

5A4) GC/FID와 저온농축 열탈착 방식을 이용한 환경대기 중 유기지방산 분석기술 연구

Analytical Techniques for Organic Fatty Acids in Air using Cryogenic Trapping-thermal Desorption with Gas Chromatography/Flame Ionization Detector (GC/FID)

안지원 · 임문순¹⁾ · 주도원¹⁾ · 김기현

세종대학교 지구환경과학과, ¹⁾ITC 21

1. 서 론

대기오염 또는 악취 문제를 유발할 수 있는 성분 중에서 황화수소 및 암모니아를 위시한 특정 악취성분들은 2005년 2월부터 환경부에서 지정악취물질로 관리규제하고 있다. 2010년부터는 propionic acid를 위시한 유기 지방산 4종과 butyl alcohol을 추가하여, 총 22종의 악취물질들을 관리 및 규제대상으로 지정하고 있다. Propionic acid, butyric acid, valeric acid 등의 유기지방산은 동물의 배설물, 유기체의 부패, 생활폐수 등의 형태로 발생한다(Otten et al., 2004). 낮은 감지농도를 지닌 유기지방산 성분들의 배출은 환경학적으로 악취오염을 유발시키는 특성을 지닌다(Bories et al., 2007; Nagata, 2003). 이들 성분들은 알칼리 함침필터법(또는 수용액 흡수법)으로 시료를 채취하고, 35%의 염산을 주입하여 유기산 성분을 헤드스페이스 공간으로의 휘발을 유도시켜 gas chromatography(GC)를 적용하여 분석하는 방법을 제시하고 있다. 그러나 이러한 실험방법은 대단히 복잡하고 난해한 전처리 과정의 도입에 따른 실험오차의 확장가능성 및 고농도의 산을 취급하는데 따른 여러가지 문제점과 위험이 뒤따른다. 따라서 본 연구에서는 2010년부터 새로이 규제대상으로 포함예정인 4종의 유기지방산을 중심으로 흡착튜브와 저온농축 열탈착기법을 연계한 GC분석방법의 적정성을 평가하고자 하였다.

2. 연구 방법

본 연구에서는 현재 지정악취물질로 관리중인 8종의 VOC(styrene(S), toluene(T), m-xylene(m-X), p-xylene(p-X), o-xylene(o-X), MEK, MIBK, BuAc)와 2010년부터 규제대상으로 설정한 5종의 악취성분들(propionic acid(PA), butyric acid(BA), isovaleric acid(IA), valeric acid(VA), i-BuAl)에 대해 GC/FID와 열탈착 분석기술에 기초하여 전체성분들을 포괄적으로 분석하는 방법에 대한 기술적 측면을 진단하고자 하였다. 이를 위해, 각 성분들의 원시약들을 99% 이상의 원액수준으로 개별적으로 구매하여, 표준시료의 조제에 사용하였다. 최종 작업용 표준시료의 조제는 2차례 희석하는 방식으로 준비하여, 최종 작업용 표준시료에서 13가지 악취 성분들의 농도는 개별적으로 차이는 있으나, 10, 20, 40, 100, 200 ng μL^{-1} 농도에 근접하게 조제하였다. 시료의 분석은 흡착제를 충전한 흡착튜브에 액상 표준시료를 주사하는 방식으로 분석하였다. 본 연구에서는 Tenax TA 300 mg, Carbopack B 300 mg, Carbopack X 300 mg, Tenax TA 200 mg+Carbopack B 100 mg, Tenax TA 100 mg, Carbopack B 100 mg, Carbopack X 100 mg 등의 5가지 종류의 흡착제를 충전하여 사용하였다. 깨끗한 흡착튜브는 고순도 질소실린더와 연결하고, 질소를 100 mL min^{-1} 의 유속으로 흘려주었다. 그리고 각각의 농도대별 작업용 표준시료를 액상시린지를 이용하여 1 μL 만큼 채취하였다. 채취한 표준시료는 질소를 흘려주는 조건에서 흡착튜브에 주입해 주었다. 이 때, 작업용 표준시료를 조제하기 위해, 용매제로 사용한 methanol의 간섭을 최대한 줄이고자, 시료를 주입한 후 5분간 고순도 질소를 더 흘려주었다. 5분이 지나면, 흡착튜브를 질소실린더와 분리하고 저온농축 열탈착기 (thermal desorber (TD), model: Unity, Markes, UK)에 장착하여 300 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도로 흡착튜브 안에 표준시료를 탈착시키는 방법으로 분석을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 사용한 지정악취물질 13가지를 포함한 작업용 표준시료를 흡착튜브에 1 μ L씩 주입하는 방식으로 5점 검량(약 10, 20, 40, 100, 200 ng)한 결과를 그림 1에 제시하였다. 16개 성분 모두 30분 이내로 분리가 이루어지며, 이 중에서 휘발성이 강한 VOC 계열 성분들은 20분 이내로 검출이 이루어졌다. 유기지방산 성분들은 23분 이후로 검출이 이루어지면서, VOC 성분들과 확연하게 분리가 이루어졌다. 또한 내부표준시료 성분인 M, CB, NB 등도 VOC, 유기지방산 성분들과 RT가 겹치지 않는 시간대에서 검출이 이루어졌다.

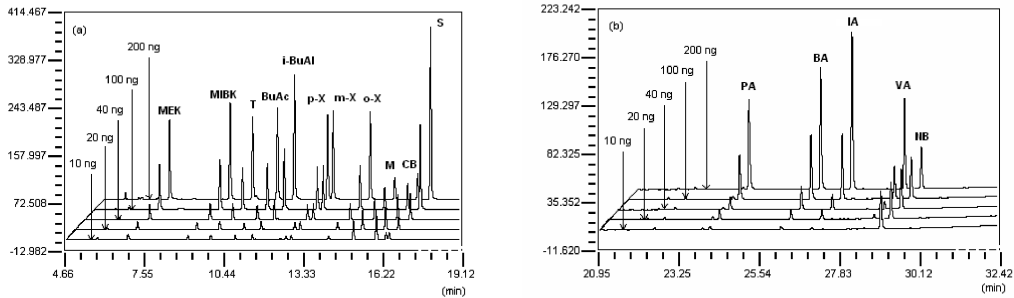


Fig. 1. Chromatograms of liquid-phase standard containing aromatic VOC, organic fatty acid, and internal standards with (a) short retention time (RT < 20 min) and (b) long RT (> 20 min).

분리가 이루어진 조사대상 13가지 성분의 5점 검량결과를 비교하였다. 그 결과, 모든 성분의 검량선들이 r 값 0.99 이상을 보일 정도로 높은 직선성을 보였다. 각 성분들의 response factor(RF) 값을 5가지 화학적 그룹(VOC(T, m-X, p-X, o-X, S), ketone(MEK, MIBK), acetate(BuAc), alcohol(i-BuAl), acid(PA, BA, IA, VA) 그룹)으로 구분하여 그 크기를 비교해 보았다. 그 결과, alcohol(72,010) > VOC(61,990 \pm 21,010) > acetate(56,520) > ketone(55,910 \pm 7,880) > acid(35,570 \pm 9,656) 순으로 RF 값의 상대적 크기가 결정되었다. 이러한 결과는 저농축 열탈착시스템에 대한 유기지방산의 분석감도가 다른 VOC 성분들에 비해 약 2배 정도 낮은 수준을 유지한다는 것을 의미한다. 흡착튜브에 따른 VOC 및 유기지방산 성분의 분석감도를 함께 비교한 결과, 유기지방산에서는 Carbopack X 300 mg와 Carbopack B 300 mg에서 각각 RF 값이 140~198과 129~209로 높게 나타난 반면, Tenax TA에서 108~183으로 가장 낮은 RF 값을 보였다. 그러나 13가지 성분들을 전반적으로 감안하면, Carbopack X에서 가장 높은 감도를 보인 것으로 나타났다(그림 2).

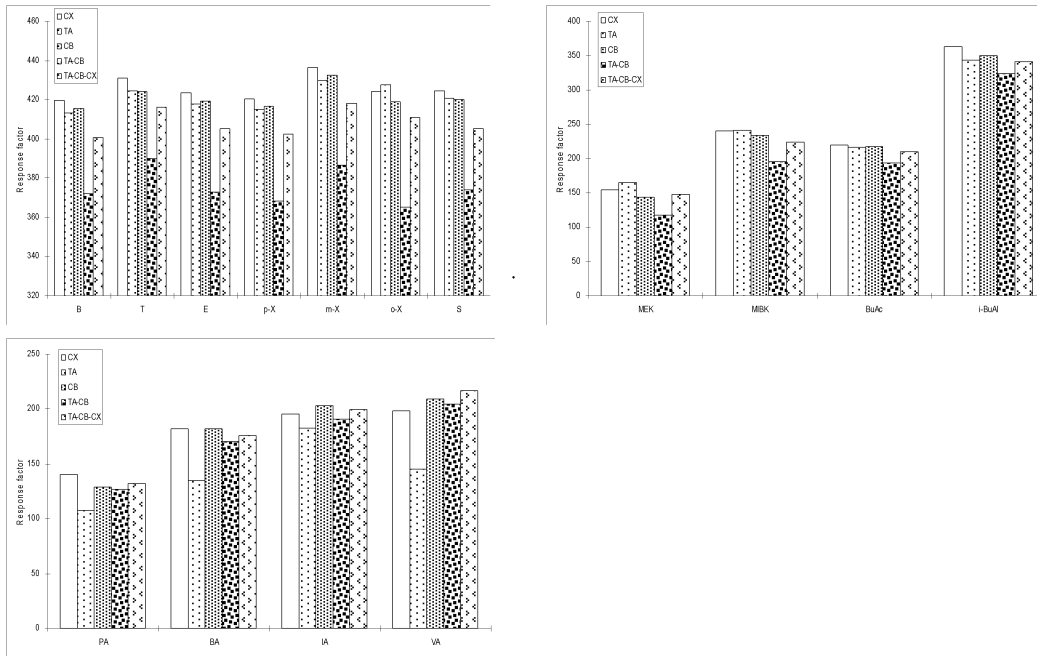


Fig. 2. Comparison of response factors derived from working standards containing 13 compounds.

참 고 문 헌

- Bories, A., J.-M. Guillot, Y. Sire, M. Couderc, S.-A. Lemaire, V. Kreim, and J.-C. Roux (2007) Prevention of volatile fatty acids production and limitation of odours from winery wastewaters by denitrification, *Water Research*, 41, 2987-2995.
- Nagata, Y. (2003) 臭氣強度及び嗅覺閾値について, *空氣清淨*, 41(2), 17-25.
- Otten, L., M.T. Afzal, and D.M. Mainville (2004) Biofiltration of odours: laboratory studies using butyric acid, *Advances in Environmental Research*, 8, 397-409.