

초임계유체추출과 GC/MS를 이용한 도심 대기분진 중 PAH들의 신속한 분석법에 관한 연구

許貴錫 · 金連錫

한국표준과학연구원 유기분석연구그룹

(1994. 2. 4 접수)

A Rapid Method for Analysing Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH's) in Urban Dust Using Supercritical Fluid Extraction (SFE) and Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)

Gwi Suk Heo and Dal Ho Kim

Organic Analytical Laboratory, Korea Research Institute of Standards and Science,
Daejeon 305-606, Korea

(Received February 4, 1994)

요 약. 대기부유분진(air particulate material) 중에 존재하는 다환방향족탄화수소(polycyclic aromatic hydrocarbon, PAH)를 신속하고 정확하게 분석하기 위하여 대기부유분진 시료를 10 ml의 초임계유체(N₂O)로 30분간 추출 후 별도의 전처리와 농축과정 없이 GC/MS에서 분석하여 분석시간과 분석과정을 단축 및 단순화하였다. 시료로서 NBS 대기부유분진 인증표준기준물질(certified reference material, CRM) 1649와 서울의 도심에서 채취한 대기부유분진 시료를 이용하여 기존의 추출법 및 분석방법과 비교하였다. 그 결과 본 분석방법은 기존의 분석법에 비해 최수율은 상대적으로 작았으나 재현성이 좋았으며 분석과정이 간단하고 분석시간이 현저히 단축됨을 알 수 있었다.

ABSTRACT. Supercritical fluid extraction (SFE) followed by gas chromatographic separation and mass spectrometric (MS) detection were used in rapid analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH's) in air particulate material extracted for 30 min with 10 ml of supercritical N₂O without another sample preparation step. Two samples, urban dust in Seoul area and a certified air particulate reference material 1649 supplied by the NBS (National Bureau of Standards), were processed for the purpose of evaluating extraction and analysis methods. As a result, the quantitative recovery of PAH's in the SFE method was relatively lower than conventional organic solvent extraction methods, but reproducibility was reasonable, and analysis time was reduced remarkably. The method has proved to be suitable for monitoring of PAH's in air particulate material.

서 론

다환방향족탄화수소(polycyclic aromatic hydrocarbon, PAH)는 화석연료의 연소시 생성되며 대기, 토양, 지표수, 지하수, 퇴적물 중에 분포하는 것으로 알려지고 있다. 방향족 탄화수소는 그 동안의 동물 실험 결과와 역학적 연구결과 그 중의 일부는 발암성과 돌연변이원성이 강한 물질로 보고되고 있으며 주요 도시 대기 오염물질 중의 하나인 대기부유분진

(air particulate matter)은 호흡에 의해 폐에 흡입되어 폐암 등을 유발하는 것으로 알려져 있다. PAH는 그 종류가 수백 가지에 달하므로 미국환경청(Environmental Protection Agency, EPA)에서는 대기부유분진중에 많이 존재하는 대표적인 PAH 16가지를 선정하여 대기오염 측정에 적용하고 있다.

지금까지 방향족 탄화수소의 측정법에 대한 많은 연구가 있었으나 대부분의 경우 다량의 독성 유기

용매를 사용하며 추출 및 처리시간이 긴 Soxhlet법이나 유기용매 초음파추출(ultrasonic extraction)법을 사용하여 추출한 후 농축하고 복잡한 전처리(cleanup) 과정을 거쳐 HPLC/Fluorescence 또는 GC/FID를 이용하여 정량하는 방법을 쓰고 있다²⁻¹¹. 측정 방법으로써 GC/FID를 사용하면 복잡한 전처리 과정을 반드시 거쳐야 하며 HPLC/Fluorescence는 감도가 높고 분자량이 큰 PAH의 분리에 적당하지만 GC에 비해 분리도가 작으며 기술품 용리법을 써야 하므로 조작이 복잡하다. 또한 여기파장(excitation wavelength)과 방출파장(emission wavelength)을 시간에 따라 프로그래밍하여 각 피크를 선택적으로 검출해야 하므로 완전히 분리되지 않은 인접한 피크들은 한 파장에서 검출하고 다시 파장을 바꾸어 분리한 후 검출해야 하므로 분석 시간이 배로 늘어나는 단점이 있다^{11,12}. 이와 같이 기존의 PAH 측정법은 다량의 유기용매를 사용하며 분석시간이 길고 분석방법이 복잡하여 새로운 분석방법의 필요성이 높아지고 있다. PAH의 분석과 관련하여 GC/MS를 사용하기도 하나 지금까지는 정량보다 각 PAH의 확인에 주로 사용되어 왔다¹³.

한편 최근에는 방향족 탄화수소의 추출법으로서 기존의 유기용매추출법 대신 초임계유체추출(super-critical fluid extraction, SFE)법이 주목을 받고 있다¹⁴. 용매강도(solvent strength)만을 고려하면 유기용매의 그것이 초임계유체에 비해 훨씬 크다. 그러나 초임계유체의 여러 장점들로 인해 분석을 위한 추출에서 유기용매보다 유리한 점이 많다. 먼저 초임계유체는 밀도나 압력을 변화시켜 용매의 강도를 변화시킬 수 있으며, 확산계수가 크므로 고체기질에서 질량 이동효과가 커서 기존의 용매추출법에 비해 추출에 소요되는 시간을 현저히 줄일 수 있다. 또한 상온 상압에서 기체상태인 물질을 초임계유체로 선택할 경우 추출 후 용매와 용질이 쉽게 분리되므로 농축과정을 생략할 수 있으며 추출에 걸리는 시간이 적은 장점을 가지고 있다.

지금까지 초임계유체추출법을 이용한 PAH 추출에 관한 많은 연구가 이루어져 왔으나 대부분이 초임계 유체의 종류에 따른 회수율의 변화, 압력 또는 밀도 변화에 따른 PAH의 선택적인 추출 그리고 on-line SFE/GC 장치의 개발에 중점을 두었다¹⁵⁻²³.

따라서 본 연구에서는 대기부유분진중에 존재하는 PAH의 분석시 기존분석방법의 긴 추출시간, 다량의 독성유기용매 사용, 농축과정과 복잡한 전처리 과정의 문제점을 해결하고 신속정확한 측정을 위해 초임계유체추출법과 GC/MS법을 이용한 분석방법의 개선에 중점을 두었다.

실 험

시 약

본 연구에 사용된 PAH 표준물질은 PAH kit 610-N(Supelco, Inc., Bellefonte, PA, 16823, USA)을 정제하지 않고 사용하였으며, 내부표준물질로는 pyrene-d₁₀(98%, Cambridge Isotope Lab.)을 사용하였다. 대기분진 인증표준기준물(certified reference material, CRM)은 NBS 1649(NBS, National Bureau of Standards)를 사용하였다. 이 인증표준기준물은 NBS가 미국 워싱턴(Washington, DC) 지역에서 12개월 동안 포집한 후 정량하여 PAH 농도를 인증한 대기부유분진 시료이다. HPLC용 아세토니트릴은 HPLC grade(J. T. Baker Co.)를 사용하였고, 추출 및 표준용액 조제용 유기용매(메틸렌클로라이드, 아세토니트릴, 헥산)는 잔류농약분석용(B & J Brand, Baxter)을 사용하였다.

실험방법

시료의 포집. 시료포집 장치 Low volume air sampler(Hitachi, Model 3C11044)를 사용하였으며 흡입 유량은 20 l/min으로 25일간 서울시 성동구 모진동 지상 17 m 건물옥상에서 포집하였다. Silica fiber filter(Toyo QR-100, 200×250 mm)를 포집필터로 사용하였으며, 사용하기 전에 데시케이터 속에 24시간 방치 후 무게를 측정하고 시료 포집 후 데시케이터 속에 다시 24시간 방치 후 무게를 측정하여 -20°C의 냉동고 속에 보관하였다.

용매추출법. 포집된 필터를 직경 4.95 cm의 펀치로 잘라 두 장을 50 ml 비이커에 넣고 30 ml의 메틸렌클로라이드를 가한 후 내부표준물질로서 50 ppm pyrene-d₁₀ 4 μl를 마이크로실린지를 사용해 정확히 가하고 초음파 추출기(Branson 5200, Branson Corp., Danbury, CT, USA)를 사용하여 30분씩 2회 추출한 후 각각을 합하여 여과하고(Whatman,

No. 41) 회전식 증발기(Rotavapor RE120, Buchi)를 사용하여 2~3 ml 정도로 농축한 후 질소로 불어 1 ml로 정확히 농축하였다. NBS 대기부유분진 인증 표준기준물은 0.1 g을 정확히 달아 같은 방법으로 추출 및 농축하였으며 soxhlet 추출법에서는 200 ml의 메틸렌클로라이드를 써서 16시간 동안 추출 후 위와 같은 방법으로 농축하였다.

초임계유체추출법. 초임계유체추출 시스템으로서 추출기는 Isco SFX 2-10(Isco, Inc., Lincoln, Nebraska 68505, USA)을 시린지펌프는 Isco 260D(Isco, Inc.)을 사용하였다. NBS 대기부유분진 인증표준기준물 0.1 g 또는 직경 4.95 cm로 자른 포집 필터 두 장을 추출관(extraction cell)에 넣고 내부표준물질로서 50 ppm pyrene-d₁₀ 4 μl를 10 μl 마이크로실린지를 사용해 정확히 가하고 10 ml의 초임계 N₂O 또는 CO₂를 사용하여 30분간 추출하였다. 이때 추출압력은 5200 psi, 온도는 50°C를 유지하였으며²³ restrictor는 내경 25 μm인 모세관을 15 cm로 잘라 사용하였다. 추출물은 1 ml의 메틸렌클로라이드를 담은 1 ml volumetric flask에 포집하였으며, 추출 후 10초간 초음파 세척기에 넣어 포집용액에 녹아 있는 기체를 제거한 후 질소로 불어 메틸렌클로라이드를 날려 보내고 아세토니트릴을 사용하여 1 ml로 한 후 분석하였다.

표준용액의 조제. 각각의 PAH 표준물질 10 mg을 정확히 달아 아세토니트릴을 사용하여 100 ml로 정확히 묽혀 바탕표준용액(stock standard solution)을 조제한 후 이것을 다시 묽혀 검정용 표준용액(calibration standard solution)을 조제하였다. 검정용 표준용액은 0.1, 0.5, 1.0 ppm이 되도록 각 PAH를 혼합하였으며, 5 ml의 volumetric flask를 사용하여 조제하였고 내부표준물질로서 50 ppm pyrene-d₁₀ 20 μl를 마이크로실린지를 사용하여 정확히 가하였다.

GC/MS 분석. GC/MS 시스템은 HP 5988A(Hewlett Packard, USA) 사중극자 질량분석기(quadrupole mass spectrometer)가 연결된 HP 5980(Hewlett Packard) 가스크로마토그래프를 사용하였다. GC 컬럼은 Ultra-2(0.17 μm, 50 m×0.32 mm, Crosslinked 5% Ph Me Silicone, Hewlett Packard, USA)

를 사용하였으며 운반기체(Carrier gas)로는 질소를 사용하였다. 컬럼은 그대로 사용하여도 무방하였으나 불순물의 오염에 대비하여 시료주입기와 컬럼 사이에 직경 530 μm인 모세관 1 m를 press fit connector(Supelco)를 사용하여 연결한 후 사용하였다. 시료는 시료자동주입기에 의해 1 μl를 on-column 방식으로 주입하였다. 분석시 오븐의 온도는 70°C에서 100°C까지 60°C/min으로 변화시킨 후 4분 동안 100°C를 유지하고 다시 290°C까지 8°C/min으로 온도프로그래밍하였으며, 컬럼헤드압력은 20 psi를 유지하였다. GC/MS 시스템의 ion source 온도는 250°C, transfer line의 온도는 275°C를 유지하였으며, 전자충격이온화법(EL, 70 eV)으로 시료를 이온화한 후 SIM(selected ion monitoring)법으로 정량하였다.

HPLC 분석. 사용한 HPLC 시스템의 펌프는 Milton Roy CM4000(Milton Roy, Riviera Beach, Florida 33419, USA), 시료주입기는 HP1050(Hewlett Packard) 자동주입기, 형광검출기는 HP 1046A(Hewlett Packard)를 그리고 기포제거기는 삼성 SLC-600(삼성전관)을 사용하였다. 시료는 5 μl를 주입하였으며 형광검출기의 파장은 PAH를 다음과 같이 두 그룹으로 나누어 시간에 따라 프로그래밍하였다.

Group I: phenanthrene(switching time: 0 min, 여기파장: 250 nm, 방출파장: 362 nm), fluoranthene(17, 285, 450), chrysene(22, 263, 360), benzo[a]pyrene(32, 297, 404).

Group II: anthracene(0, 250, 362), pyrene(18, 261, 388), benz[a]anthracene(22, 285, 384), benzo[e]pyrene(28, 286, 385).

이동상으로는 아세토니트릴과 물을 사용하였으며, 아세토니트릴을 50%로부터 80%까지 25분 동안 변화시키고 다시 5분 동안 100%로 한 후 20분 동안 유지하는 방법으로 기울기 용리(gradient elution)를 하였으며 이동상의 유속은 1 ml를 유지하였다. 정지상으로는 LC-PAH 컬럼(C₁₈, 5 μm, 25 cm×4.6 mm, Supelco)을 사용하였으며 Bondapak C₁₈ Precolumn Catridge(Waters, Corp., Maple Street, Milford, Mass, USA)를 precolumn으로 사용하였다.

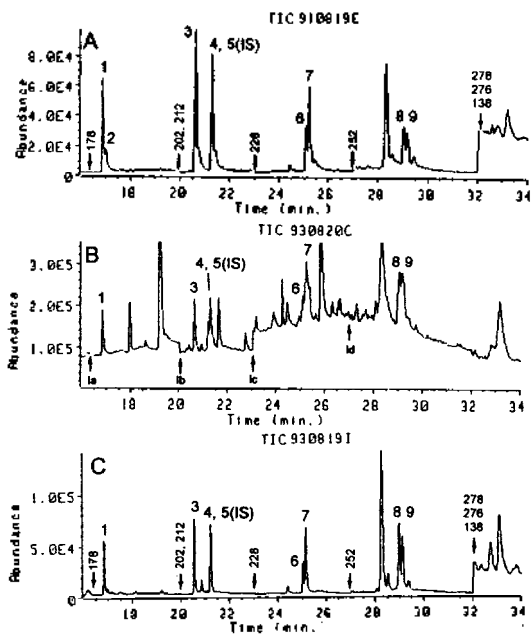


Fig. 1. Selected ion chromatogram of NBS urban dust SRM 1649 (A), and urban dust sample (B, C) (Selected ion acquisition, A, C: 1~3 ions, and B: 12~18 ions were selected and programmed). 1: Phenanthrene, 2: Anthracene, 3: Fluoranthene, 4: Pyrene, 5: Pyrene- d_{10} (IS), 6: Benz[a]anthracene, 7: Chrysene, 8: Benzo[e]pyrene, 9: Benzo[a]pyrene.

결과 및 고찰

분리 및 정성. EPA에서 정한 16가지 주요 PAH들 중 대기부유분진 중에 상대적으로 많은 양이 존재하는 것으로 알려진 8가지를 분석대상 물질로 선택하여 GC/MS에서 SIM(selected ion monitoring)법에 의해 분리 및 확인하였다²⁴. 확인 방법은 먼저 0.5 ppm 표준물질 혼합용액을 GC/MS에서 SIM법에 의해 분리하고(Fig. 2A) NBS 인증표준기준물질과 포집한 시료의 추출물을 같은 조건에서 분리하여 머무름 시간을 비교함으로써 확인하였다. 이때 SIM에서 검출감도 및 선택성을 높이기 위해 검출하는 이온의 종류를 되도록 적게 선택하고(1~3 ion) 베이스피크(base peak)에 해당하는 이온을 선택하였으며 각 이온들은 검출을 시작하는 시간을 프로그래밍하였다(Fig. 1A, C and Fig. 2). 표준기준물질의 분리결과 benz[a]anthracene과 chrysene의

분리가 잘 되지 않는 것을 제외하면 나머지 PAH들은 분리가 잘 되는 것을 알 수 있었다. 이전의 GC/FID 분석결과에 의하면 benz[a]anthracene과 chrysene의 분리가 잘 되는 것을 알 수 있었으므로 본 연구에서 분리가 되지 않는 이유는 고정상의 차이에 의한 것으로 생각된다²⁴.

NBS 인증표준기준물질(Fig. 1A)과 포집한 시료(Fig. 1C)의 추출물을 분리한 결과와 표준기준물질의 분리한 결과(Fig. 2A)를 비교할 때 각 시료에서 PAH들을 방해물질의 영향없이 선택적으로 분리해 낼 수 있음을 알 수 있으며, 시료들의 크로마토그램이 비슷한 모양을 보이는 것으로부터 대도시 부유분진의 PAH 오염원은 장소에 관계없이 비슷한 것으로 추정된다.

머무름시간의 비교로 확인한 각 피크들은 다시 각 물질들의 주요 개열이온(fragmentation ion)을 GC/MS에 의해 SIM에서 검출하고 라이브러리 검색에 의해 다시 확인할 수 있었다(Fig. 1B, 2 and Table 1).

NBS 인증표준기준물질 1649를 각각 다른 방법으로 추출한 후 분리한 결과를 보면 각 PAH들의 분리 형태가 비슷하며 유기용매추출과 추출법, soxhlet법 그리고 N_2O 초임계유체추출법의 회수율이 상대적으로 크며 유기용매의 용매강도가 초임계유체보다 상대적으로 큰 것을 알 수 있었다.

정량. 각 PAH들을 정량하기 위해 0.1~1.0 ppm 범위의 검정용 표준용액을 시료의 분석과 같은 조건에서 분리 및 분석하여 검량선을 작성하였다(Fig. 5). 검량 및 추출시 내부표준물질로 pyrene- d_{10} 을 사용하였으며, 정량을 위해 Fig. 3의 결과로부터 pyrene과 pyrene- d_{10} 의 분자이온(202, 212)을 추출하여 재구성한 크로마토그램의 피크면적을 직분하여 내부표준의 기준으로 삼았다(Fig. 4). 검량선의 작성 결과 각 PAH들의 직선성은 $r=0.98\sim 1.00$ 으로서 좋았으며, 추출액의 농도가 검량선의 범위를 벗어나는 것은 뭉쳐서 측정하였다.

분석방법과 추출방법에 따른 각 PAH의 NBS 인증값에 대한 회수율을 막대그래프로 나타냈다(Fig. 6). 그 결과 추출법에서는 soxhlet법의 회수율이 68~96%의 가장 큰 회수율을 보였으며 유기용매추출과 추출법은 48~73%, N_2O 초임계유체추출법은 23~73%로서 초임계유체추출법과 N_2O 초임계유체추출법은

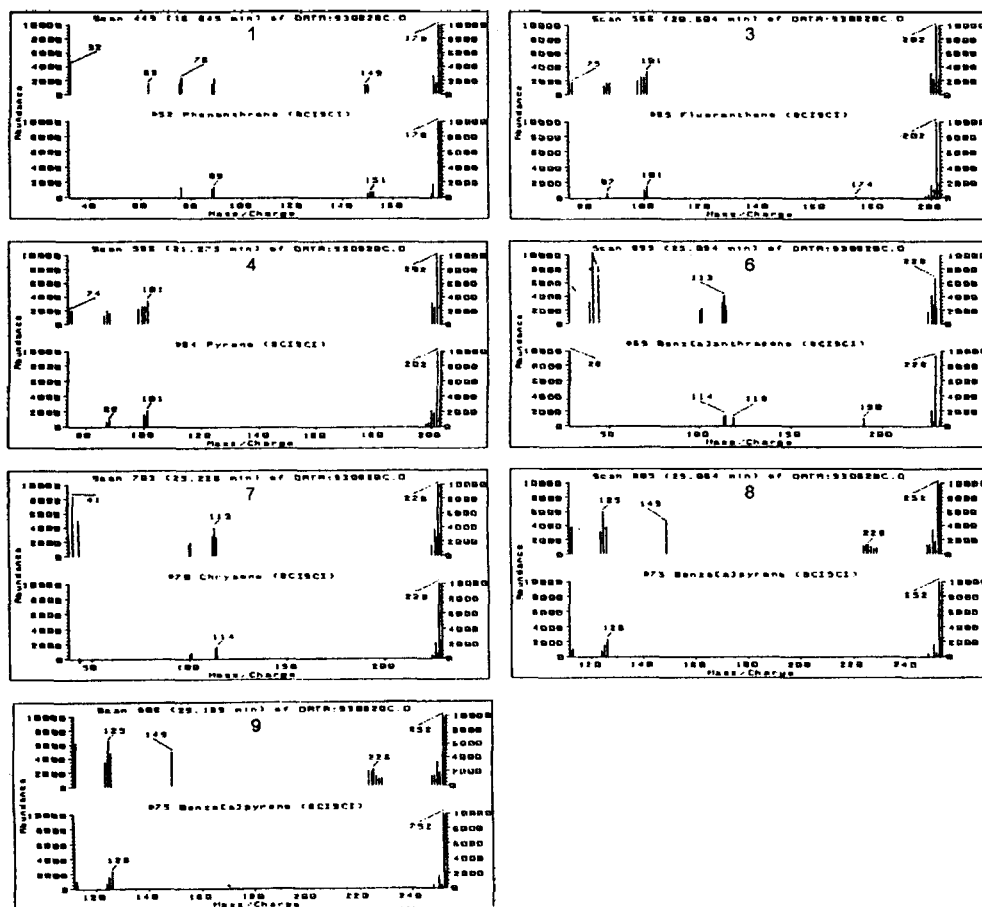


Fig. 2. Mass spectra of PAH peaks (Fig. 1b) identified by library search.

Table 1. Selected ions for time programmed acquisition (Fig. 1B)

| Ion group | Start time (min) | Selected ions |
|-----------|------------------|--|
| 1a | 2.5 | 32, 63, 75, 76, 88, 89, 149, 150, 176, 177, 178, 179 |
| 1b | 20.0 | 74, 75, 86, 87, 88, 98, 99, 100, 101, 200, 201, 202, 203 |
| 1c | 23.0 | 39, 41, 44, 100, 101, 112, 113, 114, 224, 226, 227, 228, 229 |
| 1d | 27.0 | 112, 113, 126, 124, 125, 149, 224, 225, 226, 227, 228, 229, 248, 249, 250, 251, 252, 253 |

분자량이 작은 PAH에 대해서는 비슷한 회수율을 보였으나 분자량이 상대적으로 큰 PAH에 대해서는

초임계유체추출법의 회수율이 유기용매추출법의 50% 정도로 감소하는 것으로 나타났다. 이 결과는 이전의 연구결과와 일치하며²² 그 원인을 알기 위해서는 더 많은 연구가 필요하다. N₂O에 메탄올을 첨가한 경우에는 첨가하지 않은 경우와 거의 비슷한 회수율을 보여 메탄올 첨가에 따른 효과는 크지 않음을 알 수 있었다. CO₂ 초임계유체추출의 경우 분자량이 상대적으로 작은 PAH에 대해서 24~44%였고 분자량이 큰 PAH들은 거의 검출되지 않았다. 이런 결과는 앞선 연구에서도 보고된 바와 같이 N₂O와 CO₂는 Hildebrand 용해도 파라미터값이 10.6~10.7(cal/cm³)^{1/2}로서 서로 비슷한 용해도를 가지나, N₂O는 영구쌍극자모멘트를 가지는 반면 CO₂는 그렇지 않은 점에 기인한 결과로 생각된다¹⁴. 따라서 초임계유체추출법에서는 N₂O 초임계유체추출

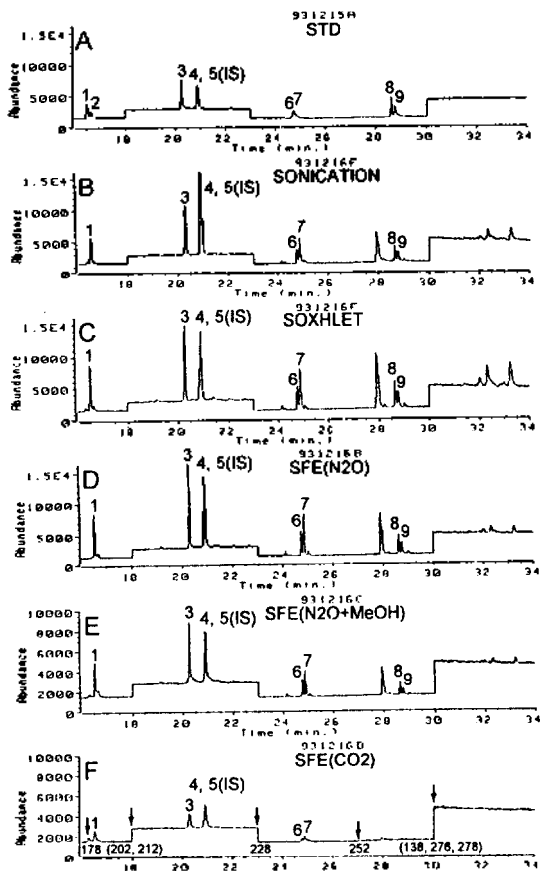


Fig. 3. Selected ion chromatogram of extracts of various extraction methods used for determination of PAHs in NBS urban dust SRM 1649. 1: Phenanthrene, 2: Anthracene, 3: Fluoranthene, 4: Pyrene, 5: Pyrene-d₁₀ (IS), 6: Benz[a]anthracene, 7: Chrysene, 8: Benzo[e]pyrene, 9: Benzo[a]pyrene.

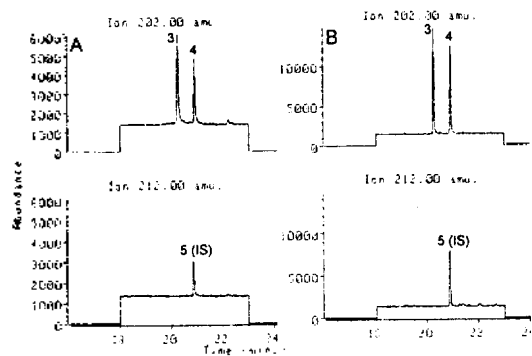


Fig. 4. An example of extracted ion chromatogram of standard sample and SRM 1649 (Fig. 1A, and B), used for the isotope dilution method.

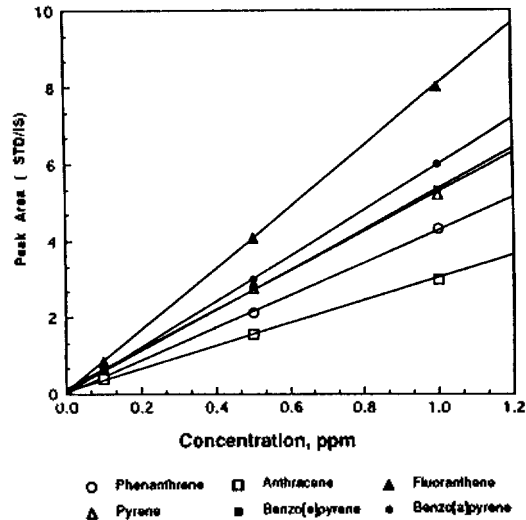


Fig. 5. Calibration curves for PHAs.

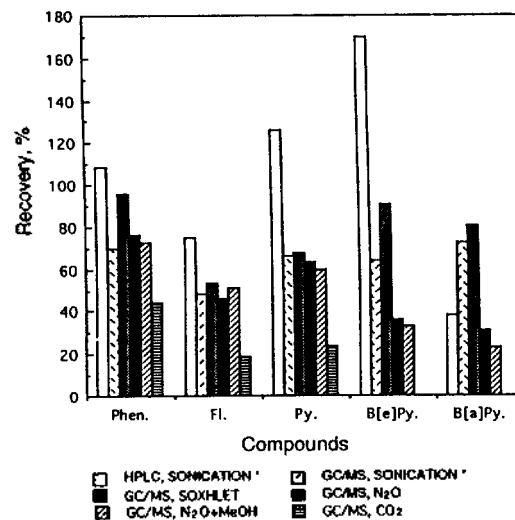


Fig. 6. Summary of recovery of PAHs in NBS urban dust SRM 1649 to the certified concentration for various extraction and analytical methods. *The same extract was analysed by HPLC and GC/MS.

법이 가장 큰 회수율을 보임을 알 수 있었다. N₂O 초임계유체추출법을 본 실험에서 행한 soxhlet법에 대한 측정값을 기준으로 회수율을 계산하면 작은 분자량의 PAH인 경우 79~92%, 큰 분자량의 PAH인 경우 38~40%로서 큰 분자량의 PAH일 수록 초임계유체추출시 회수율이 감소됨을 알 수 있었다 (Table 3).

Table 2. Concentration of PAHs in NBS urban dust SRM 1649 determined by nitrous oxide supercritical fluid extraction and GC/MS

| Compounds | Certified concentration of NBS ^a ug/g | SFE(N ₂ O) ^b | | | |
|----------------|--|------------------------------------|-------|---------------------------------------|-----------------------------|
| | | Concentration ug/g | RSD % | Recovery to certified concentration % | Recovery to Soxhlet-GC/MS % |
| Phenanthrene | 4.5 ± 0.3 | 3.4 ± 0.02 | 0.58 | 76 | 79 |
| Fluoranthene | 6.8 ± 0.4 | 3.1 ± 0.04 | 1.29 | 46 | 86 |
| Pyrene | 6.2 ± 0.2 | 3.9 ± 0.27 | 6.92 | 63 | 92 |
| Benzo[e]pyrene | 3.3 ± 0.2 | 1.2 ± 0.27 | 5.83 | 36 | 40 |
| Benzo[a]pyrene | 2.6 ± 0.1 | 0.8 ± 0.01 | 1.25 | 31 | 38 |

^aCertified values of the NBS, average of 4- 18 measurements, ^bAverage of 3 measurements.

Table 3. Comparison of NBS method and the quick methods for PAHs in urban dust

| | EPA HPLC ^a | NBS HPLC ^b | HPLC Sonication | GC/MS | | |
|----------------------|--|--|---|---|--|-------------------------|
| | | | | Sonication | Soxhlet | SFE(N ₂ O) |
| Extraction method | Soxhlet | Soxhlet | Sonication | Sonication | Soxhlet | SFE |
| Extraction time | 16~24 h | 48 h | 60 min | 60 min | 16 h | 30 min |
| Concentration | Kuderna-Danish | Rotary evaporation | Rotary and nitrogen evaporation | Rotary and nitrogen evaporation | None or nitrogen evaporation | nitrogen evaporation |
| Organic solvent used | CH ₂ Cl ₂ , 300 ml | CH ₂ Cl ₂ , 450 ml | CH ₂ Cl ₂ , 60 ml | CH ₂ Cl ₂ , 60 ml | CH ₂ Cl ₂ , 200 ml | N ₂ O, 10 ml |
| Cleanup | Silica adsorption | Silica adsorption | None | None | None | None |
| Analysis time | 45 min | 100 min | 2 h | 40 min | 40 min | 40 min |
| Detection | Fluorescence | Fluorescence | Fluorescence | MS(SIM) | MS(SIM) | MS(SIM) |
| Total analysis time | 1~ days | 1~3 day | 4 h | 2 h | 1~2 days | 70 min |

^aReprinted from LC-GC, 11(11), 802, 1993²⁵. ^bReprinted from Anal. Chem. 56, 225, 1984¹¹.

분석 방법에 따른 회수율을 비교하면 초음파 유기용매 추출법으로 추출한 용액을 각기 다른 방법을 이용해 분석하였을 경우, HPLC/Fluorescence법은 38~170%로서 GC/MS법의 회수율 48~73% 비해 크나, 정량값이 NBS 인증값에 비해 최고 170%까지 큰 값을 보이는 것을 볼 때 방해물질이 정량값에 영향을 주었음을 알 수 있다.

N₂O 초임계유체추출법을 사용한 NBS 대기부유분진 인증표준기준물질의 정량결과와 재현성을 Table 2에 나타냈다. 이 결과를 볼 때 N₂O 초임계유체추출법의 정량의 재현성은 0.58~6.92%로서, isotope dilution법으로 내부표준화하여 검량하였으며 NBS 인증값의 재현성(2.7~10.0%)에 비해 좋았다.

위의 결과들을 종합하면 본 연구에서 수행한 N₂O

초임계유체추출법은 유기용매추출법에 비해 회수율이 상대적으로 작지만 재현성이 받아들여지는 범위를 보이므로 정량성이 좋은 것을 알 수 있었다.

Benzo[e]pyrene과 Benzo[a]pyrene은 초임계유체추출법의 회수율이 40% 이하로서 작았으나 재현성이 6% 이하로서 정량이 가능하였다. 앞으로 회수율을 높일 수 있는 초임계유체추출 조건을 찾기 위한 연구가 더 이루어져야 할 것으로 생각된다. 초임계유체추출법을 사용하였을 때 추출시간을 현저히 줄일 수 있었고, 독성유기용매 사용을 줄일 수 있었으며 추출용매와 시료분리가 용이하여 농축이 간단하였다. 앞의 결과들로부터 초임계유체추출법은 기존의 용매추출법보다 분석효율이 높고, 경제적으로도 유용한 방법으로 확인되었다(Table 3).

결 론

대기부유분진 중에 존재하는 다환방향족 탄화수소를 신속하고 정확하게 분석하기 위하여 대기부유분진 시료를 여러가지 추출방법과 분석방법으로 분석하여 본 결과, 본 연구에서 수행한 N₂O 초임계유체추출법은 유기용매추출법에 비해 회수율은 상대적으로 작지만 재현성은 RSD값이 0.58~6.92%로서 정량성이 좋았다. 이 추출방법은 추출시간을 현저히 줄일 수 있으며, 독성유기용매 사용을 줄일 수 있고 추출용매와 시료분리가 용이하여 농축이 간단하였다. 또한 GC/MS 분석법은 HPLC법에 비해 재현성이 좋고 방해물질의 영향이 적은 분석법임을 알 수 있었다. N₂O 초임계유체추출법과 GC/MS 분석법을 대기부유분진 중의 PAH를 분석하는데 응용할 경우 분석효율을 높일 수 있는 좋은 방법임을 알 수 있었다.

인 용 문 헌

- Schuetzle, D.; Lee, F. S. C.; Prater, T. J.; Tejada, S. B. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **1981**, *9*, 93.
- Risner, C. H.; Conner, J. M. *J. of Liq. Chromatogr.* **1991**, *14*, 437.
- Niles, R.; Tan, Y. L. *Anal. Chim. Acta* **1989**, *221*, 53.
- Thrane, K. E.; Mikalsen, A.; Stray, H. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **1985**, *23*, 111.
- Choudhury, D. R.; Bush, B. *Anal. Chem.* **1981**, *53*, 1351.
- Golden, C.; Sawicki, E. *Anal. Letter* **1978**, *A11*, 1051.
- Das, B. S.; Thomas, G. H. *Anal. Chem.* **1978**, *50*, 967.
- Hill, H. H.; Chan, Jr., K. W.; Karaser, F. W. *J. of Chromatogr.* **1977**, *131*, 245.
- Lee, M. L.; Novotny, M.; Bartle, K. D. *Anal. Chem.* **1976**, *48*, 1566.
- Novotny, M.; Lee, M. L.; Bartle, K. D. *J. of Chromatogr. Sci.* **1974**, *12*, 606.
- May, W. E.; Wise, S. A. *Anal. Chem.* **1984**, *56*, 225.
- Miguel, A. H.; De Andrade, J. B. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **1989**, *35*, 35.
- Lee, M. L.; Wright, B. W. *J. of Chromatogr. Sci.* **1980**, *18*, 345.
- Hawthorne, S. B. *Anal. Chem.* **1990**, *62*, 633A.
- Langenfeld, J. J.; Hawthorne, S. B.; Miller, D. J.; Pawliszyn, J. *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 338.
- Burford, M. D.; Hawthorne, S. B.; Miller, D. J. *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 1497.
- Lopez-Avill, V.; Dodhiwala, N. S.; Beckert, W. F. *J. of Chromatogr. Sci.* **1990**, *28*, 468.
- Hawthorne, S. B.; Miller, D. J.; Langenfeld, J. J. *J. of Chromatogr. Sci.* **1990**, *28*, 2.
- Hawthorne, S. B.; Miller, D. J.; Krieger, M. S. *J. of Chromatogr. Sci.* **1989**, *27*, 347.
- Hawthorne, S. B.; Krieger, M. S.; Miller, D. J. *Anal. Chem.* **1989**, *61*, 736.
- Hawthorne, S. B.; Miller, D. J.; Krieger, M. S. *Fresenius, Z. Anal. Chem.* **1988**, *330*, 211.
- Hawthorne, S. B.; Miller, D. J. *Anal. Chem.* **1987**, *59*, 1705.
- Hawthorne, S. B.; Miller, D. J. *J. of Chromatogr.* **1987**, *403*, 63.
- Wise, S. A.; Benner, B. A.; Chesler, S. N.; Hilpert, L. R.; Vogt, C. R.; May, W. E. *Anal. Chem.* **1986**, *58*, 3067.
- Dong, M. W.; Duggan, J. X.; Stefanou, S. *LC. GC.* **1993**, *11*, 802.