

SPME에 기초한 VOC 및 주요 악취물질들의 상대적 검량특성에 대한 연구

A Study of Relative Performance of SPME Method for the Analysis of VOC and Some Major Odorous Compounds

임문순 · 송희남¹⁾ · 김기현* · 사재환
세종대학교 지구환경과학과, ¹⁾(주)에이스엔
(2006년 8월 6일 접수, 2007년 1월 3일 채택)

Moon-Soon Im, Hee-Nam Song¹⁾, Ki-Hyun Kim* and Jae-Hwan Sa
Department of Earth & Environmental Sciences, Sejong University,
¹⁾ACEN Co., Ltd

(Received 6 August 2006, accepted 3 January 2007)

Abstract

In this study, the performance characteristics of solid phase microextraction (SPME) were investigated for three major odorous groups that consist of 10 individual compounds ([1] volatile organic compounds (VOC): benzene, toluene, p-xylene and styrene, [2] reduced sulfur compounds (RSC): hydrogen sulfide, methyl mercaptan, dimethylsulfide (DMS), dimethyldisulfide (DMDS), and carbon disulfide, and [3] amine: trimethylamine (TMA)). For the purpose of a comparative analysis, two types of SPME fiber ([1] polidimethylsiloxane/divinylbenzene (P/D) and [2] CarboxenTM/polidimethylsiloxane (C/P)) were tested against each other for a series of standards prepared at different concentration levels (100, 200, and 500 ppb).

To compare the analytical performance of each fiber, all standards were analyzed for the acquisition of calibration data sets for each compound. The results of P/D fiber generally showed that its calibration slope increased as a function of molecular weight across different VOCs; however, those of C/P fiber showed a fairly reversed trend. Besides, we confirmed that the application of SPME is limited to many sulfur compounds; only two compounds (DMS and DMDS) are sensitive enough to draw calibration results out of SPME. The calibration data for RSC show generally enhanced slope values for C/P relative to P/D fiber. However, in the case of TMA, we were not able to find a notable difference in their performance.

Key words : VOC, RSC, TMA, Malodor, SPME

1. 서 론

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)2-499-9151, E-mail : khkim@sejong.ac.kr

많은 연구자들이 환경시료의 분석 및 여러 가지
계측분야에서 SPME에 기초한 분석기술을 다양하게

응용하고 있다(Pan *et al.*, 1997). SPME 기법을 적용할 경우, 전처리를 위한 분석장비를 추가적으로 이용할 필요가 없다. 그 대신 액상 또는 기체상의 시료에서 휘발성 또는 반휘발성 성분들을 간편하게 fiber만으로 농축단계를 유도하는 것이 가능하다. 이러한 분석기법의 특성으로 인해, 대단히 다양한 분야에서 SPME 방식의 응용이 이루어지고 있다. SPME 기법의 응용범위는 휘발성 유기화합물질(volatile organic compounds: VOC), 환원황 화합물(reduced sulfur compounds: RSC), 트리메틸아민(trimethylamine: TMA) 등과 같이 다양한 냄새 유발인자들에 포괄적으로 적용하는 것이 가능하다(Visan and Parker, 2004; Llompарт *et al.*, 1999). 그러나 아직까지 SPME 방식을 악취분석에 적용하는데 따른 여러 가지 분석기술적 특성을 동일한 기준에서 평가한 사례는 드문 실정이다.

본 연구에서는 악취성분을 위시한 환경대기 시료의 분석에서 SPME 방식의 응용성을 광범위하게 평가하고자 하였다. 이를 위하여, VOC 및 주요악취성분들에 대한 SPME 방식의 분석특성을 동시에 비교할 수 있는 비교연구를 시도하였다. 이를 위해, 본 연구에서는 총 10가지의 개별 악취성분들(VOC: 4 compounds, RSC: 5 compounds, TMA)을 함유한 작업용 표준시료를 여러 가지 농도대로 준비하였다. 그리고 이들 시료의 검량분석을 통해, 각각의 성분들에 대한 SPME 소재의 상대적 및 절대적 검출특성을 비교평가 하였다. 이러한 분석결과를 토대로 SPME 방식을 적용한 VOC 및 악취성분들의 기본적인 분석특성을 설명하고자 하였다.

2. 연구 방법

2.1 SPME fiber의 상대적 특성

SPME는 fiber를 구성하는 코팅성분이나 코팅의 두께에 따라, 흡착 대상성분의 흡착강도가 다양하게 변화한다. 예를 들어, 제일 처음 개발이 이루어진 비극성 polydimethylsiloxane(이하: PDMS) fiber는 비극성 분석대상물질과 같이 수많은 휘발성방향족 유기화합물들의 추출 및 분석에 사용할 수 있다(Koziel *et al.*, 2004). 일반적으로 휘발성 성분들의 추출을 위해서는 두꺼운 fiber를 필요로 한다. 따라서 이들의

추출평형을 유도하기 위해서는 일정한 시간 이상으로 fiber와 시료 간의 접촉을 필요로 한다(Kataoka *et al.*, 2000). 이에 반해, 반휘발성 성분들은 비교적 얇은 코팅을 갖춘 fiber를 사용하는 것이 적절하다. 실제로, fiber별 분석대상을 비교해보면, 다른 고정상에 비해 분석물질의 흡착과 탈착이 더디게 일어나는 중간극성의 polyacrylate(이하: PA) fiber는 반휘발성 물질의 분석에 주로 사용한다. 비교적 최근에는 분자량이 작은 물질도 추출할 수 있는 Divinylbenzene(이하: DVB)성분을 함유하는 fiber의 사용도 다양하게 이루어지는 추세이다. 따라서 DVB도 PDMS나 Carbowax(이하: CW) 등과 함께, fiber를 구성하는 소재로 많이 사용하고 있다. PDMS/DVB를 조합한 fiber는 극성과 비극성 성분에 모두 감응할 수 있기 때문에, 양극성 휘발성 성분, 아민류(또는 알코올류) 등과 같이 분자량(MW: molecular weight)이 50~300 g/mol인 성분의 추출에 유용하게 사용할 수 있다. 반면, CW/DVB fiber는 분자량이 작은 시료(30~225 g/mol)의 분석에 적합한 것으로 알려져 있다(Krutz *et al.*, 2003). 이와 유사한 추출능력을 가지고 있는 fiber로서 Carboxen/PDMS/DVB(stableflex fiber)는 40~275 g/mol 범위의 시료분석에 사용한다.

본 연구에서는 이질적인 흡착특성을 지닌 두가지 fiber(CarboxenTM/PDMS(이하: C/P)와 PDMS/DVB(이하: P/D))로 여러 가지 악취성분들의 분석특성을 검정하고자 하였다. 이들 fiber에 대한 기본적인 정보(조성 및 제조회사, 규격)는 표 2에 자세하게 제시하였다(표 2). (그러나 각각의 fiber를 구성하고 있는 성분들의 혼합비율 등에 대한 정보는 파악하기 어려운 실정이다. 이러한 구체적인 정보(Fiber 구성 혼합비율 등)는 추가적인 연구를 통해 설명할 수 있기를 기대한다.) 이를 위해, 이들 성분들을 포괄적으로 포함하는 표준시료를 여러가지 농도대로 준비하였다. 그리고 이들 작업용 표준 시료를 두가지 fiber로 각각 분석해 줌으로써, 비교분석용 검량자료를 생산하였다. 그리고 이 결과를 기준으로 fiber의 소재와 분석대상물질들 간의 관계를 다양한 관점에서 비교하고자 하였다.

2.2 표준시료와 분석 시스템

본 연구에서는 총 3개의 악취그룹을 대표하는 10개의 개별 악취성분들([I] VOC: benzene, toluene, p-

xylene, styrene, [2] RSC: hydrogen sulfide, methyl mercaptan, dimethylsulfide (DMS), dimethyldisulfide (DMDS), carbon disulfide, [3] Amine: trimethylamine (TMA))을 포함하는 표준가스를 각각의 그룹별로 구매하여 분석에 활용하였다(표 1). 이들 성분들을 각각의 비교대상 fiber로 동시에 비교분석하기 위해, 10개의 비교대상 성분들을 등농도대 (mole 기준으로)로 함유하는 작업용 표준시료를 제조하였다. 모든 표준시료는 Tedlar bag (1 L)을 이용하여, 3가지 농도대 (100, 200, 500 ppb)로 제조하였다(표 1). (이들의 조

제 공식 등은 표 1을 참조하도록 한다.) 원표준가스는 20 ppm (VOC), 10 ppm (RSC), 0.5% (5,010 ppm TMA)의 수준으로 구매하였다 (Rigas, Korea). 이들 원시료를 가스타이트주사기 (Gastight syringe)로 1단계 희석을 통해, 실험에 필요한 3가지 최종 농도대의 작업용 표준시료로 제조하였다. 각 농도대를 대표하는 작업용 표준시료는 모두 복수로 준비하였다. 그리고 이들 복수 시료에 비교대상인 두가지 fiber를 이용하여, 각 fiber별 검량결과를 도출하였다.

각 fiber별 검량결과를 도출하기 위해, 각각의 fiber

Table 1. Preparation procedures for the working standards for a SPME-based calibration of various odorous compounds. Working standard containing 3 odor groups with a total of 10 compounds (4 VOC, 5 RSC and TMA) were prepared at three concentration values of 100, 200 and 500 ppb range.

Odor group	Compounds name		Primary standard (PS: ppm)	Calibration (point)	Volume of P.S. (mL)	Dilution ratio	Working standard	
	(Full)	(Short)					(ppb)	(ng/L)
VOC ¹	Benzene	B	20.3	1	5	1/200	102	326
				2	10	1/100	203	651
				3	25	1/40	508	1,628
	Toluene	T	20.4	1	5	1/200	102	386
				2	10	1/100	204	772
				3	25	1/40	510	1,929
	p-xylene	X	20.1	1	5	1/200	101	438
				2	10	1/100	201	876
				3	25	1/40	503	2,191
	styrene	S*	19.6	1	5	1/200	98.0	419
				2	10	1/100	196	838
				3	25	1/40	490	2,095
Hydrogen sulfide	H ₂ S*	10.0	1	10	1/100	100	140	
			2	20	1/50	200	280	
			3	50	1/20	500	700	
Methyl mercaptan	CH ₃ SH*	10.5	1	10	1/100	105	207	
			2	20	1/50	210	415	
			3	50	1/20	525	1,037	
RSC ²	Dimethyl sulfide	DMS*	10.1	1	10	1/100	101	258
				2	20	1/50	202	515
				3	50	1/20	505	1,288
	Carbon disulfide	CS ₂	10.8	1	10	1/100	108	338
				2	20	1/50	216	675
				3	50	1/20	540	1,688
Dimethyl disulfide	DMDS*	10.5	1	10	1/100	105	406	
			2	20	1/50	210	812	
			3	50	1/20	525	2,031	
TMA ³	Trimethylamine	TMA*	5,010	1	0.02	1/50,000	100	243
				2	0.04	1/25,000	200	486
				3	0.10	1/10,000	501	1,216

¹⁻³ Primary standards are prepared at equimolar concentration of VOC (20 ppm), RSC (10 ppm) and TMA (5,010 ppm), respectively.

* Target malodor compounds under the regulation of KOMA (Korea Ministry of Environment).

를 Tedlar bag에 주입한 후, 10분씩 분석대상물질의 흡착을 유도하였다. 그리고 이렇게 분석대상성분들을 흡착시킨 fiber를 GC의 injector에서 250°C로 5분간 탈착하는 방법으로 실험을 진행하였다. 이들 분석대상물질 중 TMA는 흡착성이 매우 크기 때문에, 분석과정에서 흡착으로 인한 손실, 크로마토그래피상의 tailing 등에 의한 오차발생의 소지가 크다(허귀석 등, 2004). 또한, TMA, DMS 등은 수분으로 인한 손실발생을 배제하기 어려운 것으로 알려져 있다(Visan and Parker, 2004). 따라서 본 비교연구에서는 우선적으로 TMA 분석의 최적화에 초점을 맞추어 초기 실험조건을 설정하였다. 그리고 이렇게 설정한 분석조건에서 여타 다른 성분들의 분석도 동시에 시도하였다. TMA의 분석을 위한 분석기기의 조건은 이미 본 연구진의 선행 연구를 통해 자세하게 제시한 바 있다. 표 2에는 그 내용을 다시 간략하게 제시하였다(김기현 등, 2006).

본 연구에서는 모든 조사대상 악취성분들의 분석을 위해, Flame Ionization Detector (이하: FID)를 장착한 GC (Donam instrument, Model DS 6200, Korea)를 이용하였다. 운반가스의 유속은 3 mL/min, 검출기의 온도는 230°C로 설정하였다. 칼럼은 CP-WAX 52CB (길이: 50 m, 내경: 0.32 mm, 막두께: 1.2 µm, Chrompack)을 사용하였다. GC의 오븐온도는 80°C의 등온조건을 유지하는 상태에서 분석을 실시하였다(표 2). Injector의 온도는 SPME의 종류별로, C/P는 250°C, P/D는 210°C의 조건에서 SPME fiber에 결합한 성분들의 열탈착을 유도하였다.

2.3 실험 방법

본 연구에서는 앞서 제시한 10가지 악취성분들을 3가지 농도대(100, 200, 500 ppb)로 함유하는 작업용 표준시료들에 대한 검량결과를 도출하였다. 그 검량

결과에 기초한 분석감도의 차이를 비교분석하는 방식으로 연구를 진행하였다. 또한, 동일한 방식으로 준비한 등농도의 복수시료를 조사대상으로 설정한 각각의 SPME로 분석함으로써, SPME의 유형에 따른 분석감도의 차이도 동시에 비교하고자 하였다. 참고로, SPME의 분석특성상, 매 분석시 테플라백 내부 분석대상 시료의 손실이 발생한다. 따라서 모든 시료는 복수로 준비하여, 두가지 비교 대상의 SPME 각각에 대하여 분석을 실시하였다. 복수로 준비한 작업용 표준시료들은 편의상 A, B그룹으로 구분한 상태에서 분석하였다. A그룹의 표준시료는 P/D로 그리고 B그룹은 C/P fiber를 이용하여 분석하였다. 이런 결과를 토대로 성분별 및 fiber별로 다양한 검량결과를 도출하였다. 이와 동시에 각각의 fiber를 이용한 분석자료의 재현성을 평가하기 위하여, 개별 표준시료를 100 ppb의 등농도대로 준비하였다. 그리고 이를 각각의 fiber로 7회씩 반복 분석하였다(표 3). 그 결과를 기초로 각 fiber별 정밀도를 평가하였다. 개별 표준시료의 반복 분석결과를 살펴보면, VOC 성분들은 두 종류의 SPME 모두 약 2% 내외의 정밀도를 보였다. 성분별로 살펴보면, benzene (P/D: 2.6%, C/P: 1.3%), toluene (P/D: 1.7%, C/P: 1.1%), p-xylene (P/D: 1.5%, C/P: 1.0%), styrene (P/D: 1.8%, C/P: 2.1%)로 나타났다. RSC 성분들의 반복 정밀도는 DMS (P/D: 1.6%, C/P: 1.1%), DMSD (P/D: 1.9%, C/P: 3.2%)로 나타났다. TMA의 정밀도는, P/D: 1.4%, C/P: 0.9%로서 두 종류의 SPME 모두 양호한 분석 정밀도를 유지하였다.

SPME를 이용한 분석에서 온도와 수분에 대한 중요성을 감안하여, 본 연구에서는 시료의 보관 및 분석을 위한 실험실 조건을 약 24±1°C로 유지하였다. 또한, 수분에 의한 영향을 최대한 배제하기 위하여, 수분함유량이 약 5 ppm 이하인 초순수 질소(99.999%)

Table 2. An operational condition of GC/FID analysis aided by the SPME method.

A. GC	B. SPME-P/D (Supelco, USA)	C. SPME-C/P (Supelco, USA)
Carrier flow : 3 mL/min	Stationary phase- (Polydimethylsiloxane/divinylbenzene)	Stationary phase- (Carboxen TM /polydimethylsiloxane)
Oven temp. : 80°C isothermal	Film thickness (fiber)- 65 µm coating	Film thickness (fiber)-75 µm coating
Detector temp. : 230°C	Injector temp. : 210°C	Injector temp. : 250°C
Purge flow : 2.5 mL/min	250°C, 30 min conditioning	300°C, 60 min conditioning
Split flow : 6.7 mL/min	Exposure time : 10 min	Exposure time : 10 min

* Column: CP-WAX52CB (Length: 50 m, ID: 0.32 mm, Film thickness: 1.2 µm, Chrompack, USA)

Table 3. Results of reproducibility test for various working standards at a fixed working standard concentration of a 100 ppb.

	Order	Benzene	Toluene	p-Xylene	Styrene	DMS	DMDS	TMA
A. SPME-C/P	1	116	112	112	121	107	105	127
	2	115	109	107	108	103	93	122
	3	116	113	111	114	101	92	125
	4	113	108	105	108	109	114	124
	5	122	118	112	120	106	107	119
	6	112	110	107	108	106	94	124
	7	109	110	106	106	109	98	120
	Mean	115	112	109	112	106	101	123
	SD	4.02	3.17	2.93	6.22	3.05	8.39	2.91
	Precision (%)	1.32	1.07	1.02	2.10	1.09	3.15	0.89
B. SPME-P/D	1	143	134	123	121	158	102	136
	2	126	121	113	111	167	100	137
	3	139	131	121	121	167	103	146
	4	121	124	118	118	164	107	137
	5	121	119	115	115	160	108	149
	6	131	130	126	128	148	95	144
	7	140	127	117	115	159	96	144
	Mean	131	127	119	118	160	102	142
	SD	9.19	5.55	4.62	5.77	6.58	5.1	5.07
	Precision (%)	2.64	1.66	1.47	1.84	1.55	1.90	1.35

를 이용하여, 가급적 동일한 조건으로 비교분석을 시도하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 VOC에 대한 SPME 방식의 분석특성

조사대상 각각의 성분들에 대하여, 3가지 농도대로 준비한 작업용 표준시료를 분석한 결과를 3점 검량의 형태로 산출하였다(표 4와 5). 그리고 이들 결과를 토대로 분석감도를 비교하는 방식으로 각 SPME의 검출특성을 평가하고자 하였다(그림 1과 2). 각 성분별 검량결과를 비교해 보면, 화학물질에 의한 차이 및 SPME의 종류별 차이를 분리하여 설명할 수 있다. 이렇게 SPME 방식으로 두 차례씩 반복 분석한 검량결과를 각각의 fiber별로 분리하여 검량결과를 제시하였다(그림 1).

먼저 VOC를 대상으로 두 종류의 SPME에 대한 분석결과를 비교해 보았다(그림 1). 두 종류의 SPME로부터 구한 검량기울기의 직선성을 비교해 보면, P/D로 분석한 결과는 benzene을 제외한 모든 성분들의 상관계수(r^2 값)가 0.99 이상으로 양호한 것을

확인할 수 있다. 검량기울기의 크기를 살펴보면, benzene이 가장 작고, toluene, styrene, p-xylene 순으로 증가하는 것을 확인할 수 있다. 상대적인 기준에서 보면, 분자량이 증가할수록 감도가 증가하는 것을 확인할 수 있다. Toluene의 기울기를 기준으로, 타 성분의 기울기값을 표준화하면, benzene (0.21), p-xylene (2.03) styrene (1.98배)과 같은 검량기울기의 상대적 경향성을 확인할 수 있다. 그러나 C/P의 검량결과는 P/D의 상대적인 경향성과 반대에 가까운 결과를 확인할 수 있다. C/P의 결과에 의하면, styrene이 가장 작은 검량기울기를 기록하였다. 그리고 p-xylene, benzene, toluene의 순으로 검량기울기 값이 증가하였다. C/P로 분석한 결과를 toluene을 기준으로 표준화 하면, benzene (0.99), p-xylene (0.72), styrene (0.66배)의 순서로 오히려 감도가 분자량의 증가에 따라 감소하는 경향을 보였다.

그림 2에는 이들의 분석결과를 다시 각 성분별로 재분류하여, 개별 성분에 대해 두 종류의 SPME의 상대적인 검량특성 차이를 단순하게 비교할 수 있게 제시하였다. Benzene, toluene의 경우, C/P로 분석한 검량기울기가 P/D로 분석한 검량기울기에 비해 benzene (7.5배), toluene (1.6배) 정도 높은 감도를 보

Table 4. Comparison of calibration slope values obtained by two different types of SPME fiber against 10 odorous compounds.

A. SPME-C/P

Calibration point	Compounds	VOC				RSC		TMA
		Benzene	Toluene	p-Xylene	Styrene	DMS	DMDS	
1 (100 ppb)	Exp. 1	9.69E+05	8.50E+05	5.15E+05	4.30E+05	3.37E+05	3.02E+05	1.55E+05
	Exp. 2	8.81E+05	7.60E+05	4.80E+05	3.69E+05	3.47E+05	2.71E+05	1.40E+05
	Mean	9.25E+05	8.05E+05	4.97E+05	3.99E+05	3.42E+05	2.87E+05	1.47E+05
	SE	4.40E+04	4.50E+04	1.79E+04	3.09E+04	4.95E+03	1.51E+04	7.69E+03
2 (200 ppb)	Exp. 1	1.88E+06	1.91E+06	1.26E+06	1.07E+06	7.01E+05	7.69E+05	3.23E+05
	Exp. 2	1.68E+06	1.67E+06	1.11E+06	8.86E+05	6.17E+05	6.50E+05	2.80E+05
	Mean	1.78E+06	1.79E+06	1.18E+06	9.80E+05	6.59E+05	7.09E+05	3.01E+05
	SE	1.01E+05	1.22E+05	7.67E+04	9.43E+04	4.24E+04	5.95E+04	2.15E+04
3 (500 ppb)	Exp. 1	4.36E+06	4.44E+06	3.12E+06	2.99E+06	1.43E+06	1.77E+06	6.63E+05
	Exp. 2	3.77E+06	3.84E+06	2.82E+06	2.41E+06	1.33E+06	1.53E+06	5.98E+05
	Mean	4.06E+06	4.14E+06	2.97E+06	2.70E+06	1.38E+06	1.65E+06	6.30E+05
	SE	2.96E+05	2.99E+05	1.48E+05	2.89E+05	4.62E+04	1.18E+05	3.24E+04

B. SPME-P/D

1 (100 ppb)	Exp. 1	1.49E+05	6.11E+05	1.12E+06	1.10E+06	1.66E+05	1.06E+05	2.53E+05
	Exp. 2	2.08E+05	7.04E+05	1.13E+06	1.03E+06	9.74E+04	1.41E+05	1.87E+05
	Mean	1.79E+05	6.58E+05	1.12E+06	1.06E+06	1.32E+05	1.24E+05	2.20E+05
	SE	2.96E+04	4.67E+04	6.27E+03	3.24E+04	3.43E+04	1.73E+04	3.30E+04
2 (200 ppb)	Exp. 1	2.34E+05	1.03E+06	2.03E+06	1.99E+06	2.10E+05	1.89E+05	3.74E+05
	Exp. 2	3.41E+05	1.19E+06	1.97E+06	1.82E+06	1.45E+05	2.47E+05	3.24E+05
	Mean	2.88E+05	1.11E+06	2.00E+06	1.91E+06	1.78E+05	2.18E+05	3.49E+05
	SE	5.33E+04	7.91E+04	2.81E+04	8.54E+04	3.23E+04	2.88E+04	2.51E+04
3 (500 ppb)	Exp. 1	4.49E+05	2.20E+06	4.62E+06	4.47E+06	2.17E+05	4.06E+05	5.83E+05
	Exp. 2	5.65E+05	2.82E+06	5.66E+06	5.30E+06	2.00E+05	5.59E+05	6.14E+05
	Mean	5.07E+05	2.51E+06	5.14E+06	4.88E+06	2.08E+05	4.82E+05	5.98E+05
	SE	5.79E+04	3.10E+05	5.19E+05	4.15E+05	8.51E+03	7.65E+04	1.58E+04

Table 5. Calibration slope values for 10 odorous compounds (average data obtained using mixed standards) are compared between two types of SPME fiber.

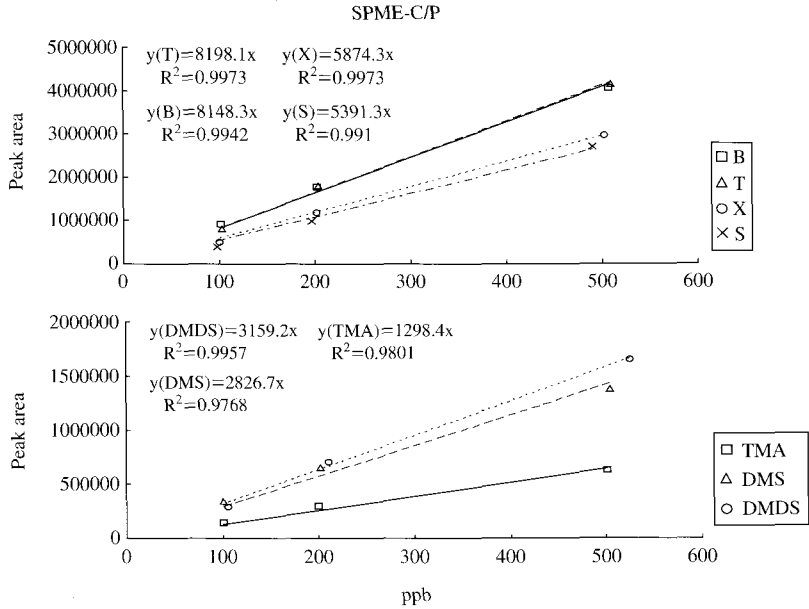
A. SPME-P/D

	VOC				RSC		TMA
	Benzene	Toluene	p-Xylene	Styrene	DMS	DMDS	
Slope	1,080	5,040	10,240	9,960	500	940	1,300
r ²	0.80	0.98	0.99	0.99	-3.89	0.98	0.75
Normalized Toluene slope	0.21	1.00	2.03	1.98	0.10	0.19	0.26

B. SPME-C/P

Slope	8,150	8,200	5,870	5,390	2,830	3,160	1,300
r ²	0.99	0.99	0.99	0.99	0.98	0.99	0.98
Normalized Toluene slope	0.99	1.00	0.72	0.66	0.34	0.39	0.16

A. Calibration results of SPME-C/P fiber



B. Calibration results of SPME-P/D fiber

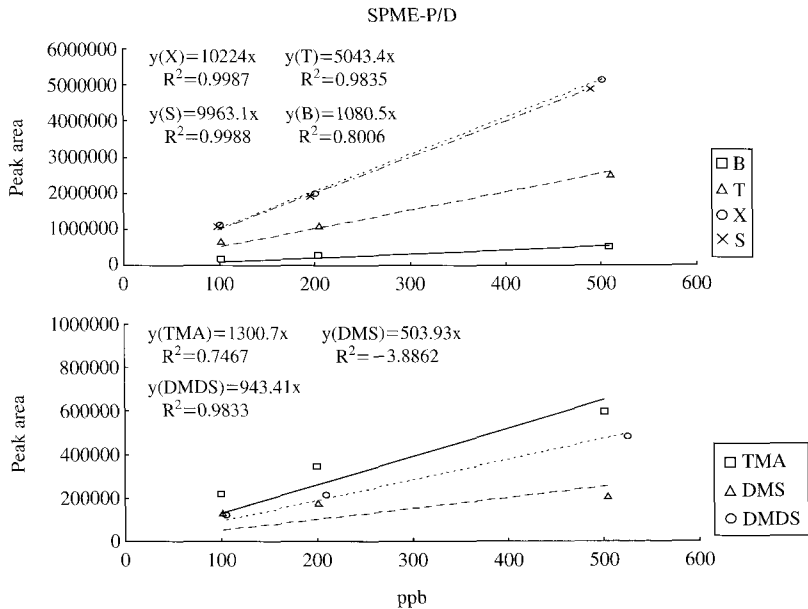
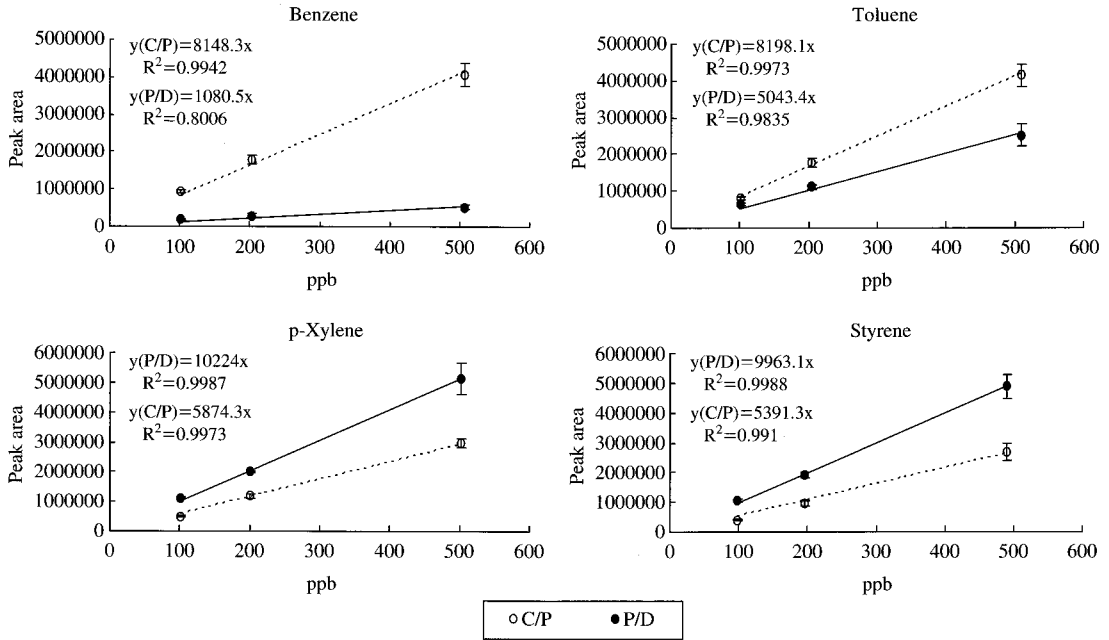


Fig. 1. Calibration results for different odorous compounds are compared between the two types of SPME (C/P & P/D).

였다. 반면, p-xylene, styrene의 검량기울기는 P/D로 분석한 검량기울기가 C/P에 비해 p-xylene (1.7배), styrene (1.8배) 정도 높은 감도를 보였다. 보편적인 GC를 이용한 분석에서는 탄소, 황 등의 구성성분을

A. Calibration results of VOC (Benzene, Toluene, p-Xylene and Styrene)



B. Calibration results of RSC (DMS and DMDS) and TMA

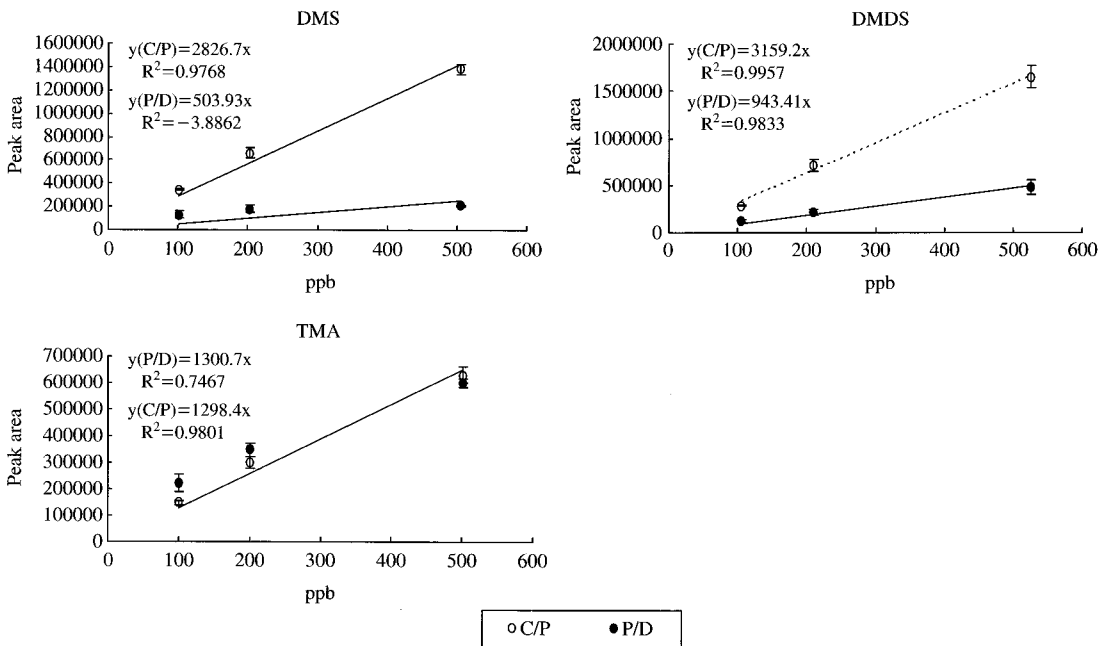


Fig. 2. Calibration results of two SPME types are compared across the different odorous compounds (Note that the same data sets used in Fig. 1 are plotted for each compound).

많이 가지고 있는 고분자 성분일수록 검량 기율기가 높은 값을 보이는 경우가 보편적이다(Kim, 2005). 결과적으로 P/D의 검량결과를 살펴보면, 이러한 조건과 유사한 특성을 확인할 수 있다. 반면, C/P의 검량 결과는 일반적으로 예상할 수 있는 결과에 비해 정반대의 경향을 확인할 수 있다.

3.2 RSC와 TMA에 대한 SPME 방식의 분석 특성

두 가지 SPME를 이용하여 RSC의 분석을 시도하였다. 그 결과 총 5가지 성분 중 DMS, DMDS만을 검출할 수 있었다. 결론적으로 H₂S, CH₃SH, CS₂ 등의 RSC 성분들은 fiber와 FID를 조합한 방식만으로 분석하는데 한계가 있다는 것을 확인할 수 있다. 실제로, FID의 분석원리상 탄소를 태우는 과정에서 발생하는 이온을 검출하는 원리를 적용한다. 그런데 이들 미검출 성분들은 칼럼을 통해 빠르게 통과하며, 본 연구에 사용한 Detector에 반응이 없는 분석상의 한계로 인해 검출이 용이하지 않은 것으로 보인다.(이러한 문제점을 해결하기 위한 방법으로는 컬럼의 고정상이 두꺼운 것을 사용하고, 분석대상성분 모두에 반응을 보일 수 있는 GC 또는 MS 검출기를 장착함으로써 해결할 수 있을 것이다.) 이러한 특성을 감안하여, 본 연구에서는 총 5가지의 RSC 분석대상물질 중 3가지를 제외한 DMS, DMDS만을 중심으로 비교를 시도하였다. 또한, 이들 RSC에 대한 비교와 함께 TMA의 분석결과도 동시에 비교하였다. VOC에서 제시한 분석결과와 마찬가지로 두 번의 실험을 통해, 구한 분석결과로 RSC와 TMA 평균 검량기율기도 산출하였다(그림 1). 이들 결과를 비교해보면, P/D에서는 TMA가 가장 높은 기율기를 보였다. 그리고 DMDS, DMS가 그 뒤를 따랐다. 앞서 VOC에 대한 비교와 유사하게, toluene의 검량기율기를 기준으로 P/D에서 분석한 결과의 상대적인 검량기율기의 크기를 비교하였다. 그 결과, TMA (0.26), DMDS (0.19), DMS (0.10배)의 경향을 보이는 것으로 나타났다. C/P의 분석결과에서는 C/P로 분석한 toluene의 검량기율기에 대비해, DMDS (0.39), DMS (0.34), TMA (0.16배) 크기의 순으로 차이가 나타났다. 이들 모두 단순한 탄소위주의 성분들에 비해 감도가 뒤진다는 것을 알 수 있다. 이런 결과를 보면, FID 방식이 이들 성분의 검량에 충분한 감도를 유지하지 않는다

는 것을 알 수 있다. 그림 2에는 DMS, DMDS, TMA를 위시한 각 성분들에 대해 SPME 종류의 차이에 따른 비교 결과를 제시하였다. DMS, DMDS의 경우, C/P로 분석한 검량기율기가 P/D의 결과에 비해 각각 5.6, 3.4배 높은 검량기율기를 기록하였다. 그런데, VOC, RSC 성분들은 SPME 종류별로 확인한 차이를 구분할 수 있지만, TMA성분에 대해서는 이러한 차이가 확연하게 나타나지 않았다.

3.3 단일표준시료와 혼합표준시료의 비교

본 연구에서는 10가지 모든 성분들을 동시에 함유하는 작업용 혼합표준시료의 분석을 통해, 각 성분별 및 SPME 종류별 분석감도에 대한 상대적 특성을 평가하였다. 이와 같은 이종성분들의 혼합에 따른 검량 결과의 오차 발생 가능성을 실제로 확인하기 위하여 작업용 표준시료를 개별성분들 각각에 대하여 준비하였다. 그리고 이들 시료를 앞서 분석과 마찬가지로 동일한 농도대 및 SPME 종류별로 분석을 시도하였다. 이러한 분석을 통해, 여러 가지 성분을 혼합시킨 혼합형 표준시료와 각각을 분리한 개별형 표준시료의 분석결과에 대한 차이를 평가하고자 하였다. 이들 개별 표준시료의 검량기율기와 혼합 표준시료의 검량기율기를 그림 3에 함께 제시하였다. 개별 표준시료와 혼합 표준시료를 분석한 결과를 보면, 분석시스템의 검출감도에 의한 검량기율기의 차이가 어느 정도 존재하는 것을 볼 수 있다. 개별 표준시료의 각 성분별 검량기율기를 기준으로 혼합과 개별 표준시료의 기율기 차이를 나누어주고, 그 값에 절대값을 취하여 주었다. 먼저, VOC의 경우, P/D로 분석한 benzene, toluene, p-xylene, styrene은 각각 13.4, 10.0, 16.1, 14.4%, C/P는 18.0, 17.1, 5.33, 2.49%의 검량기율기의 차이가 나타났다. RSC 및 TMA 성분들의 경우에는 그 차이가 대폭 확장되었다. P/D로 분석한 DMS, DMDS, TMA는 각각 92.8, 44.7, 10.3%로 나타났다. 반면, C/P의 경우에는 70.9, 66.5, 43.5%의 차이가 나타났다. 그러나 양자간의 검량결과 상대적 경향은 그림 3에 제시한 것과 같이 유사한 것을 확인할 수 있다.

SPME를 이용한 분석방법에는 fiber에 대한 분석 대상성분들의 이온의 강도, 시료의 물질과 유기용매의 비율, 점성차이에 의한 물리적 운동 등에 의한 경쟁적 흡착이 일어날 수 있다(Ezquerro *et al.*, 2003).

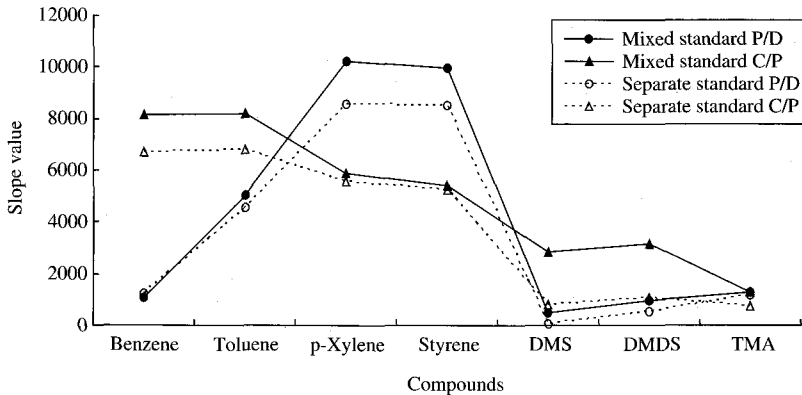


Fig. 3. Comparison of calibration results in terms of slope values between single and mixed standards.
 * Y axis (slope value: unitless), X axis (individual compounds: compound name)

Cho *et al.* (2003)에 의하면 PDMS 단일 성분으로 이루어진 fiber에 대해서는 개별시료와 혼합시료간의 분석감도의 차이가 없다고 한다. 그러나, SPME-C/P fiber의 경우, 경쟁적 흡착의 영향으로 개별시료를 분석할 때에는 매우 큰 감도를 얻을 수 있었다. 그러나 혼합시료의 경우, 개별시료의 분석결과에 비해 현저히 작아진다고 보고한 바 있다(Cho *et al.*, 2003). 본 연구의 결과에서는 이러한 결과와는 상반된 결과를 확인할 수 있다. 이러한 결과의 원인으로 혼합시료 및 개별시료를 희석함으로써 발생하는 제조과정의 문제점 등을 우선적으로 생각해 볼 수 있다. 이러한 예비적 성격의 실험에 나타난 비교결과를 보면, VOC 류에 비해 여타 성분들을 혼합으로 조제할 때 비교적 큰 오차의 발생이 가능한 것으로 보인다. 결과적으로 작업용 표준시료를 원시료로부터 희석방식으로 조제할 때, 여러 가지 주의가 필요하다는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 3가지 악취그룹을 대표하는 10가지 개별성분 ([1] VOC: benzene, toluene, p-xylene, styrene, [2] RSC: H₂S, CH₃SH, DMS, DMDS, CS₂, [3] Amine: TMA)를 3가지 농도대 (100, 200, 500 ppb)로 희석한 작업용 혼합표준시료를 준비하였다. 이들을 1 L Tedlar bag에 복수로 제조한 후, 이들 각각의 시료

를 두 종류의 SPME fiber를 이용하여 각각의 검량분석결과를 도출하였다. 이들 분석결과에 기초한 검량자료로부터, 각 성분별 및 SPME 종류별로 검량특성을 비교평가하고자 하였다. 먼저, VOC의 경우 P/D의 검량결과에서는 분자량이 증가하는 방향으로 감도가 향상하는 경향을 보였다. 이에 반해, C/P의 분석결과에서는 정반대로 분자량이 감소하는 순으로 감도가 향상하는 경향을 보였다. 이러한 감도 차이를 감안할 때, SPME의 유형별로 각 VOC 성분들에 대한 검량기울기의 경향성을 뚜렷하게 확인하는 것이 중요한 것으로 사료된다. 특히, benzene과 toluene의 경우, C/P로 분석한 결과가 P/D의 결과에 비해 각각 7.5배, 1.6배 높은 감도를 보였다. p-xylene과 styrene에서는 P/D로 분석한 검량기울기가 C/P의 결과에 비해 각각 1.7배, 1.8배씩 높은 감도차를 확인할 수 있었다.

이러한 SPME별 분석특성은 RSC 성분들에서도 유사하게 나타났다. 일단, SPME 방식을 적용하여, FID로 분석하고자 할 경우, H₂S, CH₃SH, CS₂ 등의 성분들은 검출하지 못하였다. 그러나, DMS, DMDS 성분들을 통해, 두 종류의 SPME 들에 대한 검량특성을 진단할 수 있었다. DMS, DMDS 등의 성분들은 C/P로 분석한 검량결과가 P/D의 검량결과에 비해 DMS (5.6배), DMDS (3.4배) 높은 결과를 보였다. 그러나, TMA 성분의 경우, 두 종류의 SPME 로부터 확보한 검량기울기의 차이가 미미한 것으로 나타났다. 결과적으로 각 그룹별 혼합 표준시료를 동일한 농도

로 준비하고, 각각의 SPME별로 분석하면, 성분별 검량 감도의 차이를 명확하게 구분할 수 있다. P/D로 분석한 benzene의 결과를 제외하면, 대부분의 VOC (benzene, toluene, p-xylene, styrene) 성분들의 검량기울기는 RSC (DMS, DMDS) 또는 TMA 등의 악취성분들에 비해 상대적으로 높은 감도를 보였다. 이러한 분석결과를 감안할 때, 각 성분별 검량특성과 SPME의 종류별 분석결과에서 대체로 강한 분석특성의 존재를 확인할 수 있었다. 또한, 개별 표준시료와 혼합 표준시료의 각 성분별 및 SPME 종류별로 검량기울기의 비교를 할 때, 성분별로 오차의 발생 여지가 대단히 다양하다는 것을 확인할 수 있었다. 그러나, 그럼에도 불구하고 양자간의 검량결과의 경향은 유사한 것을 확인할 수 있다.

감사의 글

본 연구사업의 일부를 지원해 주신 중소기업청의 중소기업 이전기술개발 사업에 감사를 드립니다.

참고 문헌

- 김기현, 현성혁, 임문순 (2006) 환경대기 중 Trimethylamine (TMA)의 측정: Tedlar bag 방식의 채취와 SPME 분석법의 특성 연구, 한국분석과학회지, 19(1), 96-102.
- 허귀석, 유연미, 김용두 (2004) SPME-Capillary/GC-NPD에 의한 공기 중 극미량 트리메틸아민 악취측정법 개발, 한국냄새환경학회지, 3(2), 99-108.
- Cho, H.J., K. Baek, H.H. Lee, S.H. Lee, and J.W. Yang (2003) Competitive extraction of multi-component contaminants in water by Carboxen-polydimethylsiloxane fiber during solid-phase microextraction, *Journal of Chromatography A*, 988, 177-184.
- Ezquerro, O., B. Pons, and M.T. Tena (2003) Evaluation of multiple solid-phase microextraction as a technique to remove the matrix effect in packaging analysis for determination of volatile organic compounds, *Journal of Chromatography A*, 1020, 189-197.
- Kataoka, H., H.L. Lord, and J. Pawliszyn (2000) Application of solid-phase microextraction in food analysis, *Journal of Chromatography A*, 880, 35-62.
- Kim, K.-H. (2005) Performance characterization of the GC/PFPD for H₂S, CH₃SH, DMS, and DMDS in air. *Atmospheric Environment*, 39(12), 2235-2242.
- Koziel, J.A., P.A. Martos, and J. Pawliszyn (2004) System for the generation of standard gas mixtures of volatile and semi-volatile organic compounds for calibrations of solid-phase microextraction and other sampling devices, *Journal of Chromatography A*, 1025, 3-9.
- Krutz, L.J., S.A. Senseman, and A.S. Sciumbato (2003) Solid-phase microextraction for herbicide determination in environmental samples, *Journal of Chromatography A*, 999, 103-121.
- Llompart, M., K. Li, and M. Fingas (1999) Headspace solid phase microextraction (HSSPME) for the determination of volatile and semi-volatile pollutants in soils, *Talanta*, 48, 451-459.
- Pan, L., J.M. Chong, and J. Pawliszyn (1997) Determination of amines in air water using derivatization combined with solid-phase microextraction, *Journal of Chromatography A*, 773, 249-260.
- Visan, M. and W.J. Parker (2004) An evaluation of solid phase microextraction for analysis of odorant emissions from stored biosolid cake, *Water research*, 38, 3800-3808.