

## 저온농축열탈착 시스템을 연계한 유기지방산의 분석법 평가 및 검토

안지원 · 김기현★ · 임문순<sup>1</sup> · 주도원<sup>1</sup>

세종대학교 환경에너지융합학과, <sup>1</sup>ITC 21  
(2011. 1. 18. 접수, 2011. 3. 29. 승인)

### A study of analytical method for volatile fatty acids (VFA) by cryogenic trapping-thermal desorption (CT-TD) technique

Ji-Won Ahn, Ki-Hyun Kim★, Do-Weon Ju<sup>1</sup> and Moon-Soon Im<sup>1</sup>

*Department of Environment and Energy, Sejong University, Goon Ja Dong 98, Seoul, Korea*

<sup>1</sup>*ITC 21, Sang Dae Won Dong 5445, Seong Nam, Gyeong Gi, Korea*

(Received January 18, 2011; Accepted March 29, 2011)

**요약:** 본 연구에서는 저온농축열탈착법을 이용하여, 4가지 유기지방산 및 9가지 휘발성유기화합물을 포함하는 13가지 성분의 분석기법을 비교연구하였다. 저온농축열탈착법을 이용한 유기지방산의 분석기법을 평가하기 위해, 5가지 흡착소재 각각에 대해 5점 검량에 기초한 비교를 시도하였다. 그 결과, 유기지방산 및 휘발성 유기화합물에서 Carbo-pack X를 충전한 고체흡착관의 response factor (RF)가 가장 높은 수준을 유지하면서, 유기지방산과 휘발성유기화합물의 동시분석에 가장 적합한 것으로 나타났다. 그러나 Tenax TA 단일소재를 제외하면, 조사에 이용한 대부분의 흡착제도 양호한 것으로 나타났다. 저온농축열탈착법의 검정을 위한 임의의 방안으로 기체상 표준시료를 저온농축열탈착법과 알칼리흡수법으로 동시에 비교분석하였다. 그 결과, 유기지방산에서 저온농축열탈착법 대비 알칼리흡수법의 비율 (T/S비)이 0.46 (valeric acid)~0.71 (isovaleric acid)으로 나타나 저온농축열탈착법의 결과가 상대적으로 낮게 나타났다. 보다 안정적인 분석조건을 찾기 위한 연구를 추가적으로 지속한다면, 유기지방산의 분석법을 향상시키는 것이 가능할 것으로 사료된다.

**Abstract:** In this study, 13 compounds including four volatile fatty acids (VFA) and nine volatile organic compounds (VOC) were analyzed by cryogenic trapping-thermal desorption technique. In order to evaluate the analytical method for VFA, calibration experiments were performed using five different sorbent materials. When the calibration results are compared between different sorbents, sampling tube filled with Carbo-pack X showed the highest response factor (RF) for both VFA and VOC. To validate this new analytical method for VFA using cryogenic trapping-thermal desorption technique, this method was compared with alkali absorption method recommended by the odor prevention law of the Korea Ministry of Environment (KMOE). For this purpose, unknown samples were analyzed by two different methods, i.e., cryogenic trapping-thermal desorption (TD)

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)2-3408-3320 Fax : +82-(0)2-3408-4320

E-mail : khkim@sejong.ac.kr

and alkali absorption with solid phase microextraction (SPME). When the results of two different methods were compared, ratios of concentrations determined by the two analytical methods (TD/SPME) was found as 0.46 (valeric acid) ~ 0.71 (isovaleric acid). Therefore, additional study is required to properly establish and find stable analytical conditions for VFA analysis. Furthermore, comparison between two different methods should be made with more reliable calibration approaches.

**Key words:** volatile fatty acid (VFA), volatile organic compound (VOC), cryogenic trapping-thermal desorption, response factor, alkali absorption

## 1. 서 론

유기지방산(volatile fatty acid, VFA)은 생활폐수 및 동물의 배설물로부터 주로 발생하는 악취성분으로 알려져 있다.<sup>1,2</sup> 이들 성분은 최소감지농도가 0.037 (valeric acid)~5.7 ppb (propionic acid) 로 매우 낮다.<sup>3</sup> 실제로 악취공정시험법에서 제시하는 배출허용기준의 범위도 수 ppb 농도대로 저농도에서도 악취를 유발하는 성분에 해당한다.<sup>4</sup> 소수성 및 휘발성의 특징을 갖는 유기지방산의 분석법으로는 gas chromatography (GC)에 flame ionization detector (FID) 또는 mass spectrometer (MS)를 장착한 기기분석법이 잘 알려져 있다.<sup>5,6</sup> 그리고 이들 성분의 원활한 분리를 위해, DB-WAX 또는 acidified stablewax 칼럼과 같이 극성칼럼의 사용을 권장하고 있다.<sup>7</sup> 그러나 유기지방산은 극성과 흡착성이 큰 특성으로 인하여 시료채취 및 분석방법이 난해한 성분으로 알려져 있다.<sup>8</sup> 현재, 대기 중에 존재하는 유기지방산의 분석방법으로는 알칼리수용액 흡수법 및 알칼리함침필터법 등이 대표적이다.<sup>8,9</sup> 그러나 이 두가지 방법도 전처리 과정 및 분석법이 복잡하기 때문에, 여러 가지 대체방법에 대한 모색이 이루어지고 있다. 본 연구진은 본 연구의 선행연구를 통해 저온농축열탈착법을 이용한 유기지방산의 분석을 시도하였다.<sup>10</sup>

이미 악취공정시험법 상에는 휘발성유기화합물(volatile organic compound, VOC)에 속하는 방향족화합물(toluene, xylene, styrene), 케톤(methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone), 알코올(isobutyl alcohol), 아세트이트(butyl acetate) 등에 대한 대표 분석방법으로 저온농축열탈착법과 gas chromatography (GC)/flame ionization detector (FID)을 연계한 분석법을 제시하고 있다. 이러한 방식에 의하면, 시료의 채취는 일정 부피만큼의 시료를 고체흡착관에 통과시켜 분석대상 성분의 흡착을 유도한다. 그리고 그 다음단계로 이를 저온농축열탈착

시스템을 이용하여 분석한다. 이러한 방법으로 유기지방산 성분을 분석할 경우, 단순히 유기지방산뿐 아니라 기타 주요 휘발성유기화합물을 동시에 분석할 수 있다는 장점이 있다.<sup>10</sup> 그러나 유기지방산의 불안정한 특성을 감안하면, 분석조건을 안정화 또는 최적화하기 위한 연구가 필요하다.

본 연구에서는 유기지방산 성분에 대한 분석기법의 개선을 위한 노력의 일환으로 저온농축열탈착법을 연계한 GC/FID 분석방법을 심층적으로 연구하고자 하였다. 이를 위하여, (1) 시료채취에 사용하는 고체흡착관의 충전 물질을 5가지 타입으로 구분하여 최적의 흡착물질을 파악하고자 하였다. (2) 그리고 유기지방산을 분석하는 방법의 특성을 평가하기 위해 기존의 알칼리용액 흡수법과 저온농축열탈착법을 대상으로 두 가지 분석방법의 비교를 시도하였다.

## 2. 연구방법







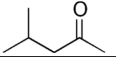
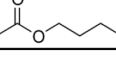
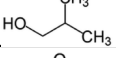

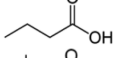
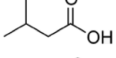
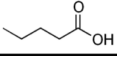
### 2.1. 5가지 종류의 흡착제에 따른 유기지방산의 분석(Exp 1)

#### 2.1.1 작업용 표준시료(WS-A)의 조제

본 연구에서는 흡착제별 유기지방산의 분석특성을 평가하기 위해, 저온농축열탈착법에 기초하여 휘발성 유기화합물 및 유기지방산의 분석을 동시에 시도하였다. 이를 위해, Table 1에 제시한 바와 같이 13가지 성분의 개별 시약(95% 이상)을 각각 구매하여, 이를 혼합 및 희석하는 방법으로 작업용 표준시료(WS-A)를 조제하였다. 그러나 방향족 성분 중, benzene, toluene, p-xylene, o-xylene은 2,000 ng  $\mu\text{L}^{-1}$ 의 농도로 미리 조제한 앰플타입의 표준시료(Supelco, USA)를 구매하여 사용하였다.

이렇게 준비한 원표준시료들은 1차적으로 methanol을 이용하여 희석하는 단계를 거쳤다. 1차 작업용 표준시료(1,000 ng  $\mu\text{L}^{-1}$ : 10 mL)를 조제하기 위하여, 성

Table 1. Basic information of target compounds selected in this study

Order	Group	Full name	Short name	CAS No.	Chemical formula	Structure	Molecular weight <sup>a</sup>	Threshold <sup>b</sup>	Permissible concentration <sup>c</sup>		Reference <sup>d</sup>
									Industrial region	Other region	
1		Benzene	B	71-43-2	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>		78.11	0.33	-	-	-
2		Toluene	T	108-88-3	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>		92.14	0.33	30	10	2008
3	Aromatic	para-Xylene	p-X	106-42-3	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>		106.2	0.058	2	1	2008
4		ortho-Xylene	o-X	95-47-6	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>		106.2	0.38	2	1	2008
5		Styrene	S	100-42-5	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>		104.2	0.035	0.8	0.4	2005
6	Ketone	Methyl ethyl ketone	MEK	78-93-3	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O		72.11	0.44	35	13	2008
7		Methyl isobutyl ketone	MIBK	108-10-1	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O		100.2	0.17	3	1	2008
8	Acetate	Butyl acetate	BuAc	123-86-4	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>		116.2	0.016	4	1	2008
9	Alcohol	Isobutyl alcohol	i-BuAl	78-83-1	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O		74.12	0.011	4	0.9	2010
10	Acid	Propionic acid	PA	79-09-4	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>		74.08	0.0057	0.07	0.03	2010
11		Butyric acid	BA	107-92-6	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>		88.11	0.00019	0.002	0.001	2010
12		Isovaleric acid	IA	503-74-2	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>		102.1	0.000078	0.004	0.001	2010
13		Valeric acid	VA	109-52-4	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>		102.1	0.000037	0.002	0.0009	2010

<sup>a</sup>g mole<sup>-1</sup><sup>b</sup>Refer to Nagata (2003): all concentrations in ppm<sup>c</sup>Malodor Prevention law of Korea Ministry of Environment (2010): all concentrations in ppm<sup>d</sup>The initiation year of the administrative regulation through the designation of offensive odorants (Korea Ministry of Environment (KMOE))

Table 2. Preparation of final working standards for two different experiments (Exps 1 and 2)

A. Concentration levels of liquid working standard (WS-A) for Exp 1 (comparison with five different adsorption materials)

Order	Concentration (ng $\mu\text{L}^{-1}$ )												
	B	T	p-X	o-X	S	MEK	MIBK	BuAc	i-BuAl	PA	BA	IA	VA
1	10.0	10.0	10.0	10.0	9.90	9.96	9.85	10.0	9.92	9.80	9.50	9.16	9.21
2	20.0	20.0	20.0	20.0	19.8	19.9	19.7	20.0	19.8	19.6	19.0	18.3	18.4
3	40.0	40.0	40.0	40.0	39.6	39.8	39.4	40.1	39.7	39.2	38.0	36.6	36.8
4	100	100	100	100	99.0	99.6	98.5	100	99.2	98.0	95.0	91.6	92.1
5	200	200	200	200	198	199	197	200	198	196	190	183	184

B. Concentration levels of liquid working standard (WS-B) for Exp 2 (comparison between GC-TD and GC-SPME method)

Order	Concentration (ng $\mu\text{L}^{-1}$ )												
	B	T	p-X	o-X	S	MEK	MIBK	BuAc	i-BuAl	PA	BA	IA	VA
1	36.2	36.0	35.7	35.8	36.0	36.7	36.5	36.6	36.5	37.2	36.1	36.6	36.8
2	106	105	104	104	105	107	106	107	107	109	105	107	107
3	196	195	194	194	195	199	198	198	198	202	196	198	199
4	422	420	417	418	420	428	426	427	426	435	421	427	430

분별로 (1) 애플타입의 표준시료인 benzene, toluene, p-xylene, o-xylene을 혼합한 group A, (2) methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, styrene, isobutyl alcohol, butyl acetate을 혼합한 group B, (3) propionic acid를 위시한 4가지 유기지방산을 포함한 group C로 구분한 후, methanol로 희석 조제하였다. 2차 작업용 표준시료의 조제는 1 mL 용량의 vial에 1차 작업용 표준시료인 group A, B, C를 각각 10, 20, 40, 100, 200  $\mu\text{L}$  씩 주입하고 메탄올을 채우는 방식으로 조제하였다. 따라서 2차 작업용 표준시료(WS-A)에서 13 가지 성분들의 농도는 개별적으로 차이는 있으나, 10, 20, 40, 100, 200 ng  $\mu\text{L}^{-1}$  농도에 근접하게 조제하였다(Table 2A).

### 2.1.2. 작업용 표준시료의 분석방법(GC-TD)

5가지 농도대로 조제한 작업용 표준시료(WS-A)는 고체흡착관에 직접 주사하는 방식으로 주입한 후, 분석하였다. 본 연구에서 사용한 고체흡착관은 길이 9 cm, 내경 0.5 cm에 해당한다. 이때, 휘발성 유기화합물 및 유기지방산을 동시 분석한다는 점을 감안하여, 고체흡착관의 충전물질에 따른 각 성분들의 검량감도를 평가해보고자 하였다. 이를 위해, 본 연구에서는 5가지 종류의 고체흡착소재를 비교대상으로 준비하였다. 흡착제로는 휘발성 물질의 분석에 많이 사용하는 다공성의 Tenax TA (60/80 mesh), 탄화수소 계열성분의 분석에 많이 사용하는 graphitized carbon black (GCB) 계열의 Carboxen B (60/80 mesh), GCB중에서 유일하게 다공성으로 강한 흡착력을 보이는 Carboxen X

Table 3. Information of adsorbent type in sampling tube used in this study (Exp 1: comparison with five different adsorption materials)

Order	Tube code	Absorbent type
1	TA	Tenax TA (60/80) 300 mg
2	CX	Carboxen X (40/60) 300 mg
3	CB	Carboxen B (60/80) 300 mg
4	TA-CB-CX	Tenax TA (60/80) 100 mg + Carboxen B (60/80) 100 mg + Carboxen X (40/60) 100 mg
5	TA-CB	Tenax TA (60/80) 200 mg + Carboxen B (60/80) 100 mg

(40/60 mesh)를 선정하였다. 그리고 이들을 단일물질로 300 mg 만큼 고체흡착관에 넣거나, 두가지 또는 세가지 물질을 섞어서 고체흡착관에 넣어주는 방식으로 5가지 종류의 고체흡착관을 제조하였다(Table 3). 이렇게 제조한 고체흡착관은 사용하기 전에 컨디셔너를 이용하여 깨끗한 blank 상태로 준비해두었다.

깨끗한 상태의 고체흡착관 전단에는 초순수 질소(99.999%)를 채운 10 L 테들러 백을 연결하고, 후단에는 미니펌프( $\Sigma$ -30, SIBATA, Japan)를 연결하였다. 그리고 테들러 백을 열어둔 상태에서 0.2 L/min의 유속으로 질소를 고체흡착관에 통과시켜주었다. 이때, 이미 조제한 작업용 표준시료(WS-A)는 액상시린지를 이용하여 1  $\mu\text{L}$ 만큼 고체흡착관 전단에 주입하였다. 작업용 표준시료를 주입한 후에는 용매제인 methanol의

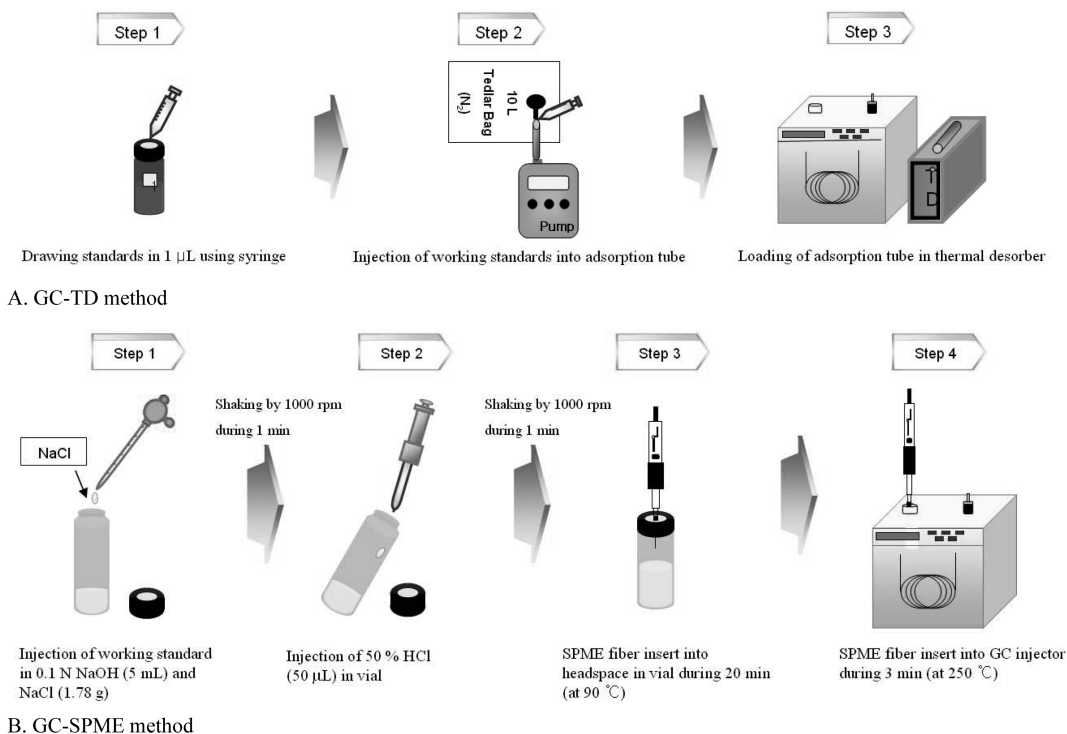


Fig. 1. Schematic diagram of two analytical methods used for the analysis of VOC and organic acid in this study.

간섭을 최소화하기 위하여, 5분간 질소를 총 1 L 만큼 통과시켜주었다. 작업용 표준시료를 흡착시킨 고체 흡착관은 저온농축열탈착기(thermal desorber (TD), model: Unity 2, Markes, UK)에 장착하고, 300  $^{\circ}\text{C}$ 의 온도로 시료를 탈착하는 방식으로 분석을 진행하였다 (Fig. 1A). 그리고 휘발성유기화합물 및 유기지방산은 flame ionization detector (FID)를 장착한 GC (Model: GC-450, Varian, USA) 시스템으로 분석하였다. 시료의 분리를 위하여 WAX column (Length: 60 m, ID: 0.25 mm, Film thickness: 0.25  $\mu\text{m}$ , Chrompack, USA)을 이용하였다. 본 연구에서 사용한 TD와 GC/FID를 이용한 분석시스템의 설정은 Table 4A에 제시한 바와 같다.

## 2.2. 저온농축열탈착법 대비 알칼리흡수법에 따른 유기지방산의 분석(Exp 2)

### 2.2.1. 작업용 표준시료(WS-B)의 조제

유기지방산의 분석방법으로는 이미 공정시험법에서 제시한 알칼리용액 흡수법(또는 알칼리함침필터법)이 잘 알려져 있다. 그러나 본 연구에서는 이미 휘발성유기화합물의 분석방법으로 활용중인 저온농축열탈착방

법을 유기지방산의 분석에 적용하고자 하였다. 따라서 저온농축열탈착법과의 비교대상으로, 알칼리흡수법을 이용하여 표준시료를 동시에 시도하였다. 본 연구에서는 앞서 제시한 흡착제에 따른 유기지방산의 분석평가(Exp 1)와는 개별적으로, 저온농축열탈착법과 알칼리흡수법간의 비교연구(Exp 2)를 진행하였다. 따라서 두 분석법간의 비교연구를 위해서, Exp 2 단계에서는 작업용 표준시료를 새로이 조제하여 사용하였다. 흡착제의 차이를 조사하기 위한 1단계 실험에 사용한 표준시료(WS-A)와는 개별적으로, 두 분석법간의 비교연구(Exp 2)에 사용한 표준시료 WS-B를 조제하기 위해서, Table 1에 제시한 13가지 성분의 개별 원표준시료 (95% 이상)를 준비하였다. 1.5 mL 바이알에 원표준시료를 각각 95~120  $\mu\text{L}$  만큼 주입하여, 13가지 성분의 농도가 대략 60,000  $\mu\text{g mL}^{-1}$  농도대가 되도록 1차 작업용 표준시료를 조제하였다(이렇게 조제한 1차 작업용 표준시료는 추후 기체상 표준시료를 조제할 때마다 사용하였다). 그리고 1차 작업용 표준시료를 methanol과 혼합해주는 방식으로 2차 작업용 표준시료(WS-B)를 조제하였다. 13가지 성분들의 농도가 개별적으로 차이는 있으나, propionic acid를 기준으로

Table 4. Instrumental operation conditions for the analysis of VOC and organic acid components

## A. GC-TD method

GC-FID <sup>a</sup>	Oven	Temp	50	°C (5 min)
		Ramping rate	6	°C min <sup>-1</sup>
		Max Temp	230	°C (5 min)
		Total running Time	40	min
GC-FID <sup>a</sup>	Detector	Temp	240	°C
		H <sub>2</sub> flow rat	30	mL min <sup>-1</sup>
		N <sub>2</sub> flow rate	29	mL min <sup>-1</sup>
		Air flow rate	30	mL min <sup>-1</sup>
Thermal desorber <sup>b</sup>	Carrier gas (N <sub>2</sub> )	1.5	mL min <sup>-1</sup>	
	Split ratio	5:1		
	Sampling tube desorption temp.	300	°C	
	Sampling tube holding time	10	min	
	Cold trap temp low	5	°C	
	Cold trap temp high	300	°C	
	Cold trap hold time	5	min	
	Valve temp	120	°C	
	Transfer line temp	120	°C	
	Minimum pressure	10	psi	

## B. GC-SPME method

GC-FID <sup>a</sup>	Injector	Carrier gas (N <sub>2</sub> )	1.5	mL min <sup>-1</sup>	
		Split ratio	10:1		
		Temp	250	°C	
	GC-FID <sup>a</sup>	Oven	Initial temp	50	°C
			Initial hold time	5	min
			Rate	6	°C min <sup>-1</sup>
			Final temp	230	°C
			Final hold time	5	min
			Total time	40	min
	GC-FID <sup>a</sup>	Detector	Temp	240	°C
H <sub>2</sub> flow rate			30	mL min <sup>-1</sup>	
N <sub>2</sub> flow rate			29	mL min <sup>-1</sup>	
Air flow rate			30	mL min <sup>-1</sup>	
Solid phase microextraction	Carboxen polydimethylsiloxane (PDMS) 75 μm				
	Adsorption temp	90	°C		
	Adsorption time	20	min		

<sup>a</sup>Model: GC-450, Varian, USA<sup>b</sup>Model: Unity 2, Markes international, UK

37, 109, 202, 435 ng μL<sup>-1</sup>가 되도록 조제하여 사용하였다(Table 2B).

## 2.2.2. 알칼리흡수법을 이용한 분석방법(GC-SPME)

두가지 유기산 분석방법의 비교 연구를 위하여, 알칼리흡수법을 이용한 실험은 새로이 조제한 2차 작업용 표준시료(WS-B)를 이용하여 분석을 시도하였다.

이때, 저온농축열탈착법은 2.1.2절에 제시한 방법과 동일하게 진행하였다. 알칼리흡수법을 이용한 분석을 위해서, 우선 유기산성분을 흡수할 수 있는 알칼리용액을 준비하였다. 알칼리용액으로는 수산화나트륨(NaOH) 0.8 g을 증류수 200 mL에 녹이는 방식으로, 0.1 N NaOH 수용액을 조제하였다. 이렇게 조제한 0.1 N NaOH 수용액은 22 mL 바이얼에 5 mL 만큼 주입

하였다. 그리고 액상용 시린지를 이용하여 조제한 작업용 표준시료(WS-B)를 1  $\mu\text{L}$  만큼 취한 다음, 5 mL NaOH 용액 안에 주입하였다. 이때, 시린지 바늘의 끝을 NaOH 수용액에 잠기도록 하여, 작업용표준시료의 손실을 예방하는 방식으로 시료를 주입해주었다. 작업용 표준시료의 주입을 마치면, 추가적으로 1.78 g의 NaCl을 22 mL 바이얼에 넣고 PTFE 격막이 있는 캡으로 바이얼을 닫아주었다(이때, NaCl은 사용 전에 500 °C 이상의 온도에서 12시간 이상 가열하여 불순물을 제거하였다). 그리고 NaCl의 용해를 위해 shaker를 이용하여 1000 rpm으로 1분간 흔들어서 주었다. 바이얼 내부의 유기산을 headspace 공간으로 용출시키기 위하여, 37% HCl을 50  $\mu\text{L}$ 만큼 바이얼 내부에 주입하여 바이얼 내부 용액의 pH를 1에 근접하도록 하였다. 그리고 캡을 닫은 후에, 다시 한번 shaker를 이용하여 1000 rpm으로 1분간 흔들어서 주어, HCl과 NaOH의 혼합을 유도하였다(Fig. 1B).

유기산의 경우, 끓는점이 140 이상이므로, 단순히 pH의 조절만으로 headspace로 용출을 확보할 수 없다. 따라서 바이얼을 90 °C에서 5분간 가열한 상태에서 solid phase microextraction (SPME) 파이버를(바이얼 내부로) 주입하여 20분간 유기산 및 휘발성유기화합물의 흡착을 유도하였다. 이때 유기산의 흡착을 위하여, 75  $\mu\text{m}$  두께의 carboxen/polydimethylsiloxane 파이버를 사용하였다(SPME 파이버는 사용 전에 컨디셔닝 및 blank 확인을 통하여 깨끗한 상태로 준비해두었다). 유기산 및 휘발성유기화합물의 흡착이 끝난 SPME 파이버는 250 °C상태의 GC 주입구에 주입하여, 3분간 시료의 탈착을 유도하였다. 휘발성유기화합물 및 유기산의 분석을 위한 GC는 앞서 GC-TD 방법에 사용한 것과 동일한 기기로서, 그에 대한 분석조건은 Table 4B에 제시하였다.

### 2.2.3. 임의의 기체시료 조제

저온농축열탈착법과 알칼리흡수법의 최종 분석단계는 기본적으로 GC/FID 방식 등에 의존한다. 그러나 두가지 분석법의 전처리 단계는 각각 TD와 SPME를 적용하였다. 따라서 이 두 방법간의 비교를 단순히 표준시료를 이용한 검량결과의 차이로 평가하기에는 어느 정도 한계가 따른다. 따라서 본 연구에서는 휘발성유기화합물과 유기지방산이 혼합되어 있는 임의의 기체상 시료를 조제하고, 동일한 시료를 두가지 방법으로 각각 분석하고자 하였다. 이와 같이 임의의 기체시료를 각 분석방법으로 정량하여, 각 방법으로 산출한

농도를 비교하는 식으로 양자의 차이를 평가하였다.

유기지방산은 성분자체가 워낙 불안정하고 흡착력이 강한 성질로 인하여, 표준시료를 기체상상태로 확보하는 것이 매우 어렵다. 본 연구에서는 이러한 점을 감안하여, 고농도의 액상표준시료를 이용하여 이를 기화시키는 방법으로 기체상 표준시료를 준비하였다. 기체상 표준시료를 조제하기 위해 1차 작업용표준시료(60,000  $\mu\text{g mL}^{-1}$ )를 액상용 시린지를 이용하여 1  $\mu\text{L}$  채취한 다음, 초순수  $\text{N}_2$ 를 0.3 L 만큼 채운 1 L 테들러백에 주입하였다. 효율적인 기화를 위해, 오븐을 이용하여 60 °C의 온도에서 2시간 동안 테들러백을 가열한 다음, 30분간 테들러백을 식혀주었다. 그리고 나머지 0.7 L를 초순수  $\text{N}_2$ 로 채워넣어, 총 1 L의 기체상 표준시료를 조제하였다. 이렇게 조제한 기체상 표준시료가 흡착 등으로 손실되지 않는다면(개별성분마다 차이가 있으나), propionic acid를 기준으로 약 20 ppm의 농도대로 추정할 수 있다(그러나 실제 상당수준으로 흡착손실이 일어나므로 이와 같은 계산을 단순히 추정에 불과하다). 이를 100 L 테들러백을 이용하여, 20 ppm 농도대의 기체상 표준시료 200 mL 주입하고, 초순수  $\text{N}_2$ 를 99,800 mL 채워 넣어주는 방식으로 약 40 ppb (propionic acid 기준)가 되도록 조제하였다. 이렇게 조제한 기체상 표준시료는 미시시료로 간주하여 저온농축열탈착법과 알칼리흡수법으로 각각 분석하였다.

## 3. 결과 및 토론

### 3.1. 흡착소재별 유기지방산(VFA)의 흡착특성 비교 (Exp 1)

저온농축열탈착법을 이용한 유기지방산 및 휘발성유기화합물의 분석방법을 체계적으로 파악하기 위하여, 고체흡착관의 소재별 분석특성에 대한 평가를 1차적으로 시도하였다. 이를 위해, 총 5가지 종류의 고체흡착관을 준비하고, 5가지 농도대의 액상 작업용 표준시료(WS-A)를 주입하는 방식으로 검량선을 작성하였다. 분석결과 휘발성유기화합물과 유기지방산을 포함하는 13가지 성분이 모두 분리되어 검출하였다(Fig. 2). 검량선을 작성한 결과, 유기지방산의 검량결과는 휘발성유기화합물에 비해 분석감도(response factor, RF)가 약 30~40%대로 상대적으로 낮게 나타났다(Table 5A). 그리고 5가지 고체흡착관 모두에서 검량선의 직선성 ( $r$ )은 대부분이 0.99 이상으로 상당히 높은 직선성을 보였다. 유기지방산의 검량결과에서는

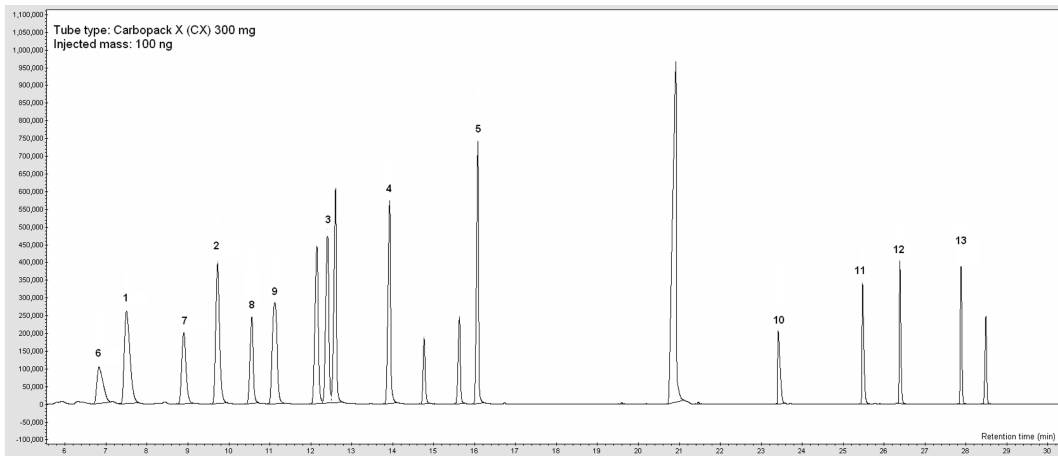


Fig. 2. Chromatogram of 13 target compounds using liquid working standard in this study (Peak number means compound information in Table 1).

Table 5. Results of calibration experiments and relevant QA parameters (relative standard error and method detection limit) among 5 different types of sorbent materials used for sampling tube

A. Exp 1: comparison with five different adsorption materials

Tube type	B	T	p-X	o-X	S	MEK	MIBK	BuAc	i-BuAl	PA	BA	IA	VA
a. Response factor													
TA	413	425	415	428	421	166	241	216	344	108	135	183	145
CX	420	431	421	424	425	155	240	220	363	140	182	195	198
CB	416	424	417	419	420	143	234	217	350	129	182	203	209
TA-CB-CX	401	416	402	411	405	148	224	210	341	132	176	200	216
TA-CB	372	390	368	365	374	117	196	193	324	127	170	191	204
b. Correlation coefficient (r)													
TA	0.9966	0.9971	0.9967	0.9966	0.9990	0.9974	0.9988	0.9985	0.9988	0.9924	0.9927	0.9972	0.9897
CX	0.9972	0.9987	0.9972	0.9981	0.9992	0.9928	0.9990	0.9989	0.9985	0.9987	0.9982	0.9981	0.9977
CB	0.9974	0.9984	0.9976	0.9752	0.9993	0.9903	0.9993	0.9991	0.9982	0.9975	0.9980	0.9987	0.9976
TA-CB-CX	0.9981	0.9986	0.9978	0.9979	0.9995	0.9932	0.9993	0.9992	0.9976	0.9989	0.9990	0.9993	0.9989
TA-CB	0.9987	0.9981	0.9983	0.9790	0.9987	0.9805	0.9973	0.9963	0.9976	0.9992	0.9992	0.9986	0.9987
c. Relative standard error (%)													
TA	0.44	1.45	1.22	3.00	1.25	0.68	0.80	0.96	1.45	9.05	10.6	9.36	15.43
CX	0.08	1.67	0.33	0.34	0.65	1.87	0.59	0.60	0.08	0.56	0.85	0.98	1.46
CB	0.95	1.70	1.41	5.09	1.25	1.31	1.27	1.27	1.00	0.30	2.27	3.08	2.59
TA-CB-CX	1.13	1.72	1.54	4.04	1.60	1.31	1.39	1.69	1.46	4.26	2.31	2.71	2.69
TA-CB	2.53	4.77	1.80	1.79	1.88	1.26	1.82	1.74	1.88	0.56	1.85	2.87	2.47
d. Method detection limit (ppb)													
TA	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.04	0.02	0.02	0.02	0.07	0.04	0.03	0.04
CX	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.05	0.02	0.02	0.02	0.05	0.03	0.03	0.03
CB	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.05	0.02	0.02	0.02	0.06	0.03	0.03	0.02
TA-CB-CX	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.05	0.02	0.02	0.02	0.05	0.03	0.03	0.02
TA-CB	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.06	0.03	0.02	0.02	0.06	0.04	0.03	0.03

Carbopack X (CX)를 충전한 고체흡착관의 결과에서 RF가 140 (propionic acid)~198 (valeric acid)으로 다른

흡착제에 비해 상대적으로 높은 결과 값을 보였다 (Fig. 3). 그 외, Carbopack B (CB)와 2개 이상의 흡착

Table 5. Continued

B. Exp 2: comparison between GC-TD and GC-SPME method

		B	T	p-X	o-X	S	MEK	MIBK	BuAc	i-BuAl	PA	BA	IA	VA
a. Relative standard error (RSE)														
GC-TD	(%)	3.24	2.43	3.81	2.74	2.94	6.59	3.39	3.13	2.99	2.88	4.20	1.17	1.69
GC-SPME	(%)	3.78	11.3	5.23	6.49	1.05	4.58	5.21	29.3	6.50	4.06	1.72	0.85	3.17
b. Method detection limit (MDL)														
GC-TD	(ng)	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.29	0.17	0.20	0.16	0.30	0.23	0.21	0.22
	(ppb)	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.10	0.03	0.05	0.03	0.11	0.06	0.05	0.06
GC-SPME	(ng)	1.20	0.07	0.10	0.08	0.09	1.58	0.28	3.87	3.11	14.9	5.43	2.62	1.78
	(ppb)	0.04	0.01	0.01	0.01	0.01	0.32	0.04	0.49	0.62	2.96	0.91	0.38	0.26

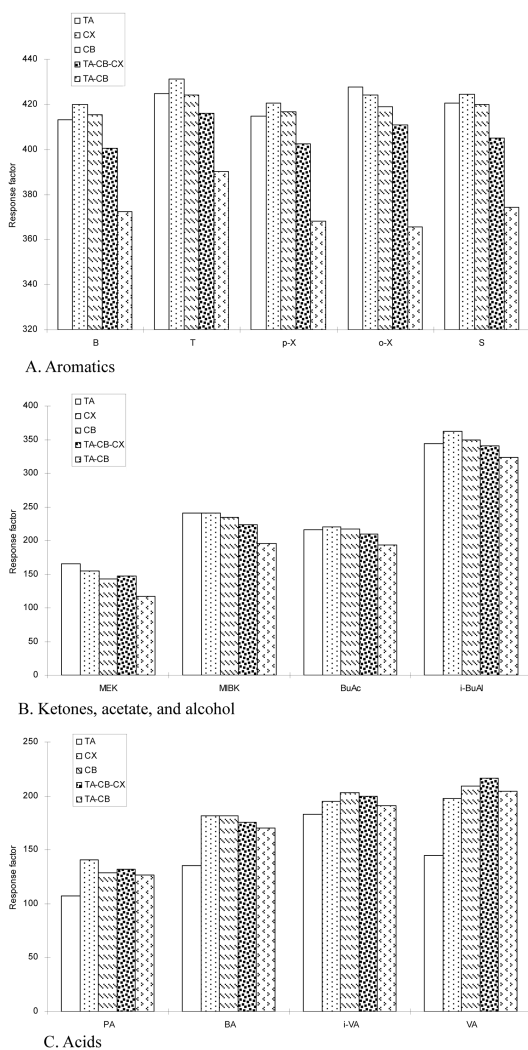


Fig. 3. Comparison of response factor among 5 different types of sampling tube (Exp 1: comparison with five different adsorption materials).

제를 충전한 고체흡착관 (TA-CB-CX와 TA-CB)에서도 CX와 비슷한 수준의 RF 값을 보이면서 유기지방산의 분석감도에 큰 차이가 없음을 알 수 있었다. 그러나 Tenax TA (TA) 단일물질용을 이용한 유기지방산의 검량결과에서는 RF 값이 108 (propionic acid)~183 (isovaleric acid)으로, 5가지 흡착제 중 가장 낮은 분석감도를 보였다(Fig. 3). 휘발성유기화합물의 검량결과는 5가지 종류의 고체흡착관에서 모두 RF값이 비슷하게 나타났다. 그러나 TA-CB-CX와 TA-CB와 같이 혼합흡착제를 사용한 RF 값은 단일흡착제(CX, CB, TA)를 사용한 결과 값의 80~90%에 해당하는 수준으로 낮게 나타났다.

5가지 흡착제에 대한 정도관리의 일환으로 분석재 현성(relative standard error, RSE) 및 검출한계(method detection limit, MDL)를 동시에 산출하였다. 그 결과, TA를 제외한 4가지 고체흡착관에서는 유기지방산의 RSE 값이 5% 이내의 값을 보이면서 분석재현성이 상대적으로 안정하게 나타났다. 그러나 TA 흡착제를 충전한 고체흡착관에서 유기지방산의 RSE 값이 9~15%로, 5%가 넘는 불안정한 결과 값을 보이면서, 유기지방산 분석에 가장 적합하지 않은 것을 확인하였다(Table 5A). 휘발성유기화합물은 5가지 흡착제 모두에서 RSE 값이 5% 이내로 유사하게 안정적인 결과를 보였다. MDL 값은 휘발성유기화합물의 경우, 5가지 흡착제 모두에서 0.01~0.05 ppb (0.05~0.15 ng)수준대로 흡착제별 차이를 확인하기가 쉽지 않았다. 그러나 유기지방산의 경우, CX 흡착제에서 0.03 (valeric acid)~0.05 (propionic acid) ppb (0.12 (valeric acid)~0.15 (propionic acid) ng)로 다른 흡착제에 비해 낮은 MDL을 보여, 상대적으로 높은 분석감도를 보였다. 충전제 및 충전방법을 다르게 한 5가지 고체흡착관을 이용하여 검량 및 정도관리 결과를 검토한 결과, 유기지방산

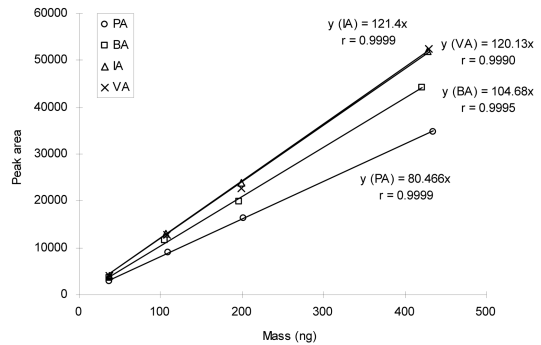
과 휘발성유기화합물의 동시분석에는 CX 흡착제가 가장 효율적으로 사용 가능한 것을 확인하였다. 결과적으로 Tenax TA를 제외한 대부분의 흡착제는 유기산 분석에 적용 가능한 것으로 사료된다.

### 3.2. 알칼리흡수법(GC-SPME) 대비 저온농축열탈착법(GC-TD)의 비교(Exp 2)

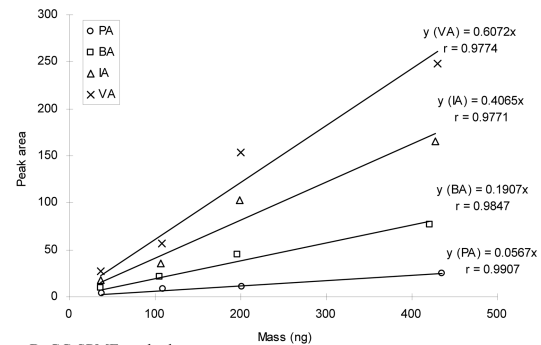
유기지방산에 대한 새로운 분석법의 일례로 저온농축열탈착법의 적용 가능성을 평가하기 위해, 표준시료를 이용하여 검량선 작성을 검토하였다. 그러나 기존의 공정시험법으로 제시하고 있는 알칼리흡수법과의 비교평가를 통하여 두 분석법간의 차이를 평가하는 것이 중요하다. 저온농축열탈착법과 알칼리흡수법은 시료를 처리하는 방법의 차이 등과 같이 여러가지 이질적 요소를 감안하여 동일한 임의의 기체시료에 두 가지 방식을 동시에 적용하고 평가하고자 하였다.

임의의 기체시료를 분석하기 전, 정확한 농도를 산출하기 위해 두 분석법에 따른 검량선을 확보하고자 하였다. 따라서 액상 작업용 표준시료(WS-B)를 이용하여, 저온농축열탈착법과 알칼리흡수법에 맞게 4점 검량(37, 109, 202, 435 ng)을 진행하였다. 4점 검량결과, 저온농축열탈착법에서는 13가지 성분 모두에서  $r$  값이 0.99 이상으로 안정된 검량결과를 확보할 수 있었다. 반면, 알칼리흡수법에서는 4가지 유기지방산의 성분만이 제대로 된 검량선을 보였다. 유기지방산의 검량결과,  $r$  값이 0.97 이상으로 안정한 검량결과를 보였지만, 저온농축열탈착방법보다는 상대적으로 불안정한 검량선을 나타냈다(Fig. 4). 이는 NaOH 수용액안에 존재하는 유기지방산 성분이 headspace로 용출하는 과정에서 어느 정도 오차가 발생하는 것으로 사료된다. 또한 두가지 분석방법 중, 같은 절대량을 주입한 결과에서도 저온농축열탈착법의 RF 값이 많게는 100배 이상 높게 나타났다. 이러한 차이는 일부 VOC성분들에 대해 알칼리흡수법에서의 흡수효율이 현저히 낮아서 생기는 오차로도 간주할 수 있다.

알칼리흡수법에서는 유기지방산만이 제대로 된 검량선 작성이 가능함을 감안하여, 두 분석법간의 비교평가는 유기지방산 4가지 성분만을 대상으로 비교하였다. 저온농축열탈착법에서는 RF 값이 isovaleric acid (121) > valeric acid (120) > butyric acid (104) > propionic acid (80) 순으로 높게 나타났다. 반면, 알칼리흡수법의 RF 값은 저온농축열탈착법과 마찬가지로 valeric acid (0.6) > isovaleric acid (0.4) > butyric acid (0.19) > propionic acid (0.05) 순으로 나타났다. 따라서 두가지 분석방법



A. GC-TD method



B. GC-SPME method

Fig. 4. Comparison of calibration results for four organic acids tested by two different analytical methods (Exp 2: comparison between GC-TD and GC-SPME method).

모두에서 propionic acid의 분석감도가 가장 낮은 것을 확인하였다(Fig. 4).

두 분석방법에 대한 정도관리의 일환으로 RSE 값과 MDL 값을 각각 산출하였다. 그 결과, 유기지방산의 RSE값은 두 분석방법 모두에서 5% 이내로 안정적인 결과를 보였다(Table 5B). 그러나 MDL 값은 저온농축열탈착법에서 0.21 (isovaleric acid)~0.3 (propionic acid) ng을 보였다. 반면, 알칼리흡수법에서는 2.62 (isovaleric acid)~14.9 (propionic acid) ng으로 나타나 약 10배에서 크게는 50배까지 차이를 보였다. 이러한 결과는 극미량에서도 악취를 유발하는 유기지방산의 분석에 저온농축열탈착법이 좀 더 효과적임을 시사한다.

### 3.3. 두가지 분석법에 따른 임의의 기체시료 분석결과 비교

저온농축열탈착법과 알칼리흡수법에 따른 검량선을 각각 확보한 후에, 임의의 기체시료를 두가지 분석방법으로 동시에 분석하였다. 이를 위해, 유기지방산 및 휘발성유기화합물이 포함된 13가지 성분이 최대 40

Table 6. Comparison of concentration data for unknown samples determined by 2 different analytical methods (GC-TD and GC-SPME)

A. Loading mass into adsorption tube (Carbopack X)

Flow rate (L/min)	Loading time (min)	Volume (L)	Absolute mass (ng)													
			B	T	p-X	o-X	S	MEK	MIBK	BuAc	i-BuAl	PA	BA	IA	VA	
0.2	25	5	603	599	596	597	600	611	608	610	609	621	602	611	614	

B. Loading mass in 5 mL 0.1 N NaOH

Flow rate (L/min)	Loading time (min)	Volume (L)	Absolute mass (ng)													
			B	T	p-X	o-X	S	MEK	MIBK	BuAc	i-BuAl	PA	BA	IA	VA	
2	25	50	1005	999	993	994	1000	1018	1013	1016	1015	1035	1003	1018	1023	

C. Result

Method	Loading vol. (L)	B	T	p-X	o-X	S	MEK	MIBK	BuAc	i-BuAl	PA	BA	IA	VA
GC-TD	5	(ppb) 26.0	21.9	16.5	17.0	11.3	50.1	27.4	17.2	34.3	8.73	6.27	9.93	2.64
GC-SPME	50	(ppb) 0.06	0.03	0.01	0.02	0.04	12.7	1.60	0.49	29.3	13.7	12.1	14.1	5.77
T/S ratio (GC-TD/GC-SPME)		471	739	s1194	817	278	3.95	17.1	35.2	1.17	0.64	0.52	0.71	0.46

ppb 수준의 기체상 시료를 100 L 테들러백으로 준비하였다. 저온농축열탈착법으로 시료를 분석하기 위해 CX를 300 mg 충전한 고체흡착관에 임의의 시료를 총 5 L 만큼 흡착시킨 후, 분석을 진행하였다. 그리고 알칼리흡수법으로는 임의의 시료를 총 50 L 만큼 0.1 N NaOH 수용액에 흡수시킨 뒤, 분석을 진행하였다. 이때 고체흡착관과 알칼리용액에 흡수시켜준 유기지방산 및 휘발성유기화합물의 절대량은 Table 6과 같다. 이 시료를 분석한 결과, 저온농축열탈착법에서는 13가지 성분 모두 정량이 가능하였다. 유기지방산의 경우, 이론적으로 계산한 농도값의 9% (valeric acid)~34% (isovaleric acid)에 해당하면서 상당히 낮게 나타났다. 알칼리흡수법에서도 유기지방산의 경우, 예상 농도값의 20% (valeric acid)~48% (isovaleric acid)로 낮게 나타났다. 이는 임의의 시료를 조제하는 과정에서 테들러백 등에 의해 유기지방산의 손실이 크게 나타난 것으로 판단된다.

두 분석방법간의 농도차이를 쉽게 확인하기 위하여, 저온농축열탈착법과 알칼리흡수법의 검량결과(RF)를 T/S 비(TD/SPME)로 제시하였다(Table 6). 그 결과, 휘발성유기화합물은 비율이 작게는 1.17, 크게는 1194만큼 나타났다. 이러한 결과는 저온농축열탈착법이 VOC를 분석하는데 적합한 방법인 반면, 알칼리흡수법은 휘발성유기화합물의 흡수효율이 떨어지기 때문에 나타나는 차이로 볼 수 있다. 유기지방산의 경우, T/S 비가 0.46 (valeric acid)~0.71 (isovaleric acid)으로

저온농축열탈착법의 결과 값이 알칼리흡수법에 비해 상대적으로 낮은 농도를 보였다. 이러한 결과는 저온농축열탈착법에서 표준시료와 임의 시료간의 정상차이와 같은 오차요인이 작용하는 것으로 판단할 수 있다. 따라서 저온농축열탈착법에 대한 체계적인 검량기준을 확보하기 위해, 표준시료와 미지시료의 성상을 동일하게 처리하는 것이 중요하다. 그러나 알칼리흡수법에서도 낮은 분석감도 및 안정적인 유기지방산의 용출조건을 보다 명확히 검토하는 추가연구가 필요하다. 또한 전처리과정이 저온농축열탈착법에 비해 복잡한 만큼, 분석자의 숙련도 향상이 중요하다. 이러한 결과를 비교하였을 때, 어느 한가지 분석법이 유기지방산 분석에 적합하다는 판단을 내리기는 쉽지 않다. 따라서 유기지방산의 분석을 보다 명확히 판단하기 위해서, 안정적인 기체상 표준시료를 확보하는 것이 1차적으로 중요하다. 이러한 전제조건을 충족한 상태에서 두 분석법간의 비교평가가 연구를 추가적으로 더 조사하는 것이 필요한 것으로 사료된다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 유기지방산의 분석방법 중, 기존의 시험방법의 대안방법으로 제시한 저온농축열탈착법을 최적화시키고자 여러 각도에서 체계적으로 검정하였다. 저온농축열탈착법을 유기지방산의 분석에 적용할 경우, 휘발성유기화합물을 동시에 분석할 수 있다는

점을 감안하여, 4가지 유기지방산 및 9가지 휘발성유기화합물을 포함하는 13가지 성분을 분석하였다.

저온농축열탈착법을 이용한 유기지방산의 분석기법을 평가하기 위해, 총 5 가지 흡착소재를 준비하여 고체흡착관의 충전물질에 대한 적합성을 평가하였다. 그 결과, 유기지방산에서 Carbo-pack X를 충전한 고체흡착관의 response factor (RF)가 가장 높게 나타나면서, 유기지방산과 휘발성유기화합물의 동시분석에 Carbo-pack X가 가장 적절한 흡착소재인 것으로 확인하였다. 그러나 기본적으로 Tenax TA를 제외하고 대부분의 조합이 유사한 성능을 유지하였다. 저온농축열탈착법을 이용한 유기지방산의 분석법을 새로운 방법으로 적용하기 위해서는 기존의 분석법(알칼리흡수법)과 비교평가하는 것이 필요하다. 따라서 임의의 기체상 표준시료를 조제하여, 저온농축열탈착법과 알칼리흡수법으로 동시에 분석하고 얻은 결과를 비교하는 방식으로 진행하였다. 두 분석법에 적합한 검량선을 작성하고, 임의의 기체시료를 동시에 분석하고 비교하였다. 그 결과, 저온농축열탈착법으로 분석한 유기지방산의 결과가 알칼리흡수법에 비해 상대적으로 낮은 농도대로 나타났다. 이러한 두 분석법의 결과 차이는 안정적인 기체상 표준시료의 확보와 같은 전제조건이 중요하다는 것을 시사한다. 또한 저온농축열탈착법에 사용하는 충전제의 파과부피(breakthrough volume) 등을 고려한 시료채취를 적용하여 회수율에 대한 검토를 수행하는 것도 중요한 요인으로 판단된다.

본 연구의 결과, 유기지방산의 분석법으로 기존의 공정시험법에 제시된 알칼리흡수법 대신 저온농축열탈착법으로 분석이 가능한 것을 확인하였다. 저온농축열탈착법을 이용할 경우, 유기지방산뿐 아니라 휘발성유기화합물의 분석도 함께 하는 것이 큰 장점으로 사료된다. 특히, Carbo-pack X를 사용하였을 때 분석결과가 가장 양호하게 나타났다. 그러나 유기지방산에 대한 기존의 분석법인 알칼리흡수법 등과의 비교연구를 통해, 본 연구에서 제시한 저온농축열탈착법을 보

다 안정적으로 적용할 수 있는 분석조건을 찾는 연구가 필요한 것으로 판단된다. 이러한 방법의 안정화가 이루어지면, 낮은 검출한계 및 휘발성유기화합물의 동시분석이 가능하다는 점에서 유기지방산의 분석법으로 권장할 수 있는 방법이라 사료된다. 따라서 저온농축열탈착법과 알칼리흡수법간의 추가적인 비교연구를 통해서 유기지방산의 분석법을 향상시키기 위한 여러 가지 방안을 지속적으로 모색하는 것이 중요한 과제로 사료된다.

## 감사의 글

이 논문은 2009년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (No. 2009-0093848).

## 참고문헌

1. M. Abalos and J. M. Bayona, *J. Chromatogr. A*, **891**, 287-294 (2000).
2. J. A. Cruwys, R. M. Dinsdale, F. R. Hawkes, and D. L. Hawkes, *J. Chromatogr. A*, **945**, 195-209 (2002).
3. Y. Nagata, *J. Japan Air Cleaning Association*, **41**(2), 17-25 (2003).
4. 환경부 (KMOE), 악취방지법 (2007).
5. S.-P. Yo, *Chemosphere*, **38**(4), 823-834 (1999).
6. Carlos Ibáñez, *J. Chromatogr. A*, **1017**, 161-166 (2003).
7. Franz Ulberth and Franz Schrammel, *J. Chromatogr. A*, **704**(2), 455-463 (1995).
8. G. S. Heo, Y.-M. You, S.-M. Shin and J.-H. Lee, *Korean J. Odor Res. Eng.*, **3**(2), 88-98 (2004).
9. T.-K. Jung, M.-O. Jang, Y.-R. Jung, M.-G. Kim and M.-D. Lee, *Korean J. Odor Res. Eng.*, **6**(2), 87-95 (2007).
10. J.-W. Ahn, K.-H. Kim, M.-S. Lim and D.-W. Ju, *Korean J. Anal. Sci. Technol.*, **22**(6), 488-497 (2009).