

고상 미세 추출법을 이용한 가스시료 중 휘발성유기화합물의 정량 분석 Quantification of Volatile Organic Compounds in Gas Sample Using Headspace Solid-Phase Microextraction

김재혁 · 김현옥[†]

Jae Hyuck Kim · Hyunook Kim[†]

한국환경공단 유해대기관리팀 · 서울시립대학교 환경공학과
Hazardous Air Pollutants Management Team, Korea Environment Corporation
Department of Environmental Engineering, University of Seoul

(2013년 9월 13일 접수, 2013년 11월 25일 채택)

Abstract : The purpose of this study is to quantify volatile organic compounds (VOCs) in gas sample using headspace solid-phase microextraction (HS-SPME) coupled to GC analysis. The optimal HS-SPME conditions was CAR/PDMS fiber and 30 min absorpion time for the analysis of various VOCs. In optimal conditions, 80 VOCs could be detected within 1 ppbv and even less than 0.0005 ppbv especially in the case of BTEX. However, fiber reproducibility on adsorption efficiency was 1~9.2% (between the same fiber) and 5.9~13.5% (between the other fiber). We successfully determined 35 VOCs in landfill gas with this method and found that VOCs of high concentration are emitting from vent pipe of closed/open landfill site under the HS-SPME conditions. This method may apply to VOCs/odor determination from various atmospheric environmental samples as well as landfills.

Key Words : HS-SPME, VOCs, CAR/PDMS, Landfill Gas

요약 : 본 연구에서는 고상 미세추출법(HS-SPME)을 적용하여 대기환경시료 중 VOCs 분석을 위한 응용성을 평가하고자 하였다. 광범위한 VOCs 검출을 위한 최적 HS-SPME 분석 조건(CAR/PDMS fiber, 30분 시료노출, 도출된 분석조건)에서 VOCs의 검출 한계 농도는 저분자량 화합물인 경우 1~3 ppbv 내외였고, BTEXs 계열 화합물들의 경우에는 0.0005 ppbv 이하의 매우 낮은 농도까지 검출 가능하였다. 다만 fiber들 간의 흡착효율 재현성 평가결과, 동일 fiber에 대하여 1~9.2% (n=3), 서로 다른 fiber들에 대하여는 5.9~13.5% (n=5)의 오차를 보였다. 도출된 분석조건을 이용하여 매립지 가스 중 BTEX를 포함한 35여 종의 VOCs를 성공적으로 정량분석하였다.

주제어 : 고상미세추출법, 휘발성유기화합물, CAR/PDMS, 매립지 가스

1. 서론

휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds; VOCs)은 발전시설, 유류취급 및 저장시설, 자동차 등의 이동오염원과 폐기물처리시설 등에서 주로 발생된다. VOCs는 자동차 배기가스 등에서 배출되는 질소산화물(NOx)과 반응하여 오존을 생성하는데, 오존은 강력한 산화제로 오존의 농도가 0.1 ppm을 넘어서면 건강에 악영향을 끼치게 된다.¹⁾ 또한 벤젠, 부타디엔, 톨루엔 등을 포함한 많은 종류의 VOCs는 면역체계, 중추신경계, 피부, 호흡기계 및 간 등에 유해한 영향을 미치며^{2,3)} 지속적으로 노출될 경우 암을 유발할 수 있다고 보고되고 있다.⁴⁾ 이처럼, 대기 및 생활환경에 유해한 영향을 야기하는 VOCs의 발생원을 파악하고 환경에 미치는 영향을 제대로 평가하기 위해서는 무엇보다도 신뢰있는 VOCs 측정, 분석이 요구된다.

일반적으로 대기 중의 VOCs는 캐니스터(canister), 테들라백(tedlar bag) 또는 흡착관을 이용하여 채취하고, 채취한 VOCs 시료를 실험실로 운반하여 gas chromatograph (GC)를 이용하여 정량 분석한다.^{5,6)} 그러나 이러한 방법들은 분

석을 위하여 시료를 운반하거나 전처리하는 동안에 오염물질이 테들라백과 캐니스터의 안쪽 벽면에 부착되고, 채취한 시료의 오염물질을 농축하는 과정에서 오차를 유발할 수 있는 등, 현장의 실제 농도를 재현하기 어렵다.⁷⁾ 또한 시료채취 및 채취한 시료의 전처리에 소요되는 시간이 전체 분석을 위한 시간의 60% 이상을 차지하고 있다.⁸⁾

Headspace-Solid-Phase Microextraction (HS-SPME)은 이러한 단점을 보완할 수 있는 분석기법으로 시료 중 오염물질의 채취 및 농축(on-site sampling and sample preparation)이 동시에 이루어지며, 전처리 또는 이송과정에서 발생할 수 있는 시료의 오염 및 부산물 발생을 최소화 할 수 있다.^{9,10)} 또한 SPME를 이용하면 쉽고 빠르게 미량의 물질까지도 분석을 수행할 수 있기 때문에 식료품 안의 VOCs 분석,¹¹⁾ 상수, 하수 및 토양¹²⁻¹⁴⁾ 그리고 가축 분뇨¹⁵⁾ 등의 다양한 환경 시료에서 악취성 가스 및 VOCs를 검출하는데 적용하고 있다.

그러나 아직까지 국내에서는 HS-SPME를 이용한 대기환경시료 중 오염물질 분석이 활발히 이루어지지 않고 있다. HS-SPME를 이용한 대기환경시료 분석을 위해서는 SPME fiber 소재별 흡착특성 및 선택성에 대한 연구가 선행되어야

[†] Corresponding author E-mail: h_kim@uos.ac.kr Tel: 02-2210-2251 Fax: 02-2244-2245

한다. SPME는 fiber를 구성하는 코팅성분이나 코팅의 양에 따라 흡착 대상 성분의 흡착특성이 다양하게 변화한다. 예를 들어, SPME fiber 중 PDMS (polydimethylsiloxane)소재의 fiber는 극성·비극성 VOCs의 검출을 위하여 그리고 PA (polyacrate) 소재의 fiber는 휘발성유기산, 케톤류 등과 같이 극성 성질을 갖는 화합물 분석을 위하여 사용되어왔다.¹⁶⁾ PDMS에 다공성 재질의 carboxen을 혼합한 CAR/PDMS (carboxen/polydimethylsiloxane) 소재의 fiber는 비표면적이 넓어 흡착 효율이 뛰어나기 때문에 분자량이 낮고 극성의 성질을 갖는 VOCs 분석에 폭넓게 사용되어왔다.^{17,18)} 이에 반하여, 3-phase인 DVB/CAR/PDMS (divinylbenzene/carboxen/polydimethylsiloxane) 소재의 fiber는 비교적 분자량이 큰 semi-VOCs의 검출에 적합하다.¹⁹⁾

흡착성이 강한 다공성 재질의 SPME fiber를 사용할 때에 고려해야 할 또 하나의 인자는 fiber에 대상 물질들이 흡착될 때의 경쟁효과이다. Koziel 등²⁰⁾은 fiber에 흡착되어 있는 저분자량 화합물에 고분자량의 화합물을 노출시켰을 경우 저분자량 화합물이 탈착되고 고분자량 화합물이 흡착되는 현상을 벤젠을 통하여 실험하였다. Page 등²¹⁾은 식물성기름을 CAR/PDMS 및 DVB/CAR/PDMS fiber를 이용하여 HS-SPME 분석할 때에, 메탄올을 일정량 주입하면 메탄올에 의한 경쟁효과로 인하여 headspace 상에서 식물성 기름 성분인 VOCs의 흡착이 감소한다고 보고하였다. Kim 등¹³⁾은 PA 및 CAR/PDMS fiber를 이용하여 butyric acid, propionic acid, trimethylamine 및 3종의 황화합물을 분석할 때에, 흡착평형이 일어나는 시간보다 짧게 흡착 시간을 두어, 단일 화합물일 때와 복합 화합물 조건에서 fiber에 흡착되는 대상 화합물의 흡착량은 큰 차이가 나지 않았다고 보고하였다.

본 연구에서는 이러한 HS-SPME 기법을 적용하여 대기환경시료 중 VOCs 분석을 위한 응용성을 평가하고자 하였다. 이를 위하여 80여종의 VOCs를 함유한 표준시료를 이용하여 HS-SPME를 이용한 최적 분석조건(SPME 소재별 흡착특성, 선택성, 재현성, 검량특성, 검출한계농도, VOCs 간의 흡착경쟁특성)을 평가하고, 도출된 분석조건을 이용하여 실제 환경시료(매립지가스) 중 VOCs를 분석하여 HS-SPME에 의한 환경 VOCs 분석 가능성을 제시하고자 한다.

2. 실험 방법

2.1. SPME fiber의 VOCs 검량특성 평가

환경시료 중 VOCs 분석을 위해 일반적으로 사용되고 있는 85 μm PA, 75 μm CAR/PDMS, 50/30 μm DVB/CAR/PDMS 및 100 μm PDMS가 코팅된 다양한 fiber에 대하여 VOCs의 선택성을 평가하였다. 평가를 위하여 1 ppmv 농도의 TO-14A 43종 표준가스(Bellefonte, PA, USA)와 1 ppmv 농도의 53종 오존 전구물질 표준가스(Bellefonte, PA, USA)를 혼합하여 100 ppbv 표준가스를 제조하였고, 이 표준가스에 SPME fiber를 30분 간 흡착시킨 후 분석하였다.

SPME를 이용한 화합물질의 분석은 시료 중의 대상 화합물이 SPME fiber의 코팅물질에 흡착되어 평형을 이루어 가는 메커니즘을 이용한다. SPME fiber에 흡착되는 화합물의 양은 시료중의 화합물의 농도에 따라 달라진다. 대상 화합물은 흡착평형에 도달할 때까지 fiber에 흡착되므로 SPME fiber에 대상 화합물이 흡착되는 속도는 처음에는 빠르게 진행된다가 흡착 평형에 이를 때에 둔화된다.⁹⁾ 흡착 평형에 도달되는 시간은 샘플 농도와는 독립적이지만 대상 화합물 및 코팅 fiber의 종류에는 영향을 받는다. 일반적으로 분자량이 작고 휘발성이 강한 화합물들이 흡착 평형에 도달되는 시간이 짧고, 분자량이 크고 휘발성이 적은 화합물일수록 흡착평형에 도달되는 시간은 길어진다.⁹⁾ 이에 본 연구에서는 80여종의 VOCs 표준물질에 대한 흡착평형실험을 통하여 대기환경시료에 대한 SPME fiber의 최적 노출시간을 도출하고자 하였다. 실험을 위하여 VOCs 선택성이 가장 우수한 SPME fiber를 대상으로 100 ppbv의 표준가스를 5~120분 사이에서 흡착시간을 달리하여 평가 하였다.

VOCs 분석에 가장 적합하다고 평가된 SPME fiber와 노출시간에 맞추어 80여종의 VOCs 표준물질에 대한 검량 분석과 검출한계농도를 산정하였다. 또한 SPME fiber에 대한 재현성 평가를 실시하였다. 재현성 평가는 두 가지로 나누어 실시하였는데, 첫 째는 동일 SPME fiber를 표준가스 시료에 노출시켜 연속으로 3회 분석하였고, 두 번째는 동일 소재의 다른 다섯 개의 SPME fiber를 이용하여 표준가스 시료에 노출시켜 분석하였다.

2.2. SPME fiber의 VOCs간 흡착 경쟁특성 평가

본 연구에서는 80여종의 VOCs를 동시에 SPME fiber에 노출시키므로, 이때에 화합물들 간에 흡착경쟁이 일어나는지에 대한 실험을 BTEX 화합물을 대상으로 수행하였다.

먼저, BTEX 및 기타 VOCs를 포함하고 있는 43종의 1 ppmv 표준 가스 A와 BTEX 및 기타 오존전구물질을 포함하고 있는 53종의 1 ppmv 표준가스 B를 각각 100 ppbv로 희석하여 각각, CAR/PDMS fiber를 상온에서 30분간 노출시킨 후 분석하였다. 이어서, 1 ppmv 표준가스 A와 B를 혼합하여 100 ppbv로 희석한 표준가스 C에 동일하게 CAR/PDMS fiber를 상온에서 30분간 노출시킨 후 분석하였다. 즉, 100 ppbv로 희석한 표준가스 A, B, C에는 BTEX가 동일한 농도로 존재한다. 다만, 표준가스 C의 경우에는 표준가스 A와 B에 존재하는 BTEX 이외의 VOCs들이 서로 혼합되어 전체적으로 80여종의 화합물을 포함하고 있는 상태로서 BTEX 혼합에 따른 fiber의 경쟁흡착 특성을 평가할 수 있다.

2.3. 환경가스 시료 중 VOCs 정량 분석

도출된 HS-SPME 분석조건을 이용하여 환경 가스시료 중 VOCs 분석 응용성을 평가하기 위하여 매립이 완료되어 6년이 지난 A매립장과 현재, 매립이 진행 중인 B매립장의 매립경사면, 매립 표면, 간이 소각 배출공 그리고 매립장 대기 중

시료에서 가스시료를 채취하여 정량 분석 하였다.

매립경사면과 매립표면으로부터 발생하는 매립가스를 채취하기 위하여 미국 EPA(1986)에서 제안한 플릭스 챔버(dynamic flux chamber)를 사용하였다.²²⁾ 플릭스 챔버의 실용량은 30 L이며, 하부원통으로 둘러싸인 밑바닥 면적은 0.130 m²이다. 기체 유입부는 가스가 골고루 유입될 수 있도록 하부원통 상단부 안쪽 둘레에 일정간격으로 구멍을 뚫은 stainless steel 관으로 이루어졌으며, 샘플링부는 챔버 내부까지 삽입된 유공성관으로 구성되어 있다. 플릭스 챔버의 재질은 스테인리스틸로 제작하여 불활성 재질인 테플론으로 코팅하였다. 매립지 경사면 및 표면 가스 샘플링을 하기 위하여 플릭스 챔버의 하부원통이 지표면으로 2~3 cm 깊이만큼 들어가도록 설치하였다. 또한 하부원통 바깥쪽에 주변 흙을 쌓고 다져서 지표면과 하부원통 간의 경계면을 통하여 가스의 유출입이 없도록 하였다. 운반가스로서 불활성 기체인 아르곤(Ar) 가스를 사용하였으며 유입속도는 5 L/min으로 하였다. EPA에서는 운반가스와 발산가스가 혼합되어 충분히 안정화되는 시점인 챔버 용적을 4회 채우는 데 걸리는 시간이 지난 후에 10 L tedlar bag을 이용하여 시료를 채취하였다.

매립가스는 가스 포집 시스템에 의해서 중앙 소각시설 및 간이 소각 시설로 모아져 소각되어 배출된다. 조사 대상 매립지에는 79개의 간이 소각 배출공을 통하여 0.8~1.9 m³/min 유량으로 매립가스가 배출되고 있다. 가스 샘플링을 하기 위해서 배출공에 스테인레스 재질의 가스 채취 봉을 넣어 간접흡인방법을 사용하여 2 L/min의 유량으로 가스를 채취하였다. 매립장 대기 중 가스채취는 지표면으로부터 1 m 높이 지점에서 간접흡인방법으로 수행하였다.

전처리 또는 이송과정에서 발생할 수 있는 시료의 오염 및 부산물 발생을 최소화 하기위하여 현장에서 테들라백 안의 채취된 가스 시료에 SPME fiber를 30분 동안 노출시킨 후, fiber는 cooler에 보관한 채로 실험실로 운반하여 GC를 이용하여 분석하였다. 모든 fiber는 분석물질의 손실을 최소화 하기 위해서 24시간 이내에 분석하였고, 모든 fiber는 사용하기 전에 280℃에서 30분 동안 열 탈착 시켜서 깨끗한 상태로 준비하였다.

2.4. 분석방법

SPME를 이용한 VOCs 검량특성 및 환경시료 분석은 Hewlett-Packard G1800A GC/MSD System (Hewlett-Packard, Palo Alto, CA, USA)을 사용하여 분석하였다. 분석의 재현성을 확보하기 위해 SPME용으로 설계된 merlin microseal septum 및 0.75 mm i.d. glass liner (Supelco, Bellefonte, Seoul, Korea)를 GC/MSD 주입구에 장착하여 사용하였다. 분석을 위해서 DB-1 (60 m × 0.25 mm i.d × 1 μm film thickness) 컬럼을 사용하였다(J&W Scientific, Folsom, CA, USA). 운반 가스로 고순도(99.999%) 질소를 사용하였고, 컬럼 유량은 0.8 mL/min으로 유지하였다. GC/MSD 온도 프로그램은

초기 40℃에서 10분간 유지시킨 후, 2℃/min으로 80℃까지 승온시키고 2분간 유지시켰다. 이어서 5℃/min으로 160℃까지 승온시킨 후 3분간 유지시킨 후에 10℃/min으로 200℃까지 승온시키고 최종적으로 3분간 유지시간을 두어 총 분석 시간은 60분으로 하였다. GC/MSD 주입구는 280℃, 검출기는 280℃로 유지하였고 splitless 모드로 분석하였다. GC/MSD는 분자량이 35~350 m/z 이내 범위인 물질의 검출을 위해 스캔모드(scan mode scanning)를 이용하였고, 검출된 물질 정보는 MS library (Wiley 275)를 이용하여 규명되었다.

3. 연구 결과

3.1 SPME fiber의 VOCs 검량특성 평가

VOCs 표준시료에 대한 SPME fiber별 선택성 평가 결과, PA 및 PDMS fiber의 경우 분자량이 낮은 화합물에 대한 흡착효율이 CAR/PDMS 및 DVB/CAR/PDMS fiber에 비하여 현저하게 낮았다. 81종 화합물중 각 SPME fiber에 검출된 화합물의 수는 PA fiber의 경우 32종, PDMS fiber의 경우는 34종, 그리고 CAR/PDMS, DVB/CAR/PDMS fiber는 각각 78종, 62종으로 CAR/PDMS fiber가 가장 많은 화합물을 검출하였다. CAR/PDMS 소재의 fiber의 경우 비표면적이 넓어 분자량이 낮은 물질에 대해서도 흡착 효율이 뛰어나기 때문에 가장 많은 VOCs 물질이 검출되었다고 판단된다.

DVB/CAR/PDMS fiber의 경우 분자량이 120인 n-propylbenzene부터는 CAR/PDMS fiber보다 1.1~2.2배 높은 흡착효율을 나타냈다. 그러나 분자량이 42인 propylene부터 분자량이 260인 hexachloro-1,3-butadiene까지 넓은 분자량 범위내의 VOCs를 검출하기 위해서는 DVB/CAR/PDMS fiber 보다 CAR/PDMS fiber가 적합한 것으로 평가되었다. Table 1에서 CAR/PDMS와 DVB/CAR/PDMS fiber에 대한 VOCs의 상대적인 흡착효율을 나타내었다.

SPME fiber의 VOCs 선택성 평가에서 가장 우수하였던 CAR/PDMS fiber를 대상으로 흡착평형 실험을 실시한 결과, 분자량이 작고 휘발성이 강한 dichloro-difluoromethane 및 chloroethane의 경우 30분 이내에 흡착평형에 도달하였으나, 흡착시간이 30분 보다 길어질수록 흡착효율이 오히려 감소하였다. 이는 fiber의 코팅물질에 흡착된 dichloro-difluoromethane 및 chloroethane은 분자량이 작고 휘발성이 강한 화합물로서, 시간이 흐름에 따라 고분자량 화합물과의 흡착경쟁효과로 인하여 fiber로부터 탈착된 것으로 추측된다. 대표적인 방향족 탄화수소류인 BTEXs (benzene, toluene, ethylbenzene, xylene)의 경우 60분 이내에 흡착평형에 도달하였고, 흡착시간이 길어짐에 따라 흡착효율이 다소 감소하였다 (Fig. 1). 본 연구에서 80여종에 이르는 화합물을 동시에 노출시키므로 분자량이 낮은 화합물들의 재탈착 현상을 고려할 때 30분 노출시간이 적합하다고 판단하였다.

도출된 최적 SPME fiber와 노출시간을 적용하여 80여종

Table 1. VOCs studied in approximate order of elution (DB-1), relative response, limit of detection (LOD) and % relative standard deviation (%RSD) for the CAR/PDMS fiber coatings

No	Chemicals	Mass ions ^{a)}	Relative response ^{b)}			CAR/PDMS		
			CAR/PDMS	DVB/CAR/PDMS	R ² (0.005-0.2) ppmv	LOD (ppbv) ^{d)}	% RSD (n=3) ^{e)}	% RSD (n=5) ^{f)}
1	Propylene	39,41,42	- ^{c)}	-	N,D	N,D	-	-
2	Propane	27,28,29	-	-	N,D	N,D	-	-
3	Isobutane	41,42,43	-	-	N,D	N,D	-	-
4	Dichlorodifluoromethane	85,87,101	18	-	0,971	3	6,2	11,8
5	Chloromethane	50,52	5	-	0,999	3	8,0	8,4
6	Dichlorotetrafluoroethane	85,87,135	30	-	0,999	3	7,4	12,9
7	Chloroethene	62,64,85	25	4	0,997	3	4,9	9,2
8	1,3-butadiene	38,53,54	55	19	0,999	3	1,0	6,7
9	1-butene	41,39,56	62	8	0,984	1	6,7	10,2
10	n-butane	41,43,58	55	-	0,999	1	4,3	10,4
11	Chloroethane	64,66,49	28	1	0,998	3	7,2	8,2
12	Bromomethane	94,96	2	1	0,999	3	8,7	11,2
13	Isopentane	29,43,57	71	-	0,996	3	2,2	6,9
14	Trichlorofluoromethane	101,103,58	124	-	0,996	3	4,5	7,5
15	1-pentene	42,55,70	128	4	0,989	0,5	1,0	6,6
16	Acrylonitrile	53,58,50	116	58	0,999	3	8,1	10,8
17	Isoprene	67,68,53,39	515	44	0,999	1	1,0	7,9
18	1,1-Dichloroethene	61,96,98	200	35	0,999	3	2,7	8,8
19	cis-2-pentene	55,70,42	266	-	0,985	1	3,5	9,6
20	Dichloromethane	49,84,61	254	49	0,997	1	4,7	9,7
21	3-Chloropropylene	76,78,49	60	-	0,998	1	4,8	10,5
22	1,1,2-Trichlorotrifluoroethane	101,151,103	178	-	0,999	1	5,1	7,6
23	2,2-dimethylbutane	57,43,71	59	-	0,993	3	6,4	9,3
24	1,1-Dichloroethane	63,65,83	272	10	0,999	1	4,2	9,7
25	2,3-dimethylbutane	41,42,43	213	-	0,969	3	5,2	8,9
26	2-Methylpentane	43,42,71	241	-	0,981	3	9,8	9,8
27	3-Methylpentane	57,56,41	345	3	0,997	0,5	3,6	8,9
28	1-hexene	56,55,41	252	29	0,999	3	7,8	12,5
29	Cis-1,2-Dichloroethene	61,96,63	676	186	0,998	1	7,2	11,9
30	n-hexane	57,56,43	260	22	0,999	0,5	6,5	13,5
31	Chloroform	83,85,48	830	30	0,997	1	9,0	9,7
32	1,2-Dichloroethane	62,64,49	764	108	0,998	1	8,3	8,6
33	2,4-dimethylpentane	43,56,57	450	-	0,999	3	1,0	7,8
34	1,1,1,-Trichloroethane	97,99,61	341	5	0,999	1	1,1	8,2
35	Benzene	78,77,52	2228	315	0,999	< 0,0005	4,6	7,1
36	Carbon tetrachloride	117,119,78	486	-	0,999	1	8,8	13,1
37	Cyclohexane	55,56,84	387	-	0,988	0,5	1,0	10,6
38	2-methylhexane	43,57,85	314	22	0,999	0,5	9,1	10,4
39	2,3-dimethylpentane	56,57,43	635	15	0,996	0,5	2,2	9,6
40	3-methylhexane	43,57,71	403	30	0,999	0,5	7,7	9,9
41	1,2-Dichloropropane	63,76,65	803	50	0,997	1	5,6	6,3
42	Trichloroethylene	130,95,97	1335	468	0,999	0,5	7,7	8,3
43	2,2,4 trimethylpentane	57,56,41	922	-	0,998	0,1	6,2	12,0
44	n-heptane	43,57,71	552	101	0,999	0,1	8,5	10,8
45	cis-1,3-dichloropropene	75,77,110	601	254	0,993	1	6,9	9,9

Table 1. Continued

No	Chemicals	Mass ions ^{a)}	Relative response ^{b)}			CAR/PDMS		
			CAR/PDMS	DVB/CAR/PDMS	R ² (0.005-0.2) ppmv	LOD (ppbv) ^{d)}	% RSD (n=3) ^{e)}	% RSD (n=5) ^{f)}
46	Methyl cyclohexane	83,55,98	729	49	0,998	0,1	8,1	9,6
47	trans-1,3-dichloropropene	75,77,110	486	307	0,992	1	8,2	8,5
48	1,1,2-trichloroethane	97,83,61	1226	311	0,998	1	7,6	8,5
49	2,3,4- trimethylpentane	43,71,70	557	69	0,998	0,1	5,7	9,2
50	Toluene	91,65,63	3484	1021	0,998	<0,0005	5,4	6,8
51	2-methylheptane	43,57,70	774	158	0,999	0,05	5,0	6,5
52	3-methylpentane	43,57,85	899	196	0,999	0,05	4,2	5,9
53	1,2-dibromoethane	107,109,81	701	450	0,945	1	6,1	9,9
54	n-octane	43,57,71	315	205	0,999	0,05	6,1	8,7
55	Tetrachloroethylene	166,129,168	2452	489	0,999	0,5	4,3	9,4
56	ChloroBenzene	112,77,51	1403	859	0,998	0,5	4,3	8,5
57	Ethylbenzene	91,106,77	3379	1750	0,998	<0,0005	6,1	7,9
58	m-xylene	91,106,105	5654	3695	0,998	<0,0005	5,3	10,7
59	p-xylene	91,106,105	5654	3695	0,998	<0,0005	5,3	10,7
60	Styrene	104,103,78	1941	1940	0,998	<0,0005	3,6	6,9
61	1,1,2,2-Tetrachloroethane	83,91,106	3768	2621	0,998	<0,0005	8,1	10,0
62	O-xylene	91,106,105	3768	2621	0,998	<0,0005	8,1	10,0
63	n-nonane	43,57,85	637	687	0,999	0,005	2,2	6,7
64	Isopropylbenzene	105,120	1238	1011	0,998	<0,0005	2,5	9,7
65	n-propylbenzene	91,120	1196	1346	0,997	<0,0005	2,9	8,2
66	m-ethyltoluene	105,120	1284	1496	0,997	<0,0005	6,0	7,4
67	p-ethyltoluene	105,120	2154	2631	0,996	<0,0005	2,8	6,9
68	1,3,5-trimethylbenzene	105,120,77	2205	2704	0,997	<0,0005	7,1	8,5
69	o-ethyltoluene	105,120	1158	1415	0,997	<0,0005	3,6	5,9
70	1,2,4-trimethylbenzene	105,120,77	1675	1891	0,997	<0,0005	8,1	9,9
71	1,3-dichlorobenzene	146,148,111	706	1309	0,999	0,01	5,9	10,8
72	1,4-dichlorobenzene	146,111,75	970	1224	0,999	0,01	4,7	9,1
73	n-decane	57,71,85	870	1047	0,991	<0,0005	4,7	7,7
74	1,2,3 trimethylbenzene	105,120,91	945	1183	0,996	<0,0005	3,8	7,9
75	1,2-dichlorobenzene	146,111,75	774	1149	0,999	0,01	6,8	8,0
76	m-dimethylbenzene	105,119,13	847	1424	0,996	0,005	4,2	9,2
77	p-dimethylbenzene	119,105,134	1214	1513	0,995	0,005	4,7	10,2
78	n-undecane	57,43,71	688	1010	0,995	<0,0005	4,8	8,2
79	1,2,4-trichlorobenzene	182,180,109	504	1136	0,998	0,01	7,8	8,9
80	Dodecane	57,43,71	652	836	0,991	<0,0005	3,7	6,9
81	Hexacholoro-1,3-Butadiene	225,227,190	841	1099	0,992	0,01	6,2	9,8

^{a)} Primary and secondary ions

^{b)} Relative peak areas normalized to 100 ppbv standard, 30 min HS-SPME adsorption at room temperature

^{c)} " - " : Not detected, d) Method limit of detection with a S/N = 5:1

^{e)} Reproducibility with the same CAR/PDMS fibers (n = 3) with same sample

^{f)} Reproducibility with the different CAR/PDMS fibers (n = 5)

의 VOCs에 대한 표준검량분석을 수행한 결과, 1,2-dibromoethane, 2,3-dimethylbutane, dichlorodifluoromethane, cis 2-pentene, 1-butene, 2-methylpentane의 결정 계수(R²: 각각, 0.945, 0.969, 0.971, 0.985, 0.984, 0.981 (0.001~0.2 ppmv))를 제외한 모든 VOCs에 대하여 0.990~0.999 (0.001~0.2 ppmv)의 좋은 직선성을 보였다(Table 1). 80여종 VOCs의 검출한계농

도 평가결과, 검출되지 않는 propylene, propane, isobutane를 제외하고, 저분자량 화합물인 경우 1~3 ppbv 내외였고, BTEXs (benzene, toluene, ethylbenzene, xylene) 계열 화합물들의 경우에는 0.0005 ppbv 이하의 매우 낮은 농도까지 검출 가능하였다. 동일 시료에 대하여, 동일한 75 µm CAR/PDMS fiber로 여러 번 분석할 때와 서로 다른 75 µm CAR/

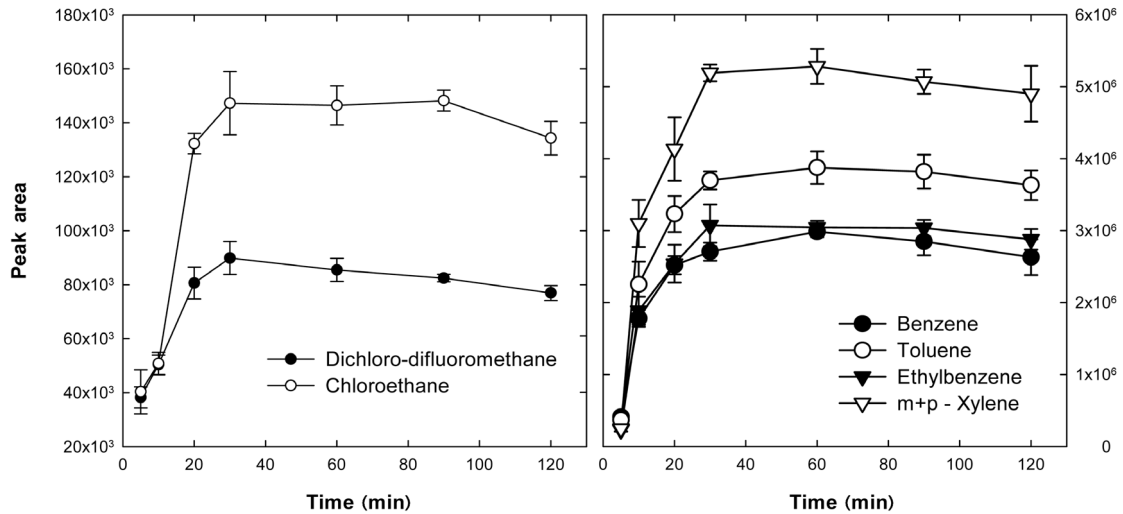


Fig. 1. Results from equilibrium experiments for adsorption of VOCs onto the 75 μm CAR/PDMS coating fiber under static conditions. Error bars signify standard deviation from the mean of $n=3$ samples.

PDMS fiber들 간의 흡착효율 재현성 평가결과, 동일 fiber에 대하여 1~9.2% ($n=3$), 서로 다른 fiber들에 대하여서는 5.9~13.5% ($n=5$)의 차이를 보였다.

3.2. SPME fiber의 VOCs간 흡착 경쟁특성 평가

실험 결과, 34종 및 43종 화합물의 100 ppbv 표준혼합가스 A, B 중 BTEX 흡착량은 서로 5% 이내의 근소한 차이를 보였으나, 80여종 혼합가스중의 BTEX 흡착량은 표준가스 A 및 B에 비하여 평균 19% (Benzene : 17%, Toluene : 21%, Ethylbenzene : 17%, Xylene : 22%) 감소하였다. 혼합가스중 화합물종이 많아짐에 따라 흡착경쟁효과가 일어난 것으로 생각된다. 이는, 본 연구에서 사용한 방법으로 얻은 표준 검량선으로 실제 시료중의 BTEX 화합물을 정량 분석할 때 실제 값보다 20% 높은 농도로 분석될 수 있음을 의미한다. 그러나 역으로 생각하면 실제 환경 시료 중에는 많은 가스 화합물들이 서로 혼합되어 있는 상태이기 때문에, 단일 화합물을 사용하여 얻은 표준 검량선을 이용하여 정량 분석할 때에는 실제 값보다 낮은 농도로 분석될 수 있음을 의미한다. 이에 대하여 추가적인 연구가 필요하다.

3.3. 환경가스 시료 중 VOCs 정량 분석

채취된 매립가스 시료 중 총 35여종의 VOCs가 정량 분석되었다(Table 2). 매립장 대기시료 중 VOCs 농도는 benzene, toluene, styrene를 제외하고는 1 ppbv 이하로 검출되었다. 간이소각을 위한 배출공에서의 가스 샘플에서는 aromatic hydrocarbon류인 benzene, toluene, ethylbenzene, m + p-xylene 및 styrene의 농도가 0.4~15 ppmv 수준의 높은 농도로 검출되었다. 매립이 완료된 A매립장 및 매립이 진행 중인 B매립장 대기시료에서의 VOCs 농도 수준은 큰 차이를 보이지 않았으나, 간이소각을 위한 배출공과 매립지 표면 및 경사면에서의 VOCs 농도 수준은 A매립장에 비하여 B매립장에서 다소 높게 검출되었다(Table 2). 매립장 간이소각을 위

한 배출공에서의 VOCs의 농도는 매립장 대기 및 표면 발산에 의한 농도보다 적게는 260배(styrene) 많게는 20,000배(ethylbenzene)까지 높게 검출되었다.

본 연구에서 HS-SPME 방법을 적용하여 정량 분석한 매립지 가스 중 VOCs와 국내의 선행 연구를 통하여 정량 분석된 매립지 가스 중 VOCs를 비교분석하였다(Table 2). 매립지 가스중 정량 분석된 80여종의 VOCs는 aromatics류, hydrogenated hydrocarbons류, hydrocarbons류 및 악취를 유발하는 황화합물류와 Terpenes류로 구분할 수 있었으며, 본 연구에서는 주로 BTEX의 aromatics류와 hexane 등의 hydrocarbons류가 주로 검출되었다.

정량 분석된 개별 VOCs의 농도 수준은 VOCs 별로 차이를 보였으나, BTEX류의 경우 비교적 유사한 농도 수준을 보였다. 그러나 대상 환경시료 및 분석방법이 상이하기 때문에 VOCs 농도를 직접적으로 비교하기에는 한계가 있으며, 동일 시료에 대하여 HS-SPME 방법과 기존 VOCs 시료 채취 및 분석방법에 따른 추가적인 비교 연구가 필요하다.

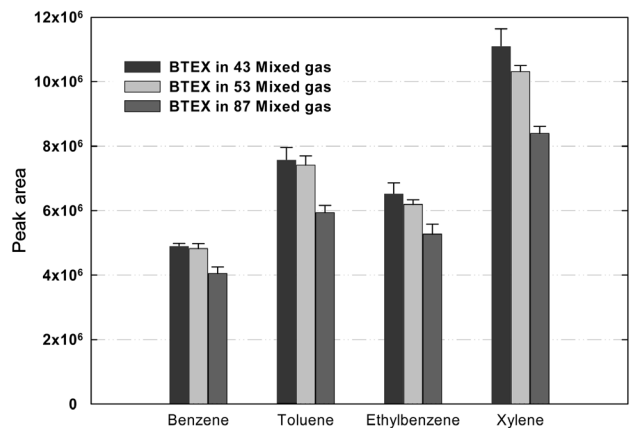


Fig. 2. Competitive adsorption of BTEX in Mixed gas onto the 75 μm CAR/PDMS coating fiber Error bars signify standard deviation from the mean of $n=3$ samples.

Table 2. Comparison of VOCs in the emissions from a landfill between this and other studies

NO	Chemicals	Odor thresholds (ppmv) ⁽⁵⁾ (ppmv) ⁽²⁸⁾	Irritation threshold (ppmv) ⁽⁵⁾	Exposure limit value ⁽²⁴⁾ (ppm) TLV (PEL) ⁽⁸⁾	Landfill ambient			Biogas from gas collection system			Surface		Slope		
					Zou et al. ⁽⁶⁾ (ppbv)	Davoli et al. ⁽²⁵⁾ (ppbv)	This study (ppbv)	Allen et al. ⁽²⁶⁾ (ppmv)	Eklund et al. ⁽²⁷⁾ (ppmv)	Schweigkofler et al. ⁽⁵⁾ (ppmv)	This study (ppmv)	A	B	A	B
Aldehydes															
1	Cinnamic aldehyde														
2	Benzaldehyde	0.0417	3.70												
3	2,6-Dimethyl benzaldehyde					0.09-0.3									
4	3,5-Dimethyl benzaldehyde					0.1									
Aromatics															
5	Benzene	3.63	2580.1	(1)	0.34-47.9	0.9	1.1	<0.03-2	0.93	0.54-0.83	2.50	0.44			
6	Toluene	1.55	182.33	(200)	0.4-49.1	0.77-6.3	1.6	2.43-69.78	14.57	1.67-9.04	0.27	15.97	12.0	15.7	16.7
7	m-Xylene +p-xylene	0.041 0.490		(100) (100)	0.04-20.5	0.26-6.0	0.7	1.6	5.97	8.50-15.63	0.71	9.99	11.5	12.0	21.1
8	o-Xylene	0.851		(100)	0.02-15.2	0.31-3.7	0.3	2.2	2.17		0.69	9.49	3.7	4.7	3.8
9	Ethylbenzene	0.00288	183.55	(100)	0.02-11	0.16-5.2	0.4	0.8	4.71	4.56-7.49	3.44	15.60	12.2	28.0	23.4
10	Styrene	0.035		(100)	0.02-10.3		1.6	2.3	2.02		0.34	0.61	13.1	14.2	13.7
11	Propylbenzene	(0.0038)			0.02-15.8	0.05-0.6	0.3	0.7	2.09		0.02	0.18	12.2	12.9	12.3
12	Isopropylbenzene	(0.0084)		50	0.1-11.7	0.05	0.1	1.9			0.09	0.91	11.2	11.7	11.4
13	Methylstyrene	0.151	162.66		0.1-1.0	0.06-0.7									
14	Methyl isopropylbenzene				14.3-282.9	0.03-0.4									
15	Butylbenzene	(0.0085)			0.5-6.2								1.50		
16	Isobutylbenzene			100	3.8-16.4										
17	Tert-Butylbenzene				0.7-9.5										
18	m-Methylethylbenzene				1.5-18.9										
19	p-Methylethylbenzene				1.3-22.0										

Table 2. Continued

NO	Chemicals	Odor thresholds (ppmv) ⁽⁵⁾ (ppmv) ⁽²⁸⁾	Irritation threshold (ppmv) ⁽⁵⁾	Exposure limit value ⁽²⁴⁾ (ppm) TLV (PEL) ⁽³⁾	Landfill ambient			Biogas from gas collection system				Surface		Slope			
					Zou et al. ⁽⁶⁾ (ppbv)	Davoli et al. ⁽²⁵⁾ (ppbv)	This study (ppbv)		Allen et al. ⁽²⁶⁾ (ppmv)	Eklund et al. ⁽²⁷⁾ (ppmv)	Schweigkofler et al. ⁽⁵⁾ (ppmv)	This study (ppbv)					
							A	B				A	B				
Aromatics																	
20	1,3,5-Trimethylbenzene	(0.17)	-	25	0.02-52.7	0.14-1.4			1.76			0.38	1.02	11.9	13.0	12.0	12.7
21	1,2,4-Trimethylbenzene	(0.12)	-	25	0.04-114.4	0.14-1.0	0.7	1.6	5.06			-	2.08	15.0	20.0	14.8	19.7
22	1,2,3-Trimethylbenzene	-	-	25	0.02-50.9	0.58-4.7			1.90								
23	2-Ethylmethylbenzene	-	-		0.03-20.1												
24	1-Ethyl-3-methyl benzene (m-ethyltoluene)	(0.018)				0.06-0.8			0.46			1.37					
25	1-Ethyl-2-methyl benzene (o-ethyltoluene)	(0.074)				0.13-1.0	0.7	1.2	0.64			0.1	0.53	11.8	12.4	-	12.2
26	1-Ethyl-4-methyl benzene (p-ethyltoluene)	(0.0083)							0.37					12.6			
27	m-Diethyl benzene	(0.070)				0.01-0.1			0.24								
28	p-Diethyl benzene	(0.00039)				0.01			0.45			0.24					
29	p-Cymene (p-Isopropyltoluene)	-				0.01-0.06			2.20								8.16-12.28
30	Naphthalene	0.3	13.1	10	0.02-4.7	0.08-0.09											
31	1-Methyl naphthalene	0.0092	-	-	0.02-0.2												
Terpenes																	
32	α-pinene	(0.018)			0.08-20.0	0.12			7.85								0.72-6.08
33	β-pinene	(0.033)			0.02-6.3												
34	Camphor			2													
35	Camphene				0.02-6.1												0.25-0.89
36	Limonene	(0.038)			0.02-26.5	0.03-0.7			35.38								1.23-8.70
37	terpinene					3.48											0.56-1.76
Hydrogenated hydrocarbons																	
38	Carbon tetrachloride	18.6	-	5 (skin)	0.03-0.9												
39	Chloroform	11.7	3842.8	10 (skin)	0.09-5.4												
40	Dichloroethene	-				0.09-0.2											0.23-42.05

Table 2. Continued

NO	Chemicals	Odor thresholds (ppmv) ⁽²⁸⁾	Irritation threshold (ppmv) ⁽¹⁵⁾	Exposure limit value ⁽²⁴⁾ (ppm)	TLV (PEL) ⁽³⁾	Landfill ambient			Biogas from gas collection system			Surface		Slope	
						Zou et al. ⁽⁶⁾ (ppbv)	Davoli et al. ⁽²⁵⁾ (ppbv)	This study (ppbv)	Allen et al. ⁽²⁶⁾ (ppmv)	Eklund et al. ⁽²⁷⁾ (ppmv)	Schweigkofler et al. ⁽⁵⁾ (ppmv)	This study (ppmv)	This study (ppbv)		This study (ppbv)
Hydrogenated hydrocarbons															
41	Trichloroethylene	4.90	147.3	50	0.07-4.1										
42	Tetrachloroethene	(0.77)	-	25	0.27-8.0	0.04-0.1									
43	Vinyl chloride				-	0.58-4.7									
44	Chlorobenzene	0.741	185.74	10	0.02-0.7				1.15						
45	1,2-Dichlorobenzene	-	-	50	0.05-1.2	0.06-0.8			2.17						
46	1,3-Dichlorobenzene	-	-		0.05-0.8	0.13-1.0			1.88						
47	1,4-Dichlorobenzene	-	-		0.05-0.1				13.97						
48	1,2,4-Trichlorobenzene				0.01-0.1	0.01-0.1									
49	Chloroethene					0.01			< 0.04-31.15						
50	Dichloromethane	28.2	2183.82	50	0.05-8.2	0.01-0.06			0.26-22.42						
51	Dichlorofluoromethane	-	-			0.08-0.09			< 0.10-24.8	1.27					
52	Trichlorofluoromethane	-	-						< 0.08-12.03						
53	Chlorofluoromethane								< 0.16-32.46						
54	Dichlorodifluoromethane								< 0.09-42.94						
55	Chlorodifluoromethane								< 0.13-106.54	1.15					
56	Dichlorotoluene														
57	1,1,1-Trichloroethane	22.4	-	350											
Hydrocarbons															
58	Propane														
59	Butane	(1200)	-	800		0.18-0.4									
60	Hexane	21.9	272.9	50 (skin)			0.2					2.31	1.05	10.1	14.7
61	Cyclohexane	-	-	-								6.13	5.14	11.1	16.0
62	Heptane	9.77	-	400		0.04-1.4						9.84	0.78		10.4

Table 2. Continued

NO	Chemicals	Odor thresholds (ppmv) ¹⁵⁾ (ppmv) ²⁸⁾	Irritation threshold (ppmv) ¹⁵⁾	Exposure limit value ²⁴⁾ (ppm) TLV (PEL) ³⁾	Landfill ambient			Biogas from gas collection system				Surface		Slope		
					Zou et al. ⁶⁾ (ppbv)	Davoli et al. ²⁵⁾ (ppbv)	This study (ppbv)	Allen et al. ²⁶⁾ (ppmv)	Eklund et al. ²⁷⁾ (ppmv)	Schweigkofler et al. ⁵⁾ (ppmv)	This study (ppmv)	This study (ppbv)	This study (ppbv)		This study (ppbv)	
Hydrocarbons																
63	Octane	5.75	284.3	300	0.02-1.3	0.5	0.3	0.99	0.69-1.17	1.22	1.63	10.2	8.2	11.5	7.1	
64	Nonane	-	-	(500)	0.02-1.0	1.8	1.8	3.57	2.60-3.20	1.56	11.0	13.0	12.2	13.0	13.0	
65	Decane	0.741	-	(500)	0.02-0.7	0.11-0.3	0.5	13.97	2.83-4.39	1.42	4.70	13.3	18.2	12.7	17.0	
66	Undecane	1.17	-	(500)	0.02-0.7	0.10	0.9	2.02	1.22-2.32	0.38	1.54	12.5	15.0	9.9	9.9	
67	Dodecane	2.04	-	NL		0.2	0.2	0.08-0.24						12.1		
68	Hexadecane							<0.001								
69	1-Ethyl-2-methyl cyclopropane	-	-	-		0.11-0.2										
70	2,4-Dimethyl hexane															
71	2,3-Dimethyl hexane															
72	2,3-Dimethyl nonane					0.05										
73	3-Methyl hexane					0.11										
74	4,7-Dimethyl undecane					0.23										
75	2,6,10-Tetramethyl dodecane					0.05-0.1										
Sulfur containing Compounds																
76	Hydrogen sulfide	0.0178	9.2	10												
77	Methyl mercaptan	0.00105	-	0.5												
78	Dimethyl sulfide	0.00224	-	10												
79	Dimethyl Disulfide	0.0123	-	5 (skin)												
80	Carbon disulfide	0.0955	-	10 (skin)												

^{a)} TLV : Threshold limit value (TWA of ACGIH), PEL: Permissible Exposure limit (TWA of OSHA)

4. 결론

본 연구에서는 HS-SPME 기법을 적용하여 대기환경시료 중 VOCs 분석을 위한 응용성을 평가하고자 하였다. 이를 위하여 80여종의 VOCs를 함유한 표준시료를 이용하여 HS-SPME를 이용한 최적 분석조건을 도출한 결과, 광범위한 VOCs류의 분석을 위해서는 CAR/PDMS 소재의 SPME fiber가 적합하였고, 분자량이 낮은 VOCs류의 재탈착 현상을 고려할 때 fiber의 시료노출 시간은 30분이 적합하였다. 도출된 분석조건을 이용한 검량분석 결과 일부 VOCs를 제외한 대부분의 VOCs에 대하여 0.990~0.999 (0.001~0.2 ppmv)의 좋은 직선성을 보였다. 대상 VOCs의 검출 한계 농도는 저분자량 화합물인 경우 1~3 ppbv 내외였고, BTEXs 계열 화합물들의 경우에는 0.0005 ppbv 이하의 매우 낮은 농도까지 검출 가능하였다. 다만 fiber들 간의 흡착효율 재현성 평가결과, 동일 fiber에 대하여 1~9.2% (n=3), 서로 다른 fiber들에 대하여서는 5.9~13.5% (n=5)의 오차를 보였다. 또한, 혼합가스종의 화합물종이 많아짐에 따라 SPME fiber에 흡착되는 특정 화합물들의 흡착량의 저하는 SPME fiber에서의 경쟁흡착에 의한 영향인 것으로 판단되며, 이에 대해서는 추가적인 연구가 필요하다.

도출된 분석조건을 이용하여 매립지 가스 중 35여종의 VOCs를 성공적으로 정량분석하였으며, 분석 결과와 국내외 선행 연구와의 비교를 통하여 HS-SPME/GC 방법에 의한 VOCs 정량평가 방법의 가능성을 확인하였다. 본 분석 방법은 매립지뿐만 아니라 축산관리시설, 폐수처리장, 음식폐기물 처리장, 그리고 공단지역 등에서 배출되는 다양한 VOCs의 정량평가를 위하여 적용될 수 있을 것이다.

KSEE

참고문헌

- Derwent, R. G., Jenkin, M. E., Passant, N. R. and Pilling, M. J., "Reactivity-based strategies for photochemical ozone control in Europe," *Environ. Sci. Policy*, **10**, 445~453(2007).
- Delfino, R. J., Gong, H., Linn, W. S., Pellizzari, E. D. and Hu, Y., "Asthma symptoms in Hispanic children and daily ambient exposures to toxic and criteria air pollutants," *Environ. Health Perspec.*, **111**, 647~656(2003).
- Wichmann, F. A., Müller, A., Busi, L. E., Cianni, N., Mas-solo, L., Schlink, U., Porta, A. and Sly, P. D., "Increased asthma and respiratory symptoms in children exposed to petrochemical pollution," *J. Allergy Clin. Immunol.*, **123**, 632~638(2009).
- Steinemann, A. C., "Fragranced consumer products and undisclosed ingredients," *Environ. Impact Ass. Rev.*, **29**, 32~38(2008).
- Schweigkofler, M. and Niessner, R., "Determination of siloxanes and VOC in landfill gas and sewage gas by canister sampling and GC-MS/AES analysis," *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 3689~3685(1999).
- Zou, S. C., Lee, S. C., Chan, C. Y., Ho, K. F., Wang, X. M., Chan, L. Y. and Zhang, Z. X., "Characterization of ambient volatile organic compounds at a landfill site in Guangzhou, South China," *Chemosphere*, **51**, 1015~1022(2003).
- Kozziel, J. A., Spinhirne, J. P., Lloyd, J. D., Parker, D. B. and Wright, D. W., "Evaluation of sample recovery of malodorous gases from air sampling bags, SPME, and sampling canisters," 2004 ASAE/CSAE Annual International Meeting, Fairmont Chateau Laurier, The Westin, Government Centre Ottawa, Ontario, Canada, pp. 1~4, August(2004).
- Hyötyläinen, T. and Riekkola, M. L., "Sorberent- and liquid-phase microextraction techniques and membrane-assisted extraction in combination with gas chromatographic analysis: A review," *Anal. Chim. Acta.*, **614**(1), 27~37(2008).
- Pawliszyn, J., "Solid-Phase Microextraction: Theory and Practice," Wiley-VCH; New York(1997).
- Scheppers-Wiercinski, S. A., "Solid-Phase Microextraction; a practical guide," Marcel Dekker; New York, pp. 180~196 (1999).
- Oscar, E., Begona, P. and Maria, T. T., "Headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry applied to quality control in multilayer-packaging manufacture," *J. Chromatogr. A.*, **1008**(1), 123~128(2003).
- Hawthorne, S. B., Grabanski, C. B., Hageman, K. J. and MillerDavoli, D. J., "Simple method for estimating polychlorinated biphenyl concentrations on soils and sediments using subcritical waterextraction coupled with solid-phase microextraction," *J. Chromatogr. A.*, **814**, 151~160(1998).
- Kim, H., Murthy, S., McConnell, L. L., Peot, C., Ramirez, M. and Strawn, M., "Characterization of wastewater and solids odors using solid-phase microextraction at a large wastewater treatment plant," *Water Sci. Technol.*, **46**(10), 9~16(2002).
- Lin, T. F., Liu, C. L., Yang, F. C. and Hung, H. W., "Effect of residual chlorine on the analysis of geosmin, 2-MIB and MTBE in drinking water using the SPME technique," *Water Res.*, **37**, 21~26(2003).
- Schiffman, S. S., Bennett, J. L. and Raymer, J. H., "Quantification of odors and odorants from swine operations in North Carolina," *Agric. Forest Meteorol.*, **108**(3), 213~240(2001).
- Steffen, A. and Pawliszyn, J., "Analysis of flavor volatiles using headspace solid-phase microextraction," *J. Agric. Food Chem.*, **44**, 2187~2193(1996).
- Haberhauer, T. C., Rosenberg, E. and Grasserbauer, M., "Evaluation of SPME for sampling of volatile organic sulfur 75 µm Carboxen/PDMS GC-AED in air samples compounds in air for subsequent GC analysis with atomic emission detection," *J. Chromatogr. A.*, **848**(1+2), 305~315(1999).
- Pinho, O., Pe're's, C. and Ferreira, I. M., "Solid-phase microextraction of volatile compounds in "Terrincho" ewe cheese Comparison of different fibers," *J. Chromatogr. A.*, **1011**, 1~9(2003).
- Garcia, E., M., Ansorena, D., Astiasarana, I., Ruiz, J. and Ruiz, J., "Study of the effect of different fiber coatings and extraction conditions on dry cured ham volatile compounds extracted by solid-phase microextraction (SPME)," *Talanta.*

- 64(2), 458~466(2004).
20. Koziel, J., Jia, M. and Pawliszym, J., "Air sampling with porous solid-phase microextraction fibers," *Anal. Chem.*, **72**, 5178~5186(2000).
 21. Page, B. D. and Lacroix, G., "Analysis of volatile contaminants in vegetable oils by headspace solid-phase microextraction with carboxen-based fibers," *J. Chromatogr. A.*, **873**, 79~94(2000).
 22. U. S. Environmental protection Agency, "Measurement of Gaseous Emission Rates From Land Surfaces Using an emission Isolation Flux Chamber-User's Guide" Office of Research and Development: Las Vegas, NV, 1986; EPA 600/8-86-008 (NTIS PB86-223161) (1986).
 23. Budavari, S., O'Neil, M. J., Amith, A., Heckelman, P. and Kinnerary, J. F., "The Merck Index: Whitehouse Station," NJ. Merck & Co, Inc (1996).
 24. Haahtela, T., Marttila, O., Vilkkka, V., Jappinen, P. and Jaakkola, J. J., "The south karelia air pollution study: acute health effects of malodorous sulfur air pollutants released by pulp mill," *Am. J. Public. Health*, **82**(4), 603~605(1992).
 25. Davoli, E., Gangai, M. L., Morselli, L. and Tonelli, D., "Characterization of odorants emissions from landfills by SPME and GC/MS," *Chemosphere*, **51**, 357~368(2003).
 26. Allen, M. R., Braithwaite, A. and Hills, C. C., "Trace organic compounds in landfill gas at seven U. K. waste disposal sites," *Environ. Sci. Technol.*, **31**(4), 1054~1061(1997).
 27. Eklund, B., Anderson, E. P., Walker, B. L. and Burrows, D. B., "Characterization of landfill gas composition at the fresh kills municipal solid-waste landfill," *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 2233~2237(1998).
 28. Nagata, Y. and Takeuchi, N., "Measurement of odor threshold by triangle odor bag method," *Bullet. Jap. Environ. Sanitat. Center*, **17**, 77~89(1990).
 29. Kim, K. H., Choi, Y. J., Jeon, E. C. and Sunwoo, Y., "Characterization of malodorous sulfur compounds in landfill gas," *Atmosp. Environ.*, **39**, 1103~1112(2005).