

## 고체상미량추출법(SPME-GC/FID)에서 실험계획법을 이용한 NDMA(N-Nitrosodimethylamine) 미량분석의 최적조건

이시진<sup>†</sup>

경기대학교 환경공학과

### Optimization Condition of Trace Analysis of NDMA(N-Nitrosodimethylamine) Using the Design of Experiment (DOE) in Solid-Phase Microextraction with GC/FID

Si-Jin Lee<sup>†</sup>

Dept. of Environmental Engineering, Kyonggi University, Suwon City, Korea

Chlorine disinfection of secondary wastewater effluent and drinking water can result in the production of the potent carcinogen N-Nitrosodimethylamine(NDMA) at the lower concentration ranges. Because of increasing concern of presence of NDMA in water, effective analytical method to determine NDMA should be developed. In this study, we have investigated to determine optimal condition for the analysis of NDMA using a statistical methodology. The existing single-dimensional search is laborious, time consuming, and incapable of reaching the true optimum due to neglecting of the interaction among variables. To resolve this problem, RSM(Response Surface Method) has been proposed to determine the individual factors and their interactive influence. RSM is a statistical technique for designing experiment, building models, evaluating the effects of several factors and searching optimum conditions for desirable responses and reducing number of experiments. The analysis of NDMA and by-products using SPME(Solid Phase Micro-extraction) technique with GC-FID.

**Key words:** SPME, GC/FID, NDMA, DMA, RSM(Response Surface Method)

#### 1. 서 론

NDMA(N-Nitrosodimethylamine)는 인체에 매우 위해한 발암물질로 분류되고 있으며, 최근 상수원에서도 검출되고 있으며, 인체의 위해도는 trihalomethane (THM)보다 훨씬 심각한 것으로 알려지고 있다. 이에 따라 미국에서는 NDMA가 지하수 및 기존 먹는물인 상수원에서의 검출로 인한 대책 마련을 하고 있으며, 인체의 위해성을 감안하여 수질기준을 10-20 ppt(ng/L)로 매우 엄격하게 규제하기 시작하고 있다. 우리나라에서는 아직 규제대상물질이 아니나, 이에 대한 규제 대책이 필요한 시점에서 NDMA의 분석기술 개발이 시급하다.<sup>1,2)</sup> 본 연구에서는 NDMA 분석의 최적 조건을

연구하기 위하여 통계적 기법을 사용하였다. 기존의 일차원적 연구는 시간 소요 및 상호 작용 등을 고려하는 진정한 최적값으로의 접근에 어려움이 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여, 반응표면분석법(RSM; Response Surface Method)을 사용하여 독립 인자들의 영향과 상호 영향을 규명하였다. RSM은 실험계획에 사용되는 통계적 기법으로 모델을 설계하고 각각의 인자들에 의한 영향을 평가하며 바람직한 반응을 위한 최적 조건 도출이 가능하다. 또한 실험의 수를 줄이는 경제적인 방법이다.<sup>3,4)</sup> 본 연구에서의 NDMA 및 NDMA 부산물에 대한 분석은 SPME(Solid Phase Micro-extraction)를 사용하여 GC-FID에서 이루어졌다.

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

E-mail:

## 2. 이론 및 실험 방법

### 2.1. SPME의 기본 이론

반휘발성 물질은 liquid-liquid 추출법과 고체상 추출법을 사용한다. 하지만 이러한 추출법은 효과적이지만 어떤 물질들은 대상물질의 분석에서는 분석물질의 손실 등의 제한적인 요인들이 발생하게 된다. 예를 들어 Headspace법은 liquid-liquid 추출법에 비하여 추출률이 낮으므로 분석을 위해서는 시료의 농도가 높고 휘발성이 높아야 한다. 또한, purge and trap법은 시료 분석 시 오염이 쉽게 되며 경제적으로 고가라는 단점을 가지고 있으며, liquid-liquid 추출법은 많은 양의 시료와 다량의 용매를 소모하므로 환경오염을 유발시키는 역효과를 초래할 수 있다. 고체상 추출법 또한 시료매질과 분석물에 따른 상호반응의 영향으로 추출률이 낮고 시료 속에 있는 고체와 기름 성분은 고체상 표면에 막을 형성하게 되므로 흡착을 방해하게 된다. 이러한 단점을 보완하기 위한 새로운 분석 방법으로 조작이 용이하고 값이 저렴하며, 용매를 사용하지 않으면서 쉽게 자동화할 수 있는 것으로 알려진 방법이 바로 1990년 Pawliszyn 등이 개발한 SPME(Solid-Phase Micro-extraction)기법으로, 이는 기체나 액체시료에서의 분배 계수에 의한 평형 분배에 의한 추출방법이다.<sup>5)</sup> SPME의 추출기법은 시료와 수작 섬유 사이에서 분석물의 분배과정과 수작 섬유에 농축된 분석물을 분석기기(GC나 HPLC)에서 탈착하는 과정으로 되어있다. SPME의 경우 분석 시 시료의 전처리가 매우 중요하며 이 과정이

경제성과 효율성 및 선택성, 시료에 대한 적응성을 가질 수 있는 방법을 선정해야 한다.<sup>6,7)</sup> SPME를 사용한 기본적인 흡착 방법은 Direct extraction, Headspace configuration, 그리고 Membrane protection approach가 있다. 이 방법들을 적용함에 있어서는 물질의 헨리 상수에 따른 휘발성에 영향을 받는다.

NDMA의 경우 헨리상수가 Table 1에서 보는 바와 같이  $1.82 \times 10^{-6} \text{ atm} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$ 으로 반휘발성물질로 분류되기 때문에 본 연구에서는 Direct extraction을 적용하기로 하였다. Direct extraction은 Fiber를 시료에 직접 넣어서 분석물이 흡착되는 방법으로 빠른 분석에 용이한 방법이다. 최적의 추출율을 얻기 위하여 Agitation의 적용시에는 빠른 샘플 유입이나, Fiber나 Vial의 빠른 움직임, 또는 보통 Agitation이나 Sonication을 통해 이를 만족시킬 수 있다. Agitation에 의해 빠른 평형을 유지하는 것은 “Depletion zone”에 의한 영향을 감소시키는데 필수적인 사항이다.

### 2.2. 표준물질제조 및 전처리 방법

NDMA의 분석을 위해 가장 중요한 것 중의 하나가 시료의 전처리이다. 본 연구에서는 direct extraction기법을 사용하기 위하여 120 ml amber serum bottle를 이용하여 bottle내에 수용액 100 ml를 0.05 ppm의 농도로 제작하였다.

### 2.3. 분석방법

본 연구에서는 Agilent사의 Agilent 6890N Plus

**Table 1.** Physicochemical properties of NDMA, DMA, and DMF

property	NDMA	DMA	DMF
Molecular weight	74.0822	45.084	73.0944
Vapor pressure	2.7 mmHg	1520 mmHg	3.87 mmHg
Solubility	$1 \times 10^6 \text{ mg/L}$	$1.63 \times 10^6 \text{ mg/L}$	$1 \times 10^6 \text{ mg/L}$
Henry's constant	$1.82 \times 10^{-6} \text{ atm} \cdot \text{m}^3/\text{mole}$	$1.77 \times 10^{-5} \text{ atm} \cdot \text{m}^3/\text{mole}$	$7.39 \times 10^{-8} \text{ atm} \cdot \text{m}^3/\text{mole}$

**Table 2.** GC/FID operating parameters

Class	Condition
Gas Chromatograph system	Agilent 6890N Gas Chromatograph
Detector	FID (flame ionization detector)
Column	HP-5 (5% Phenyl Methyl Siloxane, Capillary, 50.0 m $\times$ 200 $\mu\text{m}$ $\times$ 0.33 $\mu\text{m}$ film)
Carrier gas	Nitrogen 1 mL/min
Injection port system	splitless mode
Injector Temp.	280°C
Detector Temp.	300°C
Oven Temp.	40°C for 1 min, 5°C/min to 120°C, held 3 min

Gas Chromatograph system을 사용하였으며, 검출기는 FID(Flame ionization detector)를 사용하였다. 분석에 사용된 column은 Agilent사의 HP-5를 사용하였고, 컬럼의 길이는 50 m이며 내경은 0.2 mm이고 column의 두께는 0.33를 사용하였다. 운반 기체로(carrier gas)는 초고순도(99.999%)의 질소를 사용하였다. SPME 장치는 Supelco사의 SPME manual holder를 사용했으며, fiber 역시 Supelco 사의 fiber를 사용하였다. GC의 분석조건은 Table 2에 나타난 것과 같이 운반 기체로는 질소를 유속 1 mL/min로 조절하여 사용하였고 make-up 기체는 30 mL/min으로 조절하고 컬럼의 온도는 초기 40°C에서 1 min을 유지하다가 5°C/min으로 승온하여 120°C에서 다시 3 min간 유지하였다. 시료주입구와 검출부의 온도는 280°C와 300°C로 하였다. NDMA, DMA, DMF 시약은 Sigma-Aldrich사의 제품을 사용하였다. amber serum bottle은 aluminium cap과 silicone/PTFF septum를 사용하여 밀봉한 후 상온에서 혼합하여 실험하였다. 교반기는 Changsin scientific co.사의 model number C-SK-6 Shaker를 사용하여 상온에서 110 rpm으로 조절하여 실험하였다. 또한 모든 시료의 pH는 7로 고정하여 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 측정자료에 대한 기술통계량 분석

Table 4의 결과를 이용하여 기술통계량 분석을 Fig. 1에 제시하였다. 총 20번의 실험이 수행된 결과로부터 실측 데이터에 대한 분포의 중심을 나타내는 중심경향성, 분포의 퍼진 정도를 나타내는 산포도, 분포의 모양을 나타내는 분포 등으로 나누어 분석하였다. 우선 Fig. 2(a)에서 분석 측정된 실측 데이터들의 분포가 정규분포를 따르는지 여부를 판단하기 위해 히스토그램에서 각 측정자료의 결과에 대한 빈도수와 관계를 정규분포 곡선(Anderson-Darling 정규성 검정)을 통해 얻은 결과 4개 물질 모두의 p-value값이 유의수준( $\alpha$ )보다 커 정규분포를 따랐다( $p\text{-value} > 0.05$ ). 또한 제3사분위수( $Q_3$ )에서 제1사분위수( $Q_1$ )를 뺀 값 사분위수(IQR : Inter-Quaetile Range)를 이용하여 측정된 데이터가 어떠한 분포를 이루고 있는지를 판단하기 위해 상자도표(boxplot)을 제시하였다. 그 결과  $Y_3$ (DMF)에서 특이치를 나타내는 극단값(이상값)이 나타난 것을 제외한 모든 자료들이 비교적 대칭적으로 중위수(median)선이 IQR상자의 중간에 위치하고 있는 것을 확인할 수 있었다. 마지막으로

95% 신뢰구간을 사용하여 중위수와 평균의 데이터에 대한 위치와 변동을 제시하였다. 데이터가 대칭이면 중심 위치의 측도(평균 및 중위수)는 거의 같게 되는 게 보통인데 본 연구 결과 상자도표에서 제시되었던 관측치로 인하여 중위수와 평균의 신뢰구간이 차이가 있음이 확인되었다. Fig. 1(b)는 4가지 요인에 대한 각 요인별 수준범위에 대한 각 물질의 분석특성을 파악하고 각 요인별 실험결과들의 추세가 선형인지 비선형인지를 2차원적으로 제시하였다. Fig. 1(b)의 결과로부터  $Y_1$ (NDMA)의 경우 요인  $X_1$ (time),  $X_2$ (temp.)은 선형(linear)적 패턴을 보여주고 있으며, 나머지 요인들은 비선형적(non-linear)패턴을 보여주고 있다.

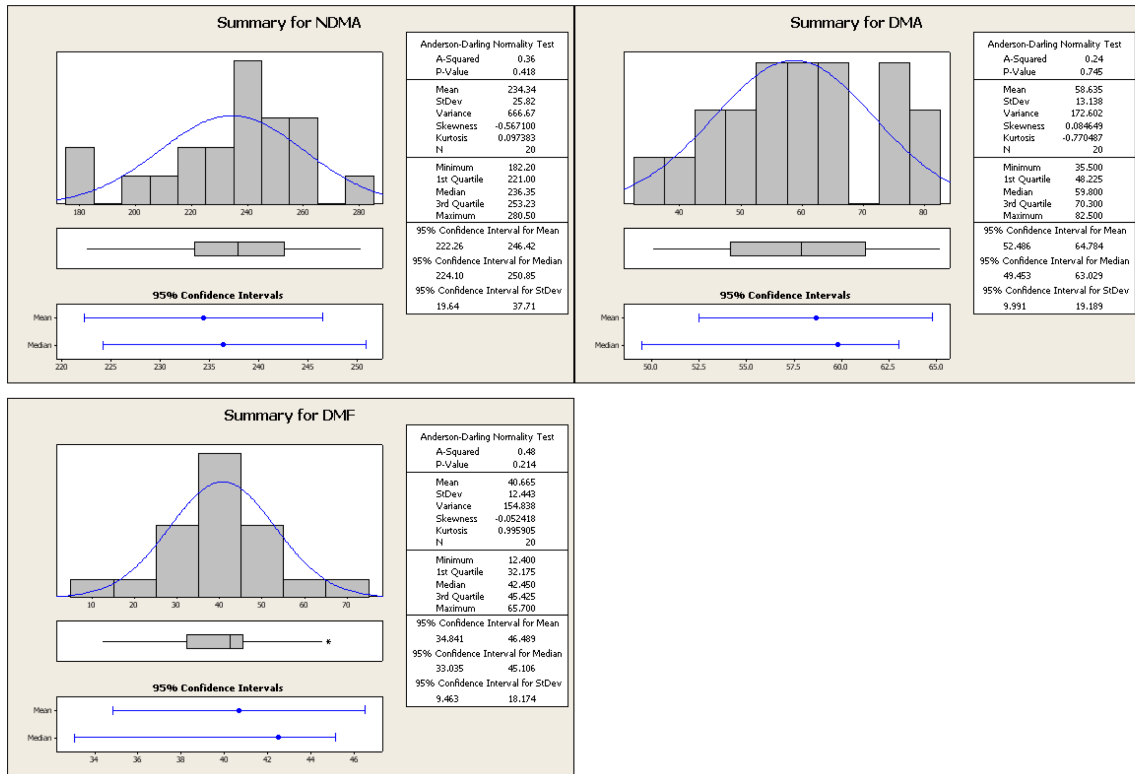
$Y_2$ (DMA),  $Y_3$ (DMF)의 경우는 모든 요인들이 비선형적(non-linear)패턴을 보여주고 있는 것을 확인할 수 있었다.

#### 3.2. 요인분석

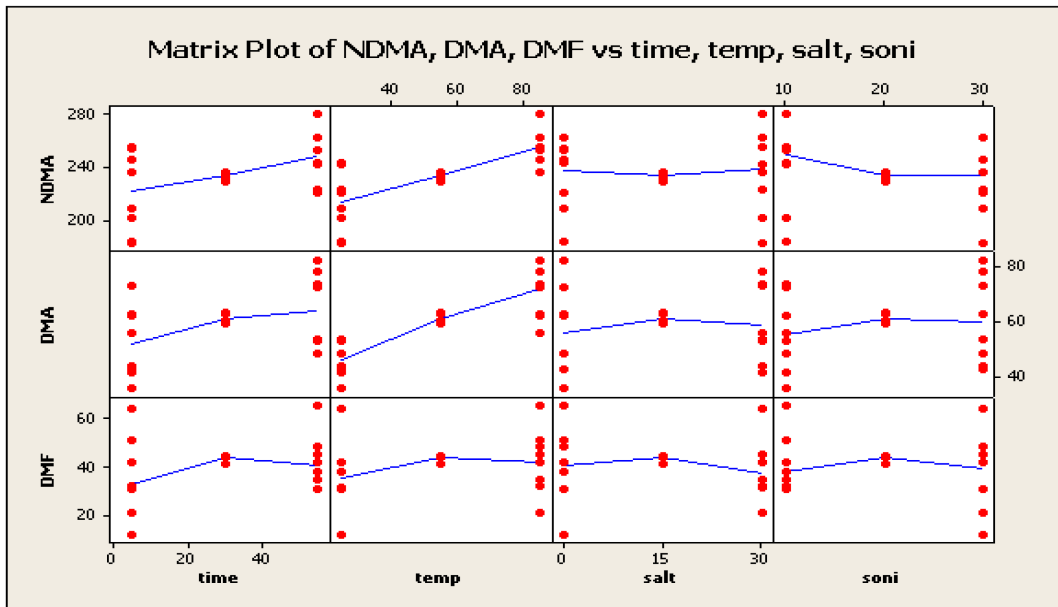
각 물질( $Y_1$ (NDMA),  $Y_2$ (DMA),  $Y_3$ (DMF))에 대한 요인들에 대한 영향들을 조사하기 위해 정규확률 및 Pareto plot을 분석한 결과를 다음 Fig. 3에 제시하였다. Fig. 2(a)에서 보여지는 것과 같이  $Y_1$ (NDMA)은  $A(X_1 : \text{Adsorption time})$ ,  $B(X_2 : \text{Temp.})$ ,  $D(X_4 : \text{Sonication time})$ ,  $AB(X_1 * X_2)$ ,  $AC(X_1 * X_3)$ ,  $CD(X_3 * X_4)$ ,  $ABD(X_1 * X_2 * X_4)$ ,  $ABCD(X_1 * X_2 * X_3 * X_4)$  등의 작용이 p-value값이 0.05보다 작아 유의한 것으로 나타났고, 나머지 요인들은 유의하지 않은 것으로 나타났다. 유의하지 않은 요인들은 중앙의 직선과 멀리 떨어져 있지 않고 몰려있어 요인의 수준이 변해도 반응값이 별로 변하지 않는다는 의미이다. 따라서  $Y_1$ (NDMA)에서는  $A(X_1 : \text{Adsorption time})$ ,  $B(X_2 : \text{Temp.})$ 에 의한 영향이 가장 큰 기여를 하는 것으로 판단할 수 있다. 이것은 Pareto plot에서도 확인할 수 있듯이 막대그림이 가장 긴 것이 가장 큰 기여를 한다고 판단할 수 있다. 이는 분배계수를 변화시킴으로서 시료가 fiber에 수착되는 양을 증가시킬 수 있는 실험인자로서 추출시 추출시간과 온도가 크게 작용을 한다고 볼 수 있다.  $Y_2$ (DMA),  $Y_3$ (DMF)도  $Y_1$ (NDMA)에 대한 요인분석 결과와 같이 분석할 수 있다.

#### 3.3. 반응표면분석에 의해 수행된 반응모델 추정

완전요인설계에 따라 각 물질의 분석특성에 대한 반응 모델을 나타내면 다음 식 (1)~(6)과 같다. 식 (1), (3), (5)은 변수를 코드화시켜 추정된 모델이며, 식 (2),



(a)



(b)

Fig. 1. Descriptive statistics and comparison of measured data based on from the Table 4. (a) Normality distribution test of NDMA, DMA and DMF, (b) The effect of detecting NDMA, DMA and DMF by each factor.

**Table 3.** Design of experiment (DOE) on the SPME/GC analysis

Run	Block	Coded factor				Uncoded factor				Comment	Response(Y <sub>1</sub> )	
		X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>		Measured	Predicted
1	1	0	0	0	0	30	55	15	20	Center-full factorial	236.6	234.340
2	1	1	1	1	-1	55	85	30	10	Full factorial	280.5	280.315
3	1	1	-1	1	-1	55	25	30	10	Full factorial	242.2	242.015
4	1	1	-1	-1	-1	55	25	0	10	Full factorial	243.5	243.315
5	1	-1	-1	-1	-1	5	25	0	10	Full factorial	183.0	182.815
6	1	-1	1	-1	1	5	85	0	30	Full factorial	245.8	245.615
7	1	1	1	-1	1	55	85	0	30	Full factorial	262.8	262.615
8	1	-1	1	-1	-1	5	85	0	10	Full factorial	253.5	253.315
9	1	0	0	0	0	30	55	15	20	Center-full factorial	235.7	234.340
10	1	1	-1	1	1	55	25	30	30	Full factorial	222.5	222.315
11	1	0	0	0	0	30	55	15	20	Center-full factorial	229.3	234.340
12	1	1	1	-1	-1	55	85	0	10	Full factorial	252.4	252.215
13	1	-1	1	1	-1	5	85	30	10	Full factorial	255.6	255.415
14	1	0	0	0	0	30	55	15	20	Center-full factorial	232.8	234.340
15	1	1	1	1	1	55	85	30	30	Full factorial	262.5	262.315
16	1	-1	-1	1	1	5	25	30	30	Full factorial	182.2	182.015
17	1	-1	-1	-1	1	5	25	0	30	Full factorial	208.1	207.915
18	1	-1	-1	1	-1	5	25	30	10	Full factorial	201.2	201.015
19	1	1	-1	-1	1	55	25	0	30	Full factorial	220.5	220.315
20	1	-1	1	1	1	5	85	30	30	Full factorial	236.1	235.915

Run	Block	Coded factor				Uncoded factor				Comment	Response(Y <sub>2</sub> )	
		X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>		Measured	Predicted
1	1	0	0	0	0	30	55	15	20	Center-full factorial	59.4	58.6350
2	1	1	1	1	-1	55	85	30	10	Full factorial	73.5	74.1662
3	1	1	-1	1	-1	55	25	30	10	Full factorial	53.2	53.8663
4	1	1	-1	-1	-1	55	25	0	10	Full factorial	48.3	48.9663
5	1	-1	-1	-1	-1	5	25	0	10	Full factorial	35.5	36.1663
6	1	-1	1	-1	1	5	85	0	30	Full factorial	62.8	63.4663
7	1	1	1	-1	1	55	85	0	30	Full factorial	82.5	83.1663
8	1	-1	1	-1	-1	5	85	0	10	Full factorial	62.3	62.9663
9	1	0	0	0	0	30	55	15	20	Center-full factorial	60.2	58.6350
10	1	1	-1	1	1	55	25	30	30	Full factorial	53.4	54.0662
11	1	0	0	0	0	30	55	15	20	Center-full factorial	62.5	58.6350
12	1	1	1	-1	-1	55	85	0	10	Full factorial	72.7	73.3663
13	1	-1	1	1	-1	5	85	30	10	Full factorial	55.8	56.4663
14	1	0	0	0	0	30	55	15	20	Center-full factorial	63.1	58.6350
15	1	1	1	1	1	55	85	30	30	Full factorial	78.6	79.2662
16	1	-1	-1	1	1	5	25	30	30	Full factorial	43.5	44.1663
17	1	-1	-1	-1	1	5	25	0	30	Full factorial	42.5	43.1663
18	1	-1	-1	1	-1	5	25	30	10	Full factorial	41.3	41.9663
19	1	1	-1	-1	1	55	25	0	30	Full factorial	48.2	48.8663
20	1	-1	1	1	1	5	85	30	30	Full factorial	73.4	74.0663

Table 3. Contined

Run	Block	Coded factor				Uncoded factor				Comment	Response(Y <sub>3</sub> )	
		X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>		Measured	Predicted
1	1	0	0	0	0	30	55	15	20	Center-full factorial	44.8	40.665
2	1	1	1	1	-1	55	85	30	10	Full factorial	35.1	35.915
3	1	1	-1	1	-1	55	25	30	10	Full factorial	42.5	43.315
4	1	1	-1	-1	-1	55	25	0	10	Full factorial	38.2	39.015
5	1	-1	-1	-1	-1	5	25	0	10	Full factorial	31.5	32.315
6	1	-1	1	-1	1	5	85	0	30	Full factorial	42.4	43.215
7	1	1	1	-1	1	55	85	0	30	Full factorial	48.9	49.715
8	1	-1	1	-1	-1	5	85	0	10	Full factorial	51.1	51.915
9	1	0	0	0	0	30	55	15	20	Center-full factorial	45.2	40.665
10	1	1	-1	1	1	55	25	30	30	Full factorial	42.5	43.315
11	1	0	0	0	0	30	55	15	20	Center-full factorial	44.2	40.665
12	1	1	1	-1	-1	55	85	0	10	Full factorial	65.7	66.515
13	1	-1	1	1	-1	5	85	30	10	Full factorial	32.4	33.215
14	1	0	0	0	0	30	55	15	20	Center-full factorial	41.5	40.665
15	1	1	1	1	1	55	85	30	30	Full factorial	45.5	46.315
16	1	-1	-1	1	1	5	25	30	30	Full factorial	64.1	64.915
17	1	-1	-1	-1	1	5	25	0	30	Full factorial	12.4	13.215
18	1	-1	-1	1	-1	5	25	30	10	Full factorial	32.1	32.915
19	1	1	-1	-1	1	55	25	0	30	Full factorial	31.5	32.315
20	1	-1	1	1	1	5	85	30	30	Full factorial	21.7	22.515

(4), (6)는 원래 변수대로 코드화시키지 않은 모델식이다.

**Parameter estimate from coded data**

$$Y = 234.34 + 13.838X_1 + 21.625X_2 + 0.825X_3 - 4.463X_4 - 5.438X_1X_2 + 2.738X_1X_3 - 1.825X_1X_4 + 1.7X_2X_3 + 0.113X_2X_4 - 5.062X_3X_4 + 1.687X_1X_2X_3 + 4.275X_1X_2X_4 + 1.925X_1X_3X_4 + 0.037X_2X_3X_4 - 4.0X_1X_2X_3X_4 \quad (1)$$

$$Y = 58.635 + 5.831X_1 + 12.231X_2 + 1.119X_3 + 2.644X_4 + 0.794X_1X_2 - 0.244X_1X_3 - 0.769X_1X_4 - 0.994X_2X_3 + 1.481X_2X_4 + 0.494X_3X_4 - 0.656X_1X_2X_3 + 0.369X_1X_2X_4 - 1.044X_1X_3X_4 + 1.056X_2X_3X_4 - 1.681X_1X_2X_3X_4 \quad (3)$$

$$Y = 40.665 + 3.888X_1 + 3X_2 - 0.362X_3 - 1.225X_4 + 2.063X_1X_2 - 1.975X_1X_3 - 0.412X_1X_4 - 8.813X_2X_3 - 2.0X_2X_4 + 5.188X_3X_4 + 2.65X_1X_2X_3 + 2.038X_1X_2X_4 - 0.95X_1X_3X_4 - 2.037X_2X_3X_4 + 4.6X_1X_2X_3X_4 \quad (5)$$

**Parameter estimate from uncoded data**

$$Y = 121.656 + 2.48X_1 + 1.606X_2 + 2.041X_3 + 2.317X_4$$

$$- 0.032X_1X_2 - 0.050X_1X_3 - 0.076X_1X_4 - 0.022X_2X_3 - 0.033X_2X_4 - 0.108X_3X_4 + 0.0008X_1X_2X_3 + 0.0011X_1X_2X_4 + 0.0025X_1X_3X_4 + 0.0011X_2X_3X_4 - 3.5556E - 5X_1X_2X_3X_4 \quad (2)$$

$$Y = 18.069 + 0.415X_1 + 0.519X_2 + 0.638X_3 + 0.555X_4 - 0.004X_1X_2 - 0.008X_1X_3 - 0.014X_1X_4 - 0.014X_2X_3 - 0.007X_2X_4 - 0.026X_3X_4 + 0.0002X_1X_2X_3 + 0.0003X_1X_2X_4 + 0.0009X_2X_3X_4 - 1.494E - 5X_1X_2X_3X_4 \quad (4)$$

$$Y = 36.571 - 0.141X_1 + 0.210X_2 - 1.091X_3 - 1.276X_4 + 0.006X_1X_2 + 0.032X_1X_3 + 0.021X_1X_4 + 0.0069X_2X_3 + 0.0104X_2X_4 + 0.135X_3X_4 - 5.822E - 4X_1X_2X_3 - 3.417E - 4X_1X_2X_4 - 0.0025X_1X_3X_4 - 0.0017X_2X_3X_4 + 4.089E - 5X_1X_2X_3X_4 \quad (6)$$

상기 반응분석법에 의해 도출된 Model의 ANOVA결과를 보면 Table 3과 같다. Table 3에서의 수치는 각각의 요인이 측정치에 어떻게 영향을 주는가를 의미한다. 회귀모형을 설명할 수 있는 결정계수 R<sup>2</sup>값은 Y<sub>1</sub>~Y<sub>3</sub> 각각 0.99, 0.98, 0.97으로 종속변수의 99%, 98%, 97%를 설명이 가능한 매우 높은 상관관계를 보였다. 또한 Y<sub>1</sub>(NDMA)의 주 효과(main effect)를 나타

고체상미량추출법(SPME-GC/FID)에서 실험계획법을 이용한 NDMA(N-Nitrosodimethylamine) 미량분석의 최적조건

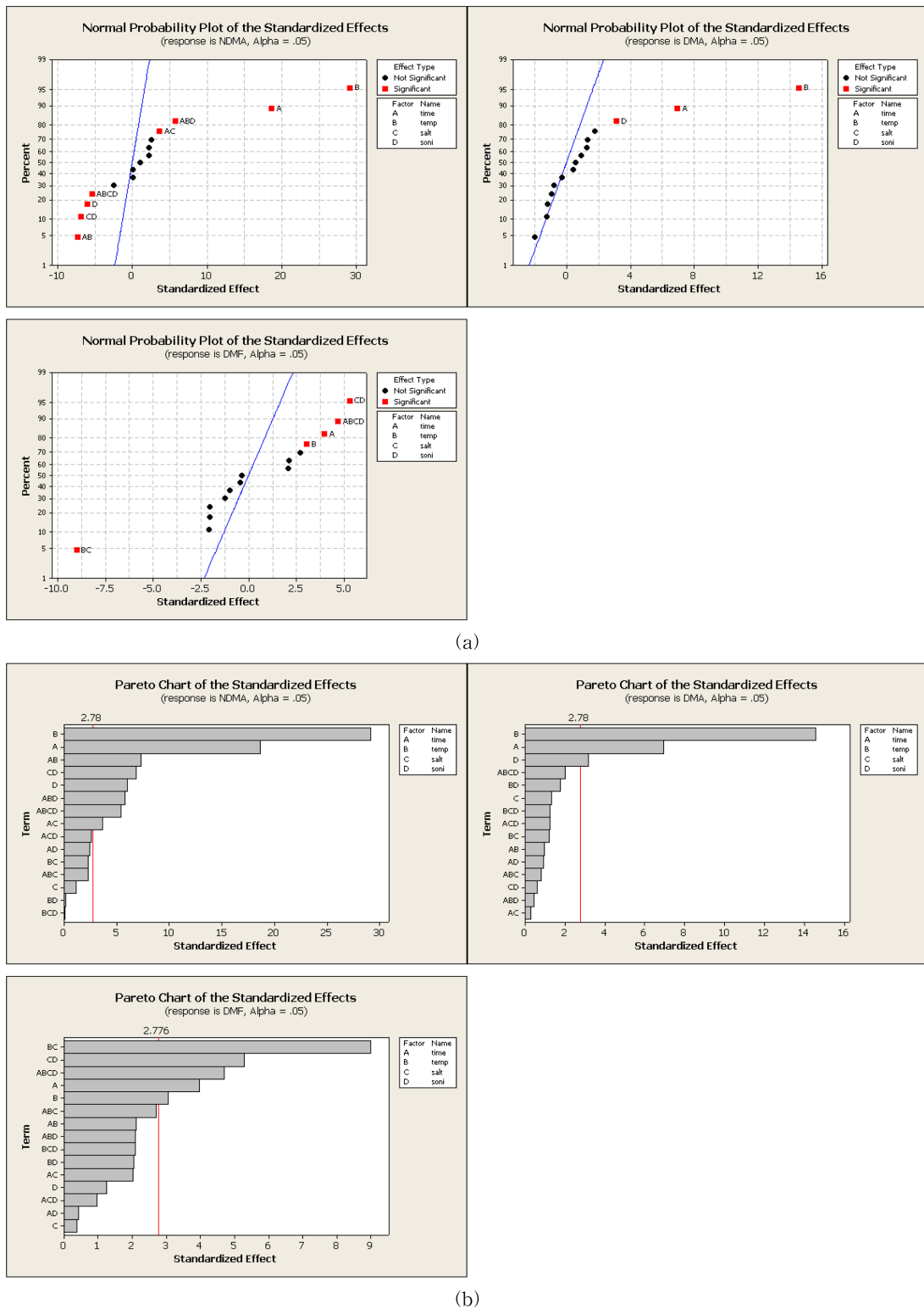


Fig. 2. Normal probability plot of the standardized effects and pareto chart of the standardized effects for  $Y_1$ (NDMA),  $Y_2$ (DMA),  $Y_3$ (DMF). (a) Normal probability plot, (b) Pareto chart.

**Table 4.** Analysis of variance for  $Y_1$ (NDMA),  $Y_2$ (DMA),  $Y_3$ (DMF) (coded units)

Source	DF <sup>a)</sup>	Seq SS <sup>b)</sup>	Adj SS	Adj MS	F <sup>c)</sup>	P <sup>d)</sup>
Main Effects	4	10875.4	10875.4	2718.85	308.28	0.000
2-Way Interactions	6	1102.8	1102.8	183.79	20.84	0.006
3-Way Interactions	4	397.3	397.3	99.32	11.26	0.019
4-Way Interactions	1	256.0	256.0	256.0	29.03	0.006
Residual Error	4	35.3	35.3	8.82		
Lack of Fit	1	2.7	2.7	2.74	0.25	0.650
Pure Error	3	32.5	32.5	10.85		
Total	19	12666.7				
Source	DF <sup>a)</sup>	Seq SS <sup>b)</sup>	Adj SS	Adj MS	F <sup>c)</sup>	P <sup>d)</sup>
Main Effects	4	3069.57	3069.57	767.392	68.20	0.001
2-Way Interactions	6	75.29	75.29	12.549	1.12	0.480
3-Way Interactions	4	44.35	44.35	11.087	0.99	0.506
4-Way Interactions	1	45.23	45.23	45.226	4.02	0.115
Residual Error	4	45.01	45.01	11.253		
Lack of Fit	1	35.51	35.51	35.511	11.21	0.044
Pure Error	3	9.50	9.50	3.167		
Total	19	3279.45				
Source	DF <sup>a)</sup>	Seq SS <sup>b)</sup>	Adj SS	Adj MS	F <sup>c)</sup>	P <sup>d)</sup>
Main Effects	4	411.92	411.92	102.979	6.70	0.046
2-Way Interactions	6	1870.32	1870.32	311.720	20.28	0.006
3-Way Interactions	4	259.64	259.64	64.911	4.22	0.096
4-Way Interactions	1	338.56	338.56	338.560	22.03	0.009
Residual Error	4	61.49	61.49	15.371		
Lack of Fit	1	53.14	53.14	53.138	19.10	0.022
Pure Error	3	8.35	8.35	2.782		
Total	19	2941.93				

<sup>a)</sup>DF : Degree of freedom

<sup>b)</sup>Seq SS : Sum of squares

<sup>c)</sup>F Value : MSR/MSE

<sup>d)</sup>The p-value defined as the smallest level of significance leading to rejection of the null hypothesis

내는 항과 2원, 3원, 4원 상호작용을 나타내는 항 모두 유의수준( $\alpha$ ) 5%보다 낮아 유의하고,  $Y_2$ (DMA)는 주 효과(main effect)를 나타내는 항만 유의수준( $\alpha$ ) 5%보다 낮아 유의하고,  $Y_3$ (DMF)은 주 효과(main effect)를 나타내는 항과 2원, 4원 상호작용을 나타내는 항만이 유의수준( $\alpha$ ) 5%보다 낮아 유의하였다. 따라서 이와 같이 유의한 인자들이 위의 식에 유의하게 기여하는 것으로 나타났다.

### 3.4. 반응모델의 인자들의 주 효과 및 교호작용 해석

Table 5는 측정치에 대한 각각의 인자들이 주는 효과 및 인자들의 교호작용 효과를 제시하였다. Table 5에서 보여주는 효과(effect)는 인자의 각 수준(high level, low level)에서 얻어진 측정치 평균의 차이를 보여주며

특히, effect에 대한 음(-)의 값은 인자의 수준이 높아질수록 측정치가 낮은 값을 보여주고 있음을 의미한다. 또한 가설검정을 통해 각각 인자의 통계적 유의성을 통해 전체 주 효과 항, 2원, 3원, 4원 상호작용의 항 등이 모델에 어떤 기여를 하는지를 확인할 수 있다. Table 4에서는 각 항별로 전체에 대한 해석을 제시하였고, Table 5는 해당 항별 인자에 대한 유의성 및 효과를 분석하여 제시하였다. 일단 주 효과(main effect)를 나타내는 요인의 효과에서  $Y_1$ (NDMA),  $Y_2$ (DMA)는  $X_1$ (Adsorption time),  $X_2$ (Temp.)와  $X_4$ (Sonication time)가 유의하였고( $p < 0.05$ ),  $Y_3$ (DMF)는  $X_1$ (Adsorption time),  $X_2$ (Temp.)가 통계적으로 유의하였고 나머지 요인은 유의하지 않았다. Table 5에서 Factor effect의 값이 클수록 주 효과(main effect)에 큰 영향을 주는

고체상미량추출법(SPME-GC/FID)에서 실험계획법을 이용한 NDMA(N-Nitrosodimethylamine) 미량분석의 최적조건

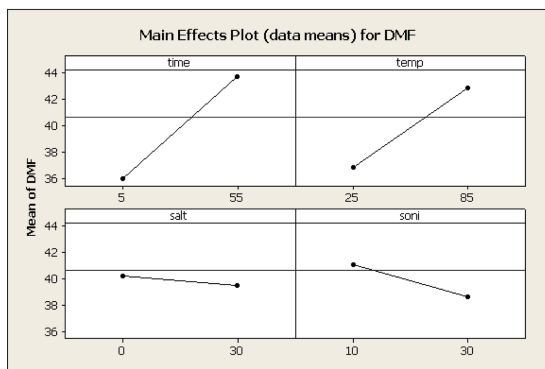
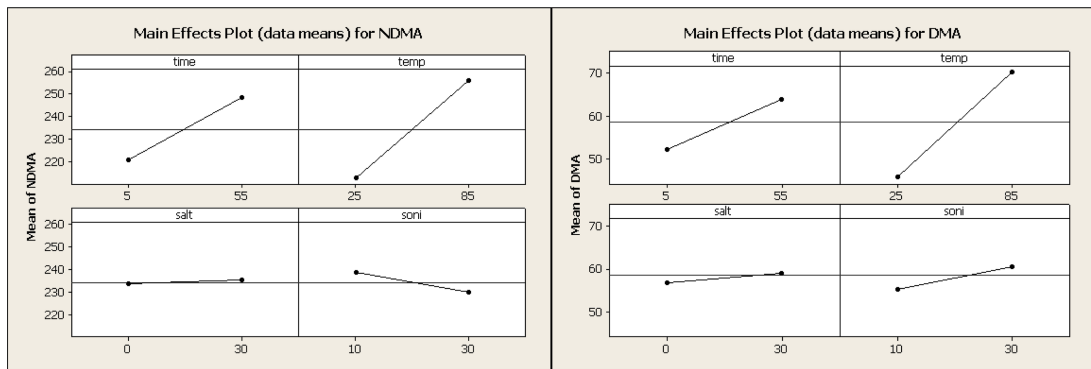
**Table 5.** Estimated Factor effects for Y<sub>1</sub>(NDMA), Y<sub>2</sub>(DMA), Y<sub>3</sub>(DMF) (coded units)

Source	Term	Factor Effect	P	Significance <sup>a)</sup>	Effect <sup>b)</sup>
Main Effect	X <sub>1</sub>	27.675	0.000	○	(+)S
	X <sub>2</sub>	43.25	0.000	○	(+)S
	X <sub>3</sub>	1.65	0.329	×	(-)A
	X <sub>4</sub>	-8.925	0.004	○	(+)S
2-Way Interactions	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	-10.875	0.002	○	(+)S
	X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	5.475	0.021	○	(+)S
	X <sub>1</sub> X <sub>4</sub>	-3.65	0.070	×	(-)A
	X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	3.4	0.084	×	(-)A
	X <sub>2</sub> X <sub>4</sub>	0.225	0.887	×	(-)A
	X <sub>3</sub> X <sub>4</sub>	-10.125	0.002	○	(+)S
3-Way Interactions	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	3.375	0.085	×	(-)A
	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> X <sub>4</sub>	8.55	0.005	○	(+)S
	X <sub>1</sub> X <sub>3</sub> X <sub>4</sub>	3.85	0.061	×	(-)A
	X <sub>2</sub> X <sub>3</sub> X <sub>4</sub>	0.075	0.962	×	(-)A
4-Way Interactions	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> X <sub>3</sub> X <sub>4</sub>	-8	0.006	○	(+)S
Source	Term	Factor Effect	P	Significance <sup>a)</sup>	Effect <sup>b)</sup>
Main Effect	X <sub>1</sub>	11.663	0.002	○	(+)S
	X <sub>2</sub>	24.462	0.000	○	(+)S
	X <sub>3</sub>	2.238	0.253	×	(-)A
	X <sub>4</sub>	5.287	0.034	○	(+)S
2-Way Interactions	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	1.587	0.397	×	(-)A
	X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	-0.488	0.786	×	(-)A
	X <sub>1</sub> X <sub>4</sub>	-1.538	0.411	×	(-)A
	X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	-1.987	0.302	×	(-)A
	X <sub>2</sub> X <sub>4</sub>	2.962	0.152	×	(-)A
	X <sub>3</sub> X <sub>4</sub>	0.987	0.588	×	(-)A
3-Way Interactions	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	-1.313	0.478	×	(-)A
	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> X <sub>4</sub>	0.737	0.683	×	(-)A
	X <sub>1</sub> X <sub>3</sub> X <sub>4</sub>	-2.088	0.281	×	(-)A
	X <sub>2</sub> X <sub>3</sub> X <sub>4</sub>	2.113	0.276	×	(-)A
4-Way Interactions	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> X <sub>3</sub> X <sub>4</sub>	-3.363	0.115	×	(-)A
Source	Term	Factor Effect	P	Significance <sup>a)</sup>	Effect <sup>b)</sup>
Main Effect	X <sub>1</sub>	7.775	0.017	○	(+)S
	X <sub>2</sub>	6	0.038	○	(+)S
	X <sub>3</sub>	-0.725	0.730	×	(-)A
	X <sub>4</sub>	-2.45	0.280	×	(-)A
2-Way Interactions	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	4.125	0.103	×	(-)A
	X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	-3.95	0.114	×	(-)A
	X <sub>1</sub> X <sub>4</sub>	-0.825	0.695	×	(-)A
	X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	-17.625	0.001	○	(+)S
	X <sub>2</sub> X <sub>4</sub>	-4	0.111	×	(-)A
	X <sub>3</sub> X <sub>4</sub>	10.375	0.006	○	(+)S
3-Way Interactions	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	5.3	0.054	×	(-)A
	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> X <sub>4</sub>	4.075	0.106	×	(-)A
	X <sub>1</sub> X <sub>3</sub> X <sub>4</sub>	-1.9	0.387	×	(-)A
	X <sub>2</sub> X <sub>3</sub> X <sub>4</sub>	-4.075	0.106	×	(-)A
4-Way Interactions	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> X <sub>3</sub> X <sub>4</sub>	9.2	0.009	○	(+)S

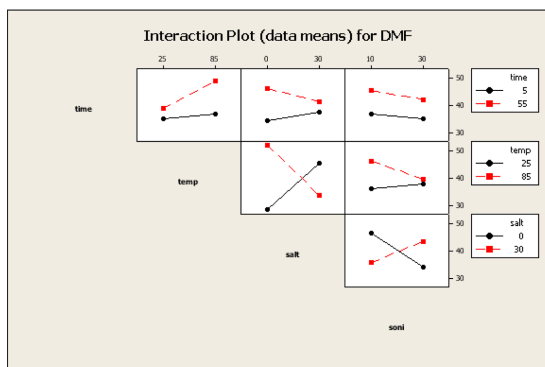
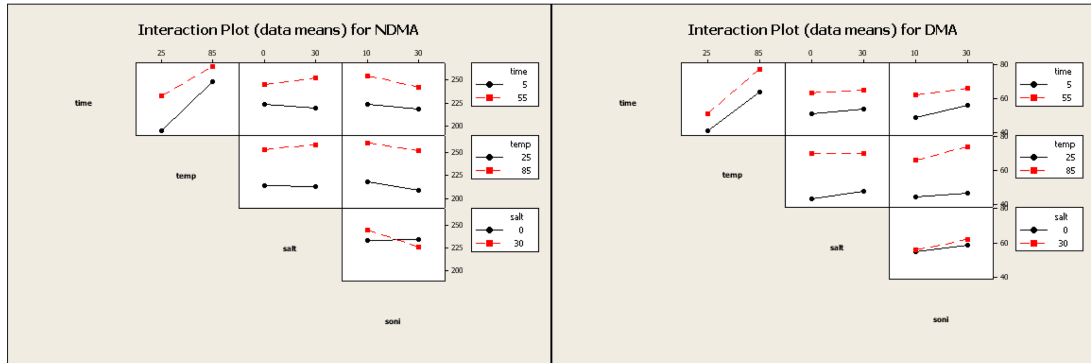
<sup>a)</sup>Indicates that the term was significant at 5% (p-value)

<sup>b)</sup>(+) : Synergistic effect in factor effect

(-) : Antagonistic effect in factor effect



(a)



(b)

Fig. 3. Main effect (a) and interaction (b) plot for  $Y_1$ (NDMA),  $Y_2$ (DMA),  $Y_3$ (DMF).

것으로 확인할 수 있었다.

2원, 3원, 4원 상호작용의 효과(2-way interaction, 3-way interaction, 4-way interaction)를 나타내는 각 요인의 기여도 및 유의성 검정을 분석하면, Table 5의 p-value값에서 볼 수 있듯이 p-value값이 0.05보다 작으면 그 요인은 통계적으로 유의하고 각 효과에 영향을 주는 것으로 확인할 수 있었다.

Table 5의 결과를 토대로 데이터의 평균 또는 다수의 요인을 가질 때의 최소제곱 평균을 Fig. 3(a)처럼 그려 주 효과(main effect)의 수준(level)변경에 따른 선형효과도의 기여도 판단을 제시하였다. 각 물질 모두에 대한 요인의 수준을 낮은 값에서 높은 값으로 변경했을 때 상승, 하강하는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 각 직선의 기울기가 클수록 반응인자( $Y_1$ (NDMA),  $Y_2$ (DMA),  $Y_3$ (DMF))에 더 큰 영향을 주는 것을 확인할 수 있었다. 실험요인의 상호작용에 의한 반응모델에 어떤 영향을 주는지를 확인하기 위해 Fig. 3(b)를 그려 기여도 판단을 제시하였다. 즉 상호작용(교호작용)은 인자의 수준에 있어서의 반응치가 다른 인자의 수준에 달려 있음을 말하며 그림에서 2개의 인자에서 각각의 수준이 평행선인 경우 인자 간에 상호작용이 없는 것으로 판단할 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구는 NDMA, DMA, DMF를 동시분석 함으로써, GC/FID를 이용하여 미량 정량할 수 있는 방법을 도출하고 여러 가지 분석조건을 위한 변수들 간에 주 효과 및 교호 작용의 해석, 기술통계량 분석, 반응표면분석에 의해 수행된 반응모델 추정, 분산분석 등을 제시하여 각 물질의 미량분석의 특성을 평가하고자 하였다.

- 1) 시료 검출의 위한 여러 가지 변수들 간의 요인 분석 결과 정규확률 및 Pareto plot을 통해 NDMA, DMA, DMF의 경우 공통적으로 Adsorption time과 Temperature의 주 효과(main. effect)가 p-value < 0.05로 유의하여 반응모델 결과에 가장 기여율이 큰 것으로 확인되었다.
- 2) NDMA, DMA, DMF에 대한 SPME법에 의한 GC/FID 조건에서 시료 검출에 있어서 반응표면분석을 적용하여 얻은 중회귀식에서 모델 예측식을 도출한 결과  $R^2$ 값이 각각 0.99, 0.98, 0.97로 높은 상관성을 나타내 Model을 잘 설명할 수 있었다.
- 3) NDMA, DMA, DMF에 대한 SPME법 시료 검출 영향은 공통적으로 추출시간(Adsorption time)과 온도(Temp.)에 의한 주 효과(main effect)가 가장 크게 나타났다.

#### 감사의 글

본 연구는 2006년도 경기대학교 학술연구비(일반연구과제) 지원에 의하여 수행되었음.

#### 참고문헌

1. 김택제, *분석과학회지(별책)*, **2000**, 1515.
2. 김승현, 유이준, *대한환경공학회지*, **2002**, 24(4), 754-746.
3. 조일형, 이내현, 장순웅, 안상우, 윤영한, 조경덕, *대한환경공학회지*, **2006**, 28(9), 917-925.
4. 조일형, 이내현, 장순웅, 안상우, 윤영한, 조경덕, **2007**, *한국불환경학회지*, 23(1), 111-121.
5. J. Pawliszyn, **1997**, Wiley-VCH, 37.
6. J. Dron, R. Garcia and E. Millan, *J. Chromatography A*, **2002**, 963, 259-264.
7. 안상우, 장순웅, *환경분석학회*, **2004**, 7(2), 83-89.