

환경대기 중 Trimethylamine (TMA)의 측정: Tedlar bag 방식의 채취와 SPME 분석법의 특성 연구

김기현* · 현성혁 · 임문순

세종대학교 지구환경과학과
(2005. 12. 26. 접수, 2006. 1. 16. 승인)

Measurements of Trimethylamine (TMA) in air by Tedlar bag sampling and SPME analysis

K.-H. Kim[★], S.H. Hyum and M.S. Im

Dept. of Earth & Environmental Sciences, Sejong University

(Received December 26, 2005, Accepted January 16, 2006)

요 약 : Trimethylamine(이하 TMA)은 물질특성상 시료의 채취 및 분석과 관련하여, 여러 가지 어려운 문제점들을 가지고 있다. 일반적으로 TMA의 채취방법으로 황산용액 흡수법이나 황산여과지 방법을 추천하고 있다. 이들 방법은 아직까지 운용상 어려움과 분석시 숙련도를 요구한다. 본문에서는 보조적인 방법으로 Tedlar bag에 기초한 채취 및 SPME 를 이용한 분석기법의 특성에 대해 평가하고자 하였다. Tedlar bag은 시료의 채취 및 보관과 관련한 불안정성, 분석시 재현성 등에 대해 일부 문제점들이 지적받고 있다. 따라서 본 연구에서는 이런 문제점들을 여러 가지 기준으로 평가하고자 하였다. 이를 위해 다음과 같이 3가지 관점에서 비교실험을 수행하였다: (1) Tedlar bag에 TMA 시료를 보존할 때의 경시 변화, (2) Tedlar bag의 표면에 의한 TMA의 흡착 손실 정도, (3) SPME를 이용한 반복 분석시 파이버에 의한 시료의 흡착손실 등을 조사하였다. 최대 20일까지를 기준으로 경시 변화의 경향성을 조사한 결과, 48시간 까지 저농도에서 40~50% 정도로 시료의 감소가 일어났다. 그리고 두 가지 농도대에서 Tedlar bag 내부의 표면흡착에 의한 손실 여부를 평가한 결과, 저농도에서 약 20%, 고농도에서는 5% 이내의 손실을 확인하였다. 또한 동일한 Tedlar bag의 시료를 SPME로 반복분석한 결과, SPME fiber를 반복사용할 때 마다 백내부의 시료가 매회 2-3% 수준 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

Abstract : Trimethylamine (TMA) is one of the difficult odorous compounds for the collection and analysis. Although sulfuric acid absorption and/or sulfuric acid impregnated filter method are commonly recommended for its sampling, these methods also suffer from difficulties involved in sample treatment and operational procedures. Hence, as an ancillary approach to measure TMA, we investigated the combination of bag sampling and SPME analysis for TMA measurements. For the purpose of our study, we investigated the following three subjects: 1) temporal variability of standard storage, 2) bag loss effect of TMS, and 3) TMA loss due to repetitive analysis of an identical bag sample. According to our storage test up to 7 or 20 days, TMA loss were found

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)2-499-9151 Fax : +82-(0)2-499-2354

E-mail: khkim@sejong.ac.kr

to occur up to 40 to 50% within relatively short period of up to 48 hrs depending on its concentration ranges. When the tests were made for bag loss by transferring TMA standards across different size bags, we were able to find that the extent of bag loss are not significant with 5 to 20% loss rate. Finally, the TMA sorptive loss via its exposure to SPME fiber was generally estimated to run from 2 to 3%.

Key words : Trimethylamine, TMA, Tedlar bag, Analysis, malodor, GC/FID, SPME

1. 서 론

Trimethylamine(이하 TMA)은 기기계측을 요하는 12 가지 지정악취물질의 하나에 포함되는 주요 악취성 화합물이다. TMA는 공업화학의 재료, 염기 시약, 냉각제, 이온 교환 수지 등으로 다양하게 사용하고 있다. 자연적인 조건에서는 동/식물의 사체, 특히 어류가 부패할 때 많이 발생한다.¹ 어류가 부패할 때 TMA의 발생기작은 박테리아와 효소가 자연적으로 어류에 생성된 Trimethylamine oxide가 분해함으로서 생성된다.^{2,3} TMA의 화학적 특성으로는 악취를 발산하는 것 외에도 금속의 부식, 인체에 대한 자극성을 지닌 것으로 알려져 있다. TMA는 보통 상온에서 무색의 기체상태로 존재하며, 물에 잘 녹는 특성이 있다. 악취로서 최소감지 농도가 0.21 ppb 수준으로 매우 낮지만,^{4,5} 아직까지 현장 적용에 충분히 객관성을 보장할 수 있는 분석기법이 확립되지 않은 화학물질로 간주할 수 있다.

공정시험법의 경우, TMA의 분석을 위해 임편지를 이용한 황산용액 흡수법과 산성여과지를 이용한 시료 채취법을 제시하고 있다. 이 두 가지 채취방법은 시료를 장기간 안정적으로 보관할 수 있다는 장점을 지니고 있다. 그렇지만, 시료채취전 흡수액을 준비해야 하는 작업과 여러 가지 보조적인 장치를 필요로 한다. 또한, 이동시 장비의 부피/무게에 따른 제약도 존재한다. 또한 분석할 때에도 운용자의 숙련도를 요구한다.⁶ 공정시험법에 소개하지 않은 방법으로 인산(Phosphoric Acid)을 코팅한 흡착제와 흡착튜브를 이용하는 방법도 존재한다.⁷ 그러나, 이 방법은 수십 ppb의 신뢰검출 한계로 인해, 실제 측정에 적용하기에는 아직까지 무리가 따른다. 2005년 2월 악취방지법이 시행된 이후, 악취 분석에 대한 수요가 많아지고, 더불어 정확한 분석 자료를 확보하는데 대한 객관적인 분석방식의 필요성이 제기되고 있다. 따라서, 본 실험에서는(황산용액 흡수법이나 산성여과지 채취법 대신) 수월하고 빠르게 현장적용이 가능한 Tedlar bag 채취법과 SPME 분석기법에 기반을 둔 TMA 측정방

법을 연구하였다. Tedlar bag을 사용할 경우, 황화합물과 같은 악취물질의 분석이 보관성, 흡착성 등의 문제점이 있다는 것이 보고된 바 있다. 이러한 문제는 분석대상 성분들이 Tedlar bag 표면을 통과하면서 손실이 일어나는 현상(permeating)과 같은 요인에 따른 문제로 추정하고 있다. 그렇지만, 이런 문제점이 규칙적이고 일정하다는 점에 착안하여, Tedlar bag의 활용 가능성을 세밀하게 제시한 연구사례도 발견할 수 있다.^{8,9} 이런 선행연구들의 결과를 감안하여 본문에서는 TMA 시료를 Tedlar bag 방식으로 채취하고 분석하는데 따른 기본적인 오차 요인들을 분석 및 평가하고자 하였다.

2. 연구 방법

본 연구에서는 TMA를 안정적으로 검출할 수 있는 GC/FID(Donam Instrument, Model DS 6200) 시스템과 최근 저농도용 시료의 분석기법으로서 각광을 받고 있는 SPME(SPME Fiber 65 um, PDMS/DVB, Supelco)방식을 결합하여 분석을 시도하였다. Tedlar bag은 polypropylene fitting과 Tedlar film재질의 10, 5, 3, 1 L 용량의 제품을 사용하였다(Tedlar Sample Tedlar bag, SKC). 시료 주입은 GC/FID에 장착한 인젝터(온도: 210°C에서 3 분 탈착)를 이용하였다. 스플릿은 1:6의 비율을 유지하였다. 운반기체의 유량(Column Flow)은 2 ml/min로 설정하였으며, Column은 50 m, 0.32 mm(CP-WAX 52CB, Chrompack)로 시료를 분리했다. 오븐 내부의 온도 조건은 TMA가 검출되는 시간까지 80°C 등온조건을 유지하였다. 이후 Column에 잔존하는 이물질들을 신속하게 제거하기 위해, 190°C까지 상승시켰다. 시료분석을 위해 Tedlar bag내부에 SPME는 10분 수준으로 노출시켜주었다.

본 분석기법의 반복재현성 (precision)과 검출한계 (detection limit: DL)은 Table 1에 제시한 바와 같다. 여러 농도대의 표준시료를 이용하여, 재현성을 상대표준오차(relative standard error: RSE)로 표시하면, 약 1~5% 수준인 것을 알 수 있다. 또한 1 L 백을 기준으

Table 1. Basic analytical parameters for a bag-based TMA analysis

(A) Test of reproducibility at three concentration points

TMA Conc'n (ng/L)	Replicate No.			Mean	RSE (%)
	1	2	3		
Low	55.7	56.6	47.3	53.2	5.54
Middle	288	276	265	276	2.37
High	468	457	480	468	1.45

(B) Evaluation of DL (Detection Limit) values for the TMA analysis

Order	Peak area	TMA	
		Amount (ng) ¹⁾	Conc'n (ppb)
1	5589	3.44	1.40
2	6149	3.79	1.54
3	8851	5.45	2.22
4	5490	3.38	1.38
5	8882	5.47	2.23
6	7789	4.80	1.95
7	7825	4.82	1.96
Mean		4.45	1.81
SD		0.90	0.37
DL		2.7	1.1

¹⁾Absolute mass content of TMA (in ng) was computed based on the analysis results made by a 1 L Tedlar bag. A calibration slope value of 1624 was used for this computation. DL values were obtained by multiplying a factor of 3 on the SD value.

로 절대양 3 ng 또는 부피분율로 1 ppb 수준에 달하는 검출한계를 유지하였다. 동일한 농도의 시료를 다른 크기의 백에 담아도, SPME 파이버가 흡착하는 시료의 양은 백의 크기에 일정 수준 비례하는 양상을 보이게 된다. 따라서 단위부피를 감안해 줄 경우, 실질적인 검출한계는 백의 부피에 상관없이 일정한 수준을 유지한다. 결과적으로 SPME 방식의 적용 특성상, 백 시료에 대한 검출한계는 백의 부피에 크게 좌우되지 않는다.

3. 결과 및 토론

본 연구에서는 TMA를 쉽고 빠르게 채취 및 분석을 할 수 있는 Tedlar bag 채취 및 SPME 분석방법의 안정도를 평가하기 위해, 여러 가지 기준으로 비교 연구를 시도하였다. 이러한 연구를 편의상 다음과 같이 3단계의 실험으로 구분하였다: (1) 실험 1-보관 시간대 별로 농도변화의 추이분석, (2) 실험 2-Tedlar bag 자

Table 2. Results of TMA standard stability test at three different concentration ranges

(A) Raw data sets of Exp 1A

Order	Elapsed time hour	TMA Concentration (ppb)		
		Low	Middle	High
1	0	26.8	131	203
2	6	19.7	84.2	184
3	12	19.0	80.5	151
4	24	17.3	64.3	124
5	168	3.68	48.4	124

(B) Raw data sets of Exp 1B

Order	Elapsed time hour	TMA Concentration (ppb)		
		Low	Middle	High
1	0	17.5	101	196
2	48	10.8	92.3	165
3	192	8.95	73.6	147
4	480	6.92	22.4	68.7

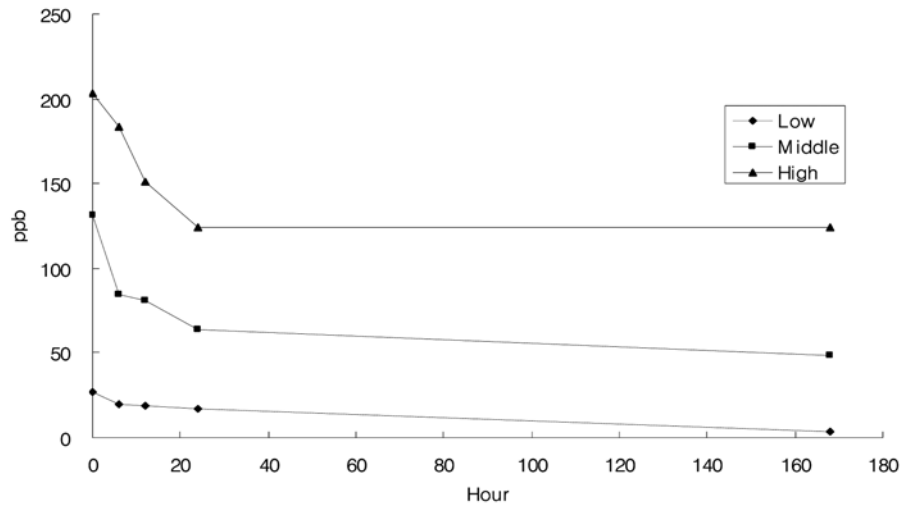
체의 표면접촉 등에 의한 시료의 손실비교, (3) 실험 3-SPME의 반복분석에 따른 백 내부 TMA 시료의 농도변화 경향분석 등을 주제로 설정하고 평가하고자 하였다.

3.1. Tedlar bag의 경시변화에 대한 분석

본 연구에서는 Tedlar bag에 TMA 시료를 보관 할 때, 백내 체류시간대에 따른 TMA의 경시변화를 위한 분석은 2차례에 걸쳐 시도하였다. 설정 시간대는 Table 2에 제시한 바와 같이, 1차 실험은 짧은 기간(1주간 진행)으로, 6, 12, 24, 168 시간을 포함하는 총 4 가지 시간대에서 농도변화를 분석하였다. 2차 실험은 좀 더 긴 간격(20일간 진행)으로 48, 192, 480 시간 까지 확장된 간격으로 분석을 하였다.

실험 1에 해당하는 경시변화에 대한 분석결과와 원 자료에 대한 통계량은 Table 2에 제시하였다. 그리고 관련 결과를 시간의 함수로 Fig. 1, 2에 제시하였다. 두가지 실험의 기간 차이를 감안하여, 각각 실험 1A와 실험 1B로 구분해 주었다. 실험 1A의 경우, 상대적으로 짧은 주기로 TMA가 감소하는 경향을 비교하였다. 반면 실험 1B에서는 상대적으로 긴 주기에서의 변화경향을 비교하였다. 비교적 짧은 주기에서 경향성을 평가한 실험 1A에 의하면, 시료의 손실이 비교적 빠르게 일어나는 것을 알 수 있다. 6시간의 경과 시점에서 고농도 시료의 경우 10% 정도의 시료가 손실되고, 저농도 시료에서 26% 정도의 손실이 나타난다. 실험이 종료된 168시간의 시점에서는 고농도 시료가

(A) Absolute changes in TMA concentrations: Exp 1A (up to 7 days)



(B) Normalized results of Exp 1A

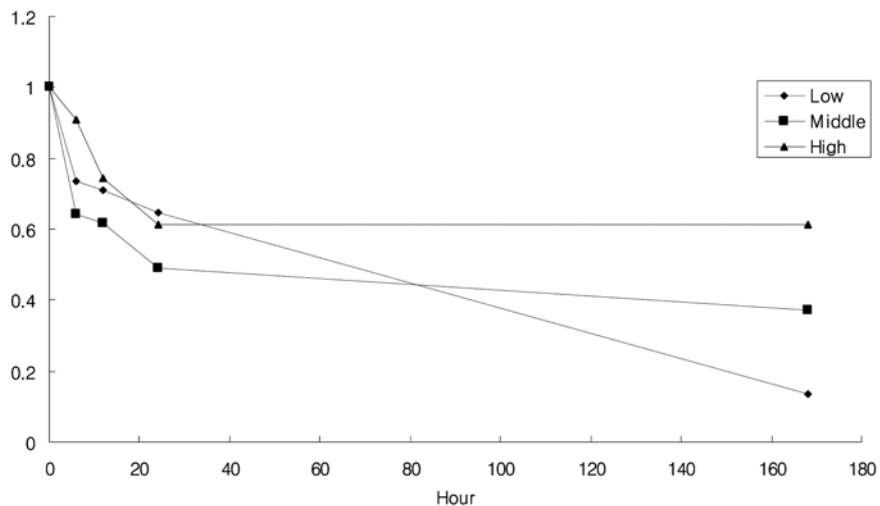


Fig. 1. Results of TMA stability test (Exp 1A) using its standards with three different concentration ranges of low, middle, and high levels.

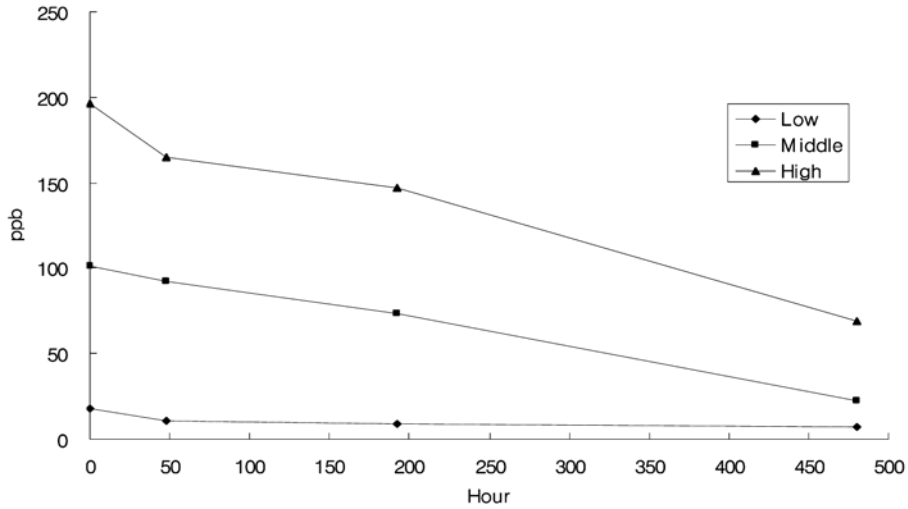
38%, 저농도 시료가 86% 정도 손실한 것으로 나타났다. 이러한 결과에 의하면, 시료의 손실이 비교적 규칙적으로 일어나는 현상이란 것을 알 수 있다. 특히 초기 농도도 이러한 경향의 차이에 어느 정도 영향을 미친다는 것을 알 수 있다. 실험의 종료 시점을 연장한 1B에서도 이러한 상대적 경향이 비교적 유사하게 나타난다. 실험 1A의 종료시점에 유사한 실험 1B의 비교구간인 192시간 시점에 시료의 손실이 훨씬 경미하게 나타난다. 또한 최종적으로 실험 1B가 종료한

480시간에서의 결과를 보면 농도의 차이에 상관없이 시료의 손실율이 유사하게 나타나는 특징을 볼 수 있다.

3.2. Tedlar bag의 TMA 흡착 손실 조사

TMA 작업용 표준 시료를 10 L Tedlar bag에 각각 저농도(20 ppb), 고농도(200 ppb)로 제조 하였다. 그리고 Tedlar bag에 의한 흡착손실을 다음과 같이 두 개의 농도대에서 각각 비교하는 방식으로 접근하였다.

(A) Absolute changes in TMA concentrations: Exp 1B (up to 20 days)



(B) Normalized results of Exp 1B

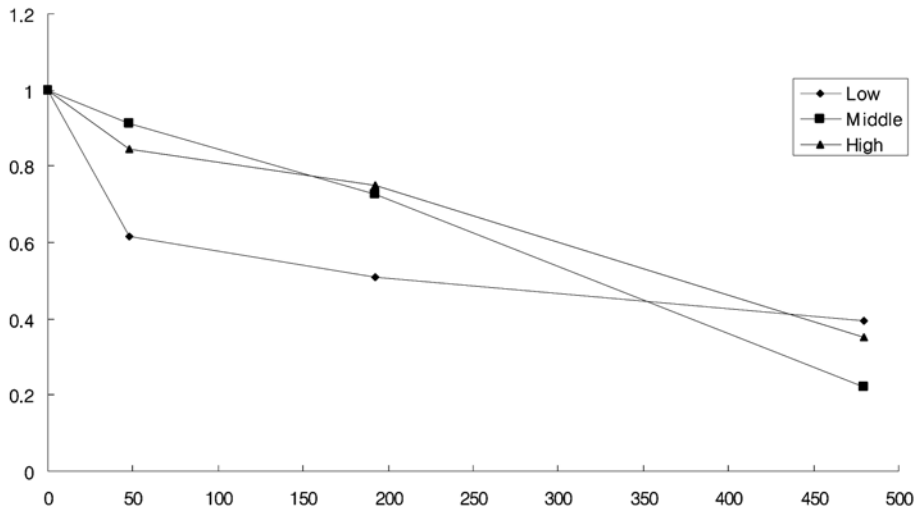


Fig. 2. Results of TMA stability test (Exp 1B) using its standards with three different concentration ranges of low, middle, and high levels.

편의상 이러한 연구를 실험 2라고 명명하였다. 실험 2는 두 개의 농도대에서 제조한 작업용 표준시료를 10, 5, 3, 1 L의 Tedlar bag에 크기 순서로 옮겨 주는 작업을 통해 시도하였다. 즉, 최초 10리터 백의 시료는 5리터 백에 절반을 옮겨 주었다. 그리고 10분간 농도 평형을 기다렸으며, 이를 다시 3 L Tedlar bag으로 절반 수준을 옮겨 주었다. 다시 농도 평형을 위해 10 분간 둔 다음, 이 3 L Tedlar bag의 TMA 작업용 표준시료를 다시 1 L Tedlar bag으로 옮겨 주었다. 이렇게 준비

한 총 4개의 Tedlar bag의 농도를 분석하는 방식으로 흡착 손실의 발생 유무 및 그 정도를 비교하였다.

실험 2는 Tedlar bag들 간에 표준시료를 옮겨주는 방식으로 동일한 농도의 시료를 여러 개 준비하였다. 그리고 이들 시료의 분석을 통해, 백의 내부 표면에 의해 TMA 시료가 손실되는 경향을 비교분석하고자 하였다. 최초에 10 L Tedlar bag에 준비한 표준시료를 5, 3, 1 L로 각각 옮긴 후에 분석한 결과를 Table 3에 제시하였다. 일단 SPME가 각각의 Tedlar bag에서 흡

Table 3. Test of bag loss patterns of TMA standard after transferring standards across 10, 5, 3, and 1 L size Tedlar bags

Tedlar bag Volume (L)	Peak Area	Low	Normalized value	Peak Area	High	Normalized value
		ppb			ppb	
10	70338	21.5	1.00	729723	223	1.00
5	69974	21.4	0.99	720798	220	0.99
3	67544	20.6	0.96	702082	214	0.96
1	63044	19.3	0.90	605907	185	0.83

Table 4. The pattern of repetitive analysis of TMA samples contained in an Identical Tedlar bag. Repetitive analyses were made at five different concentrations of 10, 25, 100, 250, and 2,500 ppb

Order	TMA concentration (ppb)				
	I. Theoretical concentration estimated from standard preparation step				
	2500	250	100	25	10
II. Observed TMA concentration					
1	2477	244	114	28.1	20.0
2	2561	240	106	27.6	14.6
3	2473	223	103	23.8	16.5
4	2139	216	100	27.3	14.1
5	2158	210	92.9	25.9	15.9
6	2085	199	89.4	23.2	13.8
7	2104	208	83.2	20.5	14.0
8	1988	198	81.0	20.0	12.5
9	1979	186	71.5	23.1	13.4
10	1935	184	71.1	20.2	12.7

(B) Normalized results using the observed TMA values in Table 2 (A)					
Order	2500	250	100	25	10
1	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
2	1.034	0.987	0.929	1.207	0.730
3	0.998	0.916	0.901	1.030	0.828
4	0.863	0.887	0.871	1.021	0.704
5	0.871	0.862	0.813	0.946	0.795
6	0.842	0.818	0.782	0.876	0.690
7	0.849	0.852	0.728	0.831	0.703
8	0.802	0.811	0.709	0.769	0.626
9	0.799	0.764	0.625	0.804	0.671
10	0.781	0.756	0.622	0.719	0.634

*All TMA values are normalized to the very first measurement data.

수하는 TMA의 분율이 일정하다고 가정하면, 4개의 Tedlar bag에서 발견할 수 있는 농도의 차이는 Tedlar bag에 의한 손실로 볼 수 있다. Table 4를 통해 제시한 실험 2의 결과는 10 L에서 1 L의 Tedlar bag까지

3단계에 걸쳐 시료가 전송되면서, 시료가 손실하는 현상의 경향성을 설명 할 수 있다. 이러한 실험에서도 농도 차이에 의한 영향을 보기 위해, 동일한 유형의 실험을 각각 20과 200 ppb 대의 시료를 이용하여 분석하였다. 그 결과, 저농도대의 시료를 이용하여 분석한 결과를 보면 최초 옮긴 5 L Tedlar bag에서는 1%, 3 L Tedlar bag에서는 4%의 손실율을 보였다. 그리고 마지막으로 1 L Tedlar bag에서는 약 17% 수준의 손실이 나타났다. 따라서 Tedlar bag과 bag 사이에 흡착반응을 통해 TMA 시료가 손실되는 부분은 상대적으로 크지 않다는 것을 알 수 있다. 또한 작업용 표준시료를 분석한 결과도 20 ppb 대의 시료에 대한 분석결과와 유사하게 손실율을 보여주었다.

3.3. SPME 방식의 반복분석에 의한 Tedlar bag 내부의 TMA 시료흡착 손실율에 대한 조사

SPME를 이용하여 TMA 시료를 분석하고자 할 경우, fiber는 Tedlar bag내부에 존재하는 TMA의 일정량을 흡착제거하는 역할을 한다. 많은 선행연구들이 TMA와 관련된 이러한 분석특성을 조사하였다.^{10,11} 따라서 동일한 시료를 반복분석할 경우, Tedlar bag 내부의 TMA 농도는 일정 수준 지속적으로 감소하지 않을 수 없다. 따라서, SPME에 의한 TMA의 다량 흡착을 감안한다면, Tedlar bag을 반복분석할 경우, 실질적인 농도의 저감을 예측할 수 있다. 본 실험에서는 TMA 표준시료를 채운 하나의 Tedlar bag을 SPME 방식으로 수차례 반복분석 하는 조건에서 Tedlar bag 내부의 TMA 농도 변화를 비교해 보았다. 이러한 비교 실험에서 초기농도의 고저에 따른 차이를 예상 할 수 있다. 따라서, 이러한 조건을 검증하기 위해 10, 25, 100, 250, 2500 ppb의 5가지 농도로 작업용 표준 시료를 만들고, 각 농도의 시료가 담겨있는 Tedlar bag를 빠르게 (15분 이내) 연속적으로 10회 분석을 실시하였다.

SPME방식을 TMA 표준시료를 함유한 하나의 Tedlar bag에 수 차례 반복분석 하는 실험을 시도할 경우, 일정수준 시료의 손실을 예측할 수 있다. 실험

3은 이와 같은 반복분석을 통해 SPME Fiber에 흡착 손실되는 TMA의 양을 비교분석 하였다. 총 5개의 농도대(0.01에서 2.5 ppm까지)로 준비한 표준시료 각각에 대해 10회에 걸쳐 반복분석한 결과를 제시하였다 (Table 4). 1회 분석대비 10회째 분석에서 고농도인 2.5 ppm TMA 작업용 표준시료는 2.477 ppb에서 1.935 ppb로 감소하여 총 21.9%의 감소율을 보였다. 저농도인 0.01 ppm은 10차례 분석 후, 27% 감소하는 경향을 보였다. 이와 같은 결과를 보면, 매회 분석시 평균 2~3% 수준의 경감이 일어나며, 전반적으로 저농도로 갈수록 농도의 감소폭이 커질 것으로 예측할 수 있다.

4. 결 론

본 연구는 황산용액흡수법에 비해 쉽고 빠르게 분석할 수 있는 Tedlar bag TMA 시료 채취법의 분석오차를 평가하고, 보조적인 수단으로서 활용 가능한지를 평가하였다. TMA는 Tedlar bag으로 채취/보관, 분석할 경우 여러모로 오차의 발생 소지가 존재할 수 있다는 것을 정량적으로 확인할 수 있었다. 그러나, 본 실험에서는 TMA 검량선의 r^2 값을 0.95 이상 확보할 수 있었으며, method detection limit (MDL)를 1 ppb 수준으로 검출이 가능하다는 것을 확인하였다. 악취방지법의 엄격한 규제는 5~20 ppb, 기타 지역은 5 ppb이기 때문에, Tedlar bag를 이용한 현장 시료 채취 방법을 적용하여 분석하는 것이 가능하다. 그러나, Tedlar bag 방식을 적용할 경우 정량적인 오차의 발생을 감안해 주어야 할 것이다.

Tedlar bag에 TMA 시료를 보관하여 시간경시에 따른 농도변화 실험에서는 24시간 후에 40~50%, 7일, 8일 후에는 적게는 38.6%, 많게는 86.3%의 농도가 감소하였다. Tedlar bag간 시료를 이동시켜서 Tedlar bag의 표면 흡착손실을 확인한 결과 Tedlar bag 표면의 흡착손실이 일정한 수준 발생하는 것으로 나타났다. SPME 방식의 반복분석을 통한 TMA 시료 손실 비교 실험에서 SPME로 1회 분석시 약 2~3%의 손실이 발생하는 것으로 나타났다. Tedlar bag은 빠르게 시료를 채취할 수 있고, 보관 및 이동의 용이성, 분석과 각종 실험 용기로 사용하기에 좋은 재료라고 볼 수 있다. 그러나, 본 연구에서 3가지 기준으로 시도한 실험

의 결고를 통해서 확인한 문제점 외에도 수분이나, 온도의 급작스런 변화 등 다양한 변수들의 영향을 감안해 주어야 할 필요가 있다. 이러한 요인들과 연계된 오차의 특성을 파악할 수 있다면, 신뢰도가 높은 자료를 확보하는데 일조할 것이다.

감사의 글

본 연구과정에서 자문과 도움을 아끼지 않은 최여진 연구원에게 감사드립니다. 본 연구의 일부를 지원해 주신 한국학술진흥재단 (KRF2005-201-C00045)에 감사드립니다.

참고문헌

1. Y.-C. Chien, S.-N. Uang, C-T Kuo, T-S Shih and J F Jen, *Analytica Chimica Acta*, **419**, 73 (2000).
2. M. T. Veciana-Nogues, M. S. Albalá-Hurtado, M. Izquierdo-Pulido and M. C. Vidal-Carou, *Food Chemistry*, **57**(4), 569-573 (1996).
3. A. E. Goulas, and M. G. Kontominas, *Food Chemistry* **93**(3), 511-520 (2005).
4. Y. Nagata and N. Takeuchi, *Bulletin of Japan Environmental Sanitation Center*, **7**, 75-86 (1980).
5. Y. Nagata and N. Takeuchi, *Bulletin of Japan Environmental Sanitation Center*, **17**, 77-89 (1990).
6. 박종호, 생활폐기물 매립장의 악취 분석 및 배출 특성 연구, 동신대학교 석사학위 논문 (2003).
7. OSHA Sampling & analytical methods, U.S. Department of Labor, Occupational Safety & Health Administration, Partially Validated Method #2060 (<http://www.osha.gov/dts/sltc/methods/partial/pv2060/2060.html>) (1993).
8. K.-H. Kim, *Environ. Sci. & Technol.*, **39**(17), 6765-6769 (2005).
9. K.-H. Kim, Y.-J. Choi, E.-C. Jeon and Y. Sunwoo, *Atmospheric Environment*, **39**(6), 1103-1112 (2005).
10. A. Bene, A. Hayman, E. Reynard, J.L. Luisier and J.C. Villettaz, *Sensors and Actuators B*, **72**, 204-207 (2001).
11. M. Visan and W.J. Parker, *Water Research* **38**, 3800-3808 (2004).