

4D3) 가스/입자 분배를 이용한 이차유기 에어로졸의 특성연구

Characterization of Physical Properties using Gas/Particle Partitioning for Secondary Organic Aerosols

조희주 · 박준호¹⁾ · 조완근 · 정우식²⁾ · 임호진

경북대학교 환경공학과, ¹⁾한국건설기술연구원, ²⁾인제대학교 식품생명과학부

1. 서 론

이차유기 에어로졸(Secondary Organic Aerosol, SOA)은 대기로 배출된 반응성 유기화합물의 화학반응에 의해 생성된 반휘발성 물질이 핵형성 또는 가스-입자 분배를 통해 형성한 입자상 물질을 말한다. 가스-입자 분배 계수는 증기압에 크게 영향을 받으며 SOA를 포함한 반휘발성 화합물의 특성일 해석하는데 매우 유용한 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 킬핀-오존 반응의 가스상, 입자상 생성물의 농도와 동정이 가능한 생성물의 가스/입자 분배 모델을 이용하여 미지 성분의 화학구조와 물리적 특성을 알아보려고 한다.

2. 연구 방법

SOA 생성을 위해 내벽이 테프론으로 코팅된 총 부피 69L(ID 20cm×L 200cm) 관형 스테인리스스틸 반응기를 이용하였다. 반응기 뒷단엔 Teflon-coated Glass Fiber Filter - PUF - PUF 시스템을 연결하여 입자상, 가스상 생성물을 각각 채취하였다. 입자상 생성물은 초음파 추출법을 이용하였고, 가스상 생성물은 속시렛 추출법을 이용하여 추출 후 GC/MSD로 분석하였다. 본 연구에서는 α -피넨과 d-리모넨의 오존 반응에서 생성된 SOA에 대한 연구를 수행하였다.

표준물질이 있는 nopinone, pinonic acid, pinic acid, α -pinene oxide, 2-OH-3-pinanone, ketopinonic acid의 경우 이들 표준물질을 이용하여 정성 및 정량분석 하였다. 표준물질이 없는 경우 질량 스펙트럼과 머무름 시간을 기준으로 생성물을 확인하였고, 정량분석은 구조가 유사한 표준물질의 검량식을 이용하였다. 가스상 및 입자상 생성물의 농도를 이용하여 각 생성물의 가스/입자 분배 계수를 계산하였다. 증기압이 보고된 물질의 분배계수와 증기압에 대한 관계식을 구하고 이를 나머지 생성물의 증기압 계산에 적용하였다. 산정된 증기압 자료를 이용하여 SOA 성분의 증기압 분포와 구조의 해석에 활용하였다.

3. 결과 및 고찰

GC/MS 결과를 이용하여 리모넨 계열 SOA 생성물 총 207개 중 생성물 13개와 피넨계열 총 생성물 134개 중 10개를 확인하였다. 이 중 pinonaldehyde, 4-OH-pinonaldehyde, pinonic acid, pinic acid, ketolimononic acid의 증기압 값과 가스/입자 분배계수를 이용하여 그림 1에 나타난 상관관계식을 얻었다: $\log K_p(m^3/\mu g) = -0.2982 \times \log P_L^0(\text{torr}) - 4.8341 (R^2 = 0.9053)$. 다른 생성물의 경우 이 상관관계식과 $\log K_p$ 값을 이용하여 증기압 값을 계산하였다. 그림 2에 증기압에 따른 SOA 성분 수 분포를 나타내었다. 피넨계 생성물의 P^0 는 $1.98 \times 10^{-15} \sim 2.49 \times 10^{-1}$ 이고 리모넨계 생성물의 P^0 는 $6.15 \times 10^{-17} \sim 3.98 \times 10^6$ 사이로 나타났다. 상대적으로 피넨계 생성물이 리모넨계 생성물보다 증기압이 작다는 것을 보여준다. 또한 생성물 수 분포는 피넨계 생성물이 리모넨계 생성물보다 더 많이 습도의 영향을 받는 것으로 나타났다.

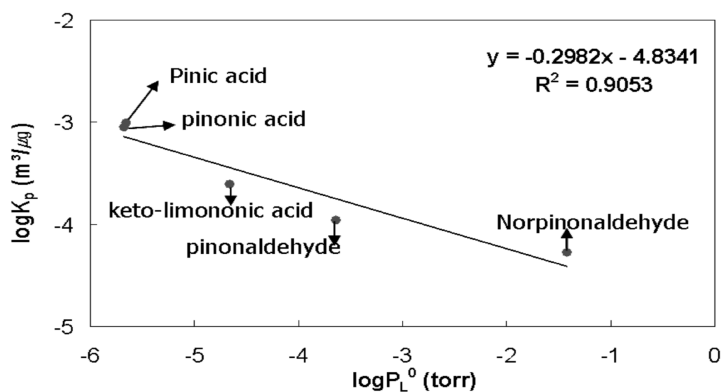


Fig. 1. Relationship between $\log K_p$ and $\log P_L^0$ for SOA species with known vapor pressure.

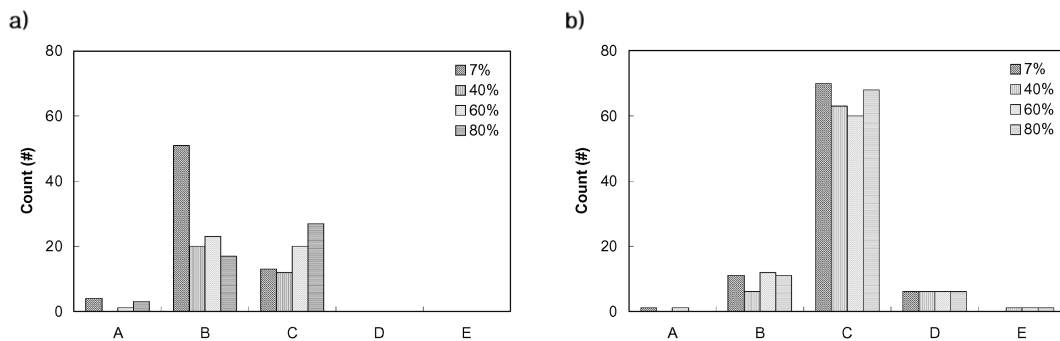


Fig. 2. Vapor pressure distributions for SOA components of the ozonolysis of a) α -pinene and b) d-limonene at various relative humidities. A: $-15 < \log P_L^0 < -10$, B: $-10 < \log P_L^0 < -5$, C: $-5 < \log P_L^0 < 0$, D: $0 < \log P_L^0 < 5$, E: $5 < \log P_L^0 < 10$.

참고 문헌

- Kamens, R., M. Jang, C. Chien, and K. Leach (1999) Aerosol Formation from the Reaction of α -Pinene and Ozone Using a Gas-Phase Kinetics-Aerosol Partitioning Model, *Environ. Sci. Technol.*, 33, 1430-1438.
- Kamens, R.M. and M. Jaoui (2001) Modeling Aerosol Formation from α -Pinene + NO_x in the Presence of Natural Sunlight Using Gas-Phase Kinetics and Gas-Particle Partitioning Theory, *Environ. Sci. Technol.*, 35, 1394-1405.