

Solvent Free Solid Injector (SFSI)를 이용한 수삼, 홍삼, 백삼의 항기성분 분석방법

김미라 · 김인해 · 심재한*

전남대학교 농업생명과학대학 농업과학기술연구소
(2005년 5월 16일 접수, 2005년 6월 22일 수리)

The Analysis of Volatile Components of Fresh Ginseng, Red Ginseng and White Ginseng by Solvent Free Solid Injector (SFSI) Techniques

Mi-Ra Kim, In-Hae Kim, and Jae-Han Shim* (Institute of Agricultural Science and Technology, College of
Agriculture and Life Science, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea)

ABSTRACT: An experimental design has been used to optimize the analysis of volatile components from fresh ginseng using solvent free solid injector (SFSI). The analysis were performed at three different sample preparing methods (fresh, oven drying and freeze drying), different injector port temperatures (100, 150, 200, 250 and 300 °C) and different preheating time (3, 5, 7, 10 and 15 min) according to the above experimental design. The optimum conditions from analytical results were fresh sample (sample preparing methods), 250 °C (injector temperature) and 10 min (preheating time). Ginsengs grown for six years at Gumsan were prepared for fresh, white and red ginsengs. These fresh, white and red ginsengs were analyzed for their volatile components by GC/MS equipped with SFSI according to the above the optimum conditions. A total of thirty-three volatile components were identified in fresh ginseng by SFSI, thirty-six in white ginseng and thirty-eight in red ginseng. These results suggested that the SFSI method could be used for isolating volatile components in ginsengs.

Key Words: Solvent Free Solid Injector (SFSI), Ginsengs, Volatile Component, GC, GC/MSD

서 론

인삼은 다년생의 반음지성 속근초로서 초본식물이며 식물학적으로는 오가피과(Araliaceae)의 인삼 속에 속한다¹⁾. 인삼 속에는 7~8개종이 확인되고 있으며 대표적인 것은 고려인삼(*Panax ginseng* C.A. Meyer)으로서 동북아 지역을 중심으로 국내외에서 많이 재배되고 있다. 화기삼(미국삼, 서양삼, *Panax quinquefolium* L.)은 미국의 남부 앨라배마와 조지아주의 중부지방에서 북쪽으로 캐나다의 퀘벡주까지 분포되어 있고, 죽절삼(소삼, *Panax japonicus* C.A Meyer)은 중국의 서북부지역과 일본 등에서 생육하고, 전칠삼(*Panax notoginseng* F.H Chen)은 중국 운남성 동남부로부터 광서성 서남부의 지역에서 많이 생육되고 있다²⁻⁴⁾.

또한 가공별 인삼의 종류로는 수삼, 홍삼, 백삼, 피부백삼이 있는데, 수삼은 말에서 캐어 낸 것으로 말리지 않은 것이다. 홍삼은 수삼을 장기간 저장할 목적으로 쪄 다음 익혀서 건근 한 것이다. 이는 증숙 건근되는 과정을 거쳐 수분함량이 14%이하가 되도록 가공하게 되는데 제근 과정 중 비효소적 갈색화 반응이 촉진되어 농다갈색의 색상을 가지며 매우 단단한 형태로 가공되어 원형이 장기간 유지된다. 백삼은 수삼을 원료로 하여 껍질을 살짝 벗기어 그대로 햇볕에 말려 건조한 것으로 수분 함량이 14%이하가 되도록 가공한 것이다. 피부백삼은 수삼을 껍질을 벗기지 않은 채 세척 후 그대로 말린 것이다.

인삼은 한방과 민간에서 수천 년간 귀중한 한약재로 사용되어 왔다. 인삼에 대한 과학적인 연구는 1854년 미국의 Garriques가 캐나다산의 화기삼(*Panax quinquefolium* L.)으로부터 배당체를 분리하여 panaquilon($C_{32}H_{56}O_{14}$)으로 명명하면서부터 시작되었다. 그 뒤 Brekhman이 인삼의 유효성분을 saponin이라고 발표하여, 인삼 사포닌이 유효성분으

*연락처:

Tel: +82-62-530-2135 Fax: +82-62-530-0219
E-mail: jhshim@chonnam.ac.kr

로 인정되고 Hohrhammer 등, Wangner와 Roth, Shibata 등에 의하여 인삼 사포닌 성분에 관한 연구가 본격적으로 활발하게 진행되었다²⁾.

그러나 인삼에 대한 연구는 거의 대부분 인삼의 생리활성 성분의 연구에 중점을 두고 있으므로, 인삼의 품질 및 기호도와 직접적으로 관련된 향기성분에 대한 연구는 매우 적은 실정이다³⁾.

인삼의 향기성분에 대한 연구로는 1915년 인삼의 ether가 용성 분획에서 panacene 및 terpene 성분이 함유되어 있음을 밝힌 이후로 sterol과 panaxynol의 구조를 밝힌 바 있으며, 인삼의 ether 추출물로부터 steroids 화합물을 분리 확인하였다⁴⁾. 이러한 연구가 본격적으로 진행된 것은 분리 효율이 높은 capillary gas chromatography(GC)가 보급되기 시작한 1980년 초부터이며 수삼에서 200여종 이상의 휘발성 성분을 분리하여 그 중 sesquiterpene 7종 등 26종을 동정하였고, 백삼의 염기성 분획물에서 13종의 pyrazine계 화합물을 동정하였고, 중성 분획물에서는 sesquiterpene alcohol 계통인 panaxinol A, B를 분리하여 화학구조를 규명하였다^{6,7)}. 또 β -panasinsene과 γ -muurolene의 비율을 한국인삼과 중국인삼을 구별하는 지표로서 제시하였다^{8,9)}.

인삼의 향기성분 추출방법으로 수삼의 동결건조 시 증류되는 휘발성물질 분리와 증류방법 등을 통한 연구보고와 한국홍삼과 중국홍삼의 향 유형 및 강도를 관능적으로 비교하고, 한국홍삼의 headspace 추출물을 이용한 홍삼의 향 특성 연구도 보고된바 있다. 그러나 현재까지 보고된 인삼의 향기 성분은 인삼시료를 잘라 끊게 한 후에 수증기 증류 또는 가열용매에 의하여 오랜 시간동안 향기성분을 추출한 후에 가열 등의 방법으로 농축함으로써 본래 인삼과는 다른 향기성분이 만들어질 수 있고⁵⁾, 시간이 오래 걸린다는 단점이 있다.

이러한 단점을 보완하고자 보다 간편하고 신속하게 인삼의 향기성분을 분석할 수 있는 새로운 분석법을 도입할 필요가 있다. 본 실험에서 사용하고자 하는 SFSI는 Keele Injector¹⁰⁾를 조금 변형시킨 것으로 여러 가지 작물과 과일에서 농약 잔류성 분석¹¹⁾, 환자의 가래침 분석을 통한 정상인과 환자를 구별하기 위한 실험 등에 이용되고 있다. 또한 곤충(술잎혹파리) 폐포문 분석에도 적용하였고, 동양종과 서양종 꿀벌의 표피탄화수소성분 분석 등에도 사용하였다¹²⁾. 그러나 아직까지 SFSI로 인삼의 휘발성분을 분석한 예는 없었다.

따라서 본 실험에서는 인삼의 품질 및 기호도에 직접적으로 연관관계가 있는 인삼의 휘발성분을 분석하기 위하여 SFSI를 이용하였다. 이를 위한 최적분석조건으로 시료조제방법, pre-heating time, injector temperature를 결정하기 위한 실험을 수행하였다. 또한 이 최적 분석 조건 하에서 GC/MS로 수삼, 백삼, 홍삼의 휘발성 물질을 확인·분류하였다.

재료 및 방법

실험에 사용한 수삼, 백삼, 홍삼은 모두 6년근 금산산을 사용하였다. 본 연구에 사용된 solvent free solid injector (SFSI)는 자체적으로 개발하여 한진정공(Korea)에서 제작하였다. 시료주입용 모세관(ID 1.1-1.2 mm; length, 75 mm)은 Chase(U.S.A.)사, 향기성분 동정을 위한 표준물질은 Sigma Chemical(St. Louis, USA) 제품을 사용하였다. 시료조제법에 사용된 oven 건조기는 JEIO Tech.(Korea)이며, 동결건조기는 SAMWON(Korea)의 제품이었다.

모세관 내 시료의 주입조건 확립

시료를 주입하기 위하여 사용되는 모세관을 기체크로마토그래피(GC)에 장착된 SFSI에 주입하기 전의 시료 조제 방법에 따라 인삼 휘발성분의 손실을 줄일 수 있고 수분에 의한 기기내 컬럼을 보호할 수도 있다. 이점을 고려하여 생체시료, 동결건조시료, oven 건조시료 주입법에 대해 검토하였고, baseline이 안정하면서 많은 휘발성분이 검출되는 주입법을 선택하였다.

SFSI에 의한 최적조건 확립

기체 크로마토그래피(GC) 분석은 Hewlett Packard 4890/FID 기기를 사용하였고, 컬럼은 HP-5(30 m × 0.32 mm × 0.25 μ m)를 사용하였다. 휘발성분의 동정을 위한 질량분석기인 GC/MSD에 의한 분석은 Hewlett Packard 6890 모델의 기기를 이용하였으며, electron impact(70eV) mode를 사용하였고, carrier gas인 He의 유속은 1 ml/min였다. 또한 휘발성분의 동정을 위한 library는 Willy 7n program을 사용하였다. SFSI에 의한 분석은 기존의 syringe를 이용한 분석에서는 요구되지 않았던 preheating time이 주어지게 되는데, 이는 SFSI에 의해 GC내로 주입된 모세관의 시료가 기화될 수 있도록 일정한 온도와 기화시간을 말한다. 이러한 preheating 과정에서 인삼휘발성분의 휘발정도의 차이가 예측되므로 최적 GC 조건을 확립하기 위하여 수삼 1 mg을 모세관에 넣고 기체크로마토그래피에 장착된 SFSI에 주입한 후, 최적 조건 확립을 위해 기체크로마토그래피 주입구의 온도를 100, 150, 200, 250, 300°C로 하여 분석하였고, preheating time은 3, 5, 7, 10, 15 min으로 하여 분석하였다.

고체시료 주입과 분석

6년근 수삼은 뿌리의 흙을 조심히 털어서 사용하였고, 건조된 상태의 백삼과 홍삼은 그대로 사용하였다. 삼들을 깨끗한 유리판 위에 놓고, 뿌리부위를 예리한 핀셋을 이용하여 잘라낸 후 Shim 등¹¹⁾의 방법에 따라 1 mg을 한쪽 끝을 봉한 모세관(length, 20-25 mm)에 넣은 다음 다른 한쪽을 봉하고 모세관 외부에 HPLC용 hexane에 씻어내어 건조한 다음 위의 방법에 의해 결정된 최적조건하에서 SFSI를 이용하여 기

체크로마토그래피와 질량분석기에 의한 분석을 수행하였다.

결과 및 고찰

SFSI를 이용한 인삼휘발성분 분석 시 기체크로마토그래피(GC)의 최적 조건 확립을 위해 먼저 분석시료인 인삼의 GC 내부에 주입하기 위한 모세관 주입용 시료 조제방법 세 가지를 검토하였으며, 그 방법은 생체시료 그대로를 사용하거나, oven을 이용하여 수분을 제거하거나, 동결건조기에 의하여 수분을 제거하는 방법이다. 또한 본 방법의 특성상 GC 내부로 SFSI에 의해 주입된 모세관 속 시료의 기화를 위해 preheating time을 주게 되는데, 이때 휘발성분들은 기화가 되거나 분해가 되기 쉽다. 이에 휘발성분이 쉽게 분해되지 않는 온도 조건(injector temperature)을 찾아 적절한 기화시간(preheating time)을 주어주게 되면 인삼의 휘발성분에 대한 최적의 분석효율을 얻을 수 있었다.

모세관 내 시료의 주입조건 확립

SFSI에 의하여 GC내부로 주입되는 모세관의 인삼시료를 조제하는 방법의 확립을 위하여 생체시료의 주입, 동결 건조한 시료의 주입, oven에서 수분을 제거한 후 주입하는 세 가지 경우를 검토하였고, 시료조제, 시료의 기화온도와 기화시간의 최적화를 위해 인삼시료의 주 휘발성분인 2-methoxy phenol, 2,6-methoxy phenol, 5-octadecene 세 가지 휘발성분을 선택하여 분석효율을 검토하였다. 그 결과 동결건조, oven 건조법은 건조 과정동안 시료의 휘발성분이 대부분 휘발되어버리기 때문에 분석효율이 아주 낮았고, 생체시료의 경우만 휘발성분의 손실 없이 분석이 가능한 것으로 나타나 본 연구에서는 모세관내로 주입되는 인삼 시료의 조제방법으로 생체 시료 그대로를 사용하였다. 특히 백삼과 홍삼은 이미 건조된 시료이기 때문에 인삼 자체를 그대로 SFSI에 의해 주입하는 것이 가능하였고, 수삼의 경우도 수분이 어느 정도 존재하나 위의 결과와 같이 휘발성분 분석을 위한 GC 분석에는 큰 문제가 없는 것으로 나타났다(Fig. 1).

SFSI에 의한 최적조건 확립

위의 결과와 같이 생체인 수삼의 세근 1 mg을 모세관에 넣고, 수삼의 휘발성분이 가장 많이 기화되어 분석될 수 있는 GC injector의 온도를 설정하기 위하여 GC injector 온도를 100, 150, 200, 250, 300°C에서 수삼 휘발성분의 분석효율을 검토한 결과 GC injector의 온도가 300°C일 때 peak area가 가장 높았으나, GC의 chromatogram의 baseline이 매우 불안정하여 두 번째로 분석효율이 좋았던 250°C를 본 연구의 최적 GC injector 온도로 결정하였다 (Fig. 2).

수삼의 세근 1 mg을 모세관에 넣고, 위에서 최적조건으로 결정된 GC injector 온도인 250°C에서 preheating time을 3, 5, 7, 10, 15 min으로 주어 검토한 결과 가장 짧은 시

간인 3 min의 preheating time이 주어졌을 때는 GC chromatogram의 baseline이 안정화 되지 않을뿐더러 모세관 안의 인삼의 휘발정도도 낮아 분석효율이 낮게 나타났다. 전반적인 분석의 비교결과 preheating time이 길어짐에 따라 peak area가 커지는 듯하다가 preheating time이 가장 길게 주어진 15 min에서는 오히려 더 적게 나왔다. 이는 preheating time이 15 min까지 길어지면 너무 오랜 시간 휘발되어 그 성분이 분해되어 버리는 것으로 생각되어진다 (Fig. 3). 따라서 본 연구에서는 SFSI에 의한 인삼의 휘발성분 분석을 위한 가장 적절한 preheating time으로 10 min을 선택하였고, injector 온도는 250°C, 모세관 주입을 위한 시료조제는 생체시료 그대로를 사용하여 분석하였다.

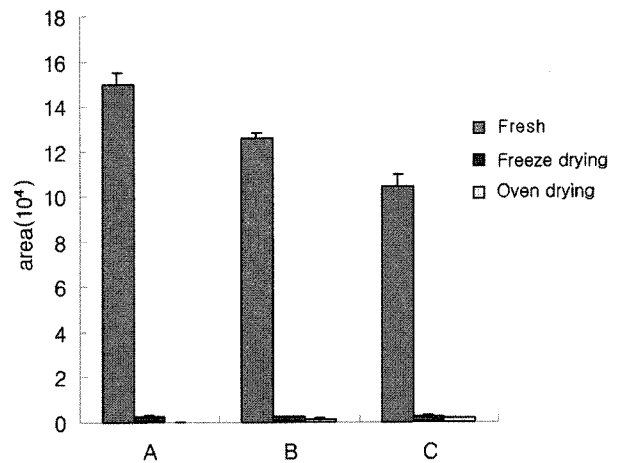


Fig. 1. Effects of sample preparations on detection of volatile components of ginseng injected by SFSI (A; 2-methoxy phenol, B; 2,6-methoxy phenol, C; 5-octadecene).

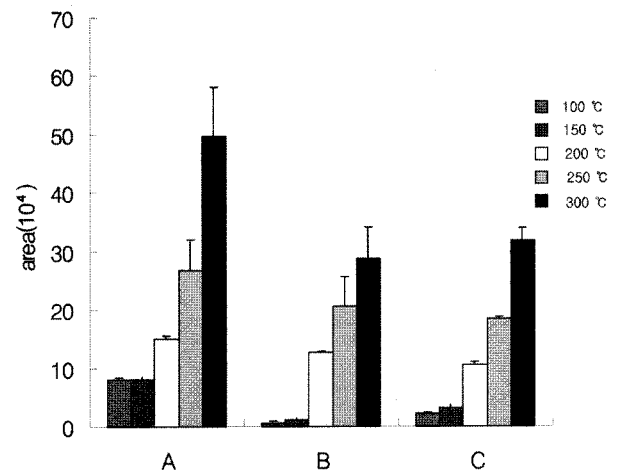


Fig. 2. Effects of injector temperatures on detection of volatile components of ginseng injected by SFSI (A; 2-methoxy phenol, B; 2,6-methoxy phenol, C; 5-octadecene).

GC/FID, GC/MSD로의 확인

SFSI에 의한 인삼의 종류별 휘발성분 유형을 파악하기 위하여 위에서 결정된 최적분석조건 하에서 수삼, 백삼, 홍삼을 GC/FID와 MSD로 분석하였다. 수삼, 백삼, 홍삼의 세근을 각각 모세관에 넣고 SFSI에 주입한 후 injector 온도 250°C, preheating time 10 min, 컬럼 온도 40°C (5 min) → 5°C/min → 300°C (10 min), detector 온도 300°C에서 분석하였다 (Table 1). 인삼 가공별 종류인 수삼, 백삼, 홍삼의 SFSI에 의한 휘발성분의 GC 분석 chromatogram은 Fig. 4와 같으며, 분석된 휘발성분의 기능기별 분류결과는 Table 2에 나타내었다.

Table 2의 결과와 같이 SFSI를 이용해서 인삼의 휘발성분을 분석한 결과 수삼에서는 총 33종, 백삼 36종, 홍삼 38종이 분석되어졌다. 주로 alcohol류, phenol류, ketone류 등이 분석되어졌으며, 그 외 여러 가지 휘발성분이 분석되어졌다. 또한 수삼에서는 특이하게 tocopherol (Vit. E)이 검출되었고, 백삼에서는 triazine, pyrrole, bibenzyl, thiazole이 검출되었으며, 홍삼에서는 terpene, benzene류가 검출되었다. SPME-GC를 이용한 실험에서는 홍삼 총 15종, 백삼 총 20종을 분석하였고⁴⁾, 수증기 증류법으로 행한 실험에서는 수삼 총 26종이 분석되어졌다⁶⁾. SPME-GC를 사용한 실험에서는 백삼이 가장 많은 peak수와 높은 area값을 보였고, 그 다음으로 홍삼, 수삼의 순이었다고 하였는데⁴⁾, 본 SFSI법으로

는 홍삼이 가장 많은 peak수와 높은 area값을 보였으며, 백삼, 수삼의 순이었다. 이렇게 다른 이유는 휘발성분 분석방법의 차이에 의한다고 생각되어진다. 이는 본 실험이 수삼 33종, 백삼 36종, 홍삼 38종으로 다른 휘발성분 분석방법에 비해 더 많은 휘발성분을 분석할 수 있다는 것을 알려준다. 일반적인 휘발성분 분석 방법인 추출법으로는 증류법과 용매추출법이 가장 일반적인 방법이다. 최근에는 분석기기의 발달과 더불어 새로운 추출법들도 개발되어 나오고 있으며 대표적인 예가 SPME, Purge & Trap, SFE, ASE 등이 있다. 그러나 이 모든 방법들은 기기 분석 전에 필요한 전처리에 해당하는 것으로 분석하기까지 시간이 오래 걸리고(최소 1시간), 비용이 많이 들며, 유기용매의 사용으로 환경에 미치는 영향이 적지 않다. 하지만 이제는 전처리조차도 필요 없이 보다 빠르고 간편하게 분석할 수 있는 분석법들이 개발되어지고 있으며, 상업화에 이른 장치 중 하나가 Varian사의 CromatoProbe¹³⁾이다. 그러나 CromatoProbe도 분석을 위해서는 소량이지만 시료를 유기용매에 용해시켜야한다. 본 실험에서 사용하고자 하는 SFSI는 다른 방법들에 비해 시간이 절약될 뿐만 아니라(최대 20분), 비용도 적게 들고 유기용매 사용이 전혀 없는 친환경적인 기기라 할 수 있다. 본 실험에서 사용한 SFSI는 위의 결과와 같이 인삼의 종류별 휘발성분의 분석이 가능하며, 더 나아가 휘발성분을 쉽게 분석함으로써 가격이 싼 중국인삼의 수

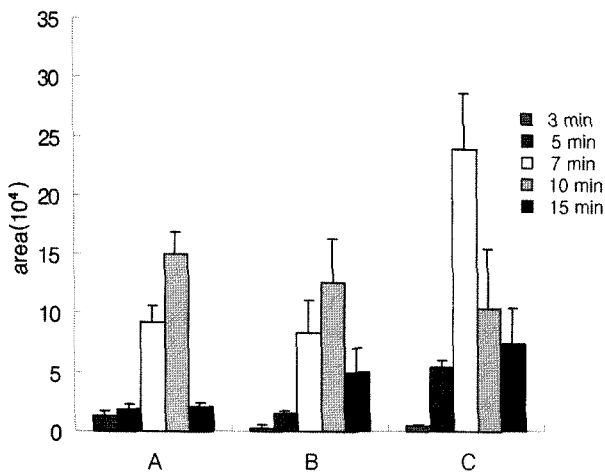


Fig. 3. Effects of preheating time on detection of volatile components of ginseng injected by SFSI (A; 2-methoxy phenol, B; 2,6-methoxy phenol, C; 5-octadecene).

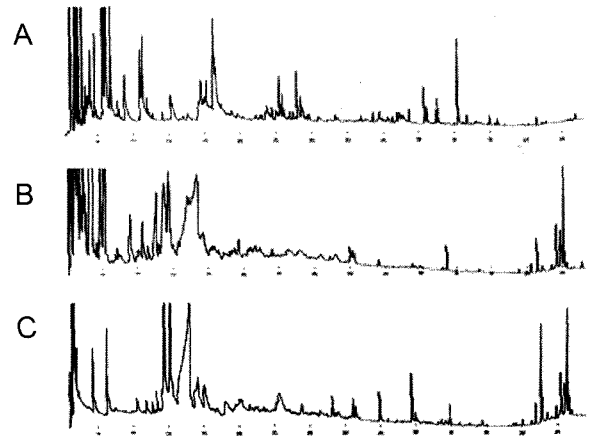


Fig. 4. GC chromatograms of A (fresh ginseng), B (white ginseng) and C (red ginseng) by SFSI.

Table 1. Analytical conditions of GC and GC/MSD by SFSI

| | |
|----------------------|--|
| Column | GC; HP-5 (30 m × 0.32 mm × 0.25 μm), GC/MSD; HP-5MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) |
| Detector | FID, MSD |
| Injector temperature | 250°C |
| Oven temperature | 40°C (5 min) → 5°C/min → 300°C (10 min) |
| Detector temperature | 300°C |
| Preheating time | 10 min |

Table 2. Analyzed volatile components by SFSI in fresh, white and red ginseng

| Functional groups | Number of volatile components analyzed from Ginsengs | | |
|-------------------|--|-------|-----|
| | Fresh | White | Red |
| Acid | 3 | 3 | - |
| Alcohol | 4 | 4 | 6 |
| Aldehyde | 1 | 2 | 3 |
| Alkane | 1 | - | 1 |
| Bibenzyl | - | 1 | - |
| Furan | - | 2 | 2 |
| Ketone | 3 | 11 | 10 |
| Phenol | 6 | 1 | 3 |
| Pyrazine | 2 | 2 | 1 |
| Pyridine | - | 2 | 2 |
| Pyrrrole | - | 1 | - |
| Steroid | 2 | 2 | 3 |
| Terpen | - | - | 1 |
| Thiazole | - | 1 | - |
| Tocopherol | 1 | - | - |
| Triazine | - | 1 | - |
| Etc. | 10 | 3 | 6 |
| Total number | 33 | 36 | 38 |

입으로 인해 피해를 입는 한국인삼과의 휘발성분 구별을 위한 새로운 분석방법으로 이용되어 질 수도 있을 것이며, 또한 그 외의 인삼실험에 기초 자료로서 활용되어 질 수 있다고 생각된다.

요 약

인삼의 휘발성 성분 분석 시 SFSI를 이용한 분석법의 최적화를 위하여 실험을 수행하였다. 최적화를 위하여 세 가지 시료조제방법인 생체시료, oven건조와 동결건조를 검토하였고, GC injector 온도는 100, 150, 200, 250, 300°C에서의 휘발성분 분석효율을 검토하였으며, 모세관에서 시료의 기화 시간인 preheating time은 3, 5, 7, 10, 15 min의 조건에서 검토한 결과, 시료 조제방법은 생체시료를 그대로 사용 시, GC injector 온도는 250°C일 때 preheating time은 10 min일 때 가장 분석효율이 높았다. 휘발성분 분석을 위해 사용된 인삼은 금산에서 재배한 6년근 삼으로 수삼, 백삼, 홍삼을 사용하였으며, SFSI가 장착된 GC/MS에 의해 휘발성분을 분석, 동정하였다. 분석결과 수삼에서는 33종, 백삼에서는 36종, 홍삼에서는 38종의 휘발성분이 분석되어져 SFSI에 의한 분석법이 인삼의 휘발성분을 분석, 동정하는 방법으로 이용될 수 있음을 보여주고 있다.

참고문헌

- Choi, K. J. (1991) Component and quality control of material ginseng. *Kor. J. Pharmacol.* 15(3), 247-256.
- Lee, B. Y. (2002) Engineering/Processing/Sensory : Analysis of Aroma Pattern of Panax species by Potable Handled Gas Chromatograph. *Korean J. Food Sci. Technol.* 34(5), 862-866.
- Park, H., Sohn, H. J. and Cho, B. G. (1990) Isolation of volatiles from Panax ginseng root by vacuum-distillation with freeze-drying, *Korean J. Ginseng Sci.* 14(3), 353-356.
- Woo, L. K., Han, B. H., Park, D. S. and Lah, W. L. (1973) Species differences of dammarane aglycones of ginsengs. *Kor. J. Pharmacog.* 4(4), 181-184.
- Ryu, S. K., Roh, J. C., Park, H. and Park, S. K. (2002) Correlation between SPME-GC Analysis and the Aroma Intensity for Ginseng Volatiles. *J. Ginseng Res.* 26(4), 206-212.
- Kim, Y. T. and Kim, Y. H. (1991) Flavor Components of Panax ginseng Cultured with Pine Tree Leaves Mulch(1). *Korean J. Ginseng Sci.* 15(2), 120-123.
- Park, J. D. (1996) Recent Studies on the Chemical Constituents of Korean Ginseng (*Panax ginseng* C. A. Meyer). *Korean J. Ginseng Sci.* 20(4), 389-415.
- Chung, B. S. (1974) Studies on the Components of Korean Ginseng (1)- on the Composition of Ginseng Sterols. *Kor. J. Pharmacol.* 5(3), 173-177.
- Son, H. J. Huh, J. N. Noh, K. Y. (1997) A Comparison of the Composition of the Major Headspace Volatiles Between the Korean Ginseng and the Chinese Ginseng. *Korean J. Ginseng Sci.* 21(3), 196-200.
- Morgan, E. D. (1990) Preparation of small-scale sample from insects for chromatography. *Anal. Chim. Acta.* 236, 227-235.
- Shim, J. H., Lee, Y. S., Kim, M. R., Lee, C. J. and Kim, I. S. (2003) Use of the Keele injector for sample introduction for gas chromatographic analysis of vinclozolin in lettuces. *J. of Chromatogr. A* 1015, 233-237.
- Lee, C. J., Shen, J. Y., Park, S. C. and Shim, J. H. (2003) Chemical analysis of cuticular hydrocarbons in *Apis mellifera* L. and *Apis cerana* F. *Korean J. Apple. Entomol.*, 42(1), 9-13.
- Amirav, A., Jing, H., Gordin, A. and Dagon, S. (2001) Chromatoprobe and sniffprobe sample, introduction devices and methods for GC and GC-MS. *Anal. Chem.* 69, 1426.