

## 현장에서의 바이오가스 포집방법이 실록산 측정값에 미치는 영향 분석

김다은<sup>1</sup> · 박성범<sup>2</sup> · 박대원<sup>1</sup> · 김낙주<sup>3,†</sup>

<sup>1</sup>서울과학기술대학교 에너지환경대학원 에너지환경공학과, <sup>2</sup>한솔신택 <sup>3</sup>서울과학기술대학교 정밀화학과

### Effect of On-site Sampling Methods on the Determination of Siloxanes in Biogas

Da-eun Kim<sup>1</sup>, Sungbeom Park<sup>2</sup>, Daewon Pak<sup>1</sup>, NackJoo Kim<sup>3,†</sup>

<sup>1</sup>Department of Environmental Energy Engineering, Graduate School of Energy & Environment,  
Seoul National University of Science & Technology, Korea

<sup>2</sup>Hansol Seentec

<sup>3</sup>Department of Fine Chemistry, Seoul National University of Science & Technology, Korea

Received September 1, 2016/Revised September 19, 2016/Accepted September 23, 2016

Siloxanes are volatile silicon compounds found in biogas that need to be removed in the process of utilizing biogas as an energy source. Therefore, optimal detection of siloxanes in biogas is essential. In this study, two different configurations of a direct sampling method using methanol for solvent absorption are compared. The two configurations are on-site and off-site direct sampling. The on-site direct sampling involves trapping gas directly from the biogas source in impingers filled with methanol, and the off-site method involves absorbing gas in impingers from gas bags filled with biogas previously sampled and homogenized under controlled temperature and pressure conditions. The absorption methodology used is originally from Air Toxics Ltd. and ESS Laboratories. A change in flow rate was considered in order to keep the same composition of biogas throughout multiple sampling events. Also, GC/MS and ESTD methods were applied. To minimize instrumental errors, different GC capillary columns were tested to find the optimal GC/MS conditions. Polysiloxane-coated columns (HP-1MS, HP-5MS) showed better peak separation and quantification when compared to a polyethylene glycol-coated column (HP-INNOWax). Finally, the two sampling configurations were statistically compared and it was determined that there are no significant differences in detection results between them.

**Key words:** Siloxanes, Volatile methyl siloxanes, GC/MS, Direct sampling methods

## 1. 서 론

2015년 파리기후변화 협약이 세계 에너지시장의 큰 화두로 떠오르고, 국제유가가 흔들리면서 에너지시장의 불안정이 심화되고 있다.<sup>1)</sup> 이에 따라 신재생에너지에 대한 관심이 급증하고 있는데, 환경규제에 대응하기 쉽고, 대체에너지 생산에도 이바지할 수 있는 폐기물에너지화 기술에 대한 관심은 꾸준한 추세이다.<sup>2)</sup> 그 중 유기성 폐기물이나 매립폐기물의 혐기성발효공정에 의해 생산된 바이오가스는 열이나 스팀생산, 전기 생산, 자동차용 연료

및 화학물질 생산 등의 다양한 방향으로 에너지화될 수 있어 관련 생산기술과 정제기술에 대한 연구 활동은 활발히 진행되고 있다.<sup>3)</sup> 실록산(Siloxanes)이란 바이오가스 내에서 일반적으로 발견되는 유기규소화합물류로서 휘발성이 강한 특성을 지니며,<sup>4)</sup> 이 때문에 다양한 발전 시설 내부에서 실록산은 바이오가스와 함께 연소된다. 이 때 실록산은 이산화규소(SiO<sub>2</sub>)의 형태로 침적되어 내부연소 엔진이나 가스 터빈의 부품 등에 심각한 손상을 야기하고 효율을 감소시키는 등의 악영향을 주며,<sup>5-7)</sup> 따라서 바이오가스 중 실록산의 제거는 바이오가스 생산의 가장

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

마지막 단계에 진행되는 정제기술이다. 그러나 실록산이 바이오가스 사용에 영향을 미치며 처리기술 등이 적용되고 있음에도 실록산 물질을 분석할 수 있는 표준방법이 규격화되어 있지 않아 가스 내 실록산 물질을 평가하는데 어려움을 겪고 있으며,<sup>8,9)</sup> 따라서 현장의 특성을 고려하여 바이오가스 내 정확한 실록산 정량 및 정성 분석을 위해 다양한 가스포집(Gas sampling)방법과 여러 분석법을 비교하여 최적 조건을 도출하는 것이 중요하다.<sup>10,11)</sup>

본 연구에서는 바이오가스 내에 존재하는 여러 가지 실록산 물질을 분석하기 위하여 사용 가능한 가스포집 방법 두 가지를 비교하여 고찰하였다. 현재 실록산 분석 시 포집방법으로 가장 많이 사용되는 방법은 회수율이 상대적으로 높고, 낮은 검출한계를 보이는 임핀저를 이용한 용매흡수법이다.<sup>12)</sup> 그러나 임핀저(Impinger)를 이용하여 현장에서 직접 용매 흡수시키는 현장 포집법(on-site direct sampling)은 다양한 조건을 지닌 바이오가스 발전 시설 내 현장의 특성상 실록산 포집시 설치, 장치 구성 및 포집시간이 용이하지 않은 단점을 지니고 있는데 반해,<sup>13)</sup> 일차적으로 현장에서 캐니스터(Canister)나 가스백 등을 이용하여 포집한 가스를 안정화시킨 후, 이차적으로 용매흡수를 진행하여 오프사이트(off-site)에서 최종 포집하는 방법(off-site direct sampling)을 사용할 경우 현장포집법과는 다르게 일정한 조건이 유지 가능한 실험실 내에서 실록산 분석을 진행할 수 있고, 흡수된 시료를 곧바로 GC/MS등의 분석기기를 사용하여 분석할 수 있는 장점이 있을 것이라고 판단하였다. 이에 따라 현장에서와 오프사이트 용매흡수를 진행하는 두가지 포집방법으로 바이오가스 내 실록산을 정량할 경우 측정값의 변화가 있는지를 통계적 검증방법을 이용하여 비교하였다. 또한 통계검증을 통한 비교결과의 정확도를 유지하기 위해 포집유량 최적화 및 GC/MS컬럼 비교실험을 포함한 기기정도관리를 진행하여 안정성 있는 실

험 결과를 도출하고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 실험 재료

실험대상 휘발성 유기규소화합물로는 Tetramethylsilane, L2(Hexamethyldisiloxane), L3(Octa-methyltrisiloxane), L4(Decamethyltetrasiloxane), L5(Dodecamethylpentasiloxane), D3(Hexa -methylcyclotrisiloxane), D4(Octamethylcyclotetrasiloxane), D5(Decamethylcyclopentasiloxane)의 여덟 가지 물질을 선정하여 Table 1에 표기하였다. 이때 표준물질로 사용한 각 물질들은 모두 순도 98% 이상의 (주)Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. (Japan) 제품을 사용하였으며, 포집, 탈착 및 분석을 위한 메탄올은 순도 99% 이상의 Sigma-Aldrich (USA) 제품을 사용하였다. 사용된 가스백은 (주)SKC (USA)사의 25 L 이상 사이즈의 테들러백(Tedlar bag)을 사용하였다.

### 2.2. 실록산 포집방법과 분석방법

포집법으로는 대표적으로 가장 많이 사용되는 용매흡수법을 사용하였고, 포집 방법으로는 현장포집법과 오프사이트 포집법을 비교하였다. 현장에서 직접 용매흡수를 진행한 현장포집법의 경우 매립지 내의 가스 포집정에 유량계와 모터를 임핀저에 연결하여 가스를 포집하였고, 용매는 메탄올을 사용하였으며, 흡수 시 임핀저를 냉각 처리하였다. 오프사이트 포집법에 사용한 포집용기는 캐니스터보다 사용법이 간단하고 휴대성이 편리하다고 알려진 테들러백을 사용하였다.<sup>14)</sup> 테들러백 사용으로 인한 가스 포집시 blank 오염의 우려가 있어, 가스 포집 전 고순도 질소(99.9%, (주)대영가스)를 이용하여 최소 5회에서 10회의 세척 후 사용하였다. 유량계와 모터를 포집해온 가스가 담긴 테들러백에 연결하여 0.1~1.0 mL/min 내의 유량으로 가스를 포집하였으며, 포집 후 최소

Table 1. The types and characteristics of major siloxanes<sup>9,11</sup>

Type of siloxane	Molecular Formula	Abbreviation	M.W.	VP (mmHg, 77°F)	B.P (°F)	Water Solubility (mg/L) 77°F
Tetramethylsilane	C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> Si		88		81	
Hexamethylcyclotrisiloxane	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> Si <sub>3</sub>	D3	222	10	275	1.56
Octamethylcyclotetrasiloxane	C <sub>8</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub> Si <sub>4</sub>	D4	297	1.3	348	0.056
Decamethylcyclopentasiloxane	C <sub>10</sub> H <sub>30</sub> O <sub>5</sub> Si <sub>5</sub>	D5	371	0.4	412	0.017
Hexamethyldisiloxane	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> Si <sub>2</sub> O	L2, MM	162	31	224	0.93
Octamethyltrisiloxane	C <sub>8</sub> H <sub>24</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	L3, MDM	236	3.9	307	0.035
Decamethyltetrasiloxane	C <sub>10</sub> H <sub>30</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	L4, MD2M	301	0.55	381	-
Dodecamethylpentasiloxane	C <sub>12</sub> H <sub>36</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>4</sub>	L5, MD3M	384	0.07	446	-

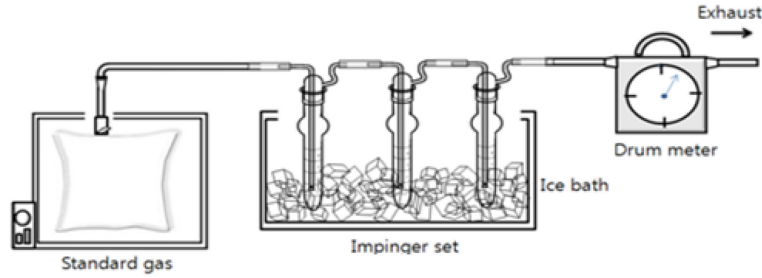


Fig. 1. Experimental equipment for impinger method.<sup>16</sup>

2시간에서 최대 48시간여의 균질화 과정(gas homogenization period)을 거친 뒤, 온도 및 기압이 일정하게 유지되는 상태에서 용매에 흡수시키는 방법을 사용하였다. 오프사이트 최종 용매흡수방법은 Fig. 1을 참조하여 장비를 세팅하였다. GC/MS를 사용하여 분석을 진행하였고, 분석조건은 Table 2에 명기하였으며 ESTD(External Standard Method) 방법을 사용하였다. 정량에 사용된 표준시료는 실험실 내에서 실록산 표준물질을 구입하여 스파이크(spike)용액을 사용하는 방식<sup>15</sup>으로 제조하여 사용하였다. 실록산 표준가스 또한 스파이크 용액을 통해 제조하는 방법<sup>16</sup>을 응용하여 제조하였으며 이 또한 정량 시 참조하였다.

### 2.3. 재현성 및 유의성 판단 방법

대상 실록산 물질은 매립가스 내에서 가장 높은 농도로 발견되고 화학적 안정성이 우수한 D4(Octamethylcyclotetrasiloxane)로 선정하였으며<sup>18,19</sup> 각각 100, 300, 500, 1000 µg/L의 표준물질을 이용하여 용매 흡수법 실험을 수행하였다. 이후 흡수된 시료에 대한 모든 분석실험은 필요에 따라 10회에서 30회 반복 실시하였고 SPSS (Statistical Package for Social Science for Window. rel 18.0) 및 SAS (Statistical Analysis System) 프로그램을 이용하여 통계검증을 실시하였다. 재현성 판단을 위하여 기술통계를 통한 평균, 표준편차, 상대표준편차 그리고 오차를 구하였다. 그리고 각 방법 간의 평균값을 통하여 방법별 유의성을 판단하기 위하여 분산분석을 실시하였다. 각 방법별 평균값 간의 유의차에 대한 세부사항을 비교하고자 이전 실험<sup>17</sup>에서 유의성 판단을 위해 사용하였던 다중비교법인 Tukey 법을 이용하여  $p < 0.05$  수준에서 차이에 대한 유의성을 사후검증하였다. Tukey의 HSD(Honestly Significant Difference)법은 실험별 오류율을 적용한 다중비교법으로 두 평균 차의 절대치

가 HSD보다 작으면 포집방법 간의 차이가 없으며 HSD보다 크면 포집방법 간에 차이가 있다고 나타내었다.

$$HSD = W_k = q(a, k, v) \sqrt{\frac{S^2}{n}}$$

### Eq. 1. Tukey's HSD equation

Eq. 1에서  $k$ 를 처리한 데이터 총수라 하고  $q$ 는 자유도  $v$ 를 갖는  $k$ 개 평균의 스튜던트화된 범위의 분포에서의  $100(1-\alpha)\%$ 이라 하고  $S^2$ 는 자유도  $v$ 를 갖는 오차평균제곱이며 동일한 반복수를  $n$ 이라 한다.<sup>20</sup> 또한  $p$ -value가 0.05 이하이면 방법별 다른 결과, 0.05 이상이면 방법별 동일한 결과라 판단하였다.

### 2.4. 실록산 물질의 GC/MS 컬럼에 따른 분리능 비교

실록산 가스 분석은 6890 GC(6890 Gas chromatograph, Agilent Technologies, Inc., USA)와 5973N MS (MS detector, Agilent Technologies, Inc., USA)로 수행하였으며 캐리어가스로는 (주)대영가스(Korea)의 고순도 헬륨(99.9%, He)을 사용하였다. 운영조건은 Table 2에 나타내었다. 사용된 캐필러리 컬럼은 총 세 종류로 HP-INNOWax, Hp-1MS, HP-5MS이며, 모두 Agilent Technologies, Inc., (USA) 제품을 사용하였다. GC/MS로 정량 분석된 실록산 농도는 Eq. 2에 기인하여 계산하였다.

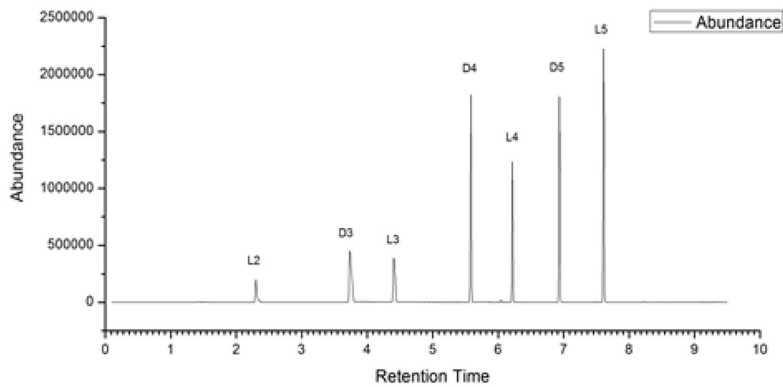
$$C = S \times \frac{V}{V_1}$$

$C$  = Total Siloxanes Concentration (mg/m<sup>3</sup>)  
 $S$  = Siloxanes Results from Detector (ppm)  
 $V$  = Total Impinger Solvent Amount (L)  
 $V_1$  = Total Gas Flow Amount (m<sup>3</sup>)

### Eq. 2. Siloxane concentration equation

**Table 2.** Analysis conditions

	Gas chromatograph	Agilent Technologies US/6890 GC
GC	Carrier gas	He
	Column	HP-5MS capillary (Agilent, 30.0m × 250 μm × 0.25 μm)
	Flow	1 ml/min
	Inlet temp.	250°C
	Injection	1 μL
	MS	Agilent Technologies 5973 N
MS	Ionization mode	EI
	Analyzer	Quadrupole
	Transfer line temp	280°C
	Modus	SIM



**Fig. 2.** Chromatogram of seven siloxane standards (1000 μg/L mix-standards).

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 표준물질 분석 및 정도 관리 확인

3.1.1. 표준물질제조 및 기기분석의 재현성과 신뢰도 검증

총 일곱 가지의 실록산 표준물질을 메탄올에 단계적으로 희석하여 blank로는 메탄올을 사용하였으며, 100~1000 μg/L 검정곡선(Calibration Curve)을 작성하여 정량평가가 가능하도록 하였다. GC/MS, HP-5MS 컬럼 이용 총 10회씩 반복 측정된 결과 물질별 상관계수는 모두 0.999 이상으로 신뢰할 만한 상관계수를 보였다. 또한 GC/MS 분석실험의 재현성 및 신뢰도 검증을 위하여 기기 정도 관리를 확인하였다. 물질별로 메탄올을 이용해 제조한 농도 100 μg/L의 시료를 10회 이상 반복 측정하여 검출된 평균 농도를 분석하였다. 기기검출한계 (IDL, Instrumental Detection Limit)<sup>21)</sup>과 기기정량한계 (IQL, Instrumental Quantification Limit), 표준편차 및

상대표준편차를 구하여 Table 3에 나타내었다.

$$IDL = 3.14 \times SD$$

$$IQL = IDL \times 3.3$$

#### Eq. 3. Instrumental detection and quantification limits

##### 3.1.2. 용매흡수방법 적용시 회수율 결과

용매흡수법 적용시 GC/MS를 이용한 분석 실험시 정확도를 판단하기 위하여 100 μg/L과 1000 μg/L의 D4와 D5 실록산 표준물질을 총 10회 반복 측정 후 평균 회수율을 계산한 결과, 100 μg/L의 경우 D4는 98.61%와 D5는 100.4%의 회수율을 보였으며, 1000 μg/L의 경우 D4와 D5는 100.1%의 회수율을 보여 정확도의 차이가 미미한 것을 확인할 수 있었다.

**Table 3.** QA/QC results for siloxane standards

	L2	D3	L3	D4	L4	D5	L5
Average Concentration ( $\mu\text{g/L}$ )	96.953	100.529	101.137	98.610	105.924	100.442	102.468
Standard Deviation	5.023	4.479	6.453	3.673	4.423	3.688	1.856
Relative Standard Deviation	5.181	4.455	6.380	3.724	4.176	3.672	1.811
Instrumental Detection Limit ( $\mu\text{g/L}$ )	14.170	12.634	18.203	10.360	12.477	10.404	5.236
Lower Limit of Detection ( $\mu\text{g/L}$ )	15.069	13.436	19.358	11.018	13.269	11.064	5.568
Instrumental Quantification Limit	50.229	44.786	64.525	36.726	44.230	36.881	18.561

**Table 4.** Recovery rate chart for D4 and D5

	D4	D4	D5	D5
Concentration ( $\mu\text{g/L}$ )	100	1000	100	1000
Mean Recovery Rate (%)	98.61	100.1	100.4	100.1
Standard Deviation	3.673	2.283	3.688	2.224
Upper Control Limit	109.6	1007.6	111.5	1008.0
Upper Warning Limit	106.0	1005.3	107.8	1005.8
Lower Warning Limit	91.27	996.15	93.07	996.92
Lower Control Limit	87.60	993.87	89.38	994.70

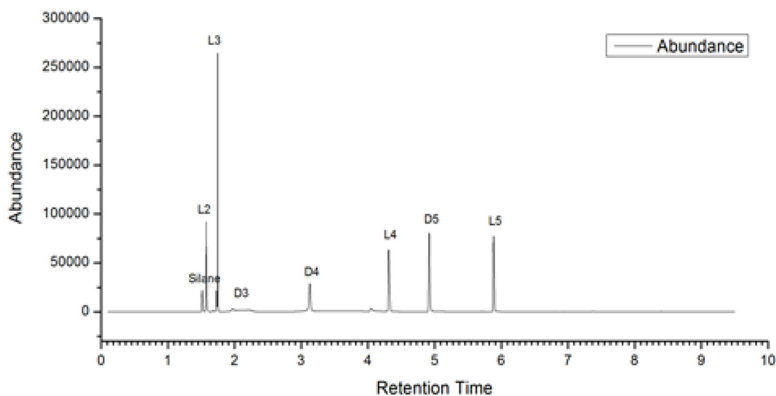
### 3.2. 실록산의 GC/MS 분석 최적화를 위한 컬럼의 비교

가스나 대기 내 미량물질들의 정성 및 정량 평가에 사용되는 분석방법은 가스크로마토그래피를 이용한 방법이다. 캐필러리 컬럼을 이용하여 GC/FID 또는 GC/MS로 가스 상 물질들을 분석하는 방법은 널리 알려져 있으며 보편적으로 사용되고 있다.<sup>14)</sup>

본 연구에서는 미량물질 분석에 사용되는 캐필러리 컬럼을 종류별로 사용하여 오프사이트 포집법으로 포집된 매립가스 내 실록산 물질들의 GC/MS를 이용한 정량 및 정성평가가 가능한지 확인하고자 여러 컬럼을 사용하여 분석한 결과를 나타내었다.

동일한 시료로 총 세 가지의 캐필러리 컬럼을 사용하여 각각 GC/MS 분석을 진행한 결과를 Fig. 3-5에 나타내었다. 물질이 분석되어 나오는 순서는 세 가지 컬럼 모두 동일하게 진행되었으나, 컬럼별로 RT(Retention Time)의 차이를 보이는 것을 확인할 수 있었다. 그 이유는 컬럼 내 고정상 물질의 성질 차이와 그 함유량에 따른 것으로 비극성물질인 실록산 물질이 상대적으로 극성인 고정상을 가진 컬럼에서 빠른 시간 내에 분리되어 나오는 것으로 판단된다.

결론적으로 실험에 사용된 컬럼은 HP-INNOWax와 HP-1MS, HP-5MS로 총 세 가지이나, 크기는 두 종류로 나누어 볼 수 있는데, 그 기준은 고정상의 극성에 따라

**Fig. 3.** Chromatogram of eight siloxanes using HP-INNOWax capillary column.

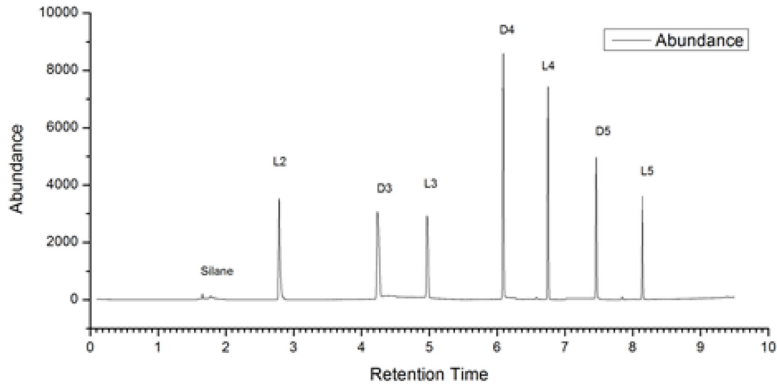


Fig. 4. Chromatogram of eight siloxanes using HP-1MS capillary column.

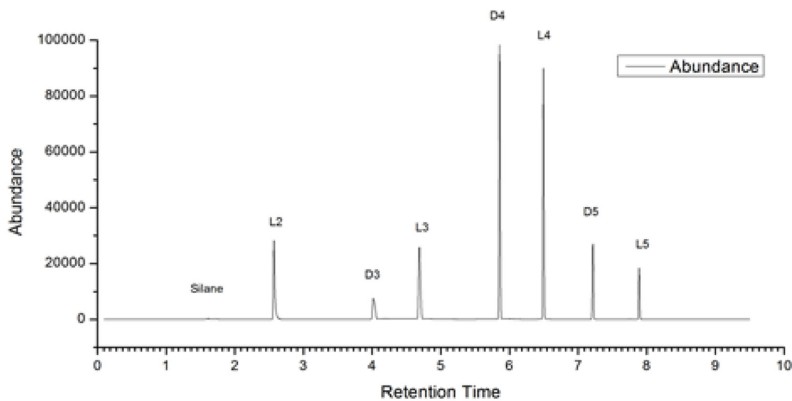


Fig. 5. Chromatogram of eight siloxanes using HP-5MS capillary column.

나닌다고 볼 수 있다. 폴리실록산(Polysiloxanes)과 PEG (폴리에틸렌글리콜, Polyethylene Glycols) 컬럼 두 종류로 나누어볼 수 있는데, 폴리실록산 컬럼으로 분류되는 컬럼 중에서도 비극성 고정상으로 가장 흔히 선택되는 HP-1이나 HP-5 같은 경우 높은 온도에서 분리되어야 하는 바이오가스의 분석조건에 따라 배제하였으며, 따라서 컬럼 선택 매뉴얼에 따라 온도에 변함없이 로우 블리드 타입(low bleed type)으로 분류되는 HP-1MS와 HP-5MS의 사용이 탁월한 실록산 분리능을 보여준 것을 Fig. 4와 5를 통해 확인할 수 있었다. 또한 HP-INNOWax 컬럼은 PEG 컬럼 중에서도 온도에 가장 높은 내성을 가진 컬럼으로 극성인 고정상을 가지고 있기 때문에 8가지 실록산 물질이 빠른 속도로 분리되어 나온 것을 확인할 수 있었다. 세 가지 컬럼의 차이점은 Table 5에 나타내었다.

또한 세 가지 컬럼을 이용하여 8가지의 실록산 물질의 분리능을 살펴보기 위해 GC/MS의 조건을 최적화한 결과는 Table 6와 같다.

세 컬럼을 사용하여 실록산 물질 분석 시 D3물질의 상대적인 끌림 현상이 HP-INNOWax 컬럼과 HP-1MS 컬럼을 사용하였을 때 발생하는 것을 확인하였다. 그에 따라 D3 표준물질의 검정곡선을 작성하여 Fig. 6-8에 나타내었다. 다른 일곱가지 실록산 물질들의 상관계수는 세 가지 컬럼 모두 적용 시 0.99 이상의 높은 수치를 보였으나 D3물질은 HP-INNOWax를 사용할 때 0.79, HP-1MS 사용 시 0.65, 그리고 HP-5MS 사용 시 0.99로 HP-INNOWax나 HP-1MS 컬럼 사용 시 HP-5MS 컬럼 사용 시보다 조금 더 정도관리가 필요한 것으로 확인되었다. 이에 따라 실록산 물질 분석 시 가장 효율적으로 실록

**Table 5.** Characteristics of chosen capillary columns

HP-1MS	HP-5MS	HP-INNOWax
<ul style="list-style-type: none"> <li>• 100% dimethylpolysiloxane</li> <li>• Identical selectivity to HP-1</li> <li>• Non-polar</li> <li>• Low bleed characteristics</li> <li>• Excellent general purpose column</li> <li>• Improved signal-to-noise ratio for better sensitivity and mass spectral integrity</li> <li>• Bonded and cross-linked</li> <li>• Solvent rinsable</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• (5%-phenyl)-methylpolysiloxane</li> <li>• Identical selectivity to HP-5</li> <li>• Non-polar</li> <li>• Very low bleed characteristics, ideal for GC/MS</li> <li>• Excellent inertness for active compounds including acidic and basic compounds</li> <li>• Improved signal-to-noise ratio for better sensitivity and mass spectral integrity</li> <li>• Bonded and cross-linked</li> <li>• Solvent rinsable</li> <li>• Equivalent to USP Phase G27</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Polyethylene glycol (PEG)</li> <li>• High polarity</li> <li>• Highest upper temperature limits of the bonded PEG phases</li> <li>• Column-to-column repeatability</li> <li>• Bonded and cross-linked</li> <li>• Solvent rinsable</li> <li>• Close equivalent to USP Phase G16</li> </ul>

**Table 6.** Three sets of mass spectrometry conditions for analysis of eight siloxanes

Column	Compound	Retention time (min)	Base peak	Selected ions (relative abundance >2%)	Selected ions (relative abundance ≤2%)
HP-INNOWax	Silane	1.54	78		
	L2	1.61	147	73	75
	D3	1.76	207	191	73,75,147
	L3	1.78	221	73,75,147,205	191,207
	D4	3.20	281	73,133,207,265	164,295
	L4	4.43	207	73,133,295	265,281
	D5	5.03	73	267,355,369	147,281
	L5	5.98	147	73,281,369	267,355
HP-1MS	Silane	1.68	78		
	L2	2.72	147	73	75
	D3	4.18	207	191	73,75,147
	L3	4.91	221	73,75,147,205	191,207
	D4	6.04	281	73,133,207,265	164,295
	L4	6.70	207	73,133,295	265,281
	D5	7.42	73	267,355,369	147,281
	L5	8.11	147	73,281,369	267,355
HP-5MS	Silane	1.63	78		
	L2	2.56	147	73	75
	D3	3.98	207	191	73,75,147
	L3	4.65	221	73,75,147,205	191,207
	D4	5.81	281	73,133,207,265	164,295
	L4	6.45	207	73,133,295	265,281
	D5	7.17	73	267,355,369	147,281
	L5	7.85	147	73,281,369	267,355

산을 분리해낼 수 있는 컬럼은 HP-5MS 캐필러리 컬럼임을 확인하였다.

### 3.3. 통계학적 유의성 검증을 통한 현장 포집법과 오프사이트 포집법 비교

임편저를 이용한 용매흡수법은 다양한 조건을 지닌 바

이오가스 발전 시설 내 현장의 특성상 분석 시 낮은 유속 또는 음압의 조건에서는 용매의 역류위험이 있어 측정이 불가능하다. 또한 압력과 온도의 변화로 인해 가스 내 물질 분석 시 불안정한 결과를 보일 수 있다. 그러나 낮은 검출 농도에서도 분석이 가능하며, 위에서도 표준 물질을 이용한 분석을 통해 검증하였다시피 회수율이 뛰

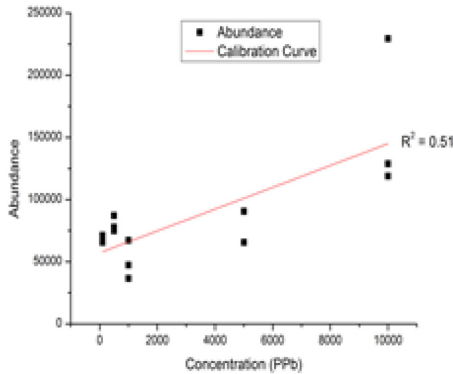


Fig. 6. Calibration curve of D3 siloxane using HP-INNO wax capillary column.

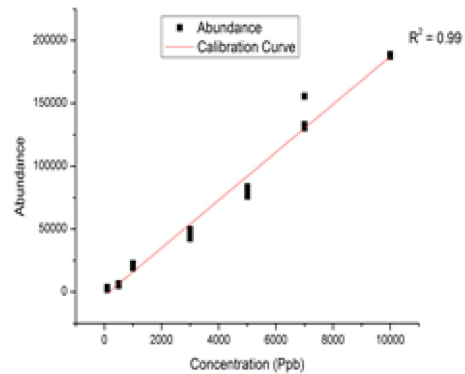


Fig. 8. Calibration curve of D3 siloxane using HP-5MS capillary column.

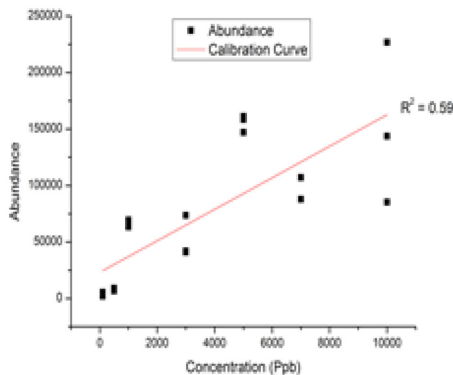


Fig. 7. Calibration curve of D3 siloxane using HP-1MS capillary column.

어난 장점이 있다. 이러한 용매흡수법의 장점을 살리기 위하여 가스를 테들러백에 포집한 후 일정시간의 안정화 시간을 거쳐 정도 관리가 가능한 실험실 내에서 용매 흡수를 진행하여 실록산 물질을 분석할 때 현장에서 직접 용매흡수를 해온 경우와의 차이가 유의할 만한 결과를 보여주는지, 또한 그러한 분석 방법이 신뢰할만한지 평가하였다.

### 3.3.1. 현장 포집법과 오프사이트 포집법 간의 유의성 검증.

T-검정은 두 실험방법간의 결과가 같다는 가설 하에 유의수준  $\alpha=0.05$ 의 조건에서,  $p\text{-value} > 0.05$ 이면 가설은 채택되어 두 방법은 동일하다 나타나며, 반면에  $p\text{-value} < 0.05$ 이면 가설은 기각되어 두 방법 간의 차이는

존재한다고 판단한다.

현장 포집법은 1회 포집시 약 유량 0.12 mL/min으로 두 시간의 포집 시간이 걸리게 된다. 때문에 10-30회의 반복실험을 진행할 경우 현장에서 발생하는 가스의 성상자체의 변화가 이루어져 오차율이 높아질 수 있다. 때문에 유량을 1.0 mL/min으로 높여 18분으로 포집 시간을 단축하여 실험을 진행하였다. 이전 연구 결과에 따르면 유량이 높아질 경우 검출한계의 차이가 발생하고, 재현성이 떨어진다고 보고되고 있는 바<sup>18)</sup>, 먼저 1.0 mL/min으로 유량을 증가시켜 포집할 경우 기존 낮은 유량으로 포집한 것과의 유의성을 검증하였다. 테들러백과 1000  $\mu\text{g/L}$ 의 스파이크 용액을 이용한 표준가스를 제조하여 각각 총 30회의 실험을 진행하였으며, 1.0ml/min의 유량으로 실록산을 포집 및 분석하였을 경우 p-value 결과는 0.428로 나타났다. 이는 0.05보다 높은 수치이며 유량 차이에 따른 포집방법의 결과가 같다는 가설 하에 두 포집방법은 동일하다고 판단할 수 있다. 즉, 유량을 높여 실험을 진행하여도 1.2 mL/min의 유량으로 진행되는 평균적인 용매흡수법 적용시의 실험결과와 유의할만한 차이를 보이지는 않는다고 판단하였다.

매립지 현장에서 유량 1.0 mL/min으로 20분 용매 흡수해온 시료와, 오프사이트법을 적용하여 유량 1.0 mL/min으로 20분 용매 흡수한 시료를 각각 총 30회 기기분석을 실시하였다. 그 중 분석 감도가 가장 높고, 매립가스 내에서 많이 발견되는 D4물질의 분석결과를 통해 t-검정을 실시하였다. 오프사이트 포집법으로 평균 회수된 D4 물질의 실록산 농도는 9.177  $\mu\text{g/mL}$ 로 현장 포집법으로 평균 회수된 D4 물질의 농도인 10.070  $\mu\text{g/mL}$ 과는 0.893  $\mu\text{g/mL}$ 의 농도차를 보였으나, p-value는 0.313으로

**Table 7.** Comparison of amount of siloxanes derived from two different sampling methods

Direct sampling method	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Avg.
On-site (mg)	0.118	0.096	0.097	0.118	0.113	0.115	0.110	0.111	0.124	0.113	0.112
Off-site (mg)	0.132	0.179	0.125	0.144	0.144	0.144	0.162	0.154	0.138	0.157	0.134

0.05보다 높아 두 방법의 차이 또한 유의할 만한 수준이 아닌 것으로 판단하였다.

3.3.2. 실험실과 현장에서의 포집 방법 간 경향성 평가  
실록산 물질의 정량, 정성 분석을 위하여 실험실내에서 수행한 용매 흡수법과 많은 변수를 갖고 있는 매립지 내의 용매흡수법 시 적용 가능성 여부를 판단하기 위해 실제 매립지의 매립가스를 이용하여 실험실과 동일한 실험을 수행하였다. 매립가스 내 대표적인 실록산 물질인 D4를 방법별로 10회씩 측정된 결과를 Table 7에 나타내었다. 실록산 물질들의 재현성 및 경향성을 보고자 GC/MS를 통해 검출된 농도와 Eq. 2에 따라 산출하였는데, 오프사이트 포집법으로 진행한 실험결과가 정량하였을 경우 그 평균값이 더 높게 나온 것을 확인할 수 있었다. 그 이유는 흡수시키는 동안 휘발되어 사라지는 메탄올의 양이 현장에서 직접 할 때보다 적어, 계산식에 따른 산출시 그만큼 실험실에서 진행한 용매흡수법의 결과가 더 높게 관측되는 것이라 판단된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 현장에서의 바이오가스를 직접 용매에 흡수시키는 형태의 용매흡수법을 이용한 포집법이 꾸준한 모니터링을 요구하는 현장에서 적용되었을 시 정도 관리가 쉽지 않다는 점을 감안하여 현장에서 바이오가스를 포집용기를 통해 일차적으로 포집 후 이차적으로 *in vitro* 환경에서 용매흡수법 실험을 적용했을 경우 그 결과가 직접용매흡수법(on-site direct sampling)과 유의한 차이를 보이는 지 확인하고자 하였다.

(1) 표준물질을 통한 실험을 통해 일정하고 균일한 조건 내에서 실험이 진행되는 경우 정도관리가 제대로 진행되는 것을 확인할 수 있었다. 실험실 내 수행결과 8가지 실록산 표준물질의 상관계수는 모두 0.999 이상으로 신뢰할 만한 기기분석데이터임을 증명할 수 있었으며, 실록산 물질 분석실험 시 결과의 재현성과 정확도 평가에서 D4와 D5의 경우 상대표준편차가 3.724와 3.672로 나타났으며, 회수율 또한 1000 µg/L 농도의 경우 D4와

D5는 100.1%의 회수율을 보이는 등 매우 안정된 측정값을 보였다.

(2) 포집된 실록산 시료는 GC/MS 분석 시 캐필러리 컬럼의 성질에 따라 RT의 변화를 나타내었으며, 선택된 세 가지 컬럼 중 모든 실록산에 대하여 가장 안정성 있는 분석결과를 보여준 컬럼은 HP-5MS 컬럼인 것으로 판단된다.

(3) 용매흡수법으로 실험을 진행할 경우 통계학적 유의성 검정에 있어  $\alpha=0.05$ 의 조건에서 현장에서의 직접 용매흡수를 진행하는 현장포집법과 테들러백을 이용한 오프사이트 용매흡수 포집법이 동일하다는 가설 하에 오프사이트 용매흡수 포집법의 유의성을 검증한 결과는 0.313으로 0.05 이상의 p-value값을 나타냄으로서 두 방법의 결과는 유의할 만한 차이를 보이지 않았다. 이를 통해 현장의 특성을 고려할 시 오프사이트 포집법 또한 충분히 고려할 만한 가스 샘플링 방법이라고 판단된다.

#### 감사의 글

이 연구는 서울과학기술대학교 교내연구비의 지원으로 수행되었습니다(2015-1233).

#### 참고문헌

1. 에너지경제연구원, “에너지포커스 2016년 봄호”, 2016, 제13권 제1호 통권 59호, 4-41.
2. 김영준, 강용태, “바이오가스의 정제공정에 대한 고찰”, *대한설비공학회 동계학술발표대회 논문집*, 2009, 694-699.
3. 김승수, “바이오가스 활용과 품질기준“, *유기물자원화*, 2010, 18, 38-49.
4. R. Dewil, L. Appels, and J. Baeyens, “Energy use of biogas hampered by the presence of siloxanes”, *Energy Conversion and Management*, 2006, 47, 1711-1722.
5. O. Sevimoğlu and B. Tansel, “Composition and source identification of deposits forming in landfill gas (LFG) engines and effect of activated carbon treatment on deposit composition”, *Journal of Environmental Management*, 2013, 128, 300-305.

6. M. Arnold and T. Kajolinna, "Development of on-line measurement techniques for siloxanes and other trace compounds in biogas", *Waste Management*, **2010**, 30, 1011-1017.
7. M. A. Goossens, "Landfill gas power plants", *Renewable Energy*, **1996**, 9, 1015-1018.
8. M. Hagmann, E. Heimbrand, and P. Hentschel, "Determination of siloxanes in biogas from landfills and sewage treatment plants", *Seventh International Waste Management and Landfill Symposium*, **2002**, 128, 3-7.
9. H. C. Hayes, G. J. Graening, S. Saeed, and S. Kao, "A summary of available analytical methods for the determination of siloxanes in biogas", *SWANA 26th Annual Landfill Gas Symposium*, **2003**.
10. M. Schweigkofler and R. Niessner, "Determination of siloxanes and VOC in landfill gas and sewage gas by canister sampling and GC-MS/AES analysis", *Environmental Science and Technology*, **1999**, 33, 3680-3685.
11. E. Wheless and J. Pierce, "Siloxanes in landfill and digester gas update", *Proceedings of the 27th SWANA Landfill Gas Symposium*, **2004**, 22-25.
12. L. Kaj, M. Schlabach, J. Andersson, A. P. Cousins, N. Schmidbauer, and E. Brorström-Lundén, "Siloxanes in the Nordic Environment", *Nordic Council of Ministers*, 93, **2005**.
13. N. J. Kim, J. M. Choi, and E. J. Ji, "Solvent selection for the detection of siloxanes in landfill gas", *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, **2007**, 29, 915-921.
14. J. B. Holm-Nielsen, T. Al Seadi, and P. Oleskowicz-Popiel, "The future of anaerobic digestion and biogas utilization", *Bioresource Technology*, **2009**, 100, 5478-5484.
15. J. Raich-Montiu, C. Ribas-Font, N. de Arespacochaga, E. Roig-Torres, F. Broto-Puig, M. Crest, L. Bouchy, and J. L. Cortina, "Analytical methodology for sampling and analysing eight siloxanes and trimethylsilanol in biogas from different wastewater treatment plants in Europe", *Analytica Chimica Acta*, **2014**, 812, 83-91.
16. M. Ajhar, B. Wens, K. H. Stollenwerk, G. Spalding, S. Yüce, and T. Melin, "Suitability of Tedlar gas sampling bags for siloxane quantification in landfill gas", *Talanta*, **2010**, 82, 92-98.
17. N. J. Kim, S. K. Chun, D. K. Cha, and C. Kim, "Determination of siloxanes in biogas by solid-phase adsorption on activated carbon", *Bulletin of the Korean Chemical Society*, **2013**, 34, 2353-2357.
18. S. C. Popat and M. A. Deshusses, "Biological removal of siloxanes from landfill and digester gases: Opportunities and challenges", *Environmental Science and Technology*, **2008**, 42, 8510-8515.
19. Air Toxics Ltd., "Siloxanes by GC/MS: Introducing the Air Toxics Ltd. method", *In the Air*, **2002**, 7, 1-3.
20. T. J. Park, S. H. Yang, Y. M. Lee, and H. S. Kim, "Temperature analysis of each coolant level by a multiple comparison in turning process", *Journal of the Korean Society for Precision Engineering*, **2001**, 18, 110-115.
21. ACIL Environmental Services Section Technical Committee, "Proposed Procedures for Determining the Method Detection Limit and Minimum Level", **2006**, Revision 6.0.