

헤드스페이스-SPME 방법을 이용한 트리메틸아민의 분석방법 연구

The Analysis of Airborne Trimethylamine Using a Headspace (HS)-SPME Method

안 지 원 · 김 기 현*

세종대학교 지구환경과학과

(2008년 1월 18일 접수, 2008년 5월 13일 채택)

Ji-Won Ahn and Ki-Hyun Kim*

Department of Earth & Environmental Sciences, Sejong University

(Received 18 January 2008, accepted 13 May 2008)

Abstract

In this study, the analytical performance of trimethylamine (TMA) were investigated with respect to headspace-solid phase microextraction (HS-SPME) method. In order to induce the elution of aqueous TMA to headspace, NaOH was added as a decomposition reagent to aqueous TMA standard. By controlling the combination of three major variables for TMA extraction, the extent of extraction was compared between the two contrasting conditions for each variable (i.e., reaction time (long (L) vs short (S)), exposure temperature (30 vs 50°C), and exposure time (10 vs 30 min)). The results of this comparative analysis showed that the extraction efficiency for all eight types of HS-SPME combinations decreased on the order: L-30-30 > L-50-10 > L-30-10 > L-50-30 > S-30-30 > S-50-30 > S-50-10 > S-30-10. The effect of reaction time appeared to exert significant influences on the relative recovery rate of HS-SPME at 90% confidence level. However, the effects of exposure temperature or exposure time were not so significant as reaction time. When the recovery rate of HS-SPME is compared against the direct injection of liquid standard into GC injector, it recorded as 2%. According to this comparative study, the reaction conditions for HS-SPME application can exert significant influences on the analysis of TMA.

Key words : TMA, Decomposition reagent, Headspace, SPME, Direct injection

1. 서 론

산업의 발달과 그에 따른 여러 오염물질의 생성 ·

배출은 환경오염을 악화시키는 원인으로 작용하고 있다. 여러 가지 환경오염 사례 중에서 악취는 소음이나 진동과 함께 감각적인 공해로 사람들에게 불쾌감을 야기시키는 특성을 지닌다(양성봉과 김석만, 1999). 악취는 발생원과 유발물질의 종류가 광범위하며, 사람에 따라 감지농도나 불쾌감이 다르기 때문에

*Corresponding author.

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

예측이나 측정이 용이하지 않은 물질이다(최여진 등, 2005; Gostelow *et al.*, 2001). 이러한 악취물질 중에서, 생선이 부패하면서 발생하는 트리메틸아민(trimethylamine, TMA)은 특 쏘는 자극적인 냄새뿐 아니라, 독성을 지닌 물질으로도 잘 알려져 있다(Chang *et al.*, 2004; Mitsubayashi *et al.*, 2004). 그리고 최소감지농도가 0.032 ppb수준으로 낮기 때문에 극미량에서도 악취를 체감할 수 있는 특징을 지니고 있다(Nagata, 2003). TMA는 흡착성이 매우 클 뿐 아니라, 화학적인 불안정성으로 시료의 채취가 어려울 뿐 아니라 분석단계의 정확성을 유지하기가 쉽지 않은 성분이다(허귀석 등, 2004).

TMA의 분석방법으로는 산성수용액 흡수법이나 산성여과지를 이용한 시료채취 방식을 주로 권장하고 있다(환경부, 2007). 특히, 1990년대에 고체상미량추출법(solid phase microextraction, SPME)이 소개되면서, 시료의 처리단계에서 SPME 파이버에 TMA를 흡착시켜 분석하는 방법이 주목을 받고 있다(김만구 등, 2006; Stashenko and Martinez, 2004). SPME는 액상 또는 기체상 환경시료로부터 휘발성 또는 반휘발성 성분을 추출하는 데 효과적인 방법에 해당한다. 이는 파이버에 코팅한 고정상 물질과 분석물질과의 분배평형을 기초로 한다(임문순 등, 2007; Penalver *et al.*, 1999). SPME는 분석대상 물질의 종류에 따라서 적절한 흡착을 유도하기 위해, 파이버를 선별적으로 선택하여 사용할 수 있다(Kataoka *et al.*, 2000). 특히, 조작이 용이하고, 경제적이며, 비교적 신속한 분석을 할 수 있다는 장점을 가지고 있다(장순웅, 2007).

본 연구에서는 TMA 성분을 효과적으로 분석하기 위해, 산성수용액 흡수법에 기초한 SPME 분석방법의 분석학적 특성을 검토하였다. 기본적으로 TMA 시료의 채취는 헤드스페이스(headspace, HS) 공간에 SPME 파이버를 주입하여 시료의 흡착을 유도하였다. 이러한 분석방식의 적용과정에서 여러 가지 실질적인 조건변수들의 상호적인 역할을 체계적으로 비교하고자 하였다. 이를 위해, 시료를 흡착시키는 과정에서 일차적으로 3가지 조건을 중심으로 TMA의 검출특성을 비교평가하였다. 구체적으로 (1) 산성수용액과 분해시약의 반응시간, (2) 시료의 흡착온도, (3) 흡착시간과 같은 변수들의 조건들을 고려하였다. 추가적으로 SPME를 이용한 분석법과 표준시료를 직접주입한 검량결과를 비교하여, 분석조건에 따른 상

대적 검량 회수율을 비교 연구해 보았다.

2. 연구 방법

2.1 표준시료조제

2.1.1 HS-SPME 방법의 적용을 위한 표준시료의 준비

본 연구에서는 공정시험법상에서 제시한 분석방법의 하나에 해당하는 헤드스페이스-고체상 미량추출법(HS-SPME)을 기초로 TMA의 검량을 시도하였다. 검량분석을 위해, $1 \mu\text{g } \mu\text{L}^{-1}$ 농도대의 원표준시료(Wako, Japan)를 2회에 걸쳐 희석하는 방법으로 작업용 표준시료를 조제하였다. 원표준시료 10 μL 와 1 M HCl 4,990 μL 을 22 mL 바이얼에 혼합하여 2,000 ng mL^{-1} 농도대의 1차 작업용 표준시료를 5 mL 조제하였다. 그리고 50 mL 용량플라스크를 이용하여, 4가지 농도대의 1차 작업용 표준시료(25, 150, 300, 600 μL)와 3차 증류수를 혼합하여 2차 작업용 표준시료(각각 1, 6, 12, 24 ng mL^{-1})를 조제하였다(표 1). 이렇게 조제한 2차 작업용 표준시료를 각각 4 mL씩 바이얼에 옮겨서 TMA의 양을 각각 4, 24, 48, 96 ng으로 준비하였다.

산성수용액에 용해되어 있는 TMA를 헤드스페이스 공간으로 분리·용출시키기 위하여, 다음과 같이 분해시약을 조제하였다. 500 mL 용량의 플라스크를 이용하여 3차 증류수 500 mL에 NaOH를 250 g을 녹이는 방법으로 50% 농도대의 NaOH 수용액을 준비하였다. 이때, NaOH가 물에 녹을 때 발열현상이 크게 일어난다는 점을 감안하여, NaOH를 25 g씩 10회에 나누어 stirring을 시켜주면서, 3차 증류수에 녹이는 방법으로 조제하였다.

2.1.2 직접주입을 위한 기체상 및 액상 TMA 표준시료

본 연구에서는 HS-SPME 방법의 절대적인 회수율을 평가하기 위해, 다음과 같이 검량결과의 기준을 이용하였다. 비교기준을 확보하기 위해, 미량의 액상 표준시료를 GC의 주입구에 시린지로 직접 주입하는 방법으로 검량선을 도출하였다. 그리고 이렇게 확보한 직접주입의 결과에 대비하여 HS-SPME 방식의 결과를 상대적으로 대비하는 방식으로 양방식의 상

Table 1. Preparation of liquid-phase TMA standard for headspace calibration.

(a) Preparation of the 1st TMA working standard (WS) using its primary standard (PS, 1 mg mL⁻¹)

1st WS ^{a1}	Mixng of PS (1 µg µL ⁻¹) with 1 M HCl		Dilutio (ratio)	TMA concentration	
	PS (µL)	1 M HCl (µL)		(µg mL ⁻¹)	(ng mL ⁻¹)
	10	4990	0.002	2.00	2,000

^{a1} Total volume of the 1st WS is 5 mL

(b) Preparation of the 2nd TMA working standard

2nd WS ^{b1}	Mixng of 1st WS (2,000 ng mL ⁻¹) with water		Dilution (ratio)	TMA	
	1st WS (µL)	Water (µL)		Concentration (ng mL ⁻¹)	Amount ^{c1} (ng)
1	25.0	49975	0.0005	1.00	4.00
2	150	49850	0.003	6.00	24.0
3	300	49700	0.006	12.0	48.0
4	600	49400	0.012	24.0	96.0

^{b1} Total volume of the 2nd WS is 50 mL

^{c1} Total amount of TMA (ng) is quantified for 4 mL of the 2nd WS which will be mixed with 5 mL of NaOH

Table 2. Preperation of gaseous TMA standard for calibration for direct GC injection analysis.

1st WS ^{a1}	Mixng of gaseous PS (5,010 ppm) with He		Dilution (ratio)	TMA concentration		
	TMA PS (mL)	He (mL)		(ppm)	(µg L ⁻¹)	(ng µL ⁻¹)
1	40	960	0.040	200	484	0.48
2	200	800	0.200	1002	2422	2.42
3	400	600	0.400	2004	4844	4.84
4	800	200	0.800	4008	9689	9.69

^{a1} Total volume of the 1st WS is 1 L

대적 회수율에 얼마만큼 차이가 존재하는 가를 확인하고자 하였다. 액상 표준시료에 의한 검량은 HS-SPME 방법과 직접적인 비교가 가능하도록, 유사한 농도대로 검량점을 설정하고 조제하였다. 그리고 이에 덧붙여, 작업용 표준시료의 성상에 따른 검량차이를 비교하기 위한 연구도 시도하였다. 이를 위해 기체상과 액상 두 가지 성상의 표준시료를 모두 준비하고, 양자를 모두 GC에 직접 주사기로 주입하는 방식으로 추가적인 비교를 시도해 보았다.

기체상 작업용 표준시료의 조제를 위해 5,010 ppm 농도대의 원표준시료(Rigas, Korea)를 1 L 테들러백 4개에 각각 40, 200, 400, 800 mL만큼씩 채워주었다. 그리고 He을 추가적으로 채워주는 방식으로 각각 200, 1,002, 2,004, 4,002 ppm 농도대의 작업용 표준시

료를 준비하였다(표 2). 그리고 이렇게 준비한 기체상 작업용 표준시료를 가스타임 시린지를 이용하여 10 µL만큼 GC로 주입하는 방식으로 검량을 진행하였다. 이때 시료의 직접주입은 splitless 조건으로 진행하였다. 주입한 TMA의 양은 각각 4.8, 24.2, 48.4, 96.9 ng에 해당한다.

GC에 직접주입 방식으로 검량할 액상 작업용 표준시료는 1.5 mL 바이얼을 이용하여 2단계에 걸쳐 희석하였다. 1 µg µL⁻¹ 농도대의 원표준시료 10 µL와 헥산을 990 µL을 혼합하여 10 ng µL⁻¹ 농도대의 1차 작업용 표준시료를 조제하였다. 그리고 1차 작업용 표준시료를 100, 200, 400, 1,000 µL만큼씩 취하여, 헥산과 혼합하는 방식으로 각각 1, 2, 4, 10 ng µL⁻¹ 농도대의 2차 작업용 표준시료를 조제하였다(표 3). 분

Table 3. Preparation of liquid-phase TMA standard for calibration based on the direct GC injection method.

1st WS ^{a)}	Mixng of the PS (1 µg µL ⁻¹) with Hexane		Dilution (ratio)	Concentration	
	TMA P.S. (µL)	Hexane (µL)		(µg µL ⁻¹)	(ng µL ⁻¹)
	10	990	0.01	0.01	10

2nd WS ^{b)}	Mixng of the 1st WS (10 ng µL ⁻¹) with Hexane		Dilution (ratio)	Concentration (ng µL ⁻¹)
	TMA 1st W.S. (µL)	Hexane (µL)		
1	100	900	0.10	1.00
2	200	800	0.20	2.00
3	400	600	0.40	4.00
4	1000	0	1.00	10.0

^{a), b)} Total volume of the 1st and 2nd WS is 1,000 µL

석조건을 설정할 때, 메탄올이나 에탄올만으로 시료를 희석할 경우, TMA 피크와 용매의 피크가 동일한 retention time (RT)에 겹치는 문제점이 나타날 수 있다(안지원 등, 2007). 이러한 문제를 해결하기 위해, 헥산을 희석매개로 이용하여 TMA 작업용 표준시료를 조제하였다. 액상 작업용 표준시료는 액상 시린지를 이용하여, 1 µL만큼 GC로 주입하였다. 이때 주입하는 TMA의 양은 4가지 농도대의 표준시료가 각각 1, 2, 4, 10 ng에 해당한다. 결과적으로 액상 표준시료는 가스상 표준시료에 비해 GC로 주입시키는 TMA의 절대량이 조금씩 낮게 설정되었다. 이는 표준시료의 matrix 차이로 인하여 GC의 감도에 차이가 나타나는 현상 등을 미리 감안한 것이다.

2.2 HS-SPME 방법의 시료의 전처리 및 분석조건

TMA 표준시료의 분석을 위해서는 산성수용액에 녹아있는 TMA를 헤드스페이스 공간으로 용출시켜야 한다. 용출시키기 위한 방법으로 TMA 작업용 표준시료를 4 mL씩 담은 22 mL 바이얼에 50% NaOH 수용액을 5 mL만큼 주입하였다. 이때, NaOH 수용액과 TMA가 녹아있는 산성수용액이 바로 섞이지 않게 하기 위해, 오토피펫을 이용하여 NaOH 수용액을 바이얼 내벽의 상단에 서서히 흘리면서 주입하였다(그림 1). 이러한 방법으로 분해시약을 주입할 경우, TMA가 녹아 있는 산성수용액과 NaOH 수용액이 서로 층을 이루며 존재하게 된다. 참고로 공정시험법

상에서는 바이얼을 밀봉한 후 주사기를 이용하여 50% NaOH 수용액을 주입하도록 제시하고 있다. 그러나 이렇게 주입할 경우, 바이얼에 가압이 걸려서 시료의 주입이 용이하지 않다. 또한 주사기의 바늘을 빼낼 때에도 TMA를 함유한 공기가 용기 밖으로 새어 나가는 문제가 발생할 수 있다. 따라서 분석의 재현성에 현저한 문제가 발생하는 편이다. 이에 반해, 본문에서 소개한 것과 같이 오토피펫을 이용하여 NaOH 층을 형성하는 방식으로 분해시약을 주입하면, 시료의 유실을 줄이면서 재현성이 높은 분석을 하는 것이 가능하다.

분해시약을 주입한 후, PTFE/Silicone 재질의 격막이 있는 마개로 밀봉한 다음, 진탕기(mixer, Vortex Genie 2 digital, Scientific industries, USA)를 이용하여 900 rpm으로 반응시켰다. TMA의 분석특성을 확인하기 위해, (1) 반응유도 시간, (2) 시료의 흡착온도, (3) 흡착시간에 강약조건을 설정하여 실험하였다. 우선적으로 (1) TMA시료와 NaOH 수용액의 반응유도 시간은 0.5와 2분으로 차이를 두는 조건으로 비교하였다. (2) 반응을 유도하는 온도는 온도조절 시스템(그림 1)을 이용하여 30 또는 50°C의 조건으로 5분간 유지해 주었다. 그리고 등온상태를 유지하면서, SPME 파이버로 헤드스페이스 부분의 TMA를 흡착시켰다. (3) SPME에 대한 시료의 흡착은 10분과 30분으로 구분하여 진행하였다. 실험의 구분을 위해 실험조건을 각각 코드로 구분하여 제시하였다(표 4). 반응시킨 시간에서 0.5분은 S(short)으로 2분은 L

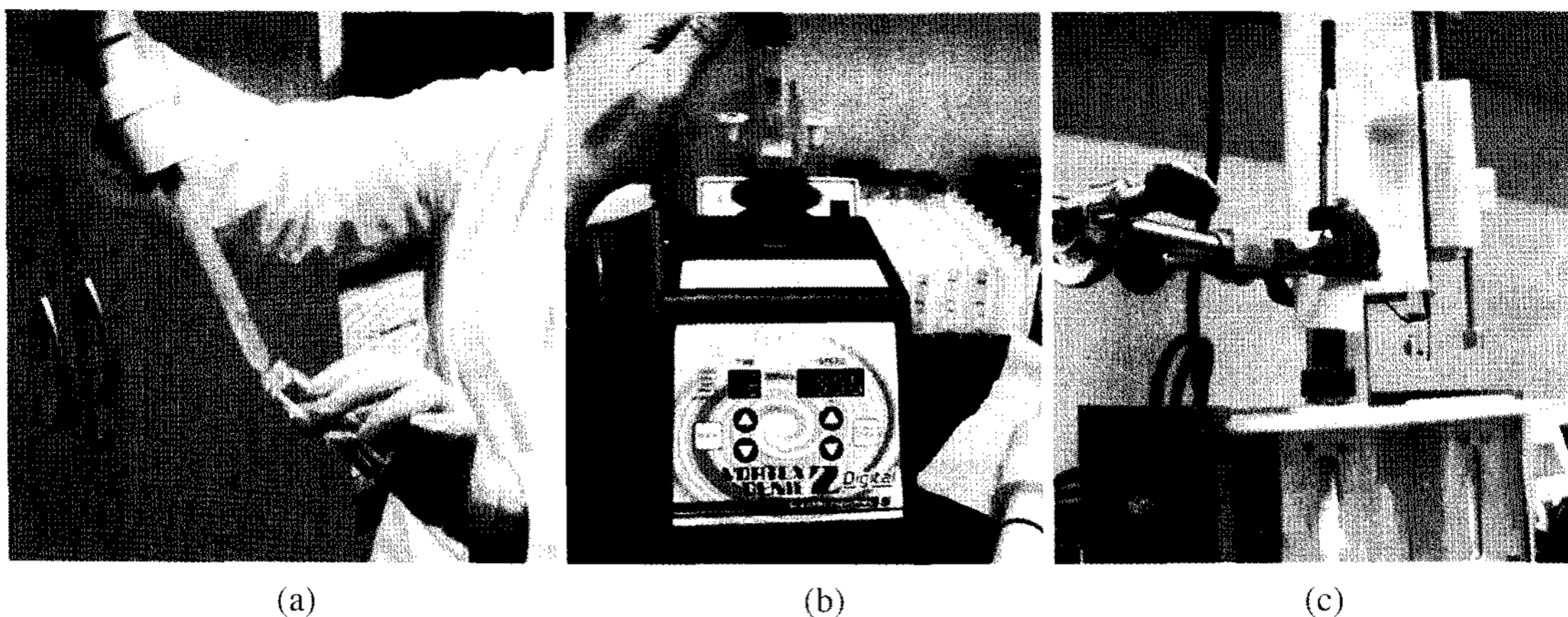


Fig. 1. Experimental procedures for HS-SPME based TMA calibration. (a) Transfer of working TMA standard in a 22 mL volume vial, (b) Shaking (0.5 or 2 min), (c) Exposure of TMA standard to SPME fiber.

Table 4. Information of 8 different types of head-space based TMA calibration: combination of three major criteria with two contrasting conditions.

Exp. order	Exp. code ^{a1}	Shaking time (min)	SPME-exposure	
			Temp. (°C)	Time (min)
1	S-30-10	0.5	30	10
2	S-30-30			30
3	S-50-10		50	10
4	S-50-30			30
5	L-30-10	2	30	10
6	L-30-30			30
7	L-50-10		50	10
8	L-50-30			30

^{a1} (1) First letter: shaking duration (short (S)=0.5 min and long (L)=2 min) at 900 rpm, (2) second number: exposure temperature, and (3) third number: exposure time.

(long)으로 구분을 하여 첫번째 코드로 표시하였다. 흡착온도는 30과 50°C를 각각 30, 50으로 두번째 코드로 표시하였다. 마지막으로 흡착시간은 10과 30분을 각각 10, 30으로 세번째 코드로 표기하였다. 예를 들어, 2분간 반응을 유도하고 30°C의 온도에서 10분간 흡착시킨 시료의 코드는 L(반응시간)-30(온도)-10(흡착시간)에 해당한다.

TMA 성분의 흡착을 유도하기 위하여, SPME 파이버는 polydimethylsiloxane/divinylbenzene (PDMS/DVB, 65 µm, Supelco)를 사용하였다. 시료를 추출한

Table 5. Experimental conditions set for the GC analysis of TMA standard.

GC-NPD system condition		
GC model: Dani: GC-1000		
a. Temperature set up (°C)	Injector	230
	Detector	300
	Oven initial	80 (8 min holding)
	Oven rampling	20 (8 min rampling)
b. Flow rate set up (mL · min ⁻¹)	Oven maximum	240 (5 min holding)
	Column flow (He)	3
	H ₂ (detector)	6.80
	He (detector)	10.6
c. SPME	Air (detector)	175
	Fiber: PDMS/DVB, 65 µm Coating, Supelco	
	Conditioning: 250°C, 30 min	
	Sample Desorption time: 5 min (GC injector)	

SPME 파이버는 GC (Model Dani-GC 1000, Italy) 주입구에 230°C로 5분간 탈착을 유도한 후 분석하였다. 이때, GC 주입구의 조건은 직접주입 실험과 동일하게 splitless 조건으로 진행하였다. TMA를 분리하기 위한 칼럼으로는 휘발성 아민류와 알코올류의 분석에 용이한 CP 7448-volamin (Length: 60 m, ID: 0.32 mm, Film thickness: 1.8 µm, Varian)을 사용하였다. 그리고 검출기는 TMA 분석에 고감도를 보이는 nitrogen phosphorous detector (NPD)를 사용하였다. 본 연구의 GC/NPD 분석조건은 표 5에 제시하였다.

Table 6. Comparison of TMA calibration patterns based on HS-SPME approaches.

(a) Comparison peak area derived using the sample volume of 4 mL

Cal. point	Concentration (ng mL ⁻¹)	Amount (ng)	Peak area (unitless)							
			S-30-10	S-30-30	S-50-10	S-50-30	L-30-10	L-30-30	L-50-10	L-50-30
1	1.0	4.0	113876	299738	430781	418469	551122	854447	626637	727349
2	6.0	24	1029034	1641051	1864886	1281986	3222356	2905735	3150618	2371217
3	12	48	2318032	3789283	3137159	3817374	3734409	6647642	6063957	5497428
4	24	96	3580750	6872395	6508525	6808211	8615191	12938430	9170786	7599470

(b) The resulting calibration slope values for each of all SPME methods tested in this study

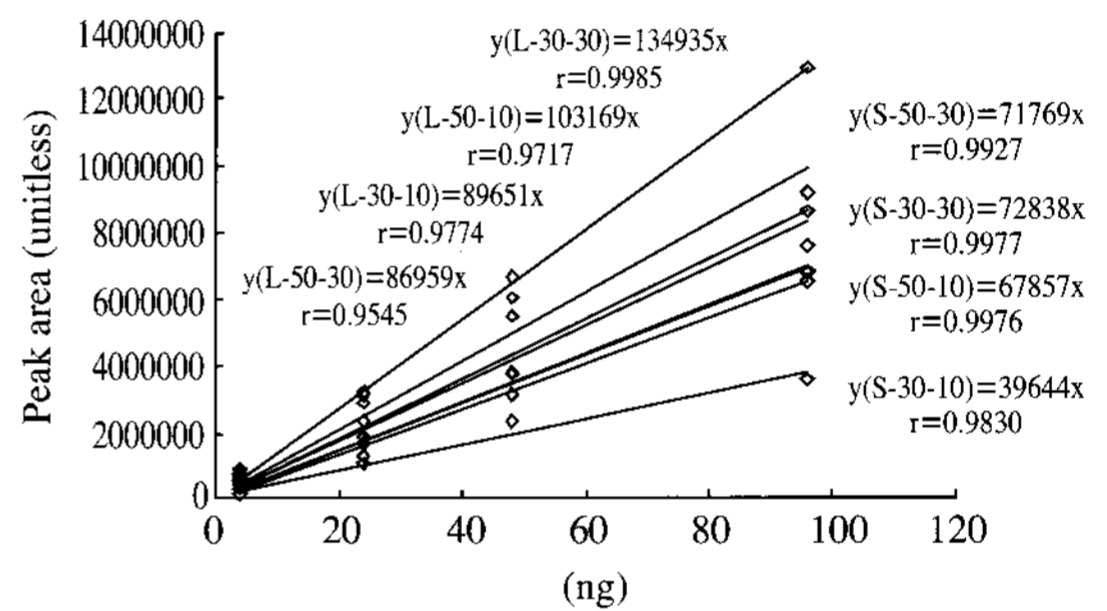
	HS-SPME Condition							
	S-30-10	S-30-30	S-50-10	S-50-30	L-30-10	L-30-30	L-50-10	L-50-30
Slope	39644	72838	67857	71769	89651	134935	103169	86959
r	0.9831	0.9977	0.9976	0.9928	0.9775	0.9986	0.9718	0.9546

3. 결과 및 토론

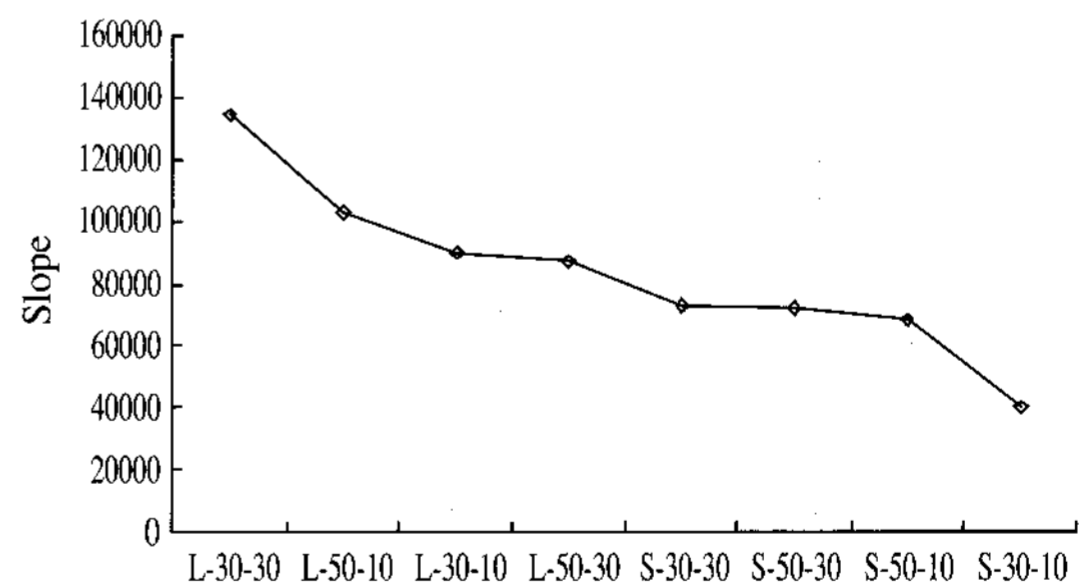
3.1 HS-SPME 실험조건에 따른 결과

본 연구에서는 악취성분 중에 하나인 TMA의 분석특성을 HS-SPME방법을 이용하여 분석하였다. TMA가 녹아있는 산성수용액에 분해시약을 주입하여, TMA를 헤드스페이스 공간으로 용출시키는 방식으로 분석을 진행하였다. 표 6에는 TMA를 용출시킬 때의 조건을 3가지 조건의 강약에 기초하여 8가지의 세부조건에 따라 분석한 피크 면적을 제시하였다. 각각의 검출 피크면적을 이용하여 검량선을 작성한 결과는 그래프로 제시하였다(그림 2). 각 기울기 값의 크기를 비교하면 L-30-30 > L-50-10 > L-30-10 > L-50-30 > S-30-30 > S-50-30 > S-50-10 > S-30-10으로 감소하였다. 이중에서 L-30-30 조건에서 기울기 값이 134,935로 가장 높게 나타나는 것을 확인하였다. 반면에 S-30-10에서는 기울기 값이 39,644로 L-30-30의 30% 수준으로 전체 비교대상 중 가장 낮게 나타났다. HS-SPME 실험은 대부분의 검량실험에서 r값이 0.97 이상으로 안정적인 결과를 나타냈다. 또한, Noise의 3배 이상 크기의 TMA 피크 값 7개를 이용하여 검출한계(MDL)을 구한 결과 0.02~0.07 ng으로 나타났다. 검출한계 값을 비교한 결과, L-30-30의 조건에서 0.02 ng으로 가장 높은 분석감도를 나타냈으며, S-30-10에서 0.07 ng으로 가장 낮은 분석감도를 보였다(표 6).

각각의 기울기 값을 TMA 산성수용액과 분해시약



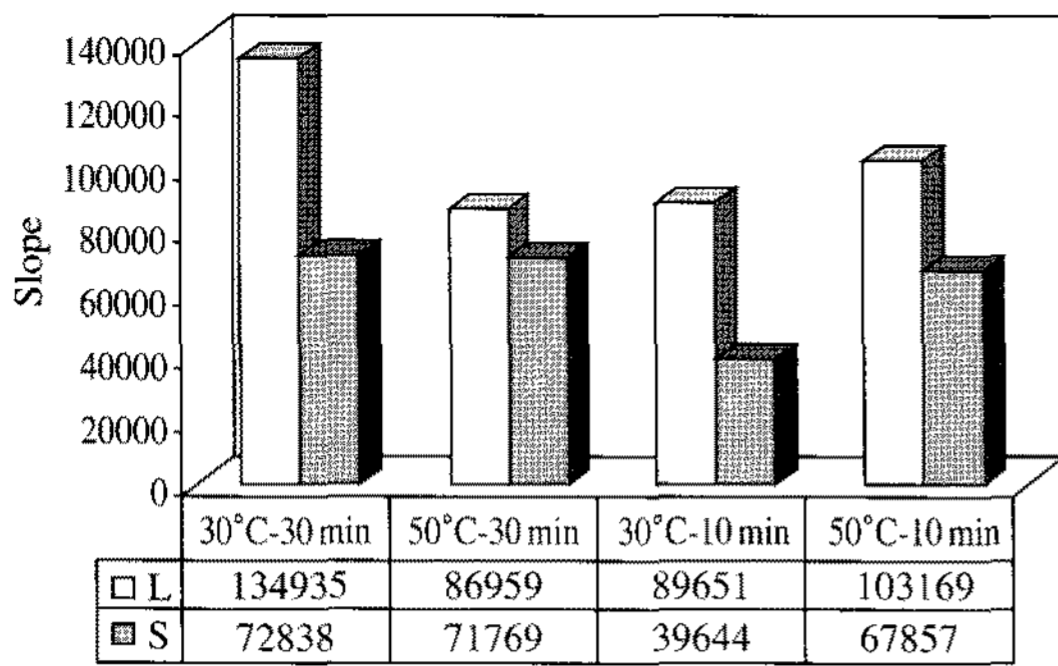
(a) Results of calibration



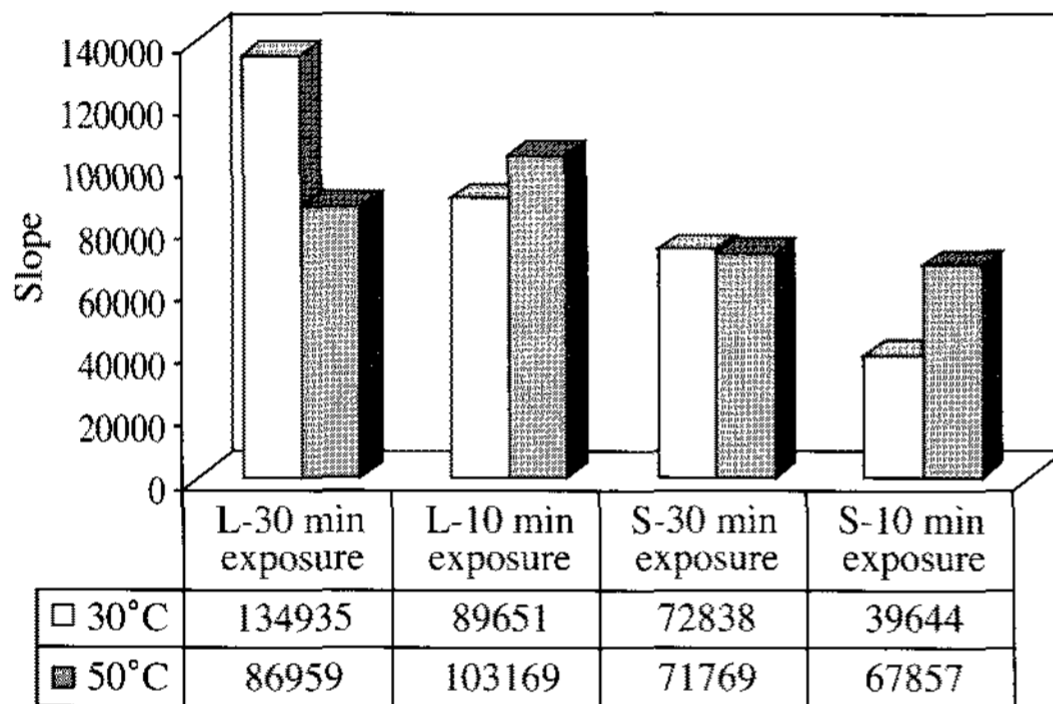
(b) Changes in TMA standard calibration slope values between 8 different HS-SPME criteria

Fig. 2. Comparison of headspace based TMA standard calibration patterns between 8 different HS-SPME criteria.

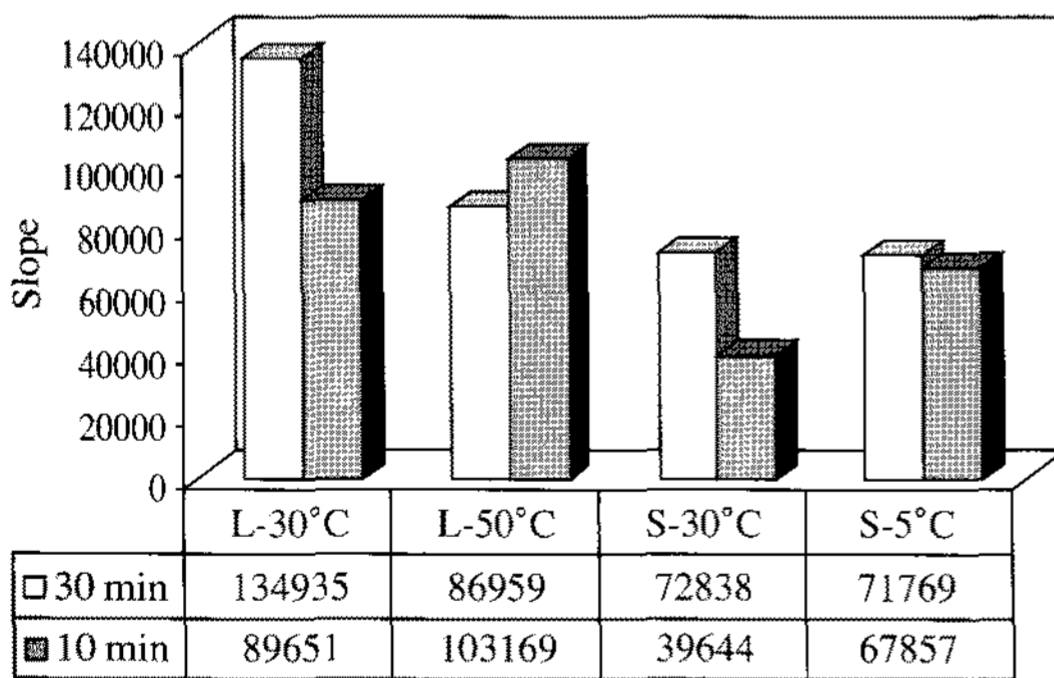
의 반응시간, 시료흡착온도, 흡착시간을 각각 기준으로 기울기 값들의 경향을 그래프로 비교 제시하였다(그림 3). 반응시간으로 비교해 본 결과, 2분(L) 동안



(a) Shaking time



(b) Exposure temp.



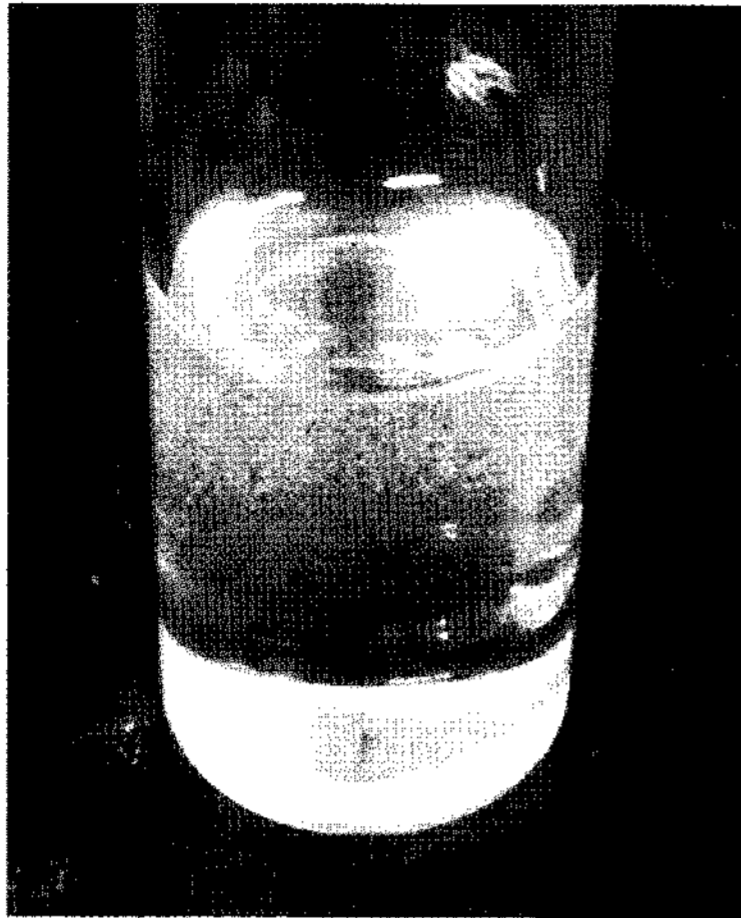
(c) Exposure time

Fig. 3. Comparison of relative sensitivity (or the slope values) between different experimental conditions to assess the relative impact of three major criteria (L=2 min shaking, and S=0.5 min shaking).

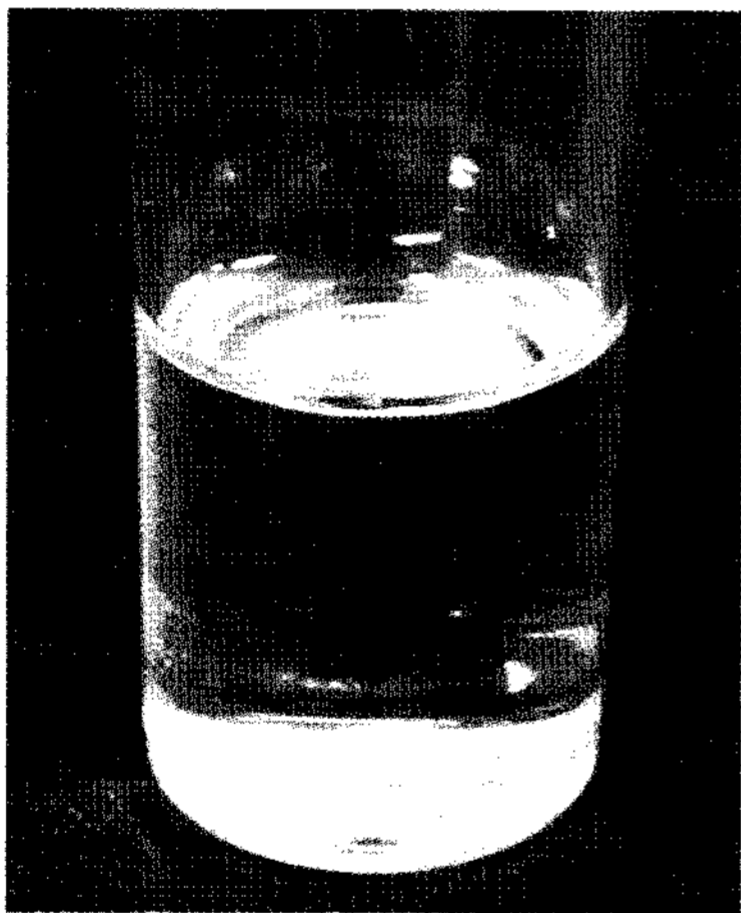
반응시킨 시료는 기울기 값이 0.5분(S)에 비해 전체적으로 감도가 높게 나타났다. 통계처리 결과, 2분과 0.5분의 기울기 값은 각각 103,679 ($\pm 22,012$)과

63,027 ($\pm 15,735$)의 값을 보였다 (\pm SD, standard deviation). 양 조건의 차이는 90% 유의수준에서 통계적으로 유의한 차이가 있는 것으로 나타났다. 실제로 진탕기(mixer)를 이용하여 반응을 시킨 후, 시료의 상태를 육안으로 확인하였다. 그 결과, 0.5분 동안 반응시킨 시료는 충분히 반응이 이루어지지 않아, 시료가 희뿌연 상태를 유지하였다(그림 4). 반면, 2분간 반응시킨 시료에서는 시료가 충분히 반응이 이루어져서, 투명한 상태를 보였다. 즉 반응시간이 짧을수록 산성수용액과 분해시약의 중화반응이 충분하게 진행하지 않기 때문에, TMA가 헤드스페이스 공간으로 용출하는 규모가 상대적으로 작다고 할 수 있다. 흡착온도를 기준으로 검량선 기울기의 평균 값을 비교한 결과, 30과 50°C에서 기울기 평균 값이 각각 84,267과 82,439으로 나타났다. 이 기울기 값을 이용하여 t-test로 유의성을 판단한 결과, 유의한 차이가 존재하지 않았다($P=0.46$). SPME 파이버에 TMA 시료를 흡착시키는 시간에 따라서는 평균 기울기 값이 10과 30분에서 각각 75,080, 91,625를 나타냈다. 흡착시간이 30분인 시료에서 기울기 값이 다소 높게 나타났다. 그러나 t-test의 결과, 유의한 차이가 존재하지 않았다($P=0.22$). 이는 SPME 파이버와 TMA 성분 간에 분배평형이 이루어지기까지는 비교적 긴 시간을 주어야 한다는 점을 시사한다.

TMA 분석방법에 대해 보다 다각도에서 검토하고자, 본 연구의 결과를 선행연구들과 함께 비교분석을 시도하였다. TMA 분석 시 바이얼의 가열온도를 40, 50, 60°C로 변화를 주면서, 온도의 변화에 따른 효과를 비교연구한 결과에 의하면, 50°C에서 가장 높은 감도가 나타났다(김만구 등, 2006). 이는 가열온도가 TMA의 용출에 도움을 주지만, 50°C 이상으로 너무 높아질 경우(수증기의 발생으로 인한 간섭 등에 의하여) 분석감도가 낮아질 가능성을 시사한다. 그리고 바이얼의 가열시간은 10분일 경우 효율이 가장 높게 나타났다. 이는 본 연구에서 L-50-10 조건이 두번째로 높은 감도를 보이는 것과 어느 정도 상응하는 결과라고 판단할 수 있다. 정경훈 등(2005)의 선행연구에서는 SPME 파이버의 종류와 반응조건의 차이에 따른 TMA 분석특성을 조사하였다. 65 μ m-PDMS/DVB와 85 μ m-CAR/PDMS 파이버 간에 효율을 비교한 연구결과에 의하면, 65 μ m-PDMS/DVB 파이버가 85 μ m-CAR/PDMS 파이버에 비해 감도가(피크면적



(a) 0.5 min shaking time (milky solution)



(b) 2 min shaking time (clean solution)

Fig. 4. The effect of shaking duration for TMA extraction.

이 4배) 높게 나타났다. TMA를 용출시키는 교반과정은 Vibrator mix가 Sonicator mix보다 약 2.2배 정도 높은 효율이 나타났다. Chien *et al.* (2000)의 선행연구에서는 파이버의 극성에 따른 분석특성도 확인할 수 있다. 극성인 65 μm -PDMS/DVB 파이버의 경우는 TMA 성분을 분석할 때 평형에 도달하는 시간이 짧다. 그러나 농도의 범위에 따라 포화도나 직선성에 한계가 있기 때문에 저농도 시료의 분석에 보다 적합한 것으로 나타났다. 반면, 비극성인 100 μm -PDMS 파이버는 14분 이상이면 평형에 도달하고, 직선성이 우수한 경향을 보이는 것을 확인할 수 있었다.

Table 7. Comparison of calibration results derived by two types of TMA standard based on direct-GC injection system.

(a) Gaseous TMA standard

Cal. Point	Concentration (ng μL^{-1})	Injection vol. (μL)	Mass (ng)	Peak area (unitless)
1	0.48	10.0	4.84	340874
2	2.42	10.0	24.2	5031706
3	4.84	10.0	48.4	17953107
4	9.69	10.0	96.9	44762962

(b) Liquid-phase TMA standard

Cal. Point	Concentration (ng μL^{-1})	Injection vol. (μL)	Mass (ng)	Peak area (unitless)
1	1.00	1.00	1.00	6211662
2	2.00	1.00	2.00	12342198
3	4.00	1.00	4.00	24168694
4	10.0	1.00	10.0	70316456

(c) Slope values

	Gaseous STD	Liquid-phase STD
Slope	431804	6865581
r	0.9789	0.9968

3. 2 HS-SPME 방법과 직접주입과의 비교

TMA성분은 불안정할 뿐 아니라 흡착력이 크기 때문에 시료의 채취 및 분석에 여러가지 어려움이 따른다. 따라서 공정시험법상에는 불안정한 TMA를 산성수용액에 흡수시켜 안정적으로 시료를 보관하도록 제시하고 있다. 또한 분해시약과 반응시켜 TMA를 용출시키고, SPME로 흡착 분석하는 방법을 제시하고 있다. 그러나 SPME를 이용한 실험방법의 시료 회수율을 확인하기 위하여, 같은 양의 시료를 GC의 주입구에 직접 주입하는 방식으로 확보한 검량결과와 대비하는 분석도 의미가 있다. 직접 주입에 대비한 HS-SPME의 분석방법의 비교를 위해, 가장 높은 기울기 값을 보인 L-30-30의 결과 값(E1)을 주 비교 자료로 활용하였다.

기체상(E2)과 액상(E3) 표준시료를 이용하여, GC의 주입구에 직접 주입한 결과를 표 7에 제시하였다. 양 방식의 검량선을 각각 작성한 결과, 기체상과 액상 표준시료에서 기울기 값이 각각 431,804와 6,865,581로 나타났다. 그리고 두 가지 표준시료 모두에서 r값이 0.97, 0.99로 안정한 결과를 보였다. HS-SPME 방법과 직접주입과의 기울기를 비교한 결

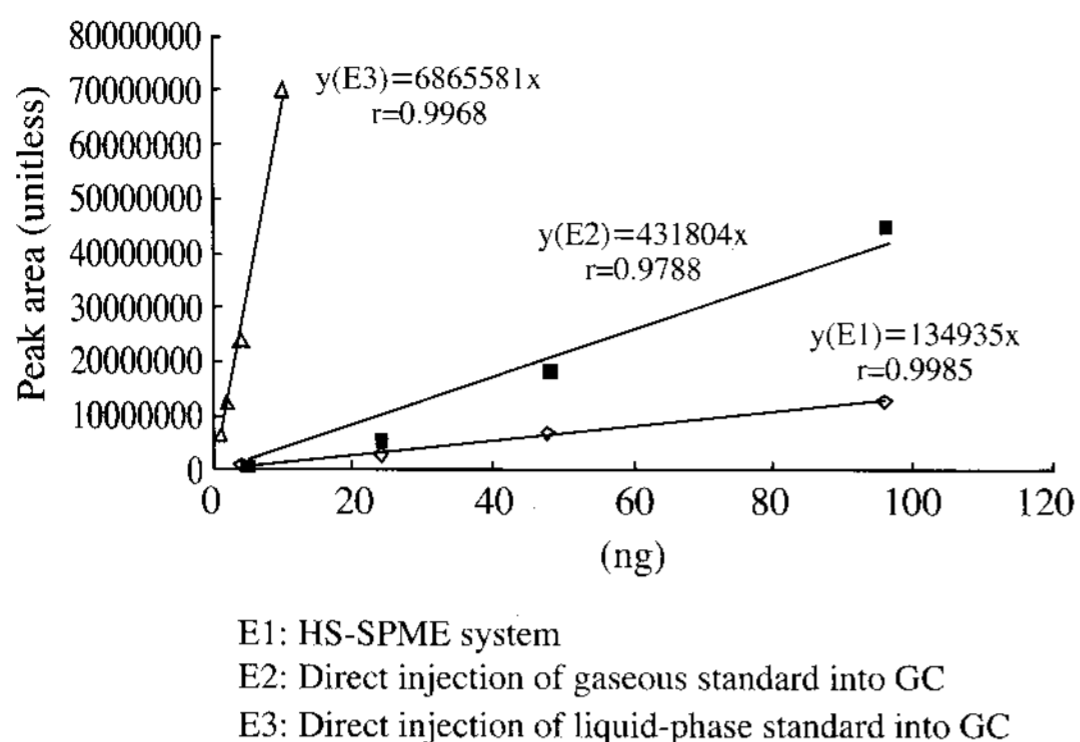


Fig. 5. Comparison of TMA calibration patterns between different experiment conditions.

과, 액상시료 직접주입 (E3) > 가스상시료 직접주입 (E2) > HS-SPME 방법 (E1)의 순으로 기울기 값의 경향이 나타났다(그림 5). 기울기 값이 가장 높은 액상시료의 직접주입결과를 100%로 가정하여 상대적인 회수율을 산출하면, 가스상 시료의 직접주입 결과는 6%, HS-SPME 방법은 2% 정도의 회수율을 보이는 것을 확인할 수 있다. 각 시료의 분석결과 차이는 크로마토그램에서도 확인할 수 있다(그림 6). 3가지 분석방법 각각의 크로마토그램을 비교하면, 같은 양(4 ng)을 주입하였을 때 액상표준시료의 직접주입에 비해 나머지 두 분석방법은 피크가 거의 미미한 수준으로 작게 나타났다. 비슷한 크기의 피크모양으로 비교할 경우에도 각 방식으로 주입한 TMA의 절대량의 차이에 따른 효과를 볼 수 있다. 특히 액상시료를 직접 주입한 실험에서 큰 차이가 나타났다. 결과적으로 TMA의 분석은 TMA를 담아주는 matrix의 차이에 따른 효과에도 민감하게 영향을 받는다는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

악취물질의 정확한 측정기법의 확보를 위한 노력의 일환으로 본 연구에서는 주요 악취성분에 해당하는 TMA의 분석특성을 HS-SPME 방식에 기초하여 조사하였다. TMA 표준시료를 조제한 후, 이를 22 mL 바이얼에 4 mL씩 담고 분해시약을 주입하였다. TMA를 헤드스페이스 공간으로 용출한 후, SPME를 적용

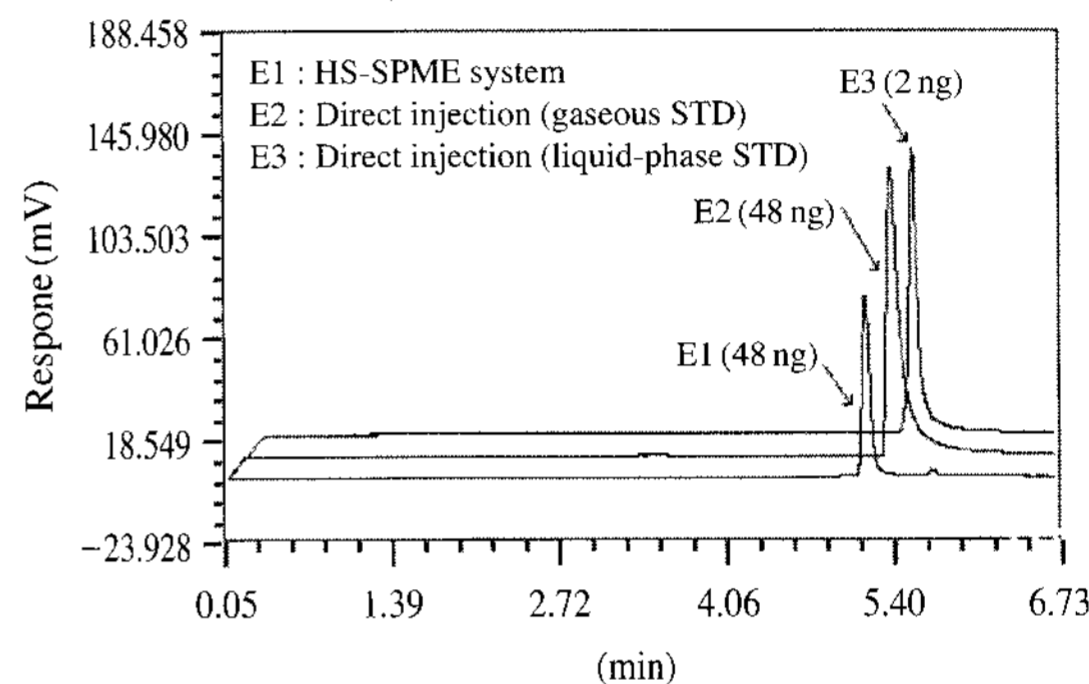
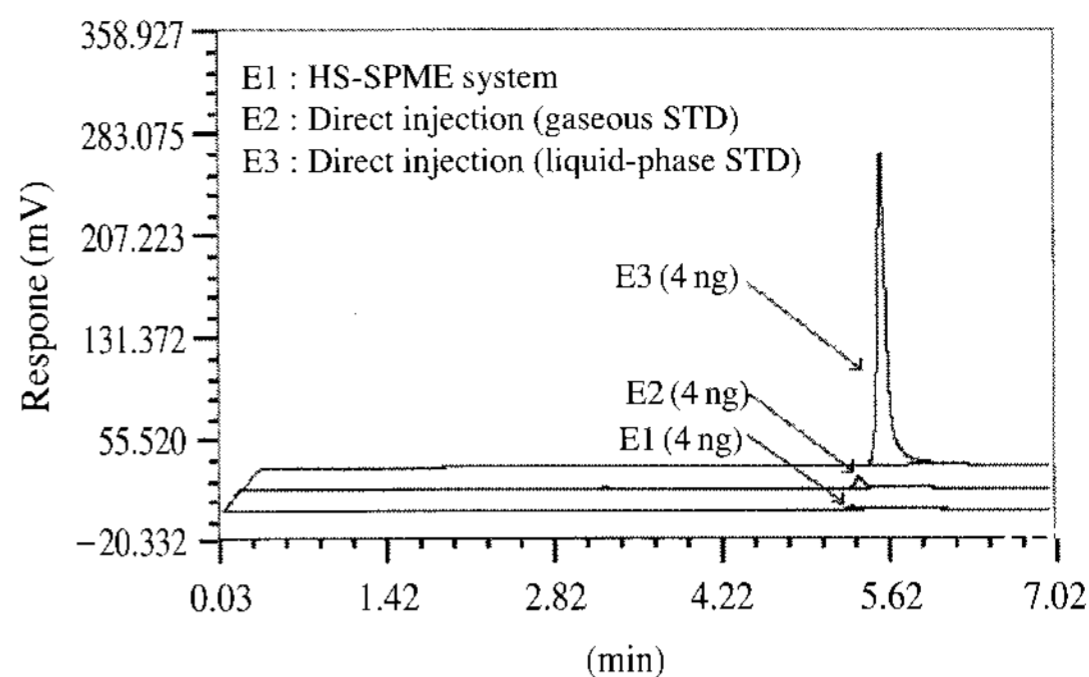


Fig. 6. Comparison of TMA chromatograms obtained using different calibration approaches.

하였다. 4가지 농도대의 표준시료로 3가지 조건(반응시간-흡착온도-흡착시간)을 조합한 8가지 방식으로 검량선을 작성한 결과, L-30-30 > L-50-10 > L-30-10 > L-50-30 > S-30-30 > S-50-30 > S-50-10 > S-30-10 순으로 기울기 값(감도)이 감소하였다. 특히 L-30-30의 기울기 값(134,935)은 가장 크게 나타났는데, 최소 기울기를 보인 S-30-10 방식의 약 3배 큰 값에 해당한다. 이는 TMA를 분석하기 위한 전처리 작업 중, TMA를 포함하는 염산과 NaOH의 중화반응이 충분히 이루어지지 않으면, headspace 공간으로 TMA의 용출이 제한적으로 이루어진다는 것을 시사한다. 또한 흡착시간을 30분 정도로 길게 두어 SPME 파이버와 TMA 성분 간에 분배평형이 충분히 이루어지게 하는 것이 중요하다. 그러나, 흡착온도는 TMA 분석 조건에 큰 영향을 주지 않는 것을 확인하였다.

TMA성분을 분석하는 데 있어서 일반적으로 권장하는 HS-SPME 실험방법의 검량 회수율을 확인하기 위하여, 본 연구에서는 같은 양의 시료를 GC의 주입구에 직접 주입하는 방법과 대비하여 비교 분석을

시도하였다. 직접 주입한 기체상의 검량결과는 액상 표준시료를 이용한 검량 기울기 값의 6%로 나타났다. 또한 이를 HS-SPME 방법으로 확장할 경우, 직접 주입에 대비하여 2% 정도의 회수율을 보였다. HS-SPME 방식은 시료와 헤드스페이스 공간이 평형상태를 이루면서, 액체에 포함되어 있는 시료가 기체상으로 바뀌도록 유도한다. 따라서 GC로 고농도의 TMA를 직접 주입하는 방식에 비해 낮은 감도를 보인다고 할 수 있다.

본 연구의 결과, HS-SPME 방법을 TMA 시료의 분석에 효율적으로 적용하기 위하여, 분해시약이 가장 적절하게 반응할 수 있도록 유도하는 것이 중요하다는 것을 알 수 있다. 특히, SPME 파이버에 시료를 흡착시키는 과정에서 실험조건이 분석결과에 상당한 영향을 미치는 것을 확인하였다. 그러나 본 연구에서 확인한 가장 효율적인 HS-SPME 실험 조건도 직접 주입에 비해서는 회수율이 현저히 낮게 나타났다. VOC를 이용한 SPME 분석에서 상대적 검량 회수율이 50% 수준으로 나타나는 것과 비교할 때, 현저한 차이에 해당한다. 따라서 보다 다양한 실험조건에 변화를 주면서 다양한 각도에서 최적의 실험조건을 확보하는 것이 TMA 검출의 여러가지 한계를 극복하는 데 일조할 것으로 사료된다.

감사의 글

이 논문은 2007년 세종대학교 교내연구비의 지원을 받아서 수행하였습니다.

참 고 문 헌

- 김만구, 박수미, 정탁교, 장미옥, 이철원, 이민도, 한진석 (2006) 헤드스페이스-GC/FID를 이용한 대기 중 트리메틸아민 분석법 개발, 한국냄새환경학회지, 5(4), 226-236.
- 안지원, 송희남, 임문순, 김재민, 이지원 (2007) GC/NPD를 이용한 Trimethylamine 검량특성에 대한 연구, 한국환경분석학회지, 10(2), 105-113.
- 양성봉, 김석만 (1999) 악취관리제도의 국가간 비교연구, 한국대기환경학회지, 16(1), 79-87.
- 임문순, 송희남, 김기현, 사재환 (2007) SPME에 기초한 VOC 및 주요 악취물질들의 상대적 검량특성에 대한 연구, 한국대기환경학회지, 23(1), 39-49.
- 장순웅 (2007) 고체상미량분석법 (SPME)에 의한 NDMA (N-Nitrodimethylamine) 최적 분석법 개발, 한국환경분석학회지, 10(1), 1-7.
- 정정훈, 서병량, 정만호, 전준민, 박귀환, 이영재 (2005) SPME법을 이용한 트라이메틸아민의 분석재현성 향상에 대한 연구, 한국냄새환경학회지, 4(3), 141-147.
- 최여진, 전의찬, 김기현 (2005) 반월공단의 대기배출시설을 대상으로 한 악취성 황화합물의 측정과 배출특성에 대한 연구, 한국대기환경학회지, 21(5), 515-524.
- 환경부 (2007) 악취공정시험방법.
- 허귀석, 유연미, 김용두 (2004) SPME-Capillary/GC-NPD에 의한 공기중 극미량 트리메틸아민 악취측정법 개발, 한국냄새환경학회지, 3(2), 99-108.
- Chang, C.-T., B.-Y. Chen, I.S. Shiu, and F.-T. Jeng (2004) Biofiltration of trimethylamine-containing waste gas by entrapped mixed microbial cells, Chemosphere, 55, 751-756.
- Chien, Y.-C., S.-N. Uang, C.-T. Kuo, T.-S. Shih, and J.-F. Jen (2000) Analytical method for monitoring airborne trimethylamine using solid phase micro-extraction and gas chromatography-flame ionization detection, Analytica Chimica Acta, 419, 73-79.
- Gostelov, P., S.A. Parsons, and R.M. Stuetz (2001) Odour measurement for sewage treatment works, Water research, 35(3), 579-597.
- Kataoka, H., H.L. Lord, and J. Pawliszyn (2000) Application of solid-phase microextraction in food analysis, Journal of Chromatography A, 880, 35-62.
- Mitsubayashi, K., Y. Kubotera, K. Yano, Y. Hashimoto, T. Kon, S. Nakakura, Y. Nishi, and H. Endo (2004) Trimethylamine biosensor with flavin-containing monooxygenase type 3 (FMO3) for fish-freshness analysis, Sensor and Actuators B, 103, 463-467.
- Nagata, Y. (2003) Measurement of odor threshold by triangle odor bag method, Japan MOE, 118-127.
- Penalver, A., E. Pocerull, F. Borrull, and R.M. Marce (1999) Trends in solid-phase microextraction for determining organic pollutants in environmental samples, Trends in Analytical Chemistry, 18(8), 557-568.
- Stashenko, E.E. and J.R. Martinez (2004) Derivatization and solid-phase microextraction, Trends in Analytical Chemistry, 23(8), 553-561.