

HPLC-FLD를 이용한 겨울철 PM_{2.5} 중 아미노산 성분 분석

Determination of Amino Acids on Wintertime PM_{2.5} using HPLC-FLD

박 다 정 · 조 인 환 · 배 민 석*

목포대학교 환경공학과

(2015년 10월 7일 접수, 2015년 10월 13일 수정, 2015년 10월 14일 채택)

Da-Jeong Park, In-Hwan Cho and Min-Suk Bae*

Department of Environmental Engineering, Mokpo National University, Jeollanamdo, Korea

(Received 7 October 2015, revised 13 October 2015, accepted 14 October 2015)

Abstract

Ground-based measurements were conducted from January 6 to 12 of 2015 for understanding characteristics of nitrogen containing carbonaceous aerosols as 16 amino acids at the Mokpo National University, Korea. The detailed amino acid components such as Cystine ((SCH₂CH(NH₂)CO₂H)₂) and Methionine (C₅H₁₁NO₂S) and their sources were analyzed by High-Performance Liquid Chromatography with Fluorescence Detection (HPLC-FLD) for behavior of secondary products in particulate matter. In addition, organic carbon (OC) and elemental carbon (EC) based on the carbonaceous thermal distribution (CTD), which provides detailed carbon signature characteristics relative to analytical temperature, and water soluble organic carbon (WSOC) by total organic carbon (TOC) analyzer were used to understand the carbon compound behaviors. The backward trajectories were discussed for originations of carbonaceous aerosols as well. Different airmasses were classified with the amino acids and OC thermal signatures. The results can provide to understand the aging process influenced by the long-range transport from East Sea area.

Key words : Amino acid, Organic carbon, Molecular marker

1. 서 론

대기 중 미세입자는 크게 무기성분 및 유기성분으로 분류할 수 있으며, 일반적으로 각각의 질량 비율이 25~50%와 40~50%로 이루어져 있다(Gray *et al.*, 1986). 주 무기성분은 NH₄⁺, SO₄²⁻, NO₃⁻와 해염입자로

지난 수세기 동안 분석 및 모델 등 수많은 연구가 진행되어 왔다(Clegg *et al.*, 2008). 수천종의 화학성분으로 구성된 유기성분은 탄소만의 무게를 분석하는 총유기탄소(Bae *et al.*, 2004), 유기물 전체 무게를 측정하는 총유기미세입자(Lee *et al.*, 2015), 그리고 용해도가 높은 탄소 무게를 분석하는 수용성 유기탄소(Sullivan *et al.*, 2004)에 대한 연구가 진행되어 왔다. 하지만 원인과 관련한 개별 유기성분(Schauer *et al.*, 1996)에 대한 연구는 90년대 초부터 본격적으로 시작됐음에도 불구하고, 아직 총무게의 20~40%의 성분만 알려져 있다.

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)61-450-2485, E-mail : minsbae@hotmail.com

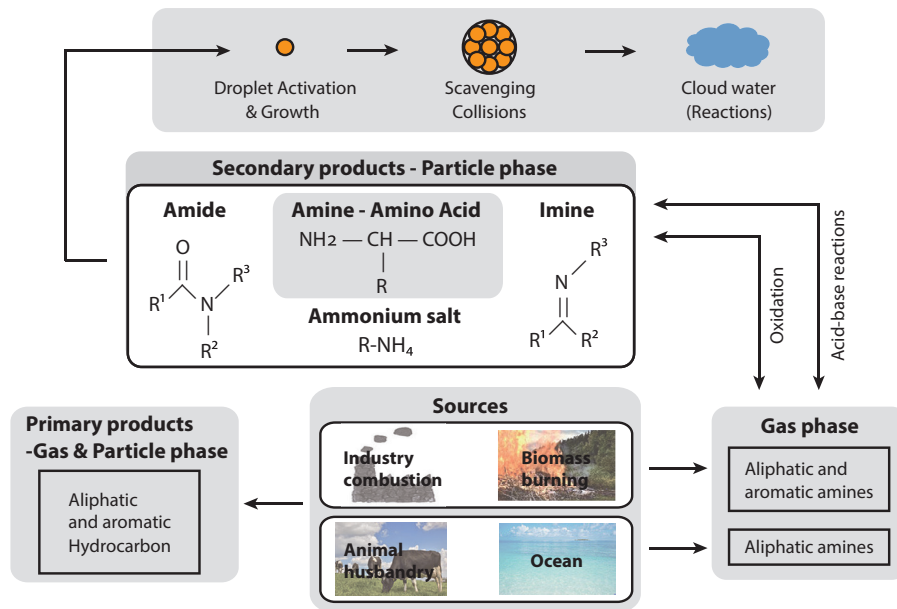


Fig. 1. The schematic diagram of the amine cycle in the atmosphere.

특히, 이 중 탄소, 수소, 산소로 이루어진 유기성분에 대한 연구가 거의 대부분을 차지하고 있다. 하지만, 최근 연구에 따르면, 대기 중 아민(amines, -NH₂)과 같은 질소를 포함한 유기성분의 비율이 상대적으로 높아지고 있다. 일반적으로 아민의 구성성분은 탄소수가 1~6개인 methylamine (MA), dimethylamine (DMA), trimethylamine (TMA), ethylamine (EA), diethylamine (DEA), triethylamine (TEA), 1-propanamine and 1-butanamine 등과 같은 저분자 aliphatic amines, 그리고 aromatic amines, piperazine, pyrrolidine, piperidine 등 많은 질소유기성분 등이 지속적으로 밝혀지고 있다 (Ge *et al.*, 2011).

그림 1은 다양한 원인으로부터 발생한 아민성분이 대기 중에 영향을 미치는 과정을 간략히 나타낸 것이다. 일반적으로 아민은 동물 배설물 내 혐기성 박테리아의 탈카르복실화 반응에 의해 형성되거나(Rappert and Muller, 2005), 생물성 연소(Schade and Crutzen, 1995), 산업활동에 의한 1차 배출가스(Leach *et al.*, 1999), 해양 유입(Gibb *et al.*, 1999)이 주원인으로 알려져 있으며, 이 밖에 담배연소(Grimmer *et al.*, 1987), 하수(Busca and Pistarino, 2003), 고기연소(Schauer *et al.*, 1999) 등으로부터 배출되는 것으로 알려져 있다.

배출된 아민성분은 저분자 aliphatic amines, 그리고 aromatic amines와 같은 1차오염물질로서 대기에 기여를 하거나, 광화학반응(Schade and Crutzen, 1995), 또는 산염기반응(Silva *et al.*, 2008; Murphy *et al.*, 2007)을 거쳐 아미노산(amino acid), amide, imine, ammonium salt를 형성하는 것으로 알려져 있다. 이와 같은 성분은 강한 친수성으로 인해 대기 중 구름 응결핵으로 작용하고, 향후 기후변화에 영향을 미칠 것으로 예상되며, 이에 대한 연구가 진행되고 있다(Smith *et al.*, 2010; Facchini *et al.*, 1999). 건강 위해성 측면에서는 심한 악취와 함께 높은 독성 및 반응성이 강한 성분으로 알려져 있고(Greim *et al.*, 1998), 1,1-dimethylhydrazine과 같은 성분은 높은 발암성 물질로 밝혀지기도 했다(Carlsen *et al.*, 2007).

따라서 대기 중 질소유기성분을 분석하는 것은 매우 중요하며, 특히 그 원인구명을 정확히 밝히기 위해서는 대기 중 질소 함유 유기성분 분석이 매우 중요하다. 일반적으로 가장 많이 사용되고 있는 분석기술은 가스 크로마토그래피(Akyuz and Ata, 2006), 이온크로마토그래피(Gibb *et al.*, 1995) 등을 사용하였으나, 높은 수용해성으로 인해 액체크로마토그래피법(Aznar *et al.*, 2009)이 가장 많이 이용되고 있다.

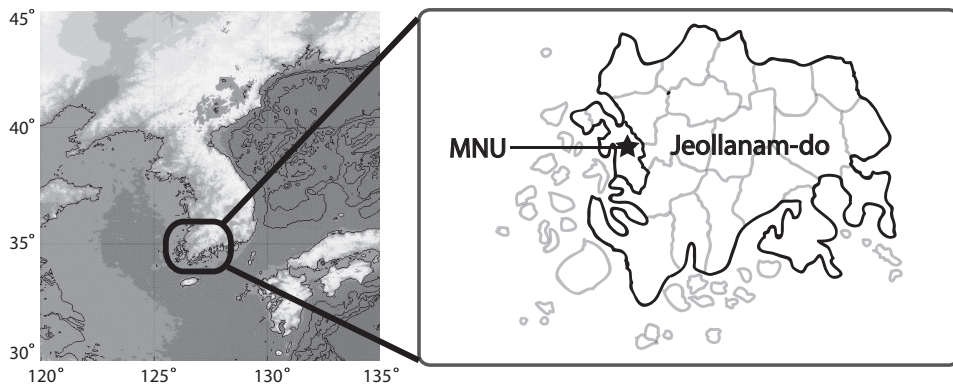


Fig. 2. Sampling Site (Mokpo National University (MNU)) for the determination of free amino acids.

이에 본 연구에서는 대기 중 입자상 질소유기미세입자 중 아미노산 성분을 분석하고자 2015년 겨울철 목포대학교 옥상에서 고용량 입자채취기를 이용하여 포집된 미세입자를 액체크로마토그래피법을 이용하여 분석하였다. 그 결과 16종의 겨울철 개별 유리 아미노산(free amino acids) 농도를 대기 기류와 비교 분석함으로써 아미노산의 시계열 농도 및 발생 원인을 추정하여 나타내었다.

2. 방 법

2.1 시료채취

대기 입자상 미세입자 중 아미노산 성분을 분석하고자 전라남도 무안군 청계면에 위치한 국립목포대학교 환경공학과 건물 옥상(위도: 34.9133, 경도: 126.4373)에서, 고용량 입자채취기(TE-6070XZ, Tisch Environmental, Inc., USA)를 이용하여 2015년 1월 6일부터 1월 12일까지 주야간 12시간 간격으로 시료를 채취하였다(그림 2). 측정 장소 북동쪽으로 승달산이 위치해 있고, 인근 산업시설이 위치해 있지 않은 교외 지역이다. 서쪽으로 약 4km 이내에 서해안이 위치해 있어, 중국으로부터 유입되는 장거리 이동성 오염물질에 직간접적 영향을 받는 곳이기도 하다.

대기 미세입자를 포집하고자 석영 필터(Tissuquartz Filters, Pall Corp., USA)를 이용하여 현장 공시료(field blank)와 함께 총 16개의 시료를 채취하여 분석하였다. 필터는 450°C에서 12시간 가열하여 데시게이터에 보

관하여 사용하였고, 채취된 시료는 유기물이 제거된 알루미늄 호일에 포장하여 분석 전까지 냉동실에 보관하였다.

2.2 아미노산 분석

아미노산은 염기성인 아미노기(-NH₂)와 산성인 카르복시기(-COOH)를 모두 가지고 있는 화합물이다. 아민 가스 성분이 대기 중 광화학 반응 및 산화반응을 거쳐 2차생성물질인 미세입자상의 아미노산을 형성하는 것으로 알려져 있다(Smith *et al.*, 2010). 이에 고용량 입자채취기로부터 포집된 필터로부터 아미노산을 추출 및 형광 발색하여, 미세입자 중 (1) 아미노산의 농도, (2) 시계열 변화, (3) 유기탄소 및 수용성 유기탄소와의 상관관계 분석을 통해 대기 중 농도 및 특성을 분석하고자 한다.

아미노산의 경우 단일결합으로 이루어져 자외선, 가시광선 영역에서 흡광을 갖지 않아 다양한 방법으로 유도체화하여 분석한다. 주로 OPA(o-phthaldialdehyde: 1차 아미노산 유도체화)와 FMOC(9-fluorenylmethoxycarbonylchloride: 2차 아미노산 유도체화)를 이용하여 형광검출기 또는 자외선검출기로 구성된 액체크로마토그래피를 통해 분석한다. 다른 유도체화 방법으로는 Dabsyl chloride를 이용하는 방법과 AQC(6-Aminoquinoly-N-hydroxysuccinimidy)를 이용하는 방법 등이 있으나, 이러한 유도체화 방법은 고온에서 반응시키기 때문에 재현성과 시료전처리의 자동화가 어려운 단점이 있다.

본 연구에서는 액체크로마토그래피(1200, Agilent

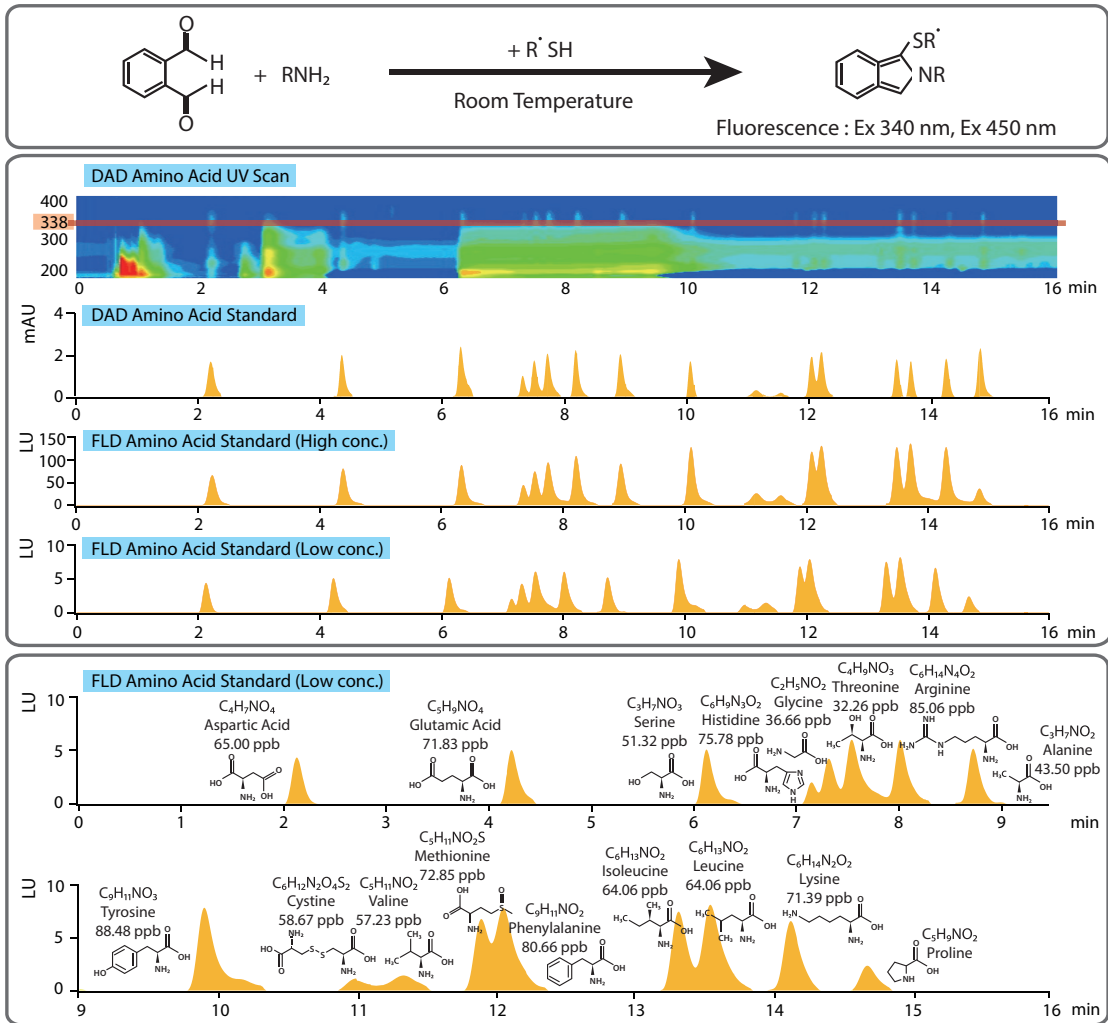


Fig. 3. Chromatography of 16 free amino acids related to standards by HPLC.

Technologies, USA)를 이용한 OPA 유도체화 방법을 사용하여, Borate buffer 용액을 선 주입하여 pH를 조절한 후, L-Alanine, L-Arginine, L-Aspartic acid, L-Cystine, L-Glutamic acid, Glycine, L-Histidine, L-Isoleucine, L-Leucine, L-Lysine, L-Methionine, L-Phenylalanine, L-Serine, L-Threonine, L-Tyrosine, 그리고 L-Valine 등 총 16종의 유리 아미노산을 분석하였다(그림 3).

그림 3은 표준시료를 자외선-가시광선 영역 검출기인 HPLC-DAD (High-Performance Liquid Chromatography with Diode-Array Detection)와 형광 검출기인

HPLC-FLD (High-Performance Liquid Chromatography with Fluorescence Detection)로 분석한 결과의 예이다. 아미노산의 모든 성분에서 HPLC-FLD가 HPLC-DAD에 비해 약 100배 이상의 높은 감도를 나타내어, 대기 중 아미노산 분석에 상대적으로 매우 적합하다고 판단한다. 하지만 proline의 경우 분석 체류시간의 불안정성을 나타내어 본 연구에서 제외하였고, cystine, valine의 경우 피크의 형태가 상대적으로 다른 아미노산에 비해 작게 나타남과 동시에 긴 꼬리형(long tailing)으로 나타나, 구배 용리법 조건 설정 등 추가적인 HPLC 분석조건을 설정하여 분석 피크의 감도를 높일 예정이다.

Table 1. Operational conditions of HPLC-FLD system.

Column	Agilent ZORBAX Eclipse AAA 4.6 × 150 mm, 5 μm
M.Phase	A: 40 mM Sodiumphosphate (Di-basic) 0.1% Phosphoric acid B: Acetonitrile / Methanol / DW = 45/45/10
Detector	FLD Ex: 340 nm, Em: 450 nm (Free Amino Acids)
Flow rate	2.0 mL min ⁻¹
Temp.	40°C

HPLC-FLD에 대한 분석 조건을 표 1에 요약하였다. 간략히, 시료가 채취된 석영 필터에서 시료의 절반을 절단 채취 후, 0.1 N HCl과 초순수액으로 추출하여 HPLC-FLD로 분석하고, 나머지 일부는 총유기탄소 분석기 (TOC; total organic carbon analyzer) 및 유기탄소 원소탄소 분석기 (OCEC; organic carbon, elemental carbon)로 분석하였다.

현장 공시료 분석을 통해 배경농도를 보정하여 시료 채취 시간에 따른 각 아미노산 농도를 산출하였다. 아미노산은 ZORBAX 칼럼 (Eclipse AAA 4.6 × 150 mm, 5 μm), 1.5 mL min⁻¹ 유량 하에, 40 mM Sodiumphosphate & 0.1% Phosphoric acid, Acetonitrile / Methanol / DW (45/45/10) 용리액을 HPLC-FLD 구배 용리법에 의해 분석하였다.

컬럼의 온도를 40°C로 분석시간동안 유지하고, 용리액을 유량 2.0 mL min⁻¹ 하에 1.9 min까지 40 mM Sodiumphosphate & 0.1% Phosphoric acid 100%로 주입하고, 이후 22.3 min까지는 Acetonitrile / Methanol / DW (45/45/10) 용리액을 80% 구배 주입하여, 총 26 min 동안 16종의 아미노산을 형광 검출기 (Emission: 450 nm)로 분석하였다.

직선성, 정밀도 (relative percent differences; RPD), 및 방법검출한계 (method detection limit; MDL)를 표 2에 나타내었다. 정밀도는 시료의 반복 분석에 따른 농도차이를 퍼센트로 나타낸 것이며, 방법검출한계는 HPLC-FLD가 분석 가능한 최저 농도 표준시료를 7번 반복 분석하여, 분석 표준편차에 3.14를 곱한 값으로 나타났다. 간략히 6개의 표준시료로 분석한 결과 상관관계 결정계수 (r^2)는 모두 0.99 이상 나타났으며, 방법검출한계는 최저 0.012 ng m⁻³ (Alanine)에서 최고 0.176 ng m⁻³ (Methionine)까지 나타났다. Isoleucine, Leucine, Lysine

Table 2. Statistical results of correlation coefficient determination, method detection limit, and relative percent differences.

	Amino acids	r^2	MDL ⁽¹⁾ ng m ⁻³	RPD (%) ⁽²⁾
1	Aspartic acid	0.9998	0.029	0.143
2	Glutamic acid	0.9998	0.023	0.261
3	Serine	0.9998	0.025	0.176
4	Histidine	0.9999	0.023	0.043
5	Glycine	0.9999	0.069	0.263
6	Threonine	0.9994	0.018	0.070
7	Arginine	0.9999	0.168	1.135
8	Alanine	0.9995	0.012	0.012
9	Tyrosine	0.9987	0.020	0.061
10	Cystine	0.9931	0.061	0.201
11	Valine	0.9992	0.015	0.023
12	Methionine	0.9995	0.176	1.194
13	Phenylalanine	0.9997	0.115	0.924
14	Isoleucine	0.9995	—	0.905
15	Leucine	0.9996	—	0.094
16	Lysine	0.9998	—	0.100

⁽¹⁾ method detection limit: the minimum concentration of a substance with 99% confidence by seven lowest standards (degrees of freedom = 6, t = pi).

⁽²⁾ relative percent differences.

의 경우 최저 표준시료 분석에 높은 불확실성으로 인해 향후 분석을 진행할 예정이다. 분석된 Methionine, Phenylalanine과 비슷한 수준의 방법검출한계를 나타낼 것으로 예상된다. 상대 차이 값은 0.012% (Alanine)에서 최고 1.194% (Methionine)까지 분석되어 높은 신뢰수준의 분석 정밀도를 나타내었다.

2.3 유기탄소 및 원소탄소 분석

OC와 EC는 실험실 탄소분석기 (Lab-based OCEC Carbon Aerosol Analyzer, Sunset laboratory Inc., USA)를 사용하여 NIOSH5040 (National Institute on Occupational Safety & Health) 프로토콜 (protocol)을 기초로 한 열광학적 투과도법을 이용하여 분석하였다 (Bae *et al.*, 2004).

기기는 외부표준물질인 설탕액 (sucrose)을 사용해 99.02%의 정확도를 나타내었다. 분석 시료는 NIOSH 5040 프로토콜에 의거, 승온과정을 거쳐 오븐 내 He 상태에서 유기탄소와 O₂ 상태에서 원소탄소를 여과지로 부터 증기화 한 후, 산화과정을 거쳐 메탄의 양을 불꽃 이온화 검출기 (flame ionization detector, FID)로 측정한다. 이때 장치 내 레이저 투과도에 따른 여과지의 색

을 관측하여 여과지에 포집된 OC 및 EC의 분리점(split time)을 결정한다. 매 분석 종료 시마다 메탄 혼합 가스(5% CH₄ in He)를 주입하여 내부표준물질(internal standard)의 최종 분석 농도를 자동적으로 보정하였다. 시료는 1.0 cm²을 절단하여 분석하였다. 시료 10개당 1 개를 재차분석 하였고, 그 결과 OC는 99.61±0.01%, EC는 96.21±0.03%의 정밀도를 나타내었다. 심도있는 분석을 위해 탄소분석기로부터 1.0 Hz 전기적 신호로 출력되는 값을 MATLAB (MathWorks, USA)을 이용하여 배경농도 보정 등 열광학 분포를 계산하였다.

2.4 수용성 유기탄소 분석

TOC (Sievers 900, GE, USA)를 사용하여 수용성 유기탄소(WSOC; water soluble organic carbon)를 아미노산과 비교 분석하였다. 시료의 약 5~15 cm²를 절단하여 35 mL의 초순수액(18 MΩ)을 주입해 온도 20°C, 120분 설정 하에 초음파기에 의해 추출하였으며, 시린지 여과지(PTFE 0.45 μm pore size, Advantec, Japan)를 사용하여 불용성 미세입자를 제거하였다. 또한, 위와 같은 방법으로 현장 공시료를 추출하여 순수물질에 이물질의 함량을 측정 보정하였으며, 분석 전 기기에 설탕액(sucrose)을 주입해 5%의 오차범위 내에서 측정하였다. 간략히, TOC는 산화 반응부에서는 인산(H₃PO₄)과 과산화황산염((NH₄)₂S₂O₈)을 각각 2.0 μL min⁻¹ 유량으로 주입 반응시켜 UV 램프가 장착된 체류반응코일(Delay coil)과 UV 램프가 장착되지 않은 체류반응코일로 이송된 후, 254nm의 UV와 과산화황산염에 발생하는 OH·에 의해 유기탄소가 CO₂로 산화되어 전도도검출기에 의해 분석하는 방법이다. 이에 총탄소(TC; total carbon)에서 UV 램프가 장착되지 않은 탄소, 즉 무기탄소(IC; inorganic carbon)의 차이로 WSOC를 분석하게 된다. 분석 중 무기탄소의 간섭현상을 최소화 하고자 무기탄소 제거기(ICR; inorganic carbon remover) 작동 하에 WSOC를 분석하여 나타내었다(Park *et al.*, 2014).

3. 결과 및 토의

전체 관측 기간 동안 OC 농도는 1.08 μg m⁻³에서부터 7.41 μg m⁻³까지 다양하게 나타났고, 평균(±표준편

Table 3. Results of OC, EC, WSOC and amino acids related to the air-masses.

Compound	Unit	Overall average	Standard deviation
OC	μg m ⁻³	3.66	2.08
EC	μg m ⁻³	0.77	0.35
WSOC	μg m ⁻³	2.69	1.41
OC/EC	—	4.78	2.11
∑ 16 amino acids	ng m ⁻³	13.95	10.29
Aspartic acid	ng m ⁻³	0.15	0.11
Glutamic acid	ng m ⁻³	0.12	0.08
Serine	ng m ⁻³	0.02	0.01
Histidine	ng m ⁻³	<0.02	<0.02
Glycine	ng m ⁻³	2.28	1.61
Threonine	ng m ⁻³	<0.02	<0.02
Arginine	ng m ⁻³	<0.20	<0.20
Alanine	ng m ⁻³	0.16	0.10
Tyrosine	ng m ⁻³	0.09	0.08
Cystine	ng m ⁻³	2.17	1.54
Valine	ng m ⁻³	<0.02	<0.02
Methionine	ng m ⁻³	3.89	3.02
Phenylalanine	ng m ⁻³	2.59	2.59
Isoleucine	ng m ⁻³	0.07	0.09
Leucine	ng m ⁻³	2.36	1.63
Lysine	ng m ⁻³	0.06	0.11

차)은 3.66±2.08 μg m⁻³로 측정되었다(표 3). 반면에 EC 농도는 0.28~1.58 μg m⁻³까지 매우 낮은 범위를 나타내었고 평균은 0.77±0.35 μg m⁻³로 분석되었다. WSOC는 평균 2.69±1.41 μg m⁻³로 OC의 약 73%로 나타났고, OC와 EC 농도의 비율은 평균 4.78±2.11 수준으로 분석되었다.

일별 OC 농도를 살펴보면, 2015년 1월 6일~8일까지 평균 1.76 μg m⁻³으로 낮게 유지하다가 1월 9일 주야간 모두 7.2 μg m⁻³ 이상으로 매우 높게 나타났다. 이는 2014년 서울 불광동 지역에서 약 2주간 관측한 OC 평균의 2배가 넘는 농도이고(Park *et al.*, 2014), 전국 6곳 국립환경과학원 집중측정소(Lee *et al.*, 2015)에서 관측한 평균(3.95 μg m⁻³)에 비해 1.8배 높게 나타났다. 이후 관측이 끝나는 시점까지 3.38 μg m⁻³로 일반 대기 농도 수준으로 유지되었다. 이에 위의 3가지 농도 변이를 기점(period 1, 2, & 3)으로 나누어, 2015년 겨울철 측정 기간 동안의 탄소성 미세입자의 특성을 보다 자세하게 분석하기 위해 미세입자의 검출 온도를 확인하는 탄소 열광학 분포 및 역궤적 분석을 비교 분석하였다. 탄소 열광학 분포는 유기미세입자 중 상대적으로

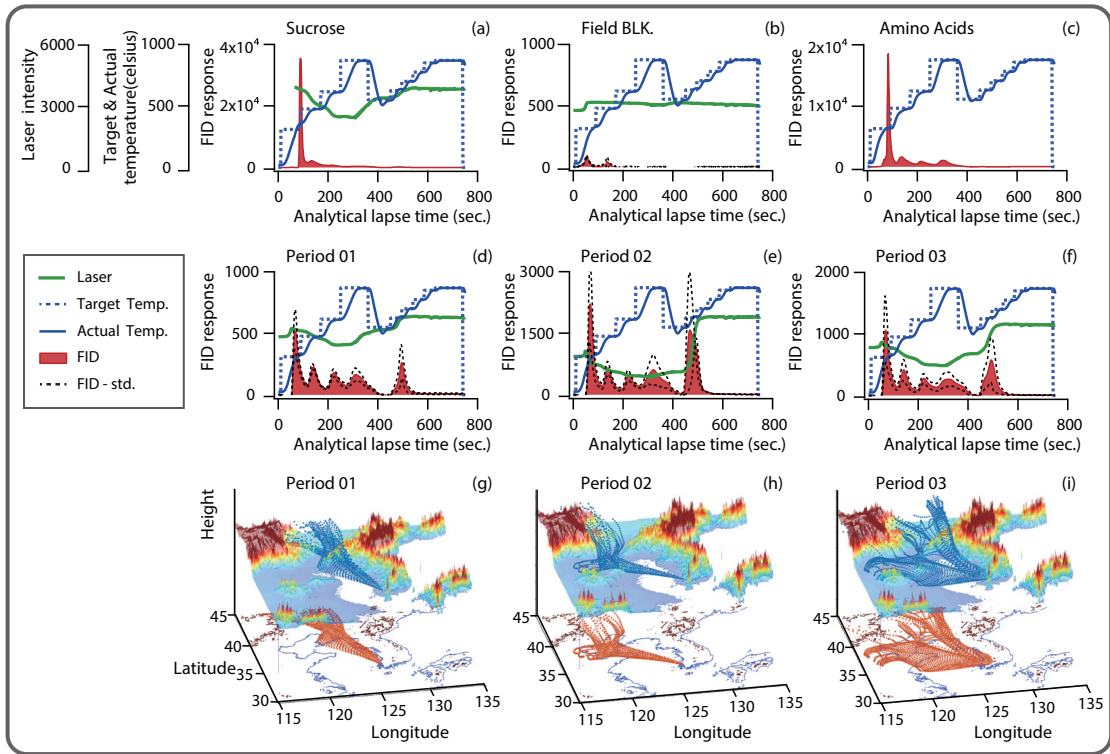


Fig. 4. Carbonaceous thermal distribution by (a) sucrose, (b) field blank, (c) standard solution of amino acids, (d~f) selected the three sampling periods with (g~i) back trajectories by HYSPLIT model to three classified air-masses for the sampling period.

휘발성이 강한 유기미세입자가 많이 포함된 유기 오염 물질의 경우 쉽게 휘발되어 상대적으로 낮은 온도에서도 검출되며, 강한 결합력에 의한 유기성분은 상대적으로 고온에서 분해되어 검출된다는 이론을 기반으로 한다(Bae *et al.*, 2013). 그림 4d~f는 2015년 측정소에서 관측된 탄소성 성분을 검출 온도에 따라 구분한 탄소 열광학 분포이다. 중간의 녹색은 레이저 투과율을 나타낸다. 그래프의 적색 면적은 FID에 의해 분석된 CO₂의 ppm 농도(dCO₂ ppm dt⁻¹)를 나타낸 것이다. 그 결과, 그림 4d~f 탄소 열광학 분포가 각각의 다른 열광학 분포를 나타내는 것을 알 수 있다. 특히, 두 번째 기간인 period 2의 분석 저온도(약 200°C)에서 다른 선택된 두 기간(period 1 & 3)에 비해 높게 나타남을 알 수 있다. 이를 좀 더 자세히 알아보고자 16종 혼합 아미노산 표준물질을 OCEC 분석기에 직접 주입하여 열광학 분포를 분석하였다(그림 4c). 그 결과, 분석 저

온도(약 200°C)에서 상대적으로 매우 높은 분포를 나타냈고, 열분해탄소(PC, pyrolytic carbon) 분포는 분석되지 않았다. 이에 period 2에서 아미노산을 포함한 2차 유기성분과 같은 저온도 분해 성분이 존재할 가능성이 매우 크다고 할 수 있다.

또한, 대기 기원 특성을 규명하고자, 유입 공기의 흐름을 분석하기 위해 NOAA의 HYSPLIT model(Draxler and Rolph, 2015)을 사용하여 역궤적 분석(back-trajectory analysis)을 수행하였다. 선택된 3가지 측정 기간 동안 유입된 기류의 궤도는 서해상에서 유입된 기류(그림 4g), 중국 발 유입 기류(그림 4h), 마지막으로 일정 방향성이 나타나지 않는 지역적 기류(그림 4i)로 3가지로 구분할 수 있었다. 즉 서해상에서 기류가 유입될 때 주로 모든 온도에서 탄소성분이 낮게 검출되는 경향을 확인할 수 있다. 또한, 중국 발 유입 기류의 영향 하에서는 검출된 탄소 성분의 양은 위에서 설

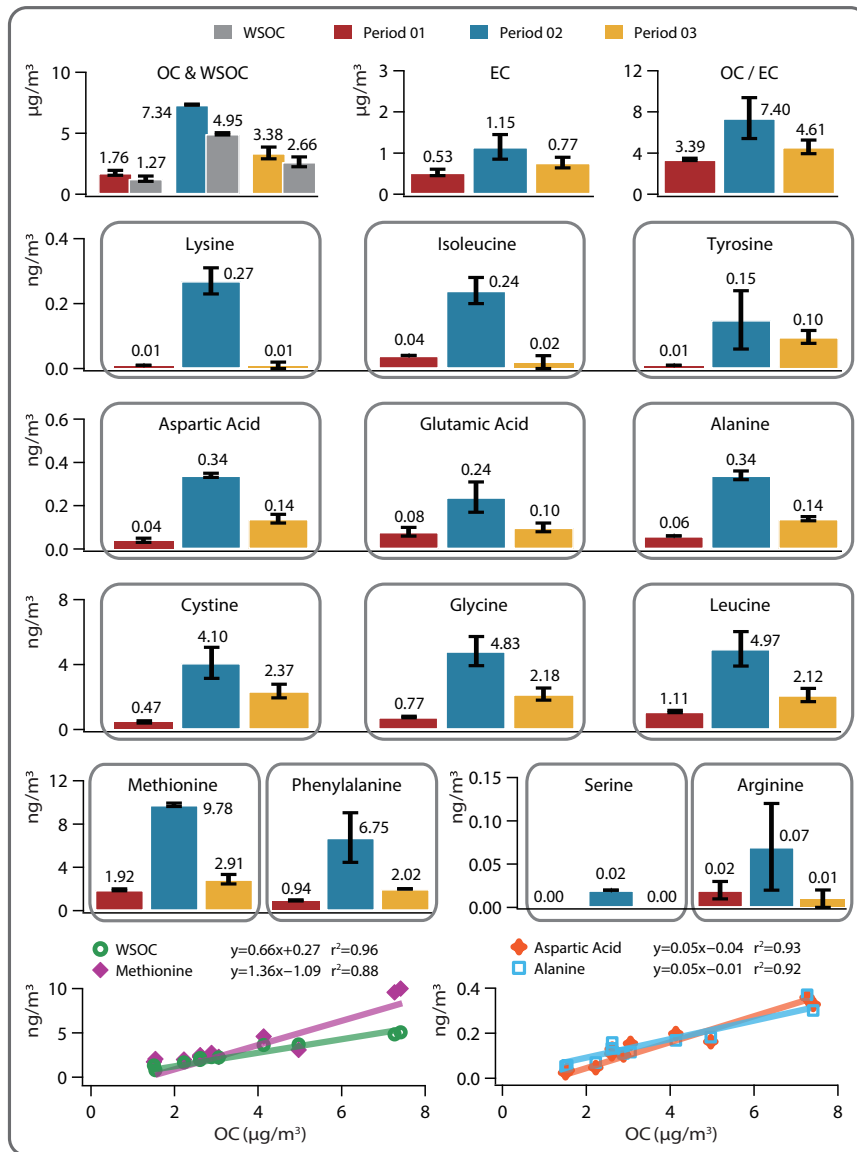


Fig. 5. Results of OC, EC, WSOC and amino acids related to the three different air-masses and pairwise correlation scatterplots between amino acids and OC.

명한 분석 저온도(약 200°C)에서 높은 분포와 함께 모든 온도에서 높게 검출되는 것을 확인할 수 있었다. 이는, 두 기류에 따른 개별 유기성분의 양이 다를 수 있음을 유추할 수 있다. 이를 좀 더 자세히 확인하기 위해 다음의 아미노산 성분과 비교 분석하였다.

2015년 측정 기간에 고용량 입자채취기를 이용하여

포집된 미세입자를 추출한 아미노산 질량 농도는 다음과 같다. 분석 대상 아미노산 성분으로는 Aspartic Acid를 포함한 총 16종으로 모든 아미노산을 분석하여 나타내었다. 표 3에 나타내듯이 아미노산 분석 결과, 16종 아미노산 누적 총 평균농도는 13.95 ± 10.29 ng m⁻³로, 해외 이탈리아 지역에 비해 다소 낮은 농도

를 나타내었다(Filippo *et al.*, 2014). 일반적으로 WSOC 중 약 2% 정도 차지하는 것으로 알려져 있고(Willey *et al.*, 2000), 질소 유기성분 중 17%까지 차지한다고 연구된 바가 있다(Kieber *et al.*, 2005). 전 세계적으로 보고된 다른 지역(Ge *et al.*, 2011)에 비해 비슷하거나 다소 낮게 나타났다.

위에서 언급한 바와 같이 period 2 탄소 열광학 분포가 분석 온도에서 다른 분포를 나타내어 이를 아미노산과 비교 분석하였다. 중국 발 유입 기류의 영향을 받았을 때 평균 농도가 다른 해양 및 지역 기류의 영향에 의한 평균 농도에 비해 약 3.2배 높게 분석되었다. 이는 분석 불확실성을 고려하더라도 통계적으로 유의한 높은 값을 나타냄을 알 수 있다. 그 결과 아미노산 농도변화는 기류의 변화와 관련성이 있는 것으로 나타났다. 기류별로 살펴보면 중국 발 유입 기류인 period 2의 경우 아미노산이 다소 높게 나타났으며, 농도의 합이 $32.12 \pm 10.78 \text{ ng m}^{-3}$ 로 분석되었다.

중국에서 서해상을 거쳐 유입된 기류의 영향을 받았을 때 아미노산 성분이 증가하는 이유는, 중국에서 발생된 NH_3 와 같은 1차 질소 성분이 장거리 이동과 함께 노화(aging)에 따른 영향과 복합적으로 나타나는 것으로 볼 수 있다. 더불어 앞서 설명한 탄소 열광학 분포에서 나타내듯이 낮은 온도(약 200°C)에서 탄소 성분이 검출되는 경우와 일치한다.

OC 질량농도와 WSOC와의 상관관계결정계수가 0.96으로 매우 높게 나타나 OC가 대부분 2차 성분에 영향을 받고 있고, OC 질량농도와 Methionine 상관관계결정계수가 0.88로 높게 나타났다. 또한 아미노산 중 Aspartic Acid, Alanine, Methionine의 상관관계결정계수가 0.93, 0.92, 0.88로 각각 매우 높게 나타남을 알 수 있다. 이는 OC내의 아미노산이 매우 적은 양임에도 불구하고, 질소 성분의 대표 지시자로서 OC의 원인을 설명할 수 있으리라 본다.

각 성분별로 농도를 살펴보면 전체적으로 Glycine, Cystine, Methionine, Phenylalanine, Leucine이 각각 $2.28, 2.17, 3.89, 2.59, 2.36 \text{ ng m}^{-3}$ 로 모두 2 ng m^{-3} 이상의 상대적으로 높은 농도를 나타내었다. 특히, Cystine ($(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H})_2$), Methionine ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}$)은 모두 황(S)을 포함하는 유일한 아미노산으로 두 성분에 대한 전구 물질이 황과 관련이 있음을 알 수 있다. 해양의 영향(period 1)을 받았을 때, 모든 아미노산

의 농도가 period 2보다는 낮게 분석되었으나, Methionine의 경우 16종 아미노산의 분율 중 다른 선택 기간에 비해 가장 높은 비율(35%)을 차지하는 것으로 나타났다. 또한, Cystine의 경우 period 3에서 세 기간 중 가장 높은 비율(20%)을 나타내어, 해양에서 대기 유입되는 주성분 중 황을 포함하는 DMS (dimethyl sulfide), 그리고 여러 1차 오염성분과 관련이 있을 것으로 사료되며, 이에 대한 연구를 진행할 예정이다. 또한, Phenylalanine의 경우 period 2에서 다른 두 기간에 비해 가장 높은 비율(21%)을 나타내어, 중국 기류 원인분석에 향후 유용한 아미노산 성분으로 분석될 수 있으리라 판단한다.

4. 결 론

겨울철 전라남도 국립목포대학교 환경공학과 건물 옥상에서 측정된 $\text{PM}_{2.5}$ 중 아미노산 및 OC, WSOC를 분석하였다. 전체 관측 기간 동안 OC 농도는 평균 $3.66 \pm 2.08 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ 로 분석되었다. 반면에 EC 농도는 $0.28 \sim 1.58 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ 까지 낮은 범위를 나타내었다. WSOC는 평균 $2.69 \pm 1.41 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ 로 OC의 약 73%로 나타났고, OC와 EC 농도의 비율은 평균 4.78 ± 2.11 수준으로 2차 유기성분이 상대적으로 많은 부분을 차지하고 있음을 알 수 있다.

아미노산 분석 결과, 16종 아미노산 누적 총 평균농도는 $13.95 \pm 10.29 \text{ ng m}^{-3}$ 로 분석되었다. 중국으로부터 유입된 기류의 영향을 받은 경우, 평균농도가 다른 해양 및 지역 기류의 영향에 의한 평균 농도에 비해 약 3.2배 높게 분석되었다. 중국에서 서해를 거쳐 유입된 기류의 영향을 받았을 때 아미노산 성분이 증가하는 이유는, 중국에서 발생된 1차 질소 성분이 장거리 이동과 함께 노화현상과 복합적으로 나타나는 것으로 판단되며, 이는 열광학 분포의 낮은 온도(약 200°C)에서 탄소 성분이 검출되는 경우와 관련 있음을 알 수 있다. 또한, Methionine와 같은 황(S)성분을 포함하는 아미노산은 해양의 영향을 받았을 때 가장 높은 비율을 차지하는 것으로 나타났으며, Cystine의 경우 지역기류에서 가장 높은 비율을 나타내어 1차오염물질과 관련이 있는 것으로 판단된다.

대기 미세입자 중 질소유기성분(아미노산)을 분석한

결과를 통해, 향후 중국으로부터 기원 가능성, 지역 등 원인 분석과 2차 오염생성 등 유용한 자료로 활용될 수 있을 것이다.

감사의 글

본 논문은 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원(NRF-2013R1A1A2065686)을 받아 수행된 기초 연구사업 연구 결과입니다. 또한, 본 논문은 목포대학교 공학교육혁신센터의 “현실참여 공학교육”의 재정적 지원을 받았습니다.

References

- Akyuz, M. and S. Ata (2006) Simultaneous determination of aliphatic and aromatic amines in water and sediment samples by ion-pair extraction and gas chromatography-mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*, 1129, 88-94.
- Aznar, M., E. Canellas, and C. Nerin (2009) Quantitative determination of 22 primary aromatic amines by cation-exchange solid-phase extraction and liquid chromatography-mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*, 1216, 5176-5181.
- Bae, M.S., J. Schauer, J. DeMinter, J. Turner, D. Smith, and R. Cary (2004) Validation of a semi-continuous instrument for elemental carbon and organic carbon using a thermal-optical method, *Atmos. Environ.*, 38, 2885-2893.
- Bae, M.S., S.S. Park, and Y.J. Kim (2013) Characteristics of carbonaceous aerosols measured at Gosan- Based on analysis of thermal distribution by carbon analyzer and organic compounds by GCMS, *J. Korean Soc. for Atmos. Environ.*, 6, 722-733.
- Busca, G. and C. Pistarino (2003) Abatement of ammonia and amines from waste gases: a summary, *J. Loss Prev. Process Ind.*, 16, 157-163.
- Carlsen, L., O.A. Kenesova, and S.E. Batyrekova (2007) A preliminary assessment of the potential environmental and human health impact of unsymmetrical dimethylhydrazine as a result of space activities, *Chemosphere*, 67, 1108-1116.
- Clegg, S.L., M.J. Kleeman, R.J. Griffin, and J.H. Seinfeld (2008) Effects of uncertainties in the thermodynamic properties of aerosol components in an air quality model: part 1: treatment of inorganic electrolytes and organic compounds in the condensed phase, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 1057-1085.
- Draxler, R.R. and G.D. Rolph (2015) HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website (<http://www.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>), NOAA Air Resources Laboratory, College Park, MD.
- Facchini, M.C., M. Mircea, S. Fuzzi, and R.J. Charlson (1999) Cloud albedo enhancement by surface-active organic solutes in growing droplets, *Nat.*, 401, 257-259.
- Filippo, P.D., D. Pomata, C. Riccardi, F. Buiarelli, V. Gallo, and A. Quaranta (2014) Free and combined amino acids in size-segregated atmospheric aerosol samples, *Atmos. Environ.*, 98, 179-189.
- Ge, Xinlei, A.S. Wexler, and S.L. Clegg (2011) Atmospheric amines e Part I. A review, *Atmos. Environ.*, 45, 524-546.
- Gibb, S.W., R.F.C. Mantoura, and P.S. Liss (1995) Analysis of ammonia and methylamines in natural waters by flow injection gas diffusion coupled to ion chromatography, *Anal. Chim. Acta.*, 316, 291-304.
- Gibb, S.W., R.F.C. Mantoura, and P.S. Liss (1999) Ocean-atmosphere exchange and atmospheric speciation of ammonia and methylamines in the region of the NW Arabian Sea, *Global Biogeochem. Cycles*, 13, 161-178.
- Gray, H.A., G.R. Cass, J.J. Huntzicker, E.K. Heyerdahl, and J.A. Rau (1986) Characteristics of atmospheric organic and elemental carbon particle concentrations in Los Angeles, *Environ. Sci. Technol.*, 20, 580-589.
- Greim, H., H.J. Klimisch, M. Oeben-Negele, and K. Ziegler-Skylakakis (1998) Toxicity of aliphatic amines: structure-activity relationship, *Chemosphere*, 36, 271-295.
- Grimmer, G., K.W. Naujack, and G. Dettbarn (1987) Gas chromatographic determination of polycyclic aromatic hydrocarbons, aza-arenes, aromatic amines in the particle and vapor phase of mainstream and sidestream smoke of cigarettes, *Toxicol. Lett.*, 35, 117-124.
- Kieber, R.J., M.S. Long, and J.D. Willey (2005) Factors influencing nitrogen speciation in coastal rainwater, *J. Atmos. Chem.*, 52, 81-99.
- Leach, J., A. Blanch, and A.C. Bianchi (1999) Volatile organic compounds in an urban airborne environment adjacent to a municipal incinerator, waste collection

- centre and sewage treatment plant, *Atmos. Environ.*, 33, 4309-4325.
- Lee, T., J. Choi, G. Lee, J. Ahn, J. Park, S.A. Atwood, M. Schurman, Y. Choi, Y. Chung, and J.L. Collett Jr. (2015) Characterization of aerosol composition, concentrations, and sources at Baengnyeong Island, Korea using an aerosol mass spectrometer, *Atmos. Environ.*, 120, 297-306.
- Lee, Y., M. Park, S. Jung, S. Kim, M. Jo, I. Song, Y. Lyu, Y. Lim, J. Kim, H. Jung, S. Lee, W. Choi, J. Ahn, M. Lee, H. Kang, S. Park, S. Seo, D. Jung, J. Hyun, J. Park, T. Hwang, Y. Hong, J. Hong, and H. Shin (2015) Characteristics of Particulate Carbon in the Ambient Air in the Korean Peninsula, *J. Korean Soc. for Atmos. Environ.*, 31, 330-344.
- Murphy, S.M., A. Sorooshian, J.H. Kroll, N.L. Ng, P. Chhabra, C. Tong, J.D. Surratt, E. Knipping, R.C. Flagan, and J.H. Seinfeld (2007) Secondary aerosol formation from atmospheric reactions of aliphatic amines, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 2313-2337.
- Park, D.J., J.Y. Ahn, H.J. Shin, and M.S. Bae (2014) Characteristics of PM_{2.5} Carbonaceous Aerosol using PILS-TOC and GC/MS-TD in Seoul, *J. Korean Soc. for Atmos. Environ.*, 30, 461-476.
- Rappert, S. and R. Muller (2005) Odor compounds in waste gas emissions from agricultural operations and food industries, *Waste Manage. Res.*, 25, 887-907.
- Schade, G.W. and P.J. Crutzen (1995) Emission of aliphatic amines from animal husbandry and their reactions: potential source of N₂O and HCN, *J. Atmos. Chem.*, 22, 319-346.
- Schauer, J.J., M.J. Kleeman, G.R. Cass, and B.R.T Simoneit (1999) Measurement of emissions from air pollution sources. 1. C1 through C29 organic compounds from meat charbroiling, *Environ. Sci. Technol.*, 33, 1566-1577.
- 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, *Atmos. Environ.*, 30, 3837-3855.
- Silva, P.J., M.E. Erupe, D. Price, J. Elias, O.G. Malloy, Q. Li, B. Warren, and D.R. Cocker III (2008) Trimethylamine as precursor to secondary organic aerosol formation via nitrate radical reaction in the atmosphere, *Environ. Sci. Technol.*, 42, 4689-4696.
- Smith, J.N., K.C. Barsanti, H.R. Friedli, M. Ehn, M. Kulmala, D.R. Collins, J.H. Scheckman, B.J. Williams, and P.H. McMurry (2010) Observations of aminium salts in atmospheric nanoparticles and possible climatic implications, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 107, 66434-66439.
- Sullivan, A.P., R.J. Weber, A.L. Clements, J.R. Turner, M.S. Bae, and J.J. Schauer (2004) A method for on-line measurement of water-soluble organic carbon in ambient aerosol particles: Results from an urban site, *Geophys. Res. Lett.*, 31, L13105.
- Willey, J.D., R.J. Kieber, M.S. Eyman, and G.B. Avery Jr. (2000) Rainwater dissolved organic carbon: concentrations and global flux, *Global Biogeochem. Cycles*, 14, 139-148.