

# 초고분해능 FT-ICR 질량분석기를 활용한 남·북극 대기 미세입자 분자 특성 연구

Molecular characterization of Arctic and Antarctic airborne particulate matter using ultra-high resolution FT-ICR mass spectrometry



한국기초과학지원연구원

# 제 출 문

극지연구소장 귀하

본 보고서를 “저농도 기후변화물질 분석기술 개발(본과제명)” 과제의 위탁연구 “초고분해능 FT-ICR 질량분석기를 활용한 남·북극 대기 미세입자 분자 특성 연구(위탁과제명)” 과제의 최종보고서로 제출합니다.



(본과제) 총괄연구책임자 : 박 기 태

위탁연구기관명 : 한국기초과학지원연구원

위탁연구책임자 : 장 경 순

위탁참여연구원 : 최 미 라

“ : 강 현 주

## 보고서 초록

위탁연구과제명	초고분해능 FT-ICR 질량분석기를 활용한 남·북극 대기 미세입자 분자 특성 연구				
위탁연구책임자	장 경 순	해당단계 참여연구원수	3	해당단계 연구비	150,000,000원
연구기관명 및 소속부서명	한국기초과학지원연구원 연구장비운영부		참여기업명		
국제공동연구	상대국명 :		상대국연구기관명 :		
요약(연구결과를 중심으로 개조식 500자 이내)				보고서 면수	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>극지방 에어로졸 시료 유기성분 추출법 확립</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>- 북극 다산기지에서 포집한 PM2.5 미세입자 시료에서 유기물 메탄올 추출 및 SPE 정제법 확립</li> </ul> </li> <li>• <b>초고분해능 FT-ICR 질량분석기를 이용한 에어로졸 추출물 정밀분석법 및 데이터처리법 확립</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>- 15T FT-ICR 질량분석기를 이용한 미세먼지 메탄올 추출물 시료의 초고분해능 질량프로파일링 분석법을 이용한 분석 및 데이터처리 완료</li> <li>- 초고분해능 질량분석을 통해 확보된 대기입자 유기물 화학조성 및 특성 결과로부터 van Krevelen plot, DBE and Carbon number plot, Aromaticity index 등 다양한 특성분석 플랫폼을 얻고, 이러한 특성분석결과의 정밀비교분석을 통해 시료별 특이성분 또는 특이 사항을 도출함.</li> </ul> </li> <li>• <b>극지방 대기 미세입자 유기성분의 화학조성 정밀비교분석</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>- 북극 다산기지에서 2015년도 4월~8월 기간 동안 포집한 PM2.5 미세먼지 시료 14종에서 유기물질을 추출하고, 이를 초고분해능 FT-ICR 질량분석기를 이용해서 초고분해능 질량분석 결과를 도출</li> <li>- 북극 다산기지에서 2017년 3월(Arctic haze 기간)부터 5월(Phytoplankton bloom 기간)을 거쳐 8월(Post-blooming 기간)까지 긴 샘플링 기간 (3-8월)과 폭넓은 분석방법 (양이온+음이온 모드)을 이용해서 극지방 대기변화 기간에 따른 미세입자 유기물 화학조성 변화 결과 도출</li> </ul> </li> <li>• <b>북극지방 대기입자 형성과 연관된 기후변화물질 분석</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>- 2017년도 북극 다산기지에서 포집한 미세대기입자 유기물 분석결과로부터 기후변화관련 요오드-결합 유기물질을 검출</li> </ul> </li> </ul>					
색 인 어 (각 5개 이상)	한 글	초고분해능, 질량분석, 미세입자, 유기성분, 기후냉각물질, 화학조성			
	영 어	ultra-high resolution, mass spectrometry, fine aerosol, organic matter, climate-changing coolant, chemical composition			

# 요 약 문

I. 제 목

II. 연구개발의 목적 및 필요성

III. 연구개발의 내용 및 범위

IV. 연구개발결과

V. 연구개발결과의 활용계획



# S U M M A R Y

(영 문 요 약 문)

I. Title

II. Purpose and Necessity of R&D

III. Contents and Extent of R&D

IV. R&D Results

V. Application Plans of R&D Results



# 목 차

## 제 1 장 서론

- \* 연구개발의 목적, 필요성 및 범위 등을 기술

## 제 2 장 국내외 기술개발 현황

- \* 국·내외 관련분야에 대한 기술개발현황과 연구결과가 국·내외 기술개발현황에서 차지하는 위치 등을 기술

## 제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

- \* 이론적, 실험적 접근방법, 연구내용, 연구결과를 기술

## 제 4 장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도

- \* 연도별 연구목표 및 평가착안점에 입각한 연구개발목표의 달성도 및 관련분야의 기술발전에서의 기여도 등을 기술

## 제 5 장 연구개발결과의 활용계획

- \* 추가연구의 필요성, 타연구에의 응용, 기업화 추진방안을 기술
- \* 연구기획사업 등 사업별 특성에 따라 목차는 변경 가능함.

## 제 6 장 참고문헌

- \* 보고서 작성시 인용된 모든 참고 문헌을 열거한다.

## 제 1 장 서론

○ 극지방은 기후변화에 가장 취약한 지역이며, 이 지역의 급격한 환경변화는 다양한 자연 기원 기후변화물질(온실가스, 냉각가스, 미세입자 등)의 발생 변화를 유발할 수 있음.

○ 기후변화에 따른 남·북극 지역의 온실가스 및 냉각물질(냉각가스 및 미세입자) 발생 변화는 전 지구적 기온 상승 현상을 가속화 또는 완화 시킬 수 있으며, 이러한 자연발생적 피드백 현상을 정확히 이해하기 위해서는 저농도의 기후변화물질 관측을 위한 분석 기술의 개발이 필수적임.

○ 특히, 극지역에서 발생하는 자연 기원 기후변화물질 중 미세입자는 다양한 화학성분으로 구성되어 있는 만큼 그 구성 성분을 정확히 파악하는 것이 중요하고, 이를 통해 해빙면적 변화, 동토 융해, 극지생물 특성 변화와 같은 극지역 환경요인들의 변화가 자연 기원 미세입자의 발생 변화에 어떻게 적용하는지 이해할 수 있음.

○ 현재 대기 미세입자에 포함된 복합유기물의 성분 및 함량을 가장 정확하게 분석할 수 있는 기술은 분해능 수십만 이상이 가능한 FT-ICR 질량분석기를 이용한 방법이며, 국내에서는 기초지원(연)에서 보유한 15 테슬라 FT-ICR 질량분석기가 가장 우수한 분석장비임.

○ 따라서, 기초지원(연)의 초고분해능 FT-ICR 질량분석기를 이용해서 남·북극 대기 미세입자에 포함된 유기성분 화학특성 정밀분석법을 구축하고, 이를 활용한 남·북극 대기 미세입자 구성 유기성분의 화학특성을 정확히 도출하게 되면, 기후변화와 관련된 중요한 정보를 얻게 될 것으로 기대됨.

## 제 2 장 국내외 기술개발 현황

○ 최근 분해능과 질량정확도가 우수한 고자장 초고분해능 FT-ICR 질량분석기를 사용한 원유, 수질, 대기, 토양 등에 포함된 복합유기물 분석을 통한 연구가 전세계적으로 활발히 진행되고 있음.

○ 특히, 독일 Helmholtz Centre for Polar and Marine Research에서는 고분해능 FT-ICR 질량분석기를 이용하여 북극 시베리아 지역 동토층 내 탄소 동위원소를 분석하여 시베리아 지역의 온난화 영향 분석을 위한 연구를 활발히 수행하고 있으며 [1], 영국 Cambridge 대학에서는 대기 에어로졸 내 유기물을 분석하여 동아시아 지역 에어로졸 영향을 예측하는 연구에도 활용하고 있음 [2].

○ 또한, 국내에서도 경북대와 세종대에서 원유, 대기 및 수질에 포함되어 있는 다양한 복합유기물 분석 연구를 수행하고 있지만 [3-6], 남·북극과 같이 일반적인 접근이 어려운 극지 분야의 연구는 제한적으로 수행되고 있는 실정임.

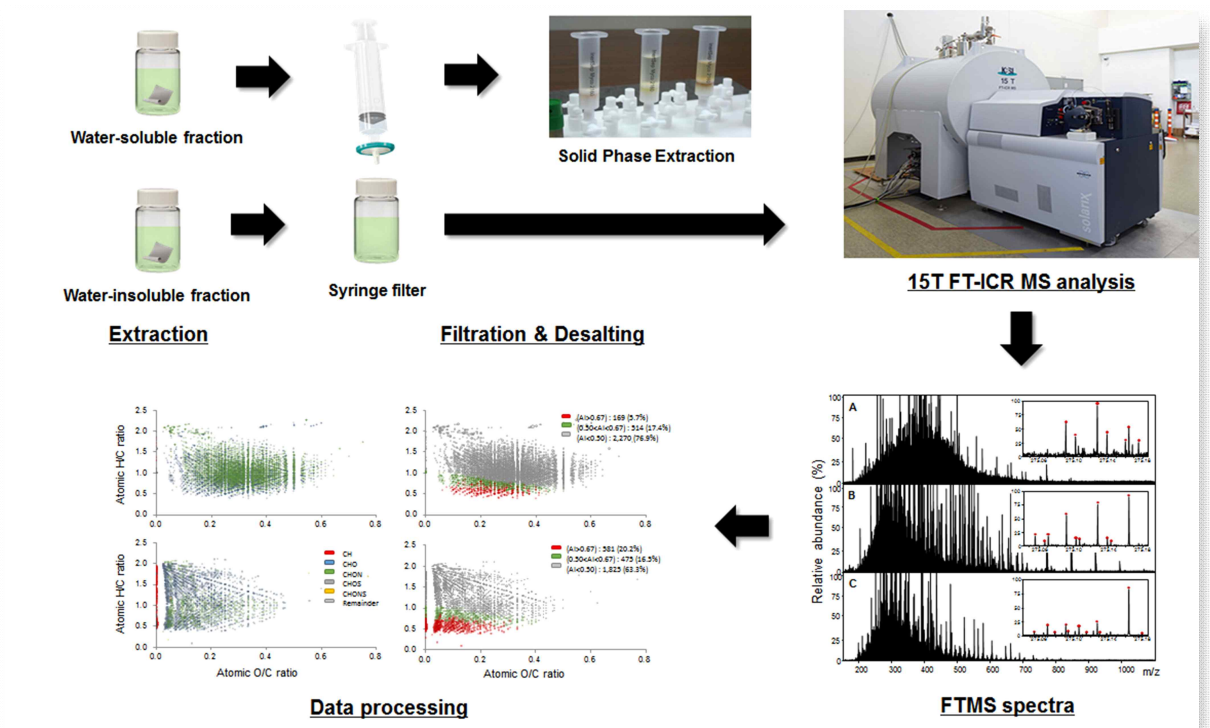
○ 따라서, 본 연구사업을 통해 기초지원(연)이 보유한 초고분해능 FT-ICR 질량분석 인프라를 활용한 극지 대기 미세입자 복합유기물 정밀분석법을 구축하고 활용하여 국내 극지연구에 선도적으로 적용할 필요가 있음.



## 제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

### 1 절. 초고분해능 FT-ICR 질량분석을 이용한 극지방 에어로졸 시료 유기성분 화학조성 정밀비교분석법 구축

- 극지방 에어로졸 시료 유기성분 추출법 확립
  - 대용량 대기 시료 포집기를 이용해 포집된 극지역 에어로졸 시료에서 유기성분 추출법을 구축하고, 지역별/계절별 채취된 시료로부터 초고분해능 질량분석을 위한 시료를 준비함.
- 초고분해능 FT-ICR 질량분석기를 이용한 에어로졸 추출물 정밀분석법 및 데이터처리법 확립
  - 유기추출물의 극성 정도에 따라 ESI, APPI, APCI 등의 다양한 이온화법을 적용하여 FT-ICR 초고분해능 질량분석을 수행하고, 최고의 초고분해능 질량분석스펙트럼 확보를 위한 최적의 분석조건을 확립함.
  - 15T FT-ICR 초고분해능 질량분석을 통해 얻어진 분석결과는 Formula Calculator인 Composer 소프트웨어를 이용하여 각 피크에 대한 화학조성 및 화학특성을 도출함.
- 극지방 대기 미세입자 유기성분의 화학조성 정밀비교분석
  - 초고분해능 질량분석을 통해 확보된 대기입자 유기물 화학조성 및 특성 결과로부터 van Krevelen plot, DBE and Carbon number plot, Aromaticity index 등 다양한 특성분석 플롯을 얻고, 이러한 특성분석결과의 정밀비교분석을 통해 시료별 특이성분 또는 특이 사항을 도출함.

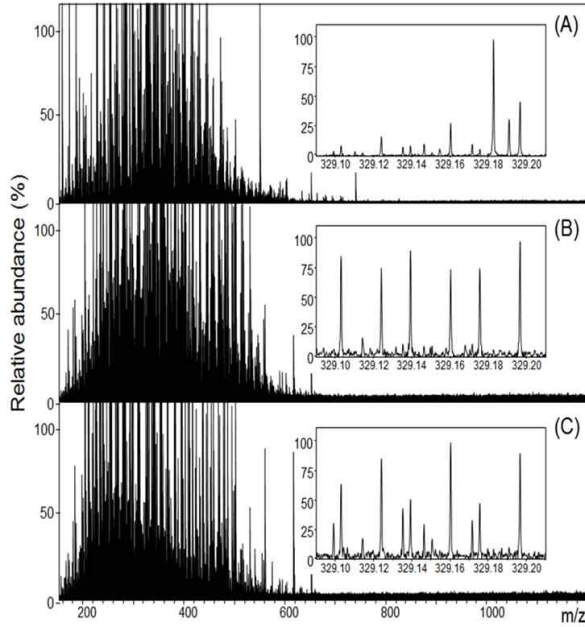


[그림 1] 미세먼지 유래 복합유기성분 추출 및 초고분해능 질량분석 모식도

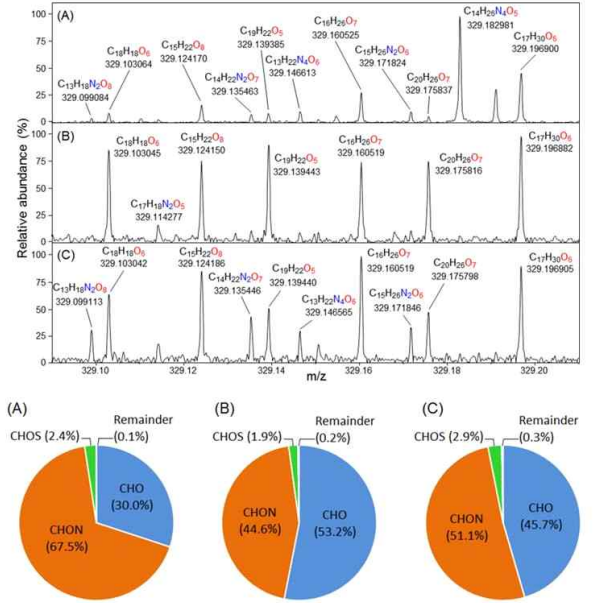
## 2 절. 극지방 대기 미세입자 내 복합유기성분 화학조성 정밀비교분석

- 북극 다산기지에서 2015년도 4월~8월 기간 동안 포집한 PM<sub>2.5</sub> 미세입자 시료 14종에서 유기물질을 추출하고, 이를 초고분해능 FT-ICR 질량분석기를 이용해서 초고분해능 질량분석 결과를 도출함.

❖ 초고분해능 질량스펙트럼 결과

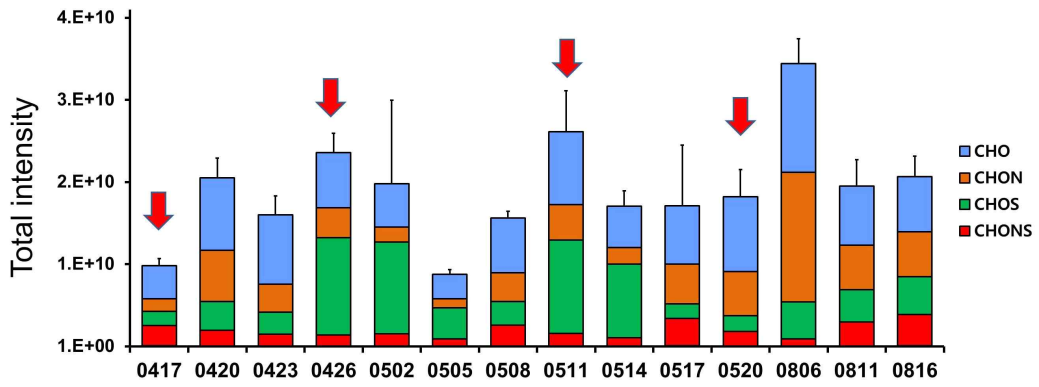
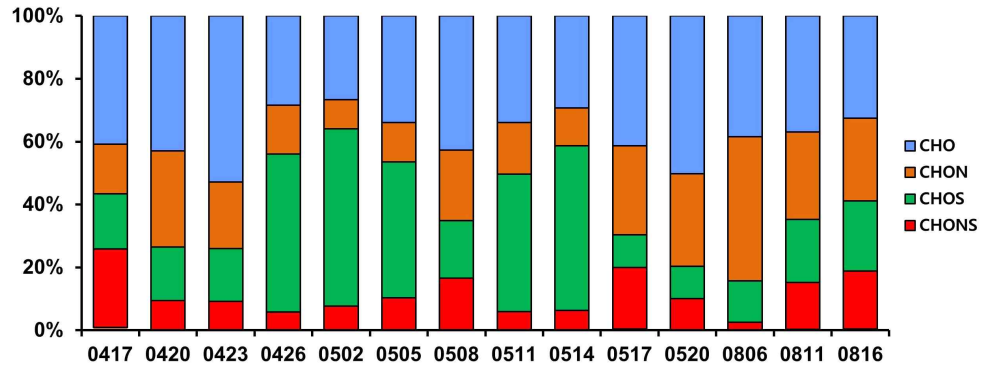


❖ 확대 스펙트럼과 시료별 성분 조성 결과

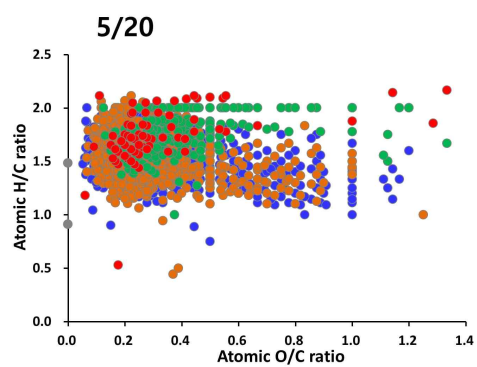
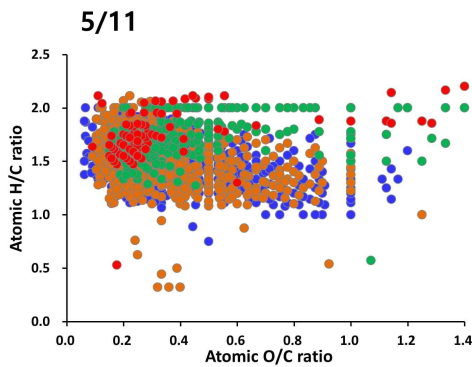
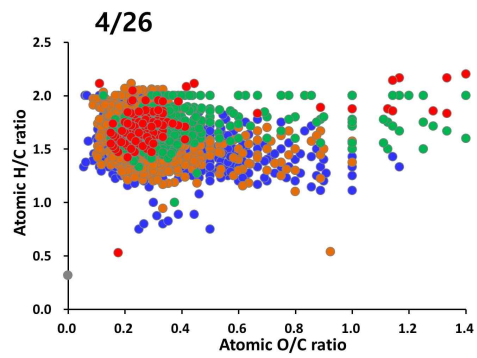
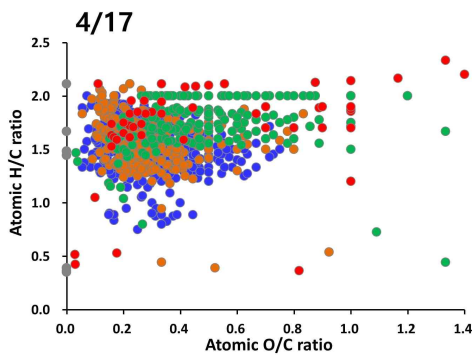


○ FTMS 분석데이터 처리를 통해서 복극 대기 미세입자 내 유기성분에 대한 종합적인 화학 특성 결과를 도출하고, 시료별 유기성분 클래스에 따른 분포를 확인함.

	Assigned Peak	Mean DBE	Mean AI	Mean H/C	Mean O/C	Mean N/C	Mean S/C
Apr	04/17	800 ± 22	4.85 ± 0.045	0.20 ± 0.032	1.59 ± 0.007	0.35 ± 0.007	0.028 ± 0.001
	04/20	1988 ± 43	5.02 ± 0.036	0.29 ± 0.022	1.51 ± 0.011	0.47 ± 0.012	0.049 ± 0.002
	04/23	1438 ± 83	5.14 ± 0.086	0.18 ± 0.023	1.52 ± 0.012	0.44 ± 0.010	0.033 ± 0.002
	04/26	1349 ± 66	4.57 ± 0.046	0.20 ± 0.023	1.62 ± 0.003	0.37 ± 0.002	0.035 ± 0.001
May	05/02	863 ± 160	4.56 ± 0.036	0.10 ± 0.038	1.62 ± 0.008	0.36 ± 0.002	0.026 ± 0.002
	05/05	673 ± 58	4.57 ± 0.030	0.04 ± 0.005	1.62 ± 0.007	0.33 ± 0.004	0.023 ± 0.001
	05/08	1419 ± 49	4.65 ± 0.055	0.19 ± 0.029	1.56 ± 0.012	0.41 ± 0.012	0.040 ± 0.002
	05/11	1393 ± 94	4.77 ± 0.076	0.19 ± 0.030	1.57 ± 0.018	0.39 ± 0.012	0.041 ± 0.003
	05/14	945 ± 172	4.81 ± 0.048	0.05 ± 0.016	1.56 ± 0.021	0.39 ± 0.016	0.033 ± 0.006
	05/17	1065 ± 109	5.17 ± 0.051	0.12 ± 0.015	1.59 ± 0.014	0.28 ± 0.010	0.046 ± 0.002
	05/20	1400 ± 117	4.88 ± 0.032	0.14 ± 0.018	1.58 ± 0.006	0.34 ± 0.010	0.043 ± 0.002
Aug	08/06	3691 ± 54	6.05 ± 0.018	0.23 ± 0.018	1.47 ± 0.018	0.44 ± 0.004	0.074 ± 0.000
	08/11	2147 ± 270	4.85 ± 0.060	0.17 ± 0.020	1.59 ± 0.012	0.36 ± 0.008	0.046 ± 0.002
	08/16	1971 ± 182	4.83 ± 0.126	0.15 ± 0.002	1.61 ± 0.009	0.34 ± 0.003	0.048 ± 0.001

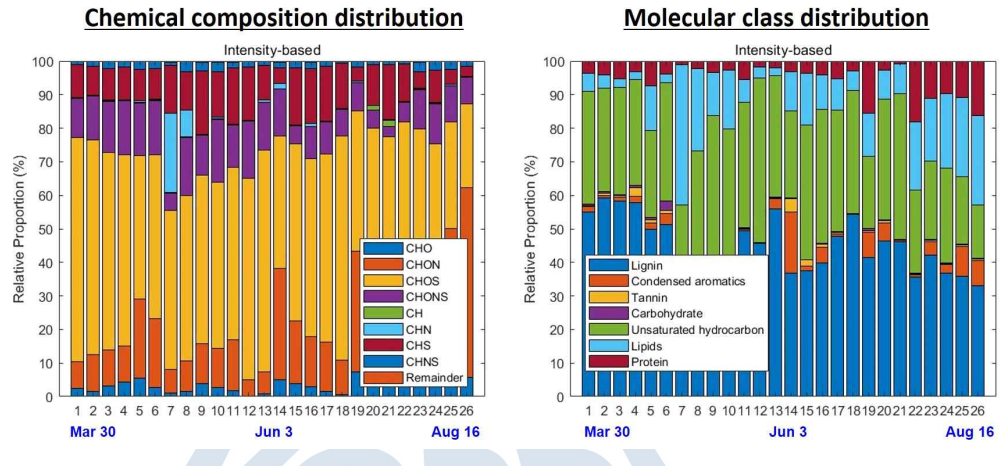


○ 또한, 유기성분 분포가 특이한 구간에 대한 van Krevelen 플롯을 도출하여 전체 유기성분에 대한 추가 분석을 수행함.

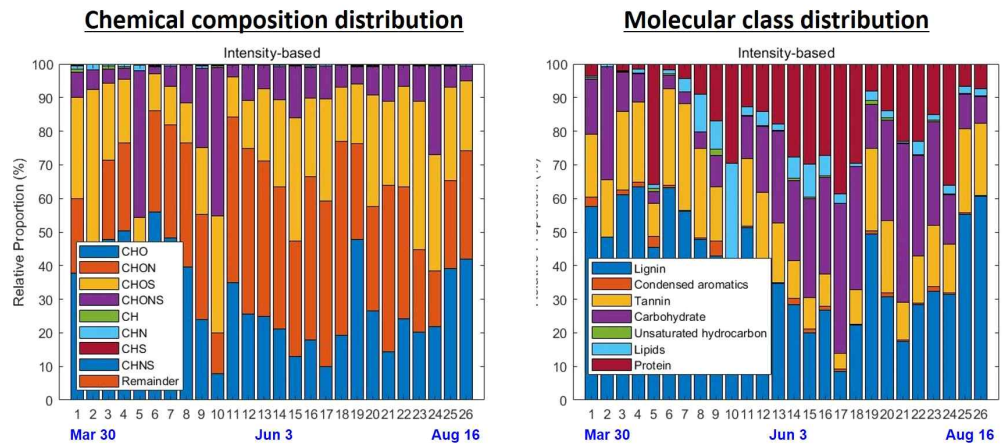


- 북극 다산지에서 2017년 3월(Arctic haze 기간)부터 5월(Phytoplankton bloom 기간)을 거쳐 8월(Post-blooming 기간)까지 긴 샘플링 기간 (3-8월)과 폭넓은 분석방법 (양이온+음이온 모드)을 이용해서 극지방 대기변화 기간에 따른 미세입자 유기물 화학조성 변화 결과 도출

**Investigation of Arctic aerosol-derived organic substances (Positive ion mode)**



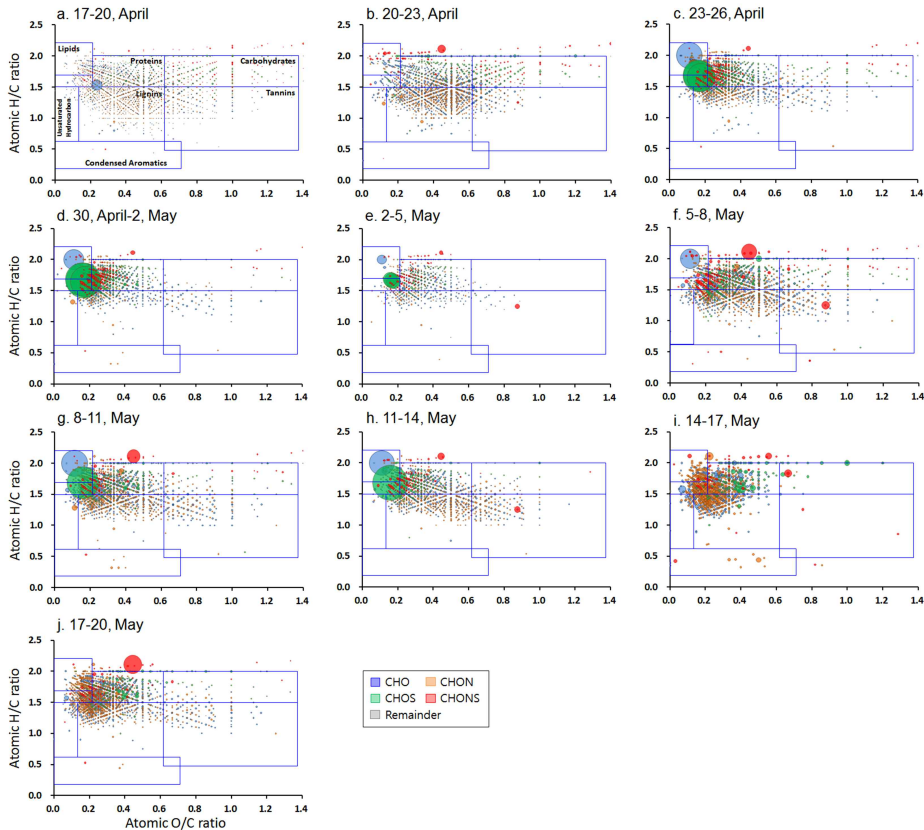
**Investigation of Arctic aerosol-derived organic substances (Negative ion mode)**



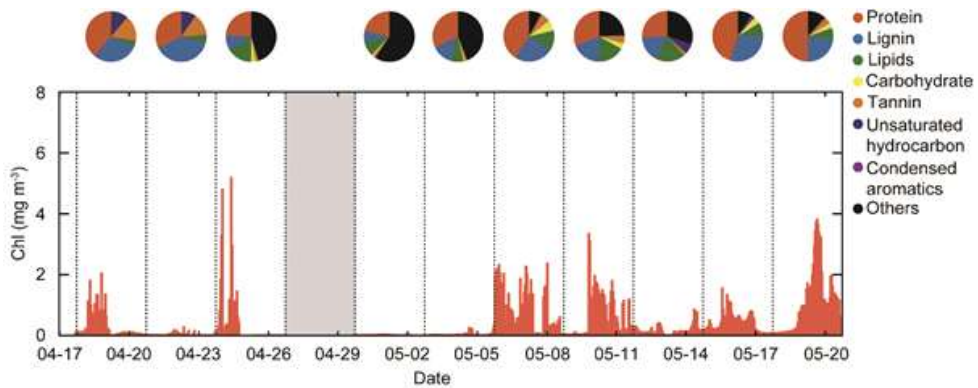
- 향후 본 과제에서 도출한 북극 현지 관측정보와의 비교분석을 통해 시준별 특성 결과를 도출함.

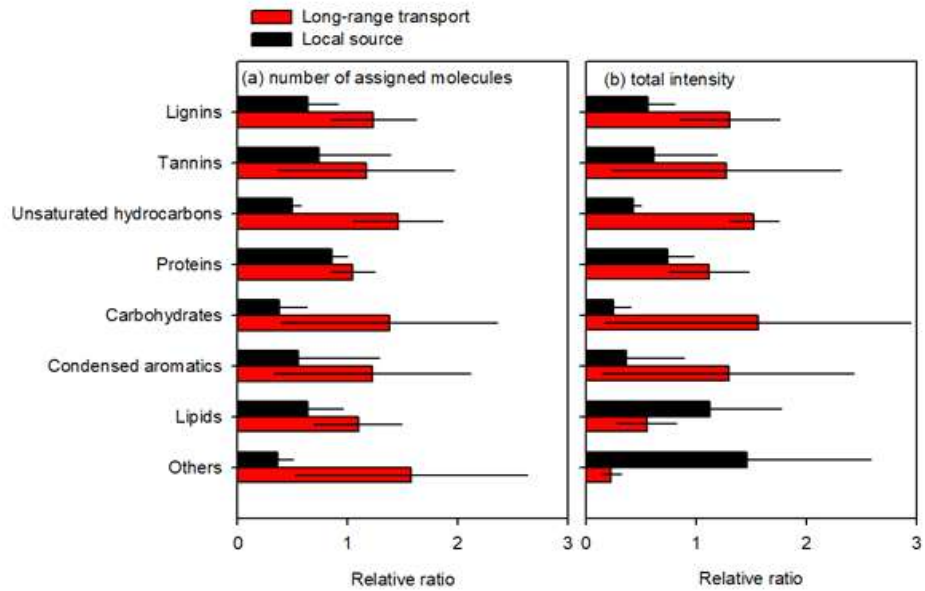
### 3 절. 극지방 대기 미세먼지 내 기후냉각물질 분석

- 북극 다산기지에서 2015년 4월(Arctic haze 기간)과 5월(Phytoplankton bloom 기간)에 포집한 PM2.5 미세먼지 유래 유기물질의 초고분해능 질량 분석데이터로 부터 기간별 화학조성 변화결과를 도출함.

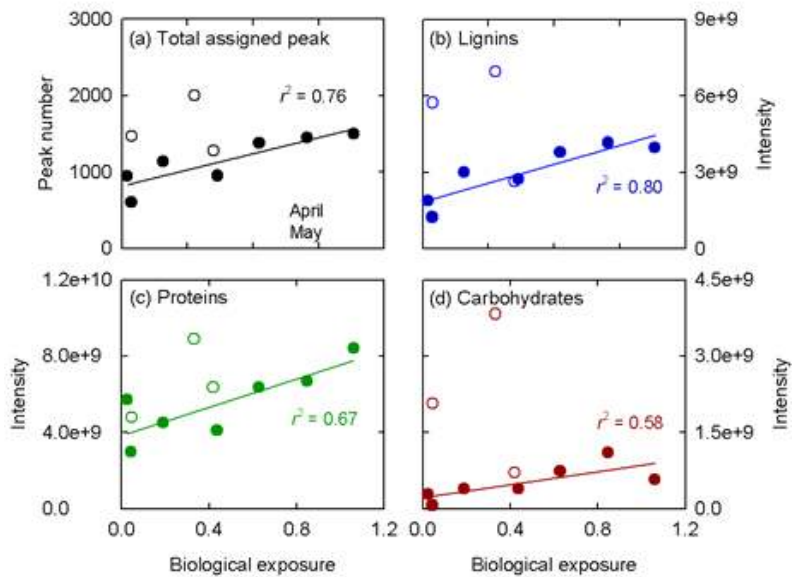


- FTMS 분석데이터 처리를 통해서 북극 대기 미세먼지 내 유기성분 클래스에 따른 분포를 확인하고, 공기역학적 분석에 의해 Local source와 Long-range transport로 구분하여 유기성분 클래스의 변화를 확인함.





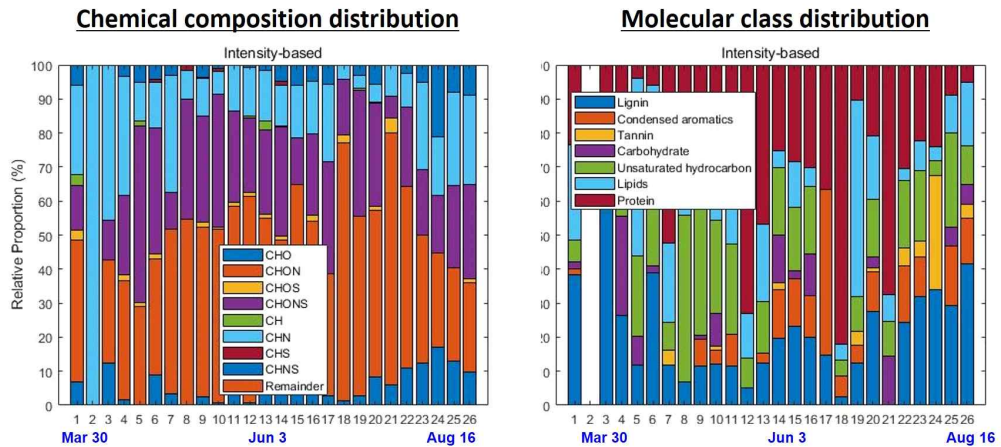
- 또한, 해양유기물과 대기 유기성분의 상관관계를 분석한 결과, Phytoplankton bloom이 일어난 5월에 해양유기물 노출 정도에 따라 대기 미세입자 내 특정 유기성분들이 양의 상관성을 보이는 것을 확인함.



- 이러한 결과는, 해양유기물이 대기 미세입자에 포함된 유기성분에 직접적인 영향을 주고 있음을 대기 미세입자 분석을 통해 확인한 결과로, 2018년 6월 미국 질량분석학회에서 발표를 하였으며, 지구과학분야 유수논문인 Global Biogeochemical Cycles 저널에 발표하였음 [7].

- 북극지방 대기입자 형성과 연관된 기후변화물질 분석
  - 2017년도 북극 다산기지에서 포집한 미세대기입자 유기물 분석결과로부터 기후변화관련 요오드-결합 유기물질을 검출하였음.

### Investigation of Arctic aerosol-derived organo-iodines (Negative ion mode)



- 향후 요오드-결합 유기물질의 확인을 위해, 주요 시료에서 요오드-결합 유기물질 후보의 isotopic fine structure 분석을 수행하고, 기후변화와 관련된 요오드-결합 유기물질의 역할을 밝히는 후속연구를 진행할 계획임.



## 제 4 장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도

목표	연구개발목표 달성도 및 기여도
극지 대기 미세입자 초고분해능 질량분석법 구축	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 북극 다산기지에서 포집한 PM2.5 미세입자 시료에서의 유기물 메탄올 추출 및 정제법 확립</li> <li>• 15T FT-ICR 질량분석기를 이용한 미세먼지 메탄올 추출물 시료의 초고분해능 질량프로파일링 분석법을 이용한 분석 및 데이터처리 완료</li> </ul>
극지 대기 미세입자 화학조성 분석 및 미세입자 생성물질 규명	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 1차 분석에 비해 보다 긴 샘플링 기간(3-9월)과 폭넓은 분석방법 (양이온+음이온 모드)을 이용해서 극지방 대기변화 기간에 따른 미세입자 유기물 화학조성 변화 결과 도출</li> <li>• 극지방 미세대기입자 유기물 분석결과로부터 기후변화물질 (요오드-유기물질) 분석</li> </ul>

## 제 5 장 연구개발결과의 활용계획

### 가. 학술적 파급효과

- 극지 대기 미세먼지 유기성분 정밀분석기술 개발을 통한 세계 최고 수준 기술력 확보
- 독창적 기후변화 연구 수행을 뒷받침 할 수 있는 선도적 분석 기술력 확보
- 기후변화물질 분석 기술력 확보를 통해 온난화에 의한 극지환경의 변화, 그리고 그로인한 기후변화 피드백 작용을 보다 정확히 이해하고 판단·예측할 수 있는 과학적 데이터 제공

### 나. 경제적 파급효과

- 극지 대기 유래 기후변화물질 분석에 필요한 원천기술 개발 및 지적재산권 확보
- 기후변화의 새로운 국면(phase)를 보여주는 2000's regime shifts 연구를 선도하는 연구 기반 확보

## 제 6 장 참고문헌

- [1] Strauss, J., et al., The deep permafrost carbon pool of the Yedoma region in Siberia and Alaska. *Geophys Res Lett*, 2013. **40**(23): p. 6165–6170.
- [2] Lopes, N.P., et al., Fragmentation studies on monensin A by sequential electrospray mass spectrometry. *Analyst*, 2002. **127**(4): p. 503–6.
- [3] Chen, M., et al., Structural and compositional changes of dissolved organic matter upon solid-phase extraction tracked by multiple analytical tools. *Anal Bioanal Chem*, 2016. **408**(23): p. 6249–58.
- [4] Chen, M., et al., Effects of dissolved organic matter (DOM) sources and nature of solid extraction sorbent on recoverable DOM composition: Implication into potential lability of different compound groups. *Anal Bioanal Chem*, 2016. **408**(17): p. 4809–19.
- [5] Islam, A., et al., The comparison of naturally weathered oil and artificially photo-degraded oil at the molecular level by a combination of SARA fractionation and FT-ICR MS. *J Hazard Mater*, 2013. **263 Pt 2**: p. 404–11.
- [6] Cho, Y., et al., Application of phase correction to improve the interpretation of crude oil spectra obtained using 7 T Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *J Am Soc Mass Spectrom*, 2014. **25**(1): p. 154–7.
- [7] Choi, J.H., et al. Influence of biogenic organics on the chemical composition of Arctic aerosols. *Glob. Biogeochem. Cycles*, 2019. **33**: p. 1238–50.

## 뒷 면

### 주 의

1. 이 보고서는 극지연구소 위탁과제 연구결과보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 극지연구소에서 위탁연구과제로 수행한 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 안됩니다.