

### 3A4) 테르펜류 화합물과 오존의 기상화학반응에 의한 이차유기 에어로졸과 알데히드 화합물 생성

## Organic Aerosols and Aldehydes Formed through the Ozone-Initiated Reaction of d-Limonene and $\alpha$ -Pinene

박준호 · 박지연 · 조완근 · 정우식<sup>1)</sup> · 임호진

경북대학교 환경공학과, <sup>1)</sup>인제대학교 식품생명과학부

### 1. 서 론

광택제나 방향제 같은 생활용품 및 나무 등에서 배출되는 테르펜류 화합물이나 이소프렌 등은 실내에서 비교적 높은 농도로 존재한다. 실내에서 이들 불포화 탄화수소화합물은 대기 중에서 유입되거나 레이저 프린터 등 실내 오염원에서 발생하는 오존과 반응할 수 있다. 오존-테르펜류 반응으로부터 생성되는 이차유기입자(secondary organic aerosol: SOA)나 알데히드 화합물은 이차오염물질로써 목과 눈의 따가움 증세, 구토증, 현기증 및 집중력 저하를 포함하는 건물증후군과 관련이 있는 것으로 알려져 있다 (Wolkoff et al., 1998; Møhlhave et al., 1984). 본 연구에서는 오존-테르펜류 반응으로부터 생성되는 SOA와 카르보닐 화합물의 특성에 대해 조사하였다.

### 2. 연구 방법

스테인레스 스틸로 만든 관형 반응기(내경 20cm×길이 200cm, 부피 69L)를 사용하였으며, 반응기 표면에서 일어나는 화학반응을 최소화하기 위해 반응기 내벽에 테프론 코팅을 하였다. 반응기 입구에 혼합기를 설치하여 오존과 유기화합물이 균일하게 섞인 다음 반응기 속으로 유입되게 하였다. 유기화합물 증기는 고순도 공기를 유기화합물이 담긴 버블러를 통과시켜서 발생시켰고, 버블러 온도와 공기 유량을 조절하여 0.5ppm에서 3.0ppm까지 변화시켰다. 오존은 고순도 산소가스를 UV램프로 광분해시켜 발생시킨 다음 희석 공기를 이용하여 0.05ppm에서 1ppm까지 변화시켰다. 희석공기는 초순수가 담긴 버블러를 통과한 가습된 공기와 건조공기가 혼합되어 사용되며, 이들 공기의 혼합비를 조절하여 반응물의 상대습도를 제어할 수 있다.

반응 전과 후의 오존농도는 Teledyne API 오존분석기를 이용하여 측정되었다. 반응기 후단에 설치된 온/습도계를 이용하여 반응기를 통과한 공기의 온도와 습도를 측정하였다. SOA 수농도와 입도분포는 Grimms SMPS(Sequential Mobility Particle Sizer)를 사용하여 측정하였고, SOA 질량농도는 Teflon-coated glass fiber filter(TGFF)를 사용하여 샘플링 전과 후의 질량 차이와 채집 공기의 부피로부터 구하였다. 기체상 유기 생성물은 TGFF 후단에 설치된 polyurethane foam(PUF)을 이용하여 채집하였다. 유기 반응물은 차콜 튜브를 사용하여 채집하였다. TGFF, PUF, 차콜 튜브에 채집된 개별 유기 화합물은 유기용매를 이용하여 추출한 다음 GC-MS로 분석하였다. 카르보닐 화합물은 산성화된 2,4-dinitrophenylhydrazine 수용액이 들어있는 입펄저 2개를 직렬로 연결하여 채집한 다음 유기용매로 추출한 다음 HPLC로 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 1과 그림 2에 나타난 것처럼 SOA 입경분포는 오존농도에 의존하였으며, 일반적으로 오존농도가 증가함에 따라서 count median diameter(CMD)가 증가하였다. 0.5ppm d-리모넨과 0.5ppm  $\alpha$ -피넨을 각각 0.05-1.0ppm 오존과 반응시킨 경우 CMD가 62-112nm, 68-112nm까지 증가하였고, SOA 질량농도는 d-리모넨과  $\alpha$ -피넨의 경우 각각 25-1139 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 과 25-369 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 나타났다. d-리모넨의 입경분포는 대부분 single mode size distribution이었으나,  $\alpha$ -피넨의 경우 오존의 농도가 증가함에 따라 bimodal size distribution으로 변화되는 경향을 나타내었다. 입자상 개별 유기화합물과 카르보닐화합물을 포함한 기체

상 개별 유기화합물에 대해서도 논의될 것이다.

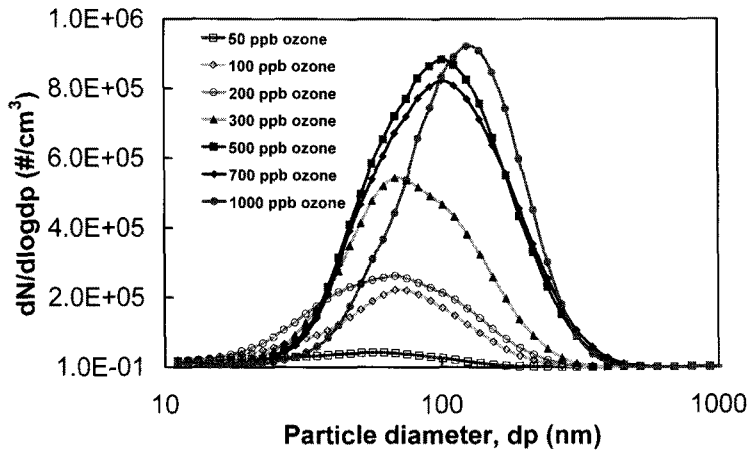


Fig. 1. SOA Size Distributions as a Function of Ozone Concentration for 0.5ppm d-Limonene.

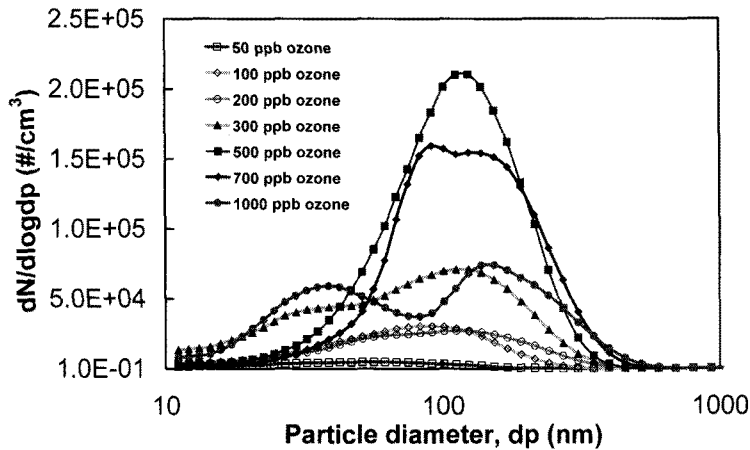


Fig. 2. SOA Size Distributions as a Function of Ozone Concentration for 0.5ppm  $\alpha$ -Pinene.

### 참 고 문 헌

- Kleno, J.G. and P. Wolkoff (2004) Changes in Eye Blink Frequency as a Measure of Trigeminal Stimulation by Exposure to Limonene Oxidation Products, Isoprene Oxidation Products and Nitrate Radicals, *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 77, 235-243.
- Rohr, A.C., C.K. Wilkins, P.A. Clausen, M. Hammer, G.D. Nielsen, P. Wolkoff, and J.D. Spengler (2002) Upper Airway and Pulmonary Effects of Oxidation Products of (+)- $\alpha$ -Pinene, d-Limonene, and Isoprene in BALB/c Mice, *Inhal. Toxicol.*, 14, 663-684.
- Tamas, G., C.J. Weschler, J. Toftum, and P.O. Fanger (2006) Influence of d-Limonene Reactions on Perceived Air Quality, *Indoor Air*, 16, 168-178.