

고체상미량분석법(SPME-GC/FID)에서 실험계획법을 이용한 디젤첨가제 미량분석의 최적화 연구

박재상 · 장순웅*
경기대학교 환경공학과

Optimization Study of Trace Analysis of Potential Diesel Oxygenate Using the Design Of Experiment (DOE) in Solid-Phase Microextraction with GC/FID

Jae-Sang Park · Soon-Woong Chang*
Dept. of Environmental Engineering, Kyonggi University, Suwon City, Korea

ABSTRACT

In this study, the experiment of solid-phase microextraction (SPME) technique using GC/FID was conducted as a possible alternative to liquid-liquid extraction for the analysis of EGBE, DGBE, DBM and TGME in water. and also, an optimization condition of trace analysis for diesel oxygenates including EGBE by the design of experiment (DOE) was described. Experiments used a fractional factorial design method followed by central composite design allowing optimization of a number of factors as well as statistical analysis of the results. The response surface analysis showed that the extraction efficiency could be represented by a second-order polynomial equation in which the salts concentration, extraction temperature, extraction time and sonication time are the major influences. Using DOE method, a new data-dependent method was developed to improve the quantity of confidently analyzed diesel oxygenates in water samples.

Key Word: SPME, EGBE, DGBE, DBM, TGME, Trace analysis, Response surface analysis

요 약 문

본 연구에서는 액상에서 EGBE, DGBE, DBM, TGME의 효율적인 분석을 위해 이용되던 액상추출법을 대신할 수 있는 방법으로 GC/FID를 이용한 SPME법 실험 연구를 진행하였다. 그리고 실험계획법(DOE)을 사용하여 EGBE를 포함한 디젤첨가제 미량분석의 최적조건을 설명하였다. 실험은 통계분석결과 뿐만 아니라 요인 수의 최적화에 따른 중심합성설계에 의한 완전요인 설계법을 사용하였다. 반응표면분석은 추출 효율이 주 영향인 염농도, 흡착 온도, 흡착 시간과 sonication 시간에 따른 2차 다항식에 의해 설명될 수 있음을 보여주었다. 실험계획법(DOE)을 사용하는 것은 액상 시료에서 디젤첨가제의 정량분석을 개선하는 자료분석법이 될 것이다.

주제어 : SPME, EGBE, DGBE, DBM, TGME, 미량분석, 반응표면법

1. 서 론

US dept. Energy & private industry에서는 잠재적인 디젤첨가제로 71가지의 oxygenate 화합물을 평가하였다. Southwest Research Inc.에서 실시한 평가에서 발화점, 잠

재적인 부식, 용해도를 고려하여 일차적으로 용해도가 낮고, 발화점이 낮은 51가지의 화합물을 제외시켰다. 엔진테스트와 그 밖에 다른 사항을 고려한 결과, dibutyl maleate(DBM, CAS No. 105-76-0)과 tripropylene glycol monomethyl ether(TGME, CAS No. 25498-49-1)로 좁

*Corresponding author : swchang@kyonggi.ac.kr

원고접수일 : 2007. 6. 18 게재승인일 : 2007. 8. 20

질의 및 토의 : 2007. 12. 31 까지

Table 1. Physicochemical properties of oxygenates (^aBoiling point; ^bOctanol-water partition coefficient; ^cVapor pressure; ^dSolubility in water; ^eHenry's law constant)

Property	Units	EGBE (Y ₁)	DGBE (Y ₂)	DBM (Y ₃)	TGME (Y ₄)
MW	g/mole	118.18	162.23	228.29	206.2814
Density	g/cm ³	0.903	0.967	0.988	0.963
(Purity)		(99%)	(99.2%)	(96%)	(97.5%)
BP ^a	°C	168.4	231	281	261
Log Kow ^b	-	0.83	0.56	4.16	-0.2
VP ^c	mmHg	0.88	0.0219	0.000623	0.00015
S ^d	mg/l	1.0 × 10 ⁶	1.0 × 10 ⁶	500	1.9 × 10 ⁵
H ^e	Atmm ³ /mole	1.6 × 10 ⁻⁶	7.2 × 10 ⁻⁹	3.74 × 10 ⁻⁷	4.54 × 10 ⁻¹³

혀졌다. 연료 첨가제를 선택하기 위해서는 비용, 이용가능성, 엔진과 연료에서의 적합성 그리고 전반적인 환경적 영향을 고려해야 한다. 그 예로, 기술린의 옥탄가 향상제로 사용된 MTBE(Methyl Tertiary-Butyl Ether)는 일반 토양에서는 미생물에 의해 분해되나, 지하수에서는 거의 생분해되지 않아 오래 잔류하게 되며, 낮은 생분해성은 오염 지하수의 복원을 어렵게 만든다. 이와 같이 환경적으로 적합하지 못한 연료첨가제는 막대한 비용과 시간을 투자하여 처리하여야 하므로 디젤연료에 첨가되는 oxygenate 선택에 신중을 기해야 한다(이규현 등, 2004).

Table 1에는 oxygenates의 물리화학적 성질을 나타내었다. DBM과 TGME는 증기압이 낮고 상대적으로 비휘발성이다. DBM은 용해도가 매우 낮은 반면에 TGME는 용해도가 높다. 따라서 두 물질 모두 공기에 농축되지 않을 것이며, DBM은 토양의 유기물 단편에 축적되는 반면, TGME는 높은 용해도로 인해 액상에 농축될 것이다. DBM과 TGME의 경우 토양과 지하수에 미칠 수 있는 환경적 영향을 예측하기 위해 생분해 테스트를 한 연구에서는 DBM이 TGME보다 디젤 첨가제로 사용될 경우 나은 선택이 될 것으로 예측하였다(이규현, 2004; Layton et. al, 2002).

SPME 기법은 조작이 용이하고 값이 저렴하며 신속하게 분석을 할 수 있다. 이 기법은 용매를 사용하지 않으면서 쉽게 자동화 할 수 있는 것으로 알려진 방법으로 개발 초기에는 주로 휘발성 유기화합물(VOCs)을 대상으로 응용되었으나, 점차 다양한 fiber의 개발과 sampling 기술이 향상됨에 따라 여러 매트릭스로부터 다양한 분석 물질을 추출하는 응용개발이 이루어지고 있다(박교범, 이석곤, 2000). 현재 환경물질, 농약, 작은 극성 물질, 맛과 향 성분 및 천연 물질, 체액 중의 약물 등 다양한 시료에서 다양한 범위의 분석물질을 추출하는데 사용되는 SPME는 분석물질의 휘발성 여부에 상관없이 적용이 가

능한 유일한 추출 기술이다. 하지만 GC 전처리 및 분석 공정은 다양한 인자에 영향을 받으며 분석조건의 최적화 및 분석 시 각 인자의 영향을 정량적으로 규명할 수 있는 방법이 요구된다. 이와 같이 정량적 규명이 불합리한 요소들을 제거하고 GC 분석에 따른 분석조건의 최적화를 예측하기 위하여 기존의 결과들을 통계적으로 분석하여 수식화하거나, 이론적인 실험 반응 모형연구에 많은 노력을 기울일 필요성이 대두되고 있다(김택재, 2000; 안상우, 2004; 조일형, 2006; 조일형, 2007) 따라서 본 연구는 고체상미량추출법(SPME; solid-phase microextraction)으로 잠재적인 디젤첨가제인 dibutyl maleate(DBM)와 tripropylene glycol methyl ether(TGME), 그 밖에 oxygenate 화합물인 Ethylene glycol monobutyl ether(EGBE, CAS No. 111-76-2), diethylene glycol monobutyl ether(DGBE, CAS No. 112-34-5)을 동시 분석함으로써 오염된 토양 내 신속정확하며, GC-FID를 이용하여 미량 정량할 수 있는 방법을 도출하고 여러 가지 분석조건을 위한 변수들 간의 해석과 동시에 최적의 분석조건을 도출시키고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 분석기기 및 장비

본 실험에서는 Agilent 6890N Gas Chromatography System을 사용하였으며, 불꽃이온화검출기(flame ionization detector, FID)를 사용하였다. 분석에는 HP-5 column(5% Phenyl Methyl Siloxane, Capillary, 50.0 m × 200 μm × 0.33 μm film)을 사용하였고 carrier gas는 1 mL/min의 속도로 99.999%의 nitrogen gas를 사용하였으며, make-up gas는 30 mL/min으로 조절하였다. 시료주입부의 온도는 280°C, 검출기의 온도는 300°C로 하였으며, split ratio는 2로 유지하였다. oven 온도는 초기 40°C에서 1분

Table 2. The experimental condition of SPME/GC between factors and levels

Original factors	Coded Levels		
	-	0	+
Adsorption time (min, X ₁)	10	35	60
Temp. (°C, X ₂)	25	55	85
Salt (w/vol %, X ₃)	0	15	30
Sonication time (min, X ₄)	10	35	60

을 유지하다가 5°C/min으로 승온하여 200°C에서 3분간 유지하였다. SPME 장치는 Supelco사(U.S.A.)의 SPME manual holder를 사용했으며, Supelco사의 fiber를 사용하였다. 시료는 120 mL amber serum bottle에 4종류의 디젤첨가제를 각각 500 ppb의 농도로 주입한 혼합시료 50 mL를 teflon-silicon septa와 aluminum crimp cap으로 밀봉한 후 direct-sampling하여 분석하였다. 교반(agitation)에 따른 효과를 보기 위해서 사용된 교반기는 Coling사(Korea)의 PL-351형을 사용하였으며, Sonication을 위해 Bransonic(U.S.A.)의 5210R-DTH를 사용하였다(Marchetti et. al., 2003).

2.2. 실험계획법

본 실험에서 여러 개의 설계변수 X₁, X₂, ..., X_k가 복합적인 작용을 함으로써 어떤 목적함수 η에 영향을 주고 있을 때 이러한 설계변수의 변화가 이루는 반응표면에 대한 통계적인 분석방법을 말한다. 여기서 독립변수는 어떤 반응에 영향을 미치는 여러 가지 인자(factor)를 말하며, 일반적으로 이 독립변수들은 실험자에 의하여 임의로 조절될 수 있는 양적변수(quantitative variable)들로 구성 되어있다. 실제의 문제, 특히 실험구조에서 독립변수와 종속변수와의 관계를 명확하게 수학적으로 표현하기 힘든 것이 대부분임으로 실험에 의하여 독립변수와 종속변수와의 관계를 추정할 수 있다면 쉽게 최적화에 이용할 수 있기 때문에 반응표면분석법이 유용하다고 할 수 있다.

반응표면 모형의 설정에서 독립변수(설계변수) X₁, X₂,, X_k와 종속변수(목적함수) y와의 관계는 식 (1)과 같이 정의된다.

$$\eta = \Phi(X_1, X_2, X_3, X_4, \dots, X_k) \tag{1}$$

반응표면의 통계적 분석과정에 있어서 제일 먼저 하게 되는 가정은 독립변수들의 변화에 따른 함수 η가 그리는 곡면이 다항회귀곡면으로 표현할 수 있다. 독립변수 X를 선형변환(linear transformation)시켜서 새로이 정의되는 독

립변수 X_i가 한 가운데 위치한다고 하면, 이 새로운 독립 변수들은 일차다항식회귀모형(first-order polynominal regression model)은 식 (2)로 표현된다.

$$\eta = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \dots + \beta_kx_k \tag{2}$$

하지만 설계변수 X₁, X₂,, X_k간에 복합적인 작용에 따라 반응표면 곡면으로 표현될 경우, 이차 다항식 회귀 모형(second-order polynominal regression model)을 사용하게 되며 식 (3)처럼 2 차식으로 나타낼 수 있다.

$$\eta = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j \tag{3}$$

종속변수 η를 최소화시키는 독립변수의 공정조건(operating condition)일 경우 반응표면 모형은 k개의 독립 변수에 대한 중회귀모형(multiple regression model)이며 독립변수에 대하여 전 영역에서 만족하면 된다. 독립변수는 X₁, X₂, ..., X_k를 식 (5)과 같이 새로운 독립변수로 식 (4)과 같이 로 바꿀 수 있다.

$$x_i = X_i - X_{0i} / \Delta X_i \tag{4}$$

$$\Delta X_i = (X_{imax} - X_{imin}) / 2 \tag{5}$$

여기서, X_{0i}는 보통 X_i의 평균치로 취하고 ΔX_i는 부호변수 x_i가 +1(상한값), -1(하한값)에 위치하도록 하게 하는 상수이며 새로 정의된 독립변수 x_i에 대한 회귀모형함수를 구할 수 있다. 또한 독립변수가 x_i이고 종속변수 y라 하면 2차 회귀모형함수는 식 (6)과 같이 표현된다.

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j \tag{6}$$

식 (6)에서 미지수 β의 결정은 실험계획법을 이용하여 β는 각 변수가 목적함수에 미치는 영향을 알 수 있으며 독립변수와 종속변수와의 관계가 2차 다항식으로 식 (6)과 같이 명확히 구해질 수 있다. 식 (6)이 최적화문제의 목적함수가 되고 각 독립변수에 대한 경계치가 주어지면 기존의 최적화알고리즘을 이용하여 쉽게 최적설계 변수의 최적값을 구할 수 있게 된다.

※ 실험설계법의 원리 및 가정

실험설계법은 크게 세 가지 원리 및 가정 아래 수행하게 되는데 i) 랜덤화의 원리(Randomization), ii) 반복 실험의 원리(Replication), iii) 블록화의 원리(Blocking)에 의해 수행되어진다. 우선, 랜덤화의 원리는 실험을 수행한다는 것은 실험을 수행함에 있어서 실험순서가 랜덤하게

Table 3. Design of experiment (DOE) on the SPME/GC analysis

Run	Block	Coded factor				Uncoded factor				Comment
		X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	Time	Temp.	Salt	Sonication	
1	1	0	0	0	0	35	55	15	35	Center-full factorial
2	1	1	-1	1	1	60	25	30	60	Full factorial
3	1	-1	-1	1	-1	10	25	30	10	Full factorial
4	1	-1	1	-1	-1	10	85	0	10	Full factorial
5	1	1	-1	-1	-1	60	25	0	10	Full factorial
6	1	-1	-1	-1	1	10	25	0	60	Full factorial
7	1	1	1	-1	1	60	85	0	60	Full factorial
8	1	1	1	1	-1	60	85	30	10	Full factorial
9	1	-1	1	1	1	10	85	30	60	Full factorial
10	1	0	0	0	0	35	55	15	35	Center-full factorial
11	1	0	0	0	0	35	55	15	35	Center-full factorial
12	1	-1	-1	1	1	10	25	30	60	Full factorial
13	1	1	1	-1	-1	60	85	0	10	Full factorial
14	1	-1	1	1	-1	10	85	30	10	Full factorial
15	1	1	1	1	1	60	85	30	60	Full factorial
16	1	0	0	0	0	35	55	15	35	Center-full factorial
17	1	-1	1	-1	1	10	85	0	60	Full factorial
18	1	-1	-1	-1	-1	10	25	0	10	Full factorial
19	1	1	-1	-1	1	60	25	0	60	Full factorial
20	1	1	-1	1	-1	60	25	30	10	Full factorial

Run	Response (EGBE)		Response (DGBE)		Response (DBM)		Response (TGME)	
	Measured	Predicted	Measured	Predicted	Measured	Predicted	Measured	Predicted
1	361.1	342.9	191.9	163.7	112.6	111.2	88.0	76.6
2	472.0	475.9	239.9	245.8	190.4	191.9	142.7	142.8
3	108.0	111.9	80.7	86.6	52.7	54.2	35.5	35.6
4	83.5	87.4	67.6	73.5	35.2	36.7	13.0	13.2
5	142.3	146.3	96.9	102.8	64.1	65.6	51.4	51.5
6	88.4	92.4	64.0	69.9	49.1	50.6	29.5	29.6
7	692.7	696.7	229.0	234.9	189.9	191.4	100.8	100.9
8	632.1	636.1	223.0	228.9	163.3	164.8	103.5	103.6
9	310.5	314.5	158.9	164.8	106.3	107.8	69.4	69.5
10	363.0	342.9	188.0	163.6	122.7	111.2	66.4	75.6
11	368.5	342.9	209.6	163.6	119.0	111.2	73.4	75.6
12	194.0	197.9	106.0	111.9	62.8	64.3	41.5	41.6
13	642.1	646.1	301.0	306.9	206.0	207.5	99.8	99.9
14	281.6	285.6	130.4	136.3	81.1	82.6	65.1	65.2
15	680.2	684.2	335.8	341.7	209.4	210.9	189.6	189.7
16	342.7	342.9	160.4	163.6	115.2	111.2	77.3	75.6
17	385.0	388.9	158.6	164.5	106.0	107.5	74.9	75.1
18	297.9	301.8	115.7	121.6	80.0	81.5	69.7	69.8
19	226.2	230.2	105.1	111.05	83.7	85.2	65.3	65.5
20	186.1	190.1	110.8	116.7	74.6	76.1	55.9	56.0

정해져야 한다는 것으로 랜덤하게 실험이 수행되지 못하면 실험 인자로 고려한 인자 외에 다른 숨겨진 인자(주로 시간에 의존하는)가 실험에 중요한 영향을 미칠 수 있다. 반복 실험과 반복 관측은 동일한 실험 조건에 대해 반복적으로 실험을 실시하는 것으로 실험 오차의 추정에 필수적이며 이를 통해 p-value 산출이 가능한 것으로 실험의

재현성을 높이고 실험과정 상에서 발생할 수 있는 측정오차를 최소화하기 위함이다. 실험설계를 통해 관심 있는 실험인자가 반응인자에 어떻게, 얼마나 영향을 끼치는지 확인하고자 하는 과정에서 관심 밖의 다른 인자가 반응인자에 영향을 끼치는 경우, 우리는 관심 있는 실험인자의 영향을 정밀하게 추정할 수 없다. 이런 경우에 관심 밖의

Table 4. Analysis of variance for Y₁ (EGBE), Y₂ (DGBE), Y₃ (DBM), Y₄ (TGME)

	Source	DF ^{a)}	Seq SS ^{b)}	Adj SS ^{c)}	Adj MS ^{d)}	F ^{e)}	P ^{f)}
EGBE	Main Effects	4	514135	514135	128534	312.53	0.000
	2-Way Interactions	6	110754	110754	18459	44.88	0.001
	3-Way Interactions	4	89008	89008	22252	54.11	0.001
	4-Way Interactions	1	8263	8263	8263	20.09	0.011
	Residual Error	4	1645	1645	411		
	Lack of Fit	1	1269	1269	1269	10.12	0.050
	Pure Error	3	376	376	125		
	Total	19	72.804				
DGBE	Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
	Main Effects	4	73834	73834	18458	18.11	0.008
	2-Way Interactions	6	17348	17348	2891	2.84	0.166
	3-Way Interactions	4	11265	11265	2816	2.76	0.174
	4-Way Interactions	1	2586	2586	2585	2.54	0.186
	Residual Error	4	4077	4077	1019		
	Lack of Fit	1	2835	2835	2834.6	6.84	0.079
	Pure Error	3	1242	1242	414		
Total	19	109110					
Source	Main Effects	4	39827	39827	9956	160.03	0.000
	2-Way Interactions	6	7253	7253	1208	19.43	0.006
	3-Way Interactions	4	8160	8160	2040	32.79	0.003
	4-Way Interactions	1	172	172	172	2.78	0.171
	Residual Error	4	248	248	62		
	Lack of Fit	1	190	190	190	9.76	0.052
	Pure Error	3	58	58	19		
	Total	19	55664				
TGME	Source	D	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
	Main Effects	4	19169	19169	4792	77.81	0.000
	2-Way Interactions	6	6223	6223	1037	16.84	0.008
	3-Way Interactions	4	3341	3341	835	13.57	0.013
	4-Way Interactions	1	841	841	841	13.66	0.021
	Residual Error	4	264	264	61		
	Lack of Fit	1	2	2.0	2	0.03	0.084
	Pure Error	3	244	244	81		
Total	19	29822	29822				

^{a)}DF : Degree of freedom

^{b)}Seq SS : Sum of squares

^{c)}Adj SS : Adjusted Sum of Square

^{d)}Adj MS : Adjusted Mean Square

^{e)}F Value : MSR/MSE

^{f)}The p-value defined as the smallest level of significance leading to rejection of the null hypothesis

인자를 block인자로 간주하고, 이를 고려하여 실험인자의 영향이 반응인자에 어떻게, 얼마나 끼치는 지를 좀 더 정밀하게 추정하고자 하는 방법으로 블록화의 원리를 적용하게 된다. 본 실험은 위 3가지 실험설계 원리를 토대로 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 2수준(2^k)완전 요인 설계

일반적으로 kⁿ 요인 실험법이란, 인자의 수가 n이고 각 인자의 수준수가 k인 실험 계획법으로, 모든 인자 간 수준의 조합에서 실험이 이뤄진다. 따라서 실험이 반복되지 않아도 kⁿ번의 실험횟수가 실시되어야 한다. 요인실험법에 의한 실험을 요인 실험이라고 하고, 요인 실험에서는 모든 요인효과(인자의 효과와 상호작용)를 추정할 수 있다는 특징이 있다.

최적화조건을 위한 실험을 위해 Table 3, 4의 완전요인 설계(Full factorial designs)에 따라 설계하여 수행하였다.

실험점들의 총수는 $N = n_f(\text{요인점}) + n_0(\text{중심점})$ 에 따라 결정하였으며, 본 연구에서는 총 요인점(factorial points)의 수는 $n_f = 2^k$ 로 4개의 요인점들($\pm 1, \pm 1, \pm 1, \pm 1$)이며

중심점들(center points)은 중심점의 반복수를 n_0 로 표시하는데 본 실험은 (0, 0, 0, 0)으로 4개의 중심점들을 포함하여 20가지 조건에서 실험을 수행하였다. 이러한 20개의 실험조건은 실험순서로 인한 전이효과 및 학습효과를 방지하기 위하여 모든 실험들은 무작위 순서(random Order)로 제시되었다. 또한 반응표면분석에서 독립변수들의 단위들이 달라 다중회귀방정식을 세우는데 복잡하여 계산을 간편케 하기 위해 원래의 변수(uncoded variables: Adsorption time(min), Temp(°C), Salt concentration(w/vol, %), Sonication time(min)대신 부호 변수(coded variable: X₁, X₂, X₃, X₄)를 사용하였다. 또한 주의를 기울이기 위하여 선택된 실험요인으로 선택된 조건들 이외에 다른 모든 조건들은 언제나 동일하게 유지하도록 하였다.

3.2. 측정자료에 대한 기술통계량 분석

Table 4의 결과를 이용하여 기술통계량 분석을 Fig. 1에 제시하였다. 총 20번의 실험이 수행된 결과로부터 실측 데이터에 대한 분포의 중심을 나타내는 중심경향성, 분포의 퍼진 정도를 나타내는 산포도, 분포의 모양을 나타내는 분포 등으로 나누어 분석하였다. 우선 Fig. 1에서 분석 측정된 실측 데이터들의 분포가 정규분포를 따르는

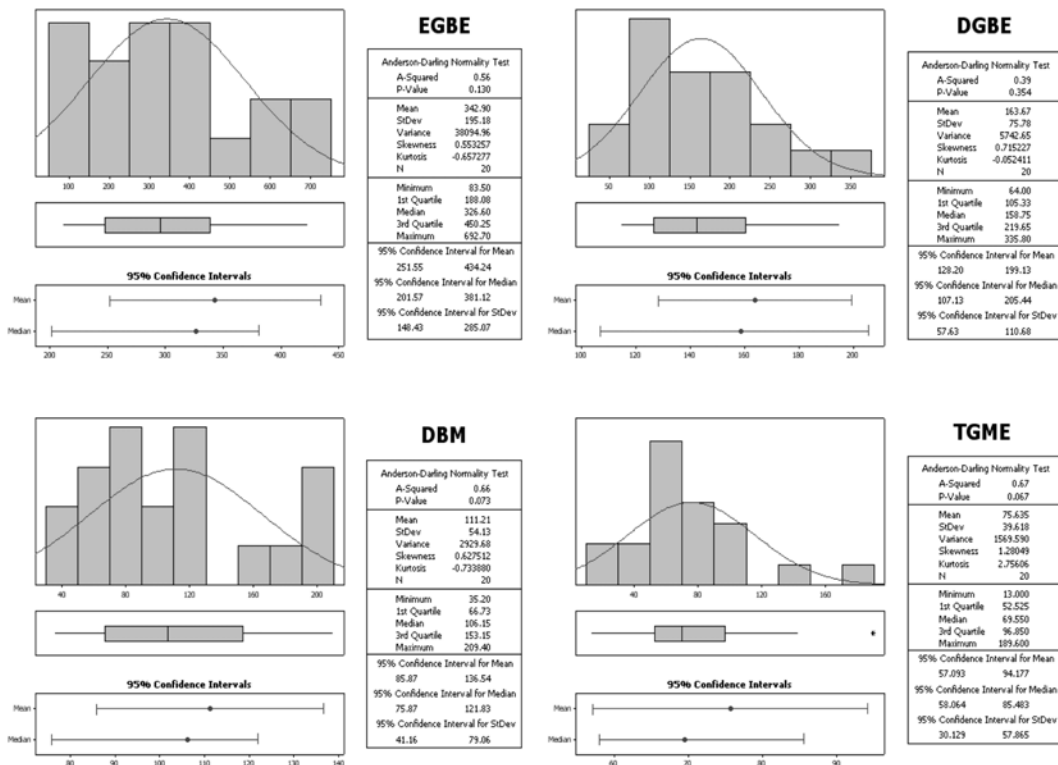


Fig. 1. Descriptive statistics and comparison of measured data based on from the Table 4.

지 여부를 판단하기 위해 히스토그램에서 각 측정자료의 결과에 대한 빈도수와 관계를 정규분포 곡선(Anderson-Darling 정규성 검정)을 통해 얻은 결과 4개 물질 모두의 p-value값이 유의수준(α)보다 커 정규분포를 따랐다(p-value > 0.05). 또한 제3사분위수(Q_3)에서 제1사분위수(Q_1)를 뺀 값 사분위수(IQR: Inter-Quactile Range)를 이용하여 측정된 데이터가 어떠한 분포를 이루고 있는지를 판단하기 위해 상자도표(boxplot)을 제시하였다. 그 결과 Y_4 (TGME)에서 특이치를 나타내는 극단값(이상값)이 나타난 것을 제외한 모든 자료들이 비교적 대칭적으로 중위수(median)선이 IQR상자의 중간에 위치하고 있는 것을 확인할 수 있었다. 마지막으로 95% 신뢰구간을 사용하여 중위수와 평균의 데이터에 대한 위치와 변동을 제시하였다.

데이터가 대칭이면 중심 위치의 측도(평균 및 중위수)는 거의 같게 되는 게 보통인데 본 연구 결과 상자도표에서 제시되었던 관측치로 인하여 중위수와 평균의 신뢰구간이 차이가 있음이 확인되었다.

3.3. 반응표면분석에 의해 수행된 반응모델 추정

완전요인설계에 따라 각 물질의 분석특성에 대한 반응모델을 나타내면 다음 식(7)~(14)과 같다. 식(7), (8), (9), (10)은 변수를 코드화시켜 추정된 모델이며, 식(11), (12), (13), (14)는 원래 변수대로 코드화시키지 않은 모델식이다.

Parameter estimate from coded data

$$Y_1 = 342.9 + 120.3X_1 + 124.55X_2 + 19.15X_3 + 42.21X_4 + 78.01X_1X_2 + 14.24X_1X_3 + 16.35X_1X_4 - 32.5X_1X_2X_3 - 45.31X_1X_2X_4 - 48.29X_2X_3X_4 + 22.72X_1X_2X_3X_4 \quad (7)$$

$$Y_2 = 163.67 + 47.48X_1 + 42.83X_2 + 24.19X_1X_2 \quad (8)$$

$$Y_3 = 111.21 + 38.01X_1 + 27.49X_2 + 7.91X_3 + 15.04X_4 + 16.99X_1X_2 + 5.64X_1X_4 + 9.61X_3X_4 - 12.51X_1X_2X_3 - 13.89X_1X_2X_4 + 10.19X_1X_3X_4 - 7.54X_2X_3X_4 \quad (9)$$

$$Y_4 = 75.64 + 25.65X_1 + 14.04X_2 + 12.43X_3 + 13.74X_4 + 8.26X_1X_2 + 9.38X_1X_3 + 9.74X_1X_4 + 9.16X_3X_4 - 7.13X_1X_2X_4 + 10.59X_1X_3X_4 - 5.73X_2X_3X_4 + 7.25X_1X_2X_3X_4 \quad (10)$$

Parameter estimate from uncoded data

$$Y_1 = 587.14 - 11.14X_1 - 8.02X_2 - 18.38X_3 - 10.53X_4 + 0.27$$

$$X_1X_2 + 0.31X_1X_3 + 0.21X_1X_4 - 0.0057X_1X_2X_3 - 0.0036X_1X_2X_4 - 0.0071X_2X_3X_4 + 8.08E - 5X_1X_2X_3X_4 \quad (11)$$

$$Y_2 = 194.81 - 3.09X_1 - 2.27X_2 + 0.099X_1X_2 \quad (12)$$

$$Y_3 = 137.91 - 2.3X_1 - 1.8X_2 - 3X_3 - 1.9X_4 + 0.071X_1X_2 + 0.043X_1X_4 + 0.047X_3X_4 - 0.0015X_1X_2X_3 - 9.16E - 4X_1X_2X_4 + 0.0004X_1X_3X_4 - 0.001X_2X_3X_4 \quad (13)$$

$$Y_4 = 126.53 - 1.65X_1 - 1.71X_2 - 3.46X_3 - 2.06X_4 + 0.043X_1X_2 + 0.053X_1X_3 + 0.041X_1X_4 + 0.063X_3X_4 - 7.67E - 4X_1X_2X_4 - 2.88E - 4X_1X_3X_4 - 0.0014X_2X_3X_4 + 2.58E - 5X_1X_2X_3X_4 \quad (14)$$

상기 반응분석법에 의해 도출된 Model의 ANOVA결과를 보면 Table 5와 같다. Table 5에서의 수치는 각각의 요인이 측정치에 어떻게 영향을 주는가를 의미한다. 회귀모형을 설명할 수 있는 결정계수 R^2 값은 $Y_1 \sim Y_4$ 각각 0.99, 0.96, 0.99, 0.99으로 설명이 가능한 매우 높은 상관관계를 보였다. 그리고 네 개의 물질 모두 Lack of Fit의 P값이 유의수준(α) 5%보다 크다. 이것은 위의 모델식이 반응값에 맞아 적합하다는 것을 나타낸다. 또한 Y_1 (EGBE)의 주 효과(main effect)를 나타내는 항과 2원, 3원, 4원 상호작용을 나타내는 항 모두 유의수준(α) 5%보다 낮아 유의하고, Y_2 (DGBE)는 주 효과(main effect)를 나타내는 항만 유의수준(α) 5%보다 낮아 유의하고, Y_3 (DBM)은 주 효과(main effect)를 나타내는 항과 2원, 3원 상호작용을 나타내는 항만이 유의수준(α) 5%보다 낮아 유의하고, Y_4 (TGME)는 주 효과(main effect)를 나타내는 항과 2원, 3원, 4원 상호작용을 나타내는 항 모두 유의수준(α) 5%보다 낮아 유의하였다. 따라서 이와 같이 유의한 인자들이 위의 식에 유의하게 기여하는 것으로 나타났다. 그리고 네 개의 물질 모두 Lack of Fit의 P값이 유의수준(α) 5%보다 크다. 이것은 위의 모델식이 반응값에 맞아 적합하다는 것을 나타낸다.

3.4. 반응모델 인자들의 주 효과 및 교호작용 해석

Table 6은 측정치에 대한 각각의 인자들이 주는 효과 및 인자들의 교호작용 효과를 제시하였다. Table 6에서 보여주는 효과(effect)는 인자의 각 수준(high level, low level)에서 얻어진 측정치 평균의 차이를 보여주며 특히, effect에 대한 음(-)의 값은 인자의 수준이 높아질수록 측정치가 낮은 값을 보여주고 있음을 의미한다. 또한 가설검정을 통해 각각 인자의 통계적 유의성을 통해 전체 주

Table 5. Estimated Factor effects for Y_1 (EGBE), Y_2 (DGBE), Y_3 (DBM), Y_4 (TGME)

	Source	Term	Factor Effect	P	Effect ^{a)}
EGBE	Main Effect	X_1	240.6	0.000	(+)S
		X_2	249.1	0.000	(+)S
		X_3	38.3	0.019	(+)S
		X_4	84.43	0.001	(+)S
	2-Way Interactions	X_1X_2	156.03	0.000	(+)S
		X_1X_3	28.48	0.048	(+)S
		X_1X_4	32.7	0.032	(+)S
		X_2X_3	-13.03	0.268	(-)A
		X_2X_4	22.85	0.087	(+)S
		X_3X_4	27.80	0.052	(+)S
	3-Way Interactions	$X_1X_2X_3$	-65.0	0.003	(-)A
		$X_1X_2X_4$	-95.63	0.001	(-)A
		$X_1X_3X_4$	22.07	0.095	(+)S
$X_2X_3X_4$		-96.58	0.001	(-)A	
4-Way Interactions	$X_1X_2X_3X_4$	45.45	0.011	(+)S	
DGBE	Main Effect	X_1	94.9	0.004	(+)S
		X_2	85.6	0.006	(+)S
	2-Way Interactions	X_1X_2	48.4	0.039	(+)S
DBM	Main Effect	X_1	76.0	0.000	(+)S
		X_2	54.9	0.000	(+)S
		X_3	15.8	0.016	(+)S
		X_4	30.1	0.002	(+)S
	2-Way Interactions	X_1X_2	33.9	0.001	(+)S
		X_1X_4	11.3	0.046	(+)S
		X_3X_4	19.2	0.008	(+)S
	3-Way Interactions	$X_1X_2X_3$	-25.0	0.003	(-)A
		$X_1X_2X_4$	-27.8	0.002	(-)A
		$X_1X_3X_4$	20.4	0.007	(+)S
$X_2X_3X_4$		-15.1	0.019	(-)A	
TGME	Main Effect	X_1	51.3	0	(+)S
		X_2	28.1	0.002	(+)S
		X_3	24.8	0.003	(+)S
		X_4	27.5	0.002	(+)S
	2-Way Interactions	X_1X_2	16.5	0.014	(+)S
		X_1X_3	18.7	0.009	(+)S
		X_1X_4	19.5	0.008	(+)S
		X_3X_4	18.3	0.01	(+)S
	3-Way Interactions	$X_1X_2X_4$	-14.2	0.022	(-)A
		$X_1X_3X_4$	21.2	0.006	(+)S
		$X_2X_3X_4$	-11.5	0.043	(-)A
4-Way Interactions	$X_1X_2X_3X_4$	14.5	0.021	(+)S	

^{a)}(+): Synergistic effect in factor effect
 (-): Antagonistic effect in factor effect

효과 항과 교호작용의 항 등이 모델에 어떤 기여를 하는지를 확인할 수 있다.

Table 5에서는 각 항별로 전체에 대한 해석을 제시하였고, Table 6은 해당 항별 인자에 대한 유의성 및 효과를

Table 6. Canonical Analysis of Response Surface Based on Coded Data on the SPME/GC

	Eigenvalues	Eigenvectors			
		Time (X_1)	Temp. (X_2)	Salt (X_3)	Sonication (X_4)
EGBE	33.494	0.598	0.736	0.117	0.296
	5.704	-0.061	-0.298	0.773	0.557
	-7.691	0.145	0.097	0.607	-0.775
	-51.420	0.786	-0.601	-0.142	-0.039
DGBE	10.589	0.145	0.139	0.683	0.702
	4.427	0.303	0.924	-0.232	-0.020
	-10.272	0.098	0.124	0.685	-0.711
	-34.506	0.937	-0.333	-0.102	-0.028
DBM	6.214	0.522	0.621	0.299	0.503
	5.176	-0.168	-0.561	0.655	0.478
	-5.174	0.150	0.130	0.671	-0.714
	-13.928	0.823	-0.532	-0.178	-0.092
TGME	11.652	0.537	0.421	0.511	0.523
	-2.011	0.056	0.846	-0.413	-0.333
	-4.588	-0.029	0.066	0.702	-0.709
	-5.853	-0.842	0.322	0.275	0.336

Stationary point is a saddle point

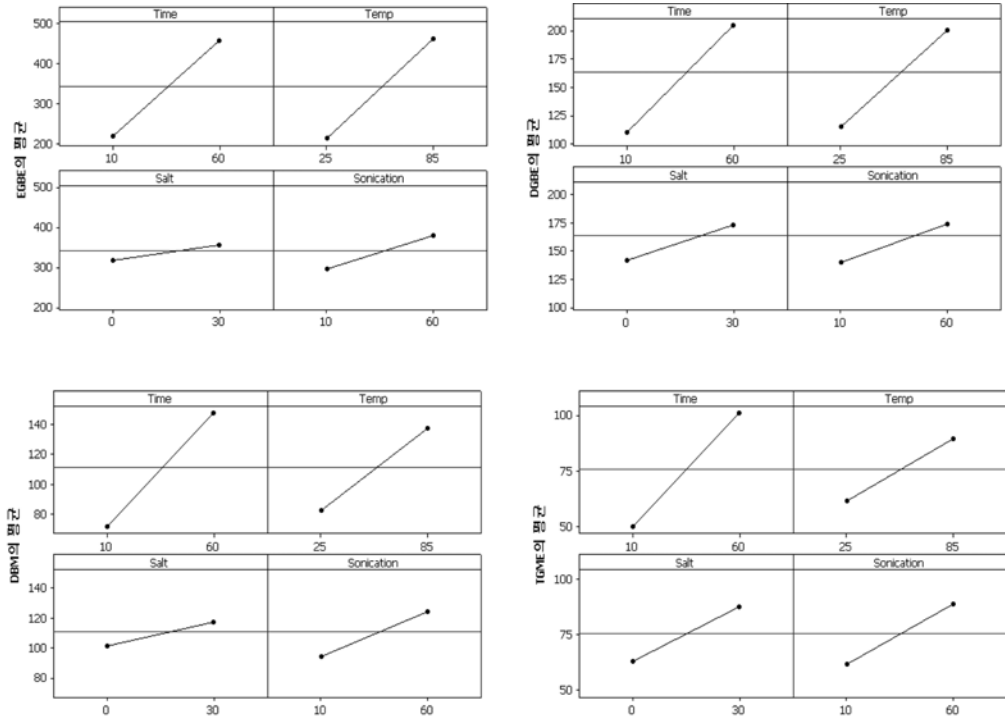
분석하여 유의한 인자들만 나타내었다. 일단 주 효과(main effect)를 나타내는 요인의 효과에서 Y_1 (EGBE), Y_3 (DBM), Y_4 (TGME)는 모든 요인이 통계적으로 유의하였고, Y_2 (DGBE)는 X_1 (Adsorption time)과 X_2 (Temp.)는 유의하였지만($p < 0.05$) X_3 (Salt)와 X_4 (Sonication time)는 유의하지 않았다. Table 6에서 Factor effect의 값이 클수록 주 효과(main effect)에 큰 영향을 주는 것으로 확인할 수 있었다. 2원, 3원, 4원 교호작용의 효과(2-way interaction, 3-way interaction, 4-way interaction)를 나타내는 각 요인의 기여도 및 유의성 검정을 분석하면, Table 6의 p-value 값에서 볼 수 있듯이 p-value 값이 0.05보다 작으면 그 요인은 통계적으로 유의하고 각 효과에 영향을 주는 것으로 확인할 수 있었다.

Table 6의 결과를 토대로 데이터의 평균 또는 다수의 요인을 가질 때의 최소제곱 평균을 Fig. 2(a)처럼 그려 주 효과(main effect)의 수준(level)변경에 따른 선형효과의 기여도 판단을 제시하였다. 각 물질 모두에 대한 요인의 수준을 낮은 값에서 높은 값으로 변경했을 때 상승하는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 각 직선의 기울기가 클수록 반응인자(Y_1 (EGBE), Y_2 (DGBE), Y_3 (DBM), Y_4 (TGME))에 더 큰 영향을 주는 것을 확인할 수 있었다. 실험요인의 교호작용에 의한 반응모델에 어떤 영향을 주는지를 확인하기 위해 Fig. 2(b)를 그려 기여도 판단을

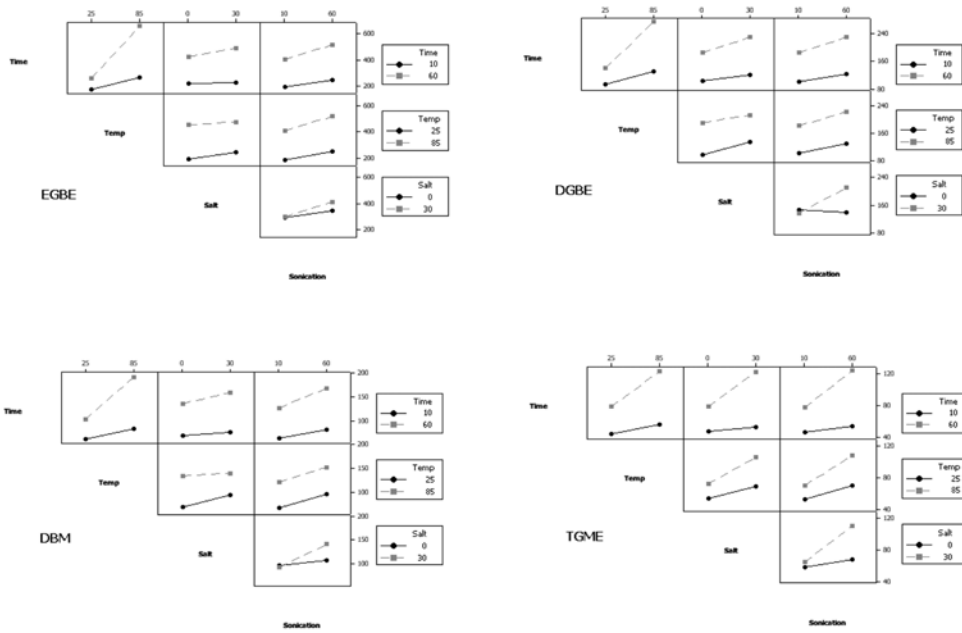
제시하였다. 즉 상호작용(교호작용)은 인자의 수준에 있어서의 반응치가 다른 인자의 수준에 달려 있음을 말하며 그림에서 2개의 인자에서 각각의 수준이 평행선인 경우 인자 간에 교호작용이 없는 것으로 판단할 수 있다.

3.5. 반응모델의 3차원 그래프의 해석

3차원 반응표면 그래프를 통해 다양한 인자들이 측정값에 미치는 영향을 Fig. 3에 제시하였다. 우선 Fig. 3을 통해 반응모델을 구성하는 여러 가지 요인들이 종속변수에 어떤 변화를 구성하면서 각각 영향을 주는지를 간접적으로 확인할 수 있다. 본 연구에서의 대상물질인 EGBE, DGME, BBM은 유사한 결과를 보여주고 있고, TGME는 다소 다른 결과를 보여주었다. EGBE, DGME, BBM 모두 요인 X_1 (time)과 X_2 (temp.)의 관계에서 X_1 과 X_2 의 수준이 증가할수록 반응값이 증가하는 것으로 나타났다. X_1 (time)과 X_3 (salt)의 관계에서는 X_1 이 증가할수록 반응값이 증가하고 X_3 는 거의 영향을 주지 않아 X_3 보다 X_1 이 반응에 더 영향을 주는 것을 볼 수 있다. X_1 (time)과 X_4 (sonication)의 관계에서는 X_1 이 증가할수록 반응값이 증가하고 X_4 는 증가하면 반응값이 조금 증가하는 약한 영향을 보여 X_4 보다 X_1 이 반응에 더 영향을 주는 것으로 나타났으며, X_2 (temp.)와 X_3 (salt)의 관계에서는 X_2 가 증가할수록 반응값이 증가하고 X_3 는 거의 영향을 주지 않



(a)



(b)

Fig. 2. Main effect (a) and interaction (b) plot for Y_1 (EGBE), Y_2 (DGBE), Y_3 (DBM), Y_4 (TGME).

아 X_3 보다 X_2 가 반응에 더 영향을 주는 것으로 나타났다. X_2 (temp.)와 X_4 (sonication)의 관계에서는 X_2 가 증가할수록

반응값이 증가하고 X_4 는 증가하면 반응값이 조금 증가하는 약한 영향을 보여 X_4 보다 X_2 가 반응에 더 영향을

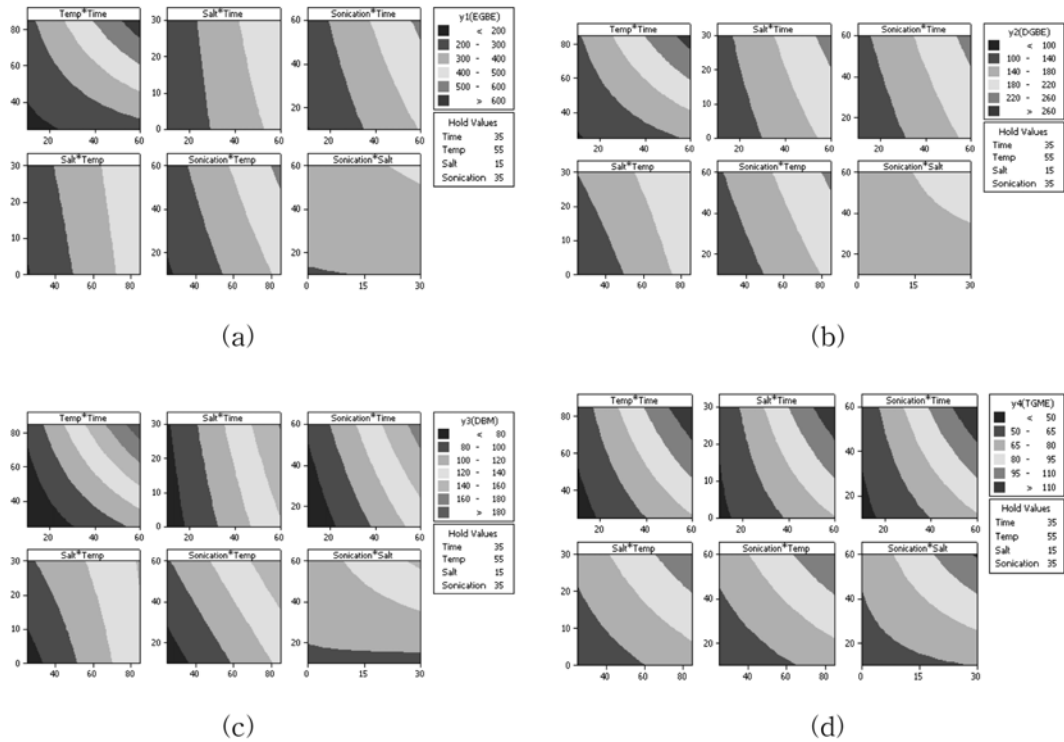


Fig. 3. Response surface (3-dimensional plot) for Y1 (EGBE), Y2 (DGBE), Y3 (DBM), Y4 (TGME).

주는 것으로 보인다. X_3 (salt)와 X_4 (sonication)의 관계에서는 두 인자 모두 반응값에 거의 영향을 미치지 못하는 것으로 나타났다(Fig. 3(a)). 그러나, TGME의 경우에는 요인 X_1 과 X_2 의 관계에서 X_1 이 증가할수록 반응값이 증가하고 X_2 는 수준이 증가하면 반응값이 조금 증가하는 약한 영향을 보여 X_2 보다 X_1 이 반응에 더 영향을 주는 것으로 나타났다. X_1 과 X_3 의 관계에서는 X_1 이 증가할수록 반응값이 증가하고 X_3 는 증가하면 반응값이 조금 증가하는 약한 영향을 보여 X_3 보다 X_1 이 반응에 더 영향을 주는 것으로 나타났으며, X_1 과 X_4 의 관계에서는 X_1 이 증가할수록 반응값이 증가하고 X_4 는 증가하면 반응값이 조금 증가하는 약한 영향을 보여 X_4 보다 X_1 이 반응에 더 영향을 주는 것을 알 수 있다. X_2 와 X_3 , X_2 와 X_4 , X_3 와 X_4 의 관계에서는 수준이 증가할수록 반응값이 증가하는 것을 알 수 있다(Fig. 3(d)).

3.6. 정준 및 능선분석에 의한 분석 최적조건

상기 Fig. 3의 그래프를 통해 모델의 추정된 정상능선 체계에 대한 반응표면의 모양패턴을 확인하였지만 각 변수간의 정상능선체계의 판정 및 최적화에 대한 구체적인 설명이 없었다. 따라서 정준분석(canonical analysis)과 능선분석 (ridge analysis)을 통해 GC/FID 분석에 대한

peak area의 수율을 최대 생산할 수 있는 X_1 (adsorption time), X_2 (Temp.), X_3 (Salt concentration), X_4 (Sonication time) 등을 찾기 위한 실험 결과, 모형의 일차항들의 계수 백터와 이차항들의 계수행렬을 추정하는 정준분석을 통해 계수행렬의 고유값(eigenvalue)이 전부음수면 정상점이 최대점, 전부 양수이면 최소점, 음수와 양수가 섞였으면 안장점, 0이 하나 이상 존재하면 정상능선으로 판명하는데, 이에 적합한 반응모형을 정준형식으로 변환했을 경우 다음 식 (15)~(18)으로 나타낼 수 있다.

$$Y_1 = 123.420 + 33.494\omega_1^2 + 5.704\omega_2^2 - 7.691\omega_3^2 - 51.420\omega_4^2 \quad (15)$$

$$Y_2 = 24.232 + 10.589\omega_1^2 + 4.427\omega_2^2 - 10.272\omega_3^2 - 34.506\omega_4^2 \quad (16)$$

$$Y_3 = 29.029 + 6.214\omega_1^2 + 5.176\omega_2^2 - 5.174\omega_3^2 - 13.928\omega_4^2 \quad (17)$$

$$Y_4 = 57.735 + 11.652\omega_1^2 - 2.011\omega_2^2 - 4.588\omega_3^2 - 5.853\omega_4^2 \quad (18)$$

식 (15)~(18)의 결과에 따라 전체 모형에 대한 고유값(Eigenvalues)의 상수들이 양수와 음수가 섞여있어 정상점이 안장점으로 판정되었다. 위의 결과에서 정상점이 안장

점일 경우 능선분석(Ridge analysis)을 통하여 최적화를 도출할 수 있다. 위 결과로부터 정상점(Stationary point)의 좌표는 EGBE의 경우 $(X_1, X_2, X_3, X_4) = (50.95 \text{ min}, 76.56^\circ\text{C}, 16.65\%, 41.35\text{min})$ 에서 최적값(maximum point) - (Peak area : 571.169)을 얻을 수 있었다.

DGBE의 경우 $(X_1, X_2, X_3, X_4) = (47.66 \text{ min}, 76.57^\circ\text{C}, 19.57\%, 44.14 \text{ min})$ 에서 최적값(maximum point) - (Peak area : 258.584)을 얻을 수 있었다. DBM의 경우 $(X_1, X_2, X_3, X_4) = (51.84 \text{ min}, 73.90^\circ\text{C}, 17.63\%, 43.62 \text{ min})$ 에서 최적값(maximum point) - (Peak area : 172.513)을 얻을 수 있었다. TGME의 경우 $(X_1, X_2, X_3, X_4) = (51.14 \text{ min}, 67.69^\circ\text{C}, 21.55\%, 46.57 \text{ min})$ 에서 최적값(maximum point) - (Peak area : 121.845)을 얻을 수 있었다.

4. 결 론

본 연구는 디젤첨가제인 EGBE, DGBE, DBM, TGME를 동시분석 함으로써 오염된 토양 내 신속 정확하며, GC/FID를 이용하여 미량 정량할 수 있는 방법을 도출하고 여러 가지 분석조건을 위한 변수들 간에 주 효과 및 교호 작용의 해석, 기술통계량 분석, 반응표면분석에 의해 수행된 반응모델 추정, 분산분석과 변수들 간의 주효과, 교호작용의 해석과 동시에 3차원 및 2차원 그래프 등을 제시하여 각 물질의 미량분석의 특성을 평가하고 분석의 최적조건을 찾아내고자 하였다.

1) EGBE, DGBE, DBM, TGME에 대한 SPME법에 의한 GC/FID 조건에서 시료 검출에 있어서 반응 표면분석을 적용하여 얻은 중회귀식에서 모델 예측식을 도출한 결과 R^2 값이 각각 0.99, 0.96, 0.99, 0.99로 높은 상관성을 나타내 Model을 잘 설명할 수 있었다.

2) 반응모델의 인자들에 대한 주 효과(main effect) 및 교호작용(interaction effect)에 대한 유의성 검정결과 주효과에서 공통적으로 추출시간(Adsorption time)과 온도(Temp.)가 통계적으로 유의하였고($p < 0.05$), 특히 추출시간(Adsorptiontime)이 가장 큰 영향을 주는 것으로 확인되었다.

3) 또한 비선형 효과를 나타내는 각 요인에 대한 유의성 검정결과 교호작용(interaction effect)의 경우 공통적으로 추출시간(Adsorption time) × 온도(Temp.)가 통계적으로 유의($p < 0.05$)하였다.

4) 정준분석을 통해 미량분석의 최적화를 도출한 결과 전체 모델에서는 정상능선체계가 안장점(saddle point)으로 나타났다.

5) 능선분석을 통하여 정상점(stationary point)의 좌표는 EGBE의 경우 $(X_1, X_2, X_3, X_4) = (50.95 \text{ min}, 76.56^\circ\text{C}, 16.65\%, 41.35 \text{ min})$ 에서 최적값(maximum point) - (Peak area : 571.169), DGBE의 경우 $(X_1, X_2, X_3, X_4) = (47.66 \text{ min}, 76.57^\circ\text{C}, 19.57\%, 44.14 \text{ min})$ 에서 최적값 (maximum point) - (Peak area : 258.584), DBM의 경우 $(X_1, X_2, X_3, X_4) = (51.84 \text{ min}, 73.90^\circ\text{C}, 17.63\%, 43.62\text{min})$ 에서 최적값 (maximum point) - (Peak area : 172.513), TGME의 경우 $(X_1, X_2, X_3, X_4) = (51.14 \text{ min}, 67.69^\circ\text{C}, 21.55\%, 46.57 \text{ min})$ 에서 최적값(maximum point) - (Peak area : 121.845)을 얻을 수 있었다.

6) GC/FID의 시료 검출에 대한 정준분석 결과 최적조건 모델식은 다음과 같이 성립되었다.

$$Y_1 = 123.420 + 33.494\omega_1^2 + 5.704\omega_2^2 - 7.691\omega_3^2 - 51.420\omega_4^2$$

$$Y_2 = 24.232 + 10.589\omega_1^2 + 4.427\omega_2^2 - 10.272\omega_3^2 - 34.506\omega_4^2$$

$$Y_3 = 29.029 + 6.214\omega_1^2 + 5.176\omega_2^2 - 5.174\omega_3^2 - 13.928\omega_4^2$$

$$Y_4 = 57.735 + 11.652\omega_1^2 - 2.011\omega_2^2 - 4.588\omega_3^2 - 5.853\omega_4^2$$

사 사

본 연구는 한국과학재단(R05-2003-000-10709-0) 지원을 받아 수행된 연구임.

참 고 문 헌

- 김택재, 2002, 고체상 미량추출법의 이론과 활용, 분석과학회지, 15(5), 1-12.
- 박교범, 이석근, 2000, SPME를 이용한 수용액 중의 휘발성 유기 화합물 분석, 분석과학회, 13(3), 277-281.
- 안상우, 장순웅, 2004, SPME-GC/FID를 이용한 MTBE 및 TBA 분석에 관한 연구, 한국 환경분석학회, 7(2), 83-89.
- 이규현, 이시진, 장순웅, 2004, Direct-Sampling SPME 분석기법을 이용한 잠재적 디젤첨가제 분석, 한국환경분석학회, 7(3), 143-148.
- 조일형, 이내현, 장순웅, 안상우, 윤영한, 조경덕, 2006, 실험계획법 중 Box-Behnken(박스-벤켄)법을 이용한 반응성 염료의 광촉매 산화조건 특성 해석 및 최적화, 대한환경공학회지, 28(9), 917-925.
- 조일형, 이내현, 장순웅, 안상우, 윤영한, 조경덕, 2007, 화학적 응집 공정에서 중심합성설 계법을 이용한 축산폐수의 COD 제거특

성 평가 및 최적화 연구, 한국물환경학회지, **23**(1), 111-121.

Blasco, C., Fernandez, M., Pico, Y., and Font, G., 2004, Comparison of solid-phase microextraction and stir bar sorptive extraction for determining six organophosphorus insecticides in honey by liquid chromatography-mass spectrometry, *J. of Chromatography A*, **1030**, 77-85.

Layton, D.W. and Marchetti, A.A., 2002, Comparative

environmental performance of two diesel-fuel oxygenates: dibutyl maleate (DBM) and tripropylene glycol monomethyl ether (TGME). SAE Paper 2002-01-1943.

Marchetti, A.A., Knize, M.G., Chiarappa-Zucca, M.L., Pletcher, R.J., and Layton, D.W., 2003. Biodegradation of potential diesel oxygenates additives: dibutyl maleate (DBM), and tripropylene glycol methyl ether (TGME), *Chemosphere*, **52**, 861-868.