

GC/MS를 이용한 VOC 성분의 주입방식별 검량특성에 대한 연구

안지원 · 김기현[†]

세종대학교 지구환경과학과

Calibration Characteristics of VOCs by a Gas Chromatography with Mass Spectrometry (GC-MS) in Relation to Injection Approaches

Ji-Won Ahn and Ki-Hyun Kim[†]

Dept. of Earth & Environmental Sciences, Sejong University

In this study, calibration characteristics of VOCs were investigated between direct injection (DI) and solid-phase microextraction (SPME) using gas chromatography with mass spectrometry. For this, VOC standards with 54 major compounds were analyzed in a series of calibration experiments. The result of correlation analysis, if analyzed by calibration slopes between direct injection and SPME, showed that the recovery rate of SPME method was 36% of direct injection. As the sensitivity of GC/MS system was high in relation with carbon number, the relationship between slope ratio of unknown compound (X) and toluene (T) (slope (X/T)) and the corresponding carbon number (C (X/T)) may be applied to the instant derivation of calibration slopes for many unknown compounds.

Key words: volatile organic compound (VOC), mass spectrometry, solid-phase microextraction (SPME), slope ratio, carbon number

본 연구에서는 GC/MS를 이용하여 VOC 성분의 검량특성을 직접주입과 headspace-solid phase microextraction(HS-SPME) 방법의 주입방식으로 검토하고자 하였다. 이를 위하여, 음용수 분석의 주 대상 54가지 VOC 성분을 함유한 표준시료를 이용하였다. 4가지 농도대(5, 10, 20, 40 ng μL^{-1})의 VOC 작업용 표준시료를 조제하여 검량선을 확보하였다. 그 결과, 불검출 3가지 성분을 제외한 51가지 성분에서 peak similarity 95% 이상의 높은 신뢰성을 확인하였다. 직접주입방식과 HS-SPME 방식으로 확보한 개별성분들의 기울기 값을 이용한 상관분석의 결과, r 값이 0.862으로 양자간에 높은 연계성이 나타났다. HS-SPME 방식의 분석감도를 직접주입에 대비하였을 때, 약 36%의 회수율을 보였다. 임의 성분 (X)와 toluene (T)의 관계를 탄소수의 비율 (C (X/T))과 기울기의 비율 (Slope (X/T))로 도출하고, 양자의 관계를 비교분석 하였다 두 가지 분석

방식 모두 탄소 수가 증가할수록 기울기의 비율 (Slope (X/T))이 증가하면서, GC/MS 분석감도가 탄소수와 높은 상관성이 나타났다. 양자간의 이러한 관계를 이용할 경우, 표준시료가 없는 미지의 성분의 농도를 유추하는 것도 가능하다.

1. 서 론

대기 중에 존재하는 대표적인 유해물질에 속하는 휘발성유기화합물 (volatile organic compounds, VOC)은 대기환경의 오염여부를 판단하는 중요한 기준으로 활용하는 것이 가능하다. 대기권에는 약 500가지가 넘는 VOC 성분이 존재하는데, 이들은 끓는점을 기준으로 3가지 그룹으로 구분할 수 있다: (1) 휘발성이 가장 큰 그룹 (very volatile organic compounds, VVOCs): 0 이하~약 100°C의 끓는점, (2) 중간단계의 휘발성 그룹

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: khkim@sejong.ac.kr

(volatile organic compounds, VOCs): 100~260°C 범위의 끓는점, (3) 반휘발성 그룹 (semi-volatile organic compounds, SVOCs): 260~400°C 정도의 고온에서 휘발^{1,2)}. 이러한 VOC의 배출원으로는 공업시설, 자동차, 건자재물품 등의 생산과 취급을 포괄하는 인위적인 배출원의 역할이 중요하다. 이와 함께 땅속의 미생물 또는 여러가지 생물체들을 포괄하는 자연적인 배출원도 다양한 방식으로 기능하고 있다^{3,4,5)}.

전체적인 VOC의 인체유해성은 명확히 알려지지 않았지만, benzene 및 1,3-butadiene 등과 같은 몇몇 개별 성분들은 인체나 동식물에 축적될 경우, 생식기능의 손상 및 암발생 등과 같이 인체건강에 심각한 영향을 미칠 수 있다^{6,7)}. 또한 대류권에서의 VOC의 존재는 질소화합물과 함께 광화학반응을 촉진시키므로써, 오존을 생성하는 광화학반응의 요인으로 알려져 있다^{8,9)}.

대기오염물질인 VOC의 정확한 관리를 위해서는 시료의 특성에 따라 어떠한 분석기술을 적용하는가의 선정이 중요하다. 현재 VOC의 분석방법으로는 기체상 및 액상 시료 모두 gas chromatography (GC)를 이용한 분석방법을 가장 널리 사용하고 있다. 또한 VOC에 대한 검출은 flame ionization detector (FID)과 mass spectrometry (MS)을 주로 사용하는 편이다^{10,11)}. 그러나 FID에 비해 MS는 정량적인 분석뿐 아니라 정성적인 분석이 가능하므로, 여러 성분들을 혼합한 상태의 시료를 분석하는 데 유용하다¹²⁾. Demeestere et al.¹³⁾은 VOC 분석기술을 시료의 전처리 과정이나 성상에 관계없이 direct injection (DI), cryogenic trapping, solvent extraction, immobilized sorbent, membrane 과 같이 크게 5가지로 나누어 설명하고 있다. 특히, VOC가 액상으로 비교적 고농도대 시료의 형태로 존재할 경우, GC와 같은 고감도의 검출기에 소량의 액상시료를 직접 주입하는 것이 가장 이상적이다. Immobilized sorbent 방법 중에서 headspace (HS) 기술은 액상시료에서 VOC를 추출하는 방법으로 널리 사용하고 있다. 또한 고정상 물질을 이용하여 HS 공간의 시료를 채취하는 방법은 별도의 전처리 과정을 요하지 않기 때문에 간편하게 시료 채취하는 것이 가능하다. 또한 추출하려는 시료와의 친화성이 강하며, matrix 효과를 최소화할 수 있다. 이러한 분석방법으로는 HS-solid phase microextraction (SPME), HS-solvent microextraction (SME), HS-stir bar sorptive extraction (SBSE) 등의 방법이 있다.

본 연구에서는 GC/MS 시스템을 활용하여, 다양한

VOC 성분의 검량특성을 검토하고자 하였다. 이를 위하여 음용수 분석의 주 대상성분인 54가지 VOC 성분 (EPA method, 502 and 524)이 들어있는 액상표준시료를 4가지 농도대로 준비하였다. 그리고 이들 표준시료를 이용하여, 검량기법의 차이와 분석대상성분들의 감응특성을 감안하여 GC/MS 분석의 특성을 평가하고자 하였다. 특히, 직접주입방식과 HS-SPME 방식을 동일한 표준시료에 적용하므로써 두 가지 주입방식의 차이가 검량특성에 미치는 영향을 다각도로 확인하고자 하였다.

2. 연구 방법

2.1 작업용 표준시료의 조제

일반 대기 중에 존재하는 VOC의 다양성을 감안하여, 다양한 성분들을 조사대상으로 반영하고자 하였다. 따라서 benzene (B), toluene (T), xylene (X), styrene (S) 등의 주요 VOC 성분을 비롯한 54가지 성분을 포함하는 502/524 volatile organics calibration mix (Supelco) 표준시료를 선택하였다 (Table 1). 이 표준시료에 속하는 VOC들은 미국환경보호청 (Environmental Protection Agency, EPA)에서 음용수 수질평가의 주요 항목으로 제시한 성분들이다¹⁴⁾. 그러나 이들 중 상당수는 동시에 토양 또는 대기질의 평가에 중요한 항목들이기 때문에, GC/MS를 이용한 유해성분의 분석능을 평가하는데 유용하게 활용할 수 있다. 원표준시료는 methanol을 용매로 하는 2000 ng μL^{-1} 의 고농도로 구매하였다. 이를 환경시료의 분석에 적합한 4점 검량을 위해, 원표준시료를 2단계에 걸쳐 희석하는 방식으로 작업용 표준시료를 준비하였다. 1차 작업용 표준시료는 오토피펫을 이용하여, 원표준시료 250 μL 와 methanol 750 μL 을 1 mL 바이얼에 혼합하여 4배 희석하여 주었다. 그리고 이렇게 희석한 1차 표준시료를 1 mL 바이얼에 10, 20, 40, 80 μL 씩 담고, 여기에 methanol을 각각 990, 980, 960, 920 μL 씩 섞어주었다. 이러한 방식으로 각각 5, 10, 20, 40 ng μL^{-1} 수준대의 2차 작업용 표준시료를 조제하였다 (Table 2).

빛에 의한 표준시료의 변질을 방지하고자 유리경질의 갈색 바이얼을 사용하여 표준시료를 취급하였다. 그리고 바이얼에 담은 시료의 안정적인 보관을 위하여 Silicone/PTFE 재질의 septum으로 코팅되어 있는 cap을 crimp를 사용하여 바이얼에 단단하게 고정시켰다. Silicone/PTFE재질의 septum은 시료를 안정적으로 보관할 수 있는 장점이 있지만, 한번 사용하면 재사용이

Table 1. A list of 54 volatile organic compounds (VOCs) investigated in this study (EPA method 502/524, volatile organics calibration mix)

Order	Name	Formula	MW	Order	Name	Formula	MW
1	1,1-Dichloroethylene	C ₂ H ₂ Cl ₂	96	28*	1,1,1,2-Tetrachloroethane	C ₂ H ₂ Cl ₄	168
2	Methylene chloride	CH ₂ Cl ₂	84	29	m-Xylene	C ₈ H ₁₀	106
3	trans-1,2-Dichloroethylene	C ₂ H ₂ Cl ₂	96	30*	p-Xylene	C ₈ H ₁₀	106
4	1,1-Dichloroethane	C ₂ H ₄ Cl ₂	98	31	o-Xylene	C ₈ H ₁₀	106
5	2,2-Dichloropropane	C ₃ H ₆ Cl ₂	112	32	Styrene	C ₈ H ₈	104
6	cis-1,2-Dichloroethylene	C ₂ H ₂ Cl ₂	86	33	Isopropylbenzene	C ₉ H ₁₂	120
7	Chloroform	CHCl ₃	118	34	Bromoform	CHCBr ₃	250
8	Bromochloromethane	CH ₂ BrCl	128	35	1,1,2,2-Tetrachloroethane	C ₂ H ₂ Cl ₄	166
9	1,1,1-Trichloroethane	C ₂ H ₃ Cl ₃	132	36	1,2,3-Trichloropropane	C ₃ H ₅ Cl ₃	146
10	1,1-Dichloropropene	C ₃ H ₄ Cl ₂	110	37	n-Propylbenzene	C ₉ H ₁₂	120
11	Carbon tetrachloride	CCl ₄	152	38	Bromobenzene	C ₆ H ₅ Br	156
12*	1,2-Dichloroethane	C ₂ H ₄ Cl ₂	98	39	1,3,5-Trimethylbenzene	C ₉ H ₁₂	120
13	Benzene	C ₆ H ₆	78	40	2-Chlorotoluene	C ₇ H ₇ Cl	126
14	Trichloroethylene	C ₂ HCl ₃	130	41	4-Chlorotoluene	C ₇ H ₇ Cl	126
15	1,2-Dichloropropane	C ₃ H ₆ Cl ₂	112	42	tert-Butylbenzene	C ₁₀ H ₁₄	134
16	Bromodichloromethane	CHBrCl ₂	162	43	1,2,4-Trimethylbenzene	C ₉ H ₁₂	120
17	Dibromomethane	CH ₂ Br ₂	172	44	sec-Butylbenzene	C ₁₀ H ₁₄	134
18	cis-1,3-Dichloropropene	C ₃ H ₄ Cl ₂	110	45	p-Isopropyltoluene	C ₁₀ H ₁₄	134
19	Toluene	C ₇ H ₈	92	46	1,3-Dichlorobenzene	C ₆ H ₄ Cl ₂	146
20	trans-1,3-Dichloropropene	C ₃ H ₄ Cl ₂	110	47	1,4-Dichlorobenzene	C ₆ H ₄ Cl ₂	146
21	1,1,2-Trichloroethane	C ₂ H ₃ Cl ₃	132	48	n-Butylbenzene	C ₁₀ H ₁₄	134
22	1,3-Dichloropropane	C ₃ H ₆ Cl ₂	112	49	1,2-Dichlorobenzene	C ₆ H ₄ Cl ₂	146
23	Tetrachloroethylene	C ₂ Cl ₄	164	50	1,2-Dibromo-3-chloropropane	C ₃ H ₂ Br ₂ Cl	234
24	Dibromochloromethane	CHBr ₂ Cl	206	51	1,2,4-Trichlorobenzene	C ₆ H ₃ Cl ₃	180
25	1,2-Dibromoethane	C ₂ H ₄ Br ₂	186	52	Hexachlorobutadiene	C ₄ Cl ₆	258
26	Chlorobenzene	C ₆ H ₅ Cl	112	53	Naphtalene	C ₁₀ H ₈	128
27	Ethylbenzene	C ₈ H ₁₀	106	54	1,2,3-Trichlorobenzene	C ₆ H ₃ Cl ₃	180

*Three compounds not detected in this study.

Table 2. Preparation procedures of VOC working standards for the application of two different calibration approaches⁻¹

a. 1st working standard				
VOC	Mixng of PS* VOC (2000 ng μL^{-1}) with methanol		Initial Dilution	Concentration
1st WS	PS (μL)	Methanol (μL)	Ratio	(ng μL^{-1})
1	250	750	0.25	500
b. 2nd working standard				
VOC	Mixng of VOC (500 ng μL^{-1}) with methanol		Initial Dilution	Concentration
2nd WS	1st WS (μL)	Methanol (μL)	Ratio	(ng μL^{-1})
1	10.0	990	0.01	5.00
2	20.0	980	0.02	10.0
3	40.0	960	0.04	20.0
4	80.0	920	0.08	40.0

*PS: Primary standard (502/524 Volatile organics calibration mix, Supelco).

**WS: Working standard.

불가능하다(이들 septum은 multi injection으로 반복 사용하기에는 적합하지 않다). 따라서 본 연구에서는 직

접주입과 HS-SPME 방식으로 분석할 표준시료를 각각 별도로 조제하여 사용하였다.

2.2. 시료주입방법

본 연구에서는 여러 가지 VOC 성분들에 대한 검량 특성을 평가하기 위해, 두 가지 시료주입방식에 대한 비교분석을 실시하였다. 주입방법은 다음과 같이 구분할 수 있다: (1) 전처리 과정을 생략하고 액상시료를 곧바로 GC로 주입하는 직접주입방법 (DI), 그리고 (2) 증류수와 표준시료를 혼합한 후, HS 공간으로 VOC 성분을 용출하여 분석하는 HS-SPME 방법이 있다. 그리고 주입방식별 검량 분석의 결과에 근거하여, 개별 VOC 성분들의 회수율을 다양한 관점에서 평가하였다.

직접 주입방식의 검량은 우선 액상시린지로 4가지 작업용 표준시료 (5, 10, 20, 40 ng μL^{-1})를 1 μL 씩 GC의 주입구에 직접 주입하였다. 동일한 실험조건을 유지하기 위해서, 작업용 표준시료를 함유한 시린지를 GC 주입구로 주입한 후, 바늘을 주입구에 약 5초 정도 머무르게 하였다. 이때, 모든 주입부피를 1 μL 로 유지하므로써, GC로 주입하는 모든 VOC의 절대량을 각각 5, 10, 20, 40 ng로 맞추었다 (Table 3).

HS-SPME 방법은 DI 방법과는 다르게 전처리 과정을 필요로 한다. 여기서 전처리과정은 분석대상성분의 효율적인 분석을 위하여, 시료를 농축시키거나 추출하는 방법을 일컫는다. 용존성 VOC 성분들을 HS 공간으로 용출시키기 위하여, 우선 22 mL 바이얼에 3차 증류수 10 mL를 채웠다. 그리고 Silicone/PTFE 재질의 격막이 있는 cap으로 22 mL 바이얼을 막아 주었다. 액상시린지로 4가지 농도대의 작업용 VOC 표준시료를 각각 1 μL

Table 3. Injection volume and the corresponding mass of VOC standards for the two types calibration experiments

a. Direct injection into GC injector			
Order	Concentration (ng μL^{-1})	Injection volume (μL)	Absolute mass (ng)
1	5	1	5
2	10	1	10
3	20	1	20
4	40	1	40
b. HS-SPME method			
Order	Concentration (ng μL^{-1})	Injection volume in 10 mL water (μL)	Absolute mass in 10 mL water (ng)
1	5	1	5
2	10	1	10
3	20	1	20
4	40	1	40

취하였다. 그리고 22 mL 바이얼에 시린지의 바늘을 주입하고, 작업용 VOC 표준시료를 3차 증류수에 주입하였다. 이때 시린지의 바늘 끝은 3차 증류수에 잠근 상태에서 표준시료를 주입시켜 주므로써, 잠재적인 시료의 손실을 최소화하였다. 따라서 Table 3에 제시한 대로 시료를 주입한 바이얼 내부의 3차 증류수에는 VOC의 절대량이 각각 5, 10, 20, 40 ng에 해당한다. 3차 증류수에 존재하는 VOC를 HS 공간으로 용출을 촉진하기 위하여, 시료를 담은 바이얼의 온도를 50°C로 5분간 유지시켰다. 이들 시료에 대한 SPME 방식의 검량선을 도출하기 위하여, 바이얼 내부로 SPME fiber를 주입하였다. 그리고 바이얼의 온도를 50°C 유지시키고 1200 rpm으로 교반하면서, SPME 파이버를 30분 동안 HS 공간에 노출시켰다. 이와 같은 용출조건 (온도, 교반속도, 교반시간)은 본 연구진의 선행연구를 통해 HS-SPME 방식에 적합한 기준을 그대로 적용하였다¹⁵⁾. HS 공간에서 흡착한 SPME 파이버를 GC의 주입구에 주입하여, VOC 성분들에 대한 탈착을 250°C 온도로 5분간 유도하였다.

2.3. 분석조건

본 연구에서는 54가지 VOC 성분의 액상 표준시료들을 두 가지 주입방식을 적용하여 검량자료를 도출하고, 이를 토대로 각 VOC 성분의 검량특성을 평가하고자 하였다. HS-SPME 방법을 적용하기 위한 SPME fiber는 carboxen/polydimethylsiloxane (CAR/PDMS),

Table 4. Experimental conditions of the GC/MS system for the analysis of VOC

GC (Shimadzu GC-2010, Japan)			
Injector	type:	split/splitless injector	
	inj. temp.:	250	°C
	column flow:	1.2	mL min ⁻¹
	split ratio:	10:1	
	initial temp:	35	°C
	hold time:	4	min
	1st rate:	4	°C min ⁻¹
Oven	final temp:	200	°C
	hold time:	10	min
	total time:	55.25	min
	carrier gas:	He	99.999%
MS (Shimadzu GCMS-QP2010, Japan)			
Ionization mode:		EI (70 eV)	
Ion source temp.:		200	°C
Interface temp.:		200	°C
TIC scan range:		35~250	m z ⁻¹
Threshold:		100	

75 μm , Supelco)을 사용하였다. 실험에 사용할 SPME fiber는 검량분석을 실시하기 전에 GC 주입구 온도 300°C에서 30분 동안 탈착 세정과정을 거쳤다.

54가지 VOC성분의 분석은 GC(Model: GC-2010, Shimadzu, Japan)에 MS(Model: GCMS-QP2010, Shimadzu, Japan)를 연결한 시스템을 이용하였다. VOC 성분을 분리하기 위하여, Vocol 칼럼 (Length: 60 m, ID: 0.32 mm, Film thickness: 1.8 μm , Supelco)을

이용하였다. 시료 분석을 위한 GC의 운전조건은 Table 4에 제시하였다.

3. 결과 및 토론

3.1 주입방법에 따른 VOC 표준시료(54가지 성분)의 검량결과

본 연구에서 분석대상 54가지 VOC성분을 함유하는 표준시료를 이용하여, 검량선을 작성하였다. 이를 위해,

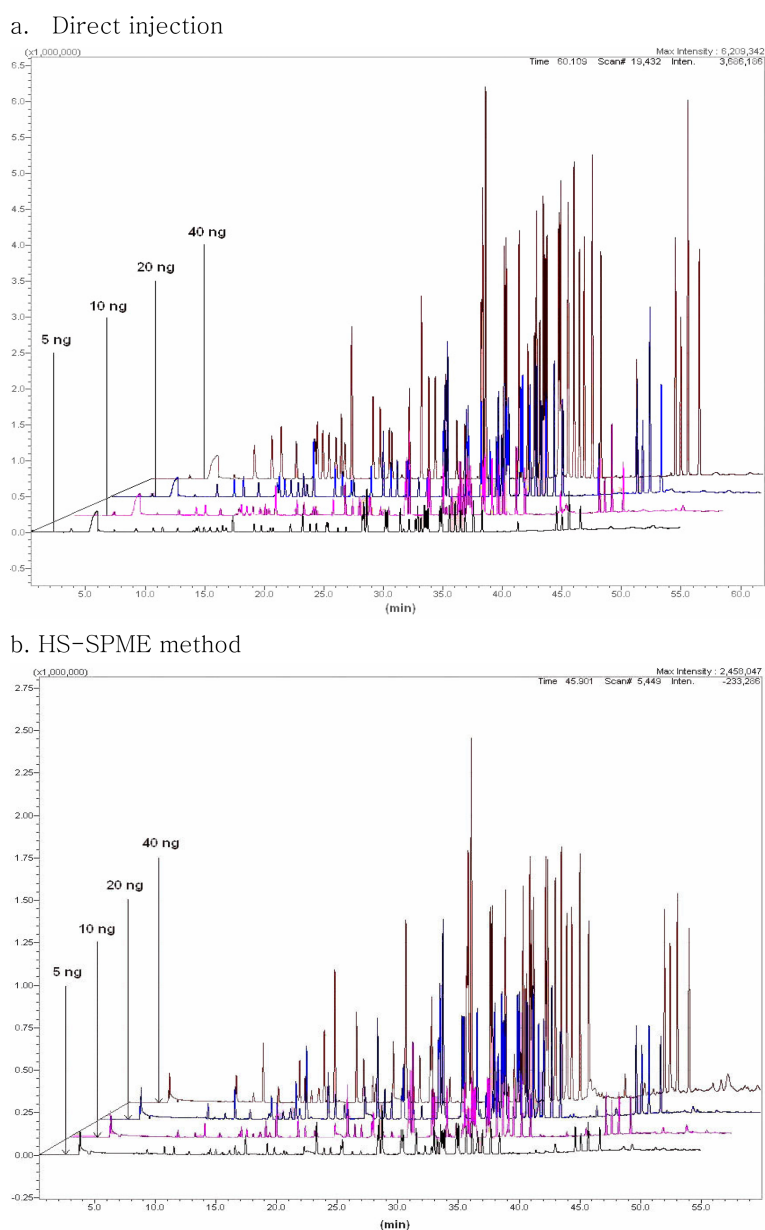


Fig. 1. Chromatograms of liquid-phase standard of 54 VOCs: comparison between the direct injection and HS-SPME approaches.

4가지 농도대의 작업용 표준시료 (5, 10, 20, 40 ng μL^{-1})를 gravimetric 희석 방식으로 조제하였다. Fig. 1에 제시한 바와 같이 두 가지 주입방법 모두에서 51개의 peak를 검출하였다. National Institute of Standards and Technology (NIST)와 Wiley의 library를 기초로 각 peak 성분을 확인하였다. 그 결과, 표준시료가 함유하는 54개 성분 중, 1,2-dichloroethane, 1,1,1,2-tetrachloroethane 성분은 검출할 수 없었다. p-Xylene은 m-xylene 성분의 피크와 겹쳐서 나타났다 (이때 모든 peak의 similarity는 95% 이상으로 신뢰성이 높은 것으로 나타났다. 또한 m-xylene이 p-xylene보다

similarity가 높게 나타났다). 이때, 불검출 2가지 성분의 경우, 다른 성분의 peak를 간섭하지 않고 나타나지 않은 것처럼 보인다. 그러나 검출한 51개 peak의 similarity가 95% 이상으로 높은 점을 감안하면, 불검출 성분들이 어떠한 peak와 겹친 것인지에 대해서는 확인하는 데 어려움이 따른다. 이러한 결과는 본 연구진의 분석시스템 하에서 최적의 분석조건하에 나타난 결과란 점을 감안할 때, 54가지 모든 성분의 분리를 위해서는 추가적인 연구가 필요하다.

정성적으로 무리없이 분리가 이루어진 51개 peak의 검량결과는 두 가지 주입방법 모두에서 높은 직선성 (r

Table 5. Injection volume and the corresponding mass of VOC standards for the two types calibration experiments

Order	Name	a. Direct injection				b. HS-SPME method			
		Slope	r	RSE (%)	MDL (ng)	Slope	r	RSE (%)	MDL (ng)
1	1,1-Dichloroethylene	98643	0.9850	3.75	0.40 ^{a]}	22595	0.9915	2.40	15.2
2	Methylene chloride	119388	0.9800	1.67	0.09	*	*	*	*
3	trans-1,2-Dichloroethylene	137005	0.9783	1.31	0.26	44783	0.9987	1.15	7.68
4	1,1-Dichloroethane	105231	0.9826	2.64	0.38	14482	0.9772	0.81	23.8
5	2,2-Dichloropropane	76970	0.9744	2.17	0.13	8409	0.9135	0.71	40.9
6	cis-1,2-Dichloroethylene	104683	0.9790	1.59	0.20	34524	0.9970	0.95	10.0
7	Chloroform	125753	0.9816	0.40	0.31	23671	0.9860	0.36	0.64
8	Bromochloromethane	103298	0.9630	6.75	0.38	9442	0.9948	0.49	36.4
9	1,1,1-Trichloroethane	115916	0.9818	2.07	0.16	17592	0.8721	0.79	19.6
10	1,1-Dichloropropene	150469	0.9744	1.41	0.17	63435	0.9984	1.21	0.21
11	Carbon tetrachloride	97155	0.9742	1.22	0.41	17798	0.9697	0.90	19.3
12	1,2-Dichloroethane	ND ^{b]}	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
13	Benzene	372099	0.9740	3.51	0.15	126383	0.9972	1.51	0.19
14	Trichloroethylene	180219	0.9761	2.89	0.13	75036	0.9983	2.05	4.58
15	1,2-Dichloropropane	159566	0.9818	1.77	0.08	39323	0.9941	0.83	8.75
16	Bromodichloromethane	98572	0.9897	6.41	0.40	22456	0.9977	0.26	15.3
17	Dibromomethane	89562	0.9906	9.16	0.12	14524	0.9994	0.23	23.7
18	cis-1,3-Dichloropropene	173021	0.9832	2.21	0.06	47909	0.9983	0.58	7.18
19	Toluene	384687	0.9795	3.25	0.10	173839	0.9924	5.33	1.98
20	trans-1,3-Dichloropropene	180830	0.9864	1.40	0.12	41349	0.9992	0.53	8.32
21	1,1,2-Trichloroethane	200720	0.9878	1.84	0.13	38314	0.9957	0.55	8.98
22	1,3-Dichloropropane	85888	0.9819	2.76	0.15	46308	0.9993	0.86	7.43
23	Tetrachloroethylene	60328	0.8938	1.30	0.21	89111	0.9980	1.77	0.61
24	Dibromochloromethane	112445	0.9817	7.29	0.11	20428	0.9975	0.85	16.8
25	1,2-Dibromoethane	101985	0.9804	8.82	0.09	19350	0.9987	0.79	17.8
26	Chlorobenzene	114275	0.9774	3.56	0.13	124752	0.9988	2.91	2.76
27	Ethylbenzene	327795	0.9916	2.77	0.12	230317	0.9983	1.60	0.13
28	1,1,1,2-Tetrachloroethane	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
29	m-Xylene	840023	0.9757	6.54	0.11	364545	0.9989	1.92	0.09
30	p-Xylene	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

*Results are excluded because of eccentricity.

a) DLvaluewhichusedtoluenepeakaregivenforunderlined.

b) ND = not detected.

Table 5. Continued

Order	Name	a. Direct injection				b. HS-SPME method			
		Slope	r	RSE (%)	MDL (ng)	Slope	r	RSE (%)	MDL (ng)
31	o-Xylene	364964	0.9813	4.32	0.11	169456	0.9990	1.20	0.15
32	Styrene	310801	0.9854	1.03	0.11	168866	0.9995	1.05	0.23
33	Isopropylbenzene	514803	0.9814	7.29	0.10	191197	0.9993	1.50	0.13
34	Bromoform	91925	0.9837	7.02	0.09	14163	0.9978	2.15	24.3
35	1,1,2,2-Tetrachloroethane	263647	0.9942	2.08	0.15	39725	0.9898	1.29	8.66
36	1,2,3-Trichloropropane	237992	0.9930	1.12	0.12	40046	0.9966	0.56	8.59
37	n-Propylbenzene	473256	0.9876	0.45	0.10	191571	0.9988	1.37	0.14
38	Bromobenzene	296751	0.9923	2.31	0.11	108912	0.9996	1.60	0.14
39	1,3,5-Trimethylbenzene	440474	0.9894	0.95	0.11	207969	0.9994	0.89	0.15
40	2-Chlorotoluene	272410	0.9852	3.41	0.10	167819	0.9996	2.34	0.17
41	4-Chlorotoluene	363124	0.9923	0.73	0.11	171443	0.9994	1.41	0.19
42	tert-Butylbenzene	414009	0.9879	1.89	0.10	213061	0.9997	1.39	0.26
43	1,2,4-Trimethylbenzene	426524	0.9851	1.27	0.11	203363	0.9991	2.26	0.13
44	sec-Butylbenzene	559816	0.9902	1.79	0.09	190895	0.9994	1.99	0.14
45	p-Isopropyltoluene	615956	0.9912	1.25	0.04	207693	0.9995	1.56	0.17
46	1,3-Dichlorobenzene	431589	0.9910	1.20	0.10	142393	0.9999	1.46	2.42
47	1,4-Dichlorobenzene	441353	0.9911	0.79	0.11	150407	0.9995	1.91	0.18
48	n-Butylbenzene	605130	0.9919	1.42	0.11	197134	0.9989	2.74	0.21
49	1,2-Dichlorobenzene	433475	0.9913	1.27	0.10	135053	0.9984	2.00	0.22
50	1,2-Dibromo-3-chloropropane	217563	0.9932	4.01	0.18	15390	0.9995	2.25	22.4
51	1,2,4-Trichlorobenzene	457152	0.9926	1.66	0.09	138511	0.9994	3.13	2.48
52	Hexachlorobutadiene	323909	0.9935	1.20	0.12	115930	0.9993	2.45	2.97
53	Naphtalene	751025	0.9912	1.49	0.13	150269	0.9964	6.09	2.29
54	1,2,3-Trichlorobenzene	467779	0.9926	2.14	0.11	132429	0.9992	3.68	2.60

*Results are excluded because of eccentricity.

a) DLvaluewhichusedtoluenepeakaregivenforunderlined.

b) ND = not detected.

값이 대부분 0.99 이상)을 보였다 (Table 5). 직접주입 방법과 HS-SPME 방법으로 구한 개별 성분들의 기울기 값을 이용하여 양방식간의 회귀분석을 실시하였다 (Fig. 2). 그 결과 Fig. 2에 제시한 것과 같이 기울기 값이 0.36으로 나타난 점을 감안하면, HS-SPME 방법의 (51가지 VOC 성분들에 대한) 평균회수율이 직접주입에 대입하여 약 36% 수준에 해당한다. 또한 상관계수 (r) 값이 0.862 ($P=9.39E-16$)으로 양자간에 높은 연계성을 확인할 수 있었다. 이는 상대적으로 감도가 낮은 HS-SPME 방법도 직접주입의 검량결과와 유사한 경향성을 유지한다는 것을 시사한다.

본 연구에서는 두 가지 분석기법의 재현성을 평가하기 위해, 조사대상 성분의 기울기를 이용하여 상대표준오차 (relative standard error, RSE)를 구하였다. 직접주입과 HS-SPME 방법 모두에서 $20 \text{ ng } \mu\text{L}^{-1}$ 농도대의

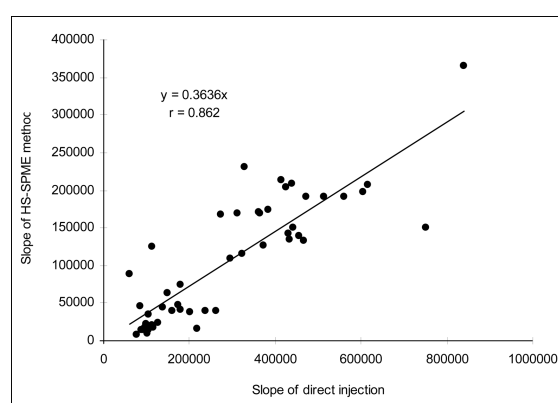


Fig. 2. The results of linear regression analysis using calibration slope values (response factors) of 54 VOCs: comparison between direct injection and HS-SPME.

표준시료를 GC의 주입구에 20 ng만큼 3회씩 반복 주입하는 방식으로 구하였다. 표준시료를 직접주입한 결과 chloroform 성분이 0.4%로 가장 안정적이고, dibromomethane 성분이 9.16%로 가장 불안정한 값을 보였다. HS-SPME 방법에서는 dibromomethane이 최저 0.23%에서 naphthalene이 최고 6.09%로 나타났다. 두 가지 주입방법의 RSE를 평균 값을 구하여 비교한 결과, HS-SPME 방법 ($1.61 \pm 1.15\%$)이 직접주입 ($2.79 \pm 2.24\%$)에 비해 재현성이 다소 높게 나타났다.

방법검출한계 (method detection limit, MDL)는 직접주입의 경우 $0.2 \text{ ng } \mu\text{L}^{-1}$ 농도대의 작업용 표준시료를 $1 \mu\text{L}$ 만큼 GC 주입구에 주입하는 방식으로 7회 반복 분석하였다. 그 결과, 직접주입의 MDL은 $0.04 \sim 0.41 \text{ ng}$ 으로 나타났다. HS-SPME 방법은 직접주입에 비해 분석감도가 떨어진다는 점을 고려하여, 직접주입에 비해 농도가 2배 높은 $0.4 \text{ ng } \mu\text{L}^{-1}$ 농도대의 작업용 표준시료를 $1 \mu\text{L}$ 취하였다. 이를 10 mL 증류수를 담은 22 mL 바이얼에 혼합하였다. 그리고 시료의 전처리과정은 검량과정과 동일한 방법으로 분석하였다. 이때 용존 VOC 성분의 절대량은 0.4 ng 에 해당한다. HS-SPME 방법의 MDL 값은 $0.09 \sim 40.9 \text{ ng}$ 으로, 직접주입에 비해 작게는 2배, 크게는 100배의 큰 값을 보였다. 이는 HS-SPME 방법에 비해 직접주입방법이 기기분석의 감도가 높아, 2~100배의 낮은 농도까지 분석할 수 있다는 것을 시사한다.

시료의 직접주입과 전처리과정에 따른 회수율에 대해 보다 다각적인 관점에서 비교하기 위해, 선행연구의 결과에 대비하여 비교하였다. 백성욱과 문영훈¹⁶⁾의 선행연구에서는 VOC 혼합표준용액 (VOC mix 1, 2, 7, 8 Supelco, USA)을 이용하여, GC 컬럼에 직접주입한 결과와 Carbotrap 흡착관을 열탈착분석 방법으로 회수율을 비교하였다. 그 결과, 총 20가지 성분이 안정적으로 검출하였으며, Carbotrap 흡착관은 직접주입에 비해 대부분의 VOC가 95~105%의 회수율을 보였다. 그러나 Carbotrap 흡착관은 비교적 휘발성이 높은 chloroform은 36.3%, 휘발성이 낮은 naphthalene은 회수율이 80% 이하로 낮게 나타났다. 이에 따르면, SPME 분석 방법에 비해 흡착관 주입방법에서 보다 높은 회수율을 기대할 수 있다. VOC 혼합표준용액을 이용하여 relative standard deviation (RSD)를 산출한 결과, 8.9~22.9%로 본 연구의 결과에 비해 상대적으로 불안정하게 나타나는 것을 확인하였다. 이 외에 Carbopack B, Tenax-TA를 충전한 흡착관의 회수율은 Carbotrap과 유

사한 수준을 보였다. 그러나 이보다 약한 흡착제인 Carbotrap-C에서는 50~80%, Carboxen 1000은 20~50%의 회수율을 보였다. 선행연구의 결과에 의하면, 시료의 주입방법 및 흡착제등의 선택에 따른 시료의 회수율 차이가 크게 나타났다. 따라서 이러한 결과를 참고로 대기 중의 시료를 분석할 때, 대상성분에 적합한 분석방법을 찾는 것이 중요하다.

3.2 BTEXS의 검량결과

본 연구의 분석대상 VOC 성분 중, benzene (B), toluene (T), ethylbenzene (E), m-xylene (m-X) 등의 성분은 토양이나 지하수의 오염 및 인체의 중추신경계에 영향을 미치는 주요 지표성분으로 알려져 있다¹⁷⁾. 그리고 styrene (S)은 VOC 성분 중 유일하게 2005년부터 환경부에서 선정한 지정악취물질에 해당한다¹⁸⁾. 따라서 이들 성분은 상대적으로 많은 연구결과들이 알려져 있는 실정이다^{10,17)}.

VOC의 주요 성분인 BTEXS에 대한 검량특성을 비교하기 위해, 이들 성분의 검량결과를 선별적으로 분리하였다. Fig. 3에 제시한 결과에 의하면, 직접주입은 m-X 성분이 840,023으로 기울기가 가장 크고, S 성분

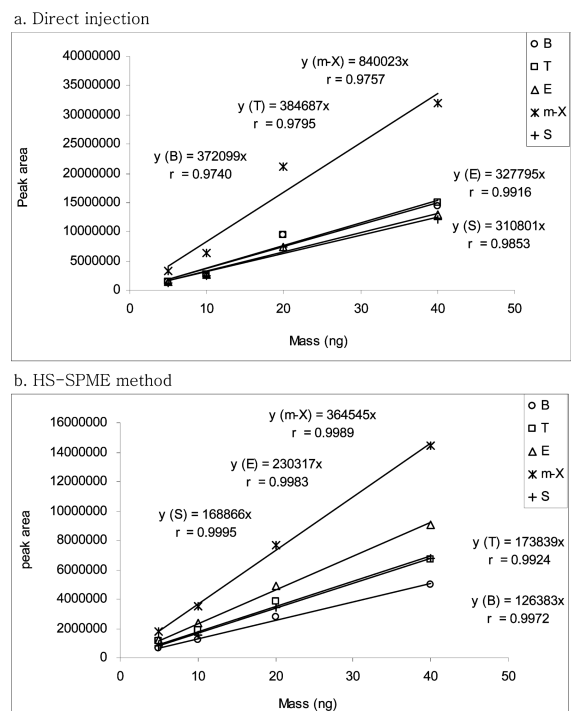


Fig. 3. Comparison of BTEXS calibration patterns between two different experimental methods.

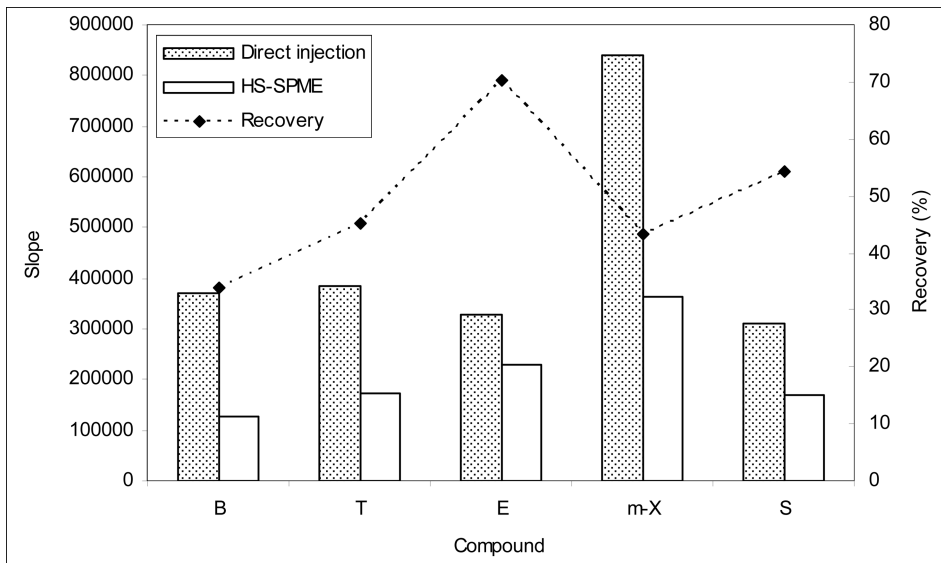


Fig. 4. Comparison of the calibration slope values of BTEXS between the two different experimental methods and recovery rate of HS-SPME method relative to the direct injection method.

이 310,801으로 가장 낮은 값을 보였다. 그리고 HS-SPME 방법은 m-X 성분이 364,545로 가장 컸으며, B 성분이 126,383으로 가장 낮게 나타났다. 두 가지 주입 방법에 따른 회수율을 비교하기 위하여, BTEXS 성분을 중심으로 각 검량기울기 값을 비교하였다 (Fig. 4). E 성분에서는 직접주입에 비하여, HS-SPME 방법의 회수율이 70%로 가장 차이가 적게 나타났다. 그러나 나머지 4성분의 경우, 직접주입방법에 비해 HS-SPME 주입방법의 회수율은 33~54%로 낮게 나타났다.

이러한 경향은 본 연구자의 선행연구¹⁹⁾를 통해서도 이미 확인한 바 있다. 선행연구에서 GC/FID 시스템을 이용하여 액상 및 기체상 VOC 표준시료를 직접주입과 HS-SPME 방법으로 주입을 시도하였다. 그 결과 액상 시료의 경우는 HS-SPME주입 방법이 직접주입방법에 비해 50%대의 회수율을 보였다. 그리고 기체상 표준시료의 경우, 액상표준시료의 직접주입과 비교하였을 때, 기체상 시료의 직접주입이 30%, 기체상 표준시료의 HS-SPME 방법이 10%대로 회수율이 감소하는 경향을 확인하였다. 이러한 결과는 표준시료의 성상이나 주입 방법에 따라 VOC 성분의 분석감도가 크게 영향을 받는다는 것을 시사한다.

3.3 탄소 수와 검량경향의 관계

VOC의 분석방법으로는 GC/FID과 GC/MS 방식을 널리 이용하고 있다. GC/FID의 경우, 시료가 칼럼 끝

부분을 통과하여 FID내의 jet로부터 분사되고, jet 분사 구 위에 위치한 불꽃에 의해 탄소화합물이 이온화되는 과정을 거친다. 이렇게 생성된 이온의 수는 불꽃 속에서 환원탄소의 원자 수에 비례한다. FID는 단위시간 당 검출기로 들어가는 탄소원자의 수에 감응하며, 농도-감응성 (concentration-sensitive)보다는 질량-감응성 (mass-sensitive)을 보이는 장치라 말할 수 있다²⁰⁾. GC/MS는 칼럼을 통과한 시료들이 interface를 통해 진공이 걸린 mass spectrometer로 들어가게 된다. 여기서 시료를 포함한 성분들은 ion source에서 이온화가 되어 질량에 의한 분리과정을 거친 후, 검출기에 의해 이온들이 검출되는 특성을 보인다²⁰⁾.

본 연구에서는 GC/MS를 이용하여 VOC 성분을 분석할 때, 탄소 수가 성분들 간의 검량감도에 미치는 영향을 검토하고자 하였다. 실내오염물질에서 주요지표로 사용하는 total volatile organic compound(TVOC)의 농도를 산출할 때, toluene은 response factor를 산출하는 기준으로 주로 이용하고 있다^{21,22)}. 따라서 본 연구에서는 51가지 성분들을 탄소수로 구분하고 평가하기 위한 임의의 기준으로 toluene(T, C₇H₈) 성분을 이용하였다. 임의 성분 X와 T의 관계를 단순히 C(X/T)의 비율과 같은 형태로 제시할 수 있다. 그리고 두 가지 성분의 관계를 감도의 기준으로 비교할 수 있게 기울기 값의 비율로도 각각의 T 성분의 기울기 값으로 나눈 값 (Slope (X/T))도 함께 제시하였다. 예를 들어,

Table 6. Calibration slope (X/T) ratios compared as a function of carbon number: comparison between the two methods

Order	Name	Formular	Number of C	C (X/T) ^{a]}	Slope(X/T) ^{b]}	
					Direct injection	HS-SPME method
1	Methylene chloride	CH ₂ Cl ₂	1	0.14	0.31	*
2	Chloroform	CHCl ₃	1	0.14	0.33	0.14
3	Bromochloromethane	CH ₂ BrCl	1	0.14	0.27	0.05
4	Carbon tetrachloride	CCl ₄	1	0.14	0.25	0.10
5	Bromodichloromethane	CHBrCl ₂	1	0.14	0.26	0.13
6	Dibromomethane	CH ₂ Br ₂	1	0.14	0.23	0.08
7	Dibromochloromethane	CHBr ₂ Cl	1	0.14	0.29	0.12
8	Bromoform	CHCBr ₃	1	0.14	0.24	0.08
9	1,1-Dichloroethylene	C ₂ H ₂ Cl ₂	2	0.29	0.26	0.13
10	trans-1,2-Dichloroethylene	C ₂ H ₂ Cl ₂	2	0.29	0.36	0.26
11	1,1-Dichloroethane	C ₂ H ₄ Cl ₂	2	0.29	0.27	0.08
12	cis-1,2-Dichloroethylene	C ₂ H ₂ Cl ₂	2	0.29	0.27	0.20
13	1,1,1-Trichloroethane	C ₂ H ₃ Cl ₃	2	0.29	0.30	0.10
14	1,2-Dichloroethane	C ₂ H ₄ Cl ₂	2	0.29	*	*
15	Trichloroethylene	C ₂ HCl ₃	2	0.29	0.47	0.43
16	1,1,2-Trichloroethane	C ₂ H ₃ Cl ₃	2	0.29	0.52	0.22
17	Tetrachloroethylene	C ₂ Cl ₄	2	0.29	0.16	0.51
18	1,2-Dibromoethane	C ₂ H ₄ Br ₂	2	0.29	0.27	0.11
19	1,1,1,2-Tetrachloroethane	C ₂ H ₂ Cl ₄	2	0.29	*	*
20	1,1,2,2-Tetrachloroethane	C ₂ H ₂ Cl ₄	2	0.29	0.69	0.23
21	2,2-Dichloropropane	C ₃ H ₆ Cl ₂	3	0.43	0.20	0.05
22	1,1-Dichloropropene	C ₃ H ₄ Cl ₂	3	0.43	0.39	0.36
23	1,2-Dichloropropane	C ₃ H ₆ Cl ₂	3	0.43	0.41	0.23
24	cis-1,3-Dichloropropene	C ₃ H ₄ Cl ₂	3	0.43	0.45	0.28
25	trans-1,3-Dichloropropene	C ₃ H ₄ Cl ₂	3	0.43	0.47	0.24
26	1,3-Dichloropropane	C ₃ H ₆ Cl ₂	3	0.43	0.22	0.27
27	1,2,3-Trichloropropane	C ₃ H ₅ Cl ₃	3	0.43	0.62	0.23
28	1,2-Dibromo-3-chloropropane	C ₃ H ₅ Br ₂ Cl	3	0.43	0.57	0.09
29	Hexachlorobutadiene	C ₄ Cl ₆	4	0.57	0.84	0.67
30	Benzene	C ₆ H ₆	6	0.86	0.97	0.73
31	Chlorobenzene	C ₆ H ₅ Cl	6	0.86	0.30	0.72
32	Bromobenzene	C ₆ H ₅ Br	6	0.86	0.77	0.63
33	1,3-Dichlorobenzene	C ₆ H ₄ Cl ₂	6	0.86	1.12	0.82
34	1,4-Dichlorobenzene	C ₆ H ₄ Cl ₂	6	0.86	1.15	0.87
35	1,2-Dichlorobenzene	C ₆ H ₄ Cl ₂	6	0.86	1.13	0.78
36	1,2,4-Trichlorobenzene	C ₆ H ₃ Cl ₃	6	0.86	1.19	0.80
37	1,2,3-Trichlorobenzene	C ₆ H ₃ Cl ₃	6	0.86	1.22	0.76
38	Toluene	C ₇ H ₈	7	1.00	1.00	1.00
39	2-Chlorotoluene	C ₇ H ₇ Cl	7	1.00	0.71	0.97
40	4-Chlorotoluene	C ₇ H ₇ Cl	7	1.00	0.94	0.99
41	Ethylbenzene	C ₈ H ₁₀	8	1.14	0.85	1.32
42	m-Xylene	C ₈ H ₁₀	8	1.14	2.18	2.10
43	p-Xylene	C ₈ H ₁₀	8	1.14	*	*
44	o-Xylene	C ₈ H ₁₀	8	1.14	0.95	0.97
45	Styrene	C ₈ H ₈	8	1.14	0.81	0.97
46	Isopropylbenzene	C ₉ H ₁₂	9	1.29	1.34	1.10
47	n-Propylbenzene	C ₉ H ₁₂	9	1.29	1.23	1.10
48	1,3,5-Trimethylbenzene	C ₉ H ₁₂	9	1.29	1.15	1.20
49	1,2,4-Trimethylbenzene	C ₉ H ₁₂	9	1.29	1.11	1.17
50	tert-Butylbenzene	C ₁₀ H ₁₄	10	1.43	1.08	1.23
51	sec-Butylbenzene	C ₁₀ H ₁₄	10	1.43	1.46	1.10
52	p-Isopropyltoluene	C ₁₀ H ₁₄	10	1.43	1.60	1.19
53	n-Butylbenzene	C ₁₀ H ₁₄	10	1.43	1.57	1.13
54	Naphtalene	C ₁₀ H ₈	10	1.43	1.95	0.86

*Results are excluded because of eccentricity.

a) Slope (X/T) means that slope of all compounds divided by slope of toluene.

b) C (X/T) means that carbon number of all compounds divided by carbon number of toluene.

benzene (B, C_6H_6) 성분의 경우, 탄소수가 6개에 해당하므로, 탄소수의 비율은 $C (B/T) = 0.86$ 으로 나타났다. 그리고 B 성분의 기율기 비율 Slope (B/T)은 직접주입에서 0.97과 HS-SPME의 경우 0.73에 해당한다. 탄소 수 비율과 기율기 비율간의 관계를 Table 6에 제시하였다. 그 결과, 비교적 탄소수가 적은 저분자 성분에서 Slope (X/T) 값이 1 이하로 나타났다. 반면, 탄소수가 6~7 이상의 고분자 성분에서 Slope (X/T) 값이 1 이상으로 나타나는 경향을 보였다. 이러한 경향은 Fig. 5에서 보다 명확하게 확인할 수 있다. 직접주입과 HS-SPME 방법 모두에서 탄소수의 비가 증가할수록 기율기 비율 (Slope (X/T))도 증가하는 양의 관계를 보여주었다. 이는 MS를 이용한 유기화합물의 분석에 있어서, 그 분석특성이 탄소 원자의 수에 감응하는 FID와 비슷한 경향을 보이는 것을 확인할 수 있다. 본 연

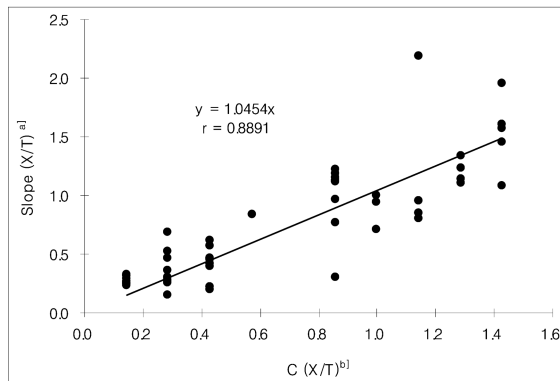
구의 결과, r 값이 직접주입과 HS-SPME 방식에서 각각 0.856 ($P=1.27E-15$)와 0.943 ($P=4.1E-19$)으로 나타났다. 이는 HS-SPME 방식에서 직선성이 높게 나타나면서, (직접주입에 비해 HS-SPME 방식에서) 탄소의 비율과 기율기의 비율간의 연계성이 보다 높은 것을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 GC/MS 시스템을 이용하여 음용수 분석의 주 대상성분인 54가지 VOC 성분의 검량특성을 검토하고자 하였다. 5, 10, 20, 40 $ng \mu L^{-1}$ 의 4가지 농도대의 VOC 작업용 표준시료를 이용하여, 직접주입과 HS-SPME 방법의 주입방식으로 분석을 진행하였다. 그 결과, 검출이 되지 않은 1,2-dichloroethane과 1,1,1,2-tetrachloroethane 성분 및 피크의 분리가 잘 이뤄지지 않은 p-xylene 등, 3가지 성분을 제외한 나머지 51가지 성분의 peak의 similarity 값이 95% 이상의 높은 신뢰성을 보였다. 직접주입과 HS-SPME 방법 모두에서 검량선의 r 값이 대체적으로 0.99 대의 높은 직선성을 보였다. 그리고 두 가지 주입방법의 검량결과 값이 유사한 크기로 증가하는 것을 확인하였다. BTEXS 성분을 중심으로 직접주입과 HS-SPME 방법간의 검량기율기 값을 비교하여, 양자간의 상대적인 회수율을 확인하였다. 그 결과, HS-SPME 방법의 회수율은 직접주입에 비해 33~70% 대로 낮게 나타났다. 이는 검량점에 해당하는 VOC의 절대량을 GC의 주입구에 직접주입하는 방법에 비해, HS-SPME 방법은 HS 공간에 있는 VOC의 절대량과 SPME 파이버간의 농도평형을 유도하는데 따른 상대적인 손실을 반영한 결과라 볼 수 있다 (따라서 시료의 주입 및 전처리 방법의 조합에 따라 분석감도에 상당한 차이가 나타날 수 있음을 확인할 수 있다). GC/MS를 이용한 VOC 분석 결과를 톨루엔을 기준으로 탄소수와 분석감도(기율기)의 관계로 비교해 보았다. 단순회귀분석을 실시한 결과, 직접주입과 HS-SPME 방식에서 r 값이 각각 0.856, 0.943으로 높은 직선성을 보였다. 이는 여러가지 유기물의 분석에서 탄소의 수가 GC/MS의 감도에 일정 수준 영향을 미치고 있음을 시사한다.

GC/MS의 분석특성으로 탄소를 포함하는 유기화합물의 경우, 탄소의 수에 의하여 기율기 값이 상승하는 경향성을 알 수 있었다. 따라서 본 연구의 결과를 감안하면, GC/MS 시스템으로 미지의 시료를 분석할 때

a. Direct injection



b. HS-SPME method

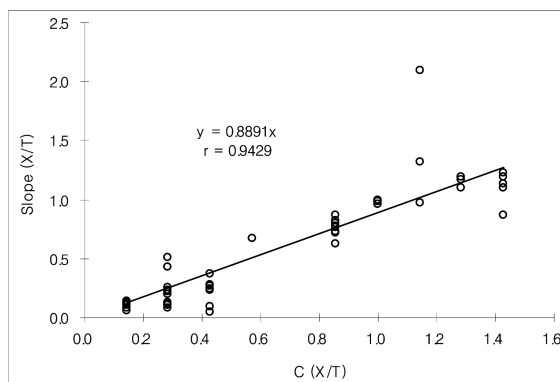


Fig. 5. The plot of slope (X/T) ratio as a function of carbon number: comparison between the two experimental methods. (a) Slope (X/T) means that slope of each compound divided by slope of toluene, (b) C (X/T) means that carbon number of each compound divided by carbon number of toluene.

library를 기초로 성분의 종류를 신뢰성이 높게 파악하는 것이 가능한 것으로 나타난다. 그러나 직접주입과 비교할 때, HS-SPME 분석에서 상대적으로 검량 회수율이 떨어진다(50% 이하). 이러한 점을 감안하여, 분석 대상 시료의 화학적 특성을 파악하고 시료의 주입방법을 선택하는 것이 중요하다. 환경시료의 정확한 분석결과를 확보하기 위해서는 우선적으로 기기의 검량특성을 파악하기 위해 여러 가지 사항을 고려해 주어야 한다. 그리고 분석하고자 하는 성분의 표준시료를 기초로 정확한 검량선을 확보해야 한다. 그러나 임의의 성분에 대하여 표준시료를 모두 미리 확보하는 것은 현실적으로 어려운 실정이다. 본 연구의 결과를 감안하면, 탄소수의 비례에 따라서 기울기의 비를 추정하는 것이 가능하다. 이는 표준시료를 확보하지 않은 성분들에 대해서도 어느 정도 절대량의 추정이 가능하다는 것을 시사한다. 본 연구의 결과를 토대로 임의의 환경시료에 대한 분석결과를 유추할 수 있는 여러 가지 접근방식을 찾기 위한 노력을 지속하여야 할 것이다.

감사의 글

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

참고문헌

- World Health Organisation (WHO), Copenhagen, Denmark, **1989**.
- Yu, C. and Derrick Crump, *Building and Environment*, **1998**, 33(6), 357-374.
- Su, Y.-C., Chih-Chung Chang, and Jia-Lin Wang, *Journal of chromatography A*, **2008**, 1201, 134-140.
- Leff, J. Wand Noah Fierer, *Soil Biology & Biochemistry*, **2008**, 40, 1629-1636.
- Celebi, U. B. and Nurten Vardar, *Atmospheric Environment*, **2008**, 42, 5685-5695.
- Liu, P.-W. G., Yung-Chen Yao, Jiun-Hotng Tasi, Yi-Chyun Hsu, Li-Peng Chang, and Ken-Hui Chang, *Science of the total environment*, **2008**, 398, 154-163.
- Hoshi, J.-Y., Saeko Amano, Yuko Sasaki, and Takashi Korenaga, *Atmospheric Environment*, **2008**, 42, 2383-2393.
- Wang, Q., Zhiwei Han, Tijian Wang, and Renjian Zhang, *Science of the Total Environment*, **2008**, 395, 41-49.
- Delgado-Saborit, J. M. and Vicente Jose Esteve-Cano, *Agriculture, Ecosystems and Environment*, **2008**, 124, 147-153.
- Ezquerro, O., Gustavo Ortiz, Begona Pons, and Maria Teresa Tena, *Journal of chromatography A*, **2004**, 1035, 17-22.
- Samuelsson, R., Calle Nilsson, and Jan Burvall, *Biomass and Bioenergy*, **2006**, 30, 923-928.
- Demeestere, K., Jo Dewulf, Karlien De Roo, Patrick De Wispelaere, and Herman Van Langenhove, *Journal of chromatography A*, **2008**, 1186, 348-357.
- Demeestere, K., Jo Dewulf, Bavo de Witte, and Herman Van Langenhove, *Journal of chromatography A*, **2007**, 1153, 130-144.
- <http://www.epa.gov/microbes/methmans.html#Metals%20Supp%20I>
- 박신영, 김기현, 양혜순, 하주영, 이기환, 안지원, 한국분석과학회, **2008**, 21(2), 93-101.
- 백성옥, 문영훈, 한국분석과학회, **2004**, 17(6), 496-513.
- Sarafraz-Yazdi, A., A. H. Amiri, and Z. Es'haghi, *Chemosphere*, **2008**, 71, 671-676.
- 환경부 악취방지법, **2005**.
- 안지원, 김기현, 한국실내환경학회, **2008**, 5(2), 122-138.
- Skoog, Douglas A., F. James Holler, and Timothy A. Nieman "Principles of Instrumental Analysis" 5th Ed., **1998**, pp 498-534 and 706-707, Brooks/Cole.
- Kim, Sumin, *Industrial Crops and Products*, **2009**, 29, 381-387.
- 김기현, 한국분석과학회, **2004**, 17(6), 489-495.