

PA31) 울산 대기중의 Carbonyl 화합물의 농도특성에 관한 연구

A Study on Concentrations Characteristics of Carbonyl Compounds in Ulsan

유봉관 · 박선호 · 정수근 · 함유식 · 이병규¹⁾

울산광역시보건환경연구원, ¹⁾울산대학교 건설환경공학부

1. 서 론

최근 국내에서 문제시되고 있는 주요 대기오염문제는 봄철 황사현상과 하절기의 오존농도 상승문제를 들 수 있다. 특히 오존농도 상승은 수도권지역을 중심으로 전국의 광역시 지역이 심하며 여름철에는 많은 지역에서 발생하고 있다. 오존생성 전구물질로는 카보닐화합물(Carbonyl Compounds)을 포함한 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds; 이하 VOCs라 함)과 질소산화물 등을 들 수 있다. Carbonyl 화합물은 지구적 규모에서 볼 때 대류권과 성층권 하부에서 광화학반응에 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 이에, 대류권 내에서 Carbonyl 화합물의 광화학반응에서의 역할을 보다 구체적으로 이해하고 평가하기 위해서는 이들 화합물들에 대한 농도측정 및 종합적 분석이 무엇보다 중요하다. 본 연구에서는 울산지역의 VOCs와 오존(O₃)농도 증가의 원인물질이기도 한 Carbonyl 화합물의 농도특성을 조사하여 지역의 광화학 오염 발생기작을 밝히고 기상인자 및 오염물질과의 연관성을 규명하고자 하였다.

2. 연구 방법

본 연구는 울산광역시의 도심지에 있는 삼산동을 중심으로 늦여름부터 겨울철까지 대기중 Carbonyl 화합물의 시료를 휴대용 미니펌프(SIBATA, MP-Σ30H)를 이용하여 0.1 L/min의 유속으로 60분간 채취하여 액체 크로마토그래피(High Performance Liquid Chromatography)로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Carbonyl 화합물의 농도분포 특성과 기상인자와의 관계

Carbonyl 화합물을 분석한 결과를 표 1에 나타내었는데 대부분 포름알데하이드와 아세트알데하이드, 아세톤 형태로 주로 검출되었고 이들은 모든 시료에서 100% 검출되었으며 피로피온알데하이드와 부틸알데하이드는 각각 88%, 75% 검출되었다. 검출된 Carbonyl 화합물중에서 포름알데하이드가 평균 27.722 ppb로 가장 높게 나타났고, 아세톤(20.892 ppb)과 아세트알데하이드(16.448 ppb)가 그 다음을 차지하였다. 또한 포름알데하이드와 아세트알데하이드가 Carbonyl 화합물 전체 농도의 70%를 차지하고 있었다.

Table 1. Concentration of carbonyl compounds in Ulsan.

(unit: ppb)

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 |
|------|--------|--------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| N | 16 | 16 | 16 | 16 | 16 | 16 | 16 | 16 | 16 | 16 | 16 | 16 | 16 | 16 | 16 |
| Ave. | 27.722 | 16.448 | 0.000 | 20.892 | 0.950 | 0.000 | 2.142 | 0.778 | 0.534 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.129 | 0.000 |
| S.D | 10.722 | 12.209 | 0.000 | 6.033 | 0.494 | 0.000 | 1.466 | 1.428 | 1.497 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.515 | 0.000 |
| Max. | 49.389 | 36.488 | 0.000 | 32.320 | 1.651 | 0.000 | 4.194 | 4.191 | 5.171 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 2.059 | 0.000 |
| Min | 11.234 | 3.178 | 0.000 | 12.657 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |

* 1: Formaldehyde, 2: Acetaldehyde, 3: Acrolein, 4: Acetone, 5: Propionaldehyde,
 6: Crotonaldehyde, 7: Butyraldehyde, 8: Benzaldehyde, 9: Isovaleraldehyde, 10: Valeraldehyde,
 11: o-Tolualdehyde, 12: m-Tolualdehyde, 13: p-Tolualdehyde, 14: Hexaldehyde, 15: 2,5-Dimethylbenzaldehyde

그림 1은 Carbonyl 화합물 농도의 시계열 분석 결과를 나타내었고, 그림 2에는 Carbonyl 화합물 농도와 기상인자중 기온과의 관계를 그래프로 나타낸 것이다. 대기의 기온이 떨어지는 동절기로 가면서 농도가 감소

하는 경향을 보였다. 기온과의 회귀분석에서 1차 선형식보다는 2차 다항식이 보다 더 유의하게 나타났다.

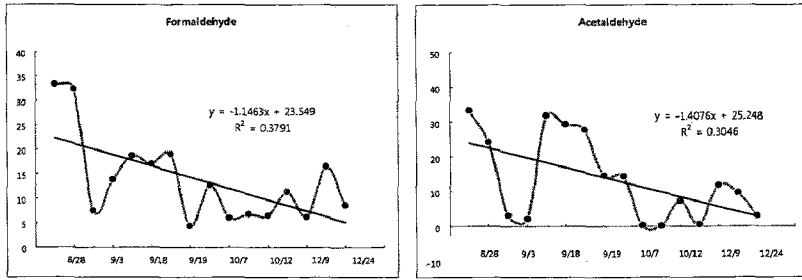


Fig. 1. Timeseries analysis of carbonyl compounds in Ulsan.

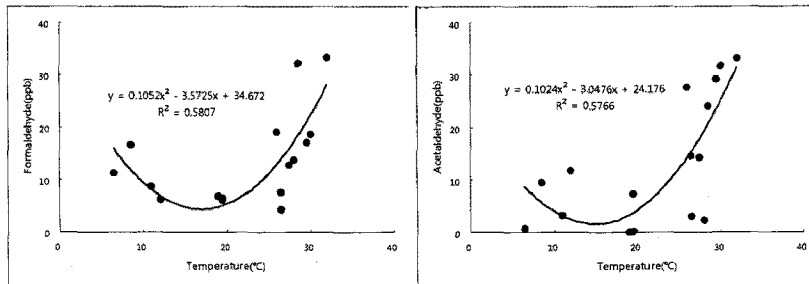


Fig. 2. Regression analysis between carbonyl compounds and the ambient temperature in Ulsan.

3.2 Carbonyl 화합물과 일반 대기질 항목간의 상관성

포름알데하이드와 아세트알데하이드간의 상관계수는 0.769로 아주 높게 나타났다. 또한 포름알데하이드와 아세톤, 포름알데하이드와 프로피온알데하이드, 아세톤과 프로피온알데하이드 간에도 높은 상관성을 나타내었다. 그리고 대기중 오존농도는 포름알데하이드 및 아세트알데하이드와의 상관계수가 각각 0.643, 0.707이 될 정도로 높은 상관성을 나타내었고 회귀분석결과에서도 유의하게 나타났다($p < 0.05$).

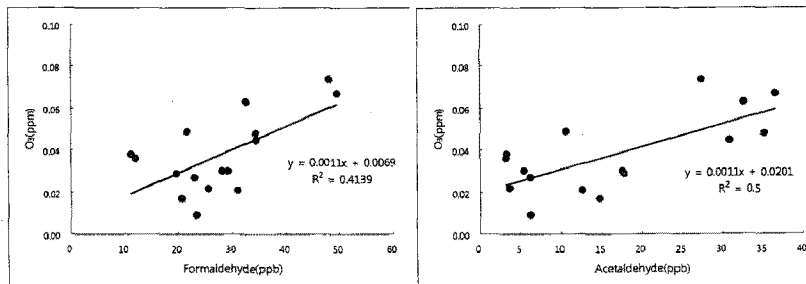


Fig. 3. Regression analysis between carbonyl compounds and air criteria air pollutants.

3.3 Carbonyl 화합물의 오존 생성 기여율 분석

일반적으로 VOCs가 오존생성에 기여하는 정도는 VOCs의 농도와 광화학 오존생성 잠재력(Photochemical Ozone Creation Potential: POCP)의 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서 Carbonyl 화합물의 오존생성기여율은 표 2와 같다. 포름알데하이드와 아세트알데하이드를 합친 기여율은 전체 기여율의 약 70%를 차

지했으며 다음으로 아세톤이 23%, 부틸알데하이드가 8%, 프로피온알데하이드가 3% 순으로 나타났다.

Table 2. Analysis of POCP and relative contribution for ozone creation by carbonyl compounds.

| No. | Compounds | Conc.(ppb) | POCP | Contribution ¹⁾ | Contribution ratio(%) ²⁾ | M.W |
|-------|-----------------|------------|------|----------------------------|-------------------------------------|--------|
| 1 | Formaldehyde | 27.722 | 40 | 1486 | 31.31 | 30.02 |
| 2 | Acetaldehyde | 16.448 | 55 | 1779 | 37.48 | 44.05 |
| 3 | Acetone | 20.892 | 20 | 1083 | 22.83 | 58.08 |
| 4 | Propionaldehyde | 0.950 | 60 | 148 | 3.11 | 58.08 |
| 5 | Butyraldehyde | 2.142 | 55 | 379 | 7.99 | 72.11 |
| 6 | Benzaldehyde | 0.778 | -35 | -129 | -2.72 | 106.12 |
| Total | | | | 4747 | 100 | |

1) 기여도 = $\text{ppb} \times (\text{분자량}/22.4 \text{ m}^3) \times \text{오염물질별 POCP} = \text{ppm} \times 1000 \times (\text{분자량}/22.4 \text{ m}^3) \times \text{오염물질별 POCP}$

2) 기여율 = $(\text{오염물질의 기여도}/\text{오염물질의 기여도 합계}) \times 100$

참고 문헌

- Grosjean, D., E. Grosjean, and L.F.R. Moreira (2002) Speciated ambient carbonyls in Rio de Janeiro, Brazil, Environ. Sci. Technol., 36, 1389-1395.
- Lary, D.J. and D.E. Shallcross (2000) Central role of carbonyl compounds in atmospheric chemistry, J. Geophysical Research, 105, 771-778.