

수도권 지역 대기 중 카보닐화합물의 시·공간적 농도 분포 특성

Spatial and Temporal Variations of Atmospheric Concentrations of Carbonyl Compounds in Seoul Metropolitan Area

서영교 · 정은희 · 서석준 · 황윤정¹⁾ · 한진석²⁾ · 백성옥*

영남대학교 건설환경공학부 대기환경연구실,

¹⁾대구광역시 보건환경연구원, ²⁾국립환경과학원 대기환경과

(2007년 9월 18일 접수, 2008년 1월 25일 채택)

Young-Kyo Seo, Eun-Hui Jeong, Seok-Jun Seo, Yun-Jeong Hwang¹⁾,
Jin-Seok Han²⁾ and Sung-Ok Baek*

School of Civil and Environmental Engineering, Yeungnam University,

¹⁾*Daegu City Institute of Public Health and Environment,*

²⁾*National Institute of Environmental Research*

(Received 18 September 2007, accepted 25 January 2008)

Abstract

The purpose of this study is to evaluate concentrations of carbonyl compounds during summer season in Seoul metropolitan area. The air samples were collected at 7 sites in this area from June 2001 to June 2003. The carbonyl compounds were analyzed by DNPH/HPLC method. The analytical method applied in this study showed good repeatability, linearity, and sensitivity. The most abundant carbonyl was formaldehyde (average 4.48 ppb), and followed by acetone, acetaldehyde, methyl ethyl ketone, butyraldehyde, propionaldehyde and benzaldehyde, respectively. Concentrations of carbonyl compounds in June were higher than those in August. There was not only higher solar radiation but also higher ozone concentration in June than in August. As a result of photochemical reactions, carbonyl compounds from both primary and secondary sources are likely to contribute to the formation of ozone. The contributions to photochemical ozone creation of two carbonyl compounds such as formaldehyde and acetaldehyde were estimated to be about 70%. Ratios of formaldehyde to acetaldehyde in this study ranged from 1.13 to 4.26, which are generally equivalent levels to those of other urban areas in domestic and foreign countries.

Key words : Carbonyl compounds, Formaldehyde, Acetaldehyde, Ozone, Photochemical pollution

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)53-810-2544, E-mail : sobaek@yu.ac.kr

1. 서 론

급속히 증가한 자동차로 인하여 도시지역에서는 탄화수소와 질소산화물의 농도가 꾸준히 증가하고 있으며, 이로 인해 생성되는 오존 등의 각종 광화학 생성물들은 도시지역에서의 심각한 대기오염문제로 대두되고 있다. 국내의 경우에도 오존농도의 전반적인 상승에 따라 오존주의보 발령일수 및 횟수가 꾸준히 증가하는 추세에 있다. 2001년에는 태풍과 장마로 인한 기상여건, 2002년은 월드컵 특별대책 추진 등으로 오존주의보 발령횟수가 예년에 비해 감소하였다(2001년 29회, 2002년 45회). 그러나 2004년에는 6월과 7월말에 나타난 2차례의 폭염으로 인해 156건으로 급증하였다. 특히 전체 156회 중 64%인 100회가 수도권에서 발령되었으며, 이후 2005년에도 84회가 발령되었다(환경부, 2005). 따라서 대기질의 개선과 효율적인 관리를 위해서는 오존 생성에 관여하는 다양한 물질들의 분포와 거동을 종합적으로 분석하여 해석하는 것이 매우 중요함을 알 수 있다.

오존생성 전구물질로는 카보닐화합물을 포함한 휘발성유기화합물과 질소산화물 등을 들 수 있다. 이 가운데 카보닐화합물은 지구적 규모에서 볼 때 대류권과 성층권 하부에서 광화학반응에 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있다(Lary and Shallcross, 2000). 따라서 대류권 내에서의 카보닐화합물의 역할을 정확히 이해하고 평가하기 위해서는 이들 화합물들에 대한 정확한 측정이 무엇보다 중요하다. 카보닐화합물은 생산 공정이나 자동차와 같은 1차 배출원에서 배출되거나 환경대기 중 탄화수소류의 광산화에 의해 2차적으로 생성되며(Chang and Lee, 1995; Andrade and Tanner, 1992), 도시지역 환경대기 중의 카보닐화합물은 폼알데하이드와 아세트알데하이드가 가장 많은 부분을 차지하는 것으로 알려져 있다(Muller, 1997; Williams *et al.*, 1996). 아세트알데하이드의 경우에는 에탄올 등의 산화 연료를 사용한 자동차에서 상당량이 배출된다고 알려져 있다(Magnusson *et al.*, 2002). 프로피온알데하이드, 크로톤알데하이드, 부티르알데하이드, 벤즈알데하이드, 톨루알데하이드 등은 연료의 연소공정을 통해 배출되기도 한다(Zhang and Smith, 1999; Grosjean *et al.*, 1996).

본 연구는 이러한 카보닐화합물의 정확한 측정을 통

해 광화학적 대기오염 관리 및 대책수립을 위한 양질의 기초자료를 제공하는 데 목적이 있다. 따라서 2001년에서 2003년까지 3년간 하절기에 수도권지역의 카보닐화합물을 측정하였으며, 이에 대한 시·공간적 농도 분포 특성을 파악하고 기준성오염물질 및 기상인자 등 다양한 관점에서 상관성을 규명하고자 하였다.

2. 연구 방법

2.1 시료채취 지점 및 기간

오존주의보가 빈번하게 발생하는 수도권지역에서의 카보닐화합물 농도 분포 특성을 파악하기 위해 배출강도가 서로 다를 것으로 예상되는 인천, 서울, 경기 인근의 7개소를 조사대상 지점으로 선정하였다. 시료채취 지점은 사방이 트여 있고 바람이 잘 통하며 국지적 오염원이 없는 지점을 선정하였고, 지역적인 특성을 고려하여 풍상지역(인천 용현동, 부천, 상암동), 서울 시내지역(방이동), 풍하지역(화도, 양수리, 양평)으로 분류하였다(그림 1). 시료채취는 2001년에서 2003년까지 3년 동안 6월과 8월에 이루어졌다. 1차 집중측정은 2001년 6월 15일부터 21일까지, 8월 7일부터 13일까지 각각 1주일 동안 이루어졌으며, 부천, 상암동, 방이동, 화도, 양수리 5개 지점에서 매일 오전 8시부터 오후 6시 사이에 2시간 간격으로 시료를 채취하였다. 2차 집중측정은 2002년 8월 5일부터 18일까지 2주일 동안 2개 지점(용현동, 방이동)에서 매일 오전 9시부터 오후 9시까지 2시간 간격으로 시료를 채취하였다. 3차 집중측정은 2003년 6월 3일부터 12일까지 10일 동안 3개 지점(용현동, 방이동, 양평)에서 매일 오전 9시부터 오후 9시까지 2시간 간격으로 시료를 채취하였다. 또한 2001년에는 동일한 측정지점에서 이동측정차량을 이용하여 5종의 기준성오염물질(일산화탄소, 일산화질소, 이산화질소, 오존, 미세먼지)을 동시에 측정하였다. 그러나 2002년과 2003년의 경우에는 서울 방이동과 인천 송의동에 있는 대기오염상시측정소의 자료를 참고하였다. 기상자료는 측정지점에서 별도로 측정하지 않고 서울시 기상대 자료(일사량, 풍속, 기온, 상대습도, 운량)를 이용하였다.

2.2 조사항목 및 분석방법

환경대기 중 검출빈도가 높은 폼알데하이드와 아

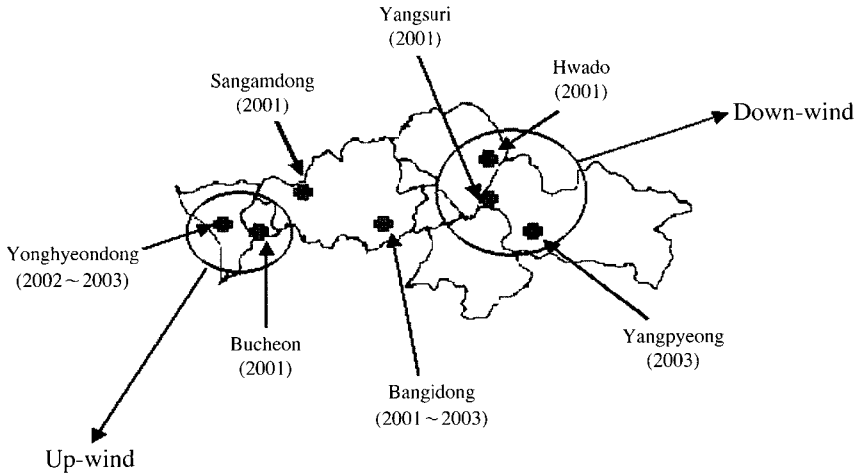


Fig. 1. Location of sampling sites.

세트알데하이드를 비롯한 카보닐화합물(아세톤, 프로피온알데하이드, 메틸에틸케톤, 부티르알데하이드 (2001년은 제외), 벤즈알데하이드)을 분석항목으로 선정하였다. 2002년에는 환경대기 중에 존재하면서 오존에 영향을 줄 것으로 예상되는 글라이옥살과 메틸글라이옥살을 추가로 측정하였다. 시료채취를 위해 오존스크러버(Supelco Inc., LpDNPH Ozone Scrubber, USA)와 Supelco사의 DNPH-카트리지(Supelco Inc., LpDNPH S10L, USA)를 사용하였으며, 유량조절장치가 부착된 시료채취용 펌프(SKI Inc., Double Take Sampler, U.S.A.)에 장착하여 1 L/min의 유량으로 100분 동안 총 100 L의 시료를 채취하였다.

카보닐화합물과 DNPH가 반응하여 형성된 DNPH 유도체는 HPLC 등급의 아세토나이트릴 3 mL로 추출하였으며 추출액은 갈색 바이알에 담은 후 테플론 테이프로 봉하여 냉장 보관하였다. 추출시의 오염을 최소화하기 위해 모든 유리기구는 아세토나이트릴로 세척한 후 60°C에서 건조시켜 사용하였다. 용출된 DNPH 유도체는 HPLC를 이용하여 분석하였다. 고정상으로는 C₁₈칼럼(4.6 mm × 250 mm, Shim-Pack, CLC-ODS (M), Japan)을 사용하였다. 이동상은 아세토나이트릴(용매 A)과 물, 아세토나이트릴, 테트라하이드로퓨란의 혼합액(용매 B)을 사용하고 1 mL/min의 유량으로 흘러주었다. 자외선 검출기의 파장은 360 nm로 고정시켜 분석하였다(표 1). 카보닐화합물의 정성·정량을 위해 Supelco사의 Carbonyl-DNPH

Table 1. Operation conditions for carbonyl compounds analysis with HPLC.

System	Shimadzu SCL6B
Detector	UV Absorbance at 360 nm
Analytical column	Shim-Pack CLC-ODS (M) 4.6 × 250 mm
C ₁₈ guard column	Shim-pack CLC-G-ODS (4) 4.0 × 10 mm
Mobile phase	A: Acetonitrile 100 (V) B: Water/Acetonitrile/Tetrahydrofuran 50/45/5 (V/V)
Flow rate	1.0 mL/min
Injection volume	20 µL
Gradient elution	1st step: 100% B for 2 min. 2nd step: 50 : 50% A : B for 23 min. 3rd step: 100% A for 2 min

Mixture와 Acetone-DNPH, 2-Butanone-DNPH 표준물질, 그리고 Glyoxal과 Methyl glyoxal의 2-Mixture를 제조하여 사용하였으며, 0.1 µg/mL, 0.25 µg/mL, 0.5 µg/mL, 1 µg/mL의 4단계로 희석하여 검정곡선을 작성하였다.

2.3 측정 정도관리

HPLC분석에서 카보닐화합물의 기기검출한계 (Instrumental Detection Limit, 이하 IDL)는 피크의 signal-to-noise 값을 측정하여 산출하였다. 추정된 IDL의 3~5배 되는 낮은 농도의 표준용액(폼알데하이드 기준 약 0.02 µg/mL)을 10회 반복 분석하여 표

준편차를 구하고, 아래의 식에 의해 방법검출한계 (Method Detection Limit: 이하 MDL)를 산출하였다 (US EPA, 1990; Glaser *et al.*, 1981).

$$MDL = t(n-1, 0.99) \times S.D.$$

여기서 $t(n-1, 0.99)$ 는 자유도가 $n-1$ 이고 99% 신뢰 수준에서의 student-t 값을 나타내며, n 은 반복분석횟수를 나타낸다. 각 카보닐화합물의 MDL은 0.023~0.045 ng이고, 이 값을 100 L의 시료를 채취한 것으로 가정하여 대기 중 농도로 환산하면 0.014~0.026

Table 2. Concentrations of carbonyl compounds (2001~2003). (unit: ppb)

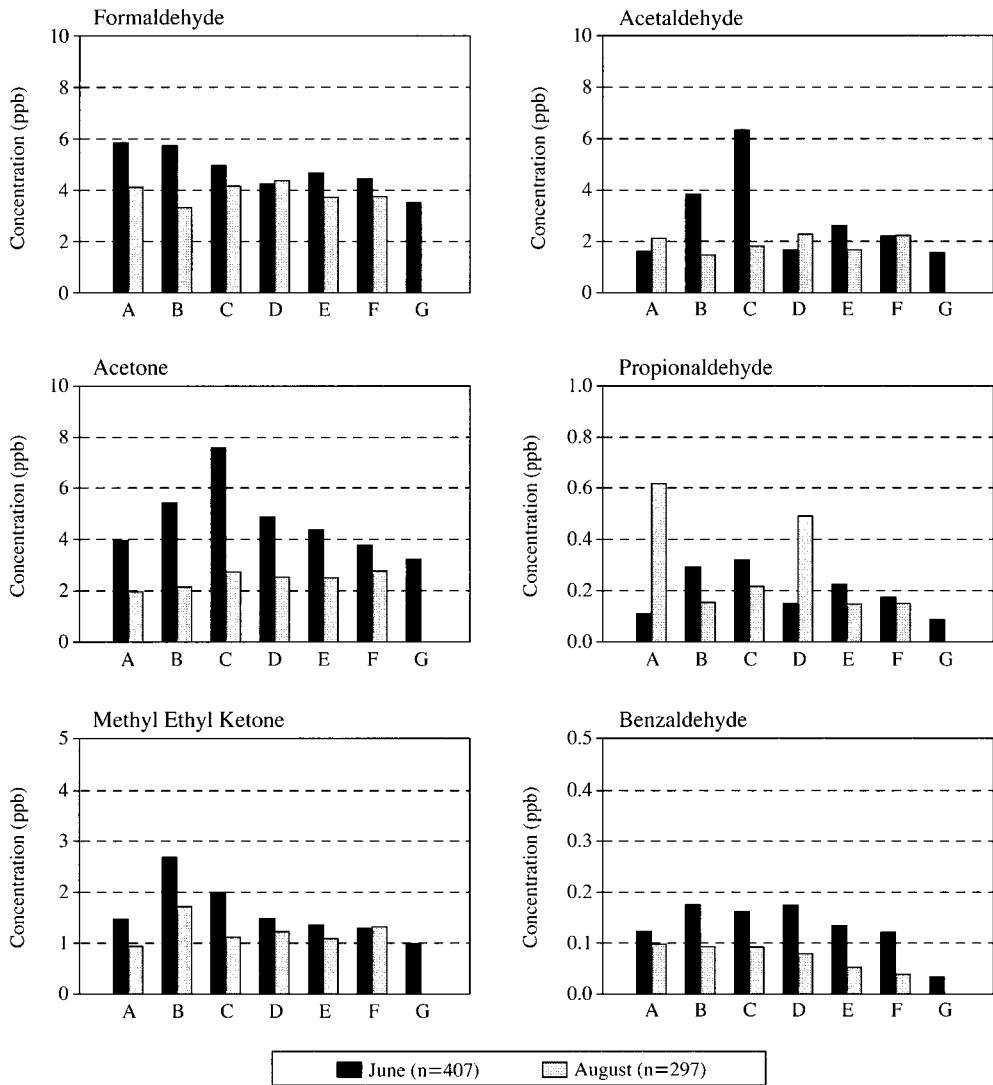
Sampling sites		Form-aldehyde	Acet-aldehyde	Acetone	Propion-aldehyde	MEK	Butyr-aldehyde	Benz-aldehyde	Glyoxal	Methyl-glyoxal
Yonghyeon-dong (n=131)	Mean	4.91	1.89	2.88	0.38	1.18	0.19	0.11	0.59	1.26
	S.D.	2.06	1.08	1.91	0.50	1.20	0.23	0.07	0.57	0.88
	Median	4.71	1.75	2.55	0.21	0.78	0.15	0.10	0.71	1.10
	Max.	10.03	7.56	10.92	2.49	6.66	1.90	0.43	3.26	5.58
	Min.	0.16	<0.02*	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
Bucheon (n=63)	Mean	4.59	2.72	3.87	0.23	2.22	<0.02	0.14		
	S.D.	1.96	1.53	1.97	0.13	1.57	-	0.08		
	Median	4.33	2.60	3.91	0.20	1.81	<0.02	0.13		
	Max.	9.60	6.29	8.32	0.55	7.55	<0.02	0.35		
	Min.	1.51	0.60	0.98	0.06	0.21	<0.02	<0.02		
Sangamdong (n=62)	Mean	4.55	4.01	5.08	0.27	1.54	<0.02	0.13		
	S.D.	1.82	3.41	2.87	0.13	1.09	-	0.08		
	Median	4.30	2.52	4.03	0.25	1.29	<0.02	0.11		
	Max.	9.49	13.33	11.46	0.73	6.85	<0.02	0.47		
	Min.	0.86	0.97	1.41	0.08	0.22	<0.02	<0.02		
Bangidong (n=259)	Mean	4.61	1.87	4.07	0.17	1.43	0.28	0.13	0.39	1.45
	S.D.	1.99	1.00	2.35	0.13	1.08	0.32	0.12	0.37	0.94
	Median	4.57	1.79	3.71	0.16	1.14	0.16	0.09	0.28	1.13
	Max.	12.65	5.22	16.92	0.78	6.07	1.59	0.63	2.69	4.88
	Min.	0.40	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
Hwado (n=65)	Mean	4.20	2.15	3.44	0.19	1.23	<0.02	0.09		
	S.D.	1.59	0.86	1.47	0.13	0.82	-	0.06		
	Median	3.93	1.98	3.17	0.15	1.19	<0.02	0.09		
	Max.	7.10	4.49	7.34	0.80	3.53	<0.02	0.23		
	Min.	1.20	0.70	0.36	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02		
Yangsuri (n=64)	Mean	4.09	2.22	3.26	0.16	1.31	<0.02	0.08		
	S.D.	1.80	0.83	1.17	0.10	0.83	-	0.06		
	Median	3.84	1.99	3.14	0.13	1.10	<0.02	0.08		
	Max.	10.32	5.42	2.23	0.48	3.13	<0.02	0.29		
	Min.	1.35	0.81	1.17	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02		
Yangpyeong (n=60)	Mean	3.50	1.56	3.21	0.09	0.99	0.29	0.03		
	S.D.	1.56	0.79	1.42	0.11	0.71	0.31	0.05		
	Median	3.77	1.63	3.25	0.07	0.77	0.22	<0.02		
	Max.	7.35	3.43	6.04	0.66	2.79	1.70	0.23		
	Min.	0.13	0.11	0.08	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02		
Total (n=704)	Mean	4.48	2.17	3.71	0.22	1.40	0.25	0.11	0.46	1.39
	S.D.	1.93	1.54	2.15	0.26	1.13	0.29	0.09	0.46	0.92
	Median	4.33	1.89	3.37	0.16	1.14	0.16	0.09	0.30	1.13
	Max.	12.65	13.33	16.92	2.49	7.55	1.90	0.63	3.26	5.58
	Min.	0.13	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02

* Data below detection limits were replaced with a half of method detection limit for statistical calculation.

* MEK: Methyl Ethyl Ketone

ppb에 해당되었다. 따라서 각 카보닐화합물의 MDL은 편의상 0.02 ppb로 일괄 적용하였으며, 통계처리시 검출저한계 이하의 값은 MDL의 1/2 값을 대입하였다. 분석방법의 재현성은 분석대상물질의 보유시간과 피크면적의 측면에서 검토하였다. 분석기간 동안 매일 1회씩 실제 대기시료와 비슷한 농도수준의 표준혼합용액을 정도관리용 표준물질로 사용하였으며, 상

대표준편차로 재현성을 평가하였다. 그 결과 보유시간에 대한 재현성은 1.7% 이하, 피크면적에 대한 재현성은 2.6% 이하로 나타나 우수한 재현성을 보여주었다. 또한 분석대상물질에 대한 선형성 평가는 표준혼합용액을 4단계로 희석하여 분석 전·후 각 2회씩 반복실험을 통해 평가하였으며, 그 결과 검량선의 상관계수는 분석대상물질 모두 0.999 이상으로 나타났다.



A: Yonghyeondong, B: Bucheon, C: Sangamdong, D: Bangidong, E: Hwado, F: Yangsuri, G: Yangpyeong

Fig. 2. Concentrations of carbonyl compounds in June and August.

3. 결과 및 고찰

3.1 카보닐화합물의 농도 분포 특성

수도권지역의 카보닐화합물에 대한 시·공간적 농도 분포 실태 및 특성을 알아보기 위해 풍상지역(인천 용현동, 부천, 상암동), 서울시내 지역(방이동), 그

리고 풍하지역(화도, 양수리, 양평)으로 구분하여 2001년에서 2003년까지 6월과 8월에 조사하였다. 그 결과 표 2에 나타난 바와 같이 전체 지점에서의 카보닐화합물의 평균 농도와 표준편차는 폼알데하이드가 4.48 ± 1.93 ppb로 가장 높게 나타났다. 다음으로 아세톤 (3.71 ± 2.15 ppb), 아세트알데하이드 (2.17 ± 1.54 ppb), 메틸에틸케톤 (1.40 ± 1.13 ppb), 부티르알데

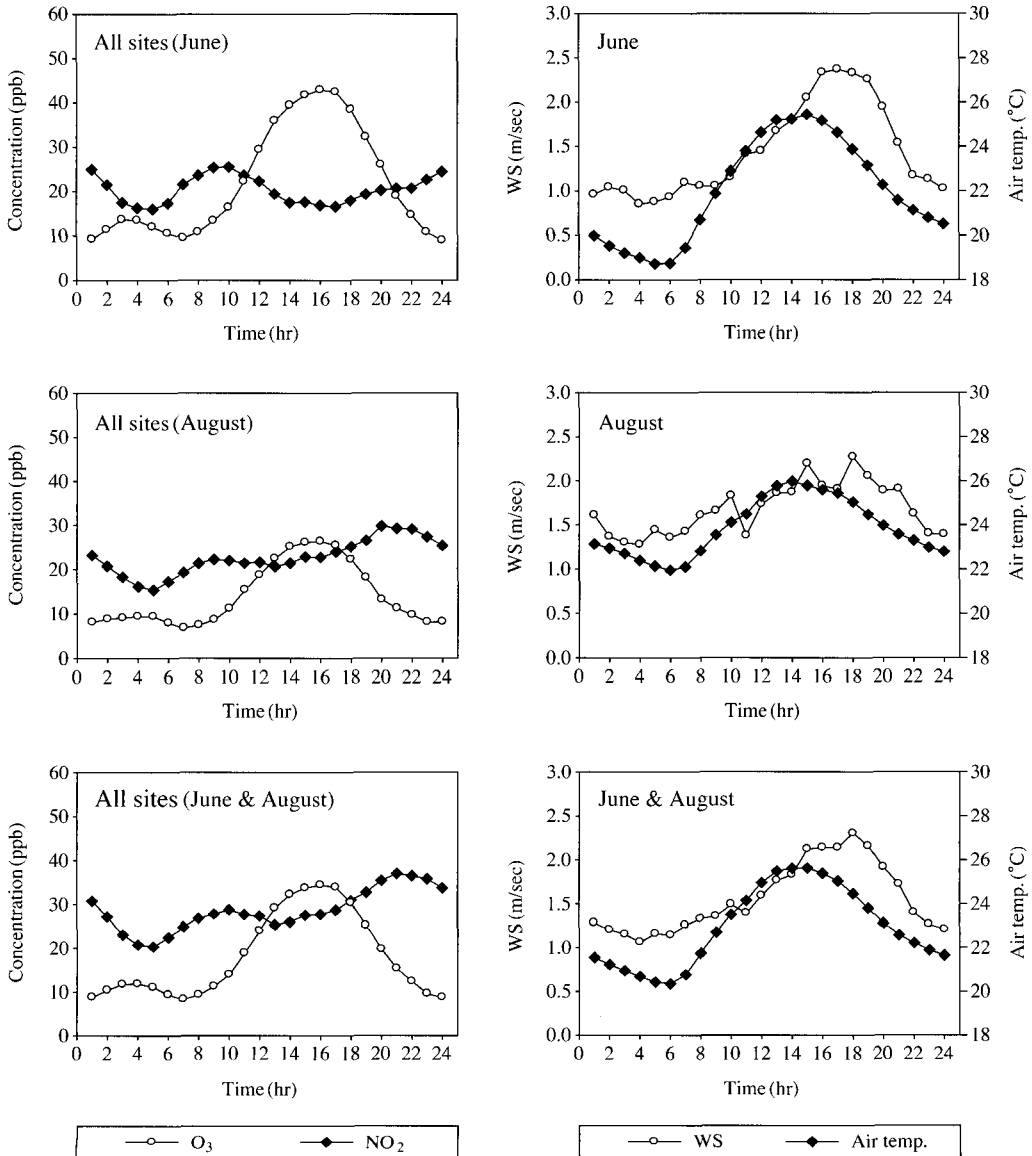


Fig. 3. Diurnal variations of ozone, NO₂, wind speed and temperature during June and August.

하이드 (0.25 ± 0.29 ppb), 프로피온알데하이드 (0.22 ± 0.26 ppb), 벤즈알데하이드 (0.11 ± 0.09 ppb) 순으로 높게 나타났다. 부티르알데하이드의 경우에는 용현동, 방이동, 양평을 제외한 4개 지점에서는 검출한계 이하로 나타났다. 그리고 용현동과 방이동에서 측정된 글리옥살과 메틸글리옥살의 평균 농도는 각각 0.46 ppb와 1.39 ppb 수준으로 조사되었다. 지점별 농도를 살펴보면 지역에 따라 큰 차이를 나타내지는 않았지만 폼알데하이드의 경우 풍상지역 (4.91 ~ 4.55 ppb)과 서울시내 지역 (4.61 ppb)에서의 농도가 풍하지역 (4.20 ~ 3.50 ppb)보다 높게 나타났으며, 다른 항목들 역시 유사한 경향을 나타내었다.

그림 2는 6월과 8월의 카보닐화합물 농도를 비교한 것으로 그림에 나타난 바와 같이 일부 항목을 제외하면 6월 농도가 8월 농도보다 대체로 높게 나타났다. 또한 오존과 이산화질소의 시간대별 농도를 나타낸 그림 3에서도 오존이 8월보다 6월에 높게 나타났다. 오존과 기온, 풍속의 일중 농도 변동은 카보닐화합물과 유사하게 오전 8시부터 증가하기 시작하여 오후 4시를 기점으로 감소하는 것으로 나타났다. 따

라서 6월에 카보닐화합물의 농도가 더 높게 나타난 것은 1차적인 배출원에 의한 기여분 이외에도 대기 중에서의 광화학반응을 통한 2차적인 생성 기여분에 의한 영향에 기인하는 것으로 판단되며, 이는 폼알데하이드 등의 카보닐화합물이 오존과 같은 2차 생성 물임을 뒷받침하는 근거가 된다고 할 수 있다.

3. 2 카보닐화합물의 오존생성 기여율 평가

오존생성잠재력 (Photochemical Ozone Creation Potential: 이하 POCP라 함)은 임의의 VOC로부터 오존이 생성되는 양을 에틸렌으로부터 오존이 생성되는 양으로 나눈 값으로, 각 물질들에 대해 상대적으로 나타낸 값이다. 예를 들어 에틸렌의 POCP 값이 100 이고 메탄의 POCP 값이 1이라는 것은 같은 양의 에틸렌과 메탄을 이용했을 때 생성된 오존의 양은 에틸렌이 메탄의 100배가 된다는 뜻이다. 실제로 여러 연구자들에 의해 반복 실험과 확인을 통해 POCP 값과 대기 중 유기물의 수명 (lifetime)은 계속 수정되어지고 있다 (Altenstedt and Pleijel, 2000; Derwent, 1993; Derwent and Jenkin, 1991). 오존생성 메커니즘

Table 3. Contributions of carbonyl compounds to ozone creation potentials at each site.

Compounds	POCP*	Yonghyeondong		Bucheon		Sangamdong		Bangidong	
		POCP × Conc.	Percent (%)	POCP × Conc.	Percent (%)	POCP × Conc.	Percent (%)	POCP × Conc.	Percent (%)
Formaldehyde	40	196.4	45.2	183.6	36.0	182.0	31.5	184.5	41.2
Acetaldehyde	55	104.0	23.9	149.6	29.4	220.6	38.1	103.0	23.0
Acetone	20	57.6	13.3	77.4	15.2	101.6	17.6	81.3	18.2
Propionaldehyde	60	22.8	5.2	13.8	2.7	16.2	2.8	10.4	2.3
Methyl Ethyl Ketone	40	47.2	10.9	88.8	17.4	61.6	10.6	57.2	12.8
Butyraldehyde	40	10.5	2.4	1.1	0.2	1.1	0.2	15.3	3.4
Benzaldehyde	-35	-3.9	-0.9	-4.9	-1.0	-4.6	-0.8	-4.4	-1.0
Total		434.6	100.0	509.4	100.0	578.5	100.0	447.0	100.0

Compounds	POCP*	Hwado		Yangsuri		Yangpyeong	
		POCP × Conc.	Percent (%)	POCP × Conc.	Percent (%)	POCP × Conc.	Percent (%)
Formaldehyde	40	168.0	40.6	163.6	39.8	140.0	40.1
Acetaldehyde	55	118.3	28.6	122.1	29.7	85.8	24.6
Acetone	20	68.8	16.6	65.2	15.9	64.2	18.4
Propionaldehyde	60	11.4	2.8	9.6	2.3	4.8	1.4
Methyl Ethyl Ketone	40	49.2	11.9	52.4	12.7	39.6	11.3
Butyraldehyde	40	1.1	0.3	1.1	0.3	16.0	4.6
Benzaldehyde	-35	-3.2	-0.8	-2.8	-0.7	-1.1	-0.3
Total		413.6	100.0	411.2	100.0	349.3	100.0

* POCP: Photochemical ozone creation potential (Derwent and Jenkim, 1991)

은 매우 복잡하고 전구물질 또한 다양하지만 본 연구에서는 표 3에 나타난 바와 같이 측정대상 카보닐 화합물에 한하여 오존생성기여율을 구였으며, 개별 카보닐화합물의 POCP 값과 측정된 카보닐화합물의 농도를 곱하여 산출하였다(표 3). 그 결과 풍상측에서 풍하측으로 갈수록 오존생성기여율 값이 낮아지는 것으로 나타났다. 이는 카보닐화합물의 농도가 풍상측에서 풍하측으로 갈수록 낮게 나타났기 때문이다. 또한 각각의 카보닐화합물이 차지하는 비율(%)을 계산한 결과, 모든 지역에서 폼알데하이드와 아세트알데하이드 비율의 합이 약 70% 정도로 나타나

타 연구(Grosjean *et al.*, 2002)와 비슷한 수준을 나타내었다. 또 아세톤과 메틸에틸케톤은 10~18% 정도를 차지했으며, 특히 벤즈알데하이드의 경우에는 peroxybenzoyl nitrate를 생성하는 반응에 관여하여 대기 중의 질소산화물을 감소시켜 오존 생성을 억제시키므로 POCP가 음(-)의 값을 나타낸다.

3. 3 폼알데하이드와 아세트알데하이드의 비

표 4는 국내·외에서 조사된 폼알데하이드/아세트알데하이드 비(이하 FRML/ACTL 비)를 나타낸 것이다. 본 연구에서 측정된 지점별 평균 FRML/ACTL

Table 4. Formaldehyde to acetaldehyde ratios by other studies and by this work.

Site	Year	Conc. (ppb)		Ratio		Ref.
		HCHO	CH ₃ CHO	HCHO/CH ₃ CHO		
USA						
Denver's	(Summer)	1991	2.71	1.43	1.90	Anderson <i>et al.</i> (1996)
	(Winter)		3.92	1.64	2.39	
Germany						
Wank	(Summer)	1995	0.94	0.77	1.22	Leibrock and Slemr (1997)
Italy						
Rome	(Summer)	1995	17.0	9.3	1.83	Possanzini <i>et al.</i> (1996)
	(Winter)	1994	11.2	4.6	2.43	
France						
Creteil campus	(Autumn)	1994	5.6	1.5	3.73	Ferrari <i>et al.</i> (1999)
New Mexico	(Summer)	1994	13.9	6.6	2.11	Gaffney <i>et al.</i> (1997)
	(Winter)		3.2~16.8	1.4~7.3	2.50	
Brazil (Rio de Janeiro)						
Copacabana		1999	5.5	1.9	2.89	Grosjean <i>et al.</i> (2002)
Av. Presidente Vargas		2000	8.8	5.8	1.52	Grosjean <i>et al.</i> (2002)
Brazil (Porto Alegre)						
Rodoviaria		1997	7.21	3.49	2.07	Grosjean <i>et al.</i> (2002)
Rodoviaria		1999	4.59	3.85	1.19	Grosjean <i>et al.</i> (2002)
Japan						
Osaka	(Winter)	1997	1.9	1.5	1.27	Nguyen <i>et al.</i> (2001)
	(Summer)	1998	7.5	3.8	1.97	
Kawasaki	(Winter)	1997	7.7	4.1	1.88	Komazaki <i>et al.</i> (1999)
Korea						
Seoul (Bulkwangdong)		1997	9.32	7.52	1.24	Yeo <i>et al.</i> (2002)
Bucheon		2001	4.59	2.72	1.69	This study
Seoul (Sangamdong)		2001	4.55	4.01	1.13	This study
Seoul (Bangidong)		2001	4.98	2.59	1.92	This study
Hwado		2001	4.20	2.15	1.95	This study
Yangsuri		2001	4.09	2.22	1.84	This study
Incheon (Yonghyeondong)		2002	4.12	2.12	1.94	This study
Seoul (Bangidong)		2002	5.32	1.97	2.70	This study
Seoul (Bangi)		2003	5.11	1.20	4.26	This study
Incheon (Yonghyeondong)		2003	5.86	1.61	3.64	This study
Yangpyeong		2003	3.50	1.56	2.24	This study

비는 2001년 1.69~1.95, 2002년 1.94~2.70, 2003년 2.24~3.64로, 시간의 변화에 따라 점차 높아지는 경향을 나타내었다. 1997년 서울의 불광동 및 일본의 Osaka와 Kawasaki에서 측정된 값 (1.24~1.97)보다 높은 수준이었다(여현구 등, 2002; Nguyen *et al.*, 2001; Komazaki *et al.*, 1999). FRML/ACTL 비는 주간보다는 야간에, 여름철보다는 겨울철에 높게 나타나는 것으로 알려져 있다. 알데하이드는 OH 라디칼과 반응하거나 광분해로 소멸되는데 아세트알데하이드와 OH와의 반응률은 폼알데하이드에 비해 더 높아 OH 라디칼에 의한 감소율은 아세트알데하이드가 더 크게 된다(Nguyen *et al.*, 2001). 그리고 광분해 강도는 아세트알데하이드보다 폼알데하이드가 더 큰 것으로 알려져 있어 일사량이 높은 주간이나 여름철에는 폼알데하이드의 광분해가 활발히 진행된다. 따라서 FRML/ACTL 비는 주간이나 여름철에 비해 야간이나 겨울철에 더 높게 나타나게 된다. 하지만 조건에 따라 쉽게 변하는 폼알데하이드와 아세트알데하이드의 소멸률을 단순히 비교하는 것이란 쉬운 일이 아니며(Nguyen *et al.*, 2001), FRML/ACTL 비를 통해 광산화생성물질과의 상관관계를 유추하는 것도 무리가 있을 수 있다. 프랑스의 교외지역인 Creteil campus에서 측정된 FRML/ACTL 비는 3.73으로 다소 높게 나타났으며, 이는 자연기원 탄화수소가 대기 중에서 광산화를 통해 폼알데하이드로의 생성이 증가하였기 때문으로 보고되었다(Ferrari *et al.*, 1999). 그러나 알데하이드는 매우 불안정한 물질이기 때문에 FRML/ACTL 비를 이용하여 탄화수소의 인위적/자연적 배출량의 비를 측정하는 것 또한 그다지 정확하지는 않을 수 있다. 근래에는 안정한 메탄올과 에탄올의 비를 이용하여 인위적/자연적 배출량의 비를

측정하는 방법에 대해서도 거론되고 있다(Nguyen *et al.*, 2001).

3.4 카보닐화합물 간의 상관성 및 측정지점 간의 상관성 평가

각각의 카보닐화합물간의 상관성 평가는 전체 지점에서 측정된 결과를 사용하여 통계처리하였으며, 결과는 표 5에 나타내었다. 표에 나타난 바와 같이 폼알데하이드와 아세트알데하이드 간의 상관계수는 0.28로 나타났으며, 아세톤과 폼알데하이드, 아세트알데하이드, 메틸에틸케톤, 벤즈알데하이드 간의 상관계수는 모두 0.5 이상으로 높게 나타났다. 이외에 각 화합물간의 상관계수는 대부분 유의수준 5%에서 상관성이 있는 것으로 나타났다. 따라서 각각의 카보닐화합물이 유사한 배출원을 가지거나 카보닐화합물간에 서로 영향을 미치는 것으로 판단되었다.

측정지점 간의 상관성은 풍상지역, 서울시내 지역, 그리고 풍하지역이 모두 포함되었던 2001년 자료를 사용하여 평가하였다(표 6). 그 결과 메틸에틸케톤을 제외한 대부분의 항목에 대해 대체적으로 부천과 상암동, 화도와 양수리 간의 상관성이 높게 나타나 부천과 상암동을 풍상지역, 화도와 양수리를 풍하지역으로 분류하는 데 무리가 없을 것으로 판단되었다.

3.5 카보닐화합물과 기준성오염물질과의 상관성 평가

카보닐화합물과 기준성오염물질과의 상관성 평가는 이동측정차량을 이용하여 기준성오염물질을 직접 측정했던 2001년의 자료를 이용하여 평가하였으며, 결과는 표 7에 나타내었다. 대표적인 1차 생성물질인 일산화탄소, 일산화질소와 카보닐화합물 간의 상관성

Table 5. Correlation coefficients among carbonyl compounds.

Compounds (n=320)	Form-aldehyde	Acet-aldehyde	Acetone	Propion-aldehyde	MEK	Butyr-aldehyde	Benz-aldehyde
Formaldehyde	1.00						
Acetaldehyde	0.28*	1.00					
Acetone	0.53*	0.62*	1.00				
Propionaldehyde	0.11*	0.29*	-0.05	1.00			
Methyl Ethyl Ketone	0.49*	0.30*	0.53*	0.10	1.00		
Butyraldehyde	0.10	0.21*	0.22*	-0.10	0.15*	1.00	
Benzaldehyde	0.51*	0.25*	0.55*	0.14*	0.47*	0.03	1.00

* Correlation coefficients are significant at a 0.05 level.

Table 6. Correlation coefficients among sites for each carbonyl compound.

Compounds	Sites	Bucheon	Sangamdong	Bangidong	Hwado	Yangsuri
Formaldehyde	Bucheon	1.00				
	Sangamdong	0.47*	1.00			
	Bangidong	0.01	0.13	1.00		
	Hwado	0.18	0.07	0.75*	1.00	
	Yangsuri	0.14	-0.09	0.72*	0.76*	1.00
Acetaldehyde	Bucheon	1.00				
	Sangamdong	0.82*	1.00			
	Bangidong	0.01	0.20	1.00		
	Hwado	0.40*	0.46*	0.50*	1.00	
	Yangsuri	0.01	0.14	0.58*	0.58*	1.00
Acetone	Bucheon	1.00				
	Sangamdong	0.77*	1.00			
	Bangidong	0.12	0.50*	1.00		
	Hwado	0.51*	0.75*	0.64*	1.00	
	Yangsuri	0.40*	0.66*	0.65*	0.75*	1.00
Propionaldehyde	Bucheon	1.00				
	Sangamdong	0.59*	1.00			
	Bangidong	-0.07	0.19	1.00		
	Hwado	-0.05	0.05	0.45*	1.00	
	Yangsuri	-0.04	-0.06	0.58*	0.50*	1.00
Methyl Ethyl Ketone	Bucheon	1.00				
	Sangamdong	0.20	1.00			
	Bangidong	-0.07	0.07	1.00		
	Hwado	-0.02	0.18	0.55*	1.00	
	Yangsuri	-0.09	0.03	0.62*	0.83*	1.00
Benzaldehyde	Bucheon	1.00				
	Sangamdong	0.32*	1.00			
	Bangidong	0.48*	0.29*	1.00		
	Hwado	0.44*	0.20	0.82*	1.00	
	Yangsuri	0.48*	0.23	0.74*	0.85*	1.00

* Correlation coefficients are significant at a 0.05 level.

은 다른 측정지점에 비해 부천에서 비교적 높게 나타났다. 또한 2차 생성물질인 이산화질소와 카보닐화합물 간의 상관성은 전 측정지점에서 비교적 높게 나타났으며, 특히 오존농도가 높은 화도에서 가장 높게 나타났다. 오존과 카보닐화합물 간의 상관성은 풍하 지역인 방이동, 화도, 양수리에서 비교적 높게 나타났으며, 대부분 유의수준 5%에서 상관성이 있는 것으로 나타났다. 반면에 풍상지역에 해당하는 부천과 상암동은 상관성이 낮게 나타났다. 알려진 바와 같이 카보닐화합물은 오존생성의 전구물질인 동시에 광화학반응에 의한 2차 생성물이므로 오존 농도와 밀접한 상관관계를 유지하는 것으로 판단된다. 미세입자와 카보닐화합물 간의 상관성은 모든 측정 지점

에서 비교적 높게 나타났다. 이는 카보닐화합물이 일반적으로 낮 시간대에 높게 나타나고(여현구 등, 2002; 이용근과 정태우, 1995) 미세입자 또한 낮 시간대에 연소공정을 통한 기체상 또는 입자상물질들에 의해 배출되는 것과 연관이 있는 것으로 추정된다.

3.6 카보닐화합물과 기상인자와의 상관성 평가

카보닐화합물과 기상인자와의 연관성을 규명하기 위해 카보닐화합물을 측정된 시간대의 기상인자(일사량, 풍속, 기온, 상대습도, 운량)와 측정시간보다 1 시간에서 4시간 전의 기상자료를 이용하여 상관성을 평가하였다. 폼알데하이드와 아세트알데하이드에 대한 상관성 분석 결과를 표 8에 나타내었다. 이 경우

Table 7. Correlation coefficients among carbonyl compounds and criteria air pollutants for each site.

Sites	Compounds	CO	NO	NO ₂	O ₃	PM10
Bucheon (n=63)	Formaldehyde	0.57*	0.46*	0.52*	0.19	0.35*
	Acetaldehyde	0.82*	0.46*	0.35*	0.04	0.31*
	Acetone	0.82*	0.53*	0.53*	0.11	0.44*
	Propionaldehyde	0.44*	0.36*	0.32*	0.12	0.18
	Methyl Ethyl Ketone	0.23	0.43*	0.30*	0.11	0.22
	Benzaldehyde	0.52*	0.32*	0.54*	0.14	0.32*
Sangamdong (n=62)	Formaldehyde	0.18	0.02	0.37*	0.11	0.45*
	Acetaldehyde	-0.42*	-0.14	0.08	0.64*	0.46*
	Acetone	-0.33*	-0.17	0.31*	0.68*	0.59*
	Propionaldehyde	0.24	0.24	0.54*	0.02	0.52*
	Methyl Ethyl Ketone	0.11	-0.03	0.46*	0.00	0.49*
	Benzaldehyde	0.09	0.07	0.47*	0.06	0.45*
Bangidong (n=66)	Formaldehyde	0.26*	-0.08	0.28*	0.52*	0.85*
	Acetaldehyde	0.46*	0.08	0.41*	0.15	0.50
	Acetone	0.27*	-0.18	0.15	0.56*	0.66*
	Propionaldehyde	0.56*	0.23	0.47*	-0.09	0.62*
	Methyl Ethyl Ketone	0.19	0.02	0.34*	0.24	0.89*
	Benzaldehyde	0.41*	-0.12	0.04	0.20	0.41
Hwado (n=65)	Formaldehyde	0.23	-0.06	0.62*	0.56*	0.58*
	Acetaldehyde	0.37*	0.26*	0.68*	0.12	0.59*
	Acetone	0.35*	0.12	0.64*	0.49*	0.64*
	Propionaldehyde	0.20	0.03	0.49*	0.04	0.46*
	2-Butanone	0.07	-0.16	0.59*	0.42*	0.56*
	Benzaldehyde	0.50*	0.27*	0.76*	0.45*	0.73*
Yangsuri (n=64)	Formaldehyde	-0.30*	-0.01	0.42*	0.45*	0.54*
	Acetaldehyde	-0.24	-0.06	0.12	0.29*	0.24
	Acetone	-0.34*	-0.10	0.48*	0.50*	0.37*
	Propionaldehyde	-0.18	0.00	0.23	0.26*	0.26*
	Methyl Ethyl Ketone	-0.18	-0.19	0.11	0.47*	0.34*
	Benzaldehyde	-0.38*	0.10	0.72*	0.52*	0.63*

* Correlation coefficients are significant at a 0.05 level.

에도 측정지점이 가장 많았던 2001년 자료에 한하여 평가하였으며, 기상자료는 서울시 기상청 자료를 이용하였다. 기상자료는 현장에서 직접 측정된 것이 아니기 때문에 다소 오차가 있을 수 있다.

본 연구기간 중 기상인자의 일중 변화 추이는 일반적으로 일사량, 풍속, 기온은 주간에 높고 야간에 낮은 경향을 나타내었다. 상대습도는 야간에 높게, 그리고 운량은 규칙성이 없는 것으로 나타났다. 그 결과 카보닐화합물과의 상관성 평가 결과에서도 표 8에 나타난 바와 같이 대체로 일사량과 기온은 양의 상관관계를 나타내었으며, 상대습도는 음의 상관관계를 나타내었다. 따라서 차량의 운행 및 배출시설에서의 입사상, 가스상 배출량이 많은 낮 시간대에 높은 일사량과 고온 하에서 카보닐화합물에 대한 1, 2차

배출량이 증가함을 알 수 있었다. 또한 일사량과 기온과의 상관계수는 아세트알데하이드에 비해 폼알데하이드가 더 높게 나타나 광화학적 생성 분율은 폼알데하이드가 더 클 것으로 판단된다.

특히 일사량과 기온 인자의 경우 부천과 상암동에서는 측정시간 이전 자료를 이용할수록 상관성이 낮아지는 것으로 나타났으나 방이동, 화도, 양수리에서는 상관성이 높아지는 것으로 나타났다. 폼알데하이드의 경우 방이동, 화도, 양수리에서의 3시간 전 일사량과 2시간 전 기온과의 상관계수가 가장 높게 나타나 풍상측인 부천과 상암동에서의 공기질이 풍하지역인 화도와 양수리에 영향을 줄 것으로 추정된다. 따라서 광화학반응을 통해 카보닐화합물이 생성된 후 풍상지역에서 풍하지역으로 이동되는 시간은 약

Table 8. Correlation coefficients among carbonyl compounds and meteorological conditions for each site.

Site	Compounds	Time	SR ¹⁾	WS ²⁾	TEMP ³⁾	RH ⁴⁾	CLOUD ⁵⁾
Bucheon (n=63)	Formaldehyde	Same time	0.28*	-0.18	0.07	-0.26	-0.28*
		Before 1 hr	0.25*	-0.23	0.03	-0.25	-0.31*
		Before 2 hr	0.20	-0.26*	-0.02	-0.24	-0.34*
		Before 3 hr	0.16	-0.35*	-0.07	-0.21	-0.36*
		Before 4 hr	0.15	-0.37*	-0.12	-0.20	-0.38*
	Acetaldehyde	Same time	0.20	0.02	-0.21	-0.22	-0.29*
		Before 1 hr	0.18	-0.03	-0.22	-0.22	-0.30*
		Before 2 hr	0.15	-0.08	-0.25	-0.22	-0.31*
		Before 3 hr	0.13	-0.13	-0.28*	-0.20	-0.31*
		Before 4 hr	0.12	-0.13	-0.32*	-0.20	-0.32*
Sangamdong (n=62)	Formaldehyde	Same time	0.12	-0.37*	0.31*	-0.10	0.08
		Before 1 hr	0.16	-0.29*	0.28*	-0.11	0.06
		Before 2 hr	0.16	-0.25*	0.25*	-0.11	0.03
		Before 3 hr	0.09	-0.34*	0.20	-0.05	0.01
		Before 4 hr	0.06	-0.37*	0.15	0.00	-0.03
	Acetaldehyde	Same time	0.29*	0.17	-0.05	-0.49*	-0.39*
		Before 1 hr	0.32*	0.14	-0.05	-0.50*	-0.39*
		Before 2 hr	0.34*	0.11	-0.06	-0.49*	-0.39*
		Before 3 hr	0.31*	0.05	-0.08	-0.45*	-0.38*
		Before 4 hr	0.28*	0.01	-0.14	-0.43*	-0.38*
Bangidong (n=66)	Formaldehyde	Same time	0.15	0.19	0.50	-0.43*	-0.01
		Before 1 hr	0.29*	0.16	0.52*	-0.46*	-0.02
		Before 2 hr	0.41*	0.13	0.53*	-0.47*	-0.04
		Before 3 hr	0.48*	0.12	0.49*	-0.43*	-0.04
		Before 4 hr	0.43*	0.07	0.44*	-0.37*	-0.05
	Acetaldehyde	Same time	0.02	0.06	0.23	-0.16	0.09
		Before 1 hr	0.04	0.04	0.22	-0.16	0.09
		Before 2 hr	0.09	-0.01	0.24	-0.17	0.08
		Before 3 hr	0.18	0.01	0.24	-0.15	0.09
		Before 4 hr	0.18	0.01	0.23	-0.13	0.09
Hwado (n=65)	Formaldehyde	Same time	0.12	0.36*	0.38*	-0.48*	0.04
		Before 1 hr	0.26*	0.32*	0.43*	-0.52*	0.04
		Before 2 hr	0.43*	0.25*	0.47*	-0.53*	0.04
		Before 3 hr	0.51*	0.17	0.47*	-0.51*	0.04
		Before 4 hr	0.50*	0.08	0.40*	-0.44*	0.03
	Acetaldehyde	Same time	-0.12	0.10	-0.22	-0.10	0.00
		Before 1 hr	-0.12	0.09	-0.21	-0.09	0.00
		Before 2 hr	-0.04	0.05	-0.17	-0.09	0.02
		Before 3 hr	0.02	0.01	-0.14	-0.08	0.04
		Before 4 hr	0.06	-0.02	-0.15	-0.05	0.04
Yangsuri (n=64)	Formaldehyde	Same time	0.32*	0.44*	0.41*	-0.62*	-0.29*
		Before 1 hr	0.46*	0.40*	0.44*	-0.64*	-0.28*
		Before 2 hr	0.59*	0.35*	0.44*	-0.64*	-0.27*
		Before 3 hr	0.60*	0.29*	0.41*	-0.61*	-0.26*
		Before 4 hr	0.55*	0.21	0.36*	-0.56*	-0.26*
	Acetaldehyde	Same time	-0.05	0.03	0.11	-0.10	-0.01
		Before 1 hr	-0.03	0.01	0.10	-0.09	0.00
		Before 2 hr	0.01	0.02	0.10	-0.06	0.02
		Before 3 hr	0.01	0.00	0.08	-0.03	0.04
		Before 4 hr	-0.01	-0.02	0.08	0.01	0.06

¹⁾ SR: Solar Radiation (MJ/m²/hr); ²⁾ WS: Wind Speed (m/sec); ³⁾ TEMP: Air Temperature (°C); ⁴⁾ RH: Relative Humidity (%); ⁵⁾ CLOUD: Cloud Cover (tenth).

* Correlation coefficients are significant at a 0.05 level.

2~3시간 정도 소요될 것으로 추측된다. 풍속의 경우 폼알데하이드와의 상관성은 부천과 상암동에서는 음의 상관, 방이동, 화도, 양수리에서는 양의 상관을 나타내었으나 실질적으로 풍속 자체가 공기의 이동 속도에는 영향을 주지만 카보닐화합물의 생성 자체에는 큰 영향을 주지 않을 것으로 사료된다. 또한 상대 습도와 운량에 대한 상관계수는 시간에 따른 변화가 크지 않아 카보닐화합물의 농도 변화에 큰 영향을 주지는 않을 것으로 추정된다.

4. 결 론

수도권지역에서의 카보닐화합물에 대한 전체적인 평균 농도는 폼알데하이드가 4.48 ppb로 가장 높게 나타났다. 그 다음으로 아세톤(3.71 ppb), 아세트알데하이드(2.17 ppb), 메틸에틸케톤(1.40 ppb), 부티르알데하이드(0.25 ppb), 프로피온알데하이드(0.22 ppb), 벤즈알데하이드(0.11 ppb) 순으로 나타났다. 측정대상 물질 중 폼알데하이드와 아세트알데하이드가 차지하는 오존생성기여율은 약 70%로 매우 높게 나타나 대기 중 오존전구물질의 일환으로 카보닐화합물을 측정한다면 폼알데하이드와 아세트알데하이드는 측정대상항목에 반드시 포함되어야 할 것으로 판단된다. 또한 FRML/ACTL 비는 지점별로 1.69~3.64 수준으로 조사되었으며, 해마다 조금씩 증가하는 경향을 보이고 있다.

지역별 농도 분포는 풍상지역(인천 용현동, 부천, 상암동)에서의 카보닐화합물 농도가 풍하지역(화도, 양수리, 양평)보다 높게 나타났다. 기준성오염물질 중 대표적인 이차생성물질인 오존의 경우에는 풍하측인 화도에서 높게 나타났다. 따라서 주간에 편서풍이 주로 부는 가운데 풍상지역에서 생성된 카보닐화합물 등의 각종 오존전구물질들이 풍하지역으로 이동하면서 광화학반응에 의한 소멸과정을 통해 오존이 증가하는 것으로 추정된다. 또한 8월보다 6월에 카보닐화합물의 농도가 더 높게 나타났는데 이는 카보닐화합물의 일차적인 배출량이 증가했거나 광화학반응을 통한 생성에 기인한 것으로 사료된다. 특히 6월의 경우가 8월보다 일사량과 오존 농도가 높게 나타나고 기상인자와의 상관성 평가에서도 일사량과 기온이 양의 상관을 나타냄으로써 광화학반응에 의한 카보

닐화합물 생성량은 8월에 비해 6월이 더 많을 것으로 추정된다.

감사의 글

본 연구는 환경부 지원 「광화학 대기오염의 생성 과정 규명 및 저감대책 수립을 위한 종합 조사 연구」의 일환으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- 여현구, 최민규, 선우영(2002) 도시 대기에서 오존 에피소드 시 카보닐화합물의 일중 경시변화, 대한환경공학회지, 24(10), 1711-1721.
- 이용근, 정태우(1995) 액체크로마토그래프법에 의한 대기시료 중 미량 알데히드류의 정량, 한국대기보전학회지, 11(4), 339-349.
- 환경부 대기정책과(2005) 오존 오염 저감대책, www.me.go.kr, 2005년 5월 16일 등록.
- Altenstedt, J. and K. Pleijel(2000) An alternative approach to photochemical ozone creation potentials applied under european conditions, J. Air & Waste Manage. Assoc., 50, 1023-1036.
- Anderson, L.G., J.A. Lanning, R. Barrell, J. Miyagishima, R.H. Jones, and P. Wolfe(1996) Sources and sinks of formaldehyde and acetaldehyde: and analysis of Denvers ambient concentration data, Atmos. Environ., 30, 2113-2123.
- Andrade, J.B. and R.L. Tanner(1992) Determination of formaldehyde by HPLC as the DNPH derivative following high-volume air sampling onto bisulfite-coated cellulose filters, Atmos. Environ., 26A(5), 819-825.
- Chang, M.B. and C.C. Lee(1995) Destruction of formaldehyde with dielectric barrier discharge plasmas, Environ. Sci. Technol., 29(1), 181-186.
- Derwent, R.G.(1993) Hydrocarbons in the atmosphere: their sources distributions and fates, volatile organic compound concentration in U.S. Cities, J. Air pollution control assoc., 39(5), 729-732.
- Derwent, R.G. and M.E. Jenkin(1991) Hydrocarbons and the long-range transport of ozone and PAN across Europe, J. Atmos. Environ., 25(8), 1661-1678.
- Ferrari, C.P., R. Durand-Joli, P. Calier, V. Jacob, A. Roche, P.

- Foster, and P. Fresnet (1999) Comparison between two carbonyl measurement methods in the atmosphere, *J. Analysis*, 27, 45-53.
- Gaffney, J.S., N.A. Marley, R.S. Martin, R.W. Dixon, L.G. Reyes, and C.J. Popp (1997) Potential air quality effects of using ethanol-gasoline fuel blends: a field study in Albuquerque, New Mexico, *Environ. Sci. Technol.*, 31, 3053-3061.
- Glaser, J.A., D.L. Foerst, G.D. McKee, S.A. Quave, and W.L. Budde (1981) Trace analyses for wastewaters, *Environ. Sci. Technol.*, 15(12), 1426-1435.
- Grosjean, D., E. Grosjean, and L.F.R. Moreira (2002) Speciated ambient carbonyls in Rio de Janeiro, Brazil, *Environ. Sci. Technol.*, 36, 1389-1395.
- Grosjean, E., D. Grosjean, M.P. Fraser, and G.R. Cass (1996) Air quality model evaluation data for organics 2. C1-C14 carbonyls in Los Angeles, *Environ. Sci. Technol.*, 30, 2687-2703.
- Komazaki, Y., M. Hiratsuka, Y. Narita, S. Tanaka, and T. Fujita (1999) The development of an automated continuous measurement system for the monitoring of HCHO and CH₃CHO in the atmosphere by using an annular diffusion scrubber coupled to HPLC, *Anal. Chem.* 363, 686-695.
- Lary, D.J. and D.E. Shallcross (2000) Central role of carbonyl compounds in atmospheric chemistry, *J. Geophysical Research*, 105, 771-778.
- Leibrock, E. and J. Slemr (1997) Method for measurement of volatile oxygenated hydrocarbons in ambient air, *Atmos. Environ.*, 31, 3329-3339.
- Magnusson, R., C. Nilsson, and B. Andersson (2002) Emissions of aldehydes and ketones from a two-stroke engine using ethanol and ethanol-blended gasoline as fuel, *Environ. Sci. Technol.*, 36(8), 1656-1664.
- Muller, K. (1997) Determination of aldehydes and ketones in the atmosphere—a comparative long time study at an urban and a rural site in eastern Germany, *Chemosphere*, 33, 2093-2106.
- Nguyen, H.T.H., N. Takenaka, H. Bandow, Y. Maeda, S.T. de Oliva, M.M.f. Botelho, and T.M. Tavares (2001) Atmospheric alcohols and aldehydes concentrations measured in Osaka, Japan and Sao Paulo, Brazil, *Atmos. Environ.*, 35(16), 3075-3083.
- Possanzini, M., V.D. Palo, M. Petricca, R. Fratarcangeli, and D. Brocco (1996) Measurements of lower carbonyls in Rome ambient air, *Atmos. Environ.*, 22, 3757-3764.
- US EPA (1990) Definition and procedure for the determination of the method detection limit, Code of federal regulations, Part 136, Appendix B, 537.
- Williams, I.D., D.M. Revitt, and R.S. Hamilton (1996) A comparison of carbonyl compound concentrations at urban roadside and indoor sites, *Science of the Total Environ.*, 189, 475-483.
- Zhang, J. and K.R. Smith (1999) Emissions of carbonyl compounds from various cookstoves in China, *Environ. Sci. Technol.*, 33, 2311-2320.