

흡착튜브 - 열탈착 정량분석 기법에 기반한 과일시료로부터 자연적 휘발성유기화합물의 배출특성 연구

Biogenic Volatile Organic Compounds (BVOC) Emissions from Fruit Samples Based on Sorbent Tube Sampling and Thermal Desorption (ST-TD) Analysis

안 정 현 · 김 기 현*

세종대학교 환경에너지융합학과

(2013년 6월 13일 접수, 2013년 7월 23일 수정, 2013년 8월 19일 채택)

Jeong-Hyeon Ahn and Ki-Hyun Kim*

Department of Environment & Energy, Sejong University

(Received 13 June 2013, revised 23 July 2013, accepted 19 August 2013)

Abstract

In this study, a combination of sorbent tube (ST)-thermal desorption (TD)-gas chromatography (GC)-mass spectrometry (MS) was used for quantitative analysis of liquid phase standards of 10 BVOC ((1) (+)- α -pinene, (2) (+)- β -pinene, (3) α -phellandrene, (4) (+)-3-carene, (5) α -terpinene, (6) p-cymene, (7) (R)-(+)-limonene, (8) γ -terpinene, (9) myrcene, and (10) camphene). The results of BVOC calibration yielded comparatively stable pattern with response factor (RF) of 23,560 ~ 50,363 and coefficient of determination (R^2) of 0.9911 ~ 0.9973. The method detection limit (MDL) of BVOC was estimated at 0.03 ~ 0.06 ng with the reproducibility of 1.30 ~ 5.13% (in terms of relative standard error (RSE)).

Emissions of BVOC were measured from four types of fruit samples ((1) tangerine (TO), (2) tangerine peel (TX), (3) strawberry (SO), and (4) sepals of strawberry (SX)). The sum of BVOC flux (Σ flux (BVOC) in ng/hr/g) for each sample was seen on the descending order of (1) TX=291,614, (2) TO=2,190, (3) SO=1,414, and (4) SX=2,093. If the results are compared between the individual components, the highest flux was seen from (R)-(+)-limonene (265,395 ng/hr/g) from TX sample.

Key words : Volatile organic compounds (VOC), Plant, Emission, Impinger, GC-MS

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

1. 서 론

환경 대기 중에 존재하는 휘발성유기화합물(volatile organic compounds: VOC)은 ppb 수준의 낮은 농도에서도 대기질에 영향을 미치는 중요한 대기오염 물질에 해당한다. 이들의 상당 부분은 benzene, toluene, xylene과 같은 방향족 성분들과 같이 여러 가지 인위적 배출원(anthropogenic VOC: AVOC)으로부터 발생한다(Piccot *et al.*, 2012). 이와 마찬가지로 나무, 풀, 곡물과 같이 자연적 배출원으로부터 광합성 작용 등을 통해 isoprene, terpene류의 자연적 휘발성유기화합물(biogenic volatile organic compounds: BVOC)이 발생한다(Wright *et al.*, 2005). 이들은 인위적 배출원의 배출규모를 대략 10배 수준을 초과하는 규모로 배출이 이루어지는 것으로 알려져 있다(Zemankova and Brechler, 2010). 2003년에 유럽 전 지역에서 biogenic non-methane volatile organic compounds (BNM-VOC)를 측정된 결과, 연간 발생량인 29.6 Tg 중 isoprene이 33.0%, monoterpenes이 25.5%, other volatile organic compounds (OVOC)가 41.5%를 차지하였다(Poupkou *et al.*, 2010).

대기 중에 방출된 BVOC는 산화 과정을 거치며 오존과 같은 2차 오염물질의 생성에 중요한 역할을 하기도 한다(Pirjola, 1999). 그런데 식생 등을 통해서 자연적으로 발생하는 BVOC는 AVOC와 달리, 적절한 제어수단을 확보하는 것이 용이하지 않다(Byun *et al.*, 2005). 따라서 BVOC의 발생 및 분포에 대한 객관적인 정보체계를 구축하는 것은 대기질 관리에 중요한 기준을 제시할 것으로 예상할 수 있다.

다수의 선행 연구결과들에 의하면 나무나 풀과 같이 과일이나 야채류에서도 상당 수준의 BVOC를 발생하는 것을 알 수 있다(Fares *et al.*, 2012; Jouquand *et al.*, 2008; Soares *et al.*, 2007; Tarvainene *et al.*, 2005; Matich *et al.*, 2003; Bowman *et al.*, 1997). 환경대기 중의 BVOC는 AVOC에 비해 아직 분석기술의 정도관리나 체계성이 부족한 실정이다. 따라서 이들에 대한 배출원의 배출특성과 배출규모에 대하여 정확한 정량 정보를 확보할 수 있는 분석체계를 확보하는 것이 무엇보다 중요하다.

본 연구에서는 BVOC의 정확한 정량분석체계 구축의 중요성을 감안하여 BVOC에 대한 분석기술을 다양한 관점에서 평가하고 점검하고자 하였다. 이를 위해, BVOC의 분석에 가장 보편적으로 적용하는 흡착튜브와 열탈착(ST-TD)방식에 기반한 분석기술의 기본적인 정도관리 특성을 액상표준시료를 이용하여 분석하는 기술을 중심으로 점검하고자 하였다. 그리고 이런 분석기술의 검정을 토대로 일부 과일시료들을 이용하여 자연시료에 대한 배출량의 정량적 산출에 적용하고자 하였다. 이러한 연구 목적에 맞추어, 다양한 비교 실험을 진행하였다. 특히, BVOC의 채취 및 분석을 위한 ST-TD 분석기술에 대한 객관성을 조사대상 개별 BVOC의 회수율을 평가 중심으로 다양한 각도에서 비교 분석하였다.

2. 연구 방법

본 연구에서는 고체흡착제(sorbent tube: ST) - 열탈

Table 1. Basic information of 10 target BVOC and 2 reference AVOC investigated in this study.

Order	VOC type	Compound	MW (g/mol)	Formula	CAS number ¹⁾
1	BVOC (target)	(+)- α -Pinene	136	C ₁₀ H ₁₆	7785-70-8
2		(+)- β -Pinene	136	C ₁₀ H ₁₆	19902-08-0
3		α -Phellandrene	136	C ₁₀ H ₁₆	99-83-2
4		(+)-3-Carene	136	C ₁₀ H ₁₆	13466-78-9
5		α -Terpinene	136	C ₁₀ H ₁₆	99-86-5
6		p-Cymene	134	C ₁₀ H ₁₄	99-87-6
7		(R)-(+)-Limonene	136	C ₁₀ H ₁₆	5989-27-5
8		γ -Terpinene	136	C ₁₀ H ₁₆	99-85-4
9		Myrcene	136	C ₁₀ H ₁₆	123-35-3
10		Camphene	136	C ₁₀ H ₁₆	79-92-5
11	AVOC	Benzene	78.1	C ₆ H ₆	71-43-2
12	(reference)	Toluene	92.1	C ₇ H ₈	108-88-3

¹⁾Chemical Abstract Service number

착기술 (thermal desorption: TD)과 GC-MS 시스템을 조합한 분석체계로 BVOC의 채취 및 분석을 수행하였다. 이러한 ST-TD-GC-MS 분석 기술의 적용과 점검을 위하여, 총 10가지의 BVOC ((1) (+)- α -pinene, (2) (+)- β -pinene, (3) α -phellandrene, (4) (+)-3-carene, (5) α -terpinene, (6) p-cymene, (7) (R)-(+)-limonene, (8) γ -terpinene, (9) myrcene, (10) camphene)를 주조사 대상 성분으로 설정하였다(표 1). 그리고 기준물질로 두 가지 방향족 화합물 (benzene과 toluene)을 대체표준물질의 형태로 추가하여 조제하였다. 이들 대상 성분에 대한 표준시료를 4단계의 농도로 조제하고, 이를 이용하여 기본적인 정도관리를 수행하였다. 그리고 이러한 분석기법을 실제 과일류 중심의 환경시료에 적용하여, 시료별 BVOC의 배출량을 측정하였다. 이를 통해, 실제 배출이 이루어지는 BVOC 성분들의 종류와 규모를 중심으로 배출특성을 분석하고자 하였다. 이러한 연구결과를 바탕으로 BVOC의 환경거

동을 체계적으로 설명하는 데 일조하고자 하였다.

2.1 VOC 시료의 준비 및 조제

2.1.1 표준용액 조제

BVOC에 대한 검정곡선의 작성과 기본적인 정도관리를 수행하기 위해, 표 2에 제시한 바와 같이 10종의 대표적 BVOC 성분을 대상으로 표준시료를 준비하였다. 이들 10종의 물질은 순도 90% 이상의 원액시료 (Sigma-aldrich, USA)로 구매하여 메탄올을 용매로 단계적으로 희석하였다. 이러한 방식으로 4가지 농도대 (myrcene을 기준으로 2.50 ng/ μ L에서 25 ng/ μ L)의 작업용 표준시료를 조제하여 4점 검량을 실시하였다. Camphene의 경우, 95% 수준의 고체시료 (Sigma-aldrich, USA)를 우선 메탄올에 용해할 유도한 후 단계별로 희석하였다.

본 연구에서는 10종의 BVOC에 대한 참고물질로

Table 2. Preparation of liquid phase standard of 10 BVOC and 2 reference AVOC for the ST/TD/GC/MS-based analysis in this study.

(A) Preparation of primary standard and working standard of 10 BVOC and 2 reference AVOC

Compound		(+)- α -Pinene	(+)- β -Pinene	α -Phellandrene	(+)-3-Carene	α -Terpinene	p-Cymene	(R)-(+)-Limonene	γ -Terpinene	Myrcene	Camphene	Benzene	Toluene	
Primary grade chemical	Concentration (%)	99.0	98.5	99.95	90.0	95.0	99.0	99.0	98.5	95.0	95.0	99.5	99.5	
	Density (g/mL)	0.86	0.87	0.85	0.86	0.84	0.86	0.84	0.85	0.79	0.85	0.88	0.87	
PS	Volume (μ L)	40	40	40	40	40	40	40	40	40	118	50	50	
	Methanol volume (μ L)	3,960	3,960	3,960	3,960	3,960	3,960	3,960	3,960	3,960	3,882	3,900		
	Concentration (ng/ μ L)	8,494	8,589	8,496	7,713	7,952	8,514	8,336	8,373	7,515	23,750	10,920	10,771	
1st WS	Volume (μ L)	400	400	400	400	400	400	400	400	400	200	400		
	Methanol volume (μ L)							15,800						
	Concentration (ng/ μ L)	170	172	170	154	159	170	167	167	150	238	218	215	

(B) Preparation of final (2nd) WS (1.5 mL) of VOC for 4 point calibration

Order	1st WS	Mixing volume (μ L)			Mass (ng)									
		Methanol	(+)- α -Pinene	(+)- β -Pinene	α -Phellandrene	(+)-3-Carene	α -Terpinene	p-Cymene	(R)-(+)-Limonene	γ -Terpinene	Myrcene	Camphene	Benzene	Toluene
1	50	1,450	2.83	2.86	2.83	2.57	2.65	2.84	2.78	2.79	2.50	3.96	3.64	3.59
2	100	1,400	5.66	5.73	5.66	5.14	5.30	5.68	5.56	5.58	5.01	7.92	7.28	7.18
3	200	1,300	11.3	11.5	11.3	10.3	10.6	11.4	11.1	11.2	10.0	15.8	14.6	14.4
4	500	1,000	28.3	28.6	28.3	25.7	26.5	28.4	27.8	27.9	25.0	39.6	36.4	35.9

*BVOC injection volume was fixed at 0.5 μ L

Table 3. The instrumental settings of GC-MS and TD used for the analysis of BVOC in this study.

GC (SHIMADZU GC-2010, JAPAN), MSD (SHIMADZU GCMS-QP2010, JAPAN)					
Column: CP Wax (diameter: 0.25 mm, length: 60 m, film thickness: 0.25 μ m)					
Oven setting			Detector setting		
Oven temp:	40	$^{\circ}$ C (5 min)	Ionization mode:	EI (70 eV)	
Oven rate:	5	$^{\circ}$ C/min	Ion source temp:	230	$^{\circ}$ C
Max oven temp:	220	$^{\circ}$ C (9 min)	Interface temp:	230	$^{\circ}$ C
Total time:	50	min	TIC scan range:	35 ~ 250	m/z
Carrier gas:	He (99.999%)				
Thermal desorber (UNITY, Markes International, Ltd., UK)					
Cold trap:	Carbopack C+Carbopack B				
Split ratio:	1 : 10		Trap low:	5	$^{\circ}$ C
Split flow:	5	mL/min	Trap high:	320	$^{\circ}$ C
Trap hold time:	10	min	Flow path temperature:	150	$^{\circ}$ C
Sampling tube					
Absorbent:	TenaxTA+Carbopack B+Carbopack X (in quartz)				
Desorb time:	5	min	Temp:	300	$^{\circ}$ C

2종의 AVOC 성분들 (benzene과 toluene)을 동시에 포함하는 방식으로 표준시료를 조제하였다. 이 2종의 경우, 99.5% 이상 원액 수준의 원액을 구매한 후, 메탄올을 이용하여 단계별 희석을 거쳐 각각 3.64~36.4 ng/ μ L과 3.59~35.9 ng/ μ L 농도 수준으로 조제하였다.

2. 1. 2 분석방법

BVOC를 분석하기 위해, Mass spectrometer (Shimadzu, GCMS-QP2010, Japan)를 장착한 GC (Shimadzu, GC-2010, Japan)와 TD (Markes International, Ltd, Unity, UK) 시스템을 사용하였다. TD 시스템의 경우, Carbopack C와 Carbopack B를 1:1 부피비로 혼합한 저온농축관 (cold trap: CT)을 구성하였다. ST로 채취한 BVOC물질들은 표 3에 제시하였듯이, TD 분석 시 1차적으로 열탈착을 유도한 후, CT에서 5° C로 저온 농축하였다. 그리고 이를 다시 300° C에서 10분 동안 2차로 열탈착을 유도하여 GC로 주입하였다. GC로 주입한 BVOC 성분들은 CP-Wax 분리관 (0.25 mm ID \times 60 m L, 0.25 μ m film thickness)을 통해 분리를 유도하였다. GC의 oven은 40° C에서 5분간 유지 후 5° C/min의 승온조건 (최종온도는 220° C)으로 1 cycle 당 50분 조건으로 운전하였다.

2. 2 환경 시료의 채취

BVOC의 배출특성을 연구하기 위하여, 일상에서

쉽게 구할 수 있는 두 가지의 과일(귤과 딸기)을 조사대상 환경시료로 준비하였다. 과일은 (1) 귤과육 (tangerine), (2) 귤껍질 (tangerine peel), (3) 딸기과육 (strawberry), (4) 딸기꽃받침 (sepals of strawberry)의 4 가지 부분으로 구분하여 분석하였다. 4가지 환경시료의 분석은 소형 챔버 방식으로 배출량을 측정하기 위해, 600 mL 크기의 임핀저를 이용하였다. 4가지로 분할한 시료들은 각각 다음과 같이 코드명을 부여하여 호명하였다. (1) 귤과육: TO, (2) 귤껍질: TX, (3) 딸기과육부: SO, (4) 딸기꽃받침: SX로 표기하였다. 이때 딸기와 관련한 SO와 SX 시료는 모두 10g으로 준비하여 기본적인 자료를 산출하였다. 그리고 귤과 관련한 TO와 TX는 시료의 양이 증가함에 따라 시료에서 발생하는 성분들이 어떻게 변화하는지 간단하게 비교하기 위하여, 10g 시료 외에도 50g의 시료를 별도로 준비하여 과일 시료의 질량에 대비한 배출량의 관계도 동시에 측정하였다. 그리고 준비한 4가지의 소재는 모두 10g을 기준으로 각각의 코드명을 정하였기 때문에, 50g 시료는 두 개의 대분자로 구성한 코드에 숫자 5를 추가로 붙여주었다(그림 1: 예를 들어, 귤의 과육부 10g은 TO, 50g은 TO5로 구분해주었다). 이들 질량 크기가 다른 시료들의 분석 결과를 이용하여, 주입량의 크기와 배출농도의 관계를 조사하였다.

준비한 4가지의 환경시료는 상온(25° C)에서 임핀저에 주입한 후, 임핀저의 도입부에 초순수 공기를

Order	1	2	3	4	5	6
Sample name	Tangerine	Tangerine peel	Strawberry	Sepals of strawberry	Tangerine	Tangerine peel
Sample code	TO	TX	SO	SX	TO5	TX5
Sampling date	2013-02-22	2013-02-22	2013-02-22	2013-02-22	2013-02-21	2013-02-21
Analysis date	2013-02-22	2013-02-22	2013-02-22	2013-02-22	2013-02-21	2013-02-21
Weight of samples (g)	10.6	10.1	10.0	9.65	50.9	49.7

Pictures

Fig. 1. Pictures of fruit sample preparation and the related information.

답은 실린더를 부착하였다. 그리고 실린더 가스의 유입 경로에 부착한 미세밸브를 이용하여 임핀저에 주입하는 공기의 주입유속과 유량을 조절하였다. 실시료는 채취 전에 순수공기(순도 99.999%)를 100 mL/min 유속으로 2분간 흘려준 후에 채취하였다. 임핀저로부터 배출이 이루어지는 각각의 과일 시료의 배출 가스는 TD-GC-MS의 분석에 적용하기 위하여, 0.01 mL에서 200 mL 만큼 주사기로 채취하였다. 채취한 시료는 흡착관(ST)에 주입하여 흡착시키고 320°C에서 열탈착(TD)시킨 후 GC-MS로 분석하였다. 흡착튜브에 주사기의 시료를 주입할 때는 흡착튜브에 백업용 질소가스를 50 mL/min에서 4분간 흘려주며, 흡착튜브에 외부 공기의 유입을 차단한 상태로 흡착을 유도하였다.

2.3 BVOC의 검량 및 정도관리

환경시료 중 BVOC 성분들에 대한 GC-MS 방식의 정량을 위해, 10종의 BVOC 성분과 2종의 대체표준 물질들에 대한 검정곡선을 작성하였다. 각 표준시료는 100 mL/min의 유속으로 5분간 질소가스를 흘려주는 동안, 액상용 시린지를 이용하여 4단계의 농도로 준비한 표준시료를 각 0.5 µL를 흡착관에 주입하여 분석하였다. BVOC 표준시료를 이용한 검량 및 환경시료의 분석은 Tenax TA, Carboxpack B, Carboxpack X를 각각 50 mg를 충전한 3단 흡착튜브를 사용하였다. 성분의 분리는 wax 계열의 분리관(CP-Wax column, 0.25 mm ID×60 m L, 0.25 µm film thickness)을 사용하였다. 이들에 대한 기본적인 정도관리를 위해, 방법검출한계(method detection limit: MDL)와 상대표

준오차(relative standard error, RSE(%))를 산출하였다.(정도관리에 대한 세부적인 정보는 아래 3.1 절에 제시하였다.) 이 때 표준시료를 이용하여 산출한 상대 표준오차는 myrcene을 기준으로 5.01 ng/µL 수준의 표준시료를 총 3회 반복 분석하였다. 상대표준오차(% RSE) 값 또한 5% 미만의 양호한 값을 확보하여, 환경시료에 대한 정량자료의 확보에 신뢰도를 높였다.

본 연구의 조사대상 성분들에 대한 방법검출한계는 작업용 액체상 표준시료 중 가장 낮은 검량점의 절반농도에 해당하는 시료(myrcene기준 1.25 ng/µL, benzene기준 1.82 ng/µL)를 0.5 µL만큼 7회 반복 주입하여 결과를 산출하였다. 그 결과 검출한계는 29 pg ((R)-(+)-limonene)에서 61 pg (α-phellandrene)의 범위로 나타났다. 시료의 주입부피를 10 mL로 가정할 경우, 이는 각각 5와 11 ppt의 물분율 농도에 해당한다.

3. 결과 및 토론

3.1 BVOC의 검량특성

BVOC 10종의 물질에 대한 검량결과는 일단 성분별 감도를 의미하는 감응인자(response factor: RF)로 비교할 수 있다. 10종 성분의 RF값은 평균 37,981 ± 7,060 그리고 참고성분 AVOC 2종의 RF값은 평균 28,942 ± 1,511를 확보하였다. BVOC의 감도는 참고 성분들의 감도(benzene (RF: 27,873), toluene (RF: 30,010))보다 약 31.2% 높게 나타났다. 검량선 작성에 사용한 표준시료 10+2가지 성분의 RF값은 그림 2A에 제시한 것과 같이 α-phellandrene (23,560) < ben-

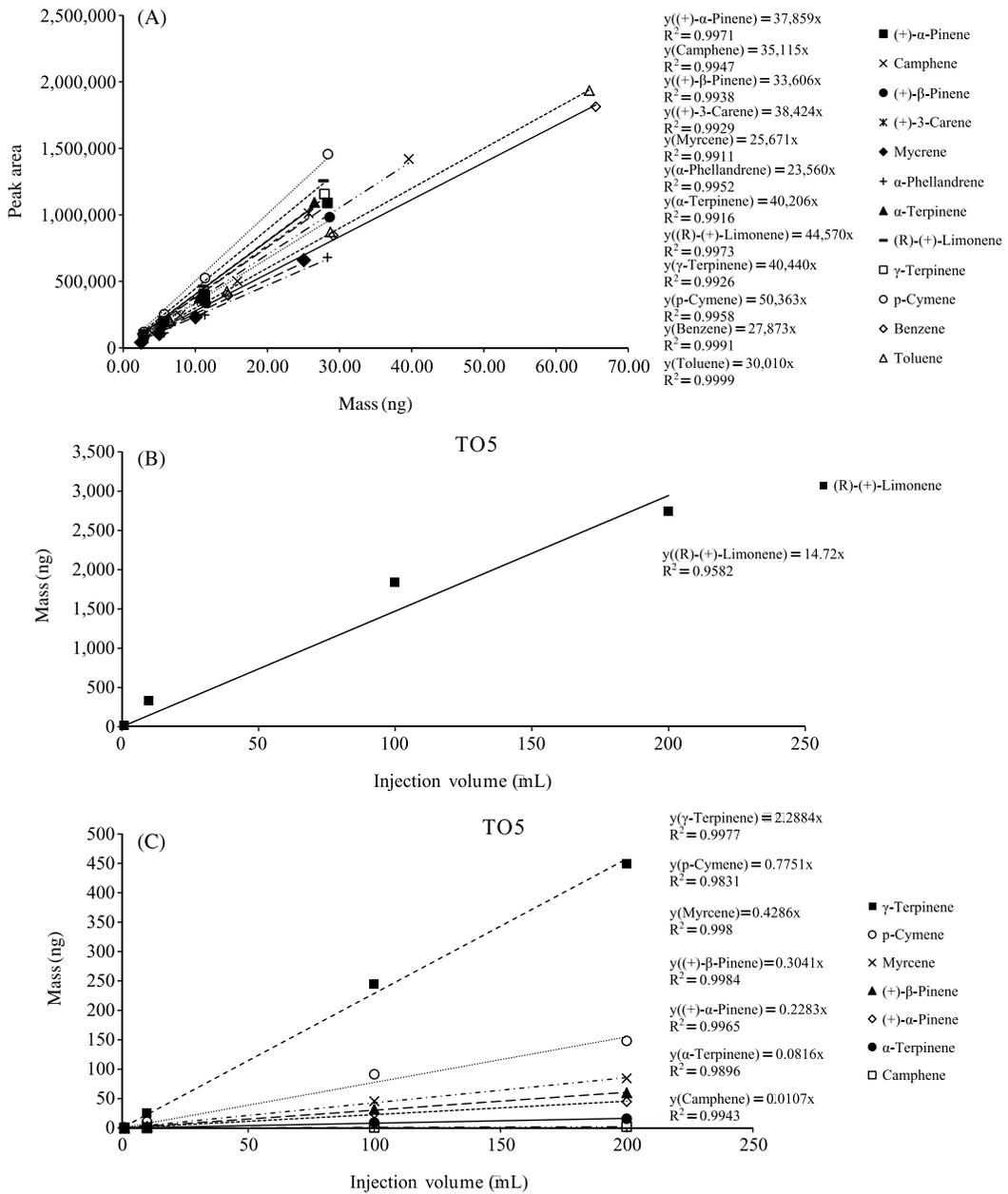


Fig. 2. (A) Comparison of response factors (RF) between 10 target BVOC and 2 reference AVOC, (B) Relationship between TO5 sample injection volume and quantified mass of (R)-(+)-Limonene, (C) Relationship between TO5 sample injection volume and quantified mass of target compounds.

zene < toluene < (+)- β -pinene < camphene < myrcene < (+)- α -pinene < (+)-3-carene < α -terpinene < γ -terpinene < (R)-(+)-limonene < p-cymene (50,363)의 순

서로 나타났다. 가장 높은 감도를 보인 p-cymene이 가장 낮은 감도의 α -phellandrene보다 약 2배 높게 나타났다.

Table 4. Results of ST-TD-GC-MS based-calibration of BVOC in this study: comparison of response factor (RF), determination of coefficient (R²), relative standard error (RSE, %) and method detection limit (MDL, ng and ppb).

Order	VOC type	Compound	RF	R ²	RSE ^a (%)	MDL		
						(ng)	(ppb) ^b	
1	BVOC (target)	(+)- α -Pinene	37,859	0.9971	1.90	0.037	0.007	
2		Camphene	35,115	0.9947	1.30	0.041	0.007	
3		(+)- β -Pinene	33,606	0.9938	5.13	0.049	0.009	
4		(+)-3-Carene	38,424	0.9929	1.60	0.039	0.007	
5		Myrcene	35,671	0.9911	1.91	0.059	0.011	
6		α -Phellandrene	23,560	0.9952	2.49	0.061	0.011	
7		α -Terpinene	40,206	0.9916	1.53	0.037	0.007	
8		(R)-(+)-Limonene	44,570	0.9973	1.44	0.029	0.005	
9		γ -Terpinene	40,440	0.9926	1.61	0.038	0.011	
10		p-Cymene	50,363	0.9958	1.66	0.030	0.007	
11		AVOC (reference)	Benzene	27,873	0.9991	2.24	0.030	0.009
12			Toluene	30,010	0.9999	1.13	0.026	0.007

^aTriplicate analysis of final WS (2nd calibration point: 0.5 μ L injection)
^bFor MDL calculation, sample volume of 10 mL was assumed.

R²값은 전체조사대상 12종의 성분은 모두 0.99 이상의 값을 그림 2A와 같이 확보하였다. R²값을 기준으로 검량 결과의 직선성을 단순하게 비교해보면 BVOC 계열 (R²: 0.9942 \pm 0.0022)과 참고성분 (0.9995 \pm 0.0006)과 유사하게 나타났다. BVOC에 대한 분석 정밀도를 상대표준오차(% RSE)로 산출한 결과, 평균 2.06 \pm 1.13%로 나타났고, BVOC의 방법검출한계는 평균 41.9 \pm 11.1 pg 수준으로 나타났다. 마찬가지로 25 $^{\circ}$ C, 1기압에 10mL를 적용하면, 평균 0.81 \pm 0.20 ppb 수준으로 나타났다. 2가지 참고성분들의 방법검출한계 (MDL)는 평균 22.7 \pm 2.80 pg 수준으로 나타났다. 분석조건 (25 $^{\circ}$ C, 1기압)을 감안하여 10mL의 시료량을 적용하여 물분율 농도로 MDL을 구하면 평균 0.81 \pm 0.17 ppb 수준으로 나타났다. 결과적으로 BVOC의 방법검출한계는 참고성분들과 비슷한 수준을 보였다. 기본적인 QA 분석의 결과, 표 4에서 제시한 바와 같이 BVOC 성분들은 전반적으로 AVOC와 유사한 수준으로 정량적인 검출특성을 보여주었다.

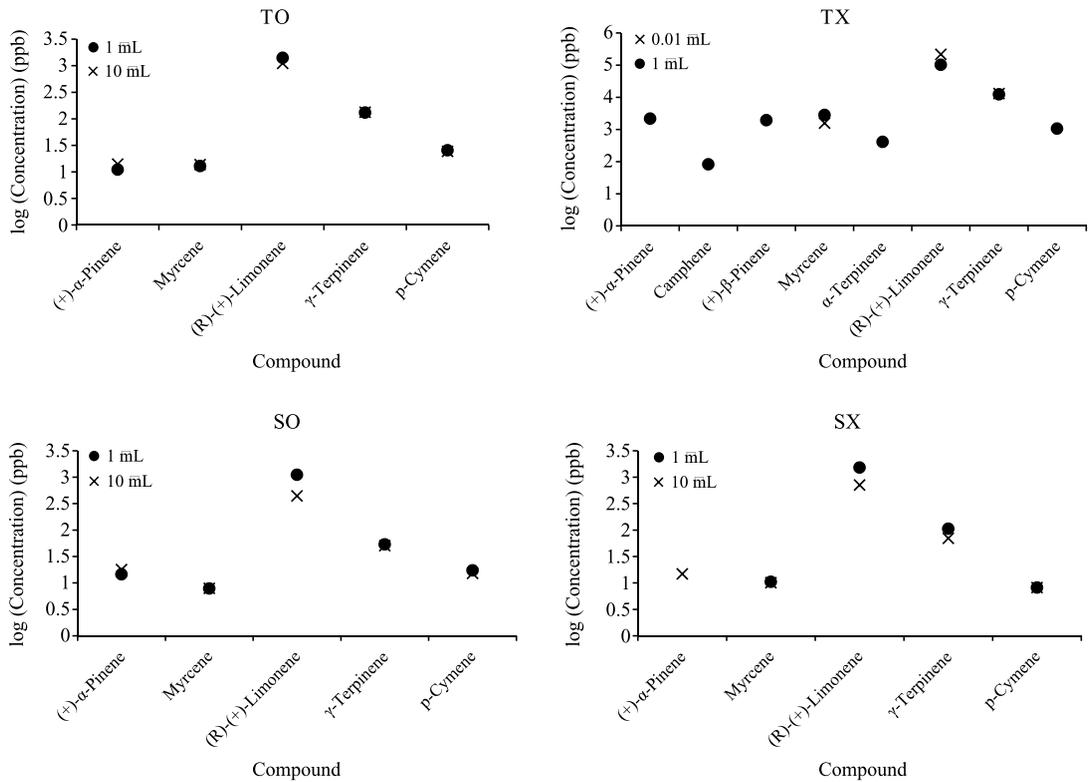
과일 시료의 분석 중, TO5 시료로부터 배출이 이루어진 가스 시료의 양에 대해 1, 10, 100, 200 mL의 4가지 부피로 채취하였다. 채취한 가스 시료는 다른 환경시료의 분석방법과 같은 방법으로 행하였다. 그리고 이를 이용하여, 하나의 정도관리 차원에서 액상 표준시료를 분석한 결과에 대비하여 검량특성을 조사하였다. 따라서 일종의 FSC(농도고정방식: Kim and Nguyen, 2007) 방식으로 동일 농도의 표준시료에서

부피를 증가시켜주며 검량선을 작성하는 것과 같이 TO5를 분석하였다. 이를 통해, sweep gas 방식으로 시료를 채취할 때, 시료의 채취량이 농도 산정에 적절하게 반영이 되는 가를 확인하고자 하였다. 이렇게 시료의 주입부피의 변화에 따른 기기의 감응 결과를 plot한 결과, 그림 2B, C에 제시한 것처럼 (R)-(+)-limonene의 RF값이 14.7로 다른 성분(γ -terpinene: 2.29, p-cymene: 0.78, myrcene: 0.43, (+)- β -pinene: 0.30, (+)- α -pinene: 0.23, α -terpinene: 0.08, camphene: 0.01)들에 비해 확연하게 큰 감도를 보이며 가장 고농도로 존재하는 것을 확인할 수 있다. 검량의 직선성에 대한 평가는 R² 기준으로 볼 때, (R)-(+)-limonene: 0.9582에서 (+)- β -pinene: 0.9984 수준으로, 표준시료의 결과에 비해서는 떨어지지만 비교적 양호하게 나타났다. R²값이 상대적으로 낮은 성분들 중 (R)-(+)-limonene, γ -terpinene, p-cymene은 감응인자 (RF)를 고려해볼 때, mass 기준으로 이미 과과점에 도달한 것으로 추정된다.

3.2 환경시료 중 BVOC의 농도 분포

BVOC의 표준시료를 이용한 정도관리의 정보를 바탕으로 준비한 4가지의 환경시료를 정량분석하였다. 임핀저를 통해 sweep gas 형태로 확보한 기체시료는 과일 시료에 대한 BVOC의 농도 차이와 크기를 감안하여, 시료의 주입량을 0.1~10 mL까지 적절하게 조절하면서 분석하였다. 이를 토대로 1차적으로

(A) Concentration (ppb) of four fruit samples (TO, TX, SO and SX)



(B) Concentration (ppb) of samples of five times more amount (TO5 and TX5)

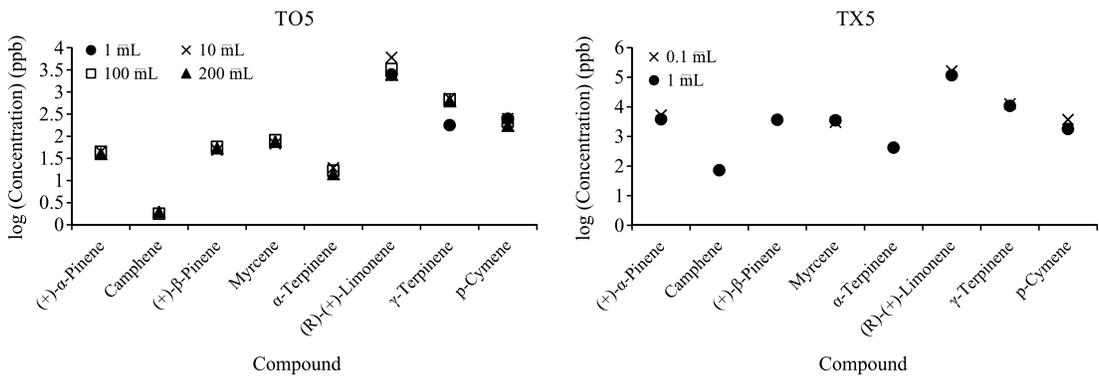


Fig. 3. Comparison of BVOC concentration (ppb) with different sample volumes.

배출 농도 (ppb)를 산출하였다. 그리고 2차적으로 기체 시료의 채취에 사용한 과일 시료의 양과 유속 (50 mL/min)을 고려하여, 다음의 식에 따라 flux (ng/hr/g)를 산출하였다.

$$\text{Flux} = (C \times \text{Flow rate}) / m$$

1차적으로 본 연구에서 설정한 임핀저의 유속 조건 (50 mL/min)으로 채취한 기체 중 BVOC의 배출

Table 5. Result of BVOC emission measurements from fruit samples: concentration (ppb) and flux (ng/hr/g).

(A) Emission concentration (ppb) of BVOC from four types of fruit samples (TO, TX, SO, and SX)

Order	Compound	Concentration (ppb)			
		TO	TX	SO	SX
1	(+)- α -Pinene	12.6 \pm 2.12 (16.8) ^a	2,170	16.2 \pm 2.37 (14.6)	14.8
2	Camphene	<u>0.73</u>	82.0	<u>0.73</u>	<u>0.73</u>
3	(+)- β -Pinene	<u>0.88</u>	1,941	<u>0.88</u>	<u>0.88</u>
4	(+)-3-Carene	<u>0.70</u>	<u>0.70</u>	<u>0.70</u>	<u>0.70</u>
5	Myrcene	13.3 \pm 0.56 (4.19)	2,195 \pm 878 (40.0)	7.88 \pm 0.05 (0.62)	10.3 \pm 0.32 (3.07)
6	α -Phellandrene	<u>1.10</u>	<u>1.10</u>	<u>1.10</u>	<u>1.10</u>
7	α -Terpinene	<u>0.67</u>	410	<u>0.67</u>	<u>0.67</u>
8	(R)-(+)-Limonene	1,257 \pm 213 (17.0)	159,769 \pm 81,351 (50.9)	777 \pm 473 (60.8)	1,120 \pm 575 (51.3)
9	γ -Terpinene	132 \pm 1.36 (1.03)	12,647 \pm 530 (4.19)	52.3 \pm 2.08 (3.98)	88.1 \pm 25.7 (29.2)
10	p-Cymene	25.0 \pm 0.77 (3.08)	1,055	16.2 \pm 1.50 (9.26)	8.18 \pm 0.03 (0.31)
	Σ BVOC ^b	1,440	180,269	870	1,242

(B) Flux (ng/hr/g) of BVOC from four types of fruit samples (TO, TX, SO, and SX)

Order	Compound	Flux (ng/hr/g)			
		TO	TX	SO	SX
1	(+)- α -Pinene	19.8 \pm 3.34 (11.9)	3,605	27.1 \pm 3.96 (10.3)	25.7
2	Camphene	<u>1.15</u>	136	<u>1.22</u>	<u>1.26</u>
3	(+)- β -Pinene	<u>1.39</u>	3,224	<u>1.47</u>	<u>1.52</u>
4	(+)-3-Carene	<u>1.10</u>	<u>1.16</u>	<u>1.16</u>	<u>1.21</u>
5	Myrcene	21.0 \pm 0.88 (2.96)	3,645 \pm 1,459 (28.3)	13.1 \pm 0.08 (0.44)	17.9 \pm 0.55 (2.17)
6	α -Phellandrene	<u>1.73</u>	<u>1.82</u>	<u>1.83</u>	<u>1.90</u>
7	α -Terpinene	<u>1.05</u>	681	<u>1.11</u>	<u>1.15</u>
8	(R)-(+)-Limonene	1,984 \pm 336 (12.0)	265,395 \pm 135,133 (36.0)	1,297 \pm 789 (43.0)	1,940 \pm 996 (36.3)
9	γ -Terpinene	135 \pm 1.39 (0.73)	13,587 \pm 570 (2.97)	56.4 \pm 2.25 (2.82)	98.6 \pm 28.8 (20.6)
10	p-Cymene	30.2 \pm 0.93 (2.18)	1,340	20.7 \pm 1.91 (6.55)	10.8 \pm 0.03 (0.22)
	Σ BVOC	2,190	291,614	1,414	2,093

(C) Concentration (ppb) and flux (ng/hr/g) of samples with five times more amount (TO5 and TX5)

Order	Compound	Concentration (ppb)		Flux (ng/hr/g)	
		TO5	TX5	TO5	TX5
1	(+)- α -Pinene	43.2 \pm 2.66 (4.11)	4,540 \pm 1,039 (22.9)	14.2 \pm 0.87 (3.56)	1,527 \pm 350 (16.2)
2	Camphene	1.87 \pm 0.12 (6.17)	72.4	0.61 \pm 0.04 (4.36)	24.4
3	(+)- β -Pinene	53.4 \pm 4.49 (5.60)	3,668	17.5 \pm 1.47 (4.85)	1,234
4	(+)-3-Carene	<u>0.70</u>	<u>0.70</u>	<u>0.23</u>	<u>0.23</u>
5	Myrcene	75.2 \pm 6.90 (6.12)	3,267 \pm 327 (10.0)	24.7 \pm 2.27 (5.30)	1,099 \pm 110 (7.08)
6	α -Phellandrene	<u>1.10</u>	<u>1.10</u>	<u>0.36</u>	<u>0.37</u>
7	α -Terpinene	16.7 \pm 2.57 (10.3)	417	5.48 \pm 0.84 (8.89)	140
8	(R)-(+)-Limonene	3,561 \pm 1,671 (23.5)	139,909 \pm 33,441 (23.9)	1,169 \pm 549 (23.5)	47,069 \pm 11,250 (16.9)
9	γ -Terpinene	547 \pm 249 (22.7)	11,650 \pm 1,271 (10.9)	116 \pm 52.8 (22.7)	2,535 \pm 276 (7.71)
10	p-Cymene	221 \pm 35.8 (8.08)	2,759 \pm 1,366 (49.5)	55.6 \pm 8.99 (8.08)	709 \pm 351 (35.0)
	Σ BVOC	4,519	166,281	1,403	54,338

^aMean \pm SD (RSE (%)), ^bSum of concentration (ppb) and flux (ng/hr/g) of each compounds

농도(ppb)를 평균값으로 취하여 비교해 보았다. 그 결과, 채취한 기체의 부피크기에 상관없이 각 성분별 발생 농도가 그림 3에서 제시한 것처럼 비슷한 경향을

보여주는 것을 알 수 있었다. 표 5에 정리한 결과에 의하면 모든 과일 시료에서 (R)-(+)-limonene이 가장 높은 농도를 나타냈음을 알 수 있다. (R)-(+)-limone-

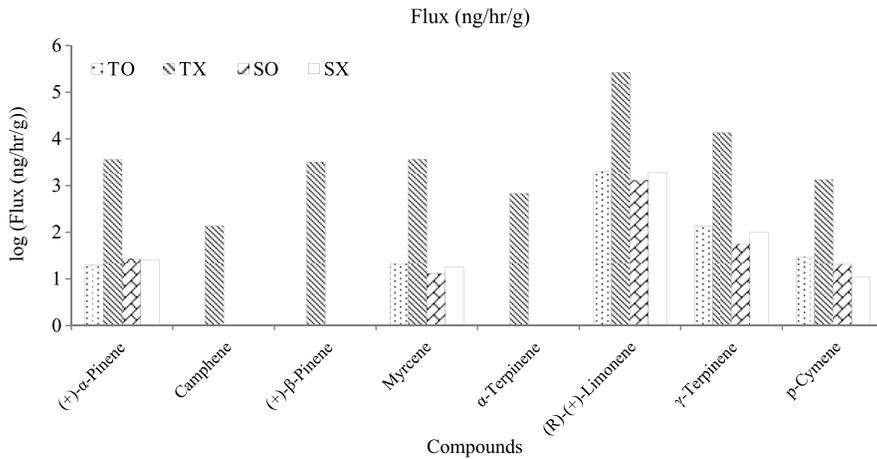


Fig. 4. Comparison of BVOC flux (ng/hr/g) from each of all four fruit sample types.

ne의 농도는 TO, TX, SO, SX에서 각각 1,257, 159,769, 777, 1,120 ppb로 나타났다. 반면 (+)-3-carene과 α -phellandrene은 4가지 시료 모두에서 MDL을 기록하였다.

4가지 개별 과일 시료별 BVOC의 발생 강도를 포괄적으로 비교하기 위해, 개별적으로 산출한 농도(ppb)를 각 과일 시료별로 합산(Σ BVOC)하는 방식으로 비교하였다. 이 때 모든 조사대상성분의 탄소수가 10으로 동일하기 때문에 Σ BVOC의 단위는 단순히 ppb로 설정하여 표 5에 제시하였다. 이러한 비교에 의하면 SO=870, SX=1,242, TO=1,440, TX=180,270 ppb 순으로 증가하는 경향을 보였다. 본 연구에서 조사한 10가지 BVOC 성분에 대한 배출은 껍질 시료(TX)가 가장 저농도인 딸기의 과육(SO)보다 약 200배 이상의 차이를 보이며 엄청난 규모의 BVOC를 배출하는 것을 추정할 수 있다. 또한 딸기나 귤 모두 과육부에 비해 껍질이나 잎에서 고농도를 기록하였다.

2차적으로 검출이 이루어지지 않은 성분을 제외하고 flux (ng/hr/g)를 산출하면 TO=19.8 ng/hr/g ((+)- α -pinene), TX=136 ng/hr/g (camphene), SO=13.1 ng/hr/g (myrcene), SX=10.8 ng/hr/g (p-cymene)의 최소값을 나타냈다. 가장 고농도의 (R)-(+)-limonene의 flux는 TO, TX, SO, SX에서 각각 1,984 ng/hr/g, 265,395 ng/hr/g, 1,297 ng/hr/g, 1,940 ng/hr/g으로 나타났다. 이 값을 토대로 각 과일 시료에서 BVOC 성분의 배출 flux를 그림 4에 제시하였다. Camphene, (+)- β -pinene,

myrcene은 TO, SO, SX에서는 검출되지 않았다. 모든 과일 시료에 대한 모든 분석 성분들은 예외없이 농도 경향에서 확인한 것과 같이 TX가 여타 시료들에 비해 최고 높은 수준의 flux를 나타냈다. 이에 대한 세부사항은 표 1S에 첨부하였다.

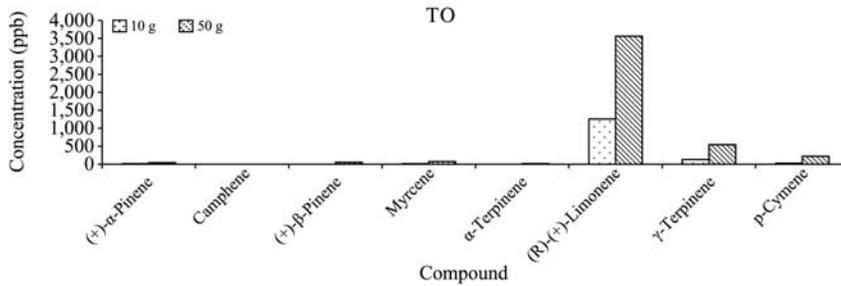
본 연구에 조사한 환경시료 중 하나인 귤의 껍질에서 추출한 오일을 분석한 과거 연구사례를 보면, limonene 95.1%, myrcene 2.0%, α -Pinene 0.5%, β -pinene 0.4%으로 나타난 반면 γ -terpinene, p-cymene, (+)-3-carene은 검출되지 않았다(Tu *et al.*, 2002). p-Cymene의 경우, 본 연구에서 시료량을 증가시켰을 경우에 검출이 이루어졌다. 그러나 TX시료를 추출한 오일에서는 검출되지 않는 차이점을 보였다.

선행 연구자료 중 딸기와 관련한 논문에서는 재배한 딸기 35g을 취해, 챔버에 넣고 딸기에서 발생량을 시료량으로 나누어 제시한 바 있다. α -pinene은 29.5 ± 1.2 ng/g에서 50.4 ± 2.7 ng/g 수준으로, 그리고 limonene은 0.6 ± 0.2 ng/g에서 2.0 ± 0.8 ng/g 수준으로 나타났다(Loughrin and Kasperbauer, 2002). Limonene이 과육이나 잎에서 가장 고농도를 기록한 본 연구의 결과와는 큰 차이점을 보였다.

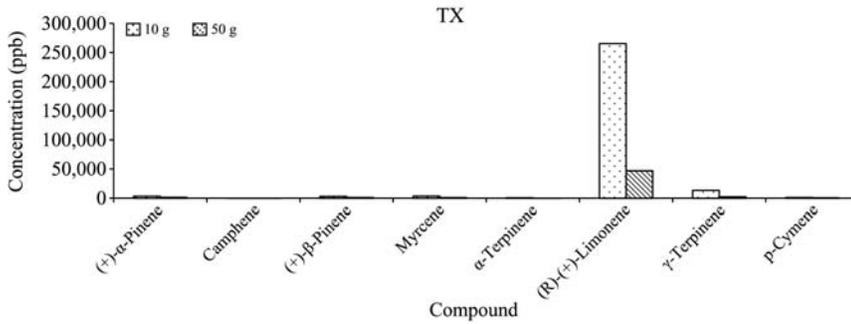
3.3 과일의 시료량과 배출량의 관계

본 연구의 조사 대상 중 귤과 관련한 두 가지 시료(TO, TX)의 경우, 초기 과일 시료의 양이 BVOC의 배출에 미치는 영향을 조사하였다. 이러한 부분을

(A) Comparison between different sample weights: TO vs. TO5



(B) Comparison between different sample weights: TX vs. TX5



(C) Normalization of BVOC emission concentration between two different sample weights

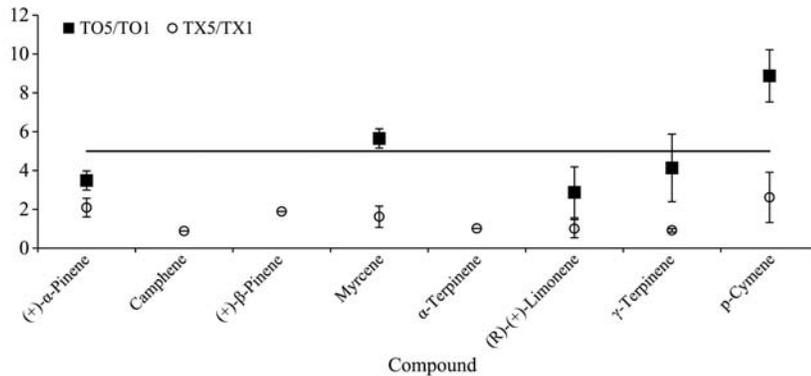


Fig. 5. Comparisons of BVOC emission concentration (ppb) between different varying fruit sample weight of 10 g and 50 g.

간단히 알아보기 위하여, 10 g을 이용하여 배출농도를 측정하는 것에 덧붙여, 50 g 수준의 시료를 준비하여 추가적인 분석을 하였다. TO와 TO5에서 시료량이 5 배 차이날 때, 발생한 각각의 성분들의 배출농도(또는 배출 플럭스)의 차이 정도를 그림 5의 A에 제시하였다. 마찬가지로 TX와 TX5에 대한 결과도 그림

5의 B에 제시하였다. 추가적으로 그림 5의 C에서는 시료량의 차이를 감안한 비율의 형태로 시료량의 차이를 볼 수 있게 TO5/TO와 TX5/TX로 결과를 제시하였다. TO 시료 중, myrcene (평균 5.65 ± 0.50)과 γ -terpinene (평균 4.14 ± 1.74)를 기록하여, 과일 시료의 질량이 5배 변화하는데 따른 차이를 가장 근접하게 반

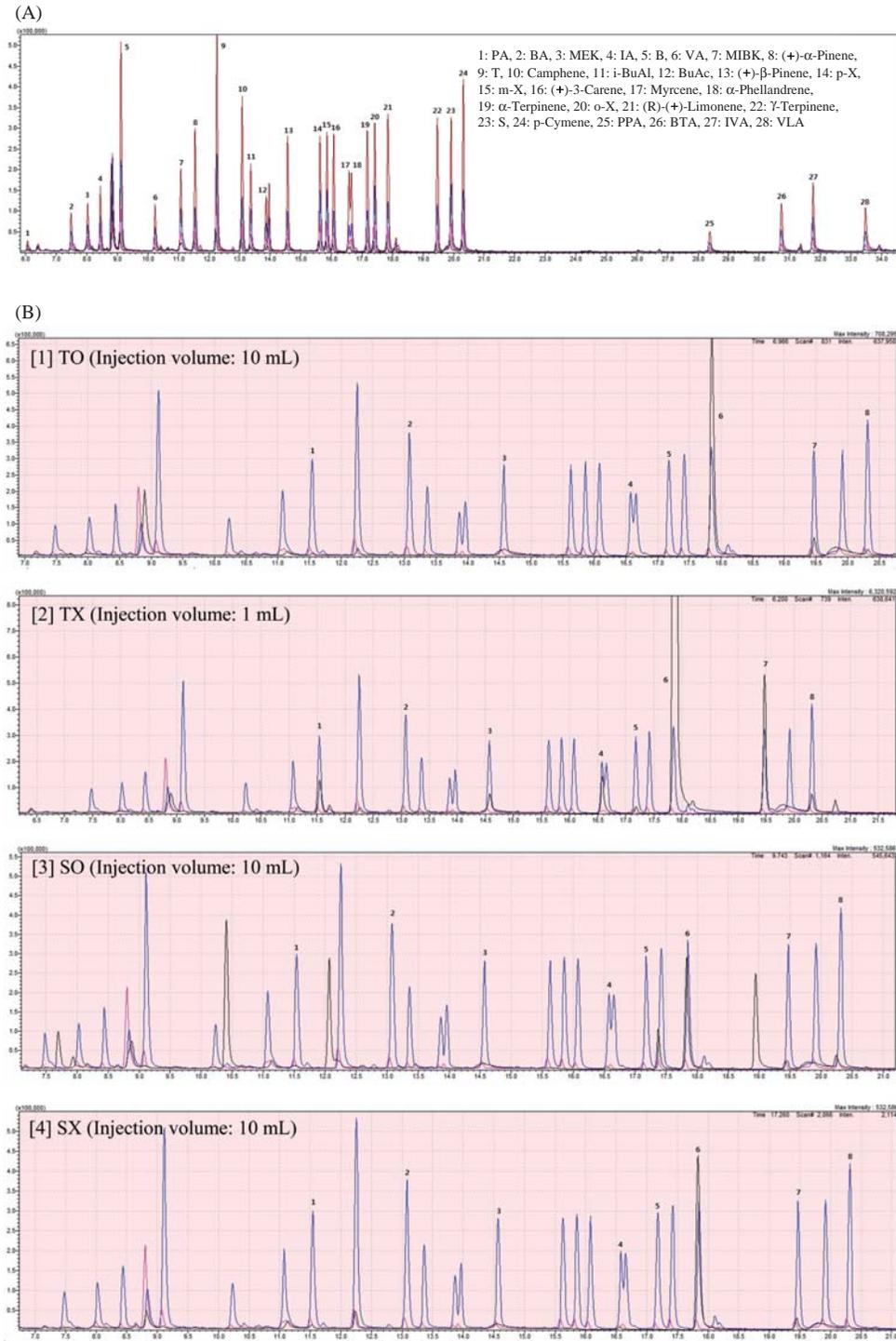


Fig. 6. (A) Chromatograms of BVOC the 4th point calibration of the final WS (25~40 ng for each BVOC: See Table 2) and (B) Chromatograms of 4 samples (TO, TX, SO, and SX).

영하였다. 반면, p-cymene는 8.87 ± 1.34 로 5배보다 큰 수치로 나타났다. 그러나 나머지 (+)- α -pinene (평균 3.49 ± 0.49)과 (R)-(+)-limonene (평균 2.87 ± 1.31)에 대해서는 표 2S에 제시한 바와 같이 시료량의 증가 비율보다 작은 수치로 나타났다. TX의 경우, 전반적으로 5배보다 현저히 낮은 수치인 평균 1.51 ± 0.45 으로 나타났다. 이러한 결과를 전체적으로 보면, 과일 시료량의 증감에 따른 BVOC의 배출 농도는 성분별로 규칙성과 불규칙성을 동시에 보여준다.

4. 결 론

본 연구에서는 환경 대기 중에 존재하는 휘발성유기화합물 중 자연적 휘발성유기화합물에 대한 정량 분석기법에 대한 체계적인 검증을 시도하고자 하였다. 그리고 추가적으로 실제 딸기와 귤을 이용하여 고체흡착제와 열탈착분석기법을 결합한 분석방식을 이용하여 환경시료에 대하여 이러한 분석기법을 적용하였다. 이를 위하여, 흡착튜브와 열탈착(ST-TD)방식으로 BVOC의 표준시료 및 환경시료를 분석하였다. 전반적으로 흡착튜브와 열탈착(ST-TD)방식으로 분석한 BVOC의 RF값은 AVOC보다 크게 나타났고, R² 값은 0.99 이상의 수치를 보였다. 재현성(RSE) 또한 5% 이하를 유지하였고, MDL 또한 기존의 AVOC에서 나타낸 수치와 비슷한 정도를 보였다. 즉, BVOC의 분석은 정도관리의 주변수를 기준으로 볼 때, AVOC와 유사한 수준으로 분석할 수 있음을 실제 크로마토그램으로 제시한 그림 6A를 통해 확인하였다. 추가적으로 실행한 4가지 환경시료((1) 귤과육, (2) 귤껍질, (3) 딸기과육, (4) 딸기꽃받침)를 분석한 결과, (R)-(+)-limonene이 예외없이 모든 시료에서 가장 높은 농도로 검출되었다. 특히 귤의 껍질에서 $159,769 \pm 81,351$ ppb 수준으로 가장 높은 농도를 보여주었음을 그림 6B에 제시한 크로마토그램을 통해 알 수 있었다.

본 연구에서는 BVOC의 측정기술에 대한 정도관리를 다양한 관점에서 확인하고자 하였다. 그리고 이러한 분석기술을 실제 환경시료에 적용함으로써 여러가지 식물류에 대한 배출특성을 정량적으로 측정하였다. 이를 통해, BVOC의 배출자료를 확장할 수 있는 체계를 구축하고자 하였다. 본 연구와 같이 BVOC의 배출특성을 체계적으로 정의하고자 하는

노력은 향후 이들의 배출특성을 정확하게 진단하는데 중요한 정보를 제공할 수 있을 것으로 기대한다.

감사의 글

이 논문은 2013년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 지원을 받아 수행한 것임(과제번호 2013004624).

References

Bowman, J.M., M.S. Braxton, M.A. Churchill, J.D. Hellie, S.J. Starrett, G.Y. Causby, D.J. Ellis, S.D. Ensley, S.J. Maness, C.D. Meyer, J.R. Sellers, Y. Hua, R.S. Woosley, and D.J. Butcher (1997) Extraction method for the isolation of terpenes from plant tissue and subsequent determination by gas chromatography, *J. Microchemical*, 56, 10-18.

Byun, D.W., S. Kim, B. Czader, D. Nowak, S. Stetson, and M. Estes (2005) Estimation of biogenic emissions with satellite-derived land use and cover data for air quality modeling of Houston-Galveston ozone nonattainment area, *J. of Environmental Management*, 75, 285-301.

Fares, S., J.H. Park, D.R. Gentner, R. Weber, E. Ormeno, J. Karlik, and A.H. Goldstein (2012) Atmospheric Chemistry and Physics, 12, 9865-9880.

Jouquand, C., C. Chandler, A. Plotto, and K. Goodner (2008) A sensory and chemical analysis of fresh strawberries over harvest dates and seasons reveals factors that affect eating quality, *J. of the American Society for Horticultural Science*, 133, 859-867.

Kim, K.H. and H.T. Nguyen (2007) Effects of injection volume change on gas chromatographic sensitivity determined with two contrasting calibration approaches for volatile organic compounds, *J. of Separation Science*, 30, 367-374.

Loughrin, J.H. and M.J. Kasperbauer (2002) Aroma of fresh strawberries is enhanced by ripening over red versus black mulch, *J. of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 161-165.

Matich, A.J., H. Young, J.M. Allen, M.Y. Wang, S. Fielder, M.A. McNeilage, and E.A. MacRae (2003) *Actinidia arguta*: volatile compounds in fruit and flowers, *Phy-*

- tochemistry, 63, 285-301.
- Piccot, S.D., J.J. Watson, and J.W. Jones (2012) A global inventory of volatile organic compound emissions from anthropogenic sources, *J. of Geophysical Research Atmospheres*, 97, 9897-9912.
- Pirjola, L. (1999) Effects of the increased UV radiation and biogenic VOC emissions on ultrafine sulphate aerosol formation, *J. Aerosol Sci*, 30, 355-367.
- Poukou, A., T. Giannaros, K. Markakis, L. Kioutsioukis, G. Curci, M. Dimitrios, and C. Zerefos (2010) A model for European Biogenic Volatile Organic Compound emissions: Software development and first validation, *Environmental Modeling & Software*, 25, 1845-1856.
- Soares, F.D., T. Pereira, M.O.M. Marques, and A.R. Monteiro (2007) Volatile and non-volatile chemical composition of the white guava fruit (*Psidium guajava*) at different stage of maturity, *Food Chemistry*, 100, 15-21.
- Tarvainen, V., H. Hakola, H. Hellen, J. Back, P. Hari, and M. Kulmala (2005) Temperature and light dependence of the VOC emissions of Scots pine, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 989-998.
- Tu, N.T.M., L.X. Thanh, A. Une, H. Ukeda, and M. Sawamura (2002) Volatile constituents of Vietnamese pummel, orange, tangerine and lime peel oils, *J. Flavour and Fragrance*, 17, 169-174.
- Wright, G.A., A. Lutmerding, N. Dudareva, and B.H. Smith (2005) Intensity and the ratios of compounds in the scent of snapdragon flowers affect scent discrimination by honeybees (*Apis mellifera*), *J. of Comparative Physiology A*, 191, 105-114.
- Zemankova, K. and J. Brechler (2010) Emissions of biogenic VOC from forest ecosystems in central Europe: Estimation and comparison with anthropogenic emission inventory, *Environmental Pollution*, 158, 462-469.

Appendix.

Table 1S. Comparison of 4 fruit samples analyzed using different amount of sample volumes: Result expressed in both concentration (ppb) and flux (ng/hr/g).

(A) Emission concentration (ppb) of BVOC from four types of fruit samples (TO, TX, SO, and SX)

Order	VOC type	Compounds name	Concentration (ppb)							
			TO		TX		SO		SX	
			Injection volume (mL)		Injection volume (mL)		Injection volume (mL)		Injection volume (mL)	
			1	10	0.01	1	1	10	1	10
1		(+)- α -Pinene	11.1	14.1	<u>0.67</u>	2,170	14.6	17.9	<u>0.67</u>	14.8
2		Camphene	<u>0.73</u>	<u>0.73</u>	<u>0.73</u>	82.0	<u>0.73</u>	<u>0.73</u>	<u>0.73</u>	<u>0.73</u>
3		(+)- β -Pinene	<u>0.88</u>	<u>0.88</u>	<u>0.88</u>	1,941	<u>0.88</u>	<u>0.88</u>	<u>0.88</u>	<u>0.88</u>
4		(+)-3-Carene	<u>0.70</u>	<u>0.70</u>	<u>0.70</u>	<u>0.70</u>	<u>0.70</u>	<u>0.70</u>	<u>0.70</u>	<u>0.70</u>
5	BVOC	Myrcene	12.9	13.7	1,574	2,816	7.84	7.91	10.5	10.1
6		α -Phellandrene	<u>1.10</u>	<u>1.10</u>	<u>1.10</u>	<u>1.10</u>	<u>1.10</u>	<u>1.10</u>	<u>1.10</u>	<u>1.10</u>
7		α -Terpinene	<u>0.67</u>	<u>0.67</u>	<u>0.67</u>	410	<u>0.67</u>	<u>0.67</u>	<u>0.67</u>	<u>0.67</u>
8		(R)-(+)-Limonene	1,407	1,106	217,293	102,246	1,112	443	1,527	714
9		γ -Terpinene	131	133	13,022	12,272	53.7	50.8	106	69.9
10		p-Cymene	25.5	24.4	<u>0.70</u>	1,055	17.3	15.1	8.20	8.16

(B) Flux (ng/hr/g) of BVOC from four types of fruit samples (TO, TX, SO, and SX)

Order	VOC type	Compounds name	Flux (ng/hr/g)							
			TO		TX		SO		SX	
			Injection volume (mL)		Injection volume (mL)		Injection volume (mL)		Injection volume (mL)	
			1	10	0.01	1	1	10	1	10
1		(+)- α -Pinene	17.5	22.2	<u>1.11</u>	3,605	24.3	29.9	<u>1.15</u>	25.7
2		Camphene	<u>1.15</u>	<u>1.15</u>	<u>1.21</u>	136	<u>1.22</u>	<u>1.22</u>	<u>1.26</u>	<u>1.26</u>
3		(+)- β -Pinene	<u>1.39</u>	<u>1.39</u>	<u>1.46</u>	3224	<u>1.47</u>	<u>1.47</u>	<u>1.52</u>	<u>1.52</u>
4		(+)-3-Carene	<u>1.10</u>	<u>1.10</u>	<u>1.16</u>	<u>1.16</u>	<u>1.16</u>	<u>1.16</u>	<u>1.21</u>	<u>1.21</u>
5	BVOC	Myrcene	20.4	21.6	2,614	4,677	13.1	13.2	18.2	17.5
6		α -Phellandrene	<u>1.73</u>	<u>1.73</u>	<u>1.82</u>	<u>1.82</u>	<u>1.83</u>	<u>1.83</u>	<u>1.90</u>	<u>1.90</u>
7		α -Terpinene	<u>1.05</u>	<u>1.05</u>	<u>1.10</u>	681	<u>1.11</u>	<u>1.11</u>	<u>1.15</u>	<u>1.15</u>
8		(R)-(+)-Limonene	2,222	1,746	360,948	169,842	1,855	739	2,644	1,236
9		γ -Terpinene	134	136	13,990	13,184	58.0	54.8	119	78.3
10		p-Cymene	30.8	29.5	<u>0.89</u>	1,340	22.0	19.3	10.8	10.8

Table 2S. Concentration (ppb) and flux (ng/hr/g) measured using 5 times more amount (50 g) of fruit samples (TO5 and TX5).

Order	VOC group	Compounds name	Concentration (ppb)						Flux (ng/hr/g)					
			TO5				TX5		TO5				TX5	
			Injection volume (mL)						Injection volume (mL)					
			1	10	100	200	0.1	1	1	10	100	200	0.1	1
1		(+)- α -Pinene	<u>0.67</u>	45.0	44.4	40.1	5,275	3,805	<u>0.22</u>	14.8	14.6	13.2	1,774	1,280
2		Camphene	<u>0.73</u>	<u>0.73</u>	1.79	1.95	<u>0.73</u>	72.4	<u>0.24</u>	<u>0.24</u>	0.59	0.64	<u>0.25</u>	24.4
3		(+)- β -Pinene	<u>0.88</u>	48.8	57.7	53.8	<u>0.88</u>	3668	<u>0.29</u>	16.0	18.9	17.7	<u>0.30</u>	1,234
4		(+)-3-Carene	<u>0.70</u>	<u>0.70</u>	<u>0.70</u>	<u>0.70</u>	<u>0.70</u>	<u>0.70</u>	<u>0.23</u>	<u>0.23</u>	<u>0.23</u>	<u>0.23</u>	<u>0.23</u>	<u>0.23</u>
5	BVOC	Myrcene	<u>1.06</u>	68.0	81.8	75.7	3,035	3,498	<u>0.35</u>	22.3	26.8	24.9	1,021	1,177
6		α -Phellandrene	<u>1.10</u>	<u>1.10</u>	<u>1.10</u>	<u>1.10</u>	<u>1.10</u>	<u>1.10</u>	<u>0.36</u>	<u>0.36</u>	<u>0.36</u>	<u>0.36</u>	<u>0.37</u>	<u>0.37</u>
7		α -Terpinene	<u>0.67</u>	19.3	16.7	14.1	<u>0.67</u>	417	<u>0.22</u>	6.32	5.48	4.64	<u>0.22</u>	140
8		(R)-(+)-Limonene	2,475	5,997	3,302	2,469	163,555	116,263	813	1,969	1,084	811	55,024	39,114
9		γ -Terpinene	177	708	678	624	12,548	10,751	37.7	150	144	133	2,730	2,339
10		p-Cymene	248	250	214	174	3,724	1,793	62.2	62.8	53.8	43.6	958	461