고기구이 스모크에서 채취한 PM10입자에서 콜레스테롤, 지방산과 PAH의 분포

Determination of Cholesterol, Fatty Acids and Polyaromatic Hydrocarbons in PM10 Particles Collected from Meat Charbroiling

서영화† · 고광윤* · 장영기**
Young-Hwa Seo† · Kwang-Youn Ko* · Young-Kee Jang**

수원과학대학 환경보건과 · *아주대학교 자연과학부 · **수원대학교 환경공학과
Department of Environmental Health, Suwon Science College
**Natural Sciences, Ajou University*
***Department of Environmental Engineering, University of Suwon*

(2009년 07월 08일 접수, 2010년 01월 26일 채택)

ABSTRACT : Emission from biomass combustion such as meat charbroiling is an important source of organic aerosol. Since source profiles are necessary input profiles for source apportionment of aerosol by a chemical mass balance model, meat cooking organic source profiles are developed by measuring organic marker compounds, including palmitic acid, stearic acid, oleic acid and cholesterol as well as PAH compounds. Emissions from meat and pork charbroiling are collected on quartz filters with a PM10-high volume sampler, extracted with organic solvents, derivatized with diazomethane/TMS and analyzed by GC/MS isotope dilution method. Organic and elemental carbon are also analyzed by an OCEC analyzer. Wt.% of cholesterol to the organic carbon(OC) content from beef and pork charbroiling is only 0.056 and 0.062, but wt. % of all saturated fatty acids to the OC content from beef and pork charbroiling is 2.727 and 2.022, and the wt% of all unsaturated fatty acids to the OC content is 0.278 and 0.438, respectively. Content of total PAH compounds to the OC content from beef charbroiling is higher than that from pork charbroiling, and those are 0.116 wt% and 0.044 wt%. Among PAH compounds benzo(a)pyrene as a single compound is account for 0.0071 wt% and 0.0023 wt% of OC content from beef and pork charbroiling. Ratios of marker compound to cholesterol are calculated, and those values are in good agreement with the values already reported at the food cooking emission, indicating that they can be used as organic source profiles for the apportionment of organic aerosol.

Key words : *Meat Cooking Smoke, Organic Source profile, Cholesterol, Fatty acids*

요약 : 고기구이 스모크와 같은 바이오매스 소각에서 발생하는 스모크는 도시의 미세먼지중 유기성 탄소물질을 구성하는 주요 오염원이다. 미세먼지의 오염원 기여도를 산출하기 위한 화학수지모델(Chemical Mass Balance:CMB)에서는 배출원 오염물분포자료(Source Profile)가 필수이다. 바이오매스를 비롯한 고기구이 스모크의 오염물분포자료를 작성하기 위하여 유기성 지표물질들을 분석하였다. 고기구이에서 발생한 스모크를 PM10 채취기로 채취하여 용매추출, 유도체화반응, 중수소가 함유된 표준물질을 투입하여 Gas chromatography/Mass Spectrometry(GC/MS)로 팔미트산, 스테아르산, 올레인산과 같은 지방산과 콜레스테롤, 다환방향족탄화수소를 측정하였으며, 동시에 PM10 필터시료의 유기성(OC) 및 원소성 탄소(EC)를 OCEC 분석기에 의하여 측정하였다. 쇠고기구이 스모크로부터 채취한 PM10시료의 OC에서 콜레스테롤, 총포화지방산, 불포화지방산의 함량은 0.056 wt%, 2.727 wt%, 0.278 wt%이며, 돼지고기 구이 스모크로부터 채취한 PM10시료의 OC에서는 0.062 wt%, 2.022 wt%, 0.438 wt%를 차지하고 있었다. 쇠고기와 돼지고기 구이 스모크 OC에서 총 PAH화합물의 함량은 0.116 wt%와 0.044 wt% 이었는데, 그중에 단일 화합물로서 benzo(a)pyrene은 0.0071 wt%와 0.0023 wt%이었다. 콜레스테롤을 기준으로 각 지표물질의 무게 비율은 외국에서 발표된 고기구이 배출원 오염물분포자료와 거의 일치하여 유기성 에어로솔의 오염원 기여도를 산출하는 배출원 오염물분포자료로서 사용할 수 있음이 확인되었다.

주제어 : 고기구이 스모크, 배출원 오염물분포, 콜레스테롤, 지방산

1. 서 론

연소는 공기 미세먼지 중 가장 높은 분포를 가지고 있는 유기 및 원소상태 탄소물질을 배출하는 1차 배출원이다. 완전연소를 목표로 연소공정이 기술적으로 제어되는 산업현장의 화석연료 연소시설뿐만 아니라, 산불, 화재와 같이 예기치 않은

† Corresponding author : E-mail : yhseo@ssc.ac.kr Tel : 031-350-2375 Fax : 031-350-2230

장소에서 불시적으로 일어나는 연소, 음식물 조리과정, 자동차 연료 연소공정과 생물성물질(Biomass) 소각은[1] 유기 탄소성 불완전연소화합물을 배출하는 주요한 배출원이며, 여기에서 배출되는 물질들은 공기 미세먼지를 구성하는 물질로서 대기에서 화학반응을 일으키고 오존 생성 반응을 유도하고, 시야를 흐리게 하는 물질로 작용하고 있다.

CMB모델을 이용하여 다양한 연소 배출원이 공기 미세먼지에 기여하는 기여도를 파악하기 위해서는 다양한 배출원의 오염물분포자료가 필요하다. CMB용 배출원 오염물분포자료는 예전에는 공기에서 반응성이 없고 배출원 특성을 가진 금속 · 비금속성 물질이 지표물질로서 CMB모델 결과 산출에 중심이 되었지만 생물성물질 연소가스는 칼륨을 제외하고는 특별히 지표가 될 만한 금속 · 비금속성 물질을 함유하고 있지 않다. 그러나 칼륨은 다른 고기구이 스모크에서나 다른 산업소각에서도 배출되는 유사성문제(collinearity)가 있어서 다양한 연소과정을 분리하여 그 기여도를 산출하기 위하여 각각 연소과정에서 발생한 스모크의 특성을 나타내줄 유기성 지표물질의 측정이 필요하게 되었다.

Levoglucosan은 볏짚과 같은 농업 잔재물 및 잔풀가지 등 생물성물질 연소 때 발생되는 미세입자를 채취하여 유기화합물을 분석하였을 때 단일화합물로서 매우 높은 농도로 검출되는 물질로서 생물성 물질 연소의 지표물질[2,3]로서 알려져 있다. PAH계열[4,5]과 Hopane계열[6] 화합물은 자동차 배기가스의 지표물질이며, 음식 조리과정 특히 고기구이에서 발생하는 스모크에서는 지방산과 콜레스테롤[7]이 지표물질로서 CMB연구에 사용되고 있다.

Rogge 등[7]은 고기구이 스모크에서 팔미트산, 스테아르산, 올레산과 같은 지방산과 콜레스테롤을 측정하여 고기구이 배출원 오염물분포자료를 발표하였고, Robinson 등[8]은 이러한 지방산과 콜레스테롤의 공기 농도를 측정하여 고기 요리로 인한 공기 미세먼지의 기여도를 산출하는 방법과 미국 로스앤젤레스 미세먼지 중 유기성탄소의 21%가 고기 요리 과정에서 배출된다고 보고하였다.

공기에서 발견되는 유기화합물은 화학적 성질과 극성이 달라서 미세먼지에서 추출, clean-up과정, 유도체화반응, 크로마토그래피에 의한 분리, 물질 규명, 정량 방법에 있어서 각각의 특별한 분석기술이 필요하다. Rogge 등[7]에서는 비극성물질과 극성이 중간정도인 다환방향족탄화수소(Polynuclear Aromatic Hydrocarbon : PAH) 화합물 정도만 공기 미세먼지에서 측정 보고되어 있으나 근래에는 극성이 매우 큰 유기화합물도 유도체화 반응으로[9] 지방산뿐만 아니라 콜레스테롤이나 지방족 OH기가 다중 함유된 화합물인 스테아린류의 극성이 큰 유기화합물도 측정한 결과가 보고되고 있다.[10]

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 배출원 오염물분포자료의 확립이 중요하다. 우리나라의 고기구이 요리문화는 생고기와 양념한 고기가 있고, 또 구이하는 방식도 서양의 방식과 달라서 발생되는 연소 물질이 서양에서 발표된 자료와 얼마나 유사한지의 비교 분석도 필요하다.

본 연구에서는 우리나라 대부분의 고기 요리 음식점에서 사용하는 숯불구이 방식으로 생쇠고기와 생돼지고기 및 불고기 양념한 쇠고기, 양념 돼지고기 구이에서 발생한 스모크를 PM10 채취기로 여지에 채취하여 본 연구에서 연구한 유도체화 방법에 의하여 유도체화 반응을 거친 후 GC/MS를 이용하여 분석을 하였다. 14가지의 PAH 화합물을 비롯하여 불포화지방산, 포화지방산 및 콜레스테롤 등 고기구이 스모크 지표물질 함량을 정량하기 위하여 deuterated-표준물질을 시료에 첨가하는 isotope-dilution 방법11)을 적용하였으며 시료를 채취한 필터의 유기성탄소물질을 측정하여 미국의 고기구이 배출원 오염물분포자료 중 유기성 지표물질의 상대농도와 비교 검토하였다.

2. 실험 방법 및 분석

2.1. 숯불고기구이 스모크에서 PM10 채취

생물성 물질 연소에서 발생하는 가스상, 반휘발성 및 입자상 유기화합물질의 채취를 목적으로 Schauer 등[12]이 개발한 방법을 참고하여 고기 숯불구이에서 발생하는 스모크 입자를 채취하였다. 내부 공간 용량 24 m^3(밑면적 9 m^2×높이 2~3 m)의 철판구조물을 제작하여 대기오염배출이 매우 적은 농촌 밭에 설치하여 고기구이 음식점에서 시행되는 동일한 방식으로 겨울철에 숯불구이를 하여 스모크를 발생시켰다. 연소에 필요한 공기는 구조물 바닥을 통하여 오염되지 않은 공기가 유입되고, 온도가 상승된 연소 공기는 상단 배출구로 자연 통풍 방식으로 배출되는 구조이다.(Fig. 1. 연소실의 정면 구조도면) 고기구이에서 발생되는 미세먼지 스모크는 구조물 안에 설치된 PM10 고용량채취기(Anderson PM10 High-volume sampler 1대, Thermo Inc., USA, Kimoto PM10 High-volume sampler 2대, Kimoto, Japan) 3대로 숯불

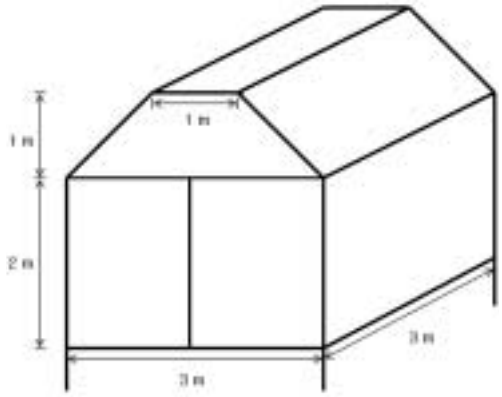

Fig. 1. Front view of combustion chamber.

에서 충분한 열이 발생하는 시점부터 고기를 굽는 동안만 채취기를 가동시켜 연속적으로 여지를 교체하면서 채취하였다. 숯불구이에 사용된 생 쇠고기와 생 돼지고기는 국내 백화점 정육점에서 신선한 국내산 제품을 구입하였으며, 소불고기 간장 양념된 고기와 고추장 양념된 돼지고기도 국내 백화점에서 만들어 판매하는 신선한 제품을 구입하였다. 연소 연료로 사용한 숯은 숯불구이 음식점에서 많이 사용하는 누름 목탄형 숯을 사용하여 실제 고기구이 음식점의 상황을 재현하였다. 스모크를 채취하는데 사용한 여지는 비휘발성 지방산과 콜레스테롤을 분석할 목적으로 석영섬유 여지를 열풍건조기에서 (110℃) 세 시간 이상 가열 건조시킨 후 사용하였다. 시료를 채취한 여지는 폴리에틸렌으로 만들어진 박스에 넣어 실험실로 운반한 후 온도 20℃, 상대습도 50%가 유지되는 항온 항습기에 충분한 시간 동안 보관하여 항량이 되었을 때 분석 저울로 0.1 mg 까지 무게를 재어 미세먼지 농도를 환산하였다.

2.2. PM10시료에서 유기성탄소(Organic Carbon :OC)와 원소성 탄소(Elemental Carbon:EC)의 측정

PM10시료의 OC와 EC측정은 석영여지에 채취한 시료만 OC/EC Carbon Aerosol analyzer(Model SOCEC4, Sunset laboratory, USA)에 의하여 시행되었다. 이 측정 기기에서는 OC와 EC의 구분과 OC가 열분해되어 발생되는 EC의 판단은 He-Ne레이져를 시료에 비춰서 투과도(Thermal Optical Transmittance : TOT)차이에 의하여 판단하는 방식이 적용된다. 시료가 채취된 석영여지는 시료 농도의 높낮음에 따라 펀치로 0.75~1.5 cm^2씩 잘라서 샘플러에 장착하고, 온도상승 프로그램에 의하여 Thermogram을 산출한 후 FID에 의해 표준 sucrose용액의 탄소량과 비교 정량하였다.[13]

2.3. GC/MS 분석을 위한 유기성 에어로졸의 추출과 GC/MS분석

고기구이 스모크 입자를 채취한 여지 일부분을 잘라서 무게를 잰 후 40 mL 추출 병에 넣고 입자가 채취된 여지에 추출회수율 측정 및 정량용 내부기준물질인 deuterated pyrene ($C_{16}D_{10}$)과 deuterated chrysene ($C_{18}D_{12}$) 일정량이 아세톤에 용해된 표준용액 일정량을 마이크로 주사기로 시료 여지에 주입하였다. 지방산과 콜레스테롤의 유도체반응 및 회수율 측정을 위해서 1, 2, 6-trihydroxyhexane 일정량도 마이크로 주사기로 채취여지에 투입한 후 아세톤과 다이클로로메탄 (Burdick & Jackson, USA) 혼합용매(1:1)로 두 번에 걸쳐 30분씩 초음파 추출하였다. 추출용매는 회전증발농축기와 감압 진공에 의하여 용매가 거의 보이지 않을 정도로 농축한 후 오산화인이 들어있는 데시케이터 안에서 감압 건조시켰다. 바로 제조한 다이아조메탄을 주입하여 메틸레이션을 시도하고 용매를 휘발시킨 후 피리딘 용매 (40~200 ㎕)에 재 용해시켰다. 추출된 시료 무게에 따라 N, O-bis (trimethylsilyl)-trifluoroacetamide(BSTFA) 유도체 반응시약(40~200 ㎕)을 주입하여 80℃ 에서 1시간 반응시켰다. BSTFA 유도체 반응을 한 시료에 정량용 표준물질 (d-$C_{12}D_{26}$ 혹은 d-$C_{16}D_{34}$) 일정량을 마이크로 주사기로 주입하고 아세톤으로 부피를 보정한 후 곧 Gas Chromatograph /Mass Spectrometry(GC/MS) (HP6890GC/HP5983MS, Hewlett-Packard Inc., USA)로 분석하였다. GC/MS 분석 조건은 다음과 같다. GC컬럼은 HP-5MS (30 m × 0.25 mm id, 0.25 ㎛ film thickness)나 DB5 (30 m × 0.25 mm id, 0.25 ㎛ film thickness)를 사용하였다. 오븐 온도는 100℃ (2분 정지)에서 분당 8℃씩 증가하여 290℃까지 승온한 후 10분 유지하였으며, MS분석은 280℃에서 70 eV에서 EI로 진행되었다.

콜레스테롤 및 지방산의 정성분석은 GC/MS NIST/Wiley data library에 의하여 1차 규명한 후 37가지 fatty acid methylester 일정량이 혼합된 표준물질 (Supelco 37-component FAME Mix, 4785-U, Supelco Analytical, USA)에 의하여 각 물질의 크로마토그래피 머무름 시간과, 각 표준물질의 질량스펙트럼을 비교 분석하여 결정하였다. PAH화합물의 정성 분석은 GC/MS NIST/Wiley data library에 의하여 1차 규명된 후 EPA의 16가지 PAH화합물이 혼합된 표준물질(Supelco 16-PAH Standard Mixture, Supelco Analytical, USA)과 각 각의 PAH 표준물질에 의하여 각 물질의 크로마토그래피 머무름 시간과, 각 표준물질의 질량스펙트럼을 비교 분석하여 결정하였다.

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

Material \ wt %	Organic Carbon in PM10(wt%)	Elemental Carbon in PM10(wt%)	Cholesterol in OC (wt%)	Cholesterol in PM10 (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

1: 불확도(uncertainty)는 95%신뢰수준에서 $\sqrt{ajS_{ij}^2 + bjDL_{ij}^2}$ 식(a=표준편차, DL:검출한계)을 이용하여 산정함.

정량분석은 Merphy[14]와 Wasowicz[15]을 참조하여 콜레스테롤, 지방산(팔미트산, 올레산) 표준용액에 추출회수율 측정용 내부기준물질(1, 2, 6-trihydroxyhexane)과 deuterated pyrene($C_{16}D_{10}$)과 deuterated chrysene ($C_{18}D_{12}$) 일정량 씩 PM10 채취시료에 스파이킹하여 시료를 준비한 같은 방법으로 diazomethane으로 1차 메틸레이션 실시 후 피리딘에 녹인 후 BSTFA로 유도체 반응을 시행하였다. 반응된 표준물질은 10 mL 용량플라스크에 아세톤으로 부피 보정을 하여 삼 점 검량선 표준용액을 제조하였다. 삼 점 표준 용액의 검량선 직선성의 상관도는 상관계수(r^2)로 0.99 이상이었다. PAH 정량분석을 위해서 PAH 혼합표준물질에 deuterated pyrene(C16D10)과 deuterated chrysene ($C_{18}D_{12}$) 일정량을 혼합한 후 시료를 분석한 같은 기기분석 조건에서 GC/MS분석하여 데이터를 산출한 후 주로 single ion monitoring(SIM)으로 정량 분석하였다. 1, 2, 6-trihydroxybenzene, 포화지방산과 콜레스테롤은 주로 methylation이나 trimethylsilylation으로 유도체화된 분자이온($M^{+\cdot}$)으로 정량을 하고, 불포화지방산은 base피크이온이나 분열된 딸이온으로 정량하였다. PAH 화합물은 분자이온($M^{+\cdot}$)으로 정량을 하였다. 실험과정에 사용된 유도체화 반응 시약 및 표준시약은 모두 99% 이상의 순도와 중수소로 치환된 시약으로 알드리치(Aldrich Chemical Inc., USA) 회사에서 구입하였다. 추출용 용매는 glass-distilled-capillary GC용을 사용하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. PM10시료에서 OC와 EC의 분포

도시에서 채취되는 PM10이나 PM2.5 미세입자의 조성 물질은 토양과 도로먼지에서 기인되는 규소, 알루미늄, 철, 칼슘, 칼륨을 비롯하여 배출원의 특성을 가진 구리, 니켈, 납, 카드늄, 크롬, 아연 등의 금속, 비금속원소 상태의 물질들과 이산화황 기체와 질소산화물이 이온상태로 변화한 2차 생성물인 이온성 물질과 탄소성 물질들이다. 그러나 대기오염물질 배출규제가 엄격해지면서 이러한 금속성 오염물질의 대기농도는 낮아지고 미세먼지를 구성하는 유기성 탄소와 원소상태 탄소의 농도는 상대적으로 무게비율이 높아지게 되어 유기성 탄소와 원소상태 탄소의 함량 측정은 미세먼지의 조성을 파악하고 배출원의 기여도를 산출하는 중요한 인자로 작용한다.[16]

유기성 탄소와 원소상태 탄소의 분석은 OCEC 분석기내에서 온도가 상승하면서 분해 유출되는 유기성분을 산화시켜서 생성되는 이산화탄소를 불꽃이온화 검출기로 검출하고, 원천적인 필터시료에 함유되어 있는 원소상태 탄소이외에 유기성 탄소를 측정하는 열분해과정에서 생성된 원소상태 탄소는 레이져 빛을 투과하여 빛의 감쇄도로 구분하는데 빛의 투과도로 측정하면 TOT (Thermal Optical Transmittance)방식이며, 굴절률로 측정하면 TOR (Thermal Optical Reflectance)방식이다.[17] 사용하는 기기에 따라 유기성 탄소와 원소상태 탄소물질을 정량하는 방법이 다른데 본 연구에서는 TOT방식의 Sunset Laboratory OCEC 측정분석기기에 의하여 분석 결과를 취득하였다.

고기구이에서 발생된 스모크입자를 채취한 PM10 필터에서 유기성 탄소와 원소상태 탄소를 측정한 결과는 다음 Table 1에서와 같다. 쇠고기와 돼지고기구이에서 발생하는 스모크 PM10입자의 57 wt%와 59 wt%가 유기성 탄소인 반면 원소상태 탄소는 쇠고기구이 3.74 wt%, 돼지고기구이에서 1.57 wt%에 불과하여 탄소와 결합된 수소원자나 산소원자를 무게를 제외하면 PM10 질량은 대부분 유기성 탄소임을 알 수 있다. 이것은 Schauer[12]의 56.6 wt% ± 3.3 wt%와 Hildemann[18]에서 58.8 wt%가 유기성 탄소인 데이타와 구이방식과 입자 채취방법이 다를지라도 유기성 탄소가 미세입자의 주성분인 본 연구에서 측정한 값과 거의 같은 수준이었다. 원소상태 탄소의 함량은 Schauer[12]나 Hildemann보고[18]에서는 거의 제로인 반면 우리의 고기구이 스모크에서는 3.74 wt%까지 함유하고 있는 차이점을 보여주었다. 이것은 고기구이 식문화가 서양 사람들은 살짝 익힌 고기를 선호하는 반면 우리는 잘 구어진 고기를 선호하는 방식에서 구이 온도의 차이로 발생한 차이로 간주된다. 미국이나 서양의 생고기

Table 2. Saturated fatty acids content(wt%) in Organic Carbon(OC) of PM10 filter sampled from beef and pork charbroiling

Fatty acids MW / Meat sample	Wt% of saturated Acids in OC												
	C_{14} 242	C_{15} 256	C_{16} 270 (−CH_3)	C_{16} 328 (−TMS)	C_{17} 284	C_{18} 298 (−CH_3)	C_{18} 356 (−TMS)	C_{20} 326	C_{21} 340	C_{22} 354	C_{23} 368	C_{24} 382	Total saturated −acids
raw beef and rib	0.1145 ±0.0081	0.0435 ±0.0070	1.3004 ±0.2184	0.0755 ±0.0772	0.1043 ±0.0178	0.9714 ±0.1706	0.0258 ±0.0173	0.0254 ±0.0082	0.0088 ±0.0036	0.0203 ±0.0110	0.0094 ±0.0038	0.0258 ±0.0121	2.7250 ±0.3945
spiced beef and rib	0.0969 ±0.0542	0.0362 ±0.0147	1.1177 ±0.3418	0.0617 ±0.0615	0.0946 ±0.0334	1.0932 ±0.3445	0.0634 ±0.0567	0.0228 ±0.0074	0.0031 ±0.0018	0.0129 ±0.0018	0.0068 ±0.0039	0.0152 ±0.0095	2.6219 ±0.8121
raw pork chop	0.0453 ±0.0233	0.0174 ±0.0031	0.9951 ±0.1170	0.0849 ±0.1008	0.0310 ±0.0044	0.6909 ±0.0861	0.0755 ±0.0946	0.0181 ±0.0023	0.0045 ±0.0006	0.0125 ±0.0047	0.0070 ±0.0011	0.0399 ±0.0067	2.0221 ±0.0092
spiced pork	0.0708 ±0.0079	0.0127 ±0.0017	1.3454 ±0.1979	0.0356 ±0.0049	0.0296 ±0.0275	1.0933 ±0.1192	0.0345 ±0.0093	0.0212 ±0.0026	0.0046 ±0.0047	0.0047 ±0.0028	0.0060 ±0.0087	0.0059 ±0.0027	2.6644 ±0.3354

1: 불확도(uncertainty)는 95%신뢰수준에서 $\sqrt{ajS_{ij}^2 + bjDL_{ij}^2}$ 식(a=표준편차, DL:검출한계)을 이용하여 산정함.
2: -CH_3는 methylaton을, -TMS는 trimethylsilation을 의미함.

조리방법과 달리 양념을 하여 조리를 하는 방식도 우리나라 조리방법의 독특한 방식이어서 양념된 고기구이에서 배출되는 스모크를 채취하여 탄소 화합물질을 측정한 결과는 유기성 탄소 함량은 그다지 다르지 않지만 원소상태 탄소는 매우 낮아진 것을 알 수 있다. 이러한 결과도 양념에서 수분의 함량이 많아 연소온도가 낮아져서 원소상태 탄소가 적게 발생되었으리라 사료된다.

3.2. 쇠고기와 돼지고기구이 스모크에서 콜레스테롤, 포화 및 불포화지방산의 분포

쇠고기나 돼지고기에 함유된 지방산은 지질(lipid)을 구성하는 주성분으로 천연지방산중 짝수개의 탄소가 직쇄상으로 결합된 포화지방산 중 팔미트산과 스테아르산, 불포화지방산 중 팔미톨레산, 올레산, 리놀레산과 콜레스테롤은 고기구이에서 발생하는 스모크의 유기성 지표물질로서 알려지고 있다.[8] 쇠고기 돼지고기구이에서 발생한 스모크 입자를 추출한 시료의 GC/MS 크로마토그램 (**Fig. 2**)에서와 같이 탄소수가 증가하면서 homologous 시리즈의 유도체화된 지방산과 콜레스테롤이 검출되었는데, C_{14} 지방산부터 C_{25}의 지방산만 정량하였다. 메틸레이션된 지방산은 methylester형태로 일정량의 지방산 표준시약을 메틸레이션한 후 정량하였으며, TMS 유도체는 일정량의 지방산 표준시약을 TMS 유도체화한 후 정량하였다. 콜레스테롤은 단일물질로서 TMS 유도체화된 화합물로 규명 정량되었다. 각 지방산의 추출과 유도체화반응의 효율 측정은 1, 2, 6-trihydroxyhexane 일정량을 BSTFA로 유도체반응 시킨 후 정량하였는데 회수율이 85~99%에 달하였다. **Table 1**에 PM10, Organic Carbon(OC)중 함량 %로 정량된 값을 정리하였다. 다이클로로메탄과 아세톤 혼합 용매로 추출한 지방산과 콜레스테롤의 추출 효율은 거의 비슷하게 나타났으며, 농도가 낮은 지방산의 경우는 완전하게 메틸레이션된 지방산만으로 검출되었으나, 함유 농도가 매우 높은 팔미트산, 스테아르산과 올레산은 메틸레이션된 것과 TMS 유도체 반응된 두 물질 모두 GC에서 분리 검출되어 각각 정량하였다. 포화지방산은 팔미트산(C_{16}) > 스테아르산(C_{18}) > 아라키드산(C_{20})의 무게 순서로 함유되어 있으며, 불포화지방산은 올레산 > 리놀레산의 순서대로 함유되

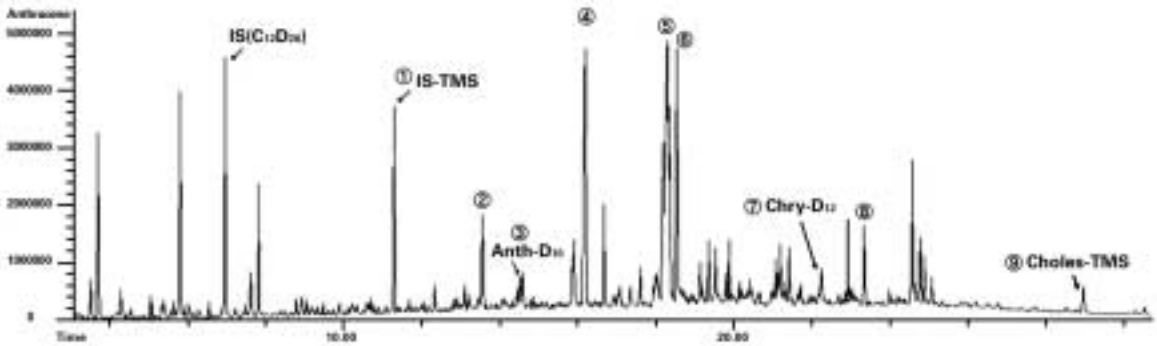

Fig. 2. Total Ion Chromatogram of PM10 extract from beef charbroiling :
①1, 2, 6-trihydroxyhexane-TMS, ②Tetradecanoic acid methylester, ③Anthracene($C_{14}D_{10}$), ④Palmitic acid methylester ⑤Oleic acid methylester ⑥Stearic acid methylester ⑦Chrysene($C_{18}D_{12}$) ⑧1-monopalmitin-TMS ⑨Cholesterol-TMS

Table 3. Unsaturated fatty acids content(wt%) in Organic Carbon(OC) of PM10 filter sampled from beef and pork charbroiling

Fatty acids MW / Meat sample	Wt% of unsaturated Acids in OC							
	C_{15} (1=) 254	C_{16} (1=) 268	C_{18} (2=) 294	C_{18} (1=) 296 (−CH_3)	C_{18} (1=) 354 (−TMS)	C_{18} (1=x) 296	C_{18} (2=x) 294	Total unsaturated −acids
raw beef and rib	0.0061 ±0.0011	0.0121 ±0.0003	0.0667 ±0.0047	0.1415 ±0.0113	0.0203 ±0.0110	0.0367 ±0.0050	0.0016 ±0.0031	0.2776 ±0.0278
spiced beef and rib	0.0093 ±0.0064	0.0145 ±0.0083	0.0903 ±0.0315	0.1678 ±0.0488	0.0129 ±0.0041	0.0503 ±0.0169	0.0064 ±0.0025	0.3745 ±0.1192
raw pork chop	0.0162 ±0.0039	0.0123 ±0.0036	0.1860 ±0.0381	0.1497 ±0.0205	0.0125 ±0.0047	0.0308 ±0.0036	0.0103 ±0.0027	0.4382 ±0.0387
spiced pork	0.0180 ±0.0069	0.0186 ±0.0031	0.3303 ±0.0973	0.2484 ±0.0306	0.0047 ±0.0028	0.0510 ±0.0065	0.0202 ±0.0024	0.7075 ±0.1279

1: 불확도(uncertainty)는 95%신뢰수준에서 $\sqrt{ajS_{ij}^2 + bjDL_{ij}^2}$ 식(a=표준편차, DL:검출한계)을 이용하여 산정함.
2: -CH_3는 methylaton을, -TMS는 trimethylsilation을 의미하며, 불포화(이중)결합수가 하나면 1=, 둘이면 2=로 표시함. 이중결합이 trans형이면 x로 표시함.

어 있음을 보여주었다. Table 2에서와 같이 C_{16} 지방산과 C_{18} 지방산은 C_{20} 지방산에 비하여 쇠고기구이 스모크에서는 50배 정도 농도가 높으며, 돼지고기구이 스모크에서는 55~60배 농도가 높고, 총 포화지방산의 80% 이상을 차지한 Schauer[12]의 고기구이 스모크와 매우 유사한 분포를 보여주었다. 불포화 지방산에서는 C_{18} 불포화 지방산이 대부분을 차지하고 있으며, 이중결합이 하나 있는 올레산이 cis형 이중결합이 두 개 있는 리놀레산보다 쇠고기 구이 스모크에서는 두 배 정도 높지만, 돼지고기구이 스모크에서는 리놀레산이 올레산보다 1.3배 정도 높은 분포를 가지고 있는 것으로 나타났다.

콜레스테롤은 지방족 -OH기를 가진 비휘발성 물질이어서 GC/MS로 분석하기 위하여 유도체화반응이 필수이다. 초기의 고기구이 스모크를 추출한 Rogge 등[7]에서는 diazomethane에 의하여 methylation만 진행되어 메틸레이션된 지방산만 측정되었으나, Nolte 등[9,10]은 BSTFA에 의하여 실레이션 유도체화 반응까지 진행되어 콜레스테롤이외에 지방족 -OH구룹이 두 개 이상 함유되고, 농도가 매우 낮은 1-palmitin과 같은 유기화합물질들도 GC/MS로 규명 보고하였다. 그러나 문헌에서 보고된 같은 방법으로 고기구이 스모크 추출 시료에 적용하였을 때 입자가 다량 발생하여 1차 메틸레이션 유도체화 반응을 시킨 후 용매를 휘발시키고, 피리딘을 사용하여 재용해시킨 후 BSTFA로 2차 유도체화 반응을 진행하였다. 시료는 맑은 액상으로 만들어졌으며, 가스크로마토그래피 분석을 위해 컬럼 clean-up 과정을 거치지 않아도 깨끗한 크로마토그램을 생성하여 그대로 GC/MS 분석을 실시하였다.

쇠고기(3장 필터시료)와 돼지고기(6장 필터시료) 구이 스모크 미세먼지 중 콜레스테롤의 함량은 0.032±0.007 wt% 와 0.037±0.006 wt% 로 비슷한 농도로 측정되었다. 양념 쇠고기 구이에서 0.098±0.051 wt% (6장 필터시료)와 양념 돼지고기 구이에서 보다 0.033±0.054 wt% (9장 필터시료)로 콜레스테롤 함량이 7~9배 높게 산출되었다. 측정 편차는 생고기 구이보다 (% Relative Standard Deviation : %RSD = 20~23%) 양념된 고기구이(%RSD = 36%~38%) 에서 훨씬 높게 산출되었는데 양념된 고기구이는 간장, 마늘 및 수분 함량이나, 양념 성분들이 구이 온도에 영향을 주어 스모크 생성 조건이 다양하게 변화됨으로서 발생된 스모크가 양적 질적으로 균일하지 못하여 스모크를 채취한 필터들로부터 불확도가 높게 산출되었다고 본다. 시료 필터의 유기탄소 측정값의 편차도 생고기구이에서보다(%RSD = 8%~12%) 양념한 쇠고기 구이 경우(%RSD = 10%~18%)에 높게 산출되었다.

고기구이 스모크에서 대표성 있는 시료의 선택은 거의 불가능하여 숯불구이하는 연소 조건은 국내 고기 음식점에서 시행되는 구이방식을 그대로 재현하도록 하였으며, 시료 채취 과정에서 필터를 교체해 가면서 연속적으로 여러 장 채취하여 혼합하여 편차를 줄이는 방식을 선택하였다. 이러한 연구를 최초로 시도한 Rogge 등[7]에서도 같은 문제점으로 인하여 여러 장의 필터를 이용하였다고 보고하였다.

CMB모델링에 입력하는 측정 자료는 측정값뿐만 아니라 측정 불확도값(Uncertainty)도 모델결과에 상당한 영향을 미친다. CMB 모델링을 비롯하여 Positive matrix factorization(PMF) 모델링 연구에서 불확도를 산정하기 위하여 여러 연구자들이 불확도를 산정하는 여러 수식을 제안하였다. 그 중에서 같은 필터시료에서 같은 측정항목을 여러 번 측정하였을 때 비롯되는 편차와 필터 시료간에서 일어나는 편차를 고려하고, 또한 각 측정 항목의 검출한계를 고려하여 Polissar[19]가 사용한 통계 수학식을 참고하여 95% 신뢰도 범위안에서 확장 불확도 개념으로 불확도를 산정하였다. 계산에 사용된 scaling factor등의 가정 인자는 콜레스테롤과 지방산은 유도체화 반응된 물질로서 고농도 수십 ng 수준의 GC/MS 정량 분석을 실시하였기 때문에 모두 1로 가정하였

Table 4. PAH content(wt%) in Organic Carbon(OC) of PM10 filter sampled from beef and pork charbroiling

PAH Name / MW / Meat sample	phenanthrene	anthracene	fluoranthene	pyrene	benzo(a)anthracene	chrysene	benzo(b)fluoranthene	benzo(k)fluoranthene	unknown PAH	benzo(a)pyrene	unknown PAH	indeno(1,2,3-cd)pyrene	dibenz(a,h)anthracene	benzo(ghi)perylene	Total PAHs content in OC	Total PAHs content in PM10 filter
	178		202		228		252					276	278	276		
raw beef and rib	0.00458 ±0.00064	0.00084 ±0.00013	0.01834 ±0.00369	0.01782 ±0.01131	0.01174 ±0.00378	0.01451 ±0.00495	0.00747 ±0.00255	0.00890 ±0.00302	0.00313 ±0.00082	0.00709 ±0.00252	0.00903 ±0.00244	0.00567 ±0.00232	0.00000 ±0.00000	0.00677 ±0.00246	0.11589 ±0.02198	0.06630 ±0.01104
spiced beef and rib	0.00694 ±0.00297	0.00145 ±0.00068	0.00584 ±0.00177	0.00724 ±0.00294	0.00269 ±0.00166	0.00328 ±0.00206	0.00124 ±0.00048	0.00101 ±0.00037	0.00056 ±0.00021	0.00093 ±0.00032	0.00114 ±0.00043	0.00044 ±0.00036	0.00000 ±0.00000	0.00048 ±0.00038	0.03324 ±0.00379	0.01605 ±0.00219
raw pork chop	0.00772 ±0.00316	0.00118 ±0.00063	0.00724 ±0.00199	0.00600 ±0.00396	0.00330 ±0.00071	0.00506 ±0.00118	0.00297 ±0.00110	0.00194 ±0.00062	0.00075 ±0.00032	0.00231 ±0.00074	0.00200 ±0.00072	0.00148 ±0.00051	0.00000 ±0.00000	0.00182 ±0.00047	0.04376 ±0.00985	0.02585 ±0.00417
spiced pork	0.00979 ±0.004312	0.00186 ±0.00059	0.00955 ±0.00392	0.01241 ±0.00540	0.00268 ±0.00159	0.00318 ±0.00167	0.00269 ±0.00101	0.00321 ±0.00159	0.00122 ±0.00037	0.00235 ±0.00091	0.00333 ±0.00154	0.00151 ±0.00063	0.00000 ±0.00000	0.00259 ±0.00110	0.02637 ±0.02016	0.03182 ±0.01174

1: 불확도(uncertainty)는 95%신뢰수준에서 $\sqrt{ajS_{ij}^2 + bjDL_{ij}^2}$ 식(a=표준편차, DL:검출한계)을 이용하여 산정함.

다. PAH 화합물은 PAH화합물만의 저농도 GC/MS 정량분석으로 모든 PAH화합물에서 scaling factor 1을 사용하여 불확도를 산정하였다. 측정된 모든 항목들은 GC/MS 분석에서 검출한계이상으로 함유되어 있어서 ng의 검출한계 수치를 적용하였다. 시료간의 오차를 최소화하기 위하여 각각의 필터에서 측정된 지표물질 절대농도를 유기탄소 농도로 나누어 비율로 산출하여 지표물질 농도/유기탄소 농도비율과 지표물질 농도/PM10 mass의 비율로 표시하였다.

3.3. 고기구이 스모크(PM10)에서 PAH의 분포

다환방향족탄화수소는 연소과정에서 유기탄소 화합물들이 불완전 연소되면서 발생되는 부산물로서 그 중 일부는 발암성, 염색체돌연변이원성 등 강한 독성을 가지고 있으면서 가스상 및 입자상 형태로 존재한다. PAH화합물은 수용모델에 의하여 특정 연소 관련 오염원기여도를 산출하려는 연구에서 사용되기도 하였다.[20] 그 중 Daisy 등[21]은 여러 배출원 시설에서 배출가스를 채취하여 PAH를 측정하였는데 배출원에서의 PAH 화합물의 측정 농도가 채취 방법이나 연료의 종류, 연소방법에 따라 그 농도가 수배 차이가 나고, 또 PAH 화합물은 대기환경에서 예측할 수 없는 광화학 반응으로 인하여 분해 파괴되기도 하여 CMB모델에 적용하는데 문제점을 지적하였다. 그러나 Larsen 등[22]은 볼티모어 시의 미세먼지 중 PAH 화합물을 분석하여 수용모델 중 통계모델을 이용하여 자동차 오염원, 석탄과 기름 연소 오염원, 장작 연소 오염원 구분을 시도하였다. 그러나 PAH화합물은 연료의 연소관련 배출원뿐만 아니라 농업 잔재물이나 목재 소각,[23] 음식 특히 고기구이에서도 상당량 발생되어 공기 미세입자를 구성하는 주요 성분이다. 고기를 구울 때 고기 자체 기름과 육질이 타면서 고기 표면에 PAH화합물을 생성하기도 하지만 구이할 때 발생한 스모크에서도 PAH를 상당량 함유하고 있다. Rogge 등[7]이 연구한 고기구이 스모크에서도 쇠고기 기름 함유량에 따라 PAH 화합물을 5종에서 7종을 측정하였으며, 가장 높은 농도로 측정된 PAH화합물은 chrysene/triphenylene이었다.

본 연구에서는 고기구이에서 발생한 스모크를 PM10 채취기로 석영필터에 미세먼지 입자만 채취한 후 추출하여 벤젠고리 3개 이상인 phenanthrene에서6개인 benzo(ghi)perylene까지만 측정하였다. Deuterated pyrene($C_{16}D_{10}$)과 deuterated chrysene ($C_{18}D_{12}$) 으로 회수율을 측정한 결과 deuterated pyrene은 99%, deuterated chrysene은 95%를 회수할 수 있었으며, fluoranthene과 pyrene이 가장 높은 농도로 측정 되었으며, 다음으로는 chrysene이었다. 측정된 총PAH 함량은 고기구이 스모크에서 총 유기탄소(OC) 무게의 0.12 wt%, 돼지고기구이 스모크에서는 0.043 wt% 이었다. 스모크를 채취한 PM10 필터 무게에서는 쇠고기구이와 돼지고기구이 각각 0.066 wt%와 0.026 wt%가 PAH화합물질이 차지하였다. 분자량 252의 PAH화합물질들은 benzo(a)pyrene을 비롯하여 benzo(b)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene, benzo(e)pyrene 등 다섯 종류의 PAH를 측정하였는데 가장 독성이 강한 benzo(a)pyrene은 순수한 표준물질과 deuterated benzo(a)pyrene ($C_{20}D_{12}$)에 의하여 GC retention time과 질량스펙트럼에 의하여 규명하고 정확하게 정량하였다. 쇠고기 스모크 유기탄소에서 0.0071 wt%, 돼지고기 구이에서 0.0023 wt%를 benzo(a)pyrene이 차지하고 있었다.

3.4. 고기구이 스모크의 배출원의 유기성오염물분포 자료 (Organic Source Profile)로서의 검토

고기구이에서 발생하는 스모크에서는 지방산과 PAH화합물, 콜레스테롤이외에 휘발성 유기화합물, 반휘발성(Semivolatile) 유기화합물 및 분자량이 큰 입자상태의 유기

화합물질 등 수 십 가지의 다양한 유기화합물질이 함유되어 있는 것으로 보고되고 있다.[8] 본 연구에서 측정된 지방산과 콜레스테롤, PAH 화합물은 PM10 필터의 총 유기탄소물질 중 3~4 wt%뿐이 차지하고 있지 못하다. Schauer 등[12]의 고기구이 스모크 보고에서도 고기구이에서 발생된 스모크 중 총 유기성 물질 배출량의 3 wt% 정도가 포화지방산과 불포화지방산임을 비교하면 거의 같은 수준으로 측정되었음을 알 수 있었다. 고기구이 스모크에서는 휘발성 유기화합물이 반 이상을 차지하는데 그중에서 에틸렌과 포름알데히드, 아세트알데히드가 대부분을 차지한다고 알려져 있으며 입자상 물질에서는 포화 및 불포화지방산을 비롯하여 카르보닐화합물, 스테로이드, 락톤, PAH화합물이 많다고 알려져 있다. 이러한 휘발성 및 반휘발성 유기화합물질들은 대기에 노출되어 광화학스모그를 생성하여 2차 오염물질을 생성하지만 대부분의 대기 모델에서 이러한 물질들의 역할을 파악할 수가 없다. 다만 비휘발성 유기화합물질은 그중에서도 대기에서 분해속도가 매우 느려서 배출원에서부터 채취지점까지 배출한 상태로 존재한다고 가정할 수 있는 몇 가지 물질들만 CMB에 지표물질들로 이용되어 오염원 기여도를 산출하는데 이용될 수 있다. 그러나 그 중에서 고기구이 스모크에서 상당량을 차지하는 올레산도 공기에서 산화속도가 매우 빠른 것으로 이미 보고되어 있다.[24] 본 연구에서도 CMB용 배출원 유기오염물 분포표를 작성하는 목적으로 지표물질이라고 알려져 있는 물질들만 정확하게 측정하는데 노력하였다.

쇠고기구이 스모크에서 콜레스테롤을 기준으로 올레산, 팔미톨레산의 중량 비율을 log-log 그래프로 그린 Fig. 3a를 보면 Robinson 등[8]의 log-log 그래프에서 쇠고기 구이의 지점과 매우 일치하는 것을 볼 수 있다. 양념한 쇠고기 구이 경우에는 측정값의 불확도를 감안하더라도 Robinson 등[8]이 불확도 범위를 설정한 구역에서도 벗어나지 않는 것을 알 수 있었다. Fig. 3b에서도 본 연구의 팔미트산의 농도가 0.2~0.3 wt% 수준으로 낮은 것 이외는 Schauer 등[12]의 결과와 거의 일치함을 보이고 있다. 즉 쇠고기 구이에서 발생하는 유기성 지표물질들의 배출원 오염물분포는 외국에서 작성한 자료와 일치하지만 우리나라 요리 방식의 하나인 양념 고기구이 스모크는 양념구이의 특별한 배출원 오염물분포 자료인지는 좀 더 연구를 수행하여 확인되어야 할 것 이다. 또한 쇠고기 구이 자료가 미국의 자료와 거의 일치하기 때문에, 돼지고기 구이 스모크 자료는 외국 특히 미국에서는 돼지고기 구이의 자료가 전무하여 돼지고기 구이 스모크의 배출원 오염물분포 자료로서 매우 가치가 있다고 판단된다. 피츠버그 공기 미세먼지에서 팔미톨레산과 올레산의 농도 그래프에서 기울기가 1에 가깝게 상관도가 좋고, 팔미톨레산과 콜레스테롤은 상관도는 조금 낮지만 양호한 기울기를 나타내어 이 세 가지 물질은 고기구이 스모크로 인한 지표물질로서 적용되어 CMB 모델링에 의하여 피츠버그 공기 유기성 탄소 중 평균 10% 가 음식조리로부터 기여함을 보고하였다.[8] 로스앤젤레스에서는 1차 유기성 탄소 오염물 중 21%가 고기구이에서 발생한다고 보고하기도 하였다.[7] 현재 국내에서는 공기 미세먼지에서 이러한 유기성 지표물질의 측정이 늦어지고 있지만 미세먼지에서 유기화합물의 측정이 이루어지면 이러한 배출원의 유기오염물 분포표를 이용하여 미세먼지 중 바이오매스 특히 고기구이 스모크로부터 배출되는 오염물질의 기여도를 환산할 수 있을 것이다.

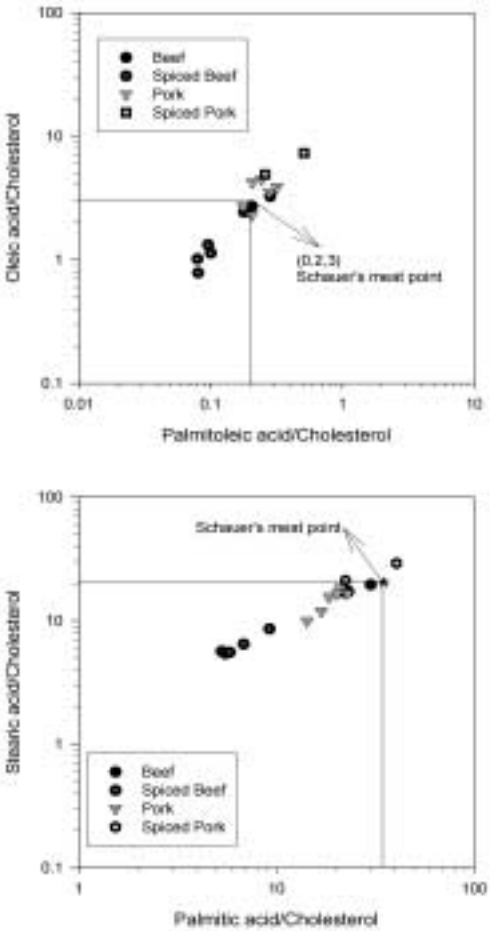

Fig. 3. Ratio-ratio plots comparing meat cooking markers to the US reported data.

4. 결 론

고기구이 스모크와 같은 바이오매스 소각에서 발생하는

스모크는 도시의 미세먼지 중 유기성 탄소물질을 구성하는 주요 오염원이다. 바이오매스 중 쇠고기와 돼지고기를 비롯한 고기구이 요리할 때 발생하는 스모크를 채취하여 지표성 물질로 알려진 지방산, 콜레스테롤, PAH화합물질을 측정하여 화학수지모델(Chemical Mass Balance)을 위한 배출원 유기오염물 분포표를 작성하면서 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1) 고기구이에서 발생한 스모크를 PM10 채취기로 채취하여 용매추출 후 GC/MS로 극성 지방산, 콜레스테롤, PAH화합물질을 측정하기위하여 유도체화 반응은 필수이었다. 유도체화반응은 1차 메틸레이션 반응 후 피리딘 용매를 이용하여 재 용해시킨 후 2차 TMS 유도체화 반응을 진행시킴으로서 깨끗한 크로마토그램을 얻을 수 있었다.
2) 쇠고기 구이 스모크로부터 채취한 PM10시료의 유기탄소를 기준으로 콜레스테롤, 총포화지방산, 불포화지방산의 함량은 0.056 wt%, 2.727 wt%, 0.278 wt%이며, 돼지고기 구이 스모크로부터 채취한 PM10시료의 유기탄소 기준으로는 0.062 wt%, 2.022 wt%, 0.438 wt%를 차지하고 있었다. 쇠고기와 돼지고기 구이 스모크 유기탄소에서 총 PAH화합물의 함량은 0.116 wt%와 0.044 wt% 이었는데, 그중에 단일 화합물로서 benzo(a)pyrene은 각각 0.0071 wt%와 0.0023 wt%이었다.
3) 콜레스테롤을 기준으로 각 지표성 물질의 무게 비율을 외국에서 발표된 고기구이 배출원 오염물 분포자료와 비교하였을 때 거의 일치하였다.
4) 양념한 고기구이 오염물분포에서는 원소 탄소양이 낮고, 지표성 물질과의 비율도 문헌자료와 다른 양상을 보였는데, 이것은 함유된 양념재료에 의하여 구이 연소 온도가 낮아지고, 따라서 발생한 스모크의 조성도 달라진 독특한 양념고기구이 스모크에서 기인되었다고 사료된다.
5) 쇠고기구이 스모크의 유기오염물분포가 외국자료와 거의 일치함을 확인하였기 때문에 돼지고기구이 스모크의 유기오염물분포경우에 돼지고기구이 배출원의 오염물분포자료로서 손색이 없다고 판단되었다. 공기 미세먼지에서 이러한 지표물질들의 측정 결과가 산출되면 이 오염물분포 자료를 이용하여 고기구이 스모크에서 기인되는 영향을 정량화할 수 있을 것이라 사료된다.

KSEE

참고문헌

1. Robinson, A. L., Subramanian, R., Monahue, N., Bernardo-Bricker, A. and Rogge,W. F., "Source apportionment of molecular markers and organic Aerosol. 2. Biomass smoke", *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 7811~7819(2006).
2. Simoneit, B. R. T., Schauer,J. J., Nolte, C. G., Oros, D. R., Elias, V.O., Fraser, M. P., Rogge,W. F. and Cass, G. R., "Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles", *Atmos. Environ.*, **33**(2), 173~182(1999).
3. 서영화, 고광윤, "바이오매스 볏짚을 노천 소각하여 발생되는 Levoglucosan의 정량과 생성메카니즘", 대한환경공학회 2008 추계학술연구발표회 논문집, pp. 246~249(2008).
4. Robinson, A. L., Subramanian, R., Donahue, N. M., Bernardo-Bricker, A. and Rogge, W. F., "Source apportionment of molecular markers and organic aerosol-1. Polycyclic aromatic hydrocarbons and methodology for data visualization", *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 7803~7810(2006).
5. Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A. and Cass, G. R., "Sources of fine organic aerosol. 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks", *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 636~651(1993).
6. Subramanian, R., Donahue, N. M., Bernardo-Bricker, A., Rogge, W. F. and Robinson, A. L., "Contribution of motor vehicle emissions to organic carbon and fine mass in Pittsburgh, Pennsylvania: Effects of varying source profiles and seasonal trends in ambient maker concentrations", *Atmos. Environ.*, **40**, 8002~8019(2006).
7. Rogge, W. F., M. A. Mazurek. and G. R. Cass., "Source of fine organic aerosols. 1. Charbroilers and meat cooking operations", *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 1112~1125(1991).
8. Robinson, A. L., Subramanian, R., Donahue, N. M., B-Bricker, A. and Rogge, W. F., "Source apportionment of molecular markers and Organic Aerosol. 3. Food cooking emissions", *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 7820~7827(2006).
9. Nolte, C. G., Schauer, J. J., Cass, G.R. and Simoneit, B. R. T., "Trimethysilyl derivatives of organic compounds in source sampler and in atmospheric fine particulate matter", *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 4273~4281(2002).
10. Nolte, C. G., Schauer, J. J., Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T., "Highly polar organic compounds present in meat smoke", *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 3313~3316(1999).
11. Wise, S. A., Benner, B. A., Chesler, S. N., Hilpert, L. R., Vogt,

C. R. and May, W. E., "Characterization of the polycyclic aromatic hydrocarbons from two standard reference material air particulate samples", *Anal. Chem.*, **58**(14), 3067~3077(1986).

12. Schauer, J. J., Kleeman, M. K., Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T., "Measurement of emissions from air pollution sources. 1. C_1 through C_{29} Organic compounds from meat charbroiling", *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 1566~1577(1999).
13. Elemental Carbon(Diesel Particulate), Method 5040, NIOSH Manual of Analytical Methods, Fourth Edition(2004).
14. Merphy, R. C., "Fatty acids, Trimethylsilyl esters in the Handbook of Lipid research, Mass Spectrometry of Lipids," p82-83, Plenum Press, New York and London(1993).
15. Wasowicz, E., "Cholesterol and Phytosterols in the Chemical and Functional Properties of Food Lipids", edited by Z. E. Sikorski and A. Kolalowska, CRE Press, Washington, D.C.,(2003).
16. Sheesley, R. J., Schauer, J. J., Zheng, M. and Wang, B., "Sensitivity of molecular marker-based CMB models to biomass burning source profiles", *Atmos. Environ.*, **41**, 9050~9063 (2007).
17. Chow, J. C., Watson, J. G., Pritchett, L. C, Pierson, W. R., Frasier, C. A. and Purcell, R, G., "DRI thermal/optical reflectance carbon analysis systems: description, evaluation and applications in U. S. air quality studies", *Atmos. Environ.*, **27A**, 1185~1201(1993).
18. Hildemann, L. M., Markowski, G. R. and Cass, G. R., "Chemical composition of emissions from urban sources of fine organic aerosol", *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 744~759(1991).
19. Polissar, A. V., Hopke, P. K. and Poirot, R. L., "Atmospheric aerosol over Vermont: Chemical composition and sources", *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 4604~4621(2001).
20. 서영화, 구자공, "도시대기오염물중 다환방향족탄화수소의 배출원규명을 위한 화학물질 수지모델의 적용", 대기환경학회지, **8**(4), 229-239 (1992).
21. Daisey, J. M., Cheney, J. L. and Lioy, P. J., "Profiles of sources of organic particulate emissions from air pollution sources: Status and needs for receptor sources apportionment modeling", *J. Air Pollut. Control Assoc.*, **36**, 17~33(1986).
22. Larsen, R. K. and Baker, L. E., "Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere: A comparison of three methods", *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 1873~1881(2003).
23. Kamens, R. M., Rivers, G. M., Perry, J. M. and Bell, D. A., "Mutagenic changes in dilute wood smoke as it ages and reactions with ozone and nitrogen dioxide: An outdoor chamber study", *Environ. Sci. Technol.*, **18**, 523~530(1984).
24. Rudich, Y., "Laboratory perspectives on the chemical transformations of organic matter in atmospheric particles", *Chem. Rev.*, **103**(12), 5097~5124(2003).