

PA14) XAD7HP 수지를 사용한 수용성 유기탄소 입자의 친수성 및 소수성 분율의 정량화

Quantitative Analysis for Hydrophilic and Hydrophobic WSOC Fractions in PM_{2.5} with a XAD7HP Resin

정재욱 · 김자현 · 고재민 · 박승식
전남대학교 환경공학과

1. 서 론

수용성 유기탄소(Water Soluble Organic Carbon, WSOC) 입자는 오염원을 통하여 직접 배출되기도 하지만 VOCs의 대기산화반응을 통하여 생성된다. WSOC 화합물은 생물학적으로 인간의 호흡기 계통을 통해 유입될 때 체내에 독성물질로 작용하고 구름의 광학적 성질을 변화시키는 구름 응결핵으로 작용하여 간접적인 기후 냉각효과를 일으킨다. 이러한 물리적 성질로 인해 WSOC 화합물에 대해 많은 관심을 가져왔다(Saxena et al., 1995; Malm et al., 1996; Facchini et al., 2000). 최근에는 2차 유기에어로졸(Secondary Organic Aerosol, SOA)이 WSOC 화합물의 주요 생성원으로 알려지면서 2차 유기탄소 에어로졸의 생성과정을 규명하기 위한 WSOC 입자의 포괄적인 화학적 특성에 대한 연구가 진행되고 있다. 수용성 유기탄소에는 COOH, COH, C=O, COC, CONO₂, CHN₂와 같은 다양한 화학적 작용기 그룹들이 포함되어(Saxena and Hildemann, 1996) 이러한 작용기의 특징을 파악하기 위해 고체상 추출법(Solid phase extraction, SPE) 등을 이용한 연구가 이루어지고 있다(Decesari et al., 2000; Krivacsy et al., 2001; Kiss et al., 2002). 에어로졸 입자의 수용성 유기탄소 분율을 수용액 상태로 추출하면 고체상 추출법에 의하여 여러 종류의 화학적 작용기 그룹으로 분리가 가능하며, 추출 시 별도의 유기용제를 사용하지 않기 때문에 중간 분리단계 없이 WSOC 입자의 직접적인 정량이 가능하다. 본 연구에서는 크로마토그래피 화학적 그룹분리방법을 이용하여 겨울 및 여름철 WSOC 내 친수성 및 소수성 분율을 정량화하여 계절적인 WSOC 입자의 특성을 알아보고 각각의 WSOC 분율이 2차 유기에어로졸 생성과정에 미치는 영향을 평가하고자 한다.

2. 연구 방법

대기 에어로졸 입자의 측정은 광주광역시 전남대학교 한 3층 건물 옥상에서 겨울(2008년 11월 26일~2009년 2월 27일) 및 여름(2009년 7월 28일~8월 30일)에 수행하였다. 대기 입자의 채취는 측정기간 중 아침 10시에 시작하여 약 24시간 동안 이루어졌다. 입자채취를 위해 사용된 여지는 동일하게 47 mm 직경의 석영필터(Pallflex Tissuquartz 2500 QAO, Whatman)를 사용하였다. 채취한 석영필터는 그림 1과 같은 절차를 사용하여 WSOC 입자의 화학적 그룹분리를 수행하였다. 그림 1은 XAD7HP 칼럼을 이용한 WSOC 입자의 친수성 및 소수성 입자의 분리를 위한 개략도를 보여준다. 대기 에어로졸 입자 중 수용성 유기물질의 효과적인 분리를 위해 수용액 크로마토그래피 분리칼럼(ID 0.6 cm × L 10 cm, Spectrum Laboratories, Inc.)을 사용한다. 칼럼 충전용 이온교환수지는 XAD7HP(Rohm & Haas France S.A.S.)를 사용하여 수용성 추출액에서 유기 용질을 비극성 고체상으로 분배한다. 원상태의 XAD7HP 수지는 NaCl 및 Na₂CO₃ 불순물을 포함하고 있어 유기물질 분리에 바로 사용할 수 없으므로 반복적인 세척과정이 필요하다. Soxhlet 추출장치를 이용하여 XAD7HP 수지를 메탄올과 아세톤으로 각각 48시간씩 번갈아가며 8일 동안 1차 세척을 한다. 이 과정이 끝나면 XAD7HP 수지를 증류수에 보관하였다가 2차 세척을 위해 크로마토그래피 분리칼럼에 충전시킨다. 분리칼럼에 증류수 250 ml를 2 ml/min로 흘려보낸 후 0.1 N NaOH, 증류수, 0.1 N HCl, 증류수 순서로 3회 반복 세척한다. 세척유량은 2 ml/min이며, 시간은 각각 20분이다. XAD7HP의 세척이 완료되면 시료를 분석하기 전 칼럼에 0.1 N HCl을 2 ml/min으로 20분간 흘려보내어 pH 2로 산성화시키는 과정이 선행되어야 한다. 산성화 과정까지 마친 칼럼에 시료를

1.2 ml/min으로 20분간 흘려보내면 친수성 물질은 XAD7HP 수지를 통과하게 되고 소수성 물질은 XAD7HP에 흡착된다. 흡착된 소수성 물질을 탈착시키기 위해 증류수를 2 ml/min으로 5분간 흘려보내어 칼럼에 남아있는 친수성 물질을 제거한 후, 0.1 N NaOH을 1.2 ml/min으로 15분간 흘려보내서 소수성 물질을 회수한다. 이렇게 추출된 친수성 물질과 소수성 물질은 TOC 분석기(SIEVERS 900 online TOC analyzer)로 정량화한다.

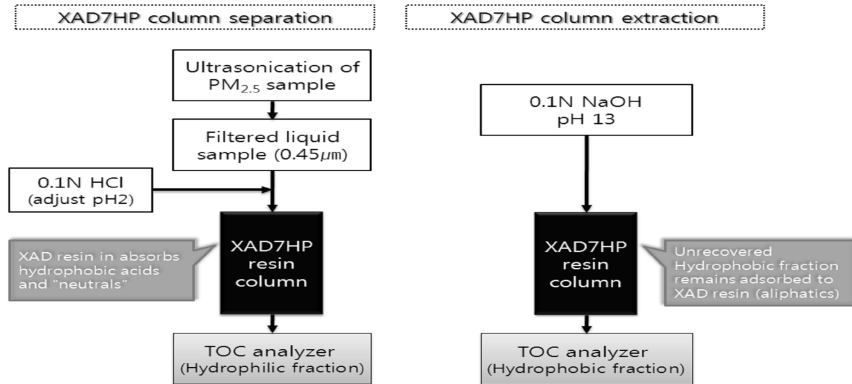


Fig. 1. Diagram of chromatographic separation of the WSOC using XAD7HP.

3. 결과 및 고찰

표 1은 WSOC 입자의 화학적 그룹분리 예비실험 결과를 나타낸다. 채취한 시료를 3차 초순수로 추출한 WSOC는 친수성(WSOCxp) 및 소수성(WSOCxr)으로 분리한 후, WSOCxp/WSOC, WSOCxr/WSOC, 및 WSOCxp/WSOCxr의 형태로 표현하였다. 미지의 대기시료에 대한 예비실험결과에 의하면 전체 WSOC 입자 중 친수성 분율이 차지하는 양은 31~48%, 소수성 분율은 52~69%를 차지하였다. 선행연구결과에 의하면 여름철에는 WSOCxp의 분율이 우세하고 겨울철에는 WSOCxp와 WSOCxr 분율이 비슷하거나 WSOCxr이 약간 우세하였다. 이와 같은 결과는 본 실험의 미지시료의 WSOC 특성이 겨울철에 채취한 대기시료에 가깝다고 추정할 수 있다.

Table 1. Comparison of hydrophilic and hydrophobic WSOC fractions from XAD group separation technique.

	WSOCxp (ppb)	WSOCxr (ppb)	WSOCxp/WSOC	WSOCxr/WSOC	WSOCxp/WSOCxr
Sample1	456	624	0.422	0.578	0.731
Sample2	351	594	0.371	0.629	0.591
Sample3	349	771	0.312	0.688	0.453
Sample4	502	1128	0.308	0.692	0.445
Sample5	448	752	0.373	0.627	0.596
Sample6	640	690	0.481	0.519	0.928
Sample7	1070	1250	0.461	0.539	0.856
Sample8	577	933	0.382	0.618	0.618
Sample9	747	1403	0.347	0.653	0.532

사 사

이 논문은 2008년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임 (R01-2008-000-20255-0).

참 고 문 헌

- Decesari, S., M.C. Facchini, S. Fuzzi, and E. Tagliavini (2002) Characterization of water-soluble organic compounds in atmospheric aerosol: A new approach, *J. Geophys. Res.*, 105, 1481-1489.
- Facchini, M.C., S. Decesari, M. Mircea, S. Fuzzi, and G. Logliio (2000) Surface tension of atmosphere wet aerosol and cloud/fog droplets in relation to their organic carbon content and chemical composition, *Atmos. Environ.*, 34, 4853-4857.
- Kiss, G., B. Varga, I. Galambos, and I. Ganszky (2002) Characterization of water-soluble organic matter isolated from atmospheric fine aerosol, *J. Geophys. Res.*, 107, 8339, doi:10.1029/2001JD000603.
- Krivacsy, Z. et al. (2001) Study of chemical character of water soluble organic compounds in fine atmospheric aerosol at the Jungfraujoch, *J. Atmos. Chem.*, 39, 235-259.
- Saxena, P. and L.M. Hildemann (1996) Water-soluble organics in atmospheric partical: A critical review of the literature and application of thermodynamics to identify candidate compounds, *J. Atmos. Chem.*, 24, 57-109.
- Saxena, P., L.M. Hildemann, P.H. McMurry, and J.H. Seinfeld (1995) Organic alter hygroscopic behavior of atmospheric particles, *J. Geophys. Res.*, 100, 18755-18770.