

수도권지역에서 포름알데히드와 아세트알데히드의 계절별 발생원 특성

Characteristics of Seasonal Source for Formaldehyde and Acetaldehyde in Metropolitan Areas

여현구* · 조기철¹⁾ · 임철수 · 최민규 · 선우 영
건국대학교 환경공학과, ¹⁾동남보건대학 환경관리과
(2001년 10월 23일 접수, 2002년 2월 4일 채택)

Hyun-Gu Yeo*, Ki-Chul Cho¹⁾, Cheol-Soo Lim, Min-Kyu Choi and Young Sunwoo

Dept. of Environmental Engineering, Konkuk University,
¹⁾Dept. of Environmental Science, Dongnam Health College

(Received 23 October 2001; accepted 4 February 2002)

Abstract

The concentrations of aldehydes were measured in downtown area of Buchun and Kwanghwamoon of Seoul from October 1997 to August 1998 using 2-series impingers. The data have been analysed to identify the seasonal pattern of aldehyde sources in metropolitan areas.

The measured concentration (in ppbv) of aldehydes were 8.86 ± 7.28 HCHO (formaldehyde) and 7.79 ± 7.29 CH₃CHO (acetaldehyde) in Buchun, while recording 10.13 ± 8.58 (HCHO) and 7.64 ± 6.65 (CH₃CHO) in Kwanghwamoon.

Their diurnal variation patterns showed significant increase of HCHO and CH₃CHO concentration in early afternoon, indicating an increase in secondary sources. Their concentrations however decreased in the nighttime, regardless of seasons. The strength of correlations between certain pairs such as (1) HCHO and CO and (2) CH₃CHO and CO were generally high during the winter months ($0.64 < r < 0.84$), suggesting the possibility of similar source processes for HCHO, CH₃CHO and CO. On the other hand during the summer months, their correlations are frequently lower than winter months. We suggested that the complexity of source/sink processes during the summer period may reduce the correlations between aldehyde and CO.

Key words : HCHO, CH₃CHO, diurnal variation, CO, seasonal source

1. 서 론

포름알데히드와 아세트알데히드는 아세톤과 함께

카르보닐 화합물 주요성분이며, 다양한 이동발생원 (mobile sources), 고정발생원 (stationary sources) 및 1, 2차 발생원 (primary, secondary sources)으로 배출되어진다 (Grosjean *et al.*, 1993). 특히, 포름알데히드는 암유발 가능성 물질, 눈에 자극 등으로 도시 대기의 오염물질로 관심의 대상이 되고 있다 (WHO,

* Corresponding author
Tel : (02) 453-2706, E-mail : hgyeo@kkucc.konkuk.ac.kr

1987). 포름알데히드와 아세트알데히드의 자동차에서 배출은 메탄올(methanol), 에탄올(ethanol) 및 MTBE(methyl tertiary butyl ether) 등의 산화연료(oxygenated fuel)를 사용할 때 더 증가한다(Gabele, 1990). 대기 중 포름알데히드와 아세트알데히드의 가장 중요한 발생원은 자동차 및 소각공정등과 같은 1차 발생원 뿐만 아니라 대기 중에서의 광화학 작용이라고 할 수 있다(Carlier *et al.*, 1986). Altshuller(1993)는 자동차에서의 발생원과 알켄(alkenes)과 알칸(alkanes)의 대기 중 광화학 작용을 통한 알데히드의 생성 과정을 살펴본 결과, 위의 두 과정이 야간과 이른 아침에 알데히드의 잠재적인 발생원이라고 보고하였다. 알데히드의 주간의 소멸과정은 HO₂와 OH 라디칼과의 반응에 의해 영향을 받으며, 야간에는 전성착착 및 NO₃⁻와의 반응을 통해 소멸되며 포름알데히드는 아세트알데히드에 비해 야간에 소멸능이 더 크다. 또한 Altshuller(1993)는 1, 2차 발생원에 따라 생성된 알데히드의 기여율을 산정한 결과, 포름알데히드는 1, 2차 발생원에 의한 영향이 유사하게 나타난 반면 아세트알데히드는 2차 발생원에 의한 영향이 1차 발생원에 의한 영향보다 크게 나타났다. 그래서 여름철 포름알데히드와 아세트알데히드의 비는 이른 아침에 1.5 정도이고 오후로 진행될수록 그 비가 감소할 것으로 것으로 예상하였다(Altshuller, 1993). 또한 겨울철 포름알데히드와 아세트알데히드의 2차 발생원은 매우 적을 것이며 이는 낮은 OH 라디칼의 농도에 의한 결과로 설명하였다(Altshuller, 1993).

또한 카르보닐 화합물은 광화학 작용에 있어서 중간 생성 물질로 알려져 있으며 그중 알데히드는 광분해 반응의 결과 OH 라디칼을 부산물로 생성한다. 그러므로 알데히드의 광화학반응은 오존 형성에 있어서 주요한 전구물질로 작용한다(Finlayson-Pitts and Pitts, 1986). 카르보닐 화합물의 농도는 청정지역에서 대체로 1~10 ppb를 나타내고, 도시지역이나 오염된 대기에서는 10~100 ppb 수준의 오염도를 보인다(Lowe and Schmidt, 1983). 카르보닐 화합물 중 포름알데히드의 생성과정은 미메탄계/메탄계 탄화수소의 대기 중 산화와 소각에 의해 발생된다. 또한 포름알데히드는 O₃과 OH 라디칼의 지구규모의 혼합비에 지대한 영향을 주며 대기권내에서 오염물질의 산화에도 영향을 미친다(Crutzen and

Fishman, 1997). 외국에서 포름알데히드와 아세트알데히드의 도시 대기 중 농도는 많은 연구자들에 의해 선행되었으며(Granby *et al.*, 1997; Anderson *et al.*, 1996; Grosjean *et al.*, 1990; Carlier *et al.*, 1986) 또한 알데히드의 계절별 농도분포와 경시변화에 대해서도 연구가 활발한 상태이다(Muller, 1997; Altshuller, 1991). 그러나 국내에서의 알데히드에 대한 연구는 여현구 등(2000)이 서울지역에서 카르보닐 화합물의 1, 2차 발생원에 따른 기여율 산정과 황윤정 등(1996)이 대기 중 카르보닐 화합물의 농도 분포와 같이 이 분야에 대한 많은 연구가 필요한 실정이다.

본 연구는 수도권 지역에서 포름알데히드(HCHO)와 아세트알데히드(CH₃CHO)의 계절별, 지역별 농도변화, 계절별 경시변화 및 오염물질과의 관련성을 조사함으로써 알데히드의 생성과 소멸에 관련된 영향인자를 파악하고자 한다.

2. 실험방법

2.1 측정지점

측정은 수도권 지역인 서울(광화문) 및 인천(부천시 심곡동)이고 이곳에는 대기오염 상시측정소가 있어 O₃, CO 및 NO₂ 등의 측정망 자료를 이용하였다. 광화문 측정소는 덕수궁내에 위치하고 주위에 수목들이 밀집되어 있으며, 10차선도로가 측정소 15m 전방에 있다. 부천 원미구 측정소는 주변에 특별한 오염원이 없고 6차선도로가 있고 차량의 통행이 많지 않은 곳이다.

2.2 측정 및 분석방법

본 연구는 1997년 10월~1998년 8월까지 계절별로 7일(가을)에서 10일간(여름) 측정하였으며 측정은 주간과 야간으로 나누었고, 주간은 오전 9시부터 오후 6시까지 3시간 간격(3회/일)이었으며, 야간은 오후 6시부터 익일 오전 9시까지(1회/일)로 하였다.

시료채취장치는 EPA TO-5의 2series-Impinger(front-Impinger, back-Impinger) 방법으로 2, 4-DNPH(Dinitrophenyl hydrozine)를 아세토나이트릴(acetonitrile)에 녹여 흡수액으로 사용하였다. 측정시 흡수액량은 주간 20 ml (0.5 L/min), 야간 30 ml (0.5 L/min)로 하였으며 O₃에 의한 간섭을 최소화하기

위해 3/8 inch (I.D)×9 inch의 테플론 튜브에 KI (Sigma사, GR grade)결정을 채운 scrubber를 front-impinger 앞에 장착하였다. 그리고 흡수액의 휘발을 방지하기 위해 임핀저 (Impinger)를 아이스박스에 보관하여 박스내의 온도를 0°C 이하로 유지하고, 채취된 시료는 분석전까지 -20°C의 냉동실에 보관하였다. 분석전까지 냉동보관한 시료는 HPLC용 갈색 바이알 (amber vial)에 일정량 분취하여 HPLC (Waters, U.S.A) UV/visible. detector (360 nm)로 분석하였다. 분석시 사용한 컬럼 (column)은 Nova-Pak C₁₈ (3.9×150 mm)이고 이동상 (mobil phases)은 물 (water), 아세토나이트릴 및 테트라하이드로퓨란 (tetrahydrofuran)을 일정비율로 혼합하였고 시료주입량은 20 µl였다 (황윤정 등, 1996; 국립환경연구원, 1994).

측정시 정도관리 (Quality Control/Quality Assurance)는 시판되는 cartridge와 비교실험과 포집효율 산정 및 검출한계 실험을 하였다. 정도관리 실험은 광진구 모진동에 위치한 건국대학교 옥상 (지상 15m)에서 실시하였다. 비교 실험용으로 사용된 Sep-Pak DNPH-Silica cartridge (waters사, part No WATO 37500)는 EPA TO-11과 ASTM D5791-1의 요구하는 실험방법을 만족시키는 것으로써 임핀저 방법과 비교하기에 적합한 방법으로 판단되어 선정하였으며, 같은 채취조건 (3시간 간격)과 유량 (0.5 L/min)으로 10회 실시하였다. 포름알데히드의 주간 평균농도 (ppbv)±표준편차는 임핀저 방법과 카드리지 방법이 각각 9.32±3.00, 9.43±2.99로 유사하였고, 최고농도를 나타내는 시간도 15:00시경으로 동일하게 나타났다. 아세트알데히드의 주간평균농도 (ppbv)±표준편차는 임핀저와 카드리지 방법이 각각 7.52±8.07, 8.16±5.27으로 포름알데히드와 마찬가지로 유사한 농도 경향을 나타내었으나, 최고농도에서는 두 분석방법이 6 ppbv 정도의 차이를 나타내었다. 두 방법간의 회귀분석 결과, 포름알데히드의 회귀식은 $[Cartridge]_{HCHO} = 1.1[Impinger]_{HCHO} - 0.072$ 로 두 방법간의 차이가 거의 없었으나 아세트알데히드의 회귀식은 $[Cartridge]_{CH_3CHO} = 0.6[Impinger]_{CH_3CHO} - 3.55$ 로 임핀저방법이 카드리지방법에 비해 상대적으로 과대평가 되는 결과를 보였다. 두 포집방법의 상관관계수 (r)는 포름알데히드, 아세트알데히드가 각각 0.91 ($p < 0.01$), 0.94 ($p < 0.01$)로 양호하였다. 또한 포집효율은 임핀저를 Front,

Back 1 및 Back 2로 설치하여, 시료 포집시와 동일한 유량 (0.5 L/min)으로 흡입하였다. 총 포집양 (Front + Back 1 + Back 2) 중 Front와 Back 1에 포집된 양의 비율을 포집효율로 산정하였다. 포집효율 산정결과 총 포집양 중 Front+Back 1에 포집된 양은 포름알데히드와 아세트알데히드 모두 90±6% 정도의 양호한 결과를 나타내었다. 알데히드의 검출한계인 LOD (limit of detection)는 예상되는 검출한계의 1.5 배 정도의 표준용액을 제조하여 6회 반복 분석한 표준물질의 농도의 평균에 표준편차의 3배를 곱해서 산정하였다 ($LOD = \text{평균} + 3 \times \text{표준편차}$). 그 결과 포름알데히드와 아세트알데히드의 검출한계는 각각 0.32 ppbv, 0.58 ppbv이었으며 검출한계 이하인 시료는 통계처리시 제외시켰다. 위와 같은 정도관리 결과, 본 실험에서 사용한 임핀저 방법은 대기 중 알데히드의 정성/정량하는데 적합한 것을 판단되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 포름알데히드와 아세트알데히드의 계절변동

3.1.1 농도분포

측정기간 중 포름알데히드와 아세트알데히드의 계절별농도와 분포를 표 1과 그림 1에 나타내었다. 포름알데히드와 아세트알데히드의 연평균 주간농도 (ppbv)는 각각 8.86±7.28와 7.79±7.29 (부천), 10.13±8.58와 7.64±6.65 (광화문)으로 포름알데히드의 경우 광화문이 부천에 비해 다소 높은 농도를 보인 반면 아세트알데히드는 두 지역 모두 유사하게 나타났다.

부천에서 포름알데히드와 아세트알데히드의 계절별 주간평균농도 (ppbv)는 가을에 각각 10.86±8.48, 9.45±6.64, 겨울에 각각 5.17±2.36, 3.76±2.24, 봄에 각각 6.27±4.40, 5.25±3.89 및 여름에 각각 12.59±8.43, 12.19±10.37이었으며 광화문은 가을에 각각 10.37±4.92, 7.77±4.89, 겨울에 각각 6.49±4.40, 5.77±4.73, 봄에 7.24±4.59, 5.22±4.23 및 여름에 각각 15.87±12.96, 11.42±9.30 으로 나타났다. 포름알데히드와 아세트알데히드의 계절별 주간평균농도는 두 지역 모두 여름에 최대농도를, 겨울 (광화문의 아세트알데히드는 제외)에 최소농도를

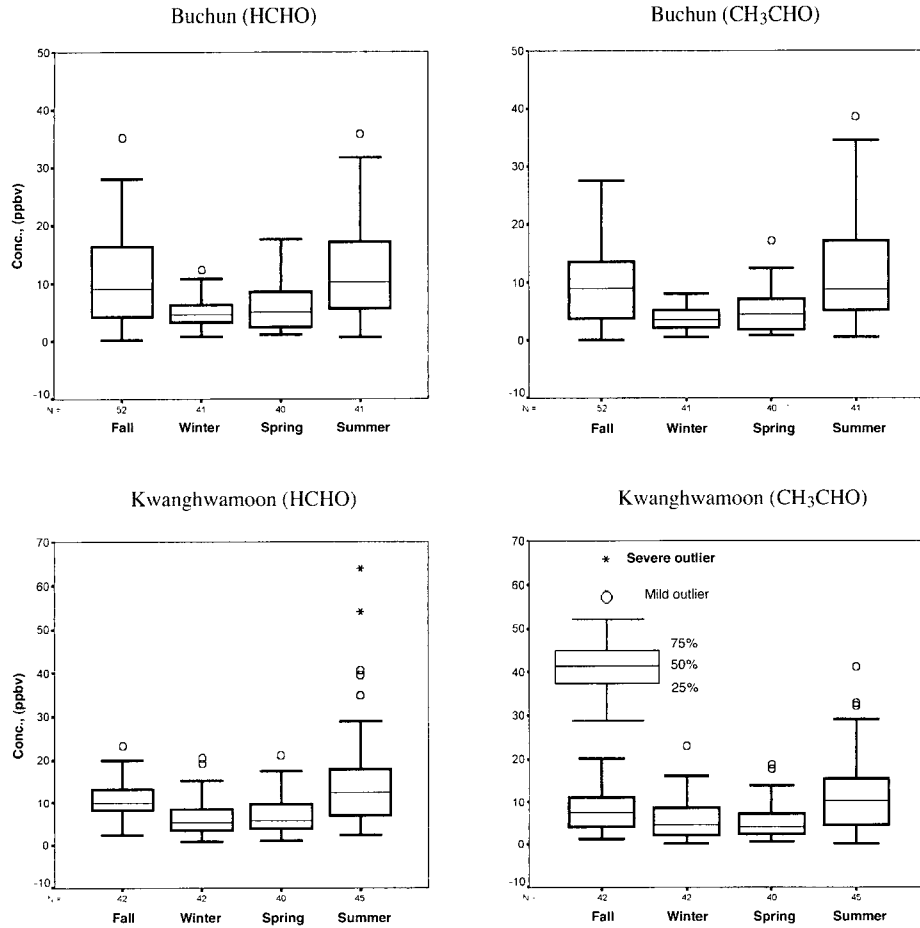


Fig. 1. Seasonal distributions of HCHO, CH₃CHO of Buchun and Kwanghwamoon.

Table 1. Seasonal concentrations of HCHO and CH₃CHO.

Season	Kwanghwamoon			Buchun		
	HCHO	CH ₃ CHO	No. of sample	HCHO	CH ₃ CHO	No. of sample
Fall	10.37 ± 4.92	7.77 ± 4.89	44	10.86 ± 8.48	9.45 ± 6.64	54
Winter	6.49 ± 4.40	5.77 ± 4.73	44	5.17 ± 2.36	3.76 ± 2.24	43
Spring	7.24 ± 4.59	5.22 ± 4.23	40	6.27 ± 4.40	5.25 ± 3.89	40
Summer	15.87 ± 12.96	11.42 ± 9.30	45	12.59 ± 8.43	12.19 ± 10.37	41
Year	10.13 ± 8.58	7.64 ± 6.65	173	8.86 ± 7.28	7.79 ± 7.29	178

보였다. Anderson *et al.* (1996)이 고속도로와 간선도로 사이에 위치한 미국의 Denver에서 조사한 포름알데히드의 겨울, 봄 및 여름철의 평균농도(ppbv)는 각각 3.92, 2.30 및 2.71이었으며, 아세트알데히드의 겨울, 봄 및 여름철의 평균농도는 1.64, 0.99 및 1.43

으로 본 연구에 비해 다소 낮게 나타났다. 또한 William *et al.* (1996)이 영국의 런던에 위치한 Ealing 지역의 주거지역과 상업지역에서 1991년에 조사한 포름알데히드와 아세트 알데히드의 농도(ppb)는 각각 15.0 ± 19.8, 2.5 ± 3.2 (주거지역, n = 17) 및 19.2 ±

30.0, 1.6±0.3(상업지역, n=9)로 본 연구에 비해 포름알데히드는 1.8배 높은 농도를, 아세트알데히드는 3.7배 낮은 농도를 보였다.

3. 1. 2 경시변화

그림 2는 계절별로 주간(09:00~12:00, 12:00~15:00 및 15:00~18:00)과 야간(18:00~익일 09:00)의 계절별 경시변화를 나타내었다. 포름알데히드와 아세트알데히드의 최대농도는 계절에 관계없이 대부분 12:00~15:00에서 나타났으며, 최소농도는 야간(18:00~익일 9:00)에 나타났다.

Baez *et al.*(1995)이 Mexico에서 임펄스방법을 이용하여 1993년 3월~5월까지 2시간 간격(8:00~18:00)으로 측정된 포름알데히드와 아세트알데히드의 최대농도는 8:00~10:00(아세트알데히드), 10:00~12:00(포름알데히드)이었으며, 최소농도는 두 성분 모두 16:00~18:00에서 나타났다. 이는 측정지점이 교통이 빈번한 곳이어서 자동차에 의한 알데히드의 유입에 의해 오전에 피크를 보인 것으로 1차 발생원의 의한 기여가 알데히드의 주요 생성과정이라고 언급하였다. Anderson *et al.*(1996)은 고속도로와 간선도로 주변에 위치한 Denver에서 DNPH 카트리지를 이용하여 1990년 겨울에서 1991년 여름까지 4시간 간격(0:00~24:00)으로 측정된 포름알데히드와 아세트알데히드의 최대농도는 계절에 관계없이 8:00~12:00이었으며, 최소농도는 16:00~20:00로 나타났다. 즉 알데히드의 최대농도가 오후시간대에 나타난 것은 광화학 작용에 의해 생

성된 알데히드의 영향이 큰 것으로 언급하였다. 본 연구에서 조사된 알데히드의 최대농도는 외국의 두 연구와 피크 시간대는 다소 차이가 있지만 계절에 관계없이 오후시간대(12:00~15:00)에 나타났고 특히, 여름에는 이런 경향들이 두 지역에서 확연히 나타난다. 위의 결과를 종합해 볼 때, 측정기간 중 알데히드의 계절별 경시변화는 계절별 발생원의 기여율 차이는 있겠지만 오전 및 야간에는 1차 발생원에 의한 영향 때문에 낮은 수준의 농도를 보인 반면 오후로 진행될수록 1,2차 발생원에 의한 영향을 동시에 받아 고농도의 알데히드 피크를 나타낸 것으로 판단된다.

3. 1. 3 포름알데히드/아세트알데히드 비

부천에서 포름알데히드/아세트알데히드의 비는 겨울에 1.4로 최대, 여름에 1.0으로 최소 농도비를 보인 반면 광화문에서 이 비는 여름에 1.4로 최대, 겨울에 1.1로 최소 비를 보였다. 그리고 부천과 광화문에서 포름알데히드/아세트알데히드의 연평균비는 각각 1.1 및 1.3이었다. 본 연구에서 조사된 포름알데히드/아세트알데히드 비와 외국의 주요 도시지역에서 조사된 비를 비교한 결과를 표 2에 나타내었다. 포름알데히드/아세트알데히드 비가 1 이하의 값을 보이는 지역은 Brazil의 Rio de Janeiro와 California의 Palm Spring 및 Perris로 나타났는데 이 도시들의 공통점은 자동차의 연료에 첨가제로 에탄올(ethanol)을 사용한 것인데 에탄올의 연소시에는 포름알데히드에 비해 아세트알데히드가 몇 배 더 배출된다

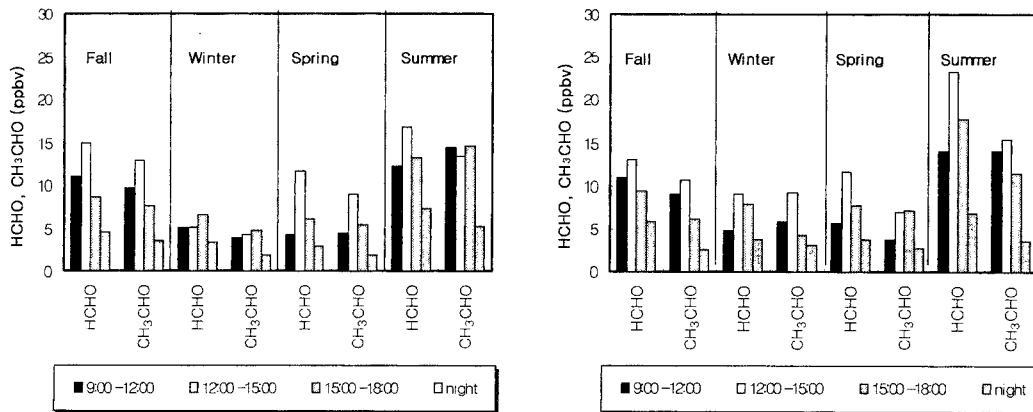


Fig. 2. Diurnal variations of HCHO, CH₃CHO in Buchun (left) and Kwanghwamoon (right).

Table 2. HCHO/CH₃CHO ratios measured in this study and in other urban areas.

Location	Date (month/year)	HCHO/CH ₃ CHO	References
Univ. of Los Angeles, CA ¹⁾ (U.S.)	May-June 1980	2.0(33 ²⁾)	Grosjean (1982)
Claremont, Los Angeles, CA ¹⁾ (U.S.)	Sep.-Oct. 1980	1.7(65)	Grosjean (1982)
Long land, NY (U.S.)	July 1982-May 1993	2.6(135)	Tanner & Meng (1984)
Downey Southern, CA ¹⁾ (U.S.)	Feb.-Mar. 1984	1.8(48)	Salas & Singh (1986)
Rio de Janeiro (Brazil)	Feb.-Apr. 1985	0.7(15)	Tanner <i>et al.</i> , (1988)
Tours St Jacques, Paris (France)	July 1985	2.4(11)	Kalabokas <i>et al.</i> , (1998)
Salvador (Brazil)	Sep. 1988	0.4(3)	Grosjean <i>et al.</i> , (1983)
Anaheim, CA ¹⁾ (U.S.)	Sep. 1988-Sep. 1989	1.5(57)	Grosjean (1982)
Burbank, CA ¹⁾ (U.S.)	Sep. 1988-Sep. 1989	1.3(57)	Grosjean (1982)
West Los Angeles, CA ¹⁾ (U.S.)	Sep. 1988-Sep. 1989	1.5(57)	Grosjean (1982)
Budapest (Hungary)	Summer 1987-1989	2.3(122)	Haszpra <i>et al.</i> , (1991)
Palm Springs, CA ¹⁾ (U.S.)	June 1989-June 1990	0.4(62)	Grosjean & Williams (1992)
Perris, CA ¹⁾ (U.S.)	June 1989-June 1990	0.3(62)	Grosjean & Williams (1992)
Atlanta, 4 locations, Georgia (U.S.)	July-August 1992	1.0(217)	Grosjean <i>et al.</i> , (1993)
New Jersey suburban (U.S.)	June-August 1992	4.8(36)	Zhang <i>et al.</i> , (1994)
Mexico city (Mexico)	March-April 1993	2.3(24)	Baez <i>et al.</i> , (1995)
This study	Oct.1997-Aug.1998	1.2(351)	

¹⁾CA : California ²⁾Number of samples

(Grosjean *et al.*, 1990). 그러므로 아세트알데히드의 농도가 포름알데히드의 농도에 비해 높은 경향을 보여준다. Brazil과 California의 도시지역을 제외한 나머지 도시들에서의 포름알데히드/아세트알데히드의 비는 1.0~4.8 범위이었고 이 도시들 중 California의 Anaheim과 Burbank 및 서부 LA 등의 결과는 본 연구에서 조사된 두지역의 평균비인 1.2와 매우 유사하였다. 또한 포름알데히드/아세트알데히드 비는 대기 중에 존재하는 두 물질의 조성비와 자연기원 탄화수소가 지역규모의 광화학 작용에 미치는 영향을 평가할 수 있는데, 앞에서 언급한 바와 같이 부천과 광화문에서의 이 비는 각각 1.1, 1.3이었고 외국 도시지역에서 보고된 비는 1.19~2.33으로 본 연구에 비해 다소 낮게 나타났다. 또 교외지역인 Dorset에서 조사된 비는 3~4 정도이고, 해안지역인 Nova Scotia에서는 2.0으로 교외지역과 해안지역에서는 자연기원 (biogenic sources) 탄화수소 (예: isoprene 등)의 대기 중 광산화를 통한 포름알데히드의 기여가 증가하기 때문으로 판단된다. 즉 두 지점에서 조사된 포름 알데히드/아세트 알데히드 비는 미국의 도시지역 수준으로 나타났으며, 이 비를 이용하여 측정지점의 지역적인 특성 및 자연기원 탄화수소의 광화학 반응 정도를 파악하는데 유용한 지표가 될 것으로 판단된다 (Zhang *et al.*, 1994).

3. 1. 4 회귀분석 및 상관분석

측정기간 중 포름알데히드와 아세트알데히드의 계절별 회귀분석결과를 표 3에 나타내었다 ([HCHO] = a[CH₃CHO] + b, p < 0.01).

부천과 광화문의 회귀식은 유의 수준 ($\alpha < 0.05$)에서 검증한 결과 기울기 및 절편이 유의한 값을 보였고 계절별로 기울기와 절편 값이 차이가 있었다. 부천과 광화문의 기울기는 두 지역 모두 여름에 최소를, 봄에 최대 값을 보였으며, 절편은 부천의 경우 봄철에, 광화문의 경우 겨울철에 최소 값을 보였고, 최대절편은 여름철에 두 지역 모두에서 나타났다. 또한 회귀식의 결정계수 (R^2)는 두 지역 모두 여름에 최소를, 봄에 최대를 보였다. 두 지역에서 조사된 회귀식의 공통점은 봄철에 회귀식의 기울기가 가장 1에 근접하고 절편도 낮아지는 경향을 보이며 특히 결정계수도 다소 양호한 값을 보였다 (표 3). Anderson *et al.* (1996)이 1991~1992년에 미국의 Denver에서 조사한 포름알데히드와 아세트알데히드의 회귀식은 겨울에 [HCHO] = 1.71[CH₃CHO] + 1.43 ($R^2 = 0.48$), 봄에 [HCHO] = 1.40[CH₃CHO] + 1.06 ($R^2 = 0.45$) 및 여름에 [HCHO] = 1.45[CH₃CHO] + 0.66 ($R^2 = 0.86$)으로 회귀식의 기울기는 모든 계절에서 1 이상의 값을 나타내어 본 연구에서 조사된 기울기인 1 이하 (부천의 봄 제외)와 상이한 결과를 보였다. 포름알데히드와 아세트알데히드의 회귀식 기울기가 1에 근접

Table 3. The regression lines of HCHO and CH₃CHO of each season.

Season Site	Buchun			Kwanghwamoon		
	a	b	R ²	a	b	R ²
Fall	0.640	4.818	0.251	0.543	6.155	0.292
Winter	0.708	2.453	0.365	0.562	3.245	0.364
Spring	1.140	0.978	0.745	0.727	3.442	0.450
Summer	0.315	8.752	0.15	0.311	12.315	0.050 ¹⁾

¹⁾p<0.1

한다는 것은 두 화합물이 생성과 소멸과정이 유사하다는 것을 시사한다 (Anderson *et al.*, 1996). 본 연구에서 계절별 포름알데히드와 아세트알데히드의 회귀식 기울기는 봄철에 1.140(부천), 0.727(광화문)으로 가장 1에 근접하였고 결정계수도 양호한 값 ($R^2 > 0.45, p < 0.01$)을 보여 유사한 생성 및 소멸 특성을 나타내었다. 그러나 여름철 회귀식의 기울기는 0.315(부천), 0.311(광화문)으로 다른 계절에 비해 상당히 낮게 나타났는데 이는 여름철의 경우 다른 계절에 비해 광화학 반응이 상대적으로 활발할 수 있는 조건이므로 포름알데히드와 아세트알데히드의 1차 발생원이 같을지라도 대기 중에서의 OH, HO₂ 라디칼과의 반응성 및 광분해성의 차이 등과 같은 소멸과정이 다르므로 두 화합물의 기울기가 다른 계절에 비해 낮게 나타난 것으로 판단된다. 만일 포름알데히드와 아세트알데히드의 회귀식 기울기가 계절에 관계없이 일정한 값을 보인다면 두 화합물 모두 계절 의존성을 나타내지 않을 것이다. 그러나 본 연구에서는 계절별로 다양한 기울기를 나타내고 있고 계절의존성을 크게 나타내어 계절별 기상(예, 온도 등) 및 광화학 반응성 정도에 영향을 받은 것으로 판단된다 (Anderson *et al.*, 1996). 또한 회귀식의 절편은 계절에 관계없이 양의 값을 나타내고 있어 포름알데히드가 아세트알데히드에 비해 높은 배경농도를 가지고 있는 것을 알 수 있다. 이것은 포름알데히드의 증기압 (5.17×10^5 Pa)이 아세트알데히드 (1.20×10^5 Pa)에 비해 4.3배 정도 높기 때문에 대기 중에 어느 정도 배경농도를 유지하는 것으로 판단된다 (Mackay *et al.*, 1995).

측정기간 중 부천과 광화문에서 포름알데히드와 아세트알데히드의 상관분석 결과 [극이상치 (>95 percentile) 제외, n = 170], 포름알데히드와 아세트알

데히드의 상관계수는 부천이 0.70 ($p < 0.01$), 광화문이 0.53 ($p < 0.01$)으로 부천에서는 다소 양호한 상관성을 보인 반면 광화문에서는 유의한 수준의 상관성을 보였다. 또한 두 측정지점간 포름알데히드와 아세트알데히드의 상관계수는 각각 0.84 ($p < 0.001$) 및 0.77 ($p < 0.001$)로 매우 양호한 상관성을 나타내어 측정지점의 지역적인 오염원의 차이에도 불구하고 대기 중에서 알데히드의 생성 및 소멸과정이 유사함을 시사하였다.

3. 2 포름알데히드, 아세트알데히드와 오염물질 및 기상과의 관련성

3. 2. 1 CO와의 관련성

그림 3은 측정기간 중 자동차와 같은 1차 발생원의 지표 오염물질인 CO와 알데히드(포름알데히드, 아세트알데히드)의 농도분포를 계절별로 나타낸 것이다. 부천에서 포름알데히드, 아세트알데히드와 CO의 상관계수(r)는 겨울에 각각 0.84, 0.76, 봄에 각각 0.26, 0.62 및 여름에 -0.73, 0.15(가을은 측정망자료의 부족으로 상관계수 산정못함)를 나타내어 겨울철에 매우 양호한 ($p < 0.05$) 상관성을 나타내었다. 이런 결과는 광화문에서도 같은 경향을 나타내어 겨울에 포름알데히드, 아세트알데히드와 CO의 상관계수는 각각 0.79, 0.64으로 양호한 상관성을 보였다. 이는 겨울 측정기간 중 평균온도(°C)와 일사량(MJ)이 각각 1.71°C 및 0.77 MJ로 여름철의 27.4°C 및 1.56 MJ에 비해 매우 낮은 수준을 보여 광화학 반응이 활발하지 못한 기상조건이라 할 수 있다. 즉, 겨울철 측정기간 중 알데히드의 생성은 대기 중에서 오염물질과 반응을 통한 2차 발생원에 의한 것보다는 1차 발생원(예, 자동차와 연료의 불완전 연소)에 의한 영향이 크게 나타나 알데히드와 CO의 상관계수가 양호하게 나타난 것으로 판단된다. 그러나 여름철 기간 중 포름알데히드, 아세트알데히드와 CO의 상관성은 음의 상관성과 낮은 상관성을 보이고 있는데 이는 CO의 경우 광화학 반응을 통한 생성 및 소멸의 영향을 거의 받지 않는 반면, 포름알데히드와 아세트알데히드는 광화학 반응을 통한 생성 및 소멸의 영향이 크기 때문에 CO와 알데히드의 생성, 소멸 메커니즘의 차이로 인해 여름철 알데히드와 CO의 상관성이 매우 낮게 나타난 것으로

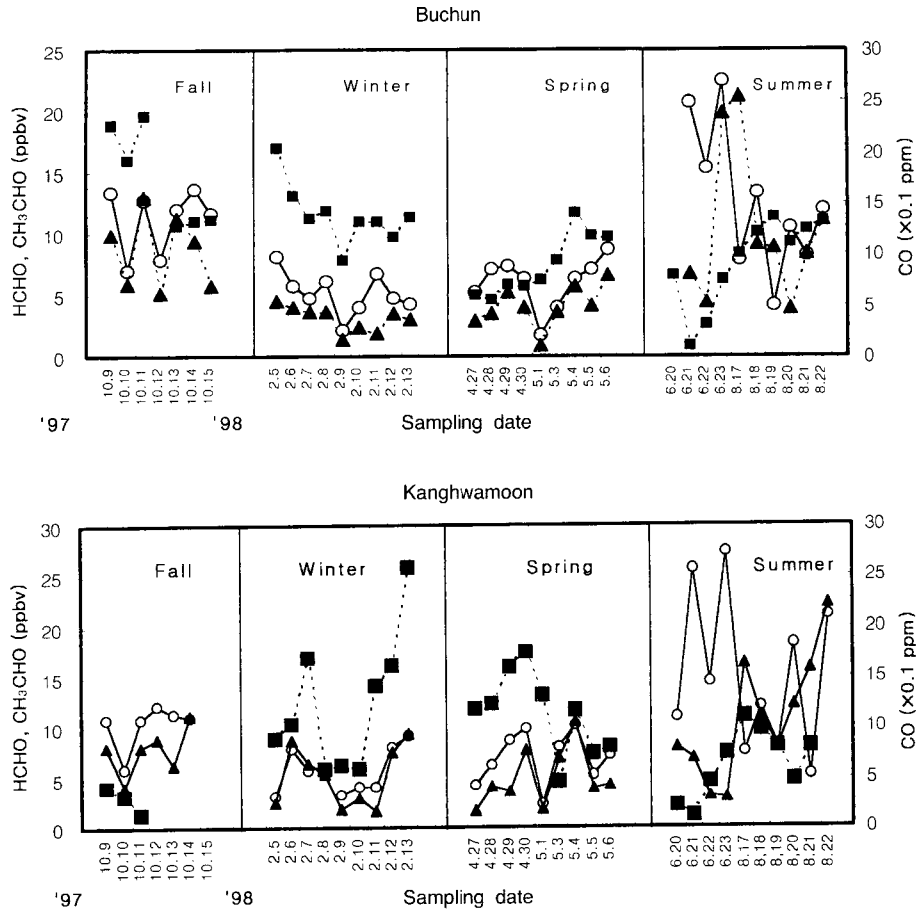


Fig. 3. Relationships between HCHO and CO, and CH₃CHO and CO ('97. 10 ~ '98. 8) (○ : HCHO, ▲ : CH₃CHO, ■ : CO).

로 판단된다 (Anderson *et al.*, 1996).

3.2.2 온도와의 관련성

그림 4는 측정기간 중 알데히드와 온도의 관련성을 나타낸 것이다. 측정기간 중 부천에서 포름알데히드, 아세트알데히드 및 온도와의 상관계수(*r*)는 각각 0.63 ($p < 0.001$)과 0.60 ($p < 0.001$)이었고 광화문에서 온도와 상관계수는 각각 포름알데히드 0.65 ($p < 0.01$), 아세트알데히드 0.44 ($p < 0.05$)로 대기 중 온도가 증가함에 따라 알데히드의 농도가 증가하는 경향을 보였다. 그러나 위의 상관계수는 온도의 구간에 따라 차이를 보였다. 먼저, 온도가 15°C 이하의 구간(가을과 겨울)의 경우 부천의 포름알데히드, 아세트알데히드 및 온도와의 상관계수(*r*)는 각각 0.86

($p < 0.001$), 0.83 ($p < 0.001$)으로 나타난 반면 온도가 15~30°C(봄과 여름)사이의 구간에서의 알데히드와 온도와의 상관계수(*r*)는 각각 0.84 ($p < 0.001$), 0.38 ($p = 0.15$)로 가을과 겨울철(<15°C)에 비해 다소 낮은 상관성을 보였다. 또한 광화문에서의 경우도 부천과 마찬가지로 온도가 15°C보다 낮은 구간(가을과 겨울)에서 포름알데히드와 아세트알데히드 및 온도와의 상관계수는(*r*)는 각각 0.90 ($p < 0.001$), 0.67 ($p < 0.05$)로 양호한 양의 상관성을 보인 반면 온도가 15~30°C인 구간(봄과 여름)에서의 상관계수는 각각 0.72 ($p < 0.001$) 및 0.30 ($p = 0.89$)으로 다소 낮거나 유의하지 못한 상관성을 보였다. 알데히드의 농도와 온도 구간별 상관계수를 살펴본 결과, 부천과 광화문 모두 가을과 겨울철에 양호한 상관

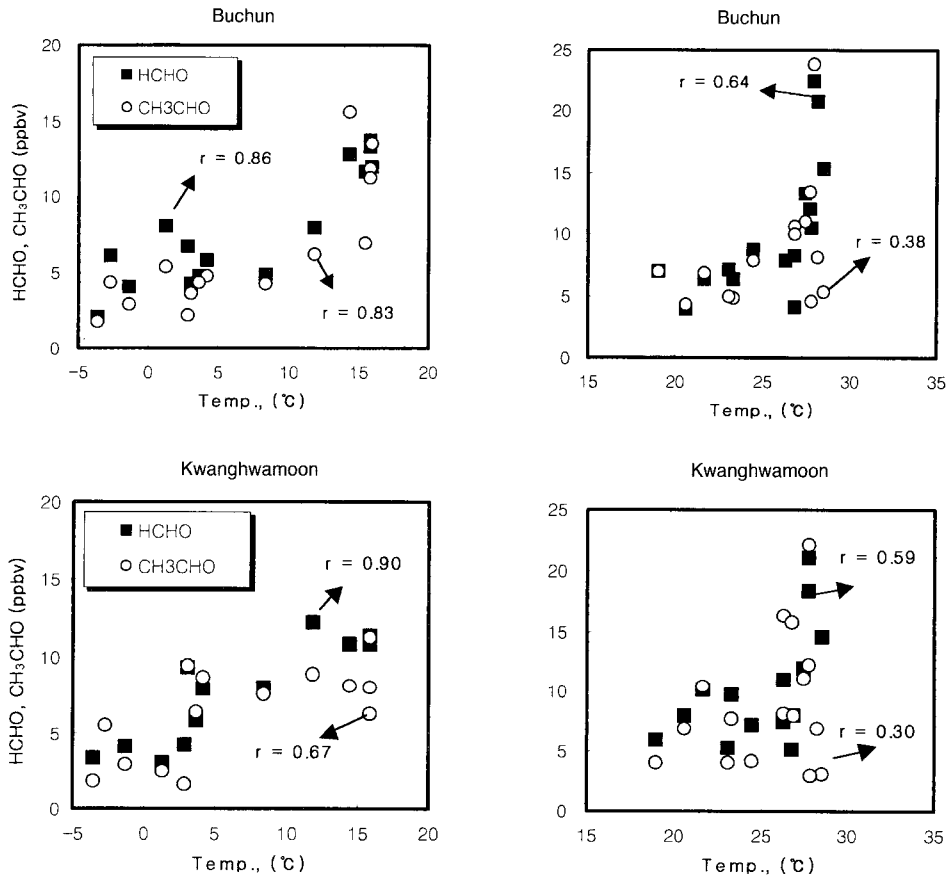


Fig. 4. Relationships between aldehyde and each temperature range (-5 ~ 15°C, 15 ~ 35°C).

성을 보여 오염물질의 직접유입을 시사하였다. 그러나 봄과 여름철은 온도의 증가에 따른 오염물질의 대기 중 유입량은 가을과 겨울에 비해 상대적으로 증가할 수 있지만 광화학 반응의 통한 생성 및 소멸과정이 지배적인 계절이므로 2차 발생원의 영향이 크게 나타나 다소 약한 상관성을 보인 것으로 판단된다. 이상에서 보는바와 같이 알데히드와 온도의 계절별 관련성은 위 성분의 대기 중 1,2차 발생원의 영향을 파악하는데 중요한 인자가 될 것으로 판단된다.

3. 2. 3 O₃ 및 알데히드/CO비와 관련성

그림 5는 부천과 광화문에서 알데히드와 O₃의 계절별 경시변화 및 알데히드와 비반응성 CO와의 비를 나타낸 것이다. 알데히드는 광화학 스모그의 전

구물질로서 O₃ 생성에 영향을 주며 이로 인해 알데히드의 1, 2차 발생원에 의한 기여도를 확인할 수 있다. 또한 알데히드와 비반응성 CO의 비는 대기 중에서 알데히드의 광화학 반응이 진행되지 않을 경우에는 큰 변화를 나타내지 않고 이 비의 변화에 따라 1, 2차 발생원의 영향을 파악할 수 있다 (Christensen *et al.*, 2000). 부천과 광화문에서 알데히드의 최대농도는 계절에 관계없이 12:00~15:00로 나타난 반면 야간(18:00~익일 09:00)에 최소농도를 보였다. 이런 경향은 O₃의 계절별 경시변화와 거의 일치하는데 즉 부천과 광화문에서 알데히드와 O₃의 상관계수는 각각 0.88 (p<0.001), 0.75 (p<0.001)로 매우 양호한 상관성을 나타내어 알데히드와 O₃의 계절별 경시변화는 매우 유사하였다. 즉, 알데히드는 계절에 상관없이 O₃의 생성에 영향을

준 것으로 판단된다. 또한 알데히드/CO의 계절별 비는 두 측정지점 모두에서 알데히드의 농도 ($r = 0.906, p < 0.001$)와 O_3 ($r = 0.951, p < 0.001$)의 경시변화와 유사하게 나타났다. 부천에서 알데히드/CO의 비는 대부분의 계절에서 12:00~15:00 사이에 최대를 보였으며 겨울철에서 여름철로 진행될수록 그 비는 증가한 반면 알데히드/ O_3 비는 알데히드/CO의 비와 거의 반대 경향을 보여 겨울철에 최대를, 여름철 및 봄철에 최소값을 보였다. 이는 여름철이 겨울철에 비해 2차 생성 알데히드의 기여가 크게 나타나 알데히드/CO의 비를 증가시킨 것으로 판단된다 (표 3). 특히 부천과 광화문에서 겨울과 여름철 알데히드/CO 비는 각각 0.61, 2.64(부천), 0.97, 4.24(광화문)로 나타나 두 지점 모두 여름철 알데히드/CO 비가 4.3배 정도 높아 2차 생성 알데히드의 증가로 인한 결과로 판단된다.

Table 3. The ratios of aldehyde/CO and aldehyde/ O_3 in each season.

Season	Buchun		Kwanghwamoon	
	aldehyde /CO	aldehyde / O_3	aldehyde /CO	aldehyde / O_3
Fall	1.05	1.56	4.42	1.07
Winter	0.61	1.25	0.97	0.83
Spring	1.32	0.81	1.33	0.55
Summer	2.54	0.80	4.24	1.00
Annual mean	1.38	1.11	2.74	0.86

앞에서 언급한 바와 같이 측정기간 중 계절별 알데히드의 농도 변화는 1,2차 발생원의 영향에 의해 크게 좌우되었다. 그래서 측정기간 중 1,2차 발생원에 따른 알데히드의 기여율을 Hikaru *et al.* (1995)이 제시한 방법을 이용하여 산정하였다(식 1).

카르보닐 화합물의 광화학 형성능(photochemical reaction rate)은 주간에 대기 중 광화학반응을 통해 2차적으로 형성된 알데히드의 비율을 확인하기 위한 것으로 야간에 측정된 알데히드의 농도는 1차 발생원에 의해서만 생성된 것이라는 가정이 필요하다.

$$\frac{([RCHO]/[CO])_D - ([RCHO]/[CO])_N}{([RCHO]/[CO])_D} \times 100 \quad (1) \text{ (Hikaru et al., 1995)}$$

여기서, $([RCHO]/[CO])_D$: 알데히드와 CO의 주간농도 비, $([RCHO]/[CO])_N$: 알데히드와 CO의 야간농도 비를 나타낸 것이다. 그 결과, 측정기간 중 부천에서 포름알데히드, 아세트알데히드의 연평균 광화학 형성능은 각각 52.4%, 61.9%이었으며, 광화문에서의 연평균 광화학 형성능은 각각 57.1%, 71%로 두 지점 모두 아세트알데히드의 광화학 형성능이 포름알데히드에 비해 다소 높게 나타났다. 이처럼 포름알데히드가 아세트알데히드에 비해 낮은 광화학 형성능을 나타낸 것은 두 화합물의 광분해(photolysis)와 OH 라디칼과의 반응성 차이로 설명할 수 있다. 포름알데히드와 아세트알데히드의 광분해율은 겨울

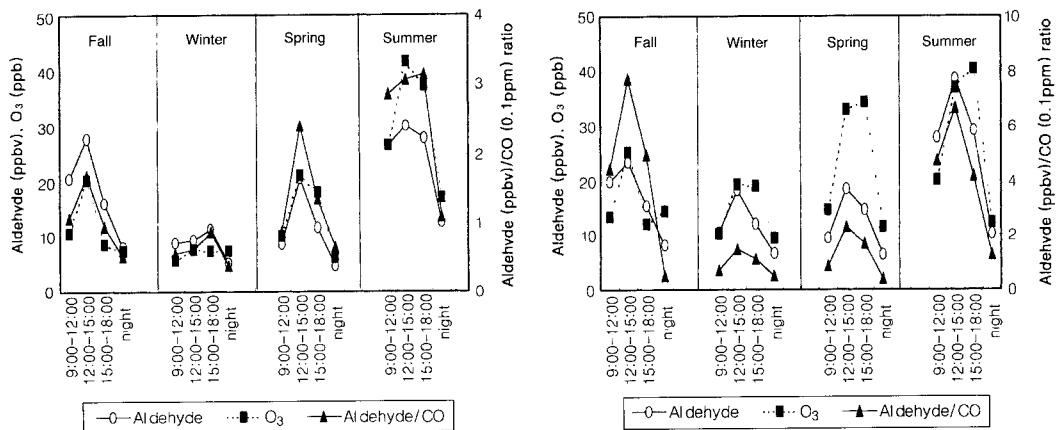


Fig. 5. The diurnal variations between aldehyde (HCHO+CH₃CHO) and O₃ of Buchun (left) and Kwanghwamoon (right) over the sampling periods.

에 각각 0.15 h^{-1} , 0.0064 h^{-1} , 여름에 각각 0.30 hr^{-1} , 0.018 hr^{-1} 로 전자가 후자보다 17~23배 정도 큰 광분해율을 나타낸다(Anderson *et al.*, 1996). 또한 포름알데히드, 아세트알데히드 및 OH 라디칼과의 반응 속도상수는 각각 $1.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $1.4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 로 아세트알데히드가 포름알데히드에 비해 다소 높다(DeMore *et al.*, 1992). 즉 포름알데히드의 소멸과정은 OH 라디칼과의 반응보다 광분해에 의해 지배되는 반면 아세트알데히드는 광분해보다는 OH 라디칼과의 반응에 의해 좌우된다고 할 수 있다. 그러나 광분해와 OH 라디칼과의 반응을 동시에 고려한다면, 포름알데히드의 소멸과정이 아세트알데히드에 비해 빠르게 진행된다고 할 수 있다 그 결과 측정기간 중 아세트알데히드의 광화학 형성능은 포름알데히드에 비해 높았으며 광화학 반응을 통한 2차 생성물질의 기여가 포름알데히드에 비해 클 것으로 판단된다. Hikaru *et al.* (1992)이 Urawa에서 조사한 포름알데히드와 아세트알데히드의 광화학 형성능은 각각 53%와 70%로 본 연구와 유사한 결과를 나타내었다. 또한 여현구 등 (2000)이 서울에서 여름철에 조사한 포름알데히드와 아세트알데히드의 광화학 형성능은 각각 61%, 85%로 본 연구에 비해 다소 높은 경향을 보였는데 이는 측정기간의 계절적 차이로 설명할 수 있다. 즉, 여현구 등 (2000)의 연구는 여름철 기간 중의 평균 광화학 형성능인데 반해 본 연구는 년평균 광화학 형성능이고 또한 본 측정기간과 여현구 등 (2000)의 논문에서 평균 O_3 농도(ppb)는 각각 18.20, 36.65로 본 연구의 평균 O_3 농도는 여현구 등 (2000)의 연구보다 2배 정도 낮은 O_3 농도를 나타내었다. 위의 결과를 종합해 볼 때 본 측정기간 중 광화학 작용을 통한 2차 생성 알데히드의 기여는 여현구 등 (2000)의 연구에 비해 낮을 것으로 판단된다. 본 연구에서 조사된 알데히드의 광화학 형성능을 살펴본 결과, 외국과 국내의 연구 결과와 유사하거나 다소 낮은 광화학 형성능을 나타내었지만 아세트알데히드가 포름알데히드에 비해 2차적으로 생성된 알데히드의 양이 상대적으로 많다는 것은 동일한 결과를 보였다(Anderson *et al.*, 1996).

그림 6은 식 (1)에 의해 산정된 1차 발생원(primary sources)과 2차 발생원(secondary sources) 카르보닐 화합물의 농도를 나타낸 것이다. 알데히드의

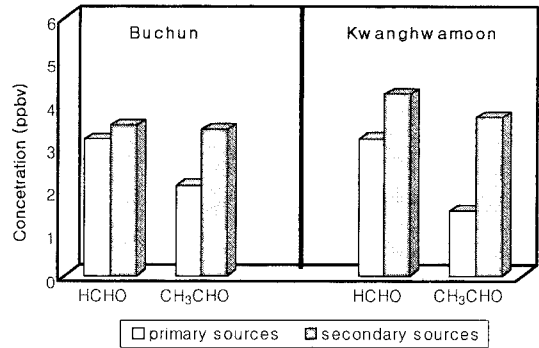


Fig. 6. Concentration of primary and secondary aldehyde using eq. (1).

주요 발생원은 자동차 연소와 연료의 불완전연소와 같은 1차 발생원과 대기 중에서 광화학 반응을 통한 2차 발생원으로 나눌 수 있다. 측정기간 중 부천에서 1차 발생원의 영향에 의해 산정된 포름알데히드, 아세트알데히드의 농도(ppbv)는 각각 3.16과 2.09로 나타난 반면 2차 발생원에 의한 농도(ppbv)는 각각 포름알데히드 3.48, 아세트알데히드 3.39이었다. 광화학의 경우 1차 발생원의 영향에 의해 산정된 포름알데히드와 아세트알데히드의 농도(ppbv)는 각각 3.17, 1.50이었으며, 2차 발생원의 의한 농도(ppbv)는 각각 포름알데히드 4.22, 아세트알데히드 3.67로 나타났다. 알데히드의 2차/1차 발생원의 기여율 비는 포름알데히드 경우 부천과 광화문에서 각각 1.1, 1.3으로 1, 2차 발생원의 기여가 유사하게 나타난 반면 아세트알데히드는 각각 1.6, 2.4로 2차 발생원의 기여율이 1차 발생원보다 크게 나타났다. 즉 측정기간 중 포름알데히드는 1, 2차 발생원에서 배출된 양이 유사하나 아세트알데히드는 1차 발생원보다는 2차 발생원의 형태로 대기 중에 분포하는 것으로 판단된다(Anderson *et al.*, 1996).

4. 결 론

대기 중 포름알데히드와 아세트알데히드의 발생원별 특성을 파악하기 위해 1997년 10월부터 1998년 8월까지 서울의 광화문과, 인천의 부천시 원미구에서 알데히드의 농도를 계절별로 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

측정기간 중 포름알데히드와 아세트알데히드의 연평균 주간농도(ppbv)는 부천에서 각각 8.86, 7.79, 광화문에서 각각 10.13, 7.64로 두 지점 모두 포름알데히드가 아세트알데히드에 비해 높게 나타났다. 포름알데히드와 아세트알데히드의 계절변동은 두 지점 모두 여름에 최대, 겨울에 최소농도를 보여 겨울에 비해 여름에 2차 발생원의 영향을 크게 나타내었다.

알데히드의 계절별 생성에 있어서 영향인자를 확인하기 위해 계절별 포름알데히드, 아세트알데히드와 CO의 상관분석 결과, 부천과 광화문 모두에서 겨울이 가장 양호한 양의 상관성을 보여 1차 발생원의 영향을 크게 받은 것으로 판단되었다. 또한 두 측정지점에서 알데히드와 O₃ 및 알데히드/CO의 상관분석 결과 두 인자 모두 양호한 상관성($r > 0.75$)을 보였으며, 겨울에서 여름으로 진행될수록 알데히드/CO의 비가 증가한 반면, 알데히드/O₃의 비는 감소하는 경향을 보여 여름으로 갈수록 2차 발생원에 의해 생성된 알데히드의 농도가 증가하는 것을 확인하였다.

즉, 측정기간 중 포름알데히드와 아세트알데히드의 계절별 발생원 특성을 확인 한 결과, 겨울에는 1차 발생원의 영향이 지배적인 반면 여름에는 2차 발생원의 영향으로 인해 대기 중 알데히드농도의 계절변동을 보인 것으로 판단되었다.

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, 박상근, 백성욱 (1996) DNPH 카트리지와 HPLC를 이용한 대기 중 카르보닐화합물의 농도 측정, 한국대기보전학회지, 12(2), 199-209.

여현구, 조기철, 임철수, 최민규, 임종억, 지동영, 김희강 (2000) 서울지역에서 대기 중 카르보닐 화합물 농도에 대한 1,2차 발생원 기여율 산정, 한국대기환경학회지, 16(6), 317-325.

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

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.

Anderson, L.G., J.A. Lanning, R. Barrel, J. Miyagishima, R.H. Jones, and P. Wolfe (1996) Sources and sinks of formaldehyde and acetaldehyde: an analysis of Denver's ambient concentration data, *Atmospheric Environment*, 30, 2113-2123.

Baez, A.P., R. Belmont, and H. Padilla (1995) Measurements of formaldehyde and acetaledhyde in the atmosphere of Mexico City, *Environmental Pollution*, 86, 166-187.

Carlier, P., H. Hannachi, and G. Mouvier (1986) The chemistry of carbonyl compounds in the atmosphere—review. *Atmospheric Environment*, 20, 2079-2099.

Christensen, C.S, H. Skov, T. Nielsen, and C. Lohse (2000) Temporal variation of carbonyl compound concentrations at a semi-rural site in Denmark, *Atmospheric Environment*, 34, 287-296.

Crutzen, P.J. and J. Fisherman (1997) Average concentration of OH radical in the troposphere and the budgets of CH₄, CO, H₂, and CH₃CCl₃, *Geophys., Res., Lett.*, 4, 321-332.

DeMore, W.B., S.P. Sander, D.M. Golden, R.F. Hampson, M.J. Kurylo, C.J. Howard, A.R. Ravishankara, C.E. Kolb, and M.J. Molina (1992) Chemical kinetics and photochemical modeling: Evaluation Number IO. JPL. Publication 92-20, JET Publication Labs., Pasadena, CA.

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

Gabele, P.A. (1990) Characterization of emissions from a variable gasoline/methanol fueled car, *J. Air Water Man. Ass.*, 40, 296-304.

Grandby, K., S.C. Carsten, and C. Lohse (1997) Urban and semi-rural observation of carboxylic acids and carbonyls, *Atmospheric Environment*, 31, 1403-1415.

Grosjean, D. (1982) Formaldehyde and other carbonyls in Los Angeles ambient air, *Environ. Sci. Technol.*, 16, 254-262.

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

Grosjean, D., A.H. Miguel, and T.M. Travares (1990) Urban

- air pollution in Brazil: acetaldehyde and other carbonyls, *Atmospheric Environment*, 24B, 101-106.
- Grosjean, D. and IIE.L Williams (1992) Photochemical pollution at two southern California receptor sites, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 42, 805-809.
- Grosjean, E., IIE.L Williams, and D. Grosjean (1993) Ambient levels of formaldehyde and acetaldehyde in Atlanta, Georgia, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 43, 469-474.
- Haszpra, L., I. Szilagy, A. Demeter, T. Turanyi, and T. Berces (1991) Non-methane hydrocarbon and aldehyde measurement in Budapest, Hungary, *Atmospheric Environment*, 25A, 2103-2110.
- 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.
- Kalabokas, P., P. Carlier, P. Fresnet, G. Mouvier, and G. Toupance (1998) Field studies of aldehyde chemistry in the Paris area, *Atmospheric Environment*, 22, 147-155.
- Lowe, D.C. and U. Schmidt (1983) Formaldehyde measurements in the nonurban atmosphere, *J. Geophys. Res.*, 88, 10844-10858.
- Mackay Donald, Wan-Ying Shiu, and Kuo-Ching Ma (1995) *Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemistry*, 4, 179-268.
- Muller, K. (1997) Determination of aldehyde and ketones in the atmosphere—a comparative long time study at an urban and a rural site in eastern Germany, *Chemosphere*, 33, 2093-2106.
- Salas, L.J. and H.B. Singh (1986) Measurements of formaldehyde and acetaldehyde in the urban ambient air, *Atmos. Environ.*, 20, 1301-1304.
- Tanner, R.L. and Z. Meng (1984) Seasonal variations in ambient atmospheric levels of formaldehyde and acetaldehyde *Environ. Sci. Technol.*, 18, 723-728.
- Tanner, R.L., A.H. Miguel, J.B. de Andrade, J.S. Gaffney, and G.E. Streit (1988) Atmospheric chemistry of aldehyde: Enhanced peroxyacetyl nitrate formation from ethanol-fueled vehicular emissions, *Environ. Sci. Technol.*, 22, 1026-1034.
- Williams, I.D., D.M. Revitt, and R.S. Hamilton (1996) A comparison of carbonyl compound concentration at urban roadside and indoor sites, *The Science of the Total Environment*, 189/190, 475-483.
- WHO (1987) *Air quality guidelines for Europe*, WHO European Series No. 23, Copenhagen, Denmark.
- Zhang, J., Q. He, and J.P. Lloyd (1994) Characteristics of aldehyde : Concentrations, sources and exposures for indoor and outdoor residential microenvironments, *Environ. Sci. Technol.*, 28, 146-152.