

PA2)

고기 숯불구이에서 발생하는 미세먼지(PM_{10})에서 콜레스테롤의 정량

Determination of Cholesterol in PM_{10} Collected from Meat Charcoal-broiling Emissions

서영화·고광윤¹⁾

수원과학대학 환경보건과, ¹⁾아주대학교 자연과학대학 화학과

1. 서 론

대기 미세먼지에는 토양에서 기원되는 금속성, 비금속성 화학물질과 이산화황, 질소산화물에서 비롯되는 이온성 물질이 외에 탄소성 물질이 상당량 포함되어 있다. 탄소성 물질 중 유기성탄소물질(Organic carbon: OC)은 수 종류의 유기화학 물질로 이루어져 있는데 그 중 콜레스테롤과 같은 몇몇 특별한 유기물질은 Chemical Mass Balance(CMB)를 이용하여 수많은 고농도의 유기성 물질을 배출하는 오염원의 기여도를 산출하는 지표물질로 알려지고 있다(Robinson et al., 2006). 우리나라에서도 음식의 서구화와 외식산업-고기구이 음식점의 증가와 더불어 음식점의 규모도 매우 커지고 있어서 고기를 조리하는 과정에서 발생하는 스모크의 발생으로 인한 대기오염이 우려가 되고 있다. 그러나 이러한 배출이 얼마나 미세먼지에 영향이 있는지 예측과 판단을 위해서는 우선 배출자료(Source Profile)의 확립이 중요하다. 본 연구에서는 우리나라 대부분의 고기 요리 음식점에서 사용하는 숯불구이 방식으로 생쇠고기와 생돼지고기 및 불고기 양념한 쇠고기, 양념 돼지고기 각각 구이에서 발생한 스모크를 PM_{10} 채취기로 여지에 채취하여 본 연구에서 연구한 유도체화 방법에 의하여 유도체화 반응을 실행한 후 GC/MS를 이용하여 분석을 하였다. 콜레스테롤 등 고기구이 스모크 지표물질 함량을 정량하기 위하여 deuterated-standard를 시료에 첨가하는 isotope-dilution 방법을 적용하였으며 시료를 채취한 필터의 유기성탄소(OC)를 측정하여 각 지표물질과 OC의 비율을 구하여 미국의 고기구이 배출원자료 중 유기성 지표물질의 상대농도를 비교 검토했다.

2. 실험 및 분석 방법

고기 숯불구이에서 발생하는 스모크 채취를 위하여 내부 공간 용량($3m \times 3m \times 3m$) $24m^3$ 의 철판구조물을 제작하여 대기오염배출이 매우 적은 농촌에 설치하여 고기구이 음식점에서 시행되는 방식과 동일하게 숯불구이를 하여 연기를 발생시켜 구조물 안에 설치된 PM_{10} 고용량채취기(Thermo PM_{10} High-vol sampler)에 의하여 미세먼지를 채취하였다. 숯불구이에 사용된 쇠고기와 돼지고기는 생고기와 간장 양념된 고기로 국내 상가 정육점에서 구입하였으며, 연소 연료로 사용한 숯은 숯불구이 음식점에서 많이 사용하는 누름 목탄형 숯을 사용하여 실제 음식점의 상황을 재현하였다. 연기를 채취하는데 사용한 여지는 가열로에서($650^{\circ}C$) 세 시간 이상 가열 견조시킨 후 열풍건조기에서($110^{\circ}C$) 냉각시키고 냉장한 후 사용하였다. 콜레스테롤의 GC/MS 분석을 위하여 미세먼지 채취여지에 유도체반응 및 회수율 측정용 내부기준물질(1,2,6-trihydroxyhexane) 일정량을 투입한 후 채취 여지를 잘라 추출 병에 넣고 아세톤/다이클로로메탄 혼합용매로 두 번에 걸쳐 30분씩 초음파 추출하였다. 추출 후 바로 제조한 다이아조메탄을 투여하여 methylation을 1차 시도한 후 피리딘 용매($40\sim200\mu\ell$)에 재 용해시킨 후 추출된 시료 무게에 따라(N, O-bis(trimethylsilyl)-trifluoroacetamide: BSTFA) 유도체 반응 시약 일정량 주입하여 반응시켰다. BSTFA 유도체 반응을 한 시료에 정량용 표준물질($d-C_{12}D_{26}$ 혹은 $d-C_{16}D_{34}$) 일정량을 주입하고 아세톤으로 부피를 보정한 후 GC/MS로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

쇠고기 돼지고기구이에서 발생한 연기 입자를 추출한 시료의 GC/MS 분석에서 콜레스테롤은 단일물질로서 TMS 유도체화된 질량스펙트럼으로 규명 정량되었다. 콜레스테롤의 추출과 유도체화반응의 효율 측

정은 trihydroxyhexane 일정량을 BSTFA로 유도체반응 시킨 후 정량하였는데 85~99%에 달하였다. 콜레스테롤은 지방족 -OH기를 가진 비휘발성 물질이어서 GC/MS로 분석하기 위하여 유도체화반응이 필수인데 초기의 고기구이 스모크를 추출한 Rogge et al.(1991)에서는 diazomethane에 의하여 methylation만 진행되어 메틸레이션된 지방산만 측정되었으며, Nolte(2002)은 BSTFA(1% trimethylchlorosilane(TMCS) 촉매 함유)에 의하여 실레이션 유도체화반응이 되어 콜레스테롤이외에 지방족 -OH구룹이 두 개 이상 함유된 유기화합물질들도 GC/MS로 분석하였다. 본 연구에서는 고기구이 스모크를 추출한 용액을 동축시켰을 때 입자가 다량 발생하여 1차 유도체화 반응을 시킨 후 미량의 피리딘을 사용하여 재 용해시킨 후 BSTFA로 2차 유도체화 반응을 시킨 후 GC/MS 분석을 실시하였다. 고기구이 방법이나 필터 시료별 추출과정에 있어서 오차를 최소화하기 위하여 PM₁₀ 필터시료의 유기성(OC) 및 원소성 탄소(EC)를 측정하여 지표물질의 농도를 유기성 탄소를 기준으로 무게 비율로 표시하였다. 표 1에 측정 결과와 같이 쇠고기와 돼지고기 구이 스모크 미세먼지 중 콜레스테롤의 함량은 0.032±0.007wt%와 0.037±0.006wt%인데 비하여 양념을 한 고기구이 스모크에서는 측정 불확도(±0.051과 ±0.054)가 높고 평균 함량농도(0.098wt%-쇠고기에서)도 높게 산출되었다. 양념된 고기구이에서는 간장, 마늘 등 양념의 함량이나, 양념 성분들이 구이 온도에 영향을 주어 스모크 생성 조건을 다양하게 변화시킴으로서 발생된 스모크가 양적 질적으로 균일하지 못하여 스모크를 채취한 필터들로부터 불확도는 높게 산출되었다.

Table 1. Organic and elemental carbon content in PM₁₀ filter sampled from beef and pork charbroiling.

Material \ wt%	Organic Carbon in PM ₁₀ (wt%)	Elemental Carbon in PM ₁₀ (wt%)	Cholesterol in OC(wt%)	Cholesterol in PM ₁₀ (wt%)
raw beef and rib	57.43 ± 3.78	3.74 ± 0.70	0.056 ± 0.014	0.032 ± 0.007
spiced beef and rib	48.54 ± 6.41	0.58 ± 0.28	0.196 ± 0.083	0.098 ± 0.051
raw pork chop	59.87 ± 8.94	1.57 ± 0.40	0.062 ± 0.017	0.037 ± 0.006
spiced pork	57.13 ± 5.49	0.94 ± 0.48	0.061 ± 0.012	0.033 ± 0.004

콜레스테롤을 기준으로 다른 유기성 물질의 무게 비율을 외국에서 발표된 고기구이 배출원 자료와 비교하였을 때 거의 일치하였다. 돼지고이 스모크 파일은 외국의 자료가 전무하여 비교할 수 없었으나 쇠고기 파일이 외국자료와 거의 일치함을 확인하였기 때문에 돼지고기구이 배출원파일로서 손색이 없다고 판단되었다. 공기 미세먼지에서 이러한 지표물질들의 측정 결과가 산출되면 고기구이 스모크에서 기인되는 영향을 CMB모델을 이용하여 정량화할 수 있을 것이라 본다.

참 고 문 헌

- Nolte, C.G., J.J. Schauer, G.R. Cass, and B.R.T. Simoneit (2002) Trimethylsilyl Derivatives of organic compounds in source Sampler and in atmospheric fine particulate matter, Environ. Sci. Technol., 36, 4273-4281.
- Robinson, A.L., R. Subramanian, N. Monahue, A. Bernardo-Bricker, and W.F. Rogge (2006) Source Apportionment of Molecular Markers and Organic Aerosol. 2. Biomass Smoke, Environ. Sci. Technol., 40, 7811-7819.
- Rogge, W.F., M.A. Mazurek, and G.R. Cass (1991) Source of fine organic aerosols. 1. Charbroilers and meat cooking operations, Environ. Sci. Technol., 25, 1112-1125.