

## 분석기법의 차이에 따른 현장시료의 VOC 분석결과 비교연구: 분석오차의 발생 양상과 원인

안지원 · 수딜 팬디 · 김기현\*

세종대학교 환경에너지융합학과  
(2010. 6. 14. 접수, 2010. 10. 8. 승인)

### A comparative analysis of volatile organic compound levels in field samples between different gas chromatographic approaches

Ji-Won Ahn, Sudhir Kumar Pandey and Ki-Hyun Kim\*

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

(Received June 14, 2010; Accepted October 8, 2010)

**요 약:** 본 연구에서는 대기환경시료 및 현장조건에서 채취한 현장시료들 중, 악취성분 및 주요 VOC 성분들 중에서 여러 유형의 관리대상으로 지정 중인 benzene, toluene, p-xylene, styrene, methyl ethyl ketone의 농도분석 방식들을 비교하였다. 이때, GC/FID와 튜브를 연계한 F-T 분석방식과 GC/MS와 백(bag)을 연계한 M-B방식으로 같은 시료를 각각 분석하고 이들 결과 값을 비교하였다. 상관분석결과, toluene과 p-xylene에서 F-T와 M-B방법간의 결과에서 큰 상관성을 보이는 것으로 나타났다( $P < 1.4E-08$ ). 양 기기간의 오차를 percent difference (PD)와 같이 산술적으로 구하여 평가한 결과, benzene과 toluene의 농도는 상대적으로 비슷한 경향을 보였다. 그러나 분석대상 성분들 간에 양 방식의 차이는 평균적으로 35%가 넘으면서 F-T와 M-B간의 오차가 일정 수준이상으로 존재하였다. 그리고 F-T/M-B ratio가 대부분 1 이하로 나타나면서, M-B의 결과 값이 F-T에 비해 상대적으로 크게 나타나는 경향을 보였다. 양 분석기기로부터 산출한 결과 값을 통계적으로 판단하기 위해, t-test를 실시하였다. 그 결과, 95% 신뢰수준에서 toluene, p-xylene, styrene, methyl ethyl ketone 성분에서는 두 시스템간의 결과 값에 차이가 유의한 것으로 나타났다( $P < 0.043$ ). 그러나 전반적으로 양 분석기법의 차이에 따른 오차는 상당 부분 선택한 표준시료의 성상 및 백내부의 시료손실 등과 같은 요인에 크게 영향을 받는 것으로 나타났다.

**Abstract:** In this study, a number of volatile organic compounds (VOCs) including benzene, toluene, p-xylene, styrene, and methyl ethyl ketone were analyzed from samples collected in ambient air and under the field conditions. These samples were analyzed independently by two different set-ups for VOC analyses, i.e., between [1] gas chromatography/flame ionization detector with tube sampling - (F-T system) and [2] gas chromatography/mass spectrometer with bag sampling (M-B system). The analytical results derived by both systems showed fairly similar patterns in relative sense but with moderately large differences in absolute sense. The results of M-B system were high relative to F-T system with the F-T/M-B ratio below 1. If the relative biases of the

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)2-3408-3233 Fax : +82-(0)2-3408-4320

E-mail : khkim@sejong.ac.kr

two measurement techniques are derived in terms of percent difference (PD) in concentration values, the results were generally above 35% on average. A student t-test was applied to investigate the statistical significance of those differences between the systems. The results of both analytical systems were different at 95% confidence level for toluene, p-xylene, styrene, and methyl ethyl ketone ( $P < 0.043$ ). However, F-T and M-B systems showed strong correlations for toluene and p-xylene. The observed bias is explained in large part by such factors as the differences in standard phases used for each system and the chemical loss inside the bag sampler.

**Key words:** volatile organic compounds (VOCs), analytical bias, gas chromatography, percent difference

## 1. 서 론

환경대기 중에 존재하는 벤젠(benzene, B), 톨루엔(toluene, T), 자일렌(xylene, X) 등을 위시한 다양한 방향족 휘발성 유기화합물(volatile organic compounds, VOCs) 성분들의 환경학적 중요성이 잘 알려져 있다. 이들 성분들은 유기용매를 대량으로 사용하는 공단지역 뿐 아니라 자동차와 같은 교통배출원이 밀집한 도심가의 환경대기에서도 그 농도가 증가하는 추세에 있다<sup>1</sup>. 환경대기에 존재하는 VOC 성분들은 대류권내에서 광화학반응을 일으킬 뿐 아니라, 벤젠과 같은 일부 성분들은 환경 생태계에 여러 가지 유형의 직접적인 피해를 야기할 수도 있다.<sup>2,4</sup> 특히, 악취관리의 관점에서 환경부는 2005년부터 styrene을 시작으로 2008년에는 toluene과 xylene 성분을 지정악취 성분으로 정하여 관리하고 있다.<sup>5</sup> 따라서 주요 VOC 성분들에 대한 관측기법의 체계화를 지향하는 것은 중요한 연구과제에 해당한다.

악취공정시험법에서는 이들 VOC 성분들의 분석방법으로 저온농축 열탈착(cryogenic thermal desorber) 시스템을 연계한 gas chromatography (GC) 분석법을 제시하고 있다. 그리고 VOC 성분의 시료채취방법으로 흡착튜브를 이용한 방법과 테들러백 (또는 캐니스터)을 이용한 용기채취법을 권장하고 있다.<sup>6-8</sup> VOC의 정량분석은 주로 GC에 flame ionization detector (FID) 또는 mass spectrometer (MS) 검출기를 연계한 방법을 보편적으로 적용하고 있다. FID는 가장 널리 사용중인 검출기의 하나로, 시료 중 VOC를 불꽃에 의해 이온화하는 과정을 기반으로 작동한다. FID는 검출기로 들어가는 탄소수에 따라 질량-감응성(mass-sensitive)을 보인다.<sup>9</sup> 반면, MS는 진공상태에서 방출하는 전자로 시료 내의 성분들을 이온화하고, 이온들의 질량차에 따른 분리를 유도한다. 이를 기초로 정량·정성 분석을 한다는 점에서 MS를 이용한 분석은 FID에 비해









정성적인 우월성 외에도 높은 감도를 제공할 수 있다는 점에서 유리하다.<sup>9</sup> 이러한 장점으로 GC/MS를 사용할 경우, 여러 성분들이 혼재한 현장시료의 분석에서 보다 객관적인 정보를 확보하는 것이 가능하다.

본 연구에서는 시료채취법 및 분석기기의 선택에 따른 성능차이 등이 존재한다는 점을 감안하여, 동일 시료에 대하여 두가지 주요 분석방식의 적용에 따른 분석결과의 차이를 검토하고자 하였다. 이를 위해, 일반 대기환경 및 공단지역과 같은 배출원에서 확보한 특정 시료를 대상으로 다음과 같이 비교분석을 실시하였다. 우선적으로 동일한 현장시료(replicate field samples)를 각각의 시스템에 연계한 저온농축에 기반한 전처리 과정을 거쳤다. 그리고 최종적으로 GC/FID와 GC/MS 시스템을 이용하여 시료를 분석하였다. 이렇게 분석한 자료를 상호 비교하는 방식으로 분석방법의 차이에 따른 분석오차의 발생경향을 비교하고자 하였다.

## 2. 연구방법

본 연구에서는 동일한 시료에 두가지 분석방식을 동시에 적용한 분석결과를 평가하기 위해, 2005년부터 환경부에서 지정악취성분으로 관리하는 VOC 성분들을 중심으로 비교조사를 시도하였다. Table 1에 제시한 바와 같이 (1) 방향족 VOC 성분 3종(toluene (T), p-xylene (p-X) and styrene (S)), (2) 케톤류(methyl ethyl ketone (MEK) and methyl isobutyl ketone (MIBK)), (3) 기타 butyl acetate (BuAc)와 isobutyl alcohol (i-BuAl) 성분 등 총 7가지 지정악취물질을 주 분석대상으로 정하였다. 그리고 이에 덧붙여 하나의 reference 성분으로 benzene (B)을 추가하여 평가에 적용하였다. 그러나 이들 중 현장시료에서 실제로 검출한계 이하의 자료가 80% 이상을 차지한 3개 성분(methyl isobutyl ketone, butyl acetate, isobutyl alcohol)은 제외하고 나

Table 1. Basic information of target VOCs investigated in this study

Order	Group	Full name	Short name	CAS No.	Chemical formula	Structure	Molecular weight <sup>a)</sup>	Threshold <sup>b)</sup> (ppm)	Reference <sup>c)</sup>
1	Aromatic	Benzene	B	71-43-2	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>		78.11	2.7	N
2		Toluene	T	108-88-3	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>		92.14	0.33	Y
3		para-Xylene	p-X	106-42-3	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>		106.2	0.058	Y
4		Styrene	S	100-42-5	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>		104.2	0.035	Y
6	Ketone	Methyl ethyl ketone	MEK	78-93-3	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O		72.11	0.44	Y
7		Methyl isobutyl ketone	MIBK	108-10-1	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O		100.2	0.17	Y
8	Acetate	Butyl acetate	BuAc	123-86-4	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>		116.2	0.016	Y
9	Alcohol	Isobutyl alcohol	i-BuAl	78-83-1	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O		74.12	0.011	Y

<sup>a)</sup> Unit: g mole<sup>-1</sup>

<sup>b)</sup> Source: Nagata (2003)

<sup>c)</sup> Target of administrative regulation by the offensive odorant prevention law (Korea Ministry of Environment:KMOE): N (No) and Y (Yes)

Table 2. Basic information and classification of sample groups collected from different sources

Order	Sampling code	Experiment date	Type of sample	Sample number	Concentration in average (ppb)									
					F-T system					M-B system				
					B	T	p-X	S	MEK	B	T	p-X	S	MEK
1	A	2009-12-01	Ambient air	1~5	0.01	19.7±10.9	2.00±0.71	1.59±0.32	0.02	0.01	31.6±30.4	3.00±1.74	0.01	0.79±0.41
2	I	2010-02-02	Industrial odor	6~8	12.7±11.1	70.5±57.7	0.15±0.25	0.08±0.13	0.48±0.81	23.9±22.3	78.7±64.4	8.49±8.65	0.01	46.8±38.8
3	C	2009-12-30	Charcoal combustion gas	9~10	3401±4789	222±305	19.7±26.9	1.42±2.36	0.85±1.17	3777±5319	219±300	26.9±36.5	0.001	0.002
4	S	2009-12-10	Sediment	11~21	0.33±0.86	3.64±2.86	3.04±5.58	1.42±3.74	1.03±2.47	0.33±0.46	7.27±5.36	3.03±3.85	0.001	2.49±2.44
5	X	2009-11-19	Urinary odor	22~23	0.01	4.05±2.89	3.96±3.46	1.01±0.96	1.76±2.46	0.01	0.84±0.04	1.15±0.87	0.01	1.68±0.01
6	Y	2010-01-15		24~25	0.01	2.73±1.52	0.75±0.49	0.17±0.29	0.01	0.02	9.84±3.39	3.65±2.24	0.01	5.71±4.46
7	Z	2010-02-10		27~29	0.01	3.46±1.43	0.80±0.57	0.28±0.34	6.16±0.88	0.02	2.58±0.56	1.49±0.64	0.40±0.67	8.05±2.67

머지 5가지 성분들을 중심으로 비교 분석을 시도하였다. 평가를 위한 대상은 2009년 11월부터 2010년 2월 까지 본 연구실에서 여러 유형의 배출원을 대표하는 29개의 시료로 선정하였다(Table 2). 이들은 가장 우선적으로 일반 대기환경이나 공단지역의 방지시설에서 진공형 링샘플러(lung sampler, ACEN, Korea)로 직접 채취한 시료들이 가장 많은 편이다. 또한 이들 외에도 저수지 침전물, 바이오탄, 소변시료와 같이 특정 악취발생 원인물질에서 발생하는 공기를(임핀저와 같은) 소형챔버를 통해 링샘플러로 채취한 후, 분석한 결과도 포함하였다. 시료의 최종적인 채취는 기본적으로 진공형 링샘플러를 통해, 10  $\mu\text{L}$  테들러백에 채취하였고, 링샘플러 내부는 진공을 걸어 외부와의 압력차이를 유지하였다. 이러한 압력차를 이용하여 시료가 샘플러 내부의 백으로 유입하도록 유도하였다. 이렇게 채취한 시료는 GC/FID에 흡착관(F-T 방식)과 GC/MS에 백(M-B 방식)을 연결한 방식으로 각각 분석을 진행하였다. 여러 종류의 시료를 분석하고 이들 결과 값을 토대로 분석기기에 따른 영향을 평가하였다.

### 2.1. 표준시료의 조제

본 연구에서 채취한 현장시료의 농도산출을 위하여, 작업용 표준시료를 조제하고 검정곡선을 확보하였다. 표준시료의 조제는 본 연구실에서 사용하는 F-T와 M-B방식의 분석시스템에 맞추어 개별적으로 조제한 것을 사용하였다. 본 연구에서 사용한 F-T와 M-B 분석은 각각 다른 성상의 표준시료를 사용하였다. M-B의 경우, air server를 연계한 TD를 효과적으로 활용하기 위해 테들러 백의 시료를 곧바로 주입하는 방식으로 시료를 분석하였다. 따라서 준비한 기체상 표준시료를 이용하여 이를 AS/TD에 흘려주는 방식으로 진행하였다. 그러나 F-T방식으로 VOC 성분을 분석한 경우, 초순수 질소(99.999%)를 흡착튜브에 연결하고, 질소를 0.2 L  $\text{min}^{-1}$ 의 유속으로 흘려주는 동안 액상 표준시료를 1  $\mu\text{L}$  만큼 흡착튜브에 주입하는 방식으로 진행하였다. 그리고 methanol 용매의 간섭을 최소화하기 위하여 5분간 질소를 흘려주었다. 이러한 튜브방식은 악취관련 VOC 성분과 2010년부터 지정 관리대상에 해당하는 유기지방산을 동시에 분석하는 것이 가능하다.<sup>10</sup> 유기지방산은 성분의 불안정한 특성상 기체상 표준시료를 구하기 어려울 뿐 아니라, 테들러백에 의한 흡착손실의 가능성도 그다. 따라서 이러한 요인들을 동시에 감안하여 이와 같이 액상표준시료를 기

초로 검정곡선 작성에 활용하였다. 그러나 본 연구에서 Table 1에 제시한 대로, 양 분석방식을 공통으로 적용한 조사대상 VOC 성분의 결과값에 국한하여(유기지방산의 결과는 제외하고) 분석하였다.

F-T방식의 분석을 위해 benzene, toluene, p-xylene의 경우, 2000 ng  $\mu\text{L}^{-1}$ 의 농도로 미리 조제한 앰플타입의 액상표준시료(Supelco, USA)를 구매·사용하였다. 그리고 나머지 VOC는 개별적으로 모두 98.5% 이상의 순도를 지닌 시약을 사용하여 준비하였다. 이들 원표준시료는 10 mL 플라스크에 methanol과 혼합하는 방식으로 모든 개별성분의 농도가 1000 ng  $\mu\text{L}^{-1}$ 의 농도로 1차 작업용표준시료를 조제하였다. 그리고 1차 작업용 표준시료는 methanol을 이용하여 다시 한번 희석하여, 10, 20, 40, 100, 200 ng의 농도대로 2차 작업용 표준시료를 조제 후 사용하였다. 이렇게 조제한 표준시료는 1  $\mu\text{L}$  만큼 채취하여 흡착튜브에 주입하는 방식으로 분석을 진행하였다.

M-B방식의 분석을 위해서, BTX가 20 ppm 농도대로 혼합되어 있는 원표준시료와 methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, buthyl acetate, isobutyl alcohol이 10 ppm으로 혼합되어 있는 기체상 표준시료(Rigas, Korea)를 구매하여 사용하였다. BTX가 혼합되어있는 원 표준시료 25 mL와 그 외의 성분이 혼합되어있는 원 표준시료 50 mL를 10 L 테들러백을 이용하여 고순도  $\text{N}_2$ 와 혼합하였다. 이러한 방식으로 모든 성분의 농도가 50 ppb 농도대가 되도록 표준시료를 조제하였다. 이렇게 조제한 작업용 표준시료는 40 mL  $\text{min}^{-1}$ 의 유속으로 1, 2, 4, 20분간 주입하여 검정곡선을 작성하였다.

### 2.2. 시료의 분석방법

F-T방식을 이용한 분석은 저온농축 열탈착(thermal desorber, TD)에 기반한 전처리 방식을 연계하였다(Fig. 1a). 외부에서 시료를 채취한 10 L 테들러백을 Carpack  $\times$  300 mg(Supelco, USA)을 충전한 흡착튜브에 연결하였다(이때, 흡착튜브는 시료를 흡착시키기 전에 깨끗한 blank 상태로 준비해두었다). 그리고 이 튜브의 다른 한쪽에 미니펌프(SIBATA, Japan)를 연결하여 0.2 L  $\text{min}^{-1}$ 의 유속으로 5분간 시료를 흡착튜브에 통과시켰다. 1 L 만큼 시료를 흡착시킨 튜브는 TD에 연결하여 탈착시켜주는 방식으로 분석을 진행하였다. VOC 성분의 분리를 위해서 WAX (length: 60 m, ID: 0.25 mm, film thickness: 0.25  $\mu\text{m}$ , CHROMPACK) 칼럼을 사용하였다.

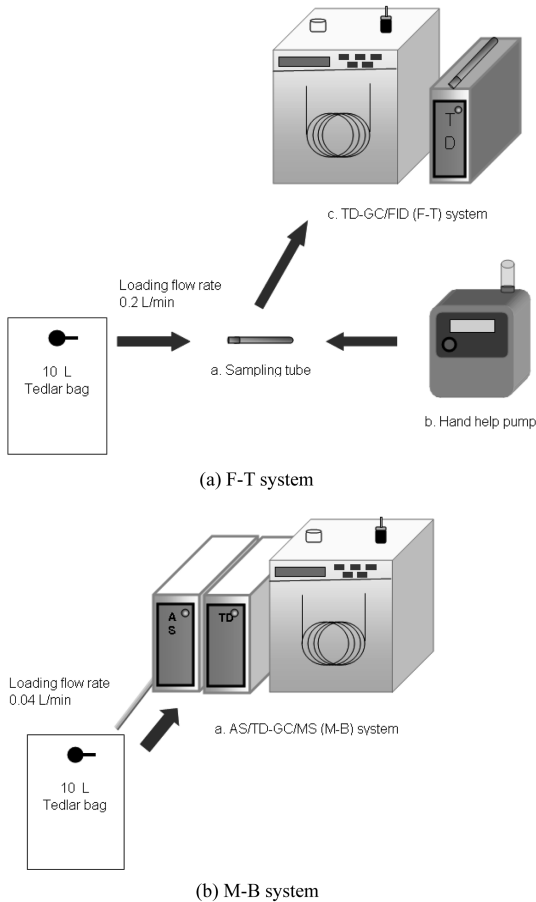


Fig. 1. Schematic of pretreatment analytical instrument between GC/FID-tube (F-T) and GC/MS-bag (M-B) system.

M-B방식을 이용한 시료의 분석은 F-T방식과 같이 저온농축 열탈착 방식의 전처리 과정으로 사용하였다. 그러나 F-T는 흡착튜브에 액상 시료를 흡착시켜 분석한 반면, M-B에서는 US EPA TO-14 방법으로 테들러백의 기체상 시료를 직접 TD로 주입하는 방식으로 분석하였다. 이를 위해, 유량조절이 가능한 air server (AS)를 통해 일정 유량으로 시료를 TD에 주입 후 분석하였다(Fig. 1b). AS 전단에 시료가 담긴 10 L 테들러백을 연결하고, 40 mL min<sup>-1</sup>의 유속으로 5분간 총 200 mL 만큼의 시료를 TD에 주입하였다(이때, 시료의 농도에 따라 시료를 주입하는 시간은 유동성 있게 조절해 주었다). M-B를 이용한 VOC 성분의 분리를 위해, VOCOL 칼럼(length: 60 m, ID: 0.32 mm, film thickness: 1.8 μm, Supelco)을 사용하였다. 본 연구의 분석을 위한 F-T 및 M-B의 세부 분석조건은 Table 3에 제시하였다.

### 3. 결과 및 토론

#### 3.1. F-T와 M-B 분석시스템의 검량결과

F-T 시스템을 기초로 시료를 분석하기 위해, 액상표준시료(10, 20, 40, 100, 200 ng μL<sup>-1</sup> 농도대)를 1 μL씩 흡착튜브에 흡착시켰다. 이를 TD에 장착한 후, 열탈착을 유도하여 검정곡선 작성에 활용하였다. 검정곡선은 매 실험마다 진행하였으며, 검정곡선 작성결과 모든 분석성분에서 r<sup>2</sup>값이 0.99 이상의 높은 직선성을 보였다. F-T 분석방식에 대한 분석재현성(정밀도)을 평가하기 위해, 상대표준오차(relative standard error, RSE)와 검출한계(method detection limit, MDL)를 산출하였다. RSE와 MDL 또한, 매 실험마다 평가해 주는 방식으로 진행하였다. RSE는 표준시료를 분석하여 검정곡선을 확보할 때, 중간농도에 해당하는 표준시료(40 ng)를 3회 반복 분석하는 방법으로 구하였다. 그 결과, RSE 값은 평균적으로 각각 0.09±0.02~3.99±4.25% 전체적으로 5% 이내의 안정적인 수준으로 나타났다. 검출한계는 검정곡선 작성에 사용한 각 성분들의 최소농도 표준용액(또는 바탕용액)을 7회 반복하여 분석한 후, 이 값의 표준편차에 99% 신뢰수준에서의 t-값인 3.14를 곱하여 계산하였다. 그 결과, MDL 값을 절대량(ng) 단위로 비교하면 0.05±0.0005(styrene)~0.16±0.03(methyl ethyl ketone) ng로 나타났다. 시료의 부피를 1 μL로 감안하면, 혼합비 기준의 농도는 0.01±0.0001(styrene)~0.03±0.01(methyl ethyl ketone) ppb에 해당한다.

M-B를 기초로 시료의 분석을 진행하고자 50 ppb 농도대의 기체상 표준시료를 40 mL min<sup>-1</sup>의 유속으로 1, 2, 4, 20분간 주입하여 검정곡선 작성을 하였다. 그 결과, 대부분의 성분에서 r<sup>2</sup>값이 0.99이상으로 높은 직선성을 확인하였다. 시스템의 재현성을 평가하기 위해서, RSE값과 MDL 값을 각각 산출하여 평가하였다. RSE와 MDL의 산출은 F-T와 동일한 방법으로 진행하였다. 그 결과 RSE 값은 평균적으로 0.79±0.43~3.66±1.20%로 안정적인 결과를 보였다. MDL값도 절대량 단위로 비교하면 0.08±0.0002(toluene)~0.15±0.08 ng(methyl ethyl ketone)로 나타났다. 시료의 부피를 200 mL로 감안하면, 혼합비 기준의 농도는 0.02±0.00005(toluene)~0.05±0.03 ppb(methyl ethyl ketone) 수준에 해당한다.

본 연구에서는 F-T방식의 검정곡선 작성을 위해 액상표준시료를 이용한 반면, M-B방식에서는 기체상 표준시료를 이용하였다. 따라서 이러한 표준시료의 성상

Table 3. Experimental conditions of instrument between GC/FID-tube (F-T) and GC/MS-Bag (M-B) system  
(a) F-T system

GC	Oven	Initial temp.	50	°C
		Hold time	5	min
		Ramping rate	6	°C min <sup>-1</sup>
		Final temp.	230	°C
		Hold time	5	min
		Total running Time	40	min
	FID	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>
TD	Sampling tube desorption temp.	300	°C	
	Sampling tube hold time	10	min	
	Cold trap temp low	5	°C	
	Cold trap temp high	300	°C	
	Cold trap hold time	5	min	
	Flow path temperature	120	°C	
(b) M-B system				
GC	Oven	Initial temp.	35	°C
		Hold time	4	min
		Ramping rate	4	°C min <sup>-1</sup>
		Final temp.	200	°C
		Hold time	10	min
		Total running time	55.25	min
	MS	Ionization mode	EI (70 eV)	
		Ion source temp.	200	°C
		Interface temp.	200	°C
		TIC scan range	35~250	m z <sup>-1</sup>
	Threshold	100		
AS/TD	Cold trap temp low	5	°C	
	Cold trap temp high	300	°C	
	Cold trap hold time	5	min	
	Flow path temperature	120	°C	

차이를 감안하여, GC/FID-흡착튜브 분석방식에 두가지(액상과 기체상) 표준시료의 감도차이를 확인하는 추가실험을 진행하였다. 본래 튜브방식의 검정곡선 작성시, 액상표준시료를 이용하여 흡착튜브에 10, 20, 40, 100, 200 ng 만큼 흡착시키는 방식으로 진행하였다. 기체상 표준시료도 거의 유사한 조건을 유지하기 위해, 주입 절대량을 유사한 수준으로 설정하였다. 그리고 이들을 흡착튜브에 흡착시켜주는 방식으로 비교 분석자료를 도출하고자 하였다. 그 결과, BTX를 비롯한 본 연구의 분석대상 성분의 response factor 값은 액상에서 기체상보다 약 2배 이상 높게 나타나는 것

을 확인하였다. 이러한 결과를 통해, 동일한 분석시스템에서도 표준시료의 성상에 따른 분석오차가 상대적으로 크게 존재할 수 있다는 점을 확인할 수 있었다.

### 3.2. F-T와 M-B 결과간의 상대적 비교

본 연구에서는 대기환경 및 특정 배출원에서 발생하는 공기시료를 채취하고, 이를 F-T와 M-B 시스템을 이용하여 VOC 계열의 성분들을 분석하였다. 이때, 시료의 주입 및 전처리 과정으로 GC/FID에서는 흡착튜브와 TD를 연계한 시스템(F-T방식)으로 분석 및 검정을 수행하였다. GC/MS는 백 시료를 AS/TD에 연계

Table 4. Comparison of VOC concentration data between GC/FID-tube (F-T) and GC/MS-Bag (M-B) system in this study

Sample number	Experiment Code	F-T system					M-B system				
		B	T	p-X	S	MEK	B	T	p-X	S	MEK
1	A	<b>0.02</b>	8.56	1.59	1.47	<b>0.05</b>	<b>0.03</b>	82.1	5.69	<b>0.02</b>	1.51
2		<b>0.02</b>	11.8	1.00	1.59	<b>0.05</b>	<b>0.03</b>	6.28	1.08	<b>0.02</b>	0.49
3		<b>0.02</b>	16.5	2.06	1.12	<b>0.05</b>	<b>0.03</b>	10.7	1.96	<b>0.02</b>	0.71
4		<b>0.02</b>	26.0	2.66	1.82	<b>0.05</b>	<b>0.03</b>	24.3	3.30	<b>0.02</b>	0.62
5		<b>0.02</b>	35.4	2.67	1.94	<b>0.05</b>	<b>0.03</b>	0.03	34.6	3.00	<b>0.02</b>
6	I	0.28	7.12	0.43	0.23	1.42	1.39	12.8	0.69	<b>0.02</b>	5.67
7		21.5	120	<b>0.01</b>	<b>0.01</b>	<b>0.03</b>	46.0	141	17.8	<b>0.02</b>	82.8
8		16.4	84.3	<b>0.01</b>	<b>0.01</b>	<b>0.03</b>	24.5	81.8	6.98	<b>0.02</b>	51.9
9	C	6,788	438	38.8	3.39	<b>0.04</b>	7,539	431	52.7	<b>0.002</b>	<b>0.003</b>
10		15.1	5.71	0.69	0.05	1.68	15.3	6.67	1.13	<b>0.002</b>	<b>0.003</b>
11	S	<b>0.02</b>	7.78	2.20	0.23	<b>0.05</b>	0.87	19.0	4.75	<b>0.002</b>	1.59
12		<b>0.02</b>	5.76	1.84	0.56	<b>0.05</b>	0.84	10.6	3.43	<b>0.002</b>	2.38
13		<b>0.02</b>	<b>0.02</b>	<b>0.03</b>	0.14	<b>0.05</b>	<b>0.003</b>	1.39	0.83	<b>0.002</b>	0.63
14		0.74	0.49	1.15	0.23	3.16	<b>0.003</b>	1.63	2.27	<b>0.002</b>	3.65
15		<b>0.02</b>	4.50	0.97	0.47	<b>0.05</b>	0.81	9.39	2.79	<b>0.002</b>	2.25
16		2.85	0.67	0.84	0.13	<b>0.05</b>	<b>0.003</b>	2.40	1.34	<b>0.002</b>	1.26
17		<b>0.02</b>	7.79	19.8	12.7	7.92	<b>0.003</b>	4.79	13.8	<b>0.002</b>	9.38
18		<b>0.02</b>	2.47	1.65	0.35	<b>0.05</b>	<b>0.003</b>	9.54	<b>0.002</b>	<b>0.002</b>	2.42
19		<b>0.02</b>	3.41	1.54	0.16	<b>0.05</b>	<b>0.003</b>	7.78	1.93	<b>0.002</b>	1.11
20		<b>0.02</b>	5.67	2.18	0.36	<b>0.05</b>	1.10	10.8	<b>0.002</b>	<b>0.002</b>	0.86
21		<b>0.02</b>	1.45	1.31	0.28	<b>0.05</b>	<b>0.003</b>	2.70	2.13	<b>0.002</b>	1.83
22	X	<b>0.02</b>	2.01	1.52	1.69	<b>0.05</b>	<b>0.03</b>	0.81	0.54	<b>0.02</b>	1.69
23		<b>0.02</b>	6.09	6.41	0.33	3.50	<b>0.03</b>	0.86	1.77	<b>0.02</b>	1.68
24	Y	<b>0.01</b>	1.53	0.19	<b>0.01</b>	<b>0.03</b>	<b>0.04</b>	6.43	1.64	<b>0.02</b>	1.82
25		<b>0.01</b>	2.21	0.97	<b>0.01</b>	<b>0.03</b>	<b>0.04</b>	13.2	6.07	<b>0.02</b>	10.6
26		<b>0.01</b>	4.44	1.09	0.51	<b>0.03</b>	<b>0.04</b>	9.89	3.23	<b>0.02</b>	4.72
27	Z	<b>0.01</b>	1.84	0.23	<b>0.01</b>	5.49	<b>0.03</b>	1.95	0.89	<b>0.02</b>	6.56
28		<b>0.01</b>	4.03	1.36	0.16	5.84	<b>0.03</b>	2.80	2.16	<b>0.02</b>	6.45
29		<b>0.01</b>	4.53	0.80	0.66	7.16	<b>0.03</b>	2.99	1.42	1.18	11.1

한 M-B방식으로 분석을 수행하였다. 그리고 동일한 원시료를 각각의 방식으로 처리하여 분석하였을 때, 시료의 주입 및 분석법 간의 차이를 평가하였다.

2009년 11월부터 2010년 2월까지 약 3개월 동안 7개 종류의 시료군으로부터 확보한 총 29개의 VOC 시료를 분석한 결과값을 Table 4에 제시하였다. 그리고 양 기기간의 결과치를 보다 쉽게 파악하고자, Fig. 2와 같이 개별시료의 농도분포를 그래프로 제시하였다. 그 결과, benzene 성분은 F-T와 M-B를 이용한 분석결과 중 A (ambient air), X (urinary odor-1), Y (urinary odor-2), Z (urinary odor-3)에서 모두 검출한계 이하로 나타났다. 그러나 9번 시료(charcoal combustion gas)의 경우 F-T와 M-B에서 각각 6,788과 7,539 ppb로

두 시스템 모두에서 상당히 높은 결과 값을 보이는 것으로 나타났다. 10번 시료(charcoal combustion gas)는 F-T와 M-B에서 15 ppb 농도대로 비슷한 수준을 보여, 두 시스템간의 분석결과가 큰 차이를 보이지 않는 것으로 나타났다. 이 밖에도 벤젠의 농도는 대체적으로 양 기기간의 농도변화가 비슷한 경향을 나타내었다 (Fig. 2). Toluene의 경우, F-T와 M-B간의 평균농도가 각각 28.3±82.9와 32.8±82.6 ppb대의 농도로(14% 수준의 차)를 보였다. 9번 시료(charcoal combustion gas)에서 F-T와 M-B 시스템의 분석결과 toluene이 각각 438과 431 ppb로 나타나면서 근사한 값을 보였다. 또한 toluene 농도는 7번 시료(industrial odor)에서 120 (F-T)과 141 (M-B) ppb로, 8번 시료(industrial odor)에

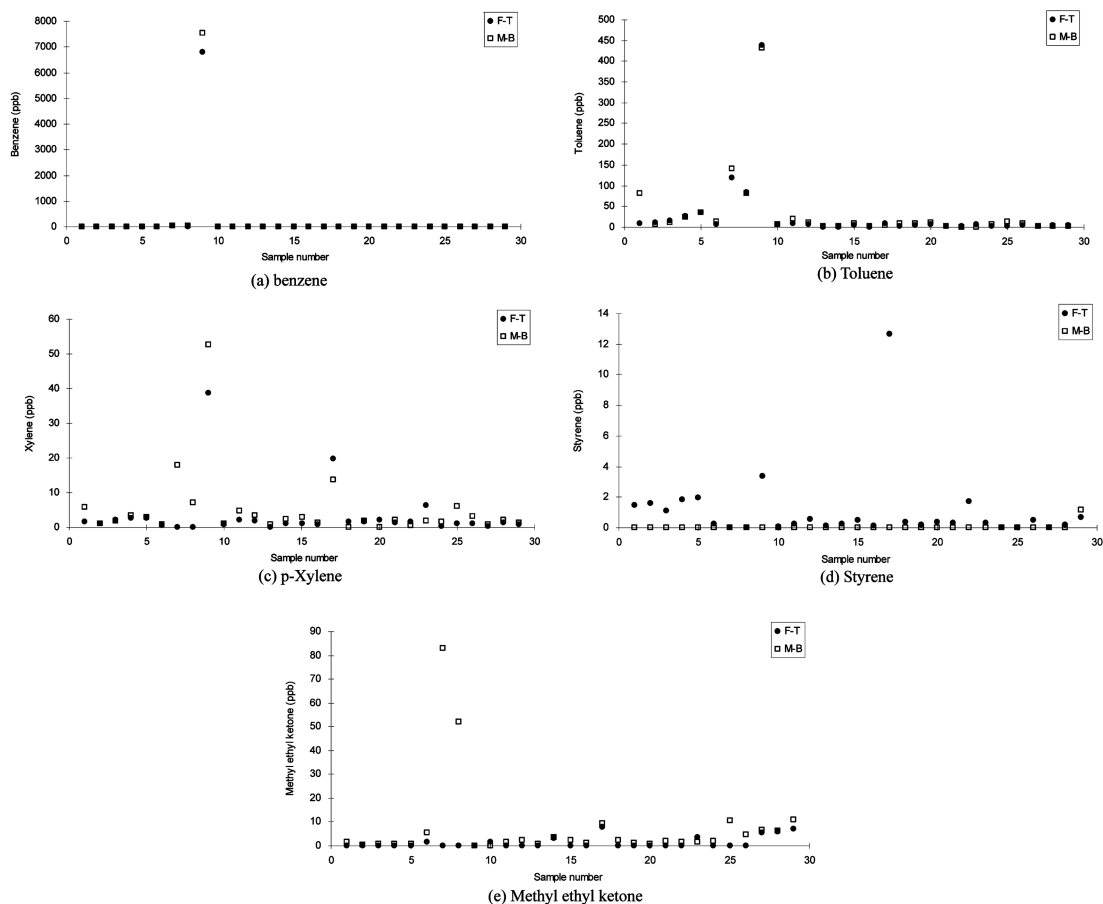


Fig. 2. The pattern of 5 VOCs concentration in 29 samples between GC/FID-tube (F-T) and GC/MS-Bag (M-B) system.

서 84.3 (F-T)과 81.8 (M-B) ppb 농도를 보였다. 그래서 두 시스템의 결과값이 상당히 근접하게 나타났다. 이 외에도 toluene은 양 기기간의 농도 값이 거의 일치하는 그래프를 보였다. p-Xylene의 경우도 toluene과 마찬가지로 대부분의 시료에서 평균적으로  $3.31 \pm 7.72$  (F-T)와  $5.01 \pm 9.97$  (M-B) ppb의 농도대를 보였다. p-Xylene은 두 기기간의 평균값에서는 큰 차이를 보이지 않았다. 그러나 7번과 8번 시료 (industrial odor)의 p-xylene 농도 값은 F-T에서 검출한계 이상으로 나타났다지만, M-B에서는 17.8과 6.98 ppb로 상이한 결과값을 보였다. Styrene과 methyl ethyl ketone의 경우, 대부분의 시료에서 검출한계 부근 또는 이하의 값을 보이면서 비슷한 농도 분포를 보였다. 그러나 Fig. 2의 styrene과 methyl ethyl ketone의 그래프에서 확인할 수 있듯이, 몇몇 시료에서 농도차이가 있는 것을 확인하였다. 이러한 결과는 GC/MS는 정성적인 부분

도 확인이 가능하지만, GC/FID는 각 peak의 retention time (RT)에 의존하여 성분을 확인할 수 밖에 없다. 이러한 점을 감안할 때, 분석기기의 안정성 및 분석자의 숙련도가 중요한 것으로 판단된다. 또한 표준시료의 정상 및 분석기기간의 차이가 존재하는 점을 감안할 때, 성분에 따라 농도의 차이가 존재할 수 있음을 확인할 수 있었다.

### 3.3. 통계적 판별을 적용한 F-T와 M-B 시스템 간의 분석결과 비교

F-T와 M-B의 분석시스템에서 시료주입방법 및 검출방식이 다르다는 점을 감안할 때, 분석감도의 차이는 기본적으로 쉽게 예측할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 두 분석 시스템간의 결과값 차이를 판단하는 동시에, 각 시료마다 검출한 VOC 성분의 농도값에 이질성을 함께 판단하였다. 우선, F-T의 분석결과 값



Table 5. The results of correlation analysis for the main target compounds between GC/FID-tube (F-T) and GC/MS-Bag (M-B) system

		F-T system				M-B system					
		T	p-X	S	MEK	B	T	p-X	S	MEK	
F-T system	B	r	0.820*	-0.153	-0.916	-0.350	0.899	0.804	0.757	(.a)	0.983**
		p	4.57E-02	8.47E-01	8.44E-02	7.73E-01	1.01E-01	5.38E-02	8.16E-02	.	2.58E-03
		n	6	4	4	3	4	6	6	0	5
		r		0.887**	0.187	0.008	0.941**	0.985**	0.961**	(.a)	0.927**
		p		1.66E-09	3.94E-01	9.85E-01	4.84E-04	3.26E-21	6.91E-15	.	1.09E-11
		n		26	23	8	8	28	26	1	26
		p-X			0.580**	0.520	-0.451	0.863**	0.955**	(.a)	0.271
					3.71E-03	1.86E-01	3.69E-01	1.40E-08	4.52E-13	.	2.01E-01
					23	8	6	26	24	1	24
		S				0.621	-0.723	0.178	0.384	(.a)	0.430**
						1.37E-01	1.05E-01	4.07E-01	7.75E-02	.	4.60E-02
						7	6	24	22	1	22
	MEK					1**	-0.479	0.587	(.a)	0.754	
						.	2.29E-01	1.26E-01	.	5.02E-02	
						2	8	8	1	7	
M-B system	B	r					0.939**	0.875**	(.a)	0.996**	
		p					5.39E-04	9.90E-03	.	1.94E-06	
		n					8	7	0	7	
		r						0.960**	(.a)	0.835**	
		p						2.55E-15	.	6.05E-08	
		n						27	1	27	
		p-X							(.a)	0.754**	
									.	1.36E-05	
								1	25		
	S								(.a)		
									.		
									1		

\*Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed)

\*\*Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed)

과 M-B의 결과 값이 얼마만큼 차이를 보이는지 판단하기 위하여, 통계적인 판단을 시도하였다. 동일한 시료에 대한 분석결과의 차이에 대한 유의성을 판단하기, t-test 중 쌍체비교를 시도하였다. 각 성분들의 개별 t-test를 95% 신뢰수준에서 실시하였다. 그 결과, benzene 성분은 GC/FID와 GC/MS 시스템을 이용한 결과 값에서 양자간의 차이가 유의하다고 볼 수 없는 것으로 나타났다(P=0.285). 반면, toluene, p-xylene, styrene, methyl ethyl ketone 성분에서는 95% 신뢰수준에서 두 시스템간의 결과 차이가 유의한 것으로 나타났다(P < 0.043). 이러한 결과는 benzene의 총 분석결과 중, 75%가 검출한계 이하 값을 보인 반면, 농도를 검출한 시료(n=5)는 F-T와 M-B 모두에서 유사한 농

도대로 나타났다. 따라서 두 시스템간에 농도 값이 큰 차이를 보이지 않은 것으로 판단할 수 있다. 반면, toluene과 p-xylene은 대부분의 시료에서 농도를 결정하였고, 수 ppb 대의 낮은 값을 대체로 보였다. 그러나 F-T와 M-B방식으로 구한 결과의 차이가 크기 때문에, 양 방식간의 차이가 유의한 것으로 나타났다.

이러한 통계적 차이에 대한 판별 외에도, 각 방식의 농도 값들에 대한 상관성을 분석하였다. 이를 위해, 검출한계를 보인 결과 값은 제외하고, 그 이상의 농도 값을 보인 결과들을 중심으로 상관분석을 실시하였다 (Table 5). 우선 성분에 따라 F-T와 M-B 방식의 농도 값간의 상관관계를 보았을 때, toluene (P= 3.26E-21), p-xylene (P=4.52E-13)에서 강한 상관성을 보였다(Fig.

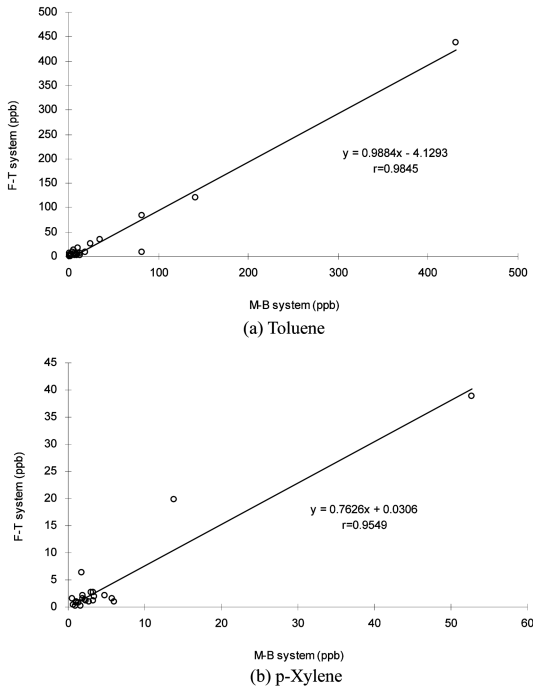


Fig. 3. The results of correlation analysis for toluene and p-xylene between GC/FID-tube (F-T) and GC/MS-Bag (M-B) system in this study.

3). 그러나 styrene의 경우, M-B결과에서 대부분이 검출한계 이하 값을 보여서 상관성을 판단하기 어렵다. 동일한 분석시스템에서 성분들끼리의 상관성을 판단한 결과, F-T에서는 benzene과 toluene, toluene과 p-xylene, p-xylene과 styrene과 같은 짝들이 강한 상관성을 보였다( $P < 4.57E-02$ ). 그리고 M-B 시스템에서는 대부분이 검출한계 이하로 나타난 styrene을 제외하고, 나머지 성분들간의 상관성이 강하게 나타났다( $P < 9.90E-03$ )(Fig. 3). 분석방식의 차이에도 불구하고, 대기 환경 중에 존재하는 방향족 성분들은 분석자료들 간에 강한 유사성을 유지하는 것을 알 수 있다.<sup>10,11</sup>

#### 3.4. F-T와 M-B 결과 간의 절대적 비교

본 연구는 분석대상 성분별로 F-T와 M-B간의 결과 값을 비교하고, 두 기기간의 정량분석의 외형적 차이에 대한 양상을 평가하고자 하였다. 따라서 이를 위해, 상대적인 값이 아닌 절대적인 결과치를 산출하고, 비교 평가를 시도하였다. 절대적인 평가를 위해서는 아래와 같은 수식을 이용하여 percent difference (PD) 값을 계산하였다.<sup>12</sup>

$$PD(\%) = \frac{|GC(M-B) - GC(F-T)|}{GC(M-B)} \times 100$$

PD 값을 구하기 위해서 benzene, toluene, xylene, styrene, methy ethyl ketone의 F-T와 M-B 분석결과 값 중, 한쪽이라도 검출한계로 나타난 결과치는 비교 대상에서 제외하였다. 그 결과, 10번 시료(charcoal combustion gas)에서 benzene의 PD 값이 1.21%로 나타나면서 가장 낮은 값을 보였다. 반면, 23번(urinary odor) 시료에서는 toluene의 PD 값이 606%를 보이면서 가장 높은 PD값으로 두 기법 간의 차이점을 알 수 있었다. 5가지 성분의 PD 값을 평균값으로 비교한 결과, benzene에서  $35 \pm 32\%$ 의 값을 보이면서 가장 낮은 결과를 보여주었다. 반면, toluene과 p-xylene의 경우, PD 값이  $71 \pm 108$ 와  $62 \pm 55\%$ 를 보이면서 benzene에 비해 상대적으로 높은 PD 값을 보였다. 그러나 5가지 성분 모두에서 평균적으로 35%가 넘는 PD값을 보이면서 F-T와 M-B의 결과 값의 차이가 크다는 것을 확인하였다. 이들 PD 값을 좀더 구체적으로 평가하고자, 5가지 성분에 대하여 M-B 분석방법으로 구한 농도와 PD 값간의 연관성을 평가하고자 하였다(Fig. 4). 그 결과 benzene과 styrene은 대부분의 결과 값이 검출한계 값 이하로 나타나 PD 값의 경향을 평가하기 어려웠다. 그러나 toluene, p-xylene, methyl ethyl ketone의 경우, 농도값이 낮게 나타날수록 PD 값도 상대적으로 크게 나타나는 경향을 보였다. 이러한 경향은 농도가 낮은 시료일수록, 분석기법간의 오차가 크게 작용할 수 있다는 점을 의미한다. 이와 같이 구조적으로 M-B 방식의 결과가 F-T 방식보다 크게 나타나는 이유는 사용한 표준시료의 성상차이가 가장 큰 요인으로 작용한 것으로 사료된다. 상대적으로 기체상 시료의 감도가 낮기 때문에 M-B의 결과가 F-T의 결과보다 큰 값을 형성한다. 따라서 PD 값은 비교적 큰 수치의 결과가 나타난다.

F-T와 M-B 방식의 분석결과를 좀더 다각적으로 평가하고자, F-T의 결과 값을 M-B의 결과 값으로 나눠 주어 구한 비값을 중심으로 비교하였다. 이때, PD 값과 마찬가지로 검출한계 이하로 나타난 값은 제외하고 결과비교를 시도하였다. 그 결과, 대부분의 결과 값에서 F-T/M-B ratio 값이 1 이하로 나타나면서, M-B의 결과 값이 F-T에 비해 상대적으로 크다는 것을 확인하였다(Fig. 5). A (ambient air)와 C (charcoal combustion gas) 시료군의 연구에서는 ratio 값이 1에 근접하면서 양 기법의 결과 값이 가장 유사한 것을 확인하였다. 그러나 Y (urinary odor-2)의 연구에서는 0.2~0.3의

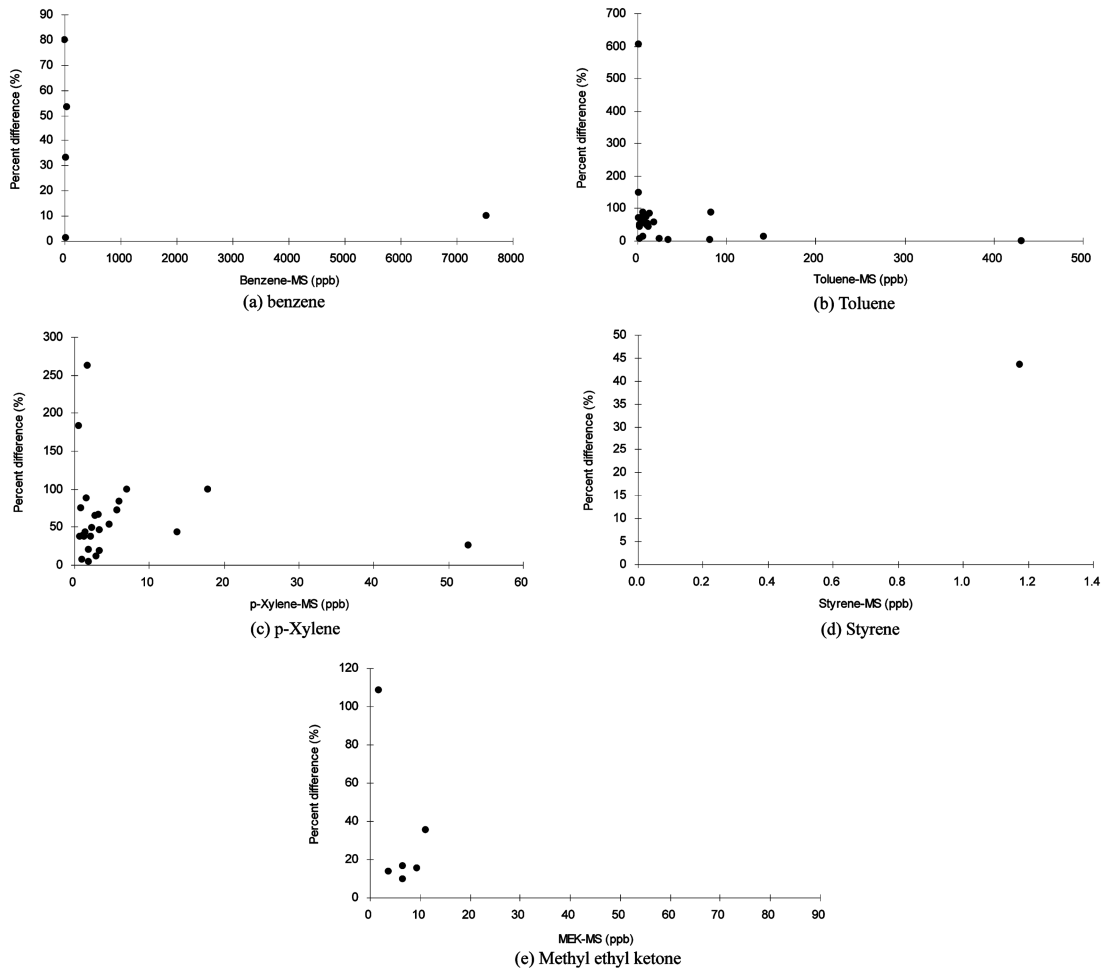


Fig. 4. Comparison of percent difference values among 5 volatile organic compounds using 29 samples (after excluding the method detection limit values).

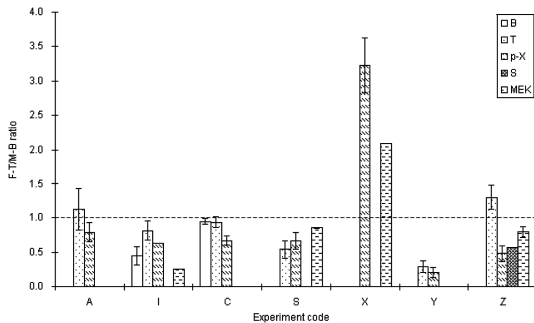


Fig. 5. Comparison of F-T/M-B ratios among 5 volatile organic compounds in 7 sample groups.

ratio 값을 보이면서, M-B 결과 값이 F-T 값에 비해 상당히 높게 나타남을 확인하였다. 반면, X (urinary

odor-1) 시료의 경우, F-T/M-B ratio는 0.02~0.04로 낮다. 따라서 F-T 결과 값이 M-B에 비해 상당히 낮게 나타나 두 기기간의 오차가 가장 크게 나타났다. 이러한 결과를 감안하면, 표준시료의 성상 차이와 같은 요인에 따른 오차 외에도, 표준시료의 조제 및 분석자의 숙련도와 같은 요인도 추가적으로 오차의 발생에 개입할 소지가 있는 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 대기환경시료 및 현장조건에서 채취한 현장시료들을 GC/FID와 튜브를 연계한 F-T와 GC/MS와 백(bag)을 연계한 M-B방식으로 분석하였다. F-T와 M-B로 분석한 결과, benzene과 toluene은 상대

적인 농도자료의 경향이 대체로 유사하게 나타났다. 그러나 percent difference (PD)를 구하여 비교 평가한 결과, benzene, toluene, p-xylene, styrene, methyl ethyl ketone 모두에서 평균 PD값이 35%를 초과하였다. 따라서 F-T와 M-B간의 오차가 일정 수준이상으로 존재하는 것으로 나타났다. 또한 농도가 낮은 시료일수록 PD 값이 커지며, 양 기기간의 분석오차가 크게 나타나는 경향을 보였다. 이러한 결과는 양 기기분석결과 값의 비율(ratio)에서도 알 수 있었다. F-T와 M-B간의 ratio가 대부분 1 이하로 나타나면서, M-B의 결과 값이 F-T에 비해 상대적으로 크게 나타났다. 양 분석기 기로부터 산출한 결과 값을 통계적으로 판단하기 위해, t-test 및 상관분석을 실시하였다. Benzene은 F-T와 M-B 시스템을 이용한 결과 값이 95% 신뢰수준에서 양자간의 차이가 유의하지 않는 것으로 나타났다 ( $P=0.285$ ). 반면, toluene, p-xylene, styrene, methyl ethyl ketone 성분에서는 두 시스템간의 결과 값에 차이가 유의한 것으로 나타났다( $P < 0.043$ ). 본 연구의 결과를 감안하면, F-T와 M-B 간의 분석결과와의 차이는 표준 시료의 성상 차이, 백방식에서 시료의 흡착손실 등과 같은 요인들의 작용이 가장 큰 역할을 하는 것으로 추정할 수 있다. 그 외에도 표준시료의 조제 및 분석자의 숙련도가 분석결과와의 신뢰도에 일정수준 영향을 미칠 수 있기 때문에, 분석기법간의 오차를 줄이는 것과 동시에 분석자의 숙련도를 높이기 위한 연구도 지속적으로 필요할 것으로 사료된다.

### 감사의 글

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

### 참고문헌

1. I.-F. Hung, S.-A. Lee and R.-K. Chen, *J. Chromatogr. B*, **706**, 352-357(1998).
2. H. Jorquera and B. Rappenglück, *Atmos. Environ.*, **38**, 4243-4263 (2004).
3. M. A. Parra, D. Elustondo, R. Bermejo and J. M. Santamaria, *Sci. Total Environ.*, **407**, 999-1009(2009).
4. S. Kato, Y. Miyakawa, T. Kaneko and Y. Kajii, *Int. J. Mass Spectrom.*, **235**, 103-110(2004).
5. 환경부, 약취방지법(2005).
6. Environmental Protection Agency (EPA), 'Compendium of method for the determination of toxic organic compounds in ambient air (method TO-14 and TO-17)', 2nd Ed, 1999.
7. C.-H. Wu, C.-T. Feng, Y.-S. Lo, T.-Y. Lin and J.-G. L., *Chemosphere*, **56**, 71-80(2004).
8. M. Clement, S. Arzel, L. Bot, R. Seux and M. Millet, *Chemosphere*, **40**, 49-56(2000).
9. D. A. Skoog, F. J. Holler and T. A. Nieman, 'Principles of Instrumental Analysis', 5th Ed., 498-534 and 706-707, Brooks/Cole, 1998.
10. 안지원, 홍원필, 이은희, 김기현, 한국대기환경학회지, **26**(3), 305-317(2010).
11. K.-H. Kim, S.-I. Oh, and Y.-J. Choi, *Talanta*, **64**, 518-527(2004).
12. K.-H. Kim and R. Pal, *Environ. Monit. Assess.*, **161**, 295-299(2010).