

유기지방산 신규악취물질에 대한 저온농축 열탈착방식 (Thermal desorber)의 검량특성 연구

안지원 · 김기현* · 임문순¹ · 주도원¹

세종대학교 지구환경과학과, ITC 21

(2009. 9. 11. 접수, 2009. 11. 27. 승인)

A study on the calibration characteristics of organic fatty acids designated as new offensive odorants by cryogenic trapping-thermal desorption technique

Ji-Won Ahn, Ki-Hyun Kim*, Do-Weon Ju¹ and Moon-Soon Im¹

Dept. of Earth & Environmental Sciences, Sejong University, ITC 21

(Received November 11, 2009; Accepted November 27, 2009)

요 약: 이 연구에서는 2010년 기준의 지정악취물질에 해당하는 유기지방산과 함께 기존 VOC류 지정 악취물질들을 포괄적으로 분석할 수 있는 흡착관-열탈착 분석기법을 연구하였다. 이러한 분석기법의 검량특성을 평가하기 위해, Tenax TA를 충전한 시료흡착관을 준비하였다. 그리고 여기에 유기지방산 4종 (propionic acid (PA), butyric acid (BA), isovaleric acid (IA), valeric acid (VA))을 위시한 13 가지 조사성분을 함유한 작업용 표준시료를 주입하고 저온농축기법으로 분석하였다. 유기지방산의 분석감도를 절대량 (ng) 및 농도기준 (ppb)의 검출한계로 비교해 보았을 때, 다른 일반적인 VOC 악취성분들에 비해 약 1.5~2 배 낮게 나타나는 것을 확인하였다(PA: 0.24 ng (0.16 ppb), BA: 0.19 ng (0.11 ppb), IA: 0.15 ng (0.07 ppb), and VA: 0.28 ng (0.13 ppb)). 분석의 재현성을 RSE로 표시할 경우, 대부분의 성분들이 5% 이내로 안정적으로 나타난 반면, BA (8.02%), IA (14.0%), VA (5.08%)는 5%가 넘는 정도로 낮은 재현성을 보였다. 이러한 결과를 내부표준물질을 이용한 검량으로 비교하였을 때, 대다수 성분의 재현성이 향상되는 양상을 보였다(PA: 1.1±0.4%, BA: 10±0.46, IA; 12±0.3%, VA: 4±0.1%). 이 연구의 결과, 악취공정시험법에서 유기지방산의 분석방법으로 권장한 알칼리 흡수법에 대비하여 흡착튜브를 이용한 시료의 채취가 보다 유용한 대체방법으로 활용 가능한 것으로 나타났다.

Abstract: In this study, analytical methodology for several organic fatty acids (OFA: propionic acid (PA), butyric acid (BA), isovaleric acid (IA), and valeric acid (VA)) designated as new offensive odorants in Korea (as of year 2010) was investigated along with some odorous VOCs (styrene, toluene, xylene, methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, butyl acetate, and isobutyl alcohol). For this purpose, working standards (WS) containing all of these 13 compounds were loaded into adsorption tube filled with Tenax TA, and analyzed by gas chromatography (GC) system thermal desorber interfaced with. The analytical sensitivities of organic fatty acids

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)2-499-9151 Fax : +82-(0)2-499-2354

E-mail : khkim@sejong.ac.kr

expressed in terms of detection limit (both in absolute mass (ng) and concentration (ppb)) were lower by 1.5~2 times than other compounds (PA: 0.24 ng (0.16 ppb), BA: 0.19 ng (0.11 ppb), IA: 0.15 ng (0.07 ppb), and VA: 0.28 ng (0.13 ppb)). The precision of BA, IA, and VA, if assessed in terms of relative standard error (RSE), maintained above 5%, while the precision of other compounds were below 5%. The reproducibility of analysis improved with the aid of internal standard calibration (PA: $1.1 \pm 0.4\%$, BA: $10 \pm 0.46\%$, IA: $12 \pm 0.3\%$, and VA: $4 \pm 0.1\%$), respectively. The results of this study showed that organic fatty acid can be analyzed using adsorption tube and thermal desorber in a more reliable way to replace alkali absorption method introduced in the odor prevention law of the Korea Ministry of Environment (KMOE)

Key words: organic fatty acid, offensive odorants, thermal desorber, Tenax TA, internal standard

1. 서 론

대기오염 또는 악취 문제를 유발할 수 있는 성분 중에서 황화수소 및 암모니아를 위시한 특정 악취성분들은 2005년 2월부터 환경부에서 지정악취물질로 관리 규제하고 있다.¹ 2008년 2월부터는 기존의 12 가지 성분에 methyl ethyl ketone (MEK), methyl isobutyl ketone (MIBK), toluene (T), xylene (X), butyl acetate (BuAc) 등의 5가지 성분을 추가함으로써, 현재 총 17 가지 악취 성분을 지정하여 관리대상으로 제시하고 있다. 향후, 2010년부터 propionic acid를 위시한 유기 지방산 4종과 butyl alcohol을 추가하여, 총 22종의 지정악취물질들을 관리 및 규제할 예정이다. Propionic acid, butyric acid, valeric acid 등의 유기지방산은 동물의 배설물, 유기체의 부패, 생활폐수 등의 형태로 발생한다.^{2,3} 낮은 감지농도를 지닌 유기지방산 성분들의 배출은 환경학적으로 악취오염을 유발시키는 특성을 지닌다. 따라서 일본 환경부의 경우, 이미 1993년부터 이들을 규제대상으로 지정하여 관리하고 있다.^{4,6}

이들 성분들은 악취방지법에서 제시한 분석방법에 의하여, 정도관리 및 분석자료의 산출을 권장하고 있다. 이러한 권장방식에 기초한 유기 지방산의 분석과정은 다음과 같이 요약할 수 있다. 우선 알칼리 함침 필터법(또는 수용액 흡수법)으로 시료를 채취한다. 이들 시료에 35%의 염산을 주입하여 유기산 성분을 헤드스페이스 공간으로 휘발시켜주고, gas chromatography (GC)를 적용하여 분석하는 방법을 제시하고 있다. 그러나 이러한 실험방법은 대단히 복잡하고 난해한 전처리 과정의 도입에 따른 실험오차의 확장가능성 및 농도의 산을 취급하는데 따른 여러가지 문제점과 위험이 뒤따른다. 이러한 유기지방산 성분들의 분석법에 대한 대체방법을 개발하기 위하여, 많은 연

구자들이 새로운 시도를 지속하고 있다.⁷ 다수의 선행 연구들에서 이들 성분의 일반적인 분석방법으로 high performance liquid chromatography (HPLC), ion chromatography, solid-phase microextraction (SPME)와 연계한 GC분석법 등을 제시하고 있다.⁸⁻¹² 그러나 아직까지 대기 중 유기산 성분에 대한 체계적인 분석연구는 미미한 수준에 있다.

이 연구에서는 2010년부터 새로이 규제대상으로 포함예정인 4종의 유기지방산을 중심으로 흡착튜브와 저온농축 열탈착기법을 연계한 GC 분석방법의 적정성을 평가하고자 하였다. 이들 4 종과 함께, 이미 지정악취물질로 규제중인 VOC 성분(8 가지), 지정악취물질로 규제할 isobutyl alcohol (i-BuAl)을 포함한 총 13 가지 성분의 검량특성을 동시에 조사하였다. 이러한 분석기법은 산-알칼리 처리방식에 비해 단순하고 오차의 소지를 줄일 수 있다는 장점이 있다. 총 13 가지 성분의 검량특성은 단순히 외부표준검량방법(external standard calibration) 개념으로 평가하는 부분과 동시에, 내부표준검량방법(internal standard calibration)으로도 접근하였다. 이들 두 가지 검량방법에 대한 동시 비교를 통해, 새로운 분석기법의 객관성을 평가하고자 하였다.

2. 연구방법

2.1. 작업용 표준시료의 준비

이 연구에서는 현재 지정악취물질로 관리중인 8종의 VOC (styrene (S), toluene (T), m-xylene (m-X), p-xylene (p-X), o-xylene (o-X), MEK, MIBK, BuAc)와 2010년부터 규제대상으로 설정한 5종의 악취성분들 (propionic acid (PA), butyric acid (BA), isovaleric acid (IA), valeric acid (VA), i-BuAl)에 대해 동시에 포괄적으로 검량특성을 평가하고자 하였다(Table 1). 이를 위

Table 1. Basic information of target analytes investigated

a. Target compounds and the stock solutions used for the preparation of standards

Order	Group	Full name	Short name	MW (g mol ⁻¹)	Density (g cm ⁻³)	Formula	CAS number	Reference ^{a1}
1	VOC	Styrene	S	104	0.91	C ₈ H ₈	100-42-5	2005
2		Toluene	T	92.1	0.87	C ₇ H ₈	108-88-3	2008
3		p-Xylene	p-X	106	0.86	C ₈ H ₁₀	106-42-3	2008
4		m-Xylene	m-X	106	0.86	C ₈ H ₁₀	108-38-3	2008
5		o-Xylene	o-X	106	0.86	C ₈ H ₁₀	95-47-6	2008
6	Ketone	Methyl ethyl ketone	MEK	72.1	0.81	C ₄ H ₈ O	78-93-3	2008
7		Methyl isobutyl ketone	MIBK	100	0.80	C ₆ H ₁₂ O	108-10-1	2008
8	Acetate	n-Butyl acetate	BuAc	116	0.88	C ₆ H ₁₂ O ₂	123-86-4	2008
9	Alcohol	Isobutyl alcohol	i-BuAl	74.1	0.80	C ₄ H ₁₀ O	78-83-1	2010
10	Acid	Propionic acid	PA	74.1	0.99	C ₃ H ₆ O ₂	79-09-4	2010
11		Butyric acid	BA	88.1	0.96	C ₄ H ₈ O ₂	107-92-6	2010
12		Isovaleric acid	IA	102	0.93	C ₅ H ₁₀ O ₂	503-74-2	2010
13		Valeric acid	VA	102	0.93	C ₅ H ₁₀ O ₂	109-52-4	2010

^aEffective time schedule for the control of offensive odor by the odor prevention law of the Korea Ministry of Environment (KMOE)

b. Internal standards

Order	Group	Full name	Short name	MW (g mol ⁻¹)	Density (g cm ⁻³)	Formula	CAS number
1	VOC	Mesitylene	M	120	0.86	C ₉ H ₁₂	108-67-8
2		Chlorobenzene	CB	113	1.11	C ₆ H ₅ Cl	108-90-7
3		Nitrobenzene	NB	123	1.20	C ₆ H ₅ NO ₂	98-95-3

해, 이 연구에서는 각 성분들의 표준시약들을 개별적으로 구매하여, 표준시료의 조제에 사용하였다. 단, 주요 VOC에 해당하는 T, m-X, p-X, o-X의 경우, 2000 ng μL⁻¹의 농도로 미리 조제한 앰플타입의 표준시료(Supelco, USA)를 구매·사용하였다. MEK, BuAc, S, i-BuAl, PA, BA, IA, VA는 99% 이상 그리고 MIBK는 98.5% 농도대의 원액을 희석하여 사용하였다(Aldrich, USA). 또한 검량을 위한 작업용 표준시료 이외에도 내부표준시료로 mesitylene(M, 98%), chlorobenzene(CB, 99%), nitrobenzene(NB, 99%)을 원액 수준으로 함께 구매하여 사용하였다(Aldrich, USA).

이렇게 구매한 작업용 표준시료들은 1차적으로 methanol을 이용하여 희석하는 단계를 거쳤다. 1차 희석단계에서는 (1) 앰플타입의 표준시료인 T, m-X, p-X, o-X을 혼합한 group A와 (2) 99% 농도대의 MEK, MIBK, S, i-BuAl, BuAc을 혼합한 group B, (3) PA, BA, IA, VA의 유기지방산을 포함한 group C, (4) 내부표준시료(M, CB, NB)인 group D를 각각 개별적으로 구분하여 준비하였다(이들 1차 표준시료는 모두

10 mL 용량플라스크에 1000 ng μL⁻¹의 농도로 조제하였다). 2차 작업용 표준시료의 조제는 1 mL vial에 1차 작업용 표준시료인 group A, B, C를 10, 20, 40, 100, 200 μL씩 주입하여, 5가지 농도대로 준비하였다. 그리고 내부표준시료 성분은 5가지 시료에 모두 40 μL씩 동일하게 주입하였다. 약취성분들, 내부표준시료들, methanol을 모두 채워, 최종적으로 1 mL가 되게 조제하였다. 따라서 2차 작업용 표준시료에서 13 가지 약취 성분들의 농도는 개별적으로 차이는 있으나, 10, 20, 40, 100, 200 ng μL⁻¹ 농도에 근접하게 조제하였다(Table 2). 그리고 내부표준시료는 M, CB, NB가 각각 33.9, 44, 47.5 ng μL⁻¹를 유지하도록 하였다.

2.2. 시료의 분석방법 및 분석기기 조건

시료의 분석은 흡착제를 충전한 흡착튜브에 액상 표준시료를 주사하는 방식으로 분석하였다. 본 연구에서 사용한 튜브는 길이가 9 cm이며, 내경이 0.5 cm에 해당한다. 여기에 Tenax TA 300 mg을 흡착제로 충전하여 사용하였다. 흡착튜브는 사용하기 전에 튜브 컨

Table 2. Information of five concentration levels of working standard containing 16 compounds (unit: ng μL^{-1})

Order	Approximate concentration	VOC					Ketone		Acetate	Alcohol	Acid				Internal		
		S	T	p-X	m-X	o-X	MEK	MIBK	BuAc	i-BuAl	PA	BA	IA	VA	M	CB	NB
1	10.0	9.90	10.0	10.0	10.0	10.0	9.85	10.0	9.92	9.80	9.50	9.16	9.21	33.9	44.0	47.5	
2	20.0	19.8	20.0	20.0	20.0	20.0	19.9	19.7	20.0	19.8	19.6	19.0	18.3	33.9	44.0	47.5	
3	40.0	39.6	40.0	40.0	40.0	40.0	39.8	39.4	40.1	39.7	39.2	38.0	36.6	33.9	44.0	47.5	
4	100	99.0	100	100	100	100	98.5	100	99.2	98.0	95.0	91.6	92.1	33.9	44.0	47.5	
5	200	198	200	200	200	200	199	197	200	198	196	190	183	33.9	44.0	47.5	

디셔너를 이용하여, 300 °C 온도에서 약 2시간 정도 컨디셔닝을 실시하여 깨끗한 blank 상태로 준비하였다. 그리고 각각의 실험 전에 튜브 바탕값(blank)의 이상유무를 체크하였다. 깨끗한 흡착튜브는 고순도 질소 실린더와 연결하고, 질소를 100 mL min⁻¹의 유속으로 흘려주었다. 그리고 각각의 농도대별 작업용 표준시료를 액상시린지를 이용하여 1 μL 만큼 채취하였다. 채취한 표준시료는 질소를 흘려주는 조건에서 흡착튜브에 주입해 주었다. 이 때, 작업용 표준시료를 조제하기 위해, 용매제로 사용한 methanol의 간섭을 최대한 줄이고자, 시료를 주입한 후 5 분간 고순도 질소를 더 흘려주었다. 5 분이 지나면, 흡착튜브를 질소실린더와

분리하고 저온농축 열탈착기(thermal desorber (TD), model: Unity, Markes, UK)에 장착하여 280 °C의 온도로 흡착튜브 안에 표준시료를 탈착시키는 방법으로 분석을 실시하였다. 유기물 성분들은 GC (Model: DS-6200, Donam, Korea)에 flame ionization detector (FID)를 장착한 시스템으로 분석하였다. 시료의 분리를 위하여 WAX column (Length: 60 m, ID: 0.25 mm, Film thickness: 0.25 μm , Chrompack, USA)을 이용하였다. 이 연구에서 설정한 TD와 GC/FID의 분석조건은 Table 3과 같다.

3. 결과 및 토론

이 연구에서는 악취공정시험법상에 제시한 유기지방산 성분의 분석방법인 알칼리 흡수법의 여러 문제점들을 대체할 수 있는 안정적인 대체방법의 일례로 튜브흡착과 열탈착을 조합한 방식을 평가하고자 하였다. 이 연구에서 선정된 흡착튜브와 저온농축 열탈착 방식은 이미 지정악취물질로 관리중인 여러 가지 VOC 성분들과 이 연구의 주 대상으로 설정한 유기산들을 동시에 일괄 적용하는 것이 가능하다는 장점이 있다. 그리고 이러한 분석기법의 정도관리 차원에서 내부검량방법을 동시에 적용하여, 외부검량방법의 재현성 향상 가능성도 동시에 평가하고자 하였다.

3.1. 외부표준검량방법

외부표준검량방법은 기존에 이미 널리 사용 중인 가장 보편적인 검량방법으로 단순히 분석대상 성분의 절대량과 피크면적 간의 관계를 이용하여 미지시료에 대비하는 방식으로 정량 분석하는 방법에 해당한다. 이 연구에서 사용한 지정악취물질 13 가지와 내부표준시료(M, CB, NB)를 포함한 작업용 표준시료를 흡착튜브에 1 μL 씩 주입하는 방식으로 5 점 검량(약 10, 20, 40, 100, 200 ng)한 결과를 Fig. 1에 제시하였

Table 3. Experimental conditions for the operation of GC and TD system for the analysis of working standards containing VOCs and organic fatty acids

Column	WAX (Length: 60 m, ID: 0.25 mm, Film thickness: 0.25 μm , Chrompack)	
GC-FID system ^a	Initial oven temp.	50 °C
	Initial hold time	5 min
	Rate	6 °C min ⁻¹
	Final oven temp.	230 °C
	Final hold time	5 min
	Total time	40 min
	Detector temp.	240 °C
Thermal desorber ^b	Sampling tube desorption temp.	280 °C
	Sampling tube holding time	10 min
	Cold trap temp low	5 °C
	Cold trap temp high	300 °C
	Cold trap hold time	5 min
	Valve temp.	120 °C
	Transfer line temp.	120 °C
	Minimum pressure	10 psi

^aModel: DS-6200, Donam, Korea

^bModel: Unity, Markes international Ltd., UK

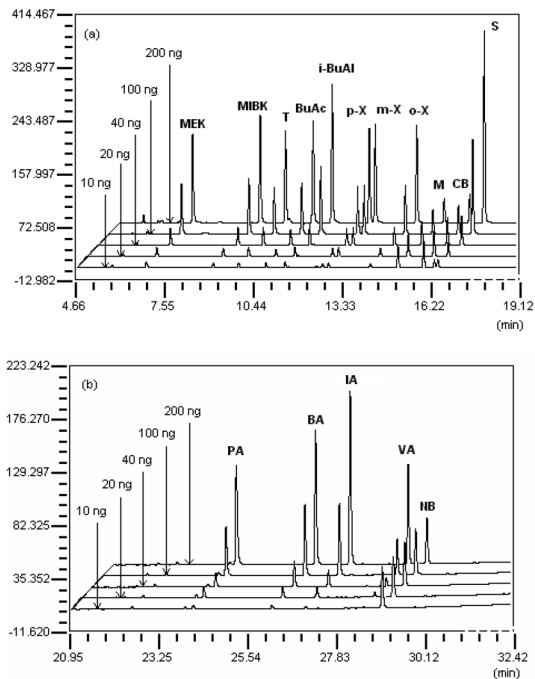


Fig 1. Chromatograms of liquid-phase standard containing aromatic VOC, organic fatty acid, and internal standards with (a) short retention time (RT < 20 min) and (b) long RT (> 20 min)

다. 16 개 성분 모두 30 분 이내로 분리가 이루어지며, 이 중에서 휘발성이 강한 VOC 계열 성분들은 20 분 이내로 검출이 이루어졌다. 유기지방산 성분들은 23 분 이후로 검출이 이루어지면서, VOC 성분들과 확연하게 분리가 이루어졌다. 또한 내부표준시료 성분인 M, CB, NB 등도 VOC, 유기지방산 성분들과 RT가 겹치지 않는 시간대에서 검출이 이루어졌다.

분리가 이루어진 16 가지 성분 중, 조사대상 13 가지 성분의 5 점 검량결과를 비교하였다. 그 결과, 모든 성분의 검량선들이 r값 0.99 이상을 보일 정도로 높은 직선성을 보였다(Fig. 2). 각 성분들의 response factor (RF) 값을 비교하면, VOC 성분 중 하나인 S 성분이 99,550으로 가장 높게 나타났다. 반면, VA의 RF 값은 25,710으로 13 가지 성분 중 가장 낮은 값을 보였다. 13 가지 성분들의 검량을 5 가지 화학적 그룹(VOC (T, m-X, p-X, o-X, S), ketone (MEK, MIBK), acetate (BuAc), alcohol (i-BuAl), acid (PA, BA, IA, VA) 그룹)으로 구분하여 그 크기를 비교해 보았다. 그 결과, alcohol (72,010) > VOC (61,990±21,010) > acetate (56,520) > ketone (55,910±7,880) > acid (35,570±9,656) 순

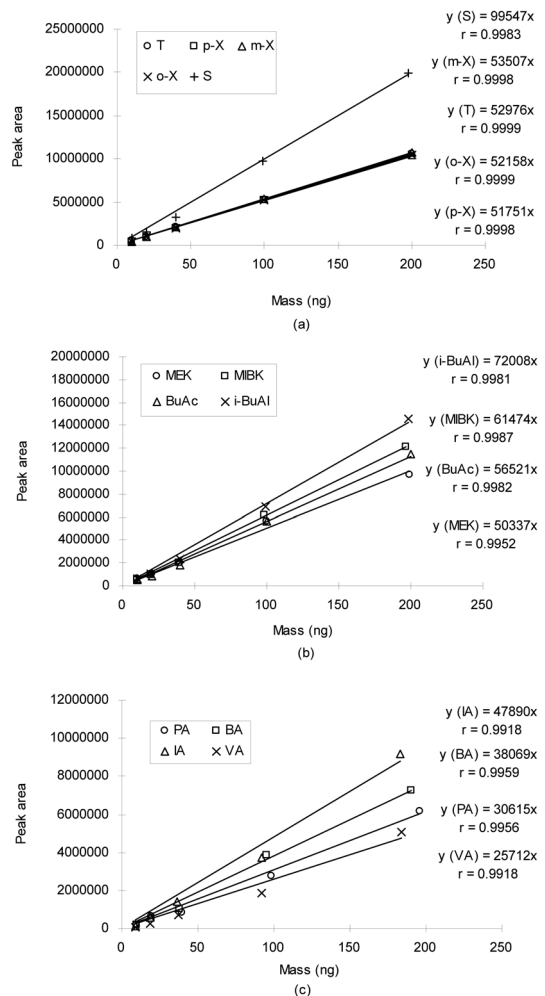


Fig. 2. Comparison of response factors derived from working standards containing 13 compounds (external calibration): (a) VOC group, (b) ketone, acetate, and alcohol group, and (c) acid group

으로 RF 값의 상대적 크기가 결정되었다. 이러한 결과는 저온농축 열탈착시스템에 대한 유기지방산의 분석감도가 다른 VOC 성분들에 비해 약 2배 정도 낮은 수준을 유지한다는 것을 의미한다. 각 성분들의 방법 검출한계 (method detection limit, MDL)는 아래와 같이 대부분의 성분들이 약 0.4 ng μL⁻¹ 농도대인 작업용 표준시료를 7 회 반복 분석하여 산출하였다(여기서, 3.14 는 t-분포에서 단측 신뢰구간 99% 일 때의 임계값).

$$MDL = SD \text{ (standard deviation) of minimum quantifiable amount} \times 3.14$$

그 결과, MDL 값은 S 성분이 0.07 ng으로 가장 낮고 VA가 0.28 ng으로 가장 높게 나타났다. 유기지방산 성분들의 MDL 값은 0.15~0.28 ng으로, 다른 VOC 성분들에 비해 약 1.5~2 배정도 높게 나타났다. 이는 유기지방산 성분들이 상대적으로 낮은 감도를 반영한 결과로 볼 수 있다. 그러나 유기지방산의 MDL 값 (ng)을 시료채취부피인 0.5 L 만큼을 감안할 경우, PA: 0.16 ppb, BA: 0.11 ppb, IA: 0.07 ppb, VA: 0.13 ppb로 나타났다. 물론 현장조사의 경우, 시료채취 부

피를 더 증가시켜준다면 보다 낮은 MDL 값을 예상할 수 있다.

이들 표준시료의 분석재현성을 확인하기 위해, 작업용 표준시료 중 40 ng μL^{-1} 농도대의 표준시료를 3회 반복분석하여 relative standard error (RSE)를 구하였다 (Table 4). 각 성분의 RSE 값을 비교한 결과, i-BuAl에서 0.84%로 가장 높은 재현성을 보였으나, IA 성분은 14%로 가장 낮은 RSE 값을 보였다. PA (3.21%)를 제외한 나머지 유기지방산 성분들은 RSE 값이 8.02%

Table 4. Calibration results of working standard (WS) containing VOCs and organic fatty acids
(A) External calibration results

Order	Short name	External		RSE (%)	MDL (ng)	Retention time (min)
		RF	r			
1	S	99547	0.9983	1.95	0.07	16.5
2	T	52976	0.9999	1.70	0.14	10.1
3	p-X	51751	0.9998	2.35	0.14	12.8
4	m-X	53507	0.9998	2.50	0.13	13.0
5	o-X	52158	0.9999	1.92	0.14	14.4
6	MEK	50337	0.9952	1.14	0.14	6.96
7	MIBK	61474	0.9987	1.32	0.12	9.26
8	BuAc	56521	0.9982	1.81	0.13	11.0
9	i-BuAl	72008	0.9981	0.84	0.10	11.6
10	PA	30615	0.9956	3.21	0.24	24.1
11	BA	38069	0.9959	8.02	0.19	26.2
12	IA	47890	0.9918	14.0	0.15	27.1
13	VA	25712	0.9844	5.08	0.28	28.6

(B) Internal standard calibration results

Order	Short name	Internal standard calibration								
		M			CB			NB		
		RF	r	RSE (%)	RF	r	RSE (%)	RF	r	RSE (%)
1	S	1.096	0.9985	0.27	1.713	0.9984	0.23	1.831	0.9985	0.67
2	T	0.583	0.9999	0.54	0.912	0.9998	0.15	0.975	0.9999	0.94
3	p-X	0.570	0.9999	0.81	0.890	0.9999	0.93	0.952	0.9998	0.81
4	m-X	0.589	0.9999	1.03	0.921	0.9999	1.16	0.985	0.9998	0.98
5	o-X	0.574	0.9999	0.29	0.897	0.9999	0.20	0.960	0.9998	0.69
6	MEK	0.555	0.9944	1.24	0.866	0.9952	0.80	0.927	0.9938	1.59
7	MIBK	0.677	0.9988	0.92	0.866	0.9952	0.46	1.131	0.9986	1.33
8	BuAc	0.622	0.9984	0.41	0.972	0.9983	0.10	1.040	0.9984	0.81
9	i-BuAl	0.793	0.9984	1.39	1.239	0.9982	0.91	1.325	0.9984	1.79
10	PA	0.337	0.9957	1.13	0.527	0.9952	1.55	0.563	0.9957	0.75
11	BA	0.419	0.9960	10.3	0.655	0.9961	9.83	0.701	0.9957	10.8
12	IA	0.527	0.9924	12.4	0.824	0.9917	12.7	0.881	0.9927	12.1
13	VA	0.283	0.9850	4.11	0.442	0.9842	4.24	0.473	0.9855	3.94

(BA), 14.0% (IA), 5.08% (VA)으로 5%를 넘는 수준으로 다른 성분들에 비해 불안정한 값을 보였다. 그러나 유기지방산을 제외한 모든 성분들의 RSE 값은 5% 이내로 안정적인 재현성을 보였다. 모든 성분들의 검량선에 대한 상관계수가 0.99 이상으로 양호한 점을 감안할 때, 재현성의 차이는 두드러진다. 따라서 유기지방산 성분에 대한 보다 안정적인 분석조건을 찾기 위해, 추가적인 연구가 필요하다고 사료된다.

3.2. 내부표준시료를 이용한 검량방법

여러가지 시료의 검량방법이 존재하지만, GC 또는 GC-TD를 이용한 대부분의 검량방법에서 시료의 split 단계 또는 흡·탈착을 반복적으로 시행하는 과정 등에서 시료의 손실이 발생하는 양상에 차이가 나타날 수 있다. 따라서 보다 정확한 계측자료를 산출하기 위해서는, 여러 유형의 오차에 대한 보정수단을 확보하는 것이 필요하다. 시료의 농도를 정량화 하는데 있어서 보정을 해주는 방법 중 하나로, 내부검량방법을 사용할 수 있다.^{13,14} 내부표준검량방법은 분석대상 성분의 정량화를 돕기 위해, 다단계의 표준시료에 추가적으로 동일한 양의 특정성분을 주입하고 이들의 일탈 유무를 주 조사대상 성분의 보정에 대한 기준으로 활용한다. 가장 이상적인 내부검량은 분석대상 성분의 동위원소를 이용하는 방법이 있다. 그러나 이러한 방식은 GC/mass spectrometry (MS)가 아닌 GC 방식의 적용이 곤란하다.¹⁵ 따라서 동위원소를 분리해내지 못할 경우, 분석대상물질과 유사한 성분을 사용하기도 한다.¹⁶ 대개 내부표준시료를 이용한 검량은 재현성을 향상하는데 큰 도움을 주는 것으로 알려져 있다.

이 연구에서는 VOC 성분들에 대한 GC/FID 시스템의 특성을 감안하여, 내부표준시료로 mesitylene (M), chlorobenzene (CB), nitrobenzene (NB)을 선정하였다. 이들 성분은 Fig. 1에 제시한 것처럼 다른 분석성분들과 겹침없이 모두 잘 검출하였다. 내부검량방법을 적용하기 위해서, RRF 값은 아래와 같은 식으로 계산해 주었다.

$$RRF = \frac{PA_X}{PA_{IS}} \times \frac{M_{IS}}{A_X}$$

여기서, PA_X =분석성분의 피크면적, PA_{IS} =내부표준시료의 피크면적, M_{IS} =내부표준시료의 주입절대량, A_X =분석성분의 주입절대량을 의미한다. 이 연구에서는 총 3가지의 내부표준시료를 사용하였으므로, 각 성분에 대한 RRF 값을 계산하여 Table 4에 제시하였다. 그 결과, M, CB, NB의 내부표준시료를 적용한 모든 결과에서도

r 값이 0.99 이상으로 높게 나타났다.

외부표준검량방법에서 제시한 바와 같이 내부검량방법에 의한 재현성을 확인하기 위해, 40 ng 농도대의 표준시료를 3 회 반복 분석한 결과를 이용하였다. 개별 유기지방산 성분들의 경우, M, CB, NB의 내부표준시료를 이용하여 검량방법을 적용하였을 때, PA와 VA는 RSE 값이 평균적으로 각각 $1.14 \pm 0.40\%$ 와 $4.09 \pm 0.15\%$ 로 나타났다. 이는 외부표준검량방법의 결과(각각 3.21% (PA)와 5.08% (VA))에 비해 안정적인 결과를 보이는 것으로 나타났다. 그러나 IA는 여전히 5%가 넘는 결과를 보였으며, BA은 오히려 $10.3 \pm 0.36\%$ 으로 RSE 값이 크게 나타났다. RSE 값을 각 그룹별로 나누어 평균값을 산출한 후, 외부와 내부표준검량방법간의 반복재현성을 비교하고자 하였다(Table 5). 전체 성분들의 RSE 평균 값을 보면, 외부표준검량방법에서는 평균적으로 $3.52 \pm 3.69\%$ 로 나타났다. 반면, M, CB, NB을 적용한 내부표준검량방법에서는 RSE 값이 각각 $2.68 \pm 3.99\%$, $2.56 \pm 4.06\%$, $2.85 \pm 3.90\%$ 으로 개선되는 양상을 보였다. VOC의 경우, 외부검량방법에서는 RSE 값이 $2.08 \pm 0.33\%$ 로 나타났으나, 내부표준검량방법에서는 0.53 ± 0.48 ~ $0.82 \pm 0.14\%$ 로 유기산 등에 비해 훨씬 현저한 수준(60~74% 이상)으로 RSE 값이 개선되는 것을 확인하였다. 또한 ketone과 acetate 그룹에서도 외부에 비해 내부표준검량방법에서 최대 48과 94%만큼 RSE 값이 개선되었다. 유기지방산은 내부표준검량방법의 RSE 값이 6.88 ± 5.42 ~ $6.99 \pm 5.26\%$ 로 외부표준검량방법(7.57±4.70%)에 비해 6~9%만큼 상향하였다. 그러나 여전히 5%를 넘는 수준임에도 불구하고, 다른 그룹들에 비해 상대적으로 재현성이 약한 경향을 보였다. Alcohol 그룹은 내부표준검량방법에서 RSE 값이 외부표준검량방법에 비해 상대적으로 불안정하게 나타났다. 그러나 대부분이 2% 이내로 안정적인 결과를 보였다. 따라서 이 연구에서 선정된 내부시료들을 이용할 경우, 시료주입방법에 따른 실험적 오차를 상대적으로 저감하는 것이 가능하다는 것을 확인할 수 있었다.

이 연구의 결과, 유기지방산의 시료채취 방법으로 알칼리 흡수용액을 사용하는 대신, Tenax TA 흡착제를 충전한 흡착튜브를 이용하여 비교적 안정적으로 유기지방산의 시료를 확보하는 것이 가능하다는 것을 확인하였다. 또한 저온농축 열탈착기와 GC/FID를 연계한 시스템으로 유기지방산은 물론 기타 주요 악취성 VOC의 동시분석이 가능한 것을 알 수 있었다. 그러나 BA와 IA같이 일부 유기지방산 성분의 경우, 재

Table 5. Comparison between external and internal standard calibration results in terms of mean relative standard error (RSE) values

Order	Group name	External calibration		Internal standard calibration					
		Mean	SD	M		CB		NB	
				Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD
1	VOC	2.08	0.33	0.59	0.33	0.53	0.48	0.82	0.14
2	Ketone	1.23	0.12	1.08	0.22	0.63	0.24	1.46	0.19
3	Acetate	1.81	-	0.41	-	0.10	-	0.81	-
4	Alcohol	0.84	-	1.39	-	0.91	-	1.79	-
5	Acids	7.57	4.70	6.99	5.26	7.08	5.10	6.88	5.42

현성이 5%를 초과하는 경우가 있고, 다른 VOC 성분들에 비해 상대적으로 감도가 낮은 특성을 보완할 필요가 있다.

3.3. 선행연구와의 비교

국내에서는 대기환경에서 유기지방산의 분석자료를 확보하거나 또는 분석법을 개선하기 위한 연구가 아직 미미한 수준이다. 그러나 최근에 김종보 외⁷는 유기지방산 표준기체의 분석방법에 대한 연구결과를 발표하였다. 이 선행연구에서는 유기지방산의 분석을 공정시험법상에 제시하고 있는 알칼리흡수법이 아닌 on-line 열탈착기와 GC/FID를 이용한 분석법으로 제시하였다. 기체상으로 존재하는 유기지방산 4 종을 10, 20, 50 ppb 수준의 3 가지 농도대로 준비하고, Tenax TA와 Carboxen B로 충전한 흡착튜브에 흡착시켰다. 그리고 이를 저온농축 열탈착기를 이용하여 분석을 진행하고, 검량선기울기, 반복 재현성, 최소검출한계 등을 확인하였다. 그 결과, 유기지방산 4 종의 r^2 가 모두 0.99 이상으로 양호한 직선성을 보였다. 그리고 relative standard deviation (RSD)도 2% 이내로 안정적인 재현성을 확인하였다. 또한 MDL도 2.6~3.4 ppb (14~21.5 ng) 수준으로 나타났다. 물론 시료채취 부피를 더 늘려줄 수 있다는 점을 고려하면, 보다 낮은 검출한계 값을 기대할 수 있다고 제시하였다. 그러나 선행연구에서 제시한 MDL 값을 이 연구결과와 비교하였을 때, 시료채취 부피를 1.5 L로 같게 할 경우, 이 연구의 MDL 값(0.02~0.05 ng)이 약 100배 정도 높다고 할 수 있다. 이러한 결과는 분석시스템에 의한 감도차이뿐 아니라, 표준시료의 성장차이(선행연구에서는 기체상 표준시료를 사용)에 따른 표준시료의 안정도에 대한 차이 등을 반영한 결과로 추정할 수 있겠다. 선행연구의 결과에서도 유기지방산을 흡착튜브와 저온농축 열탈착 기법을 연계하는 방식으로 분석

하는 것이 가능하다는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 아직도 흡착튜브의 종류 및 시료를 채취할 수 있는 안전부피에 대한 정보가 부족한 실정이다.

이 밖에도 외국의 경우, 가축들의 사료에서 발생하는 악취의 일례로 propionic acid (PA)를 선정하여, 이에 대한 분석방법을 제시한 바가 있다.⁹ 이들은 headspace-solid phase microextraction (HS-SPME) 방식을 GC/MS 시스템에 연계하는 방식으로 PA를 분석하였다. 그 결과, SPME fiber로는 polyacrylate 85 μm > PDMS-carboxen-DVB > PDMS 100 μm 순으로 분석감도가 향상하는 결과를 확인하였다. 그리고 PA를 추출하는데 있어서, 전처리과정으로 염의 농도를 40%로 만들고, 황산을 넣은 상태(pH 1로 조정)에서 PA를 추출하였다.⁹ 이때, 80 °C의 고온에서 5 분간 시료흡착을 유도한 조건에서 가장 높은 감응(피크면적)을 확인하였다. 또한 2, 20, 200, 2000 mg L⁻¹의 4 점 검량의 결과, r^2 값은 0.9999로 높은 직선성을 보였고, RSD도 2.5%로 안정적인 재현성을 보였다. 그러나 선행연구⁹에서 제시하는 MDL 값은 5 mg L⁻¹으로 이 연구의 결과 (0.47 $\mu\text{g L}^{-1}$)에 비해, 분석감도에서 10,000배 이상 상당한 차이가 있다고 할 수 있다. 이러한 두가지 방법의 선행연구를 감안하면, 유기지방산의 효율적인 분석방법을 도출하기 위하여, 저온농축열탈착기를 연계한 시스템과 알칼리 흡수법을 동시에 적용하는 비교연구 등을 추가적으로 시도할 필요가 있을 것으로 사료된다.

4. 결 론

이 연구에서는 기존 VOC류의 지정악취물질과 함께, 2010년 지정악취물질로 예정된 유기지방산에 대한 검량특성을 동시에 평가하고자 하였다. 이를 위해, 현재 지정악취물질로 규정되어 있는 8 개 성분(S, T, m-X, p-X, o-X, BuAc, MEK, MIBK)과 함께 유기지방산 4

중(PA, BA, IA, VA)과 i-BuAl을 망라한 13 개 성분들의 작업용 표준시료를 조제하였다. Tenax TA를 충전한 시료흡착관에 액상용 시린지를 이용하여, 작업용 표준시료를 1 μ L 주입하는 방식으로 검량분석을 시도하였다. 외부검량에서는 13 가지 악취성분들의 r값이 0.99 이상의 높은 직선성을 보였다. 그러나 각성분들을 화학적 그룹으로 나누어 RF 값을 비교해보면, alcohol (72,010)>VOC (61,990)>acetate (56,520)>ketone (55,910)>acid (35,570) 순으로 유기지방산의 분석 감도가 여타성분들에 비해 현저하게 떨어졌다. 그 결과, MDL 역시 유기지방산은 다른 성분에 비해 1.5~2 배 높게 나타나는 것을 확인하였다. RSE 값은 대부분의 성분들이 5% 이내로 안정적인 값을 보였다. 반면, BA (8.02%), IA (14.0%), VA (5.08%)는 RSE가 5%가 넘는 수준으로, 타성분들에 비해 낮은 재현성을 보였다. 이 연구에서는 내부표준시료를 함께 분석함으로써, 외부표준검량결과에 대비하여 내부표준검량방법의 검량특성을 평가하였다. 그 결과, 내부표준검량방법 역시 r 값이 모든성분에서 0.99 이상으로 높은 직선성을 보였다. 또한 RSE 값을 각 그룹으로 나눠서 비교한 결과, VOC, ketone, acetate 등의 그룹에서 내부표준검량방법의 RSE 값이 외부표준검량방법에 비해 상대적으로 약 50% 이상 개선되는 양상을 보였다. 유기지방산의 경우, 내부표준검량방법에서 RSE 값이 상당부분 개선되었으나, 여전히 5%를 넘는 수준으로 타 그룹에 비해 상대적으로 불안정한 결과를 보였다.

이 연구의 결과, 악취공정시험법에서 유기지방산의 분석방법으로 제시한 알칼리 흡수법의 대체방법으로 흡착튜브를 이용한 시료의 채취의 적용가능한 것으로 나타났다. 그리고 흡착튜브를 저온농축 열탈착시스템에 장착하고, GC/FID를 연계하여 분석하는 것이 가능하다. 이러한 방법은 기타 주요 VOC 성분들도 동시에 분석할 수 있다는 점 그리고 비교적 우수한 검출 특성(검출한계, 재현성 등)을 유지할 수 있다는 장점이 있다. 그러나 유기지방산의 RSE 값이 상대적으로 크게 나타나는 점을 감안하면, 여타 성분들에 비해 상대적으로 분석 재현성이 떨어지는 것을 알 수 있다. 유기지방산들의 분석방법에 대한 후속적인 연구로 GC에 직접 주입하는 방식 대비 시료흡착관 방식으로 비교연구 또는 흡착관법을 공정시험방식과 비교하는 방식 등과 같이 다양한 조건에서 후속적인 연구를 진행하는 것이 필요할 것이다. 앞으로 보다 많은 연구를 통해, 유기지방산 성분들의 분석정밀도를 높이기 위한 노력을 지속하는 것이 중요하다.

감사의 글

이 연구는 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행한 연구임 (KRF-2006-341-C00026).

참고문헌

1. 환경부, 악취방지법 (2005).
2. S.-I. Yun and Y. Ohta, Removal of volatile fatty acids with immobilized rhodococcus sp. B261, *Bioresource Technology*, **96**, 41-46(2005).
3. L. Otten, M.T. Afzal, and D.M. Mainville, Biofiltration of odours: laboratory studies using butyric acid, *Advances in Environmental Research*, **8**, 397-409 (2004).
4. Nagata, Y., 臭度及び嗅値について, *空氣清淨*, **41**(2), 17-25(2003).
5. A. Bories, J.-M. Guillot, Y. Sire, M. Couderc, S.-A. Lemaire, V. Kreim and J.-C. Roux, Prevention of volatile fatty acids production and limitation of odours from winery wastewaters by denitrification, *Water Research*, **41**, 2987-2995(2007).
6. K.Y. Kono, 'Malodor Preventive Low: Editorial Supervision for Special Pollution Section of Air Preservation Department of the Ministry of Environment in Japan'. 13-35, Gyousei Inc., 1993.
7. 김종보, 김태현, 김태화, 주도원, 임문순, On-line 열탈착기와 GC/FID를 이용한 환경대기 중 유기산 성분 (프로피온산, n-뷰티르산, n-발레르산, i-발레르산) 들의 분석방법 연구, *한국냄새환경학회지*, **7**(4), 231-237(2008).
8. G. Manni and F. Caron, Calibration and determination of volatile fatty acids in waste leachates by gas chromatography, *J. Chromatography A*, **690**, 237-242(1995).
9. C. Ibáñez, Analysis of total propionic acid in feed using headspace solid-phase microextraction and gas chromatography, *J. Chromatography A*, **1017**, 161-166(2003).
10. A. Keshav, K.L. Wasewar, and S. Chand, Recovery of propionic acid from and aqueous stream by reactive extraction: effect of diluents, *Desalination*, **244**, 12-23 (2009).
11. M. Abalos and J.M. Bayona, Application of gas chromatography coupled to chemical ionization mass spectrometry following headspace solid-phase microex-

- traction for the determination of free volatile fatty acids in aqueous samples, *J. Chromatography A*, **891**, 287-294(2000).
12. L. Mårtensson, M. Magnusson, Y. Shen, and J. Å. Jönsson, Air concentration of volatile organic acids in confined animal buildings-determination with ion chromatography, *Agriculture, Ecosystem and Environment*, **75**, 101-108(1999).
 13. I. G. Zenkevich and E. D. Makarov, Chromatographic quantitation at losses of analyte during sample preparation. Application of the modified method of double internal standard, *J. Chromatography A*, **1150**, 117-123 (2007).
 14. K. Wróbel, K. Wróbel, G.Cruz-Jiménez, and F. Angulo-Remero, Application of internal standard for micro extraction-spectrophotometric determination of copper in serum and in natural waters, *Analytica Chimica Acta*, **387**, 217-224(1999).
 15. W.-T. Chang, D.-L. Lin, and R. H. Liu, Isotopic analogs as internal standards for quantitative analyses by GC/MS-evaluation of cross-contribution to ions designated for the analyte and the isotopic internal standard, *Forensic Science International*, **121**, 174-182(2001).
 16. P. Araujo, F. Couillard, E. Leirnes, K. Ask, A. Bøkevoll and L. Frøyland, Experimental design considerations in quantification experiments by using the internal standard technique: Cholesterol determination by gas chromatography as a case study, *J. Chromatography A*, **1121**, 99-105(2006).