

PA12) 테르펜류 화합물과 오존의 기상화학반응에 의한 카르보닐화합물의 생성

Carbonyl Formations through the Ozone-initiated Reaction of Monoterpenes

박준호 · 박지연 · 조희주 · 조완근 · 정우식¹⁾ · 임호진
경북대학교 환경공학과, ¹⁾인제대학교 식품생명과학부

1. 서 론

실내 환경에서 화학반응에 의해 생성되는 이차 오염물질은 많은 주목을 받아왔다. 광택제나 방향제 같은 생활용품 및 나무 등에서 배출되는 테르펜류 화합물(e.g., d-limonene, α -pinene)은 실내에서 비교적 높은 농도로 존재한다. 이들 불포화 탄화수소화합물은 대기 중에서 유입되거나 레이저 프린터 등 실내 오염원에서 발생하는 오존과 반응성이 높다. 오존-테르펜류 반응으로부터 생성되는 이차유기입자(secondary organic aerosol: SOA)나 알데히드 화합물은 이차오염물질로써 목과 눈의 따가움 증세, 구토 증, 현기증 및 집중력 저하를 포함하는 건물증후군과 관련이 있는 것으로 알려져 있다(Wolkoff et al., 1998; Mølhav et al., 1984). 본 연구에서는 테르펜류화합물의 오존 기상화학반응으로부터 생성되는 카르보닐 화합물의 생성을 연구하여 실내 화학반응에서 자극성 물질의 생성에 대해 알아보고자 한다.

2. 연구 방법

SOA 생성을 위해 내벽이 테프론 코팅된 스테인레스 스틸 관형 반응기(내경 20cm×길이 200cm, 부피 69L)를 사용하였다. 카르보닐 화합물을 분석하기 위해 임핀저 3개를 직렬로 연결하여 채집해서 유기용매로 추출한 다음 HPLC로 분석하였다. 테르펜류 화합물의 조성비에 의한 시너지효과를 알아보기 위해 분자량이 같은 d-limonene과 α -pinene의 비율을 달리한 혼합물/오존반응 실험을 하였다. 2ppm d-limonene, 2ppm α -pinene에서 1ppm 오존과 반응 중 생성되는 OH라디칼의 SOA 질량에 대한 기여도는 각각 29%, 16%이다. 테르펜류 화합물/오존 반응으로부터 공급된 이들 OH라디칼과 OH라디칼과 반응성이 좋은 유기화합 물질은 실내 화학 반응에 중요한 인자라고 사료된다. toluene과 1,3,5-trimethylbenzene(TMB)은 실내에서 높은 농도로 검출되며 OH라디칼과 반응성이 좋으나 오존과의 반응성이 낮은 물질이다. d-limonene과 α -pinene에 각각 toluene과 1,3,5-trimethylbenzene(TMB)을 혼합하여 실험을 하였다. 테르펜류/오존 반응에서 생성되는 카르보닐 화합물에 대한 상대습도의 영향을 알아보기 위해 d-limonene과 α -pinene에 각각 상대습도 7%에서 80%까지 변화하여 실험하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1에서 보는바와 같이 조성비 실험에서 카르보닐 화합물의 수율은 α -pinene의 비율에 비례하였고 SOA 생성량과 카르보닐 화합물의 농도의 연관성은 발견할 수 없었다. 조성비에 의한 시너지 효과는 SOA 생성과 카르보닐 화합물 생성에서 나타나지 않았다. 카르보닐 화합물의 농도는 오존과 d-limonene만 반응한 실험과 비교할 때 TMB 혼합 시 증가하였으나 toluene 혼합 시 감소하였다. 카르보닐 화합물의 농도는 TMB와 toluene을 각각 혼합 시 오존과 α -pinene만 반응한 실험보다 감소하였다. 이는 α -pinene이 TMB와 toluene보다 카르보닐 화합물의 수율이 높기 때문이라고 사료된다. 카르보닐 화합물의 생성에 대한 상대습도의 영향을 알아보는 실험에서는 상대습도가 증가함에 따라 카르보닐 화합물의 농도가 증가하였다. 그림 2에서 보는바와 같이 d-limonene/오존반응에서 상대습도가 7%에서 80%로 증가함에 따라 formaldehyde와 acetaldehyde가 각각 89%, 412%증가하였다. α -pinene/오존반응의 경우 상대습도에 따른 증가율이 formaldehyde와 acetaldehyde가 각각 47%, 14%로써 d-limonene의 경우보다 낮았다.

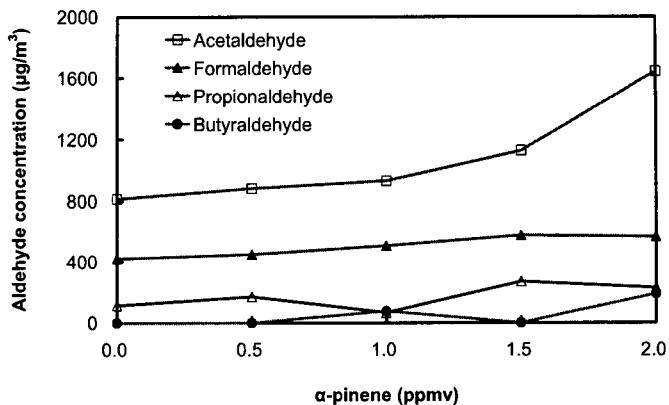


Fig. 1. Aldehyde concentration as a function of α -pinene fraction in 2ppm α -pinene and d-limonene mixture and 1ppm ozone. [α -pinene]+[d-limonene]=2ppm.

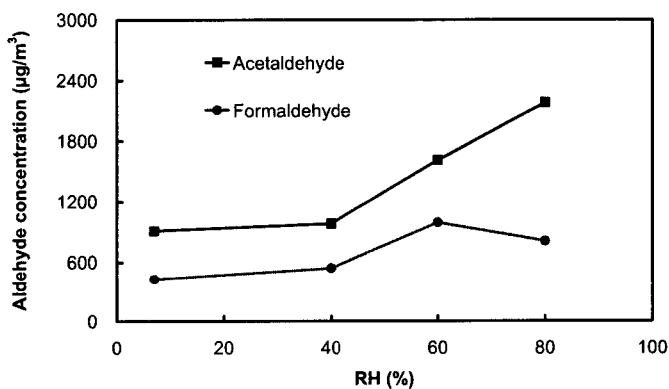


Fig. 2. Carbonyl concentrations as a function of RH for the reaction of 2ppm d-limonene and 1ppm ozone.

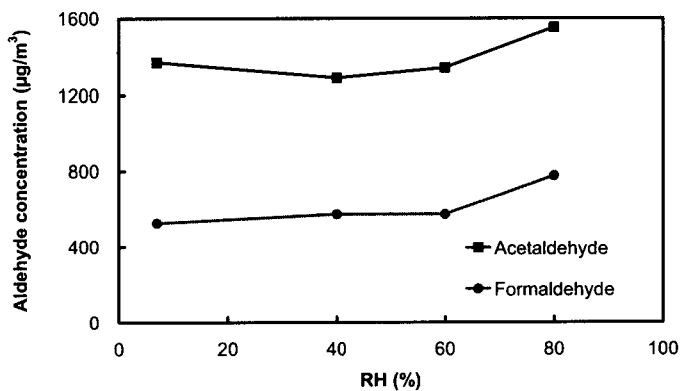


Fig. 3. Carbonyl concentrations as a function of RH for 2ppm α -pinene and 1ppm ozone mixture.

참 고 문 헌

- 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 (+)- α -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.