

## 서울지역에서 대기 중 카르보닐 화합물 농도에 대한 1,2차 발생원의 기여율 산정

### Contribution of Primary and Secondary Sources to the Atmospheric Concentrations of Carbonyl Compounds in Seoul

여현구 · 조기철<sup>1)</sup> · 임철수 · 최민규 · 임종억 · 지동영 · 김희강  
건국대학교 환경공학과, <sup>1)</sup>동남보건대학 환경관리과  
(1999년 8월 3일 접수, 2000년 6월 30일 채택)

Hyun-Gu Yeo, Ki-Chul Cho<sup>1)</sup>, Cheol-Soo Lim, Min-Kyu Choi,  
Jong-Eok Lim, Dong-Young Jee and Hui-Kang Kim  
Dept. of Environmental Engineering, Konkuk University  
<sup>1)</sup>Dept. of Environmental Science, Dongnam Health College  
(Received 3 August 1999; accepted 30 June 2000)

#### Abstract

Carbonyl compounds have been measured in downtown Seoul for September 1998 using 2-series impinger method. Average concentration (ppbv) of carbonyl compounds were  $12.66 \pm 5.77$  HCHO,  $12.05 \pm 4.86$  CH<sub>3</sub>CHO and  $7.92 \pm 2.63$  CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>. These compounds were the most abundant carbonyls. They showed maximum concentration during the daytime when photochemical activity was very strong, minimum concentration were usually showed during the night and early morning. Comparison of diurnal variation of carbonyl compounds with the concentration of O<sub>3</sub>, NMHC, CO and meteorological data indicated that primary and secondary sources contributed the observed carbonyl compounds. Photochemical Formation Rate (PFR) of carbonyl compounds during the sampling periods were 61% HCHO, 85% CH<sub>3</sub>CHO, 71% CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>.

**Key words** : carbonyls, primary sources, secondary sources, PFR

#### 1. 서 론

카르보닐 화합물의 발생원은 배출원에서 대기로 직접 배출되는 1차 발생원과 대기중에서 광화학반응을 통해 생성되는 2차 발생원으로 나눌 수 있으며, 또한 HCs (hydrocarbons)의 산화에 있어서 주요한 중간 물질로 작용을 한다(Altshuller, 1991a, b;

Atkison, 1990). 이 화합물의 광분해는 오염대기에서 자유 라디칼(free radical)의 주요한 발생원으로 여겨지고 있다(Kleinman, 1990). 여름철에 오존보다 긴 파장영역에서 광분해된 포름 알데히드는 일중 이른 아침과 늦은 오후에 자유 라디칼생성에 지배적인 화합물로 알려져 있고 도시지역에서 NMHC의 주요 구성성분중의 하나이며 오존의 광화학생성에 계속적으로 영향을 준다(Fehsenfeld *et al.*, 1992;

Schubert *et al.*, 1988). 카르보닐 화합물은 연소 및 오염물질의 휘발에 의한 1차 발생원과 휘발성 유기 화합물 및 OH radical과의 반응을 통한 2차 생성으로 구분된다(Grosjean *et al.*, 1983). 또한 야간에 카르보닐 화합물 생성과정은 O<sub>3</sub> 및 NO<sub>3</sub>· 등이 관여한다(Atsheller, 1993). 반면 카르보닐 화합물의 분해과정은 광분해와 OH, HO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub> radical의 반응을 통해 나타난다(Finlayson-Pitts와 Pitts, 1986).

본 연구는 대기중 주요 카르보닐 화합물인 포름알데히드(HCHO), 아세트 알데히드(CH<sub>3</sub>CHO) 및 아세톤(CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>)의 1, 2차 생성에 의한 영향을 파악하는 것을 목적으로 한다.

## 2. 실험방법

본 연구는 1998년 9월 14일부터 1998년 9월 19일까지(9월 15일 제외) 서울시 광진구 모진동에 위치한 건국대학교 공과대학 옥상에서 4일간 측정하였고 측정기간에 앞서 9월 9일~9월 13일까지(9월 11일 제외) 8회의 오존주의보가 서울에서 발령되었다. 측정은 주간과 야간으로 나누어 행하였으며 주간은 오전 9시부터 오후 9시까지 1시간 30분 간격(8회/일)으로, 야간은 오후 9시부터 익일 오전 9시까지(1회/일)로 하였다. 시료채취장치는 EPA TO-5방법인 2개의 흡수병에 2,4-DNPH(Dinitrophenyl hydrozine)를 아세토나이트릴(acetonitrile)에 녹여 흡

수액으로 사용하였다. 흡수액량은 주간 20 ml (0.5 L/min), 야간 30 ml (0.5 L/min)로 하였으며 O<sub>3</sub>에 의한 간섭을 최소화하기 위해 3/8 inch (I.D.)×9 inch의 테플론 튜브에 KI(Sigma사, GR grade)결정을 채운 스크러버를 전단 흡수병앞에 장착하였다. 그리고 흡수액의 휘발을 방지하기 위해 흡수병을 얼음상자에 보관하여 상자내의 온도를 0°C 이하로 유지하고, 채취된 시료는 분석전까지 -20°C의 냉동실에 보관하였다. 분석전까지 냉동보관한 시료는 HPLC용 갈색병에 일정량 분취하여 HPLC(Waters사, U.S.A) UV/VIS 검출기(360 nm)로 분석하였고 분석시 사용한 컬럼은 Nova-Pak C<sub>18</sub>(3.9×150 mm)이었으며 이동상(mobilphases)은 초순수, 아세토나이트릴(acetonitrile) 및 테트라하이드로푸란(tetrahydrofuran)을 일정 비율로 혼합하였고 시료주입량은 20 μl였다(황윤정 등, 1996; 국립환경연구원, 1994).

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 카르보닐 화합물의 농도 분포

측정기간중 포름 알데히드, 아세트 알데히드 및 아세톤의 주간 평균농도(ppbv)는 각각 7.37±3.76, 6.07±1.86 및 5.61±2.82(9월 14일), 14.98±5.55, 9.23±5.44 및 10.98±3.71(9월 17일), 16.68±11.17, 17.61±9.76 및 8.13±1.75(9월 18일), 17.62±5.86, 20.06±5.01 및 9.22±2.06(9월 19일)이었고, 이 기

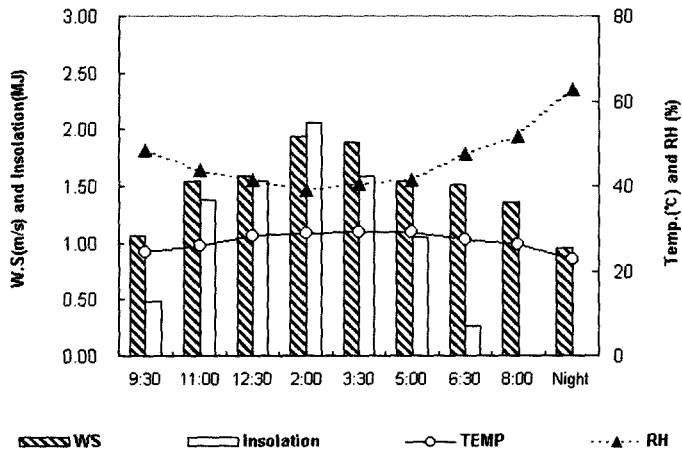


Fig. 1. Average diurnal variation of insolation, wind speed, temperature and relative humidity during the sampling periods.

간중 주간 평균온도는 23~27°C로 여름 평균온도와 유사하여 광화학 작용이 활발할 것으로 사료되었다. 그림 1은 측정기간중 온도, 상대습도, 일사량 및 풍속의 평균 일중 변화를 나타낸 것이다. 온도와 상대습도는 서로 상반되는 일중 변화를 나타내고 있는데, 6:00에 일출을 시작하면서 온도는 급격하게 증가하고 있고 오전(8:00~9:30)의 온도가 24°C에서 오후(12:00~13:30)에 29°C를 나타내어 5°C 정도의 온도 상승을 나타내고 있으며 동시에 상대습도는 49%에서 39%로 10% 정도의 감소를 보였다. 풍속과 일사량은 오전(8:00~9:30)에 각각 1.06 m/s와 0.49 MJ로 최소를, 오후(12:00~13:30)에 각각 1.94 m/s와 2.06 MJ로 최대를 나타내었다. 그리고 측정기간중 평균 전운량은 0.7로써 구름이 거의 없는 맑은 날을 나타내었다. 카르보닐 화합물은 기상인자 중 온도, 풍속 및 일사량과는 같은 일중 변화를, 상대습도와는 반대의 일중 변화 형태를 나타내었다. 즉 온도가 증가함에 따라 카르보닐 화합물의 전구물질들이 증가하고, 그와 동시에 일사량의 증가로 전구물질들의 광분해가 활발하여 카르보닐 화합물이 최대농도를 나타낸 것으로 사료된다.

검출된 카르보닐 화합물 중 포름 알데히드, 아세트 알데히드 및 아세톤이 전체 농도 중에서 차지하

는 비율은 각각 39%, 37% 및 24%로 포름 알데히드, 아세트 알데히드, 아세톤의 순으로 높은 농도를 보였다. 그림 2는 카르보닐 화합물중 포름 알데히드, 아세트 알데히드 및 아세톤의 농도분포를 나타낸 것으로 정규분포 유무를 검증하기 위해 Anderson Normality Test를 하였다( $\alpha : 0.05$ ). 그 결과 포름알데히드와 아세톤의 유의확률(p-value)은 각각 0.1와 0.861로 나타나 정규분포를 보인 반면 아세트알데히드는 0.01로 비정규분포를 나타내었다. 식(1)~식(3)은 카르보닐 화합물간의 선형관계를 파악하기 위해 선형회귀분석을 이용하여 유의 수준( $\alpha$ ) 0.05로 검증한 결과이다.

$$[\text{CH}_3\text{CHO}] = 0.869 [\text{HCHO}] \quad [R^2 = 0.92, n = 34] \quad (1)$$

$$[\text{CH}_3\text{COCH}_3] = 0.493 [\text{CH}_3\text{CHO}] + 1.968 \quad [R^2 = 0.834, n = 34] \quad (2)$$

$$[\text{CH}_3\text{COCH}_3] = 0.358 [\text{HCHO}] + 3.103 \quad [R^2 = 0.601, n = 34] \quad (3)$$

포름 알데히드와 아세트 알데히드의 회귀분석식은 식(1)과 같고, 상수항을 유의수준( $\alpha$ ) 0.05로 검증한 결과 유의 확률값(p)이 0.0001으로 귀무가설 [ $H_0 : \text{기울기} = 0$ ]을 기각하였다. 아세톤과 아세트 알데히드 및 아세톤과 포름 알데히드의 회귀분석식도

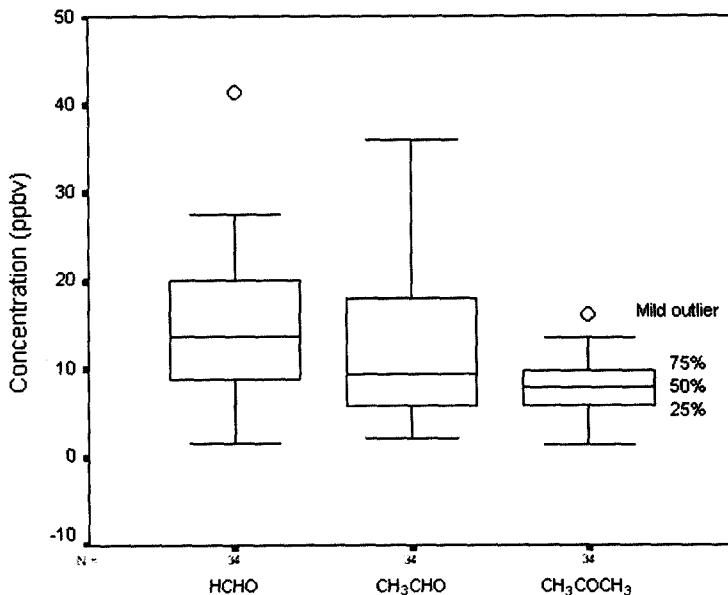


Fig. 2. Distribution of carbonyl compounds during the sampling periods.

위와 같이 유의수준( $\alpha$ ) 0.05로 검증한 결과 유의한 결과를 나타내었다(식 2와 식 3). 식 (1)에서 보듯이, 포름 알데히드와 아세트 알데히드의 절편(intercept)은 0으로 나타나 대기중에서 낮은 배경농도를 나타내는 것으로 판단되었는데 이는 이 두 화합물의 대기중 체류시간이 수시간으로 짧기 때문이라 사료되고 반면에 아세톤의 절편은 각각 1.968과 3.103으로 회귀식의 y절편(intercept)이 0보다 높게 나타났는데 이는 아세톤의 대기 체류시간이 10일 정도로 길기 때문에 알데히드(포름 알데히드, 아세트 알데히드)에 비해 대기중에서 높은 배경농도를 나타낸 것으로 사료된다(Larry et al., 1996).

**3. 2 카르보닐 화합물과 1차 발생원과의 관계**

본 연구에서는 측정자료의 대표적인 농도를 산출하기 위해 측정시간대별 산술평균값을 구하여 농도를 산정하였고 대기오염물질 자료( $\text{NO}_x$ ,  $\text{O}_3$ , CO, 온도, 풍향, 풍속 등)는 성수동의 대기오염 자동측정망 자료를 이용하였다. 카르보닐 화합물의 발생원 중 1차 발생원의 기여를 확인하기 위해 카르보닐 화합물과 CO의 상관성을 평가하였다. 그 결과 포름 알데히드와 아세트 알데히드 및 아세톤과 CO의 상관계수가 -0.939, -0.891 및 -0.864로 높은 음의 상관성을 나타내었다. 일반적으로 CO의 배출원은 대부분 자동차등과 같은 1차 발생원으로 오전(8:00~9:00)과 늦은 오후(17:00~), 즉 출·퇴근 시간에

높은 농도를 나타내었다. 이에 비해 카르보닐 화합물은 CO와 반대의 형태를 나타내 자동차에서 직접 배출되어지는 알데히드의 기여도가 상대적으로 낮게 평가 되었다. 그림 3은 카르보닐 화합물의 광화학 반응 평가를 평가하기 위해 비반응성(nonreactive) CO의 농도에 의해 정규화한 카르보닐 화합물의 농도비를 나타낸 것이다. 카르보닐 화합물과 CO의 비는 12:00~2:00 PM 사이에 최대를 나타내고 있는데 이는 1차적으로 배출되는 알데히드의 양에 비해 광화학 반응을 통해 생성된 카르보닐 화합물의 양이 증가하기 때문으로 사료된다. 그리고 최대 농도 피크(12:30~2:00 PM) 이후에 카르보닐 화합물과 CO의 농도비가 점점 감소하고 있는데 이는 생성된 카르보닐 화합물이 광분해반응과 같은 소멸과정에 의해 농도가 감소하기 때문으로 사료된다. 또 오후 2시 이후에 카르보닐 화합물의 농도가 감소함에 따라 CO의 농도가 5.38 ppm에서 6.25 ppm으로 점점 증가하고 있는데 이는 카르보닐 화합물의 광분해를 통해 생성된 CO의 농도가 증가하기 때문으로 사료된다. 또한 오전(8:30~9:30)과 야간의 카르보닐/CO(ppbv/ppm)의 비는 1 이하로 낮게 나타나 대기중 광화학반응을 통해 2차적으로 생성된 카르보닐 화합물의 양이 주간에 비해 상대적으로 낮게 평가 되었다.

**3. 3 카르보닐 화합물과 2차 발생원과의 관계**

카르보닐 화합물과 2차 발생원과의 관계를 알아

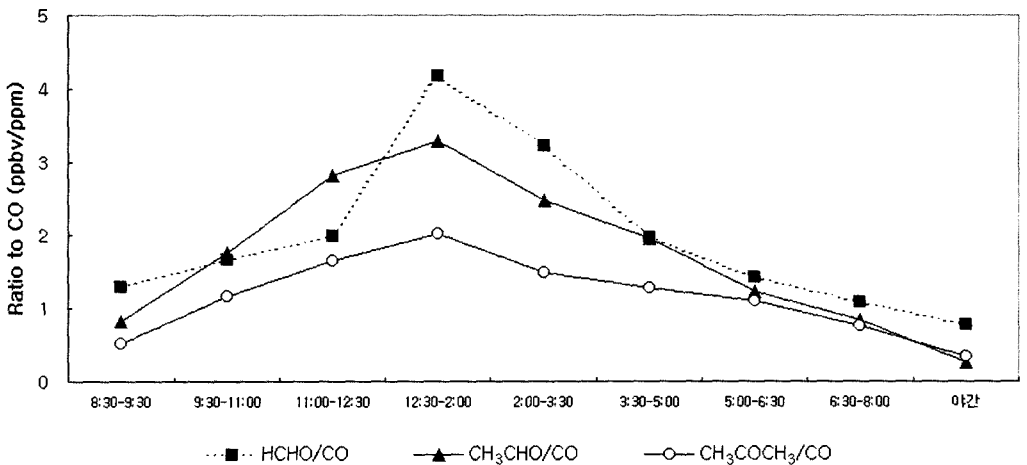
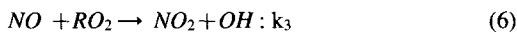
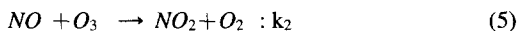
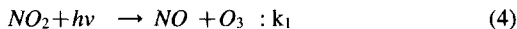


Fig. 3. Comparison between Carbonyls and CO concentration in dinurnal variation.

보기 위해 오염물질(O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, NO, CO 및 NMHC) 및 산정한 RO<sub>2</sub> 라디칼의 측정기간중 평균 일중변화를 그림 4에 나타내었다. 포름 알데히드, 아세트 알데히드 및 아세톤의 최대 농도(ppbv)는 오후 12:00~2:00경에 각각 22.44, 17.61 및 10.88이었고, 최소 농도(ppbv)는 야간에 각각 6.83, 2.31 및 3.03을 나타내 뚜렷한 일중 변화를 보였다. O<sub>3</sub>의 일중 변화는 카르보닐 화합물과 유사하였으나, 최대농도를 나타내는 시간(2:00~3:30)이 약간의 차이를 보이고 있다. 이는 카르보닐 화합물이 오존생성의 전구물질로 작용하여 최대농도를 나타내는 시간대가 다르게 나타난 것으로 사료된다. 반면 NO의 주간(12:00~20:00) 평균농도(ppb)는 6.5±1.24로 거의 일정하였으며, 오전과 야간의 농도 상승을 제외하면 특별한 일중 변화를 볼 수 없었다. 그리고 NO<sub>2</sub>의 일중 최대 농도(ppb)는 47.75(6:30~08:00 PM)를 보였고 그 이후 감소하는 경향을 나타내었다. 카르보닐 화합물의 주된 생성 메카니즘은 올레핀계(e.g. ethylene, propylene)와 O<sub>3</sub> 및 OH 라디칼과의 반응을 통한 과정이 중요하며 반면에 주된 소멸 메카니즘은 광분해(photolysis)와 OH와 HO<sub>2</sub> 라디칼과의 반응을 통해 이루어지고 이 반응은 주로 주간에 일어나게 된다. 즉, RO<sub>2</sub> 라디칼은 카르보닐 화합물의 생성과 소멸을 평가하는데 중요한 역할을 한다. 그러나 RO<sub>2</sub> 라디칼은 직접 측정하기에는 어려움이 따른다. 그래서 다음과 같은 광정상상태(photostationary steady state) 반응식으로 RO<sub>2</sub> 라디칼의 농도를 간접적으로 산정하였다(McKeen *et al.*, 1991).

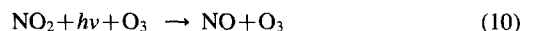
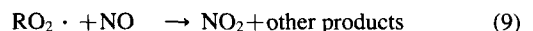
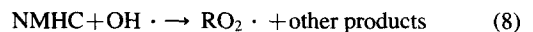


위와 같은 광정상상태하에서 RO<sub>2</sub> 라디칼의 농도, [RO<sub>2</sub>]는 다음 방정식에 의해서 표현될 수 있다.

$$[RO_2] = (k_2/k_3) [k_1/k_2([NO_2]/[NO]) - [O_3]] \quad (7)$$

k<sub>1</sub>, k<sub>2</sub>와 k<sub>3</sub>은 식(4)~(6)의 반응속도 상수이다. [RO<sub>2</sub>]는 NO<sub>2</sub>, NO 및 O<sub>3</sub>의 농도를 이용해서 계산될 수 있다(McKeen *et al.*, 1991). k<sub>1</sub>은 NO<sub>2</sub>의 광분해 반응속도 상수를 나타낸 것으로 NO<sub>2</sub>의 광분해율은 빛의 강도에 따라서 크게 좌우되므로 일정한 광분해 속도 상수를 얻기가 어렵기 때문에 Baulch *et al.*

(1982)이 구한 값인 0.533 m<sup>-1</sup>을 이용하였고, k<sub>2</sub>은 3.7×10<sup>-12</sup>exp[-1430/T]을 k<sub>3</sub>은 주요 RO<sub>2</sub> 라디칼인 CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CHO<sub>2</sub> 및 HO<sub>2</sub> 라디칼의 NO와의 각각의 반응속도(k<sub>CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> : 7.0×10<sup>-12</sup>, k<sub>CH<sub>3</sub>CHO<sub>2</sub></sub> : 7.0×10<sup>-12</sup>, k<sub>HO<sub>2</sub></sub> : 8.3×10<sup>-12</sup>)을 이용하여 산정하였다(Atkinson, 1990; Carleir *et al.*, 1986). 이와 같이 산정된 RO<sub>2</sub> 라디칼의 농도는 그림 4와 같다. RO<sub>2</sub> 라디칼의 일중 변화는 12:00 이후부터 농도가 증가하다가 늦은 오후 시간(5:00~6:30)에 최대농도 0.11×10<sup>-3</sup> ppm를 나타내고 오전과 야간에 최소의 농도를 나타내었다. 일본 주요도시에서 여름철에 나타난 RO<sub>2</sub> 라디칼의 일중 변화는 오전과 야간에 각각 1.1×10<sup>-6</sup>과 5.0×10<sup>-6</sup> ppm으로 최소를, 오후 12:00에 1.2×10<sup>-4</sup> ppm을 나타내었고(Hikaru Satumabayshi *et al.*, 1992) 본 연구에서 조사된 RO<sub>2</sub> 라디칼의 농도에 비해 10배 정도 낮게 평가되었다. 이는 그림 4에서 보듯이 측정기간중 RO<sub>2</sub> 라디칼의 농도는 NO<sub>2</sub>의 일중변화와 유사(r=0.847, p<0.01)하였고, RO<sub>2</sub> 라디칼의 농도 산정에 필요한 오염물질중 NO<sub>2</sub>의 농도에 가장 민감하게 반응하였다. 즉, 두 지역에서의 RO<sub>2</sub> 라디칼의 농도차이는 NO<sub>2</sub>의 농도에서 비롯된 것으로 사료된다. 카르보닐 화합물과 산정된 RO<sub>2</sub> 라디칼의 농도와의 관계를 살펴본 결과 카르보닐 화합물의 농도가 증가하는 오전(8:30~12:30)에 RO<sub>2</sub> 라디칼의 농도는 매우 낮게 평가되어 카르보닐 화합물의 생성 및 소멸에 그리 큰 영향을 주지 못한 반면 카르보닐 화합물이 최대 농도를 나타낸 시간인 오후 12:30~2:00 이후에 RO<sub>2</sub> 라디칼의 농도는 급격히 증가하여 생성된 카르보닐 화합물의 광분해 및 OH 라디칼과의 반응을 통하여 RO<sub>2</sub> 라디칼이 크게 증가한 것으로 사료된다(John, 1986). 측정기간 중 O<sub>3</sub>과 NMHC 및 NO<sub>2</sub>의 상관계수(r)는 각각 0.866(p<0.01), -0.517(p<0.05)로 나타났으며 아래 식(8)~식(10)에서 보듯이 측정기간 중 O<sub>3</sub>생성의 주요 메카니즘은 NMHC의 산화를 통해 생성된 NO<sub>2</sub>의 촉매작용에 의해 설명할 수 있다(McKeen *et al.*, 1991).



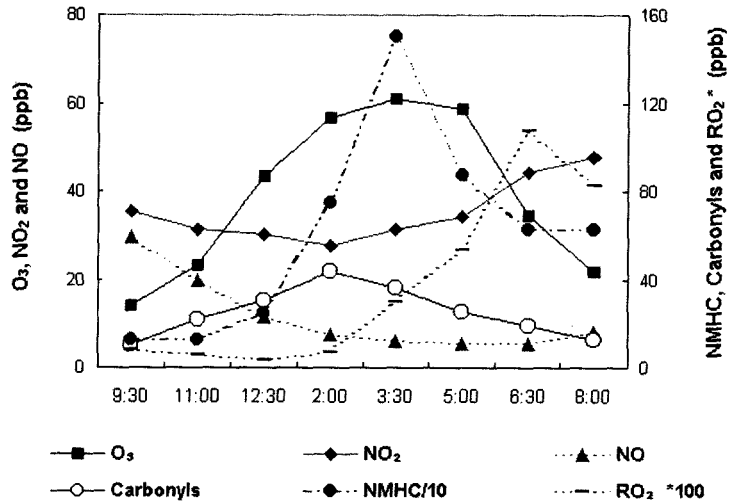


Fig. 4. Comparison between carbonyls and NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, NMHC, RO<sub>2</sub> · concentration in diurnal variation.

### 3. 4 1 · 2차 발생원에 따른 카르보닐 화합물의 농도

카르보닐 화합물의 광화학형성능은 다음 식(11)에 의해 산출되었다. 광화학 형성능은 주간(주간)에 2차적으로 형성된 카르보닐 화합물의 비율을 확인하기 위한 것으로 야간에 검출된 화합물의 농도는 1차적으로만 생성된 것이라는 가정이 필요하다.

$$\frac{([RCHO]/[CO])_D - ([RCHO]/[CO])_N}{([RCHO]/[CO])_D} \times 100 \quad (11) \text{ (Hikaru et al., 1995)}$$

여기서 [RCHO]/[CO]<sub>D</sub>와 [RCHO]/[CO]<sub>N</sub>은 주간과 야간의 카르보닐화합물과 CO의 농도비(ppbv/ppm)를 나타낸 것이다. 그 결과 포름 알데히드, 아세트 알데히드 및 아세톤의 광화학 형성능은 각각 61%, 85% 및 71%로 아세트 알데히드가 포름 알데히드와 아세톤에 비해 광화학 반응을 통한 주간생성능이 크게 나타났다. Hikaru et al. (1995)이 Urawa에서 조사한 포름 알데히드와 아세트 알데히드의 광화학 형성능은 각각 53%와 70%로 본 연구와 유사한 결과를 나타내었다. 즉 아세트 알데히드와 아세톤은 포름 알데히드에 비해 2차적으로 형성된 양이 상대적으로 많다는 것을 시사한다(Larry et al., 1996).

대기중에 존재하는 두 물질의 조성비와 자연기원

탄화수소가 지역규모의 광화학 작용에 미치는 영향을 평가하기 위하여 포름 알데히드/아세트 알데히드 비를 조사한 결과 본 연구에서는 1.1로 나타났고, 외국 도시지역에서 보고된 비는 1.19~2.33(Tanner와 Meng, 1984)로 본 연구에 비해 다소 높게 나타났다. 또 교외지역인 Dorset에서 조사된 비는 3~4 정도이고, 해안지역인 Nova Scotia(Roger et al., 1996)에서는 2.0으로 교외지역과 해안지역에서의 자연기원(biogenic sources) 탄화수소(e.g. isoprene) 등의 대기중 광산화를 통한 포름 알데히드의 기여가 증가하기 때문으로 사료된다. 즉 포름 알데히드/아세트 알데히드 비는 측정지점의 지역적인 특성을 파악하는데 중요한 지표가 된다(Zhang과 Lloy, 1994).

그림 5는 측정기간중 카르보닐 화합물의 주·야간 평균농도를 나타낸 것이다. 포름 알데히드, 아세트 알데히드 및 아세톤의 주·야간 농도(ppbv)는 각각 13.10(day)와 6.87(night), 11.31(day)와 2.31(night) 및 7.74(day)와 3.03(night)으로 나타나 주간농도가 야간 농도에 비해 2~5배 정도 높게 나타났다. 아세트 알데히드의 주/야간 농도비는 5로 포름 알데히드와 아세톤에 비해 2~3배 높게 나타났는데 이는 앞에서 언급한 바와 같이 아세트 알데히드가 주간(주간)에 2차적으로 생성된 양이 포름알데히드와 아세톤보다 상대적으로 많기 때문으로 사료된다.

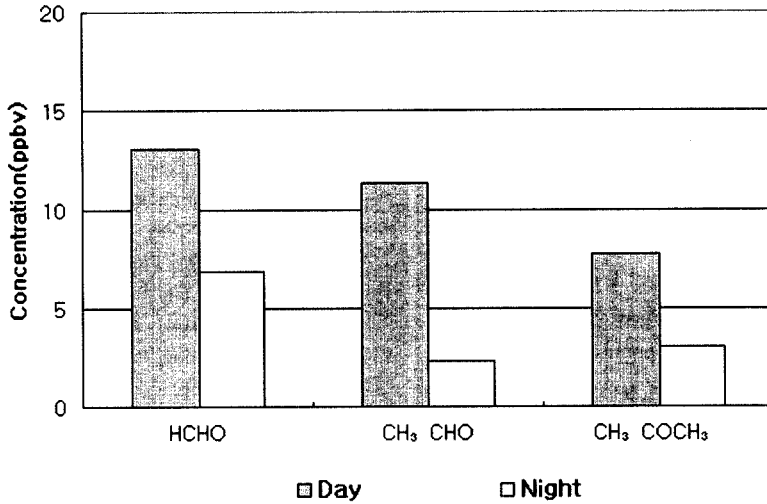


Fig. 5. Comparison between day and night concentration of carbonyl compounds.

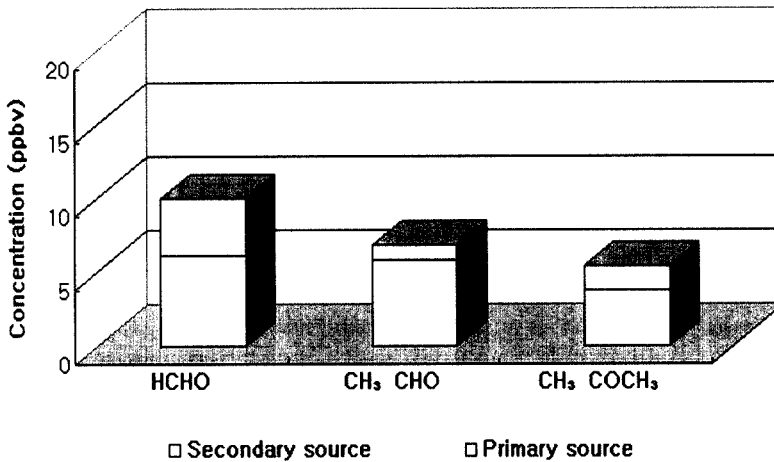


Fig. 6. Concentration of primary and secondary carbonyl compounds.

그림 6은 측정기간중 카르보닐 화합물의 일평균 농도(주/야간 평균농도)에 각 화합물의 광화학 형성능(식(11)), 즉 주간에 2차적으로 형성된 카르보닐 화합물의 비율을 곱하여 이차생성 카르보닐 화합물의 농도를 산정 하였으며, 일평균농도에서 이차생성 카르보닐 화합물의 농도를 제외한 나머지를 1차 발생원에 의해 야기된 농도로 계산하였다. 알데히드의 주요 발생원은 자동차와 같은 1차 발생원과 대기중의 반응을 통한 2차 발생원으로 나눌수 있

다. 포름 알데히드, 아세트 알데히드 및 아세톤의 secondary/primary 비는 각각 1.6, 5.7 및 2.5로 포름 알데히드와 아세톤은 1·2차 발생원에서 배출된 양이 유사하나 아세트 알데히드는 1차발생원보다는 대기중의 반응을 통한 2차생성이 지배적이다(Larry et al., 1996). 이처럼 측정기간중 카르보닐 화합물의 생성은 대기중 광화학반응을 통한 이차 발생원에 의해 지배되는 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

대기중 카르보닐 화합물의 1,2차 발생원별 기여율을 산정하기 위해 1998년 9월 14일부터 19일까지 건국대학교 공과대학 옥상에서 카르보닐 화합물의 일중변화를 살펴봄으로써 다음과 같은 결론을 얻었다.

측정기간중 포름 알데히드, 아세트 알데히드 및 아세톤의 주간 평균 농도(ppbv)는 각각 12.66, 12.05 및 7.92으로 포름 알데히드 > 아세트 알데히드 > 아세톤의 순으로 높은 농도를 나타내었고 위 세 화합물이 카르보닐 화합물의 주된 물질임을 확인하였다.

카르보닐 화합물 생성에 있어서 기여 인자를 확인하기 위해 카르보닐 화합물과 비반응성 CO와의 비를 구한 결과 오후시간대를 제외한 오전과 야간에는 그 비가 1 이하로 나타나 자동차 등과 같은 일차 발생원(primary source)에 의한 기여가 크게 나타난 반면, 오후에는 온도와 일사량의 증가에 따른 HCs과 같은 전구물질의 배출량 및 대기중 광산화 반응성의 증가로 인해 카르보닐 화합물이 최대 농도를 나타내었으며 최대농도 이후에는 카르보닐 화합물과 OH 라디칼 및 광분해반응을 통한 부산물로 RO<sub>2</sub> 라디칼이 증가하였다. 카르보닐 화합물의 평균 광화학형성능(PFR)은 72%로 주간에 광화학반응을 통해 2차적으로 생성된 카르보닐 화합물의 비율이 크게 나타났다. 즉, 측정기간중 카르보닐 화합물의 생성은 1차 발생원의 영향보다는 대기중 광화학 반응을 통한 2차 생성의 영향이 지배적인 것으로 사료되었다.

#### 참 고 문 헌

국립환경연구원 (1994) 알콜혼합연료 사용 휘발유자동차의 배출가스 및 에너지소비효율 평가에 관한 연구, 국립환경연구원 자동차공해연구소, NIER No. 94-15-431, 52-61.

황윤정, 박상곤, 백성욱 (1996) DNPH 카트리지와 HPLC를 이용한 대기 중 카르보닐화합물의 농도측정, 한국대기보전학회지, 12(2), 199-209.

Altshuller, A.P. (1991a) Chemical reactions and transport of alkanes and their products in the troposphere, J.

Atmos. Chem., 12, 19-61.

Altshuller, A.P. (1991b) Estimating product yields of carbon1-containing products from the atmospheric photooxidation of ambient air alkenes, J. Atmos. Chem., 13, 131-154.

Atkinson, R. (1990) Gas-Phase tropospheric chemistry of organic compounds: a review. Atmospheric Environment, 24A, 1-41.

Altshuller, A.P. (1993) Production of aldehydes as primary emissions and from secondary atmospheric reaction of alkenes and alkanes during the night and early morning hours, Atmospheric Environment, 27A, 21-32.

Baulch, D.L., R.A. Cox, P.J. Crutzen, R.F. Hampson, Jr., J.A. Kerr, J. Troe, and R.T. Watson (1982) Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry, Supplement I CODATA Task Group on Chemical Kinetics, J. Phys. Chem. Ref. Data, 13, 1259-1380.

Carlier, P., H. Hannachi and G. Mouvier (1986) The chemistry of carbonyls compounds in the atmosphere - a review. Atmospheric Environmental, 20, 2079-2099.

Fehsenfeld, F., J. Calvert, R. Fall, P. Goldan, A.B. Genther, C.N. Hewitt, B. Lamb, S. Liu, M. Tranier, H. Westberg, and P. Zimmerman (1992) Emissions of volatile organic compounds from vegetation and the implications for atmospheric chemistry. Global Biogeochem. Cycles, 6, 389-430.

Finlayson-Pitts, B.J. and J.N. Pitts (1986) Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques, p. 506 ff. Wiley-Interscience, New York.

Grosjean, D., R.D. Swanson, and C. Ellis (1983) Carbonyls in Los Angeles air: contribution of direct emissions and photochemistry, Sci. Total Envir., 29, 65-85.

Hikaru Satsumabayashi, Hidemi Kurita, Young-Soo Chang and Gregory R. Carmichael (1992) Diurnal variation of polluted air mass during long-range transport in central JAPAN, Atmospheric Environment, 26A(15), 2835-2844.

Hikaru Satsumabayashi, Hidemi Kurita, Young-Soo Chang and Gregory R. Carmichael (1995) Photochemical formations of lower aldehyde and lower fatty acids under long-range transport in central JAPAN, Atmospheric Environment, 29(2), 255-266.

John, H. Seinfeld (1986) Gas-Phase Atmospheric Chemistry, Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pol-



- lution, pp. 111-179.
- Kleinman, L.I. (1991) Seasonal dependence of boundary layer peroxide concentration: the low and high NO<sub>x</sub> regimes. *J. Geophys. Res.*, 96, 20, 721 - 733.
- Larry, G. Anderson, John A. Lanning, Regina barrell, Joyce Miyagishima, Richard H. Jones and Pamela Wolfe (1996) Sources and sinks of formaldehyde and acetaldehyde: An analysis of Denver's ambient concentration data, *Atmospheric Environment*, 30(12), 2113-2123.
- Mckeen, S.A., E.-Y. Hsie, and S.C. Liu (1991) A Study of the dependence of rural ozone on ozone precursors in the eastern United States, *J. Geophys. Res.*, 96(D8), pp. 15, 377-15394.
- Roger, L. Tanner, Barbara Zielinska, Ewa Uberna, and Uberna, and Gregory Harshfield (1996) Concentration of carbonyl compounds and the carbon isotopy of formaldehyde at a coastal site in Nova Scotia during the NARE summer intensive, *J. Geophys. Res.*, 101, 22, 961-970.
- Schubert, B., Schmidt, U. and Ehhalt, D.H. (1988) Untersuchungen zum Nachweis und zur Chemie von Formaldehyde und Acetaldehyde in der unteren Troposphere, *Berichte der Forschungsanlage Julich*; Nr. 2257, Forschungsanlage Julich GmbH, Zentralbibliothek, D-52425 Julich.
- Tanner, R.L. and Z. Meng (1984) Seasonal variation in ambient atmospheric levels of formaldehyde and acetaldehyde *Environ. Sci. & Technol.*, 18(9), 723-726.
- Zhang, J.Q. and P.J. Lloy (1994) Characteristics of aldehyde : Concentration of sources and exposures for indoor and outdoor residential microenvironment, *Environmental Science and Technology*, 28(1), 146-152.