PA22) 미세먼지 중 유기탄소 성분의 분석을 위한 2D GC/TOF 적용

Analysis of Organic Carbon Compounds in Aerosol using 2D GC/TOF

최진수 · 안준영 · 김현재 · 오 준 · 전하은 · 이민도 · 김정수 · 이석조
국립환경과학원 기후대기연구부 대기환경연구과

1. 서 론

미량의 유기탄소성분은 인체에 유해한 물질들이 포함되어 있어(Kampa and Castanas, 2008) 유기탄소의 배출량을 저감하기 위한 정책들은 $PM_{2.5}$의 대기 중 농도를 줄이며 인체건강을 보호하는 중요한 정책들이다(Chow et al., 2007). 이와 관련하여 Seinfeld(1975) 등은 source-originated model을 통해 오염물질들이 확산되는 과정으로 배출원의 기여율을 확인하였고, Scahauer(1996)는 배출원의 특징을 구분하기 위하여 특정 유기탄소 성분들의 분석결과를 이용한 receptor-originated model을 사용하였다. 수용모델에서 중요한 점은 배출원에서 배출되는 에어로졸의 화학 조성을 정확하게 분석하여 그 차이점을 명확하게 하는 것이다. 이와 관련하여 디젤자동차, 무연가스 자동차, 생물성 연소, 고기구이 등의 유기탄소 배출특성이 유용하게 이용되고 있지만 유기탄소성분의 분석은 전처리 및 정제와 농축, 분석과정 등에서 많은 시간과 노력이 소요되어 왔다. 최근 들어 분석기술이 발전하면서 유기용매 전처리 방법의 대체 기술이 소개되었고(Ding et al., 2009) 본 연구는 새롭게 소개되고 있는 GC×GC와 비행시간형 검출기(Time of Flight Mass Spectrometer)를 사용하여 $PM_{2.5}$ 중 유기탄소물질들의 정성 분석을 시도하였다. 본 연구는 향후 배출원의 유기탄소성분 분석결과와 본 연구의 대기 중 성분분석결과를 종합하여 탄소물질의 주요 배출원을 규명하는 연구의 첫 걸음을 내딛었다는 데에 큰 의미가 있다.

2. 연구 방법

시료의 채취는 가열 처리한 석영필터를 이용하여 측정기간 동안 24시간 간격으로 채취하였다. 석영필터는 URG사의 Pure Quartz fiber filter이며 시료채취 후 -15℃ 이하에서 보관하였다. 분석은 $PM_{2.5}$의 질량농도가 80 ㎍/㎥ 이상인 시료를 선택하였고 서울, 인천의 경우 08년 10/15~19일, 그 외 지점은 08년 10/16~17일이다. 선정기간의 $PM_{2.5}$ 평균농도는 서울 113 ㎍/㎥, 인천 128 ㎍/㎥, 대전 101 ㎍/㎥, 광주 88 ㎍/㎥, 대구 108 ㎍/㎥로 고농도 사례가 발생한 기간이었다.

유기탄소성분의 분석을 위해 사용된 장비는 전처리 열탈착장비(Gerstel Thermal Desorption Unit, TDS3/CIS4)와 이중 가스크로마토그래피-비행시간형질량분석기(LECO, GCxGC-TOF/MS)이다. 분석은 시료로 1 cm^2로 일정하게 분취한 후 glass tube에 넣어 TDS3에 장착한 후 가온하여 탈착시켰으며 본 연구에서는 희석비를 1:5~1:20까지 조절하여 분석을 수행하였다.

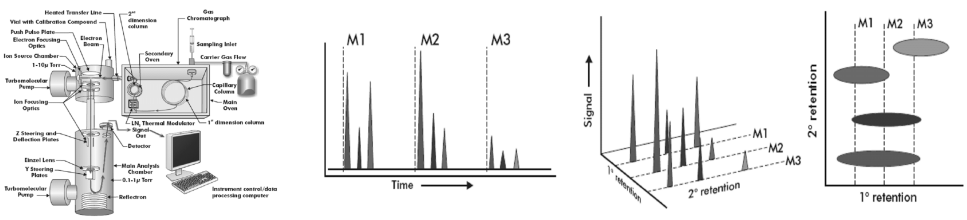

Fig. 1. Schematic diagram the process of GCxGC contour plot generation and GCxGC-TOF/MS Instrument.

GCxGC는 Agilent사의 7890GC를 기본모델로 두 개의 분리 컬럼을 사용하여 분리대상물질의 분리도를 향상시킨 장비로서 두 번째 분리컬럼의 전단과 후단부에 각각 modualtor를 장착하고 시간간격을 주며 가열과 냉각을 반복함으로써 분리도를 획기적으로 향상시킨 장비이다(그림 1). 분석에 사용된 조건은 표 1과 같으며 분리된 분석대상물질은 최종적으로 비행시간형 질량분석기(TOF/MS, Time of Flight Mass Spectrometer, LECO, Pegasus 4D)로 주입되어 정성 분석이 완료되며 검출한 mass range는 35~650이었고 검출된 peak들을 NIST와 Willey Library를 이용하여 유사도(similarity)가 800 이상인 물질들을 선택적으로 정성하였다.

Table 1. Parameters of the GC×GC-TOFMS system used in this study.

GC×GC Parameter	Column 1(GC oven) Column 2(Secon. oven)	Rtx5MS(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) Rtx17(1.0 m × 0.1 mm × 0.1 μm)
Temperature poogram	Main oven Temp. Secondary oven Temp.	60℃(5 min hold) to 300℃ at 5℃/min and then to 310℃ at 5℃/min +10℃ offset from main oven
Thermal Modulator Parameter	Inlet Temp. Modulator Temp. Modulator Frequency	200℃ 30℃ offste from main oven 5 sec with a 1.5 sec hot polse time and cool time 1.0 sec
MS Parameter	Mass Range(u) Acquisition Rate Ion source temp.	35 to 900 100 spectra / sec 250℃
Others	Carrier gas Inlet mode Transfer line temp.	He at a constant flow of 1.3 ml/min Solvent vent 325℃

3. 결 과

본 연구에서는 확보되어진 유기탄소 표준물질을 10개 그룹으로 분류하였으며 이들을 대상으로 정성을 수행하였다. 각 시료에서 검출된 성분들은 약 250여종이었고 유기탄소성분 그룹들 중에는 Alkanes, PAHs, Oxy-PAHs, Ketoacids, Dicalrboxylic acid, Alkenoic, Fatty acids 등 주로 7가지그룹, 52종 성분들이 검출되었으며 자동차 및 화석연료 연소 등의 주요 성분인 C10~C40까지 약 22종의 Alkanes 성분들과 탄소의 불완전 연소에 의해서 배출되는 C10~C22까지 19종의 PAHs 성분들이 주로 검출되었다. 그밖에 Oxy-PAHs와 Fatty acids등이 각각의 그룹에서 4종씩 검출되었으며 Ketoacids, Dicalrboxylic acid, Alkenoic 등은 각각 1종씩 검출되었다. 반면 Wood smoke markers, Hopanes & Steranes, a-Dicarbonyis 등의 바이오 마커들은 분석에서 검출되지 않아 도시 배출원의 특성을 나타내었지만 주로 자동차 연소에서 배출되는 Hopanes이 검출되지 않은 것은 추후 연구에서 검토해야 한다.

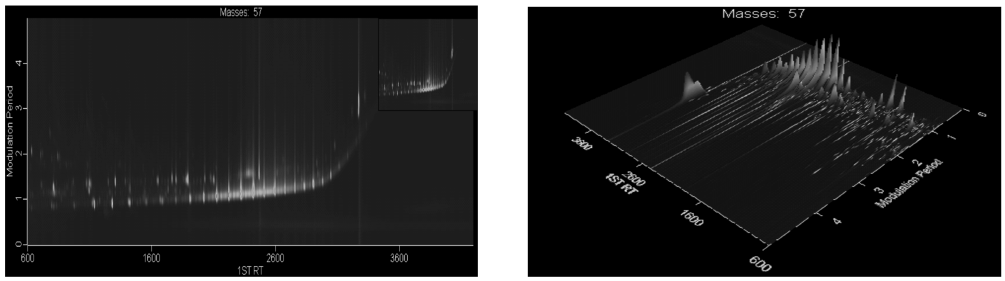

Fig. 2. GC×GC chromatogram of alkanes extracted by mass 57 in 2D and 3D plot.

위의 그림 2는 S와 R이 모두 800 이상을 가지는 유기성분들 중 자동차 연소, 음식 요리, 천연가스 연소 등 대부분 일차 오염원에서 배출되며 $PM_{2.5}$를 구성하는 대표적인 유기성분인 Alkanes 성분들을 주요이온

(mass to change ratio(m/z)) 57 m/z로 AIC에서 추출한 2D와 3D 크로마토그램이다. analytical ion chromarogram(AIC)의 x축은 첫째 컬럼(DB-5, 증기압에 따른 분리)의 분리에 의한 검출시간을 의미하고, y축은 둘째 컬럼(DB-17, 극성에 따른 분리)의 분리에 의한 검출시간을 의미한다. Alkanes 성분들은 둘째 컬럼의 07~1.2 sec 사이에서 주로 분포하였고 C_{10}~C_{40}까지 22종의 Alkanes 성분들이 순차적으로 검출되었으며 mass fragment 패턴은 전형적으로 CnH2n+1의 이온형태를 보였다(Welthagen et al., 2003).

참 고 문 헌

Ding, L.C., F. Ke, D.K.W. Wang, T. Dann, and C.C. Austin (2009) A new direct thermal desorption-GC/MS method: Organic speciation of ambient particulate matter collected in Golden, BC, Atmospheric Environment, 43, 4894-4902.

Schauer, J.J., W.F. Rogge, L.M. Hildemann, M.A. Mazurek, and G.R. Cass§ (1996) Source apportionment of airborne particulate matter using organic compounds as tracers, Atmospheric Environment, 30(22), 3837-3855.