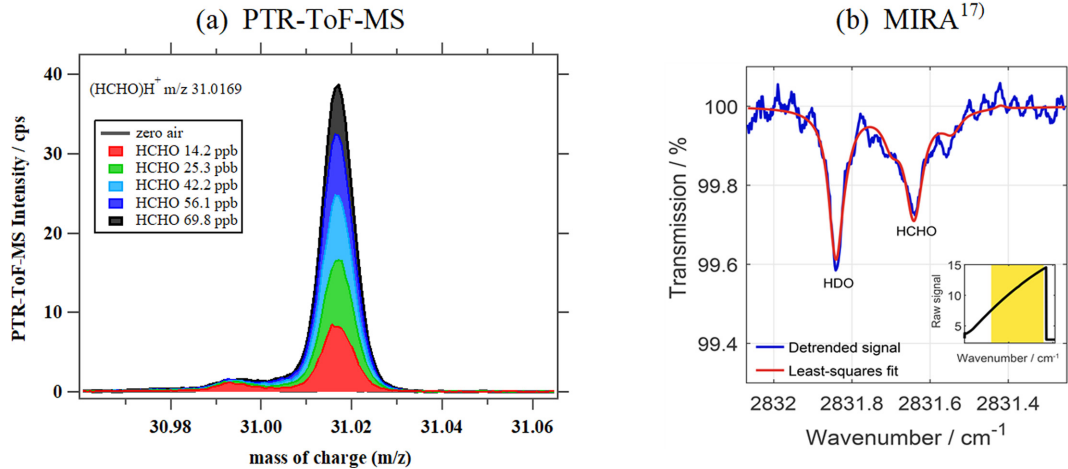


Fig. 2. HCHO analysis method: (a) PTR-ToF-MS - HCHO qualitative determination in the m/z 31 region, (b) MIRA - HCHO absorption spectrum analysis at optical wavelengths.

2.2.2. MIRA instrument

MIRA 분석 장비는 중-적외 영역에서 HCHO가 특정 파장의 에너지를 흡수하는 특성을 이용한 광학 측정법으로, 광원과 광학 셀 및 검출기로 구성되며, Shutter 등 (2019)에서 자세히 설명되어 있다.¹⁷⁾ 공기는 450-750 ml/min 유량으로 13m 광학 경로를 제공하는 접이식 Herriott 셀로 유입되어 분석된다. Fig. 2의 (b)는 HCHO 약 800 ppb에 대한 MIRA의 광학 흡수스펙트럼을 나타낸다. 중-적외 영역에서 HCHO 흡수 파장 2831.6413 cm^{-1} 과 인접한 수분 파장 2831.8413 cm^{-1} 의 스펙트럼을 측정하고, 비어-램버트 법칙(Beer-Lambert Law)을 적용하여, HCHO 농도를 산출한다.^{17,37)} 이와 함께 광학 셀에 시료와 바탕 시료를 측정할 수 있도록 유입경로가 서로 다른 2개의 유입구를 가지고 있으며, 주기적인 교차 측정을 통해 영점을 보정 및 반영한다. 바탕시료 유입구에는 HCHO를 제거하기 위한 스크러버가 장착된다.

HCHO 측정에 활용한 분석 장비의 특성을 정리하여 Table 2에 제시하였다. 이와 함께 HCHO 분포 특성을 비교하기 위하여, 오존과 질소산화물을 측정하였으며, 각각 대기오염 공정시험방법(ES 01607.1a, ES 01603.1)에 준하는 장비를 활용하였다.

2.2.3. 분석 장비 교정

두 장비에 대한 교정을 위하여 표준가스를 주문 제작하였다. 표준가스 제조사(루리가스(RIGAS, KOR))를 통해 HCHO 3.56±0.36 ppm(N_2 balance)을 공급받아 교정에 이용하였다. Fig. 3은 각 장비에 대한 교정 장면을 보

여준다. PTR-ToF-MS는 분석장비에 교정시스템이 장착되어 있다. 장비에 고정 장착된 내부 교정장치와 제로 에어발생기를 이용하여 교정을 진행하였다. 내부 교정장치는 두 대의 질량유량제어기(mass flow controller, MFC)로 구성되며, 제로 에어는 0-800 ml/min 범위, 표준가스는 0-20 ml/min 범위에서 조절할 수 있다. HCHO 교정 조건은 제로 에어를 500 ml/min으로 고정하고, 표준가스 유량을 단계적으로 2, 4, 6, 8, 10 ml/min으로 주입하여, 14-69 ppb 범위의 농도에서 진행하였다.

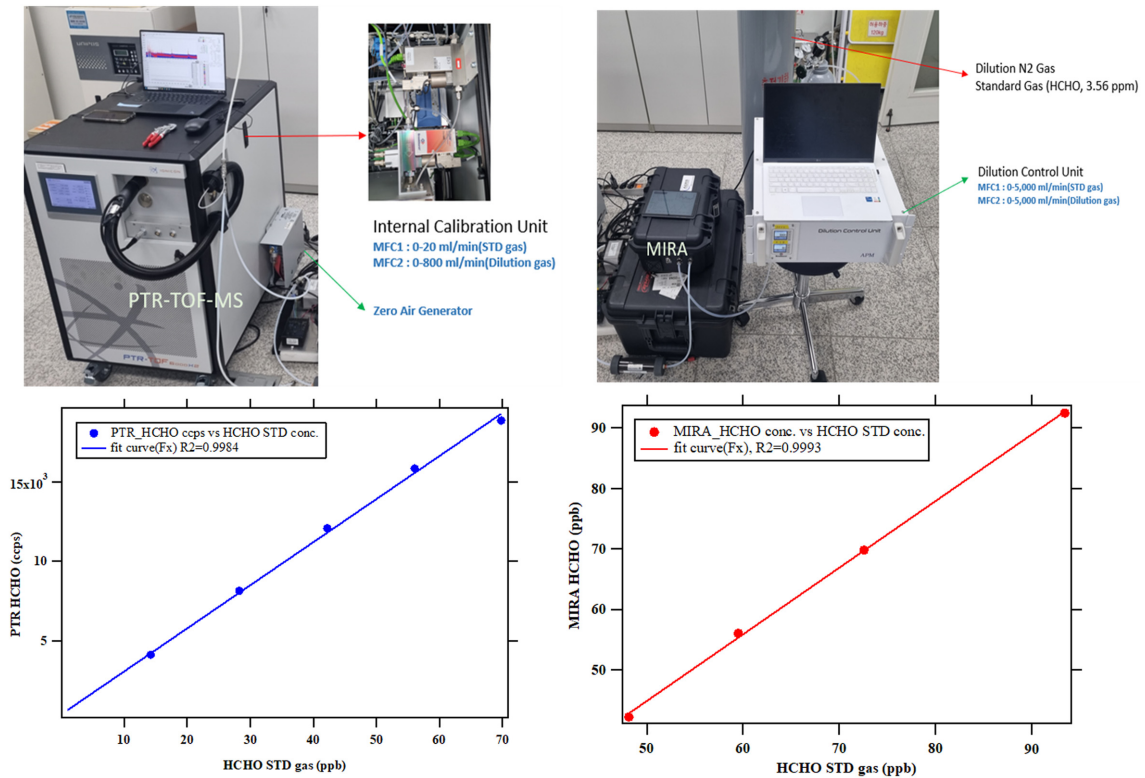
MIRA의 경우 가스 교정장치(Dilution Control Unit, APM, KOR)를 활용하였다. 가스 교정장치는 두 대의 MFC로 구성되며, 제로 에어는 0-5,000 ml/min, 표준가스는 50-2,000 ml/min 범위에서 조절할 수 있다. HCHO 교정 조건은 제로 에어를 3,000-5,000 ml/min 범위에서, 표준가스 유량을 60, 80 ml/min으로 설정하여, 42-92 ppb 범위의 농도에서 진행하였다.

교정 결과, 두 장비의 HCHO 교정 가스에 대한 직선성은 PTR-ToF-MS $R^2=0.998$, MIRA $R^2=0.999$ 로 유의한 수준으로 파악되었다. 그러나 두 장비에 대한 교정 농도 범위가 다른 점에 주의하여야 하며, 향후 교정 시스템에 대한 일원화를 통해 농도 범위를 일치시켜 비교할 필요가 있다. 이와 함께 PTR-ToF-MS의 분석실은 비행시간 챔버로 시료 유입량이 20-25 ml/min 수준이며, MIRA는 광학 셀 내부 부피를 고려하여 시료 유입량을 450-750 ml/min로 유지해야 함에 따라, 장비간 분석 시료량이 차이가 있다. 그러므로 장비 간 교정 농도 구간, 분석 방법 및 유량 차이에 기인하는 오차가 내재함을 밝혀 둔다.

Table 3. Specification of measurement & analysis instruments used in this study

Items	Device	Time resolution	Specifications	Analysis method
HCHO	PTR-ToF-MS (6000, IONICON)	≥ 1 sec	mass range : 1~10000 m/z LOD* : 10 pptv resolution : > 1500 m/ Δ m	Proton transfer reaction
HCHO	MIRA HCHO (Ultra, AERIES)	≥ 1 sec	range : 0~100 ppm LOD* : 65 pptv ³⁷⁾	Mid-infrared spectrometer
O ₃	O ₃ analyzer (49iQ, Thermo Scientific)	≥ 1 sec	range : 0~200 ppm 0~400 mg/m ³ LDL** : 0.50 ppb	UV Photometric
NO _x	NO-NO _x analyzer (42iQTL, Thermo Scientific)	≥ 1 sec	range : 0~1000 ppb 0~1500 μ g / m ³ LDL** : 50 ppt	Chemiluminescence detector

*LOD : limit of detection, **LDL : lower detectable limit

**Fig. 3.** HCHO Calibration for PTR-TOF-MS(left) and MIRA(right) instruments.

3. 결과 및 고찰

3.1. 여름철 HCHO의 농도 분포 특성

2024년 여름철 집중관측 자료의 시계열 그래프를 정리하여 항목별로 Fig. 4에 제시하였다. 측정 기간 8월 18일, 8월 21일, 그리고 8월 22일에는 강우가 기록되었으며, 해당 기간 PTR-ToF-MS와 MIRA 장비는 공기 중의 수분의 영향을 고려하여 가동을 중지하였다. Fig. 4(a)에서

HCHO 측정값은 강우 발생 기간 전후를 제외하고, 8월 24일부터 9월 2일에는 오전 6시부터 급격히 증가하여 정오 (12-13시) 부근에서 최대 농도가 출현하였고, 이후 점진적으로 오후에서 다음 날 새벽까지 감소하는 경향을 나타냈다. PTR-ToF-MS가 MIRA보다 높은 수준이었으며, 일 변화폭이 큰 특징을 나타냈다. 강우 기간을 제외하면 HCHO와 O₃ 및 온도는 뚜렷한 일 변동을 나타낸다. 태

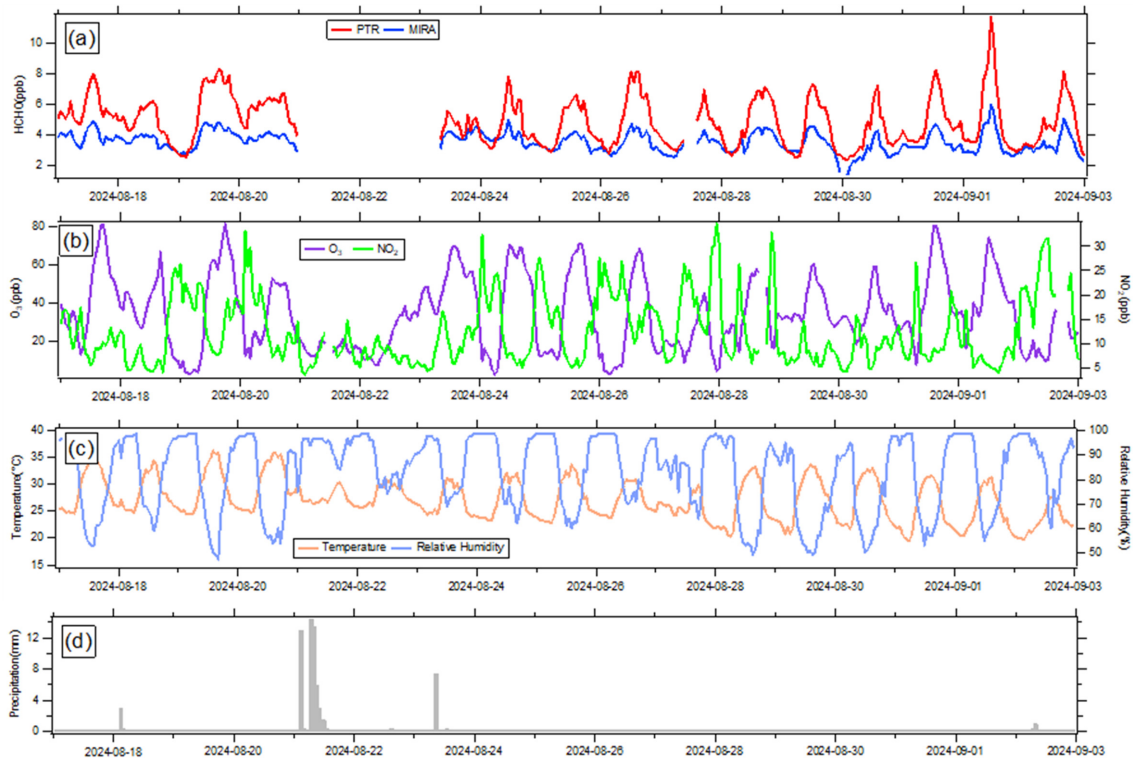


Fig. 4. Time series of (a) HCHO, (b) O₃ and NO₂, (c) temperature and relative humidity, and (d) precipitation during the intensive measurement period 2024.

양 복사량이 증가하는 주간에 일 최고 농도가 출현하였고, 이에 반해 습도는 뚜렷이 역전된 분포를 나타냈다. NO₂는 출근 시간에 증가하고 한낮에 감소하는 분포로, 한 낮에 O₃가 증가하는 형태와 반대 경향을 나타내며, 이것은 고정 및 이동오염원 등에서 배출된 질소산화물이 휘발성유기화합물과 주간 오존 생성 사이클에 관여하기 때문으로 판단된다.³⁹⁾

측정 항목에 대한 통계자료를 Table 4에 정리하였다. HCHO는 PTR 4.8±1.7 ppb, MIRA는 3.5±0.7 ppb이었다. PTR과 MIRA의 평균값 차이는 1.3 ppb이었으며, PTR이 MIRA보다 농도의 증가와 감소, 즉 변화 폭이 큰 것으로 나타났다. O₃는 33.9±19.0 ppb, NO₂는 12.2±6.7 ppb이었다. 3.3항에서 HCHO와 함께 일 변동에 대해 고

찰하였으며, PTR-ToF-MS와 MIRA에 대한 측정값의 분포와 차이에 대한 사항은 3.4항에서 논의하였다.

3.2. 국내의 HCHO 농도분포와 측정방법

안산에서 측정된 HCHO 농도에 대하여 국내 및 국외 연구 사례를 정리하여 Table 5에 제시하였다. 최근 우리나라에서 유해대기오염물질 (hazardous air pollutants, HAPs)과 관련하여 2018년부터 2022년까지 5개 산단지역에서 DNPH 방법으로 조사된 HCHO 농도는 여수·광양 2.4 ppb (n = 280), 포항 3.6 ppb (n = 224), 대산 5.7 ppb (n = 252), 울산·온산 3.9 ppb (n = 252), 시화·안산 4.51 ppb (n = 168)로 나타났다.³⁸⁾ KORUS-AQ 캠페인 기간 (2016년 5-6월) 항공관측 플랫폼의 NASA CAFE (compact

Table 4. Summary on the measurement items

Items	HCHO (ppb)		O ₃ (ppb)	NO ₂ (ppb)	Temp. (°C)	RH (%)
	PTR-ToF-MS	MIRA				
Mean	4.8	3.5	33.9	12.2	27.0	82.5
S.D.	1.6	0.7	19.0	6.7	3.8	15.6
Max.	11.7	6.0	81.5	34.6	36.4	99.0
Min	2.4	1.3	2.3	3.6	19.6	47.0

Table 5. Comparison of the averaged formaldehyde concentrations measured in various studies

Class	Locations	Measurement Period	HCHO (ppb)	Method / Instruments
Urban	Ansan, KOR (this study)	Aug-Sep, 2024	4.8 ± 1.6	Continuous / PTR-ToF-MS
		(17 days)	3.5 ± 0.7	Continuous / MIRA
Industrial complex	Yeosu·Gwangyang, KOR	Dec, 2018, Feb, Apr, Jul, 2019	2.40	DNPH-HPLC (n=280)
	Pohang, KOR	Sep, Nov, 2019	3.55	DNPH-HPLC (n=224)
	Daesan, KOR	May, Aug, Oct, 2020	5.69	DNPH-HPLC (n=252)
	Ulsan·Onsan, KOR	Apr, Jun, Oct, 2021	3.91	DNPH-HPLC (n=252)
	Sihwa·Banwol, KOR	May, Jun, Oct, 2022	4.51	DNPH-HPLC (n=168)
Urban	Olympic Park, Seoul, KOR	Oct-Nov, 2021 (24 days)	7.36 ± 3.27	DNPH-LC/QToF
Petrochemical Complex	Daesan, KOR	May 22, 2016	12	Continuous / CAFE (laser-induced fluorescence)
Forest	Mt. Whiteface, US	Summer, 1999	1.34	Semi-Continuous DNPH-HPLC (n=3178)
Urban	Queens College New York, US	Jul-Aug, 2000	2.2 ± 1.1	Continuous / QCL (quantum cascade laser)
Urban	9 cities, CHN	Summer, 2009-2010	5.07 ± 4.11	DNPH-HPLC (n=127)
		Winter, 2009-2010	2.04 ± 1.53	DNPH-HPLC (n=127)
Urban	Shenzhen, CHN	Spring, 2016	3.4 ± 1.6	Continuous / PTR-MS
		Summer, 2016	5.0 ± 4.4	Continuous / PTR-MS
		Fall, 2016	5.1 ± 3.1	Continuous / PTR-MS
		Winter, 2016	4.2 ± 2.2	Continuous / PTR-MS
Urban	Guangzhou, CHN	Sep-Nov, 2018	2.99 ± 2.06	Continuous / PTR-ToF-MS

airborne formaldehyde experiment) 장비를 이용하여 대 산석유화학단지 상공을 순회하며 플룸을 실시간 관측한 결과, HCHO 순간 최대 농도는 12 ppb로 파악되었으며, VOCs와 관련된 2차 생성 요인이 90%를 차지하는 것으로 보고하였다.⁴⁰⁾ 해당 관측장비는 NASA가 개발한 비공명 레이저 유도 형광 장비 (nonresonant laser-induced fluorescence)로 HCHO가 광원을 통과할 때 355 m 파장을 흡수하고, 420-550 nm 파장으로 방출하는 형광을 검출하는 원리를 가진다.⁴⁴⁾ 서울시 대기중 HCHO 농도 분석, 발생원인 및 O₃ 기여량을 분석할 목적으로 2021년 10월부터 11월 사이에 서울 올림픽파크에서 4시간 간격으로 DNPH 카트리지를 이용하여 시료를 연속적으로 포집하여 LC-QToF (liquid chromatography – quadruple time of flight)를 이용하여 HCHO를 분석하였으며, HCHO는 7.36±3.27 ppb로 파악되었다. 이 값은 안산에서 측정된 결과보다 비교적 높은 수준으로 파악된다. 일주기 분석은 4시간 간격의 측정 결과로 수행되었으며, 그에 따른 해석에 제한점이 있다.³⁶⁾ 본 연구 결과는 안산 도심에서 수행된 내용으로 PTR-ToF-MS의 측정값 (4.8±1.6 ppb)이 시화-안산 산업단지의 측정 결과와 유사한 수준을 보인다. 그러나 시화-안산 산업단지 측정결과는 2022년 5월, 6월, 10월에 측정된 결과로, 봄, 여름, 가을에 대한 평균값에 해

당함에 따라 농도 비교에는 측정 기간의 차이가 있음을 전제한다. 그리고 우리나라 산단지역에서 조사된 HAPs 결과는 DNPH 카트리지를 이용하여 각각 오전 1시간, 오후 1시간 하루 2개 시료를 포집하여 분석한 사항으로, 연속 관측자료와 비교하기에는 제한점이 있다. 연속 관측 방법은 시간 변화 특성을 제시할 수 있지만, 정성 및 정량 방법에 대하여 장비 간 차이가 있으므로 향후 DNPH 방법과 비교 및 검토가 필요하다.

국외의 경우 HCHO에 대하여 일주기, 계절 분포 및 광화학적 관점에서 생성 및 소멸에 대한 연구가 수행되었으며, Table 5에 정리한 내용에 대하여 살펴보면 다음과 같다. 1999년 여름철 미국 Mt. Whiteface에서 준-연속 (semi-continuous) 측정방법으로 DNPH 흡수액을 이용한 연속적인 시료 포집기가 HPLC와 결합된 방식을 이용하여 10분 간격으로 HCHO를 측정하였고 (n = 3,178), 일주기를 분석하였다. HCHO와 함께 HONO, O₃의 농도를 관측하여 비교한 결과, HCHO는 평균 1.34 ppb로 낮이 밤보다 높았으며, 일주기 변동은 다른 두 물질보다 약한 것으로 비교되었다.³⁰⁾

2000년 미국 뉴욕의 Queens college에서 QCL (quantum cascade laser) 장비를 이용하여 여름철 HCHO를 실시간 연속 측정하였으며, HCHO는 출퇴근 시간대에 NO_x와 불

랙카본 (black carbon, BC)과 강한 상관성이 있었고, 정오 부근에는 Ox (O_3+NO_2)와 관련성이 높았으며, 정오를 기점으로 HCHO 최대 농도가 나타났다. 이와 함께 HCHO의 생성원을 분석한 결과, isoprene의 산화가 44%, 메탄이 25%, 프로펜이 18%를 각각 차지하는 것으로 보고하였다.³¹⁾

2010년부터 2011년에 걸쳐 베이징과 상하이를 포함한 중국의 9개 주요 도시에서 여름과 겨울철에 DNPH-HPLC 방법으로 HCHO를 포함한 총 15종의 카보닐 화합물에 대해 측정 분석하였으며, 그 결과 고산지와 해안을 접한 2개 도시를 제외한 모든 도시에서 여름 ($n=127$, 5.07 ± 4.11 ppb)이 겨울 ($n=127$, 2.04 ± 1.53 ppb)보다 높은 수준이었고, 카보닐 화합물 가운데 HCHO가 가장 높은 비율을 차지하는 것으로 파악되었다.³²⁾ 특히 여름철 HCHO를 포함한 카보닐 화합물은 온도와 관련성이 높았으며, 겨울철은 자동차와 같은 인위적 배출원의 영향을 받는 것으로 나타났다. 국내 HAPs 연구 사례에서와 같이 평균 농도분포가 제시되었으며, 측정자료 ($n=127$)를 가지고 일주기 파악이 어려운 한계점을 가진다.

2016년 봄, 여름, 가을, 겨울에 사계절에 걸쳐 중국 주강 삼각주(Pearl River Delta)의 선전에서 PTR-MS를 사용하여 대기 중 HCHO 농도를 실시간 연속 측정하였으며, 평균 농도는 가을 (5.1 ± 3.1 ppb)과 여름 (5.0 ± 4.4 ppb)이 높았고, 겨울 (4.2 ± 2.2 ppb)과 봄 (3.4 ± 1.6 ppb)이 낮았다. 일주기 변화에서 HCHO의 일일 최대 농도는 이른 오후에 발생하였고, 낮 동안 오존(O_3) 및 2차 유기 에어로졸 (Secondary Organic Aerosol, SOA) 지표와 높은 상관성을 보여주었다. 여름과 가을에 선전 지역의 대기 HCHO와 2차 생성물 간의 밀접한 관계를 통해, 낮 동안의

HCHO는 오존 형성과 OH 라디칼 생성의 주요 기여원으로 평가되었고, 이는 HCHO가 도시 대기의 광화학반응에서 핵심적인 역할을 한다는 것을 제시하였다.³³⁾

2018년 9월부터 11월에 걸쳐 중국 광저우에서 PTR-ToF-MS를 이용하여 HCHO와 acetaldehyde를 포함한 OVOCs (oxygenated volatile organic compounds)를 연속 관측하였으며, HCHO는 2.99 ± 2.06 ppb, acetaldehyde는 2.03 ± 1.29 ppb 수준이었고, 두 물질을 포함한 OVOCs는 전체 VOCs 농도의 $57.1\pm 10\%$ 를 차지하는 것으로 파악되었다.³⁴⁾

국내·외 연구 사례와 비교 검토를 통해 대기 중 HCHO를 측정하기 위해 DNPH-HPLC 방법의 측정은 일부 준-연속방법이 적용되면 측정 해상도를 높일 수 있지만, DNPH 카트리지를 이용한 방법은 측정자료가 가지는 시간 분해능의 제한으로 인해 활용에 한계가 있다. CAFE, QCL, PTR-MS, PTR-ToF-MS 등의 사례를 통해 실시간 측정은 시간 분해능이 높아, 일주기 분석 및 시간 분해능이 비슷한 다양한 인자와 비교분석이 가능하다. 본 연구에서 이용한 PTR-ToF-MS와 MIRA 분석 장비는 HCHO의 실시간 측정을 통해 일주기, 계절 분포 및 오존 형성 및 관련된 연구에 효과적으로 활용할 수 있을 것이다. 이와 함께 기상학적인 요인과 함께 분석함으로써 HCHO에 영향을 주는 국지적인 오염원을 파악하는 작업이 필요하다.

3.3. HCHO 및 전구물질의 일 변동 특성

도시에서 인위적으로 생성되는 HCHO는 휘발성유기화합물이 OH 라디칼과 오존에 의해 산화되어 생성되며, 주로 낮을 기점으로 증가하는 분포 경향을 나타낸다.^{31,33,35)} 측정자료를 시간 단위로 정리하여 Fig. 5과 같이 일 변동

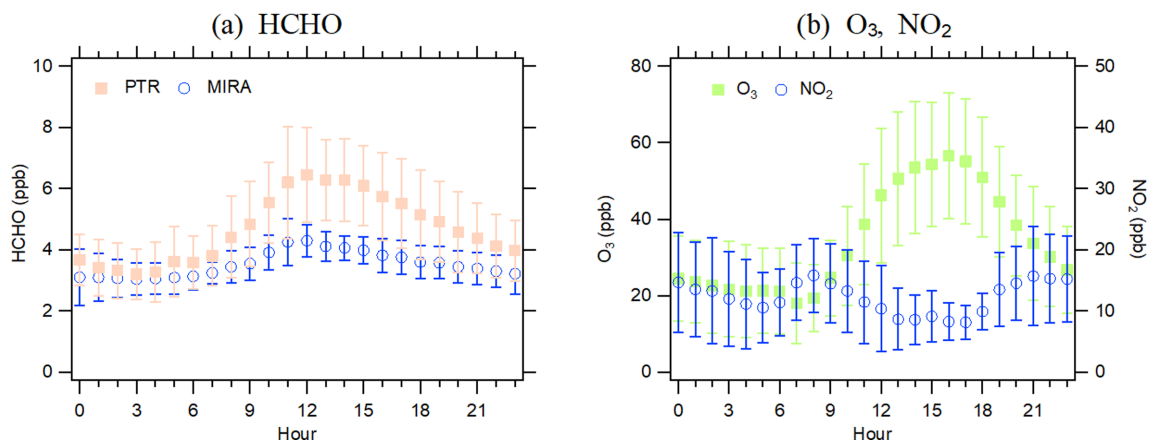


Fig. 5. Diurnal variation of HCHO(a), O_3 and NO_2 (b) concentrations.

그래프를 제시하였으며, HCHO는 주간 생성이 활발한 특징을 보여준다. Table 6에는 HCHO, O₃, NO₂에 대한 일 변동의 최대 최소 농도, 출현 시간 및 차이를 제시하였다. HCHO는 12시가 각각 6.4±1.5 ppb (PTR-ToF-MS), 4.3±0.5 ppb (MIRA)로 가장 높은 시간대로 나타났다. 두 장비 모두 0시부터 6시까지는 2-4 ppb 범위에서 근사한 수치를 보였으나, 오전 7시부터 PTR-ToF-MS와 MIRA의 측정값에 차이가 나타나며, 그 값은 점차 증가하였다. 오후 14시에 가장 큰 차이(2.2 ppb)를 보였으며, 이후 0시까지 점진적으로 감소하였다. 이와 같은 HCHO의 일 변동 분포는 북반구 (N46°) 원격 대기에서 HCHO에 대한 장기간 (2005년-2014년) 월별 일 주기 분석 결과, 8월, 9월의 12시를 정점으로 하는 일 변동 분포와 유사한 경향을 보여준다.⁴¹⁾ HCHO의 일 변동 농도변화 폭(최대-최소)은 PTR-ToF-MS가 △3.3 ppb, MIRA가 △1.3 ppb이었고, 변동 폭은 PTR-ToF-MS가 MIRA보다 2.5배 높은 것으로 파악된다. O₃ 일 변동을 살펴보면, 0시부터 6시에 약 25-20 ppb 수준에서 시간에 따라 점진적으로 감소하다가 7시에 가장 낮은 농도 18±10 ppb를 나타냈고, 이후 급격히 증가하여 16시 최대 농도 56.5±16.4 ppb가 출현한 다음 점진적으로 감소하였으며, 일 최대 최소 농도 차이는 38.5 ppb이었다.

O₃ 일 변동은 HCHO와 같이 주간 생성이 활발한 특징을 보이지만 (HCHO vs O₃: 기울기 = 0.07, R² = 0.71), 최대 농도 출현은 HCHO가 12시 O₃가 16시로 시간차를 나타내는데, 이것은 정오를 기점으로 대기 중 HCHO의 광산화 생성과 광분해 감소량에 차이가 있는 것과 HCHO 분해 과정에서 발생하는 HOx 라디칼이 O₃ 순생산에 영향을 주는 복합적인 요인 때문으로 판단된다.^{34,35,42)}

NO₂의 일 변동은 출퇴근 시간대의 8시와 21시에 정점을 나타내며, 0시부터 6시까지 새벽 시간을 제외하고 9시부터 20시 사이에는 O₃ 분포와 상반된 경향을 보인다 (NO₂ vs O₃: 기울기 = -0.13, R² = 0.49). 이러한 특징은 출근 시간대 이동오염원에서 배출되는 NO₂가 공급되면서 태양의 일출과 함께 대기 중 존재하는 VOCs와 광화학반응을 통한 2차 오존 생성이 활발히 증가한 영향으로 판단된다.^{31,35)}

대기 중으로 공급되는 NO₂의 광화학반응 참여가 낮 동안 지속되고 일몰 후 O₃ 생성이 감소하면서, 퇴근 시간대 18시부터 NO₂는 대기 중 축적되며 증가하는 변화를 갖는다. 낮 동안 HCHO의 증가는 대기 중에 풍부한 메탄(CH₄)의 광화학적 산화와 분해의 영향, 이와 함께 VOCs의 광화학반응 및 직접적인 1차 오염원에서의 배출 영향이 작용한다.³¹⁻³⁶⁾ 그러므로 안산 도심의 HCHO와 O₃ 및 NO₂의 일 변동은 여름철 광화학반응이 활발하게 진행된다는 것을 보여주며 이에 따라 과거 서울에서 여름철 관측한 HCHO와 O₃의 관계에서와 같이 HCHO가 광화학오존의 주요한 지시자로 고려될 수 있다.³⁹⁾ 그러나 본 연구는 여름철 2주간의 단기 결과로 해석에 제한점이 있으며, 광화학 오존 생성 요인과 영향을 이해하기 위해서는 VOCs와 함께 HCHO의 연속적인 장기간 자료구축이 선행되어야 할 것이다.

3.4. PTR-ToF-MS와 MIRA의 HCHO 관측자료 비교

본 연구에서 HCHO 연속 측정을 위해 활용한 PTR-ToF-MS와 MIRA는 서로 다른 분석 원리를 가지며, 장비의 비교관측 사례는 본 연구가 최초로 수행하는 사항이다. PTR-ToF-MS는 화학적 이온화 방법에 속하고 MIRA는 광원을 이용한 중-적외 흡수스펙트럼을 분석하는 방법이다. 분석 원리는 다르지만, 두 장비의 측정 결과 시계열 변동은 유사하였다. 그러나 HCHO에 대한 감응과 반응의 크기에는 서로 차이가 있는 것으로 파악된다(Fig. 6). 특히 두 장비에 대한 HCHO 측정값은 1:1 선을 기준으로 2.17(R² = 0.817)을 나타내며, 이 분포의 기울기 차이는 앞서 Fig. 4(a)와 Fig. 5(a)에서와 같이 주간 시간대에 발생하는 것으로 파악된다. 동일한 장소 및 동일한 시각에 측정된 HCHO에 대한 확률밀도함수 곡선을 통해 두 장비 간에 뚜렷한 분포의 차이가 있음을 알 수 있다. 이것은 HCHO에 대한 PTR-ToF-MS의 반응과 농도 값이 MIRA보다 상대적으로 높다고 볼 수 있으며, 반대로 MIRA가 주간 시간대에 급격히 증가하는 HCHO에 대하여 감응이 낮다고 볼 수도 있다. 여기에는 장비 간의 분석 방법 차이, 시료 유입량 차이, 간섭 인자 등 여러 요인이 작용할 수 있다. 이러한 요인 가운데 교정에 대한 차

Table 6. Diurnal maximum and minimum concentrations, and their differences

Items	HCHO(ppb/hr)		O ₃ (ppb/hr)	NO ₂ (ppb/hr)
	PTR-ToF-MS	MIRA		
Max/Hr	6.4/12	4.3/12	56.5/16	15.8/8
Min/Hr	3.0/3	3.2/3	18.0/7	8.2/17
△(Max-Min)	3.3ppb	1.3ppb	38.5ppb	7.7ppb

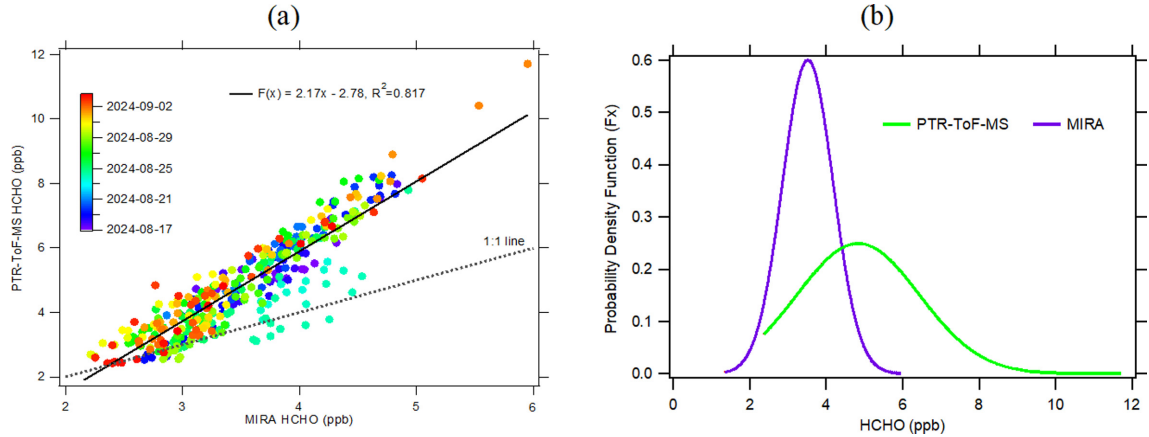


Fig. 6. Comparison of HCHO concentrations between PTR-ToF-MS and MIRA instruments: (a) scatter plot and (b) probability density function curves.

이를 살펴보면, 두 장비에 대한 교정의 범위가 PTR-ToF-MS가 14-69 ppb 범위이고, MIRA는 42-92 ppb 범위로 출현한 최대 농도 범위를 고려하면, PTR-ToF-MS가 교정 농도 범위에 대한 신뢰성은 상대적으로 MIRA보다 높게 가져갈 수 있다. 이와 함께 관측된 HCHO 농도 분포를 고려하면 향후 저농도 범위에 대한 교정의 신뢰성을 높이는 방법이 필요하며, 여기에는 최초 표준가스 제작과 희석을 위한 질량유량조절기에 대하여 최적의 사양을 구축할 필요가 있을 것이다. 그리고 분석기기의 원리와 운영 측면을 통해 고찰하면, MIRA 장비의 경우 흡수스펙트럼에 대해 바탕 값에 대한 주기적인 영점 교정이 필요하며, 잘못된 조정된 바탕 값은 농도 수준에 차이를 가져올 수 있으므로 바탕 값 측정을 위한 zero air 공급을 안정적으로 유지하여야 하며, 수분은 흡수 스펙트럼의 간섭 요인으로 작용함에 따라 여름철의 경우 시료 중의 습도를 제어할 필요가 있다.³⁷⁾ 본 연구에서는 MIRA의 경우 습도에 대한 부분을 고려하지 못하였으며, 이것은 측정자료에 영향을 주었을 가능성이 있다. PTR-ToF-MS의 경우에도 MIRA와 같이 수분에 대한 영향이 존재하며, 시료와 함께 유입되는 수분은 H_3O^+ 이온과 반응하여 VOCs 반응물에 영향을 줄 수 있으며,²⁶⁾ 미소한 물방울과 같은 형태로 유입되는 경우 순간 기화하여 진공 챔버에 충격을 발생시킬 수 있다. 그러므로 PTR-ToF-MS의 시료 유입라인은 80°C로 일정하게 가열되었으며, 내부 반응관 또한 80°C로 일정하게 유지되었고, 수분에 대한 영향은 상대적으로 MIRA보다 적다. 그러므로 PTR-ToF-MS와 MIRA 두 장비를 통한 관측자료 비교를 통해, 경향성은 유의하나 측정값에 편차가 있으므로, 향후 연속 관측에 있어서 이러

한 편차 요인의 영향을 최적으로 제어하면서, 두 장비 간 농도분포 차이를 고려한 활용과 분석이 필요하다.

4. 결 론

경기도 안산시 도심 지역에서 여름철 HCHO와 O_3 , NO_2 분포를 파악하였으며, HCHO는 화학적 이온화 방법의 PTR-ToF-MS와 중-적외 광학 흡수 방식의 MIRA를 활용하여 실시간으로 측정-비교하였다. HCHO의 농도는 주간 증가하고 야간에 감소하는 일 변동 특성을 보였다. 두 장비는 시계열 변화에서 유사한 경향을 보였으며, PTR-ToF-MS가 MIRA보다 HCHO 농도 변화에 더 민감하게 반응하는 것으로 나타나, 연속 관측을 통한 자료 수집과 분석에는 두 장비의 농도 분포 차이를 고려할 필요가 있는 것으로 파악되었다. HCHO와 O_3 및 NO_2 일 변동 분포를 비교 및 고찰하였으며, HCHO와 O_3 및 NO_2 관계를 통해, 주간 광화학반응이 활발히 진행되는 특징을 볼 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 환경부 국립환경과학원의 지원을 받아 수행된 과제(NIER-2024-04-02-011)의 일부이며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. L. G. Anderson, J. A. Lanning, R. Barrell, J. Miyagishima,

- R. H. Jones, and P. Wolfe, "Sources and sinks of formaldehyde and acetaldehyde: An analysis of Denver's ambient concentration data", *Atmospheric Environment*, **1996**, 30(12), 2113-2123.
2. R. Holzinger, C. Warneke, A. Hansel, A. Jordan, W. Lindinger, D. H. Scharffe, G. Schade, and P. J. Crutzen, "Biomass burning as a source of formaldehyde, acetaldehyde, methanol, acetone, acetonitrile, and hydrogen cyanide", *Geophysical Research Letters*, **1999**, 26(8), 1161-1164.
 3. D. B. Millet, D. J. Jacob, S. Turquety, R. C. Hudman, S. Wu, A. Fried, J. Walega, B. G. Heikes, D. R. Blake, H. B. Singh, B. E. Anderson, and A. D. Clarke, "Formaldehyde distribution over North America: Implications for satellite retrievals of formaldehyde columns and isoprene emission", *Journal of Geophysical Research: Atmosphere*, **2006**, 111(D24).
 4. M. Sprengnether, K. L. Demerjian, N. M. Donahue, and J. G. Anderson, "Product analysis of the OH oxidation of isoprene and 1,3-butadiene in the presence of NO", *Journal of Geophysical Research: Atmosphere*, **2002**, 107(D15).
 5. W. W. Nazaroff and C. J. Weschler, "Cleaning products and air fresheners: Exposure to primary and secondary air pollutants", *Atmospheric Environment*, **2004**, 38(18), 2841-2865.
 6. T. Salthammer, "Formaldehyde in the ambient atmosphere: From an indoor pollutant to an outdoor pollutant?", *Angewandte Chemie International Edition*, **2013**, 52(12), 3320-3327.
 7. M. Hauptmann, J. H. Lubin, P. A. Stewart, R. B. Hayes, and A. Blair, "Mortality From Lymphohematopoietic Malignancies Among Workers in Formaldehyde Industries", *Journal of the National Cancer Institute*, **2003**, 95(21), 1615-1623.
 8. M. Hauptmann, J. H. Lubin, P. A. Stewart, R. B. Hayes, and A. Blair, "Mortality from Solid Cancers among Workers in Formaldehyde Industries", *American Journal of Epidemiology*, **2004**, 159(12), 1117-1130.
 9. R. B. Hayes, A. Blair, P. A. Stewart, R. F. Herrick, and H. Mahar, "Mortality of US embalmers and funeral directors", *American Journal of Industrial Medicine*, **1990**, 18(6), 641-652.
 10. T. L. Vaughan, C. Strader, S. Davis, and J. R. Daling, "Formaldehyde and cancers of the pharynx, sinus and nasal cavity: I Occupational exposures", *International Journal of Cancer*, **1986**, 38(5), 677-683.
 11. T. L. Vaughan, C. Strader, S. Davis, and J. R. Daling, "Formaldehyde and cancers of the pharynx, sinus and nasal cavity: II Residential exposures", *International Journal of Cancer*, **1986**, 38(5), 685-688.
 12. WHO International Agency for Research on Cancer, "Formaldehyde, 2-Butoxyethanol and 1-tert-Butoxypropan-2-ol. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans", **2006**.
 13. US Environmental Protection Agency, "Integrated Risk Information System (IRIS) on Formaldehyde", National Center for Environmental Assessment National, Office of Research and Development, Washington, **1999**.
 14. T. Salthammer, "The formaldehyde dilemma", *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, **2015**, 218(4), 433-436.
 15. W. Su, Q. Hu, Y. Chen, J. Lin, C. Zhang, and C. Liu, "Inferring global surface HCHO concentrations from multisource hyperspectral satellites and their application to HCHO-related global cancer burden estimation", *Environment International*, **2022**, 170, 107600.
 16. J. Ban, W. Su, Y. Zhong, C. Liu, and T. Li, "Ambient formaldehyde and mortality: a time series analysis in China", *Science Advances*, **2022**, 8(26), eabm4097.
 17. J. D. Shutter, N. T. Allen, T. F. Hanisco, G. M. Wolfe, J. M. St. Clair, and F. N. Keutsch, "A new laser-based and ultra-portable gas sensor for indoor and outdoor formaldehyde (HCHO) monitoring", *Atmospheric Measurement Techniques*, **2019**, 12(11), 6079-6089.
 18. R. R. Arnts, and S. B. Tejada, "2,4-Dinitrophenylhydrazine-coated silica gel cartridge method for determination of formaldehyde in air: Identification of an ozone interference". *Environmental Science & Technology*, **1989**, 23(11), 1428-1430.
 19. U. Karst, N. Binding, K. Cammann, and U. Witting, "Interferences of nitrogen dioxide in the determination of aldehydes and ketones by sampling on 2,4-dinitrophenylhydrazine-coated solid sorbent". *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, **1993**, 345, 48-52.
 20. D. R. Rodier, L. Nondek, and J. W. Birks, "Evaluation of ozone and water vapor interferences in the derivatization of atmospheric aldehydes with dansylhydrazine". *Environmental Science & Technology*. **1993**, 27(13), 2814-2820.
 21. S. Achatz, G. Lörcinci, N. Hertkorn, I. Gebefügi, and A. Kettrup, "Disturbance of the determination of aldehydes and ketones: Structural elucidation of degradation products derived from the reaction of 2,4-dinitrophenylhydrazine (DNPH) with ozone", *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, **1999**, 364, 141-146.
 22. P. Wang, T. Holloway, M. Bindl, M. Harkey, and I. De Smedt, "Ambient Formaldehyde over the United States from Ground-Based (AQS) and Satellite (OMI) Observations", *Remote Sensing*. **2022**, 14(9), 2191.

23. 박종성, 김종범, 신수현, 김필호, 김창혁, 황규철, 이재영, 조석연, 김정호, “안산 도심지 계절별 PM1 화학적 특성”, *환경분석과 독성보검*, **2023**, 26(3), 97-109.
24. 신수현, 박종성, 김종범, 김필호, 김창혁, 황규철, 박승명, 이재영, 박정민, 박영재, 김정호, “산업단지 인근 안산 도심지의 VOCs 분포 특성”, *환경분석과 독성보검*, **2024**, 27(1), 14-28.
25. 박종성, 송인호, 김현웅, 임형배, 박승명, 신선아, 신혜정, 이상보, 김정수, 김정호, “서울지역 여름철 VOCs 일변동 특성에 관한 연구”, *한국환경분석학회지*, **2018**, 21(4), 264-280.
26. M. Graus, M. Müller, and A. Hansel, A. “High resolution PTR- TOF: Quantification and formula confirmation of VOC in real time”, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, **2011**, 21(6), 1037-1044.
27. Z. H. Huang, Y. L. Zhang, Q. Yan, Z. Zhang, and X. M. Wang, “Real-time monitoring of respiratory absorption factors of volatile organic compounds in ambient air by proton transfer reaction time-of-flight mass spectrometry”, *Journal of Hazardous Materials*, **2016**, 320, 547-555.
28. T. Zenone, C. Hendriks, F. Brilli, E. Fransen, B. Gioli, M. Portillo-Estrada, M. Schaap, and R. Ceulemans, “Interaction between isoprene and ozone fluxes in a poplar plantation and its impact on air quality at the European level”, *Scientific Reports*, **2016**, 6(1), 32676.
29. Z. Deuscher, I. Andriot, E. Sémon, M. Repoux, S. Preys, J.- M. Roger, R. Boulanger, H. Labouré, and J.- L. Le Quéré, “Volatile compounds profiling by using proton transfer reaction- time of flight- mass spectrometry (PTR- ToF- MS). The case study of dark chocolates organoleptic differences”, *Journal of Mass Spectrometry*, **2019**, 54(1), 92-119.
30. X. Zhou, G. Huang, K. Civerolo, U. Roychowdhury, and K. L. Demerjian, “Summertime observations of HONO, HCHO, and O3 at the summit of Whiteface Mountain, New York”, *Journal of Geophysical Research:Atmosphere*, **2007**, 112(D8).
31. Y. C. Lin, J. J. Schwab, K. L. Demerjian, M. -S. Bae, W. -N. Chen, Y. Sun, Q. Zhang, H. M. Hung, and J. Perry, “Summertime formaldehyde observations in New York City: Ambient levels, sources and its contribution to HOx radicals”, *Journal of Geophysical Research:Atmosphere*, **2012**, 117(D8).
32. K. F. Ho, S. S. H. Ho, R. J. Huang, W. T. Dai, J. J. Cao, L. Tian, and W. J. Deng, “Spatiotemporal distribution of carbonyl compounds in China”, *Environmental Pollution*, **2015**, 197, 316-324.
33. C. Wang, X. F. Huang, Y. Han, B. Zhu, and L. Y. He, “Sources and Potential Photochemical Roles of Formaldehyde in an Urban Atmosphere in South China”, *Journal of Geophysical Research:Atmosphere*, **2017**, 122(21).
34. C. Wu, C. Wang, S. Wang, W. Wang, B. Yuan, J. Qi, B. Wang, H. Wang, C. Wang, W. Song, X. Wang, W. Hu, S. Lou, C. Ye, Y. Peng, Z. Wang, Y. Huangfu, Y. Xie, M. Zhu, J. Zheng, X. Wang, B. Jiang, Z. Zhang, and M. Shao, “Measurement report: Important contributions of oxygenated compounds to emissions and chemistry of volatile organic compounds in urban air”, *Atmospheric Chemistry and Physics*, **2020**, 20(23), 14769-14785.
35. C. M. Nussbaumer, J. N. Crowley, J. Schuladen, J. Williams, S. Hafermann, A. Reiffs, R. Axinte, H. Harder, C. Ernest, A. Novelli, K. Sala, M. Martinez, C. Mallik, L. Tomsche, C. Plass-Dülmer, B. Bohn, J. Lelieveld, and H. Fischer, “Measurement report: Photochemical production and loss rates of formaldehyde and ozone across Europe”, *Atmospheric Chemistry and Physics*, **2021**, 21(24), 18413-18432.
36. 배민석, 최서영, 오세호, 김민성, 송명기, 유근혜, 장임석, 신선아, “SIJQA 2021 캠페인 기간 중 2차 HCHO 농도 및 오존생성 영향 - LC/QTOF를 이용한 HCHO-2,4-DNPH 분석”, *한국대기환경학회지*, **2022**, 38(4), 577-587.
37. A. P. Mouat, Z. A. Siegel, and J. Kaiser, “Evaluation of Aeris mid-infrared absorption (MIRA), Picarro CRDS (cavity ring-down spectroscopy) G2307, and dinitrophenylhydrazine (DNPH)-based sampling for long-term formaldehyde monitoring efforts”, *Atmospheric Measurement Techniques*, **2024**, 17(7), 1979-1994.
38. 채종성, 채정석, 전준민, 강병욱, 김종호, 문광주, 박규태, 강대일, “대규모 산업단지에서 발생하는 가스상 유해대기오염물질의 배출특성 조사 연구”, *한국대기환경학회지*, **2024**, 40(1), 27-47.
39. 황정훈, 이미혜, 이강웅, 한진석, “2005년 6월의 서울시 대기의 포름알데하이드 농도분포 특성”, *한국대기환경학회지*, **2006**, 22(1), 63-71.
40. C. Cho, J. M. St. Clare, J. Liao, G. M. Wolfe, S. Jeong, D. I. Kang, J. Choi, M. H. Shin, J. Park, J. H. Park, A. Fried, A. Weinheimer, D. R. Blake, G. S. Diskin, K. Ullmann, S. R. Hall, W. H. Brune, T. F. Hanisco, and K. E. Min, “Evolution of formaldehyde (HCHO) in a plume originating from a petrochemical industry and its volatile organic compounds (VOCs) emission rate estimation”, *Elementa: Science of the Anthropocene*, **2021**, Art. 9(1), 00015.
41. B. Franco, E. A. Marais, B. Bony, W. Bader, B. Lejeune, G. Roland, C. Servais, and E. Mahieu, “Diurnal cycle and multi-decadal trend of formaldehyde in the remote atmosphere near 46°N”, *Atmospheric Chemistry and*

- Physics*, **2016**, 16(6), 4171-4189.
42. R. Atkinson, "Atmospheric chemistry of VOCs and NOx", *Atmospheric Environment*, **2000**, 34(12-14), 2063-2101.
43. 환경부 화학물질안전원, "2022년도 화학물질 배출량 조사결과", **2024. 04.**
44. J. M. St. Clair, A. K. Swanson, S. A. Bailey, and T. F. Hanisco, CAFE: a new, improved nonresonant laser-induced fluorescence instrument for airborne in situ measurement of formaldehyde, *Atmospheric Measurement Techniques*, **2019**, 12(8), 4581-4590.