

## 고체상미량추출법을 이용한 BTEX와 MTBE의 경쟁적 추출효과 및 미량분석에 관한 연구

안상우 · 천석영\* · 이시진\* · 박재우 · 장순웅\*<sup>†</sup>

한양대학교 건설환경공학과

\*경기대학교 환경에너지시스템공학과

## Competitive Extraction and Trace Analysis of BTEX and MTBE by Solid-Phase Microextraction (SPME)

Sang-Woo An · Suk-Young Chun\* · Si-Jin Lee\* · Jae-Woo Park · Soon-Woong Chang\*<sup>†</sup>

Department of Civil and Environmental Engineering, Hanyang University

\*Department of Environmental Energy & System Engineering, Kyonggi University

(Received 11 February 2010, Revised 10 May 2010, Accepted 11 May 2010)

### Abstract

In this study, Solid-phase microextraction (SPME) with GC/FID was studied as a possible alternative to liquid-liquid extraction for the analysis of BTEX and MTBE. Experimental parameters affecting the SPME process (such as kind of fibers, adsorption time, desorption time, volume ratio of sample to headspace, salt addition, and magnetic stirring) were optimized. Experimental parameters such as CAR/PDMS, adsorption time of 20 min, desorption time of 5 min at 250°C, headspace volume of 50 mL, sodium chloride (NaCl) concentration of 25% combined with magnetic stirring were selected in optimal experimental conditions for analysis of BTEX and MTBE. The general affinity of analytes to CAR/PDMS fiber was high in the order *p*-Xylene>Toluene>Ethylbenzene>MTBE>Benzene. The linearity of R<sup>2</sup> for BTEX and MTBE was from 0.970 to 0.999 when analyte concentration ranges from 30 µg/L to 500 µg/L, respectively. The relative standard deviation (% RSD) were from 2.5% to 3.2% for concentration of 100 µg/L (n=5), respectively. Finally, the limited of detection (LOD) observed in our study for BTEX and MTBE were from 7.5 µg/L to 15 µg/L, respectively.

**keywords** : BTEX, Competitive extraction, Headspace analysis, MTBE, SPME

## 1. 서론

20세기부터 현재까지 산업의 고도화, 다양화로 많은 종류의 유기화학물질들이 생산, 소비, 폐기됨에 따라 대기 및 수질오염에 의한 직·간접적인 토양 및 지하수의 오염이 심화되고 있다. 최근에는 주유소 지하 저장탱크에서 누출되는 유류오염원에 의하여 토양과 지하수의 오염이 계속해서 가속화되고 있는 실정이며 이들 물질이 지닌 독성과 발암성 및 난분해성으로 인해 자연환경 내에서 쉽게 분해되지 않아 장기간에 걸쳐 토양 및 지하수 내에 축적되고 있는 실정이다(박용하 등, 2002; 안상우와 장순웅, 2004).

1990년대 이후 자동차 휘발유의 옥탄가향상의 목적으로 사용되고 있는 연료 첨가제인 MTBE에 관한 세계적인 논란의 핵심은 MTBE의 위해성, 물에 소량으로 존재하더라도 유발할 수 있는 불쾌한 맛과 냄새, 토양 및 지하수에서의 높은 확산성, 낮은 생분해성 등에 있다. 이러한 논란 중, 인체에 대한 위해성 여부는 현재 연구 중이나, 동물에서

확인된 결과를 볼 때에 인체에 대한 발암성, 생식독성, 그리고 내분비계 장애물질로 의심될만한 여러 징후가 있다. 또한, 수용해도가 높고 토양에 잘 흡착되지 않아서 일단 토양에 유출되면 다른 휘발유 성분보다 단시간에 광범위한 지역에 걸쳐 지하수에 확산되는 특징을 갖고 있다. 우리나라는 1993년 무연휘발유 공급이 의무화되면서 MTBE의 사용이 본격화되어 2001년도 현재 6.6~11.6%(vol/vol)의 비율로 휘발유에 혼합되고 있으며, BTEX와 더불어 가솔린의 주요 구성성분으로 알려져 있다(박용하 등, 2002; 안상우와 장순웅, 2004; Alizadeh et al., 2009; Black and Fine, 2001; Kolb and Püttmann, 2006; Lin et al., 2003).

BTEX와 MTBE의 분석은 direct aqueous injection method, headspace method, purge and trap method, 그리고 SPME method로 검출할 수 있다. 이들 기법 중 headspace나 purge and trap법을 주로 사용하고 있는데 그 중 가장 많이 사용되고 있는 것은 미국 환경청(EPA)에서 개발한 purge and trap법이다(안상우와 장순웅, 2004). Purge and trap법은 시료 분석 시 오염이 쉽게 되며 경제적으로 고가라는 단점을 가지고 있으며, direct aqueous injection의 경우 GC system에 주입 시 전처리 과정 및 내부 표준물질을 첨가하여

<sup>†</sup> To whom correspondence should be addressed.

swchang@kyonggi.ac.kr

야 함으로 많은 양의 시료와 다량의 용매를 소모하므로 환경오염을 유발시키는 역효과를 초래할 수 있는 것으로 알려져 있다. 또한, headspace 법의 경우에는 Henry's law에 의하여 액체 시료 혹은 고체상의 시료에서 기상으로 평형을 이루는 분석물의 농도를 분석하는 방법으로 주로 휘발성 물질을 측정하는 방법으로 알려져 있으나 분석하고자 하는 시료의 시료량이 많아야 하는 단점을 갖고 있다(박교범과 이석곤, 2000; 안상우 등, 2006; 안상우와 장순웅, 2004; Cho et al., 2003a; Povolo and Contarini, 2003).

1990년 Pawliszyn(1997)이 개발한 SPME의 경우 새로운 분석방법으로 조작성이 용이하고 분석비용이 저렴하며 용매를 사용하지 않으면서 쉽게 자동화 할 수 있는 것으로 알려져 있다. 또한 시료의 전처리 과정이 매우 간단하고 추출과 농축이 동시에 이루어지게 되어 감도가 높고 검출한계가 낮아 수용액뿐만 아니라 다양한 매질로부터 휘발성 유기물의 분석에 적용할 수 있다. 가솔린의 분석에는 BTEX 혹은 가솔린 첨가제에서 사용량이 많은 MTBE 위주로 분석되어져 왔고, 시료의 감도 및 선택성에 있어서 GC/MS로 분석되어 왔다. 하지만 본 연구에서는 대표적인 가솔린 오염원인 BTEX와 MTBE를 가장 보편적으로 사용되고 있는 GC/FID에서 동시에 분석하고자 하였다. 또한, BTEX와 MTBE가 환경시료에서 단독 혹은 복합적으로 존재할 경우에 물질 조성에 따른 경쟁적 추출효과를 살펴봄으로써 신속 정확하게 미량 정량화할 수 있는 방법을 도출하고자 하였다.

## 2. 연구방법

### 2.1. 시약 및 표준용액

본 실험에 사용된 시약은 가능한 분석용 고순도의 시약을 구입하여 사용하였다. MTBE(99%), Benzene(99%), Toluene(99%), Ethylbenzene 99%), 그리고 *p*-Xylene(99%)는 HPLC grade으로 Aldrich Chemical Co.(U.S.A.)로부터 구입하였다. Standard는 표준시약을 120 mL bottle에 탈염수 100 mL으로 Henry's constant를 고려하여 용해도를 넘지 않는 범위 내에서 stock solution을 제조하였으며, 120 mL amber serum bottle에 넣어 냉장보관되었다.

### 2.2. 분석방법

본 연구에서 사용된 기기로서 기체 크로마토그래피는 Agilent

6890N Gas Chromatography system을 사용하였으며, 검출기로는 FID(flame ionization detector)를 사용하였다. 분석에 사용된 column은 Agilent 사의 HP-5를 사용하였고, 사용된 column의 길이는 50 m이며 내경은 0.2 mm이고 column의 두께는 0.33  $\mu$ m이었다. 운반기체로는 99.999%의 질소를 사용하였다. 시료의 수탁에 사용된 SPME 장치는 Supelco사(U.S.A.)의 SPME manual holder이며, fiber 역시 Supelco사의 fiber를 사용하였다.

SPME 장치는 일정한 두께로 된 고분자를 입힌 섬유(fiber)와 일반적인 micro syringe의 변형된 모양으로 되어 있다. 교반에 따른 효과를 보기 위해서 사용된 교반기는 Coling사(Korea)의 PL-351형이었고 수탁 중 온도를 일정하게 하기 위해 제일과학사(Korea)의 J-431형 항온조를 사용하였다. GC의 분석조건은 운반 기체로는 질소를 유속 1 mL/min로 조절하여 사용하였고 make-up 기체는 30 mL/min로 조절하고 column의 온도는 초기 40°C에서 5 min을 유지하다가 2°C/min으로 승온하고 60°C에서 다시 3 min간 유지하였다. 시료주입부와 유출부의 온도는 270°C로 하였으며 500  $\mu$ g/L이하인 경우와 500  $\mu$ g/L를 초과할 때 각각의 분할비는 2와 5로 하였다(Table 1).

### 2.3. 실험방법

모든 시료는 100  $\mu$ g/L로 bottle은 aluminium cap과 silicon/PTFF septum으로 밀봉한 다음 상온에서 혼합하여 실험 조건으로 하였다. 최적의 fiber는 사용하기 전에 270°C에서 30분간 GC 주입부에서 불순물 peak가 검출되지 않을 때까지 평균 30분간 안정화시켜 사용하였으며, fiber종류별로 흡착시간 10 min으로 하여 각각의 fiber별 흡착량을 비교하였다. 그리고 BTEX와 MTBE의 염색효과를 보기 위해서 550°C에서 30 min간 회화 처리한 NaCl를 첨가하여 경향을 살펴보고, 흡착시간에 따른 흡착량과 추출온도에 따른 흡착량, 그리고 분석물이 단일 물질과 혼합 물질로 존재하였을 때의 흡착량의 변화도 살펴보았다. 또한, 경쟁적 추출 효과를 살펴보기 위하여 BTEX와 MTBE 단독물질과 혼합 물질을 각 조건별 추출율을 상호 비교하였다. 마지막으로 대상물질의 pH는 7로 고정하여 실험을 하였으며, 모든 실험은 bottle에 100  $\mu$ g/L로 맞추어 실험을 수행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

**Table 1.** Operating condition for GC

Class	Condition
Carrier gas	Nitrogen 1.0 mL/min, set constant flow
Make-up gas	Nitrogen 30 mL/min
Split ratio	2:1 5:1
Septum	11 mm high temp/low bleed septa (Agilent part NO:5182-3413)
Inlet liner	Split/splitless, ID 4 mm (Agilent part NO:5062-3587)
Injector temperature	270°C
Detector temperature	270°C
Oven	40°C for 5 min, 2°C/min to 60°C, held to 3 min and post run 120°C 1 min (Total time 19 min)

본 연구에서는 최적의 분석조건을 도출하기 위하여 분석물질별 추출율에 영향을 주는 fiber의 종류, 흡착 및 탈착 시간, 그리고 분배계수 변화조건(headspace 부피와 염석효과)에 관한 실험을 실시하였으며, 물질별 경쟁적 추출효과를 살펴보기 위하여 분석물질의 농도변화에 따른 추출율을 조사하였다.

3.1. Fiber의 종류별 흡착 실험

Fiber의 흡착 실험을 위하여 BTEX와 MTBE를 각각 100 µg/L로 혼합하고 상온에서 흡착 10 min, 탈착 5 min으로 결정하여 실험을 수행하였다. SPME를 이용한 환경시료에서 분석물의 분석은 분석물의 종류 및 특징에 따라서 각기 다른 fiber를 선택 및 적용하여 분석하게 된다. Fiber 선택의 기준은 유기 물질에 따라 “Like-dissolves-like”의 기본 개념이 적용되며, 극성 fiber는 페놀류, 카르복실산류와 같은 극성물질이 매우 잘 추출되는 반면에 무극성 fiber는 탄화수소류 등의 무극성 물질이 잘 추출된다. 이러한 fiber들은 현재 Supelco사에서 상용화되어 있으며, 분석물질의 특징에 적합하게 fiber를 선택하여 분석하면 된다. Table 2는 본 실험에서 사용된 fiber의 종류 및 특징을 나타내었다.

본 실험에서는 fiber 4종을 사용하여 흡착실험을 실시하였다. 실험 결과 여러 종류의 fiber 중에서 CAR/PDMS가 전체적으로 가장 높은 흡착량을 보였으며 다음으로 PDMS, DVB/PDMS, 그리고 Polyacrylate 순서로 나타났다. 이는 가솔린의 대상물질인 BTEX와 MTBE가 탄화수소류의 무극성과 휘발성의 특징을 나타내어 선택적인 흡착이 가능한

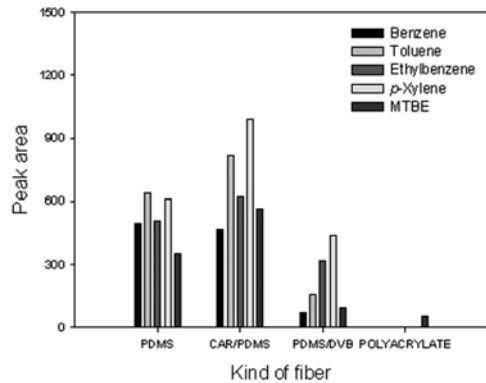


Fig. 1. Effect of various fiber on the amount of analyte extraction.

fiber에서도 동일한 결과를 나타내는 것으로 사료된다. 따라서 향후 실험에서는 CAR/PDMS를 사용하여 모든 실험을 수행하였다.

3.2. 흡착 및 탈착시간에 따른 흡착량의 변화

Fiber의 흡착시간에 따른 흡착량의 변화는 Fig. 2(a)에서 보여주듯이 흡착시간 20 min 이전에는 급격한 증가를 나타내었으며, 그 후에는 약간 증가하였지만 분석물질과 수작제 사이의 흡착평형에 도달하는 것을 보여주었다. 본 연구에서는 각 물질마다 흡착시간의 변화에 따라서 흡착량의 변화가 각기 다르기 때문에 분석물질의 감도와 신속 정확한 분석을 위한 최적 흡착시간을 20 min으로 결정하였다.

GC system에서 열적 탈착과정은 시료 주입부(injector)의

Table 2. Kind of fiber and used

Stationary phase	pH	Max. Temp.	Operating temp.	Used
PDMS 100 µm	2 ~ 10	280°C	220°C ~ 280°C	Volatiles Nonpolar semi-volatiles Nonpolar high molecular weight compound
PDMS/DVB 65 µm	2 ~ 11	270°C	200°C ~ 270°C	Volatiles Amine and aromatic compound
CAR/PDMS 75 µm	2 ~ 11	320°C	220°C ~ 310°C	Gases Low molecular weight compound
Polyacrylate 85 µm	2 ~ 11	320°C	250°C ~ 310°C	Polar semi-volatiles

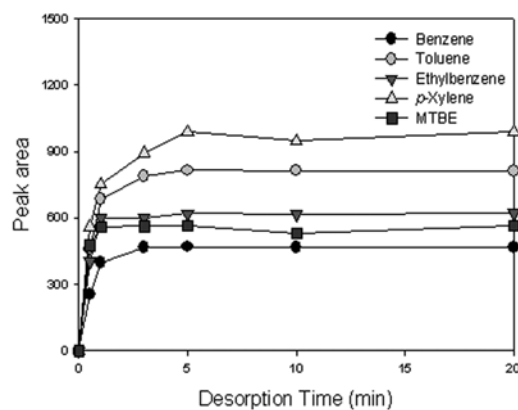
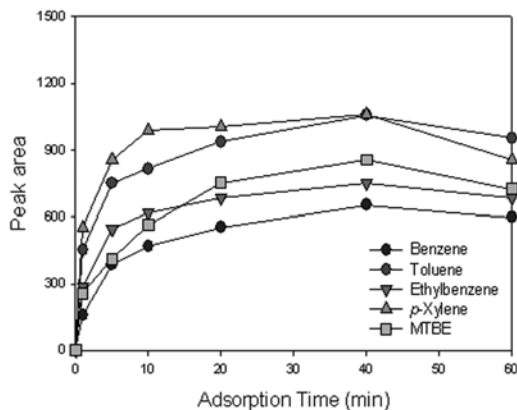


Fig. 2. Effect of adsorption time (a) and desorption time (b) on the amount of analyte extraction.

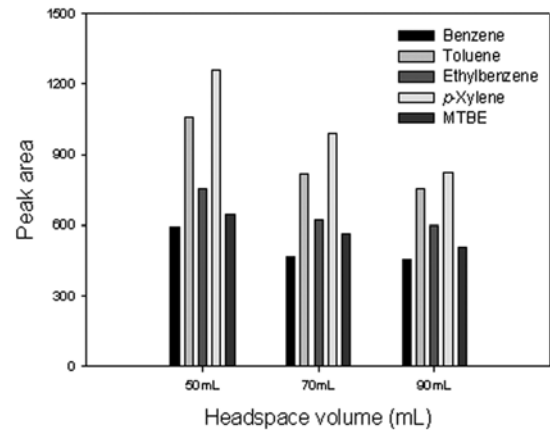
온도를 증가시키면 fiber와 운반기체간의 수착물의 분배계수가 감소하여 fiber의 분석물질의 탈착을 용이하게 해준다(김택재, 2000). 일반적으로 열적탈착은 150~250°C 사이의 온도에서 분석물이 탈착되는 것으로 알려져 있으나 분자량이 매우 큰 화합물인 경우에는 Supelco사에서 시판 중인 fiber의 최대 운전온도가 310°C이상으로 가열을 하지 못하므로 수착물의 탈착에 문제가 생길 수가 있다. 본 실험에서는 분석물의 끓는점 보다 높은 270°C로 시료 주입부와 검출부의 온도를 설정하였으며, CAR/PDMS의 운전온도인 250~310°C 사이의 온도에서 설정하여 열적탈착을 충분히 이뤄지도록 하였다. 모든 분석물질은 시료 주입부의 온도에 비하여 끓는점이 낮음으로 Fig. 2(b)에서 나타나듯이 탈착 시간 5 min 이후에는 그 변화량이 없는 것으로 나타났다.

### 3.3. 분배계수의 변화 조건에 따른 흡착량 실험

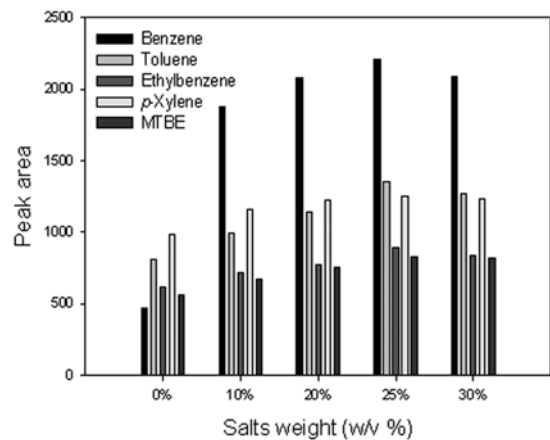
Headspace SPME에서 분배계수를 변화시킴으로써 분석물질이 fiber에 흡착되는 양을 증가시킬 수 있는 실험인자로는 기-액 부피의 변화, 염석효과, 그리고 추출속도 등이 있다(Pawliszyn, 1997). Headspace의 부피와 fiber에 흡착되는 분석물질의 양은 반비례 관계를 가지므로 부피의 변화에 따른 추출량을 알아보았다. Headspace부피를 50, 70, 90 mL로 조절한 120 mL bottle에 동일한 농도(100 µg/L)를 주입하였으며, 시료의 흡착과 탈착은 각각 20 min과 5 min으로 실험하였다. Headspace 부피변화에 따른 BTEX와 MTBE의 추출량의 변화는 headspace의 부피가 증가하면 추출량이 감소하는 것으로 나타났다(Fig. 3(a)).

분배계수를 변화시키는 염석효과에 대한 실험은 NaCl의 첨가량에 따른 BTEX와 MTBE의 추출을 변화를 통하여 살펴보았다. 일반적으로 염의 첨가는 두 가지의 경향을 나타내는 것으로 알려져 있다. 염의 첨가로 인하여 분석물질의 극성이 증가하여 기상의 분배계수가 증가하는 경우와 반대로 액상의 분배계수가 증가하는 경향으로 조사되고 있으나 이는 실험을 통해서만 확인이 가능하다(안상우와 장순용, 2004). 따라서 본 실험에서는 염석효과를 살펴보기 위하여 NaCl의 양을 0, 5, 10, 25, 30%(w/vol %)로 변화하여 살펴보았다. 분석물질의 농도는 각각 100 µg/L로 동일하게 주입하였다. Fig. 3(b)에서 나타나듯이 BTEX와 MTBE 모두 염의 농도가 증가함에 따라 추출되는 양이 지속적으로 증가하여 염 첨가량 25%일 때 최대의 추출량을 나타내었으며, 염의 농도가 30%에서는 감소되는 현상이 관찰되었다. 즉, BTEX와 MTBE의 경우에 염이 첨가됨에 따라 분석물질의 극성변화로 인하여 기상으로 분배가 되려는 성질이 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

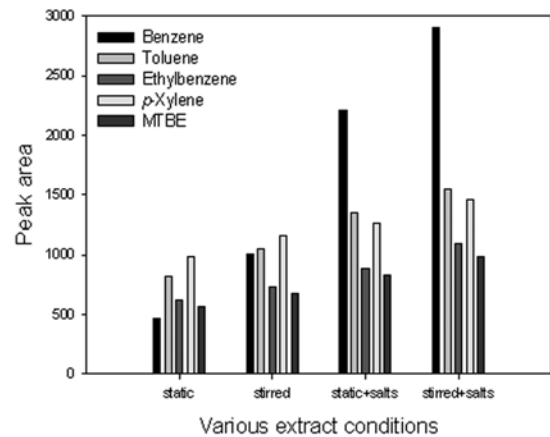
분배계수를 증가시키는 추출속도의 경우에는 시료의 교환효율에 의하여 결정된다. 일반적으로 가장 많이 사용되는 sonication의 경우에는 평형 시간은 대략 1 min정도이며 stirring bar와 같은 실용적인 방법의 경우에는 분석물질의 분배계수와 교환속도에 따라 평형 시간은 다르지만 보통 2~60 min 정도이다. 본 실험에서는 실질적인 sampling과정에서 sonication의 어려움으로 인하여 염석효과와 더불어



(a)



(b)



(c)

**Fig. 3.** Effect of headspace volume (a), salt weight (b), and various extract conditions (c) on the amount of analyte extraction.

stirring bar를 이용한 교반에 따른 효과를 살펴보았다. 교반과 더불어 염을 첨가함에 따라서 BTEX와 MTBE의 추출량의 변화를 살펴보기 위하여 4개의 bottle을 준비하여 실험을 실시하였다. 교반과 흡착시간은 동일하게 10 min간 실시하였으며, 탈착시간은 5 min으로 하였다. Fig. 3(c)에서 보여주듯이 static < stirred < salt < stirred+salt의 순으로 BTEX와 MTBE의 추출량이 증가하는 것으로 나타났다. 또

한, 이온세기 변화에 따른 분석물질의 추출율이 상대적으로 높아지는 염석효과가 headspace에서 분석물질의 확산을 증가시켜 추출율을 높여주는 교반효과보다 BTEX와 MTBE의 추출효과가 더 크다는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 이러한 분석물질의 분배계수의 변화는 다른 화합물에 비하여 Benzene의 추출율에 영향을 더 많이 주는 것으로 조사되었다.

#### 3.4. BTEX와 MTBE의 경쟁적 추출효과

BTEX와 MTBE의 조성이 복합적으로 존재할 경우에 물질의 상호 경쟁적 반응으로 인하여 추출율에 방해작용을 일으키는 것으로 알려져 있다. 이러한 물질의 상호 경쟁적 반응은 환경시료의 BTEX와 MTBE를 정량화하는데 있어서 어려움을 줌으로 보다 정확한 분석물질의 정량화를 위해서는 분석물질의 경쟁적 추출효과를 살펴보고, 경쟁적 추출효과에 영향을 받는 물질을 규명하여야 한다.

SPME 분석에 있어서 시료와 세 개의 상인 고상(fiber), 기상(headspace), 그리고 액상(수용액)의 분석물의 chemical property의 차이가 분석물의 분배계수와 직접적인 관련을 갖게 되므로 이러한 chemical property와 분석물의 조성(단독 혹은 복합조성)의 변화에 따른 추출량을 비교하였다(Fig. 4). 대상 분석물의 chemical property 중 molecular weight, vapor

pressure 그리고 Henry's constant가 큰 화합물일수록 추출감도(peak area)는 비례하는 것으로 알려져 있다.

MTBE를 제외한 BTEX의 분석성분들은 복합적으로 존재할 경우에 물질상호간의 경쟁적 반응에 의하여 추출량이 감소하는 것으로 나타났다. 이는 복합 조성으로 존재하는 BTEX는 MTBE에 비하여 상대적으로 높은 molecular weight와 Henry's constant를 갖고 있어도 vapor pressure가 낮음으로 headspace에 평형되는 농도가 낮아지는 것으로 나타났다. Ethylbenzene과 *p*-Xylene의 경우에는 동일한 molecular weight를 갖고 있음에도 vapor pressure가 Ethylbenzene이 좀 더 커서 Ethylbenzene의 추출량이 큰 것으로 나타났다. 이를 통하여 복합물질의 분석물질의 감도는 molecular weight와 더불어 vapor pressure를 고려하여야 하는 것으로 사료된다. 또한, BTEX의 Henry's constant가 MTBE에 비하여 상대적으로 커서 복합조성으로 존재하여도 추출되는 양은 단독 혹은 복합조성으로 존재하여도 MTBE에 비하여 추출량은 큰 것으로 확인되었다. 이에 반하여 MTBE의 경우에는 BTEX에 비하여 상대적으로 높은 vapor pressure 값을 갖으나 molecular weight와 Henry's constant가 낮음으로 headspace SPME에 추출되는 MTBE의 양은 BTEX에 비하여 적으며, 추출되는 양도 단독 혹은 복합조

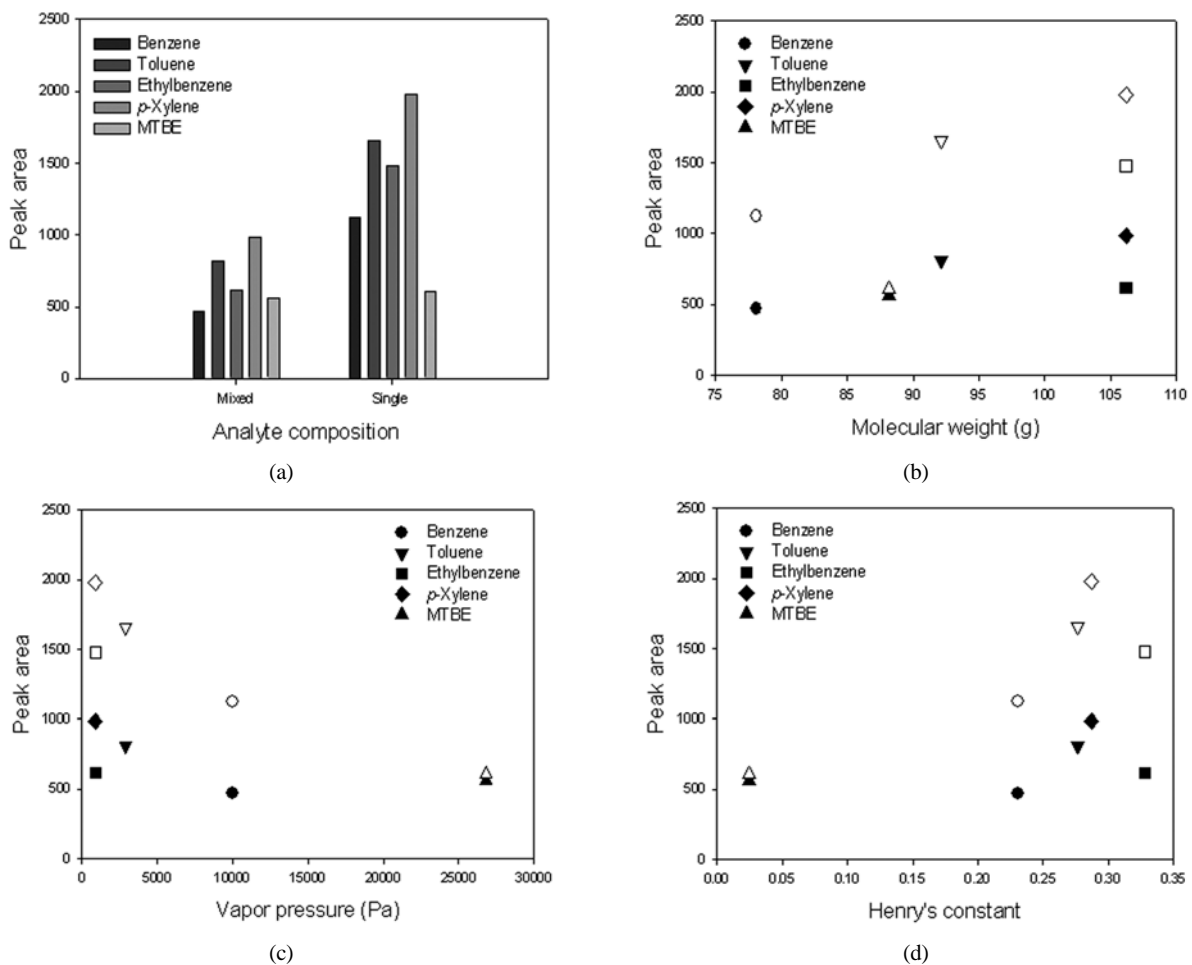


Fig. 4. Effect of analyte composition (a), molecular weight (b), vapor pressure (c) and Henry's constant (d) on the amount of analyte extraction; Open symbols=Mixed component, Closed symbols=Single component.

성으로 존재하여도 큰 변화가 없는 것으로 사료된다. 따라서 headspace SPME를 이용한 BTEX와 MTBE의 복합물질을 분석 시에는 감도를 결정하는 Henry's constant가 가장 최우선으로 고려하여야 할 것으로 사료된다.

### 3.5. 검정곡선, 정확도 및 정밀도

Headspace SPME 방법을 이용한 BTEX와 MTBE의 미량 분석의 검정곡선의 작성을 위하여 30 µg/L, 50 µg/L, 100 µg/L, 300 µg/L, 500 µg/L(n=5)의 농도로 제조한 혼합물을 분석하였으며, 재현성은 BTEX와 MTBE의 100 µg/L을 5회 분석하여 상대표준편차(%RSD)로, 검출한계(Limits of Detection, LOD)는 signal/noise(s/n)>3으로 선정하였다.

BTEX와 MTBE의 농도가 증가함에 따라서 headspace SPME에 흡착되는 물질의 조성 및 흡착량은 변화하게 되는데, 이는 각 물질별 화학적 성질이 CAR/PDMS에 흡착되는 경향이 틀려지기 때문이다. Cho 등(2003b)의 연구에 의하면 CAR/PDMS에서 Benzene과 Toluene흡착경향은 예측하기 어려운 흡착경향을 보였으며, 이는 혼합물의 농도 증가는 CAR/PDMS의 흡착 가능한 site의 감소와 더불어 각 물질별 경쟁적 반응에 의하여 결정된다고 보고하였다. 본 연구에서 실험한 BTEX와 MTBE 혼합물질의 농도는 Cho 등(2003b)이 실험한 최소농도  $1 \times 10^{-3}$  mmol/L(Benzene기준 78.1 µg/L)과 최대 농도 0.2 mmol/L(Benzene기준 15.2mg/L)보다 낮은 저농도를 대상으로 분석하여 Cho 등(2003b)의 실험결과와 달리 분석물의 농도가 증가하면 할수록 농도에 비례하게 CAR/PDMS에 흡착되는 것을 확인할 수 있었다(Fig. 5). 이는 저농도로 실험을 수행한 본 연구에서는 CAR/PDMS의 흡착 site가 BTEX와 MTBE의 농도에 비하여 충분히 존재하여 CAR/PDMS 흡착량과 비례관계가 성립한 것으로 판단된다. 즉, BTEX와 MTBE 혼합농도가 본 실험 보다 고농도로 존재할 경우에는 headspace SPME방법으로 분석할 경우에 각 물질별 재현성 및 농도에 관한 상관성이 감소할 것으로 사료된다.

Headspace SPME방법에 의해 분석된 BTEX와 MTBE의 상관관계수( $R^2$ )는 Benzene=0.997, Toluene=0.992, Ethylbenzene=0.995, *p*-Xylene=0.970, 그리고 MTBE=0.999로 직선성에 대

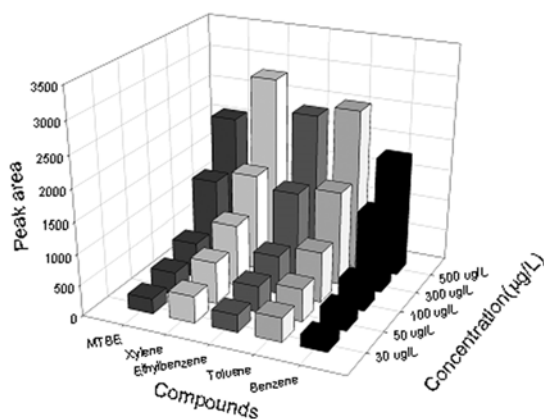


Fig. 5. Relative amounts of analyte extracted at various concentrations from 30 µg/L to 500 µg/L.

Table 3. Correlation coefficients ( $R^2$ ) of linearity, repeatability and limits of detection at standard concentration range from 30 to 500µg/L

Compounds	Linear ( $R^2$ ) 30~500 (n=5)	%RSD 100µg/L (n=5)	LOD (µg/L)
Benzene	0.997	100.64 (3.2%)	15.0
Toluene	0.992	99.67 (5.6%)	12.5
Ethylbenzene	0.995	100.27 (2.5%)	10.0
<i>p</i> -Xylene	0.970	100.24 (7.2%)	7.5
MTBE	0.999	100.62 (2.5%)	10.5

하여 우수하게 나타났다. 또한, 상대표준편차(RSD%)는 Benzene=3.2%, Toluene=5.6%, Ethylbenzene=2.5%, *p*-Xylene=7.2%, 그리고 MTBE=2.5%로 다소 높은 재현성을 보여주었다. Headspace SPME방법에 의해 분석된 BTEX와 MTBE의 검출한계는 Benzene=15.0 µg/L, Toluene=12.5 µg/L, Ethylbenzene=10.0 µg/L, *p*-Xylene=7.5 µg/L, 그리고 MTBE=10.5 µg/L으로 GC/MS에 의한 검출한계보다 높게 나타났지만, MTBE를 제외한 BTEX의 지하수 규제기준에 비하여 낮은 농도까지도 검출할 수 있는 것으로 나타났다(Table 3).

## 4. 결론

본 연구에서는 GC/FID에서 headspace SPME method을 이용하여 가솔린의 중요 구성성분인 BTEX와 MTBE를 신속하고 미량 정량화할 수 있는 최적의 분석조건을 도출하고자 하였다.

Fiber별 BTEX와 MTBE의 흡착실험을 통하여 fiber 중에서 CAR/PDMS가 가장 높은 흡착량을 보였으며, PDMS>DVB/PDMS>Polyacrylate 순서로 흡착량이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. Fiber의 최적 흡착 및 탈착시간은 20 min과 5 min으로 조사되었으며, headspace의 부피가 작을수록 추출량이 증가하는 것으로 나타났다. 분배계수를 증가시키기 위한 방편으로 실시된 염색효과와 교반의 효과를 실험한 결과, 염의 농도가 증가하고 시료의 교반이 병행될 경우에 추출량 또한 증가하는 것으로 조사되었다. BTEX와 MTBE의 상관관계수는 0.970~0.999로 직선성이 매우 우수하게 나타났으며, 상대표준편차는 2.5~7.2%로 높은 재현성을 보여주었다.

MTBE의 분석에 가장 많이 사용되는 EPA method 8260B Purge and trap GC/MS의 검출한계인 0.2 µg/L와(Black and Fine, 2001) headspace SPME GC/MS의 검출한계인 6 ng/L (Guitarta et al., 2004)보다는 상대적으로 높은 10.5 µg/L 검출한계를 나타냈다. 하지만 이는 GC/MS 보다 낮은 민감도를 갖는 GC/FID의 한계에 기인한 것으로 판단된다. 또한, 국내의 경우, 아직 MTBE가 법적으로 규제되지 않고 있는 상황여서 오염정도를 파악할 수 있는 자료가 없으나 외국의 오염정도를 고려할 때에(Kolb and Püttmann, 2006; Rosella et al., 2006) 신속·정확하게 오염지역을 판별하는데 본 방법을 사용할 수 있을 것으로 사료되며, GC/FID에서도 낮은 검출한계의 BTEX와 MTBE를 분석할 수

있으므로 다양한 환경시료 및 환경실험에 적용이 가능할 것으로 사료된다.

## 참고문헌

- 김택제(2000). 고체상 미량추출법의 이론과 활용. *분석과학회지*, **15**(5), pp. 51-62.
- 박교범, 이석곤(2000). SPME를 이용한 수용액 중의 휘발성 유기화합물 분석. *분석과학회지*, **13**(3), pp. 277-281.
- 박용하, 조종수, 김미정, 공성호, 박정규, 정충섭(2002). 연료 첨가제 MTBE의 위해성 및 관리필용성에 관한연구. 한국환경정책·평가연구원.
- 안상우, 박재홍, 조일형, 장순웅(2006). 광촉매공정과 초음파를 접목시킨 광촉매공정에 의한 Benomyl의 분해 비교. *수질보전 한국물환경학회지*, **22**(4), pp. 585-589.
- 안상우, 장순웅(2004). SPME-GC/FID를 이용한 MTBE 및 TBA 분석에 관한 연구. *한국환경분석학회지*, **7**(2), pp. 83-89.
- Alizadeh, N., Jafaria, M., and Mohammadi, A. (2009). Head-space-solid-phase microextraction using a dodecylsulfate-doped polypyrrole film coupled to ion mobility spectrometry for analysis methyl tert-butyl ether in water and gasoline. *Journal of Hazardous Materials*, **169**, pp. 861-867.
- Black, L. and Fine, D. (2001). High Levels of Monoaromatic Compounds Limit the Use of Solid-Phase Microextraction of Methyl tert-Butyl Ether and tert-Butyl Alcohol. *Environmental Science & Technology*, **35**(15), pp. 3190-3192.
- Cho, D. H., Kong S. H., and Oh, S. G. (2003a). Anaysis of trihalomethanes in drinking water using headspace-SPME technique with gas chromatography. *Water Research*, **36**, pp. 402-408.
- Cho, H. J., Baek, K. T., Lee, H. H., Lee, S. H., and Yang, J. W. (2003b). Competitive extraction of multi-component contaminants in water by Carboxen-polydimethylsiloxan fiber during solid-phase microextraction. *Journal of Chromatography A*, **988**, pp. 177-184.
- Guitarta, C., Bayonaa, J. M., and Readman, J. W. (2004). Sources, distribution and behaviour of methyl tert-butyl ether (MTBE) in the Tamar Estuary, UK. *Chemosphere*, **57**(6), pp. 429-437.
- Kolb, A. and Püttmanna, W. (2006). Methyl tert-butyl ether (MTBE) in snow samples in Germany. *Atmospheric Environment*, **40**(1), pp. 76-86.
- Lin, T. F., Liu, C. L., Yang, F. C., and Hung, H. W. (2003). Effect of residual chlorine on the analysis of geosmin, 2-MIB and MTBE in drinking water using the SPME technique. *Water Research*, **37**, pp. 21-26.
- Pawliszyn, J. (1997). *Solid-Phase Microextraction. Theory and Practice*, Wiley-VCH, New York.
- Povolo, M. and Contarini, G. (2003). Comparison of solid-phase microextraction and purge-and-trap methods for the analysis of the volatile fraction of butter. *Journal of Chromatography A*, **985**, pp. 117-125.
- Rosella, M., Lacorte, S., and Barcelo, D. (2006). Analysis, occurrence and fate of MTBE in the aquatic environment over the past decade. *Trends in Analytical Chemistry*, **25**(10), pp. 1016-1029.