

## 악취성 유기지방산 성분의 분석기술

안지원 · 김용현 · 김기현\* · 송희남<sup>1</sup>

세종대학교 환경에너지융합학과, <sup>1</sup>에이스엔

(2012. 2. 14. 접수, 2012. 2. 29. 수정, 2012. 2. 29. 승인)

### A review of analytical method for volatile fatty acids as designated offensive odorants in Korea

Ji-Won Ahn, Yong-Hyun Kim, Ki-Hyun Kim\* and Hee-Nam Song<sup>1</sup>

Department of Environment and Energy, Sejong University, Seoul 143-747, Korea

<sup>1</sup>ACEN Co. Ltd., 980-3 Yeong Tong Dong, Suwon 443-702, Korea

(Received February 14, 2012; Revised February 29, 2012; Accepted February 29, 2012)

**요약:** 2010년부터 지정악취물질로 관리 중인 유기지방산은 큰 반응성과 그에 따른 낮은 회수율 등의 문제로 인해, 분석이 난해한 성분으로 알려져 있다. 악취공정시험기준에서는 대기 중에 존재하는 유기지방산을 분석하는 방법으로 알칼리함침필터법과 알칼리흡수용액법을 제시하고 있다. 본 연구에서는 유기지방산의 분석기법을 전반적으로 비교검토하였다. 그러나 이들 지정분석방법에 대한 객관적인 검증이 쉽지 않다는 점을 감안할 때, 유기지방산의 새로운 대안 분석방법으로 고체흡착관-저온농축탈착법 등을 고려할 필요가 있다. 고체흡착관으로 시료를 채취하고 저온농축열탈착기를 이용하여 분석할 경우, 공정시험기준상에 제시한 분석방법들에 비해 상당히 간편하고 검정이 용이하다는 이점이 있다. 본 연구에서는 이러한 분석방법에 대한 고찰에 덧붙여, 표준시료의 준비, 시료의 채취단계, 최종적인 검출단계에 대한 부분에 대해서도 검토하였다. 유기지방산의 현장시료를 채취 및 분석하기 위해서, 용기채취법의 적용은 심각한 오차를 수반할 수 있다는 점을 확인하였다. 또한 현장에서 채취한 시료의 유기지방산을 분석할 때, GC/FID에 의존할 경우, 여러 가지 간섭 성분의 영향을 배제하기 어렵다. 따라서 유기지방산의 분석에는 GC/MS를 이용하여 정량뿐 아니라 정성적인 부분까지 동시에 검토하는 것이 중요하다.

**Abstract:** A list of volatile fatty acids (VFA) including propionic acid, butyric acid, isovaleric acid, valeric acid, etc. is well known for offensive odorants. The analysis of odorant VFA is a highly delicate task due to high reactivity and unstable recovery rate. At present, analytical methods of VFA are recommended to include alkali impregnation filter method and alkali absorption method by the malodor prevention law of the Korea Ministry of Environment (KMOE). In this review, a survey has been made to explore various approaches available for the analysis of VFA to include both official methods of the KMOE and others. In light of the unreliability of those established analytical methods, it is highly desirable to develop some substituting methods for VFA. Among such options, one may consider such option as sorbent tube (ST) sampling and cryogenic trapping-thermal desorption technique. Moreover, procedures used for standard preparation, sampling steps, and instrumental

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)2-499-9151 Fax : +82-(0)2-3408-4320

E-mail : khkim@sejong.ac.kr

detection stage are also evaluated. Application of container sampling (like Tedlar bag) is however not recommendable due to significant (sorbative) loss in sampling and in storage stage. In the detection stage, the use of GC/MS is recommendable to replace GC/FID due to the presence of diverse interfering substances. Thus, it is essential to properly establish the basic quality assurance (QA) for VFA analysis in air.

**Key words:** volatile fatty acid (VFA), malodor prevention law of the Korea Ministry of Environment, sorbent tube (ST), cryogenic trapping-thermal desorption, liquid-phase standard

## 1. 악취물질로서의 유기산의 중요성





악취란 인간의 정신적, 심리적인 부분을 자극하여 불쾌감이나 혐오감을 유발시키는 감각적인 공해로 간주할 수 있다.<sup>1</sup> 환경부에서는 악취물질들의 체계적인 관리를 위해, 2005년 2월에 악취방지법을 제정하였다. 2011년 기준으로 현재까지 총 22가지 악취물질들에 대해 지정악취물질로 규제하고 있는 실정이다.<sup>2</sup> 이들 악취성분 중 유기지방산(volatile fatty acid, VFA)은 일반적인 유기성분들 중에서 가장 높은 산화단계에 속하는 물질로서 카르복실기(-COOH) 포함하며, 친수성이 높은 저분자량의 카르복실산에 해당한다.<sup>3</sup> 카르복실산은 생물학적 관점에서 신진대사에 필요한 물질로서, 지방, 기름, 왁스 등을 구성하는 성분으로 알려져 있다.<sup>4</sup> 저분자량의 유기지방산들은 대기압 상태에서 증류하는 것이 가능하기 때문에, volatile acids라 부르기도 한다. 이들은 물에 대한 용해도가 높고, 상온에서는 보통 액상의 형태로 존재한다.<sup>5-7</sup>

유기지방산의 발생원은 크게 생물학적 분해, 공업지역의 폐수에서 자생적인 발생, propionate (또는 sodium acetate)와 같은 유기염에 의한 합성 등이 중요한 역할을 한다.<sup>8</sup> 유기지방산은 유기체의 혐기성 생물학적 분

해 과정에서 주로 발생하는데, 이는 가수분해(hydrolysis), acidogenesis, acetogenesis, methanogenesis와 같은 과정을 통해 이루어진다.<sup>9</sup> 따라서 하수처리장, 활성슬러지, 쓰레기 매립장 침출수, 동물의 배설물, 유기체의 부패, 생활폐수 등의 형태로도 주로 발생한다.<sup>10-14</sup>

일반적으로 유기지방산 중, C<sub>4</sub>~C<sub>7</sub>에 해당하는 short-chain 유기산은 최소감지농도가 낮고, 각 성분마다 다양한 냄새를 띄는 것으로 알려져 있다. 이들 성분은 최소감지농도가 0.037 (valeric acid)~5.7 ppb (propionic acid)로 매우 낮기 때문에, 악취공정시험기준에서 제시하는 배출허용기준의 범위도 수 ppb 농도대로 매우 낮게 설정이 되어있다.<sup>15</sup> 또한 유기지방산은 methyl ketones, alcohols, lactones, esters와 같은 성분의 전구체로서 작용하기도 한다.<sup>16</sup> 유기지방산 중 formic acid, acetic acid 및 propionic acid는 자극적인 냄새를, butyric acid와 valeric acid는 역겨운 냄새를 유발하는 성분에 해당한다.<sup>6</sup> 이러한 특성으로 인해, propionic acid, butyric acid, isovaleric acid 및 valeric acid 등의 유기지방산(volatile fatty acid, VFA) 4종은 대기오염 또는 주요 악취유발 성분으로 간주하여, 2010년부터 지정악취물질로 규정하여 관리를 실시하고 있다 (Table 1). 또한 일본 환경성에서도 이미 1993년부터 이

Table 1. Basic information of target odorous volatile fatty acid (VFA) compounds selected in this study

Order	Full name	Short name	CAS No.	Chemical formula	Structure	Molecular weight <sup>a)</sup>	Mp, °C	Bp, °C	Threshold <sup>b)</sup>	Permissible concentration <sup>c)</sup>	
										Industrial	Other
1	Propionic acid	PPA	79-09-4	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>		74.08	-20.7	141.1	0.0057	0.07	0.03
2	Butyric acid	BTA	107-92-6	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>		88.11	-5.7	163.7	0.00019	0.002	0.001
3	Isovaleric acid	IVA	503-74-2	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>		102.1	-29	175	0.000078	0.004	0.001
4	Valeric acid	VLA	109-52-4	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>		102.1	-34	186.1	0.000037	0.002	0.0009

<sup>a)</sup>g/mole

<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

들을 규제대상물질로 지정하여 관리 중이다.<sup>17-18</sup>

## 2. 유기지방산 채취 및 분석기법

### 2.1. 악취방지법의 채취 및 분석방식

유기지방산은 극성과 흡착성이 큰 특성으로 인하여 시료채취 및 분석방법이 난해한 성분에 해당한다.<sup>19</sup> 따라서 환경대기 중에 존재하는 유기지방산의 분석을 위해, 악취방지법에서는 알칼리함침필터법과 알칼리수용액흡수법을 이용한 시료채취 및 분석법을 제시하고 있다.<sup>2</sup> 그러나 실제 미국이나 일본 등 국외에서는 이런 방식 대신 흡착튜브를 이용한 채취방식 또는 알칼리 유리구슬(glass beads) 채취관 등을 활용하고 있다.<sup>20</sup> 따라서 본문에서는 유기산 성분들에 대한 국내 악취방지법의 분석기법 및 국외 사례들을 중심으로 기술하고자 하였다.

#### 2.1.1. 알칼리함침필터법

대기 중의 유기지방산을 알칼리함침필터를 이용하여 채취하는 방식에 해당한다. 이때 필터는 직경 47 mm의 유리재질이나 석영재질로 준비한다. 준비한 유리섬유필터(GF-75: Adventec, USA)는 500 °C 전기로에서 1시간 가열 처리한 후, 페트리디쉬에 넣어 실리카겔-데시케이터 안에서 실온으로 식힌다.<sup>21</sup> 필터가 식은 후에는 0.5 N 수산화칼륨용액(KOH) 1 mL를 필터에 가하여 함침시킨다. 함침 후에는 제습기능을 갖춘 데시케이터에서 5시간 이상 또는 80 °C, 500 mbar 로 유지시킨 진공오븐에서 2시간 이상 완전 건조시킨다.

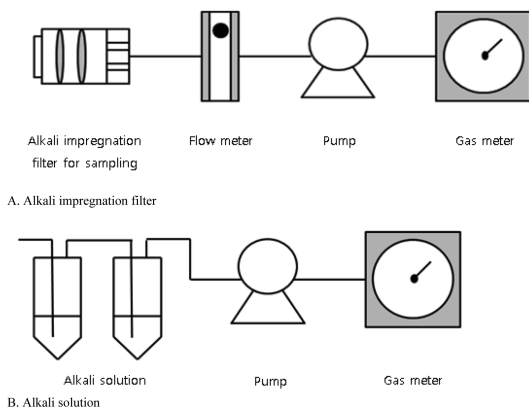


Fig. 1. Schematic of sampling method for volatile fatty acid based on alkali absorption: (A) Alkali impregnation filter and (B) alkali solution (Malodor Prevention law of Korea Ministry of Environment, 2010).

건조 후에는 시료채취 시까지 한 장씩 유리(혹은 플라스틱) 페트리디쉬에 담아 밀폐 후 냉장보관한다. 유기지방산의 시료채취는 Fig. 1A에 제시한 것과 같이 시료채취장치를 연결하여 준비한다. 알칼리함침필터를 고정시키기 위해, 직경 47 mm 알칼리 함침필터를 2단 여지홀더에 장착하여 사용한다. 이때, 여지홀더의 재질은 알칼리에 부식하지 않는 불활성 재질을 사용한다. 현장의 공기는 흡인펌프를 10 L/min의 유속으로 5분 이내에 알칼리 함침필터를 통과하는 방식으로 채취한다. 시료채취를 완료한 필터는 페트리디쉬에 담아 밀폐한 후, 분석 전까지 냉장보관한다.

알칼리 함침필터로 채취한 유기지방산의 분석을 위해, 22 mL 헤드스페이스 바이얼에 염화나트륨 2.3 g을 넣는다. 시료채취를 완료한 알칼리함침필터의 1/4 조각에 2% 황산 수용액 1 mL를 가한 뒤, 증류수 5 mL를 넣고 PTFE/Silicone 재질의 격막형 마개로 밀봉한다. 필터가 충분히 균주화 될 때까지 shaker를 이용하여 5분 이상 바이얼을 흔들여 준다. 이를 다시 90 °C로 20분간 가열해 주면서, 액상 중의 유기산이 바이얼의 headspace (HS) 부분으로 용출되도록 유도한다. 유기산의 용출이 이루어지면, HS-autosampler를 이용하여 3분간 가압을 해줌으로써, 바이얼 내부의 HS 공간의 시료를 gas chromatography (GC)로 주입시켜준다. GC로 주입한 시료의 분리를 위해 UA-FFAP (30 m × 0.53 mm × 0.5 μm)와 분리능이 동등 또는 우수한 것을 사용한다. 그리고 검출기로는 flame ionization detector (FID) 또는 mass spectrometer (MS)를 사용한다(참고로 FID 방식의 검출에 대한 문제점은 후반부에 제시하였다).

#### 2.1.2. 알칼리수용액흡수법

알칼리수용액흡수법은 흡수용액으로 기체를 흡수하는 채취방식을 토대로 한다.<sup>19</sup> 흡수용액은 수산화나트륨(NaOH) 0.4 g을 증류수에 녹여 100 mL로 만든 후, 0.1 N NaOH 수용액을 조제한다. 조제한 흡수용액은 200 mL 용량의 경질유리제로 여과구를 갖춘 흡수병 2개에 각각 10 mL를 넣어준다. 흡수병은 흡수액과 기체가 통과하는 부분을 버블러(bubbler)를 갖춘 형태를 권장한다. 흡수용액을 넣은 흡수병 2개는 직렬로 연결시키고 2 L/min의 유량으로 5분간 시료를 흡입하여 채취한다(Fig. 1B). 시료채취용 흡인펌프는 5 L/min 이내의 유량범위를 갖는 것을 사용한다.

시료채취를 마친 흡수용액은 다음과 같은 전처리 과정을 거쳐서 분석한다. 우선 15 mL 바이얼에 알칼

리엄 형태로 녹아있는 0.1 N NaOH 용액을 5 mL 넣고, 포화용액이 되도록 염화나트륨 1.78 g을 넣는다(이때, 염화나트륨은 500 °C에서 12시간 가열하여 불순물을 제거한다). 그리고 37% 염산(HCl)을 넣어 pH 1로 맞추고 나서 PTFE/Silicone의 격막이 있는 마개로 밀봉한다. 교반기를 이용하여 바이얼 내의 반응이 충분히 일어나게 하여 바이얼 안의 HS 공간으로 유기산을 균질하게 용출을 유도한다. 75 µm carboxen/polydimethyl siloxane (Carboxen/PDMS) 파이버를 바이얼의 HS 공간에 꽂고, 15분간 노출시켜 시료의 흡착을 유도한다. 이때, 바이얼의 내부 온도는 90 °C로 유기지방산의 용출을 용이하게 유지한다. 시료의 흡착이 끝난 SPME 파이버는 바이얼에서 꺼내고, 이를 GC 주입구(~240 °C)에 주입하여 시료의 탈착을 유도시킨다. 3분간 시료를 탈착을 유도한 후, 280 °C의 온도에서 10분간 SPME 파이버를 열세척(baking)하여 파이버 내의 잔류 유기지방산을 제거한다. GC 분석용 칼럼 및 검출기는 앞서 언급한 사양을 참조한다.

## 2.2. 기타 유기지방산 채취/분석 방식

### 2.2.1. 흡착튜브를 이용한 분석방식

흡착튜브를 이용한 시료채취방식은 이미 일반적인 휘발성유기화합물(volatile organic compounds, VOCs)의 분석에 널리 사용하는 방법이다.<sup>22-24</sup> 이 방법은 적정 흡착능을 지닌 흡착제를 충전한 흡착관으로 시료의 채취를 완료한다. 그리고 이를 GC와 연계한 열탈착장치(thermal desorb, TD)에 장착하여, 2차로 저온농축관(cold trap)을 통해 재흡착 및 재탈착과정을 기본적으로 충족시켜주어야 한다. 흡착튜브를 이용한 분석 방법은 별도의 전처리 과정을 생략함으로써 용이하게 실험을 진행할 수 있다. 또한 유기지방산과 함께 기타 악취성 VOC들을 동시에 분석할 수 있다는 장점이 있다. 일부 선행연구에서는 흡착튜브를 이용한 유기지방산의 시료채취를 위해 길이 9 cm, 내경 0.5 cm의 stainless steel 재질의 튜브를 사용하였다.<sup>25</sup> 그리고 이 튜브에 Carboxen B, Carboxen X, Tenax TA와 같은 소재의 흡착제를 충전하여, 시료의 채취에 활용하였다. 흡착튜브 후단에는 흡인펌프(Σ-30, SIBATA, Japan)를 이용하여 흡착튜브에 시료를 통과시켜줌으로써, 대기 중의 유기지방산의 흡착을 유도한다. 이렇게 시료의 흡착이 끝난 흡착튜브는 저온농축열탈착기(TD, Model: Unity, Markes, UK)에 장착하여 시료를 튜브로부터 탈착시켜 GC로 분석한다. GC로 주입한 시료는 유기지방산과 VOC성분을 동시에 분리하기 위해, WAX 칼

럼(length: 60 m, ID: 0.25 mm, film thickness: 0.25 µm, CHROMPACK, USA)과 분리능이 동등하거나 우수한 것을 사용한다. 그리고 검출기로는 FID 또는 MS를 사용한다.<sup>26</sup>

### 2.2.2. 일본의 유기지방산 분석방식

일본에서는 1972년부터 지정악취물질들의 측정방법에 대해 고시 및 규정하고 있다. 이중, 유기지방산의 측정방법으로는 알칼리비즈(alkali beads) 포집관을 이용하여 유기지방산을 흡착시키는 방법을 제시하고 있다.<sup>20</sup> 알칼리비즈 포집관을 제조하는 방법은 다음과 같다. 내경이 약 7~8 mm, 길이가 약 10 cm 정도되고, 한쪽방향이 주사모양으로 되어 있는 붕규산 유리관을 준비한다(Fig. 2). 충전제로는 500~1,180 µm 정도의 입자를 갖는 유리구슬(glass beads)을 3 g 정도 준비한다. 붕규산 유리관 및 유리구슬은 사용 전 인산(phosphoric acid) 또는 염산으로 깨끗이 세척한 뒤, 건조시켜준다. 유리구슬 중량의 1%에 해당하는 수산화스트론튬(strontium hydroxide, Sr(OH)<sub>2</sub>)을 소량의 물에 녹이고, 이를 유리구슬에 묻힌 후, 빠르게 건조시킨다. 건조시킨 유리구슬은 붕규산 유리관에 충전시키고, 유리구슬이 빠지지 않도록 유리구슬의 양쪽을 glass wool로 막아준다. 이렇게 조제한 알칼리비즈 포집관은 시료채취 전까지, PTFE 캡으로 양쪽을 밀폐시켜둔다. 현장에서의 시료채취는 알칼리비즈 채취관 후단에 흡인펌프를 연결한 후, 5 L/min 이상의 유량으로 5분간 대기시료를 채취한다(Fig. 2). 이때, 대기시료의 원

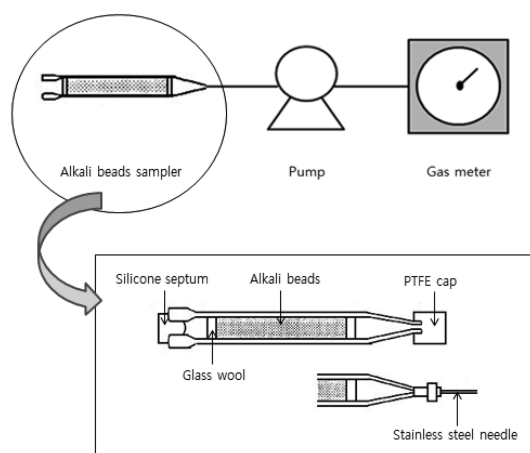


Fig. 2. Schematic of sampling method for volatile fatty acid based on alkali beads sampler by Malodor Prevention law of Japan Ministry of Environment (Ministry of the Environment in Japan, 2010).

활한 통과를 위해, 알칼리비즈 채취관의 주사모양 부분에 펌프를 연결하도록 한다. 유기지방산의 흡착을 마친 알칼리비즈 채취관은 분석전까지 다시 PTFE 캡으로 밀폐하여 보관한다. 유기지방산의 시료채취가 끝난 알칼리비즈 채취관은 Fig. 2의 확대부분처럼 주사바늘을 연결한 뒤, 이를 180 °C로 가열하고 질소를 50 mL/min의 유량으로 100 mL정도 흘려준다. 그리고 나서 질소는 계속 흘러주면서 실온까지 알칼리비즈 채취관을 냉각시킨 후, GC 주입구(시료도입구)에 연결한다. 알칼리비즈 채취관에 GC 운반가스(carrier gas)를 흘려주면서 포름산(formic acid)을 20 µL를 주입한다. 그리고 온도조절기 등을 이용하여 알칼리비즈 채취관을 180 °C까지 약 1분간 가열시켜, 유기지방산 성분을 GC로의 주입을 유도한다. 이렇게 주입시킨 유기지방산 시료는 GC/FID 시스템으로 분석한다. 시료의 분리를 위한 칼럼은 입자크기가 180~250 µm 크기의 carbon black에 FFAP를 0.3%, 인산을 0.3% 피복시킨 충전제를 내경이 약 3 mm, 길이가 1.5 m 정도 되는 유리관에 충전하거나, 또는 동등이상의 것을 사용한다

### 2.3. 유기지방산의 표준시료

#### 2.3.1. 액상 작업용 표준시료

대기환경에 존재하는 유기지방산의 농도산정을 위해서, 정확한 농도의 표준시료를 조제하는 것이 중요하다. 그러나 유기지방산은 성분자체가 워낙 불안정하고 흡착력이 강하기 때문에, 표준시료를 기체상태로 확보하는 것이 현실적으로 어렵다. 따라서 공정시험기준상에서는 액상 표준시료의 조제 및 활용을 중심으로 기술하고 있다.

유기지방산의 액상 작업용 표준시료를 조제하기 위해서, 99% 순도대의 시약들(propionic acid, butyric acid, isovaleric acid, valeric acid)을 개별적으로 구매하여 이용할 수 있다(Sigma Aldrich, USA). 이렇게 구매한 개별 표준시료들은 1차적으로 methanol과 같은 용매를 이용하여 희석하는 단계를 거친다. 그 일 예로 액상을 기반으로 작업용 표준시료의 조제방식을 우선적으로 고려할 수 있다.<sup>25</sup> 가장 먼저 10 mL 볼륨플라스크에 4가지 유기지방산의 원 표준시료를 각각 10 µL씩 주입한다. 그리고 나머지는 methanol로 희석하여 1차 작업용 표준시료를 조제한다. 2차 작업용 표준시료는 1 mL 바이알에 1차 작업용 표준시료를 다단계(예를 들어, 10, 20, 40, 100, 200 µL) 만큼 주입하고, 나머지는 methanol을 채우는 방식으로 조제한다.

이렇게 조제한 표준시료는 성분에 따라 약간의 차이는 있지만, 위와 같이 혼합할 경우, 대략 다음과 같은 5가지 농도대의 작업용 표준시료(10, 20, 40, 100, 200 ng/µL)를 각각 독자적으로 준비할 수 있다. 이와 같은 조제 방식은 시료의 주입량을 일정한 수준으로 유지하기 위한 부피고정방식(fixed standard volume: FSV)의 검량을 유지하는 것이 중요하다. 이와 달리 한 개의 표준시료를 준비하고, 주입량을 조절하는 농도고정방식(fixed standard concentration: FSC)의 검량은 매질효과 등의 문제가 발생할 수 있다. 따라서 검량시 이와 같은 문제점의 FSC 방식은 가급적 피하는 것이 좋다. 조제한 작업용 표준시료는 액상용 시린지로 1 µL 만큼 채취하여, 알칼리함침필터, 알칼리수용액, 흡착튜브에 주입하여 검량선 작성에 활용하는 것이 가능하다.

#### 2.3.2. 기체상 표준시료

##### 1) 퍼메이션튜브(permeation tube)

기체상 표준시료를 확보하기 위해서는 보통 일정 농도로 조제한 gas cylinder의 표준시료를 사용한다. 그러나 가스실린더의 경우, 부피가 크고 무거울 뿐 아니라, 가스누출의 위험성이 있다. 그리고 비용적인 면에서도 액상표준시료에 비해 값이 훨씬 비싸다는 단점이 있다. 이러한 점을 최소화하기 위해, 최근에는 기체상 표준시료의 준비방법으로 permeation tube (PT)를 이용하기도 한다.<sup>27-28</sup> 특히, 높은 반응성을 지닌 유기지방산의 경우, 실린더와 같은 정적인 상태(static status)의 용기를 이용한 표준시료의 안정도를 확보하기가 어려우므로, PT와 같은 동적 상태(dynamic status)의 대체방식을 활용하는데 주목할 필요가 있다. PT란 튜브모양의 용기에 특정 화학성분을 두가지 성상(vapor + liquid)으로 존재할 수 있게, 기체상-액상간의 분배평형을 이룬 멤브레인으로 감싼 튜브형의 표준시료의 생성을 위한 소형장비를 의미한다. 이와 같이 자체적으로 기체상의 가스를 발생시키는 PT는 사용법이 간단하며, ppm 또는 ppb 수준의 기체상 시료를 조제하는데 사용할 수 있다.<sup>29</sup> 참고로 현재, 약 400여종의 화학물질들을 대상으로, PT를 이용한 기체상 시료의 조제가 가능하다.<sup>30</sup>

PT에서 방출하는 가스에 영향을 미치는 주요 요인은 퍼메이션튜브 안에 들어있는 액상(fluid) 성분의 증기압(vapor pressure)과 용해도(solubility)라고 볼 수 있다. 또한 일정온도에서 액체상의 용해도는 일정하므로, PT로부터의 방출량은 일정한 유량과 온도에서 일정한 상태로 유지할 수 있다.<sup>31</sup> 따라서 PT를 이용할 경우, PT를 담은 용기(또는 챔버)에 매개가스(고순도 N<sub>2</sub> 등)

를 흘려주면서, 이를 PT의 방출가스와 혼합하는 방식으로 기체상 표준시료를 조제할 수 있다. 그리고 매개 가스의 유속을 변화시켜주므로써, 조제하는 시료의 농도를 조절할 수 있다. 아래의 식은 연구대상 성분에 대해 PT의 제조회사에서 제시하는 일반적인 농도산출공식에 해당한다. 그러나 이를 실제로 표준가스와 같이 정확한 정량에 사용하기 위해서는 보정이 필요하다.<sup>32</sup>

$$\text{Concentration(ppm)} = \frac{K \times P}{F}$$

(K: 24.45/molecular weight of gas, P: permeation rate in ng/min, F: chamber carrier flow (mL/min))

PT 방식을 적용할 경우, 챔버내에서 일정한 농도로 유기지방산은 기체상으로 일정유속에 방출이 이루어지게 한 후, 이를 채취하여 검량에 활용할 수 있다.

PT를 이용한 기체상 표준시료의 조제에서는 일정한 온도와 유속을 유지시켜 주는 것이 중요하다. 따라서 유기지방산 4종의 PT를 일정한 온도로 유지하기 위해서, 표준시료 조제장비(예를 들어, dynacalibrator(Model: 150, Valco Instruments Co. Inc.(VICI), Switzerland) 등을 활용하는 것이 바람직하다(Fig. 3). 일정한 온도로 조절한 표준시료 조제장비의 전단에 매개가스를 연결하고, 후단에는 깨끗한 상태의 고체흡착관을 연결한다. 매개가스가 표준시료 조제장비의 챔버 내부를 통과하면서 PT에서 방출하는 가스와 함께 혼합시켜주므로써, 고체흡착관에 유기지방산이 흡착될 수 있도록 유도한다. 이렇게 유기지방산을 흡착시킨 고체흡착관은 TD에 장착하여 분석한다. 단, Susaya *et al.*의 연구결과<sup>32</sup>에 의하면, 업체에서 제공하는 PT의 permeation rate는 심각한 오차가 존재하므로, 적절한 보정 공식을 자체적으로 확보하고 활용하는 것이 반드시 필요하다.

## 2) 액상표준시료의 기화를 이용한 조제법

유기지방산은 흡착 및 반응성이 큰 특성으로 인해

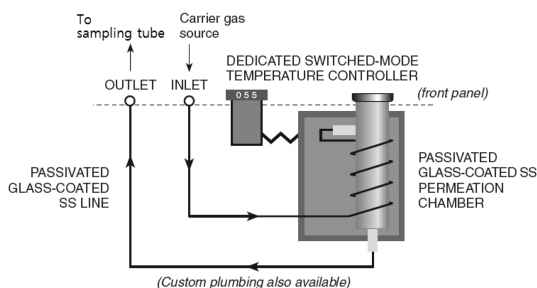


Fig. 3. Schematic of dynacalibrator for generating vapor-phase volatile fatty acid by permeation tube device (model 150, Valco Instrument Co. Inc., Switzerland).

gas cylinder에 존재하는 기체상 표준시료를 사용하는 것은 현실적으로 난망하다. 그러나 대기 중에 기체상으로 존재하는 유기지방산의 정확한 농도를 평가하기 위해서는 같은 성상의 기체상 표준시료를 확보하는 것이 매우 중요하다. 따라서 Tedlar bag과 같은 안정성이 높은 용기를 이용하여, 액상표준시료를 기화시키는 방식으로 기체상 표준시료의 조제를 시도할 수 있다. 이때, 유기지방산의 큰 반응성을 고려하여, 액상표준시료 조제 시 비교성분(예를 들어, 휘발성유기화합물)도 같이 주입하여 내부표준시료와 같은 방식으로 사용하는 것이 바람직하다. 그런데 실제 기화한 시료의 경우, 백 내부에 흡착 손실이 심각한 수준으로 일어나므로, 정확한 정량분석보다 정성분석에 사용하는 것이 더 적절한 것으로 나타났다.<sup>33</sup>

환경시료를 정량하기 위해, 액상표준시료를 직접 흡착튜브에 주사하여 분석하는 방법 대신에 액상시료의 기화를 유도한 상태에서 흡착튜브에 흡착시키는 방법도 고려해 볼 수 있다. 이러한 방법은 2.3.1절에서 제시한 작업용 액상표준시료를 석영관 등에 주사하고, 이를 고온에서 기화시킨 후, 흡착제로 흡착하여 분석하는 방식에 해당한다. 예를 들어, 액상시료를 효과적으로 기화하기 위해서, 석영관에 glass wool을 넣어주고 온도조절장치를 이용하여 석영관의 온도를 고온(대략 250 °C)으로 설정해 준다. 석영관 전단을 통해 N<sub>2</sub> gas를 흘려주는 상태에서 액상시린지로 표준시료(1 μL)를 석영관 내부의 glass wool에 주입한다. 주입한 액상표준시료의 기화를 유도한 후, 이를 흡착튜브로 흡착을 유도한 후, TD에 장착하여 분석한다. 이와 같이 유기지방산의 액상 표준시료를 기화시킨 후, 흡착튜브에 바로 흡착을 유도하는 장비(STD Gas/Liquid Absorber, Model: CT 1100, CHEMTEKINS, Korea) 등을 활용하는 것도 가능하다.

## 3. 유기지방산 분석의 문제점

2장에서는 유기지방산의 분석법 및 표준시료 조제와 관련하여 언급하였다. 그리고 이들에 대한 설명을 Table 2에 정리하여 제시하였다. 3장에서는 유기지방산의 분석법 및 표준시료의 조제법을 중심으로 중요한 문제점들을 짚어보고 평가하고자 하였다.

### 3.1. 표준시료 조제 및 보관의 문제

대기 중에 존재하는 유기지방산의 정량을 위해서는 액상 또는 기체상 표준시료를 조제하여 사용해야 한

Table 2. Summary of analytical methods for odorous volatile fatty acid (VFA)

Order	Method	Advantage	Disadvantage
<b>A. Sampling</b>			
1	Alkali impregnation filter & Alkali absorption solution	Stable sample collection	Complex pretreatment
2	Adsorption tube	Stable sample collection	Breakthrough volume and tube blank need to be defined
3	Alkali beads sampler	Stable sample collection	Complex preprocessing Dangerousness of handling strong acid
4	Tedlar bag	Simple sampling	Sample loss due to high reactivity between VFA and Tedlar bag
<b>B. Analysis</b>			
5	Alkali impregnation filter & Alkali absorption solution	Checking of reproducibility by multiple analysis	Necessity of high experimental skill Dangerousness of handling strong acid Inaccurate recovery rate
6	Adsorption tube	No pretreatment needed other than blanking Analysis VFA with VOC, simultaneously	No duplicate analysis VFA blank can exist in tube
7	Alkali beads sampler	No pretreatment needed	No duplicate analysis
<b>C. Standard</b>			
10	Liquid-phase standard	Stable keeping Easy preparation Low cost	Bias due to phase difference between standard and sample
11	Gaseous standard by vaporizing method using liquid standard		Unstable Bias in vaporization procedure (high boiling point)
12	Gaseous standard using permeation tube		Low linearity and reproducibility Correction of emission rate from permeation tube required

다. 기체상 표준시료의 조제법으로는 액상표준시료를 기화시키는 방법과 PT를 이용하는 방법을 이미 2.3절에서 제시하였다. 그러나 액상표준시료를 기화시키는 방법은 Bp가 약 140~190 °C 이상으로 높은 유기지방산을 100% 기화시키기 위해서 기화 온도를 상당히 높게 설정해야 한다는 조건을 충족해 주어야 한다. 또한 기화시킨 기체상 표준시료를 보관하기 위해서는 유기지방산에 대한 반응성이 적은 용기를 이용해야 한다. 따라서 이러한 부분을 평가하기 위한 선행조사가 우선적으로 필요하다(Tedlar bag에 대한 반응성에 대해서는 3.2.1 장에서 언급하고자 한다).

PT를 이용하여 유기지방산의 기체상 표준시료를 확보하기 위해서는, 매 실험마다 PT의 온도 및 유속을 안정적으로 유지시켜 일정한 방출량을 유지하는 것이 중요하다. 본 연구진은 4가지 유기지방산의 PT를 이용하여 4점 검량을 시도한 바 있다.<sup>33</sup> 선행연구에서

PT를 이용한 유기지방산의 검량결과에서는 r 값이 0.87이상으로 직선성이 어느 정도 불안정하게 나타나는 것을 확인하였다. 또한 PT를 이용한 재현성 평가에서도 relative standard error (RSE) 값은 4가지 성분 모두 5% 이상으로 어느 정도 불안정하게 나타났다.

PT를 이용하여 조제한 기체상 표준시료의 회수율을 평가하는 것도 중요하다. 선행연구<sup>33</sup>에서는 액상표준시료와 PT로 조제한 기체상 표준시료의 절대량을 유사하게 맞춘 상태로, 각각의 response factor를 비교하였다. 그 결과, propionic acid와 isovaleric acid는 100%가 넘는 회수율을, butyric acid와 valeric acid는 20%미만의 회수율을 보였다. 또한 Susaya *et al.*의 선행연구<sup>32</sup>에서도 benzene, toluene, m-xylene의 PT로 조제한 표준시료와 gas cylinder의 기체상 표준시료간의 평가결과, 최대 54% (m-xylene)의 차이를 보였다. 따라서 PT를 이용한 유기지방산의 기체상 표준시료를

안정적으로 확보하기 위해서는 회수율에 대한 명확한 검정이 전제되어야 한다. 이를 바탕으로 적정한 보정 계수를 개발하고 활용하는 것이 필요하다. PT를 이용한 기체상 표준시료의 확보는 PT의 실제방출량을 검토하는 것뿐 아니라, 보다 안정적인 조건에서 PT의 방출을 유도하는 것이 중요한 숙제라 판단된다.

액상표준시료의 경우는 일반적으로 용량대비 저렴한 가격과 구하기 쉬운 장점을 갖고 있다. 그리고 보통 원액상태로 구매를 하기 때문에, 다양한 농도대로 조제하여 사용할 수 있는 장점을 갖는다. 그러나 현장 시료에서 유기지방산은 기체상태로 존재하기 때문에, 이를 정량하는 단계에서 액상표준시료를 사용하는 것은 정상 차이에 따른 분석오차의 소지가 개입할 가능성을 내재한다. 그러나 유기지방산에 대한 기체상 표준시료의 확보가 어렵다는 점을 감안하면, 현재로서는 액상표준시료를 사용하는 것이 가장 확실한 대안이라 사료된다.

### 3.2. 채취방식의 종류 및 문제점

#### 3.2.1. 백방식

약취공정시험기준 상에서는 유기지방산의 채취를 알칼리함침필터 또는 알칼리용액으로 직접 흡수하는 방법을 제시하고 있다. 또한 고체흡착관을 이용한 시료채취법을 이용할 경우, 현장에서 고체흡착관에 시료를 직접 채취하는 방법을 타 방법에 비해 용이하게 적용할 수 있다. 그러나 시료의 채취장소나 여건에 따라 이러한 시료채취법을 적용하는 것이 어려울 수 있다. 함침필터 또는 고체흡착관에 시료를 채취할 경우, 시료의 분석이 1회에 국한되는 단점이 있다. 반면, 용기채취법을 이용하여 현장시료를 직접 채취할 경우, 시료의 반복분석이 가능하다는 점에서 재현성을 확인하는 것이 용이하다. 따라서 Tedlar bag과 같은 용기채취법을 유기지방산의 현장 채취에 적용 가능한가의 여부를 검토하는 것이 중요하다.

본 연구진은 선행연구로 보존용기 중, Tedlar bag에 대한 유기지방산의 반응성에 대해 검토하였다.<sup>33</sup> Tedlar bag 안에서 액상표준시료를 기화시키는 방법으로 약 20, 50, 100 ppb 농도대의 유기지방산 및 VOC의 기체상 시료를 각각 조제하였다. 그리고 이를 Tedlar bag과 Tedlar bag간에 연결을 하여, 1차에서 2차, 2차에서 3차 Tedlar bag으로 시료를 일정량 옮겨주는 방식으로 백의 접촉에 따른 지방산의 손실율을 평가하였다. Tedlar bag으로 표준시료를 옮겨갈수록 감소하는 유기지방산 및 VOC의 감소 양을 평가하기

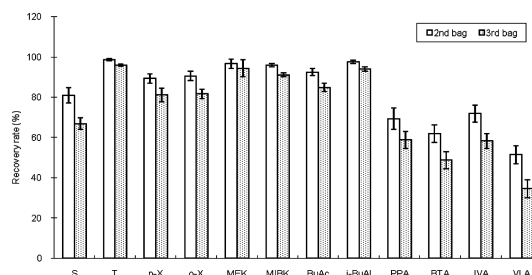


Fig. 4. Comparison of average standard recovery rate of volatile fatty acid between second and third Tedlar bags based on bag to bag transfer method (Ahn *et al.*, 2011).

위해, Tedlar bag의 이동차수에 따른 성분별 감도의 변화를 최초백의 농도에 대비하여 제시하였다. 그리고 3가지 농도대의 기체상 작업용표준시료의 회수율을 평균 처리하여 Fig. 4와 같이 제시하였다. 유기지방산은 VOC에 비해 Tedlar bag에 의한 손실이 크게 나타났다. 특히 4가지 유기지방산 중, propionic acid와 isovaleric acid는 60% 이상의 회수율을 보이면서, 가장 적은 손실을 보였다. 반면, valeric acid는 50% 이하의 회수율을 보이면서 Tedlar bag에 의해 가장 큰 손실이 나타나는 것으로 확인하였다. 이에 반해, toluene, xylene 등의 VOC 계열성분은 10% 미만으로 손실이 거의 없는 것으로 나타났다(Fig. 4). Tedlar bag간의 이동에 따른 유기지방산 및 VOC의 회수율을 비교한 결과, 유기지방산은 Tedlar bag과 같은 용기에 시료를 채취 및 보관하는 것이 적절치 않은 것으로 판단할 수 있다. 따라서 유기지방산은 시료채취 현장에서 고체흡착관 또는 알칼리흡수법과 같이 시료를 직접적으로 흡착 및 흡수시키는 방법을 적용하는 것이 유기지방산을 보다 안정적으로 시료채취 및 보관할 수 있는 것으로 사료된다.

#### 3.2.2. 알칼리함침필터 및 알칼리 흡수법

알칼리함침필터 및 알칼리 흡수법은 이미 공정시험법에서 기준방식으로 제시하고 있는 분석방법으로, 현장에서 유기지방산을 직접적으로 흡수하여 분석할 수 있는 방법에 속한다. 이러한 방법은 유기지방산을 분석시점까지 보다 안정적으로 보관할 수 있다는 장점을 갖는다. 그러나 현장에서 시료채취하기까지, 알칼리함침필터 또는 알칼리 수용액을 만들어야 하는 번거로움이 존재한다. 그리고 시료채취 후에는 전처리과정으로 2% 황산 또는 35%의 염산 등의 고농도 산을 주입하여, 유기산 성분을 헤드스페이스 공간으로 휘발

시켜 주어야 한다. 이러한 실험방법은 대단히 복잡하고 난해한 전처리 과정을 기본으로 한다. 따라서 이렇게 복잡한 절차의 도입으로 인한 실험오차의 확장가능성이 크고, 고농도의 산을 취급하는데 따른 여러가지 안전적인 문제점과 위험이 뒤따른다. 또한 pH 1로 만들어준 용액의 헤드스페이스에 존재하는 유기지방산을 흡착 또는 분석기기로 옮겨주는 과정에서, 헤드스페이스로 주입한 solid phase microextraction (SPME) 파이버 및 주사기 바늘의 빈번한 손상 및 파기에 따른 경제적인 문제의 가능성도 배제하기 어렵다. 그리고 결정적으로 이러한 분석기법에 대한 회수율을 객관적으로 확보하는 것이 현재로서는 용이하지 않다. 따라서 이 두가지 방법 외에도, 유기지방산을 보다 간단하고 정확한 방법으로 분석하기 위한 추가적인 연구도 함께 진행해야 할 필요가 있다고 사료된다.

### 3.2.3. 튜브분석

흡착튜브를 이용한 휘발성유기화합물의 분석은 이미 널리 알려져 있다. 흡착튜브를 이용할 경우, 시료 채취 및 분석단계가 간편하기 때문에, 분석에 의한 오차가 발생할 가능성이 상대적으로 낮다는 장점이 있다. 흡착튜브를 이용한 시료의 채취 및 분석단계 전에, 제조한 흡착튜브의 특성을 평가하는 것이 중요하다. 우선적으로 흡착튜브에 충전할 수 있는 흡착제의 종류가 다양하다는 점을 감안하여, 유기지방산의 특성에 맞는 흡착제를 선택하는 것이 중요하다. 그러나 유기지방산의 분석을 위한 흡착제의 선택 시, 흡착능력뿐 아니라, 흡착제를 탈착시켰을 때 잔류하는 유기지방산에 대한 검도도 함께 필요하다. 흡착제를 제조하여 현장시료 분석에 사용하기 전에, 배경농도(blank)를 낮게 유지하는 것이 정확한 농도의 산출에 중요하다. 또한 제조한 흡착튜브의 파과부피(breakthrough volume)를 확인하는 단계를 거쳐서, 각 환경시료의 농도에 맞게 흡착량을 조절해주는 것이 필요하다.

흡착튜브를 이용한 분석은 시료를 비교적 안정적으로 보관할 수 있다는 장점을 갖는다. 그러나 시료의 분석이 1회로 제한된다는 점을 감안하여, 튜브의 분석 전에 분석시스템을 점검하는 것이 중요하다. 또한 현장에서 2~3개의 흡착튜브를 이용하여 동일한 시료를 채취함으로써, 시료의 재현성에 대한 문제의 소지를 줄여주는 준비를 하는 것도 흡착튜브를 이용한 분석에 유용하다. 또한 튜브분석은 기존의 실험법들에 비해 시료의 손실을 최소화할 수 있다는 점에서 상대적으로 높은 회수율과 고감도를 유지할 수 있다는 장점을 지닌다.

### 3.3. 현장시료의 분석단계에서의 문제

선행연구 또는 악취공정시험기준에서는 유기지방산의 분석을 위해, 알칼리함침필터, 알칼리흡수용액, 고체흡착관으로 시료채취하고, 이를 GC방식으로 분석하기 위해 flame ionization detector (FID) 또는 mass spectrometer (MS)와 같은 검출기에 연계한 분석법을 권장하고 있다.<sup>24,11,34</sup> 또한 유기지방산의 분리를 위해서는 극성이 큰 FFAP 컬럼 또는 WAX 컬럼의 사용을 권장하는 편이다.<sup>35-36</sup> 그러나 이러한 시스템으로 현장시료에 존재하는 유기지방산을 분석할 경우, 유기지방산과 유사한 retention time (RT)을 갖는 간섭물질의 영향으로 정성 및 정량에 영향을 받을 수 있다. 따라서 GC/FID방식으로 현장시료를 분석할 때, 유기지방산의 간섭물질들에 의한 영향을 다각도로 파악하고 대처하는 것이 중요하다.

유기지방산은 보통 배설물에 의해 발생하는 것으로 알려져 있다. 따라서 유기지방산의 농도가 높게 발생할 것으로 판단되는 현장시료들을 이용하여, 실제 환경시료 중의 유기지방산에 대한 정량분석의 기본적인 자료를 확보할 수 있다. 이러한 예비조사의 한가지 사례로, 소변 시료중의 유기지방산에 대한 분석 사례에 주목할 필요가 있다. 본 연구진의 예비연구사례에 의하면, propionic acid, butyric acid, isovaleric acid에서 RT가 유사한 간섭물질이 존재하는 것을 확인하였다. 이 중, propionic acid가 가장 심각하게 간섭 효과에 종속되는 것으로 나타났다. 이때, 간섭성분으로는 benzaldehyde와 2-isobutyl-norbornane 등이 존재하는 것으로 나타났다. 표준시료 외의 환경시료의 분석을 통해, 4가지 유기지방산 성분의 정성 및 정량 분석에 영향을 줄 수 있는 간섭물질이 존재한다는 부분을 파악하였다. 그리고 이들 간섭물질들은 중첩 혹은 분리가 불가능한 수준까지 이르는 것으로 나타났다. 따라서 유기지방산의 정확한 정성 및 정량을 위해, 유기지방산의 간섭물질을 면밀히 파악하는 것이 중요하다. 이를 위해, 단순히 표준시료 중 대상성분의 RT와 겹치는 성분을 찾고, 이를 통해 정량하는 FID 검출방식 보다는, 대상 성분을 객관적으로 확인하고 정량할 수 있는 MS를 이용한 분석이 유기지방산의 분석에 보다 적합할 것이라고 판단된다.

## 4. 유기지방산 분석의 새로운 방향 및 결론

대기 중에 존재하는 유기지방산의 분석을 위해, 이미 악취공정법에서는 알칼리함침필터법과 알칼리흡수

용액법을 가장 기본적인 기준으로 제시하고 있다. 그러나 이들 분석법은 고농도의 산을 다루고, 분석방법이 복잡하고 난해하다는 점이 제한점으로 남아있다. 따라서 이러한 문제를 해결하기 위한 대안으로, 기존 유기지방산의 분석법에 대한 고찰 및 고체흡착관을 이용한 새로운 분석방법을 제시하였다. 그리고 이들 성분들에 대한 객관적인 검량을 위한 표준시료의 확보에 대한 부분도 함께 고찰하였다.

유기지방산의 새로운 분석방법의 일환으로 고체흡착관을 이용을 우선적으로 고려할 수 있다. 고체흡착관으로 유기지방산을 분석할 경우, 유기지방산뿐 아니라 휘발성유기화합물질(VOC)의 분석이 동시에 가능하다는 장점이 있다. 그리고 고체흡착관으로 시료채취하고 저온농축열탈착기를 이용하여 분석할 경우, 공정시험기준상에 제시한 분석방법에 비해 상당히 간편하다. 그러나 고체흡착관 방식에 대한 객관성을 체계적으로 제시하고, 새로운 대안 시험법으로 활용할 수 있는 기반을 확보하는 것이 중요하다.

유기지방산의 표준시료를 확보하기 위해서는 액상 표준시료를 직접 주사하는 방법, 액상표준시료를 기화시키는 방법, 퍼메이션튜브를 이용하여 유기지방산의 기체상 표준시료를 조제하는 방법들을 우선적으로 고려할 수 있다. Tedlar bag과 같은 용기에 액상표준시료를 기화시키거나, 기화된 기체상 표준시료를 보관하는 것은 유기지방산의 흡착성으로 인해 큰 문제점이 존재한다. 또한 퍼메이션튜브(PT)를 사용할 경우, 실험조건에 따른 실제방출량의 검도가 우선적으로 필요한 것으로 판단된다. 유기지방산의 표준시료를 기체상으로 확보하는 것이 난해하기 때문에, 현재로서 액상 표준시료의 사용이 가장 우선적인 선택으로 판단된다. 또한 새로운 유기지방산의 분석법인 고체흡착관-저온농축열탈착법에 액상표준시료를 주입하여 검량선 작성하는 것이 가능하다.

마지막으로 현장시료의 채취 및 분석에 대하여, 반응성이 큰 유기지방산은 용기채취법 보다 고체흡착관으로 시료를 채취하는 것이 가장 안정적이라 할 수 있다. 또한 현장시료의 유기지방산을 분석할 때, 정량만이 가능한 GC/FID를 사용할 경우, 간섭피크에 의한 오차의 발생 가능성을 배제할 수 없다. 따라서 유기지방산의 분석에는 GC/MS를 이용하여 정량뿐 아니라 정성 분석 자료까지 동시에 확보하는 것이 중요하다.

유기지방산에 대한 선행연구들의 결과를 감안하면, 현장시료로부터 유기지방산의 농도를 정확하게 산출하기 위해서는 분석방법 및 분석기기에 대한 전반적

인 이해가 필요하다는 것을 알 수 있었다. 특히, 유기지방산의 기체상 표준시료를 확보하기가 어려운 점을 감안하여, 정확한 액상표준시료를 준비하고, 사용하는 것이 불가피하다. 또한 본 연구에서 대안 분석법으로 제시한 고체흡착관 분석법의 경우, 유기지방산의 분석법들의 문제점을 어느 정도 이상으로 보완할 수 있는 유용한 분석기법으로 사료된다.

## 감사의 글

이 논문은 2009년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2009-0093848). 4번 저자는 중소기업 융복합기술 개발사업의 지원에 사의를 표하는 바임.

## 참고문헌

1. C.-J. Park, *J. Korea Soc. Environ. Admin.*, **12**(2), 95-103 (2006).
2. Korea Ministry of Environment (KMOE), *Malodor Prevention Law of Korea Ministry of Enviro.* (2007).
3. N. Narkis and S. Henfeld-Furie, *Water Res.*, **12**(7), 437-446 (1978).
4. M. Abalos and J. M. Bayona, *J. Chromatogr. A*, **891**, 287-294 (2000).
5. J. A. Cruwys, R. M. Dinsdale, F. R. Hawkes, and D. L. Hawkes, *J. Chromatogr. A*, **945**, 195-209 (2002).
6. C. N. Sawyer, Perry L. McCarty, and Gene F. Parkin, 'Chemistry for Environmental Engineering and Science', 5<sup>th</sup> Ed., p231-232 and 689-698, McGraw-Hill, 2003.
7. L. Spina, F. Cavallaro, N. I. Fardowza, P. Lagoussis, D. Bona, C. Ciscato, A. Rigante, and M. Vecchi, *Digestive and Liver Disease Supplements*, **1**, 7-11 (2007).
8. P. Elefsiniotis and D. G. Wareham, *Enzyme Microb. Tech.*, **41**, 92-97(2007).
9. L. Otten, M. T. Afzal and D. M. Mainville, *Adv. Environ. Res.*, **8**, 397-409 (2004).
10. N. Narkis, S. Henefeld-Fourrier and M. Rebhun, *Water Res.*, **14**(9), 1215-1223 (1980).
11. G. Manni and F. Caron, *J. Chromatogr. A*, **690**, 237-242 (1995).
12. E. Lie and T. Welander, *Water Res.*, **31**(6) 1269-1274 (1997).

13. S.-I. Yun and Y. Ohta, *Bioresource Technol.*, **96**, 41-46 (2005).
14. P. Elefsiniotis and D. G. Wareham, *Enzyme. Microb. Tech.*, **41**, 92-97 (2007).
15. Y. Nagata, *Japan MOE*, **41**(2), 17-25 (2003).
16. P. M. G. Curioni and J.O. Bosset, *Int. Dairy J.*, **12**(12), 959-984 (2002).
17. K. Y. Kono, 'Malodor Preventive Law: Editorial Supervision for Special Pollution Section of Air Preservation Department if the Ministry of Environment in Japan', Gyousei Inc., 13-35, 1993.
18. A. Bories, J.-M. Guillot, Y. Sire, M. Couderc, S.-A. Lemaire, V. Kreim and J.-C. Roux, *Water Res.*, **41**, 2987-2995 (2007).
19. G. W. Heo, Y.-M. You, S. M. Shin and J.-H. Lee, *Korean J. Odor Research and Engin.*, **3**(2), 88-98 (2004).
20. Ministry of the Environment in Japan, (2000) *Malodor Prevention law of Japan Ministry of Environment* (2000).
21. 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).
22. M.-R. Lee, J.-S. Lee, W.-S. Hsiang and C.-M. Chen, *J. Chromatogr. A*, **775**, 267-274 (1997).
23. Environmental Protection Agency (EPA), U.S., (1999).
24. R. R. Arnts, *Atmos. Environ.*, **44**, 1579-1584 (2010).
25. J.-W. Ahn, K.-H. Kim, D.-W. Ju and M.-S. Im, *Korean J. Anal. Sci. Technol.*, **24**(3), 200-211 (2011).
26. J.-W. Ahn, O.-F. Hong, E.-H. Lee and K.-H. Kim, *J. Korean Soc. Atmospheric Envi.*, **26**(3), 305-317 (2010).
27. J. Namiesnik, *J. Chromatogr. A*, **300**, 79-108 (1984).
28. K. R. Lassey, C. F. Walker, A. M. S. McMillan and M. J. Ulyatt, *Chemosphere*, **3**, 367-376 (2001).
29. J. A. Neuman, T. B. Ryerson, L. G. Huey, R. Jakoubek, J. B. Nowak, C. Simons and F. C. Fehsenfeld, *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 2975-2981 (2003).
30. R. A. Washenfelder, C. M. Roehl, K. A. McKinney, R. R. Julian and P. O. Wennberg, *Rev. Sci. Instrum.*, **74**(6), 3151-3154 (2003).
31. T. J. Bruno, *J. Chromatogr. A*, **704**, 157-162 (1995).
32. J. Susaya, K.-H. Kim, J.-W. Cho and D. Parker, *J. Chromatogr. A*, **1218**, 9328-9335 (2011).
33. J.-W. Ahn, Unpublished Doctorate Thesis. Sejong Univ., Seoul Korea (2011).
34. J.-B. Kim, T.-H. Kim, T.-H. Kim, D.-W. Ju and M.-S. Lim, *Korean J. Odor Res. Eng.*, **7**(4), 231-237 (2008).
35. F. Ulberth and F. Schrammel, *J. Chromatogr. A*, **704**(2), 455-463 (1995).
36. J.-W. Ahn, K.-H. Kim, D.-W. Ju and M.-S. Lim, *Korean J. Anal. Scie. Tech.*, **22**(6), 488-497 (2009).