한국환경분석학회지 제17권 (제1호) 54~61, 2014
J. of the Korean Society for Environmental Analysis

시료주입부를 활용한 대기 유기에어로졸 분석법(TD-GC-MS) 개발

황은진[1] · 이지이[1†] · 김용표[2]
[1]조선대학교 신재생에너지융합학과, [2]이화여자대학교 환경공학과

An Internal Thermal Desorption-Gas Chromatography/ Mass Spectrometry Method for Analysis of Non-polar Organic Compounds in Ambient Aerosol Samples

Eun-Jin Hwang[1], Ji-Yi Lee[1†], and Yong-Pyo Kim[2]
[1]Department of Renewable Energy Convergence, Chosun University, Gwangju, 501-759, Korea
[2]Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University, Seoul, 120-750, Korea

Received March 10, 2014/Revised March 13, 2014/Accepted March 24, 2014

Organic aerosol (OA) is one of the major constituents of particulate matter (PM) in the atmosphere, thus, understanding the chemical properties of OA is essential in order to evaluate the impact of PM to human health and climate change. OA is comprised of various individual compounds, and the traditional approach for the analysis of each organic compound in the aerosol is the GC-MS analysis method by organic solvent extraction (SE method). In the SE method, solvent extraction and evaporation steps are labor intensive and time consuming. In addition, the use of large quantities of PM samples produces the low time-resolution results. The objective of this study is to establish an efficient organic compound extraction technique using the thermal desorption technique (TD method). In the proposed internal TD technique, the injection port of GC-MS was utilized as a TD system and we call this as internal TD. Performance of the internal TD-GC-MS is evaluated for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in standards and various ambient PM_{10} samples, and we present the results of replicate analysis for 17 PAHs to confirm accuracy and precision of this technique.

Key words: Thermal Desorption, TD-GC-MS, PAHs, PM_{10}

1. 서 론

대기입자를 구성하는 유기성분들(이하, 유기에어로졸)은 대기 입자의 20~90% 정도의 큰 비중을 차지하고 있다.[1,7] 따라서, 대기 입자에 의한 기후 및 환경학적 영향 및 인체 위해성 정도를 평가하기 위해서는 유기에어로졸의 화학조성에 대한 이해가 필요하다. 현재 대기 유기에어로졸의 화학조성 파악 연구는 유기에어로졸 내 다양한 개별성분을 분석하는 방법으로 진행되고 있고, 개별유기성분을 분석하는 일반적인 방법에는 대기입자를 유기용매로 추출한 후 정제과정을 거쳐서 GC-MS로 분석하는 방법(Solvent Extraction-Gas Chromatography-Mass Spectrometry, SE-GC-MS)으로 진행되고 있다. 이 분석법을 활용하여 GC-MS 분석에 적합한 극성이 낮은 유기성분들(예, PAHs, n-Alkanes, Hopanes 등)뿐만 아니라 극성이 높은 성분들(예, n-Alkanoic acids, Dicarboxylic acids, Sugars, Sugar-alcohol 등)까지 다양한 유기성분들의 분석이 성공적으로 이루어졌다. 하지만, SE-GC-MS 분석법은 GC-MS로 분석하기 전까지의 시료 전처리 과정(추출과 정제, 농축과정 등)에서 많은 시간과 노동력이 요구된다. 또한 유기에어로졸 내 유기성분들은 pg부터 ng의 극미량으로 존재하기 때문에, 정확한 분석을 위한 시료량이 많이 요구됨에 따라 시간 해상도가 낮은 연구결과를 생산하게 된다.

†To whom correspondence should be addressed.
Tel: 82-62-230-6629, E-mail: yijiyi@chosun.ac.kr

이를 해결하기 위해서, 시간 해상도를 높이고 효율적으로 유기성분들을 분석하기 위한 방법들이 현재 개발 중에 있다.[2,3] 대표적인 방법으로는 열탈착기법(Thermal desorption, TD)을 GC-MS에 직접 연결시켜 분석하는 TD-GC-MS기법으로,[8-10] 이 방법은 시료 전처리 과정이 필요 없이 시료로부터 유기성분들을 바로 열탈착시켜 GC-MS로 주입하여 분석한다. 또한, 채취된 시료 필터의 0.3~5.0 cm^2 정도(고유량 공기 채취기 필터크기 기준: 1/1700~1/100, 저유량 공기 채취기 필터크기 기준 : 1/57~1/3배)의 적은 양의 시료를 요구하기 때문에 기존에 개별 유기성분들 분석이 어려웠던 저유량 공기 채취기로 채취한 $PM_{2.5}$ 시료에서 개별 유기성분들을 분석할 수 있을 뿐만 아니라, 시간단위의 개별 유기성분들의 분석결과를 생산할 수 있다.[3] TD는 GC-MS 외부에 별도로 TD 장치를 장착한 경우(external TD)와 GC-MS 시료주입부를 활용한 경우(internal TD)로 구분한다. External TD는 시료자동주입장치를 활용할 수 있고, GC-MS 손상을 최소화할 수 있는 장점이 있다. 하지만 GC-MS 외부에 TD 장치가 있기 때문에 분석대상물질의 GC-MS까지의 긴 이동거리로 인한 분석대상물질의 손실이 생길 수 있으며, 장치구입에 대한 비용부담이 있다. Internal TD는 별도의 TD 장치를 추가하지 않기 때문에 별도의 추가비용이 없고, 분석대상물질이 바로 GC-MS로 주입된다. 하지만, TD 장치를 수동적으로 작동해야 한다는 단점이 있다.

본 연구에서는 GC-MS의 시료주입부를 활용한 internal TD 시스템을 개발하였다. 기존의 본 연구에서는 기존 개발된 Ho et al.(2008)의 연구 방법에 GC-MS 시료주입부에 PTV-LVI (programmed temperature vaporization-large volume injection)을 장착하여 internal TD 시스템의 재현성 및 효율성을 극대화하였다. 또한, PTV-LVI를 적용한 TD에서 대기 유기 에어로졸의 개별성분인 PAHs 추출에 가장 효율적인 GC, MS 운영 조건을 설정하였다. 본 연구에서 개발한 internal TD-GC-MS 분석법을 활용하여 대기 유기에어로졸의 대표적 성분인 PAHs에 대한 검출한계(LOD), 회수율 평가, 검량선의 적정성 등에 대하여 평가하였다. 또한, 이 분석법을 실제 대기 미세먼지 시료에 적용하여 PAHs 17종에 대한 농도특성을 파악하였다.

2. 실험 및 분석

2.1. PM_{10} 시료 정보

본 연구에서는 2010년 11월부터 2011년 4월까지 3일에 한 번씩 24시간 동안 주기적으로 채취한 PM_{10} 시료들 중 총 17개의 시료들을 분석하였다. PM_{10} 시료들은 서울시 종로구 연건동에 소재하고 있는 서울대학교 구 보건대학원 옥상(3.75°N, 127.00°E, 지상 17 m)에서 700 L min^{-1} 유량의 high volume sampler (Kimoto, model 121 series)를 사용하여 채취하였다. 시료채취를 위하여 사용된 여과지는 석영섬유여지(Quartz microfibre filter, 203 mm × 254 mm, Whatman, 1851-865)로, 사용 전 24시간 동안 450°C 전기로(furnace) 내에서 강열시켜 여과지의 불순물을 최소화하였고, 시료를 채취한 후에는 -20°C에 냉동 보관하였다.

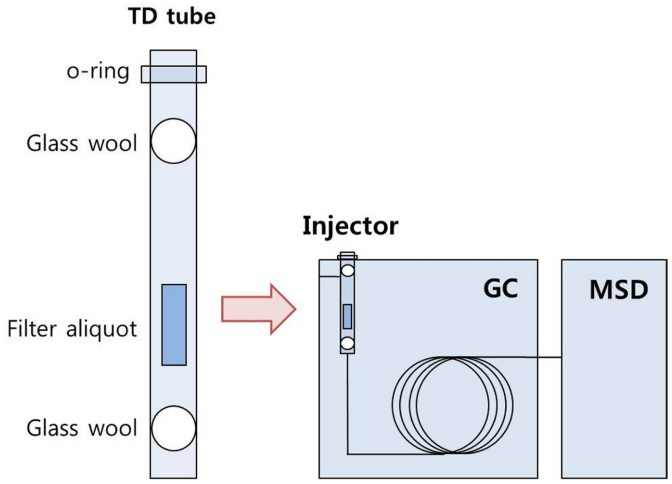

Fig. 1. Internal TD system with CC-MS developed in this study.

2.2. 시료 처리 및 분석

본 연구에서 사용한 internal TD-GC-MS는 Agilent의 7890 GC에 5975 MS를 결합시킨 GC-MS에서 시료주입부를 TD 장치로 활용하였다. 또한, GC 시료 주입부에 TD의 온도 및 TD 운영시간의 재현성을 향상시키기 위하여 PTV-LVI를 장착하였다. Fig. 1은 본 연구에서 사용한 internal TD-GC-MS의 모식도이다.

PAH(Sigma-Aldrich) 각 성분들의 정성분석은 표준시료를 사용하여 mass spectrum과 GC 크로마토그램의 머무름시간을 비교, 분석하여 확정하였다. 각 성분들의 정량분석에서는 대상 성분들의 내부표준물질에 대한 감응비율(response factor)을 이용하는 내부표준물질법(internal standardization)을 적용하였다. 본 연구에서 분석대상물질로 선정된 17종의 PAH 성분들과 이들의 표준시료 정보는 다음과 같다(Table 1).

PM_{10}이 채취된 필터는 2.0 cm × 0.3 cm 크기로 제작된 펀치로 6조각을 자른 후 내부표준물질 혼합물 10 ng을 주입하였고, 자체 제작한 일회용 TD tube(내경 4 mm, 외경 6 mm, 길이 80 mm)에 삽입하였다. 시료가 삽입된 TD tube는 GC 시료주입부에 삽입시킨 후 PTV-LVI (Agilent, G3511A)프로그램으로 TD 온도 프로그램을 가동하였다. Fig. 2에는 PTV-LVI 프로그램을 통한 TD 온도 프로그램과 동시에 운영되는 GC 온도프로그램을 보여주고 있다.

PTV inlet은 splitless mode를 적용하였으며, inlet의 온도는 50°C에서 270°C까지 20°C min^{-1}의 속도로 빠르게 증가하여 시료로부터 유기성분들을 열탈착시켰다. 열탈착된 성분들은 운반기체를 통해 GC 컬럼으로 이동된다. GC 오븐의 초기 온도는 60°C로 1분간 유지된 후 310°C까지 10°C min^{-1}의 속도로 증가하며, 최종온도인 310°C에서는 15분간 등온 조건이 유지된다. 운반기체로는 헬륨기체(순도: 99.999%)가 사용되었다. GC에서 분리된 각 성분들은 70 eV의 전자기적 충격(EI) 에너지로 가동되었고, 40~600 amu 범위의 질량 성분에 대해서 측정되었다.

3. 결 과

3.1. TD-GC-MS 분석법의 QA/QC 결과

TD-GC-MS 분석법에 의한 PAH 17종 각 성분들의

Table 1. Information on the standard compounds used in this study

Compound	Purity(%)	Company	cat#
PAHs standard			
Phenanthrene	99.1	Supelco	47930-U
Anthracene	99.9	Supelco	47930-U
Fluoranthene	99.5	Supelco	47930-U
Pyrene	97.5	Supelco	47930-U
Benz(a)anthracene	99.9	Supelco	47930-U
Chrysene	99.9	Supelco	47930-U
Retene	98.2	Chrion	0794.18-500-IO
Benzo(b)fluoranthene	99.9	Supelco	47930-U
Benzo(k)fluoranthene	99.9	Aldrich	40073
Benzo(e)pyrene	98.1	Aldrich	442475
Benzo(a)pyrene	99.9	Supelco	47930-U
Perylene	99.0	Aldrich	P11204-5G
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	99.9	Supelco	47930-U
Benzo(g,h,i)perylene	99.6	Supelco	47930-U
Dibenz(a,h)anthracene	99.5	Supelco	47930-U
Coronene	97.0	Aldrich	C84801-100MG
1,3,5-Triphenylbenzene	97.0	Aldrich	T82007-5G
Surrogate standard			
Phenanthrene-d10	98.0	Aldrich	364622
Fluoranthene-d10	98.0	Aldrich	456292
Chrysene-d12	99.9	Supelco	48416
Perylene-d12	99.9	Supelco	48081
Benzo[ghi]perylene-d12	98.2	Chiron	1089.22-K-T

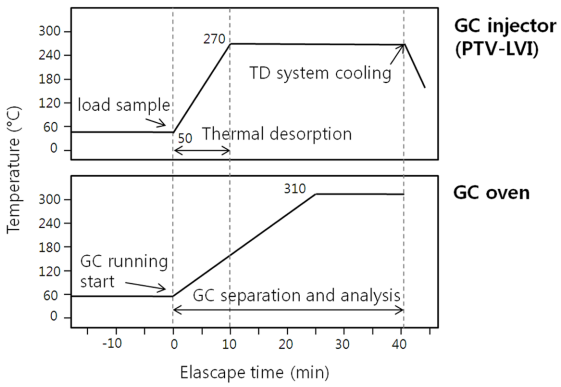

Fig. 2. Temperature program on the developed internal TD system. Programmed temperature was provided by PTV-LVI installation.

정성분석은 순도 97% 이상인 표준시료들에 대한 mass fragmentation 패턴과 US National Institute of Standards and Technology (NIST)와 Willey libraries를 사용하여 라이브러리의 mass fragmentation 패턴을 비교하여 확정하였다. 또한, 각 성분들의 정량화는 각 성분들의 표준시료를 농도범위 0.5~20 ng로 제조하여 5 포인트 검량선을 작성하였고, 보다 정확한 검량선 결과를 확보하기 위하여 내부표준법을 적용하였다. Table 2에 내부표준법을 이용한 검량선 결과 및 TD-GC-MS의 검출한계(Limit of Detection, LOD) 결과를 제시하였다. 총 17종의 PAHs 성분들에 대한 검량선 결과는 0.997 이상의 직선성을 보였다. 이를 통해 TD-GC-MS 분석법이 PAHs 각 성분들의 농도변화에 따른 감응변화가 직선적으로 잘 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 또한, Table 2에 본 분석법에 대한 LOD를 계산하여 나타내었다. LOD를 계산하기 위하여 0.5 ng의 PAHs 성분들의 표준시료를 바탕시료에 주입한 후 TD-GC-MS로 6번 분석한 결과를 바탕으로 LOD 계산에 적용하였다. TD-GC-MS 분석법에 의한 LOD를 기존의 SE-GC-MS의 검출한계와 비교한 결과 비슷하거나 낮은 LOD값을 보였다.

각 성분들에 대한 분석결과의 재현성은 표준시료에 대한 5단계의 농도 범위에 대하여 검량선에 대한 6회 반복 분석을 통하여 평가하였다. Table 3에서 보는 바와 같이 17종의 PAHs 성분들에 대하여 검량선에 대한 r^2의 평균이 0.998 이상이었고, 표준편차는 0.001 이하의 우수한 결과를 보여주었다. 따라서 TD-GC-MS 분석법이 PAHs 성분들의 검량선에 대한 재현성은 양호하다고 판단하였다.

각 성분들에 대한 TD-GC-MS 분석법의 회수율을 평가한 결과를 Table 4에 나타내었다. 회수율 평가는 분석대상물질들의 표준시료에서 10 ng을 취하여 바탕시료에 주입한 후 TD-GC-MS로 분석한 농도결과를 바탕으로

Table 2. Calibration parameters and Limit of Detection (LOD) of PAHs

Name	MW	Slope	Intercept	r^2	LOD[a] (ng)	LOD[b] (ng)
PAH[c]						
Phenanthrene	178	0.248	-0.003	0.999	0.07	0.07
Anthracene	178	0.245	0.062	0.998	0.16	0.14
Fluoranthene	202	0.279	0.031	0.999	0.04	0.04
Pyrene	202	0.287	0.089	0.998	0.09	0.02
Benz(a)anthracene	228	0.209	-0.068	0.999	0.19	0.04
Chrysene	228	0.243	0.056	0.998	0.25	0.07
Retene	234	0.058	-0.006	0.998	0.10	N.A.*
Benzo(b)fluoranthene	252	0.349	-0.158	0.997	0.22	0.09
Benzo(k)fluoranthene	252	0.391	-0.028	0.999	0.06	N.A.*
Benzo(e)pyrene	252	0.305	-0.015	0.999	0.06	0.09
Benzo(a)pyrene	252	0.342	-0.058	0.999	0.07	0.06
Perylene	252	0.262	0.042	0.998	0.09	0.11
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	276	0.195	-0.042	0.999	0.06	0.02
Benzo(g,h,i)perylene	276	0.250	-0.013	0.999	0.16	0.06
Dibenz(a,h)anthracene	278	0.228	-0.055	0.999	0.16	0.07
Coronene	300	0.184	0.005	0.999	0.10	0.39
1,3,5-Triphenylbenzene	306	0.154	0.019	0.999	0.05	NA*

[a]LOD=mean of blank value+3·SD of 0.5 ng concentration sample
[b]LOD for SE-GC-MS
[c]Internal standard: Phenanthrene-d10, Fluoranthene-d10, Chrysene-d12, Perylene-d12, Benzo[ghi]perylene-d12
*Not available.

계산하였다. SE 방법은 분석대상물질을 filter에 주입한 후 시료를 추출하는 방법과 동일하게 적용하여 회수율을 확인하였다. 두 방법 모두 6번씩 반복하여 얻은 결과

Table 3. Repeatability of calibration parameters for PAHs

Name	Average	Stdev.
PAH		
Phenanthrene	0.999	0.000
Anthracene	0.999	0.001
Fluoranthene	0.999	0.000
Pyrene	0.998	0.001
Benz(a)anthracene	0.999	0.000
Chrysene	0.999	0.001
Retene	0.998	0.001
Benzo(b)fluoranthene	0.998	0.001
Benzo(k)fluoranthene	0.999	0.001
Benzo(e)pyrene	0.998	0.001
Benzo(a)pyrene	0.999	0.000
Perylene	0.999	0.001
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	0.999	0.001
Benzo(g,h,i)perylene	0.999	0.001
Dibenz(a,h)anthracene	0.999	0.001
Coronene	0.998	0.001
1,3,5-Triphenylbenzene	0.999	0.000

이며, TD 방법의 회수율은 최소 90%에서 최대 106%

Table 4. Recovery test for PAHs

Name	TD		SE	
	Aver-age(%)	Stdev. (%)	Aver-age(%)	Stdev. (%)
PAH				
Phenanthrene	103	2	83	2
Anthracene	101	3	79	1
Fluoranthene	100	2	80	1
Pyrene	100	3	81	1
Benz(a)anthracene	105	6	82	1
Chrysene	93	4	85	1
Retene	90	8	N.A.	N.A.
Benzo(b)fluoranthene	103	6	102	9
Benzo(k)fluoranthene	97	3	N.A.	N.A.
Benzo(e)pyrene	100	2	101	9
Benzo(a)pyrene	102	2	87	5
Perylene	105	2	81	1
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	106	5	85	3
Benzo(g,h,i)perylene	98	1	80	1
Dibenz(a,h)anthracene	100	4	91	6
Coronene	104	5	50	8
1,3,5-Triphenylbenzene	100	1	94	6

N.A.: Not analyzed.

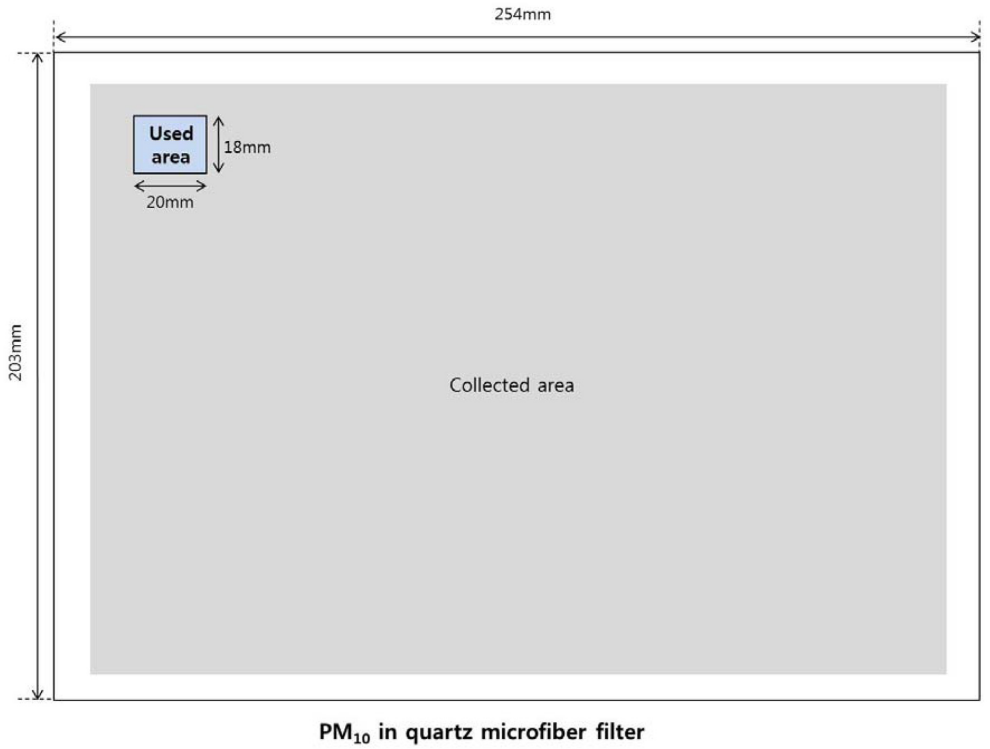

Fig. 3. PM_{10} sample amounts applied to internal TD-GC-MS system.

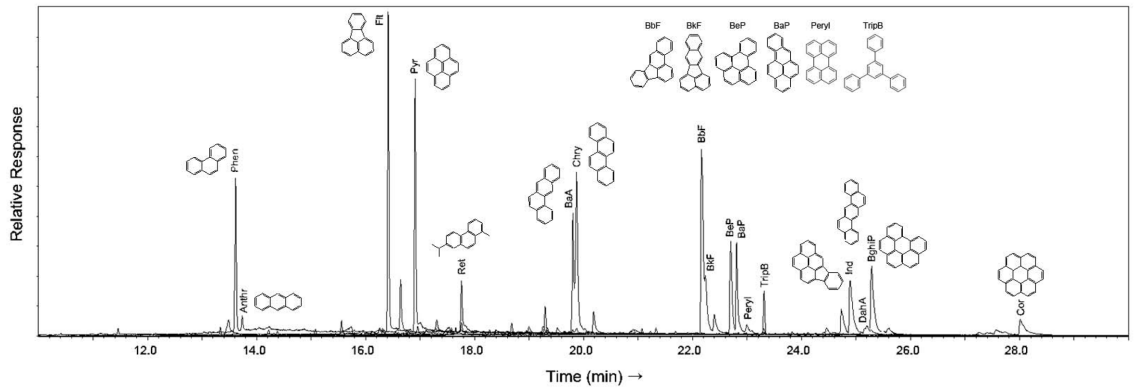

Fig. 4. Gas chromatogram of 17 PAHs compounds identified in PM_{10} sample.

의 회수율을 보였으며, 대부분 98% 이상의 회수율을 나타내 양호한 편으로 판단하였다. SE 방법을 이용한 회수율의 결과와 비교하였을 때, coronene 등의 경우에 TD-GC-MS 분석법에 의한 회수율이 SE-GC-MS에 비해 매우 우수함을 확인할 수 있었다.

3.2. Internal TD-GC-MS 분석법을 활용한 대기 PM_{10} 시료 분석

Fig. 3과 같이 PM_{10}이 채취된 필터에서 1/120만큼 해당하는 면적(3.6 cm^2)을 internal TD에 주입하여 실제 대기 PM_{10} 시료에서 17종의 PAHs, 성분들을 분석하였다. Fig. 4는 2010년 11월 24일 측정한 PM_{10}에서 internal TD-GC-MS로 검출한 17종의 PAH 성분들에 대한 GC 크로마토그램을 보여준다.

서울에서 관측한 총 17개의 PM_{10} 시료를 분석하여 얻은 PAHs 각 성분들의 계절별 농도결과를 Table 5에 나타내었다. PAHs의 농도의 계절별 분포를 살펴보면 겨울에 가장 높은 농도를 보였으며, 봄에 가장 낮은 농도를 보였다. 이는 기존 연구결과와 일치하는 결과이다.[4)]

Table 5. Average concentration of PAHs in the PM_{10} samples

(ng m^{-3})

	Fall		Winter		Spring	
	Mean	(range)	Mean	(range)	Mean	(range)
PAH						
Phenanthrene	0.81	(0.37-1.09)	1.29	(0.38-1.74)	1.00	(0.21-2.11)
Anthracene	0.19	(0.16-0.26)	0.41	(0.01-0.61)	0.34	(0.01-0.75)
Fluoranthene	1.47	(0.98-1.72)	3.23	(0.85-4.68)	1.68	(0.44-3.07)
Pyrene	1.12	(0.67-1.52)	2.32	(0.63-3.23)	1.16	(0.29-1.95)
Benz[a]anthracene	0.66	(0.31-1.34)	1.24	(0.40-1.99)	0.34	(0.15-0.58)
Chrysene	1.52	(0.71-2.74)	2.85	(1.58-4.07)	1.10	(0.38-2.02)
Retene	1.40	(0.34-4.22)	2.56	(1.82-3.55)	1.34	(0.38-2.03)
Benzo[b]fluoranthene	5.56	(1.18-11.34)	14.05	(3.98-34.00)	2.09	(0.38-2.04)
Benzo[k]fluoranthene	2.01	(0.39-5.13)	5.98	(1.37-12.44)	0.97	(0.38-2.05)
Benzo[e]pyrene	3.02	(0.60-6.85)	7.42	(2.07-17.95)	1.16	(0.38-2.06)
Benzo[a]pyrene	1.37	(0.50-2.50)	3.66	(0.80-8.11)	0.70	(0.38-2.07)
Perylene	0.42	(0.07-1.02)	0.65	(0.23-1.13)	0.14	(0.38-2.08)
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	2.65	(0.55-3.76)	4.19	(1.51-10.14)	0.92	(0.38-2.09)
Benzo[ghi]perylene	2.02	(0.44-2.92)	3.01	(1.43-5.86)	0.76	(0.38-2.10)
Dibenz[a,h]anthracene	0.52	(0.14-0.92)	0.67	(0.36-1.13)	0.12	(0.38-2.11)
Coronene	0.57	(0.21-1.13)	1.45	(0.96-2.08)	0.29	(0.38-2.12)
1,3,5-Triphenylbenzene	7.35	(0.08-12.78)	6.54	(0.71-18.15)	0.47	(0.38-2.13)
Total	32.65		61.53		14.57	

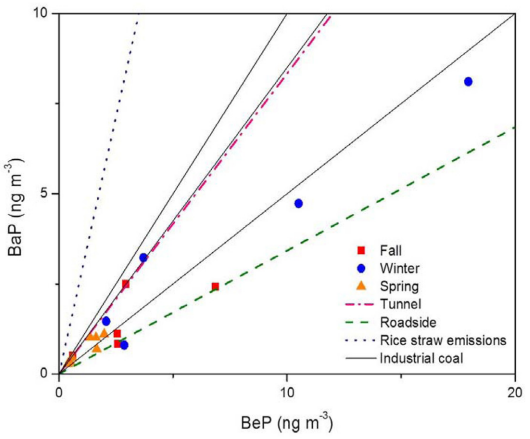

Fig. 5. Scatter plot of BeP and BaP in PM_{10} of Seoul samples.[5)]

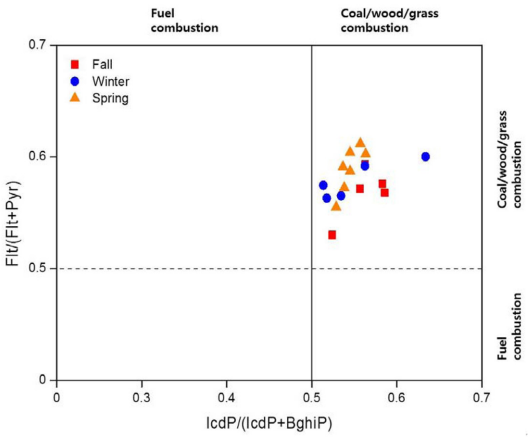

Fig. 6. Ratio-ratio plots of IcdP to (IcdP + BghiP) and Flt to (Flt + Pyr) in PM_{10} of Seoul samples.[6)]

3.3. 개별 유기성분 배출원

PM_{10} 내 PAHs의 배출원 특성을 파악하기 위하여 Fig. 5에 BeP와 BaP 성분의 분포비율을 나타내었다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 BeP와 BaP 비율을 통하여 구분가능한 배출원 특성은 자동차 배출에 의한 영향(Tunnel 또는 roadside)과 산업용 석탄 연소(industrial coal), 바이오매스 연소(rice straw emission)이 있다.[5)] 본 연구에서 분석한 17개의 시료들은 주로 자동차 배출과 산업용 석탄 연소의 영향과 관련이 있게 나타났다. 또한, Fig. 6에서는 IcdP와 BghiP, Flt과 Pyr 성분들의 비율에 따른 배출원 특성[6)]을 파악하였는데, 주로 목재와 석탄 연소에 의한 영향과 관련이 높게 나타났다. 이러한 결과들을 바탕으로 본 연구에서 분석한 PM_{10} 내 PAHs 성분들은 석탄 연소에 의한 영향이 상당할 것으로 예상된다. 서울 및 서울 주변지역에서의 석탄 연소에 의한 영향은 크지 않을 것으로 예상된다. 따라서, PM_{10} 내 PAHs 성분들의 석탄 연소에 의한 영향은 중국과 북한 등, 한반도 외부로부터 발생한 석탄 연소의 영향일 가능성이 있다.[4)]

4. 결 론

본 연구에서는 별도의 TD 장치를 추가하지 않고, 기존의 GC-MS의 주입부 부분을 활용하여 internal TD-GC-MS 분석법을 개발하였다. Internal TD-GC-MS 분석법의 정확성 및 적용가능성에 대하여 평가를 실시하였다. PAHs 17종 성분들의 검량선에 대한 직선성을 평가한 결과 모두 0.997 이상의 직선성을 보였고, 이를 통하여 PAHs 성분들의 농도변화에 따른 열탈착이 비례적으로 이루어짐을 확인하였다. 또한, TD-GC-MS에 대한 LOD와 재현성, 회수율 평가를 실시한 결과, 17 종의 PAHs 성분들에 대한 LOD가 기존 SE-GC-MS와 비슷하거나 낮은 값을 보였고, 재현성 결과 또한 우수하였다. 따라서 본 연구에서 개발한 internal TD-GC-MS 분석법은 PAHs 성분들의 분석에 적용이 가능한 것으로 확인하였다. 본 연구에서 개발한 internal TD-GC-MS 분석법은 기존의 SE-GC-MS 분석법에 비해 전처리 시간을 40배 이상 단축시켰다. 또한, 3.6 cm^2의 미량 시료를 통하여 17종의 PAHs 성분들을 정성 및 정량 분석하였다. 따라서, 이 분석법은 기존에 분석이 어려웠던 저유량 공기채취기로 측정한 $PM_{2.5}$ 시료뿐만 아니라 시간단위의 시료에 대한 PAHs 성분들의 분석이 가능할 것으로 판단된다. 본 연구에서는 바탕시료에 일정량의 표준시료를 주입하여 Internal TD-GC-MS 분석법에 대한 간접적인 회수율 평가가 이루어졌다. 향후 연구에서는 Internal TD-GC-MS 분석법에 대한 보다 정확한 회수율을 평가하기 위하여 US NIST SRM 1649b를 활용할 예정이며, 기존의 SE-GC-MS 분석법을 통한 PAHs 농도 결과와 internal TD-GC-MS 분석법에서 생산한 농도결과들을 비교, 평가하여 internal TD-GC-MS 분석법의 보다 신뢰성 있는 정도관리 결과를 확보할 것이다.

감사의 글

이 논문은 2013년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연

구재단의 기초연구사업 지원을 받아 수행된 것임(NRF-2013R1A1A1005644).

참고문헌

1. M. Kanakidou, J. H. Seinfeld, S. N. Pandis, I. Barnes, F. J. Dentener, M. C. Facchini, R. V. Dingenen, B. Ervens, A. Nenes, C. J. Nielsen, E. Swietlicki, J. P. Putaud, Y. Balkanski, S. Fuzzi, J. Horth, G. K. Moortgat, R. Winterhalter, C. E. L. Myhre, K. Tsigaridis, E. Vignati, E. G. Stephanou, and J. Wilson, "Organic aerosol and global climate modelling: A review", *Atmospheric Chemistry and Physics*, **2005**, 5, 1053-1123.
2. S. S. H. Ho, J. C. Chow, J. G. Watson, L. P. T. Ng, Y. Kwok, K. F. Ho, and J. Cao, "Precautions for in-injection port thermal desorption-gas chromatography/mass spectrometry (TD-GC/MS) as applied to aerosol filter samples", *Atmospheric Environment*, **2011**, 45, 1491-1496.
3. J. C. Chow, J. Z. Yu, J. G. Watson, S. S. H. Ho, T. L. Bohannan, M. D. Hays, and K. K. Fung, "The application of thermal methods for determining chemical composition of carbonaceous aerosols: A review", *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, **2007**, 42, 1521-1541.
4. J. Y. Lee, Y. P. Kim, and C. H. Kang, "Characteristics of the ambient particulate PAHs at Seoul, a mega city of Northeast Asia in comparison with the characteristics of a background site", *Atmospheric Research*, **2011**, 99, 50-56.
5. J. Z. Yu, X. H. Hilda Huang, S. S. H. Ho, and Q. Bian, "Nonpolar organic compounds in fine particles: quantification by thermal desorption-GC/MS and evidence for their significant oxidation in ambient aerosols in Hong Kong", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **2011**, 401, 3125-3139.
6. M. B. Yunker, R. W. Macdonald, R. Vingarzan, R. H. Mitchell, D. Goyette, and S. Sylvestre, "PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition", *Organic Geochemistry*, **2002**, 33, 489-515.
7. Seinfeld, J. H. and J. F. Pankow, "Organic atmospheric particulate material", *Annual Review of Physical Chemistry*, **2003**, 54, 121-140.
8. Hays, M. D. and R. J. Lavrich, "Developments in direct thermal extraction-GC/MS of fine aerosols," *Trends in Analytical Chemistry*, **2007**, 26, 88-102.
9. Ho, S. S. H. and J. Z. Yu, "In-injection port thermal desorption and subsequent gas chromatography-mass spectrometric analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons and n-alkanes in atmospheric aerosol samples," *Journal of Chromatography A*, **2004**, 1059, 121-129.
10. Ho, S. S. H., J. Z. Yu, J. C. Chow, B. Zielinska, J. G. Watsona, E. H. L. Sit, and J. J. Schauer, "Evaluation of an in-injection port thermal desorption-gas chromatography/mass spectrometry method for analysis of non-polar organic compounds in ambient aerosol samples," *Journal of Chromatography A*, **2008**, 1200, 217-227.