

국내 최초로 도입된 GC-IRMS와 응용분야 소개

신우진¹ · 이광식¹ · 고경석^{2*}

¹한국기초과학지원연구원, ²한국지질자원연구원

First GC-IRMS in Korea and Its Application Fields

Woo-Jin Shin¹, Kwang-Sik Lee¹ and Kyung-Seok Ko^{2*}

¹Korea Basic Science Institute, Daejeon 305-333, Korea

²Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 305-350, Korea

Compound-specific isotope analysis (CSIA) by isotope ratio mass spectrometer (IRMS) interfaced with gas chromatography (GC) is a state of the art analytical technique for stable isotopes in earth sciences, environmental sciences and forensics. Since early 1990s, GC-IRMS has been widely used to investigate the authenticity of food in forensic science and to trace the sources of organic contaminants in environmental science. In Korea, a GC-IRMS was firstly installed at the Korea Basic Science Institute (KBSI) in early 2005. In this study, we introduce the GC-IRMS of the KBSI shortly to stimulate various isotope-related researches of Korea, and report preliminary CSIA results for BTEX of different manufacturers.

Key words : Compound-specific isotope analysis, GC-IRMS, BTEX

가스크로마토그래피와 동위원소질량분석기를 온라인으로 연결하여 이루어지는 성분별동위원소분석기술은 지구과학, 환경과학 및 법의학 분야에서 안정동위원소 분석의 최신 기술이다. 1990년대부터 GC-IRMS는 법의학 분야에서 식품의 진위감별과 환경과학 분야의 유기오염물질의 오염원 추적에 널리 이용되어 왔다. 국내에서는 한국기초과학지원연구원에 2005년 초에 처음으로 GC-IRMS가 설치되었다. 이 연구에서는 한국기초과학지원연구원에서 운영중인 GC-IRMS를 간단히 소개하고 제조사가 다른 BTEX의 성분별탄소동위원소의 예비분석결과를 소개한다.

주요어 : 성분별동위원소분석, GC-IRMS, BTEX

1. 서 언

액체를 정지상으로 하고 기체를 이동상으로 사용하는 기체-액체 분배법을 이용한 가스크로마토그래피(Gas Chromatography: GC)가 James and Martin(1952)에 의하여 휘발성지방산 분리에 적용된 것을 계기로, 가스크로마토그래피는 휘발성유기화합물의 성분 분석에 널리 이용되어 왔다. 가스크로마토그래피는 분해능이 높고 분석속도가 빠를 뿐만 아니라 극미량 성분에 대한 정성 및 정량 분석을 효과적으로 수행할 수 있는 분석장비이다. 가스크로마토그래피 분석기술은 지속적으로 발전하여 분석화학, 생화학, 의학 및 환경과학을 비롯한 다양한 분

야에서 현재 보편적으로 활용되고 있다. 최근 들어 가스 크로마토그래피를 동위원소질량분석기(IRMS)와 온라인으로 연결한 GC-IRMS는 식품의 진위감별, 도핑테스트, 유기오염물질의 오염원 추적 연구 등에 활발히 이용되기 시작하였다(Kelley and Hammer, 1997; Weber *et al.*, 1997; Rogers and Savard, 1999; Wang *et al.*, 2002).

안정동위원소는 물질의 기원과 순환 등을 연구하는데 매우 중요한 도구로 사용되고 있다. 선진 외국에서는 1950년대 초부터 다양한 학문 분야에서 안정동위원소를 이용한 연구가 활발히 진행되어 왔지만, 국내의 경우 1990년대에 들어서야 안정동위원소질량분석기가 도입되어 제한된 분야의 연구지원을 통하여 국내 분석

*Corresponding author: kyungsok@kigam.re.kr

기술의 수준을 높여왔다. 한국기초과학지원연구원의 동위원소환경연구부에서는 2005년 초에 국내 최초로 GC-IRMS를 도입·설치하였다. 이 장비는 복합성분물질을 성분별로 분리·검출하여 정량화할 수 있는 가스 크로마토그래피의 기능과 안정동위원소질량분석기를 이용한 동위원소 분석 기능을 동시에 가지고 있는 최첨단 분석장비이다.

GC-IRMS는 Sano *et al.*(1976)에 의해 처음 개발되었으며, Barrie *et al.*(1984)이 처음으로 연구에 이용하였다. 1990년대에 들어서면서 GC-IRMS를 이용한 연구가 선진 외국에서 활발하게 수행되기 시작하였다. Kelley and Hammer(1997)은 가솔린으로 오염된 지역의 우물에서 BTEX(Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylene)의 농도와 탄소동위원소 분석을 통하여 오염원을 추적하였으며, Weber *et al.*(1997)은 천연기원의 글리세롤의 동위원소 조성을 분석하여 합성 글리세롤이 첨가된 와인을 구분하는데 이용하기도 하였다. Rogers and Savard (1999)는 세인트로렌스(St. Lawrence) 강의 유류오염 원인을 추적하는데 이용하였으며, Wang *et al.* (2002)은 유류오염이 발생한 것으로 예상되는 지역에 발달한 지하수의 오염유무를 검증하는데 활용하였다. 이와 같이 외국에서는 이미 GC-IRMS가 많이 보급되어 환경과학, 식품학(별꿀, 주류, 참기름 등의 진위 감별) 뿐만 아니라 의학, 생물학 및 법의학 분야에도 적극 활용되고 있다.

국내에 GC-IRMS가 도입되기 전에 운영되었던 국내 안정동위원소 분석장비로는 탄소화합물의 총탄소(total carbon)에 대한 탄소 동위원소 분석만이 가능하였지만 개별성분의 탄소 동위원소 분석이 불가능하였기 때문에, 식품의 진위여부 판단, 도핑테스트, 유류오염 등을

연구하는데 한계점을 가지고 있었다. 한국기초과학지원 연구원에 도입된 GC-IRMS는 유기화합물의 기원, 오염원 추적, 생분해 연구 등에 널리 활용될 수 있을 것으로 기대된다. 이 논문은 한국기초과학지원연구원에 도입된 GC-IRMS와 응용분야를 소개하여, 국내 연구자들이 이 장비를 적극 연구에 활용하도록 홍보하여 국내 관련분야의 연구영역을 확대할 수 있도록 하기 위함이다.

2. GC-IRMS의 개요

한국기초과학지원연구원에서 보유하고 있는 GC-IRMS는 에질런트사(Agilent) HP 6890N 모델의 GC(FID 검출기 부착)와 영국 지브이사(GV) Isoprime 모델 안정동위원소질량분석기를 온라인으로 연결하고 있다. 가스 크로마토그래피에서 HP-5 컬럼으로 분리된 성분은 전기로에서 CO_2 , N_2 , H_2 및 SO_2 가스로 변환된 후 안정동위원소질량분석기에 주입되어 각 성분별 동위원소 분석이 이루어진다. 운반가스(carrier gas)인 He 가스를 이용한 연속주입방식(continuous flow mode)으로 분석이 이루어지기 때문에 극소량의 시료에 대하여 매우 빠르게 분석을 할 수 있다(Fig. 1).

전기로에는 CuO 로 채워진 반응관이 들어있으며 $850^\circ C$ 에서 유기물의 연소가 이루어진다. 전기로에서 연소시에 생성된 물(H_2O)은 나피온(Nafion) 튜브를 통과하는 과정에서 선택적으로 밖으로 배출되며, 물을 제외한 다른 성분들은 이동상인 He 가스와 함께 안정동위원소질량분석기로 주입되게 된다.

가스 크로마토그래피에는 에질런트사의 7683 시리즈 시료자동주입기가 연결되어 있어서 오프라인에서 시료

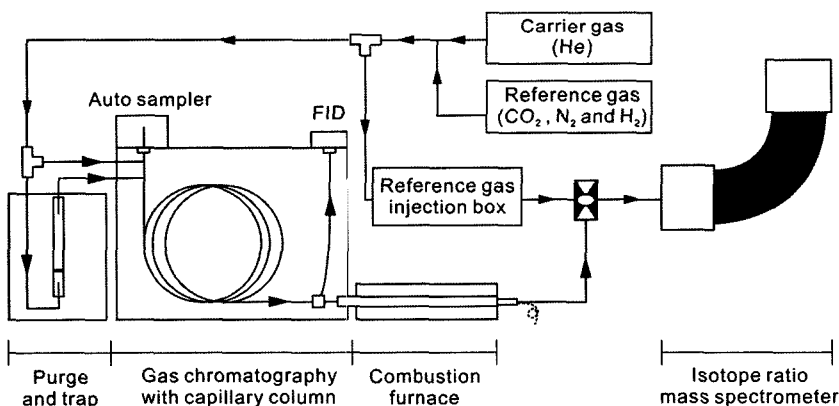


Fig. 1. Scheme of GC-IRMS system. Gas phase generated by using either purge & trap or auto sampler leads to capillary column of GC interfaced with combustion furnace, and then combusted sample is injected into IRMS.

전처리가 끝난 시료들에 대한 자동분석이 가능하다. 그러나 물에 함유되어 있는 휘발성 유기화합물은 오프라인에서 전처리를 하려면 매우 번거롭고 시간이 많이 소요되기 때문에, 온라인 분석이 가능하도록 퍼지엔트랩(Purge and Trap)을 GC-IRMS에 연결하면 매우 효과적이다(Baltussen *et al.*, 2002). 한국기초과학지원연구원에서 보유중인 퍼지엔트랩은 텔레다인사(Teledyne)의 velocity XPT 모델로서 탈부착이 가능한 스파저(sparger)와 기체 상태의 시료를 흡착 및 탈착시키는 트랩(trap)으로 구성되어 있다. 물에 용해되어 있는 휘발성 유기화합물은 이동상인 He 가스가 물을 통과하는 동안 폭기되어 물에서 He안으로 배출되며, GC로 이동되어 성분별로 분리된다.

3. 제조사별 BTEX의 성분별 탄소 동위원소 분석

석유류의 구성물인 BTEX로 오염된 토양이나 지하수에서 BTEX의 오염원을 추적하기 위해서는 제조사별 BTEX의 동위원소 조성에 대한 데이터베이스가 필요하다. 이러한 연구를 위한 초기단계로서 4개의 제조

회사(Aldrich, TCI, Alfa 및 Merck)로부터 순도 98.5% 이상의 BTEX를 구입하여 성분별 탄소동위원소 분석을 실시하였다. 순도 99% 이상의 메탄올을 용매로 이용하여 BTEX 혼합물질을 만들어 실험에 이용하였다. BTEX 혼합물은 시료자동주입기를 이용하여 분석하거나 물에 용해시킨 후 퍼지엔트랩으로 전처리하여 동위원소 분석을 실시하였다. 실험전 BTEX 성분들이 최상의 분리가 이루어지도록 GC의 분석조건을 설정한 후에 동일조건에서 모든 실험을 수행하였다.

시료자동주입기를 사용하여 분석한 서로 다른 제조사의 BTEX 성분은 일정한 체류시간(retention time)을 나타내며, 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, (p, m)-자일렌, o-자일렌의 순서로 검출되었다(Fig. 2). 자일렌의 경우 HP-5 컬럼으로는 p-자일렌과 m-자일렌이 분리되지 않아서 한 개의 피크에 겹쳐서 나타난다(Fig. 2). 동일시료를 여러번 반복 분석한 결과 각 성분별로 분리된 피크의 탄소동위원소값은 매우 뛰어난 재현성을 보였다(Table 1). 제조사가 다를 경우 동일한 화학성분이라도 탄소동위원소 조성이 다르게 나타나는데(Fig. 3), 이는 동일 성분이라도 시약의 제조과정이나 제조에 사용된 원료가 다를 수 있다는 것을 의미하며(Dempster *et*

Table 1. Carbon isotopic compositions of BTEX obtained from several manufacturers. All data represent average values.

Manufacturer	Compounds					Injection method
	Benzene (%)	Toluene (%)	Ethylbenzene (%)	p, m-xylene (%)	o-xylene (%)	
Aldrich	-28.59±0.10	-25.62±0.10			-27.16±0.10	A.S ^a (n ^c =7)
	-26.70±0.10	-26.35±0.12			-28.02±0.28	P&T ^b (n=2)
TCI	-25.66±0.05	-25.24±0.04	-25.52±0.07	-26.11±0.04	-25.71±0.06	A.S (n=7)
	-23.92±0.05	-25.21±0.01	-25.67±0.02	-26.14±0.04	-25.58±0.01	P&T (n=2)
Alfa	-28.41±0.07	-26.27±0.11			-27.14±0.05	A.S (n=7)
	-26.23±0.01	-26.26			-27.09±0.06	P&T (n=2)
Merck	-24.90±0.08	-23.11±0.05	-26.90±0.07	-27.05±0.03	-26.96±0.07	A.S (n=7)
	-23.44±0.01	-23.17±0.01	-26.74±0.02	-26.92±0.02	-26.69±0.02	P&T (n=2)

^aA.S: auto sampler, ^bP&T: Purge and Trap, ^cn: number of analysis

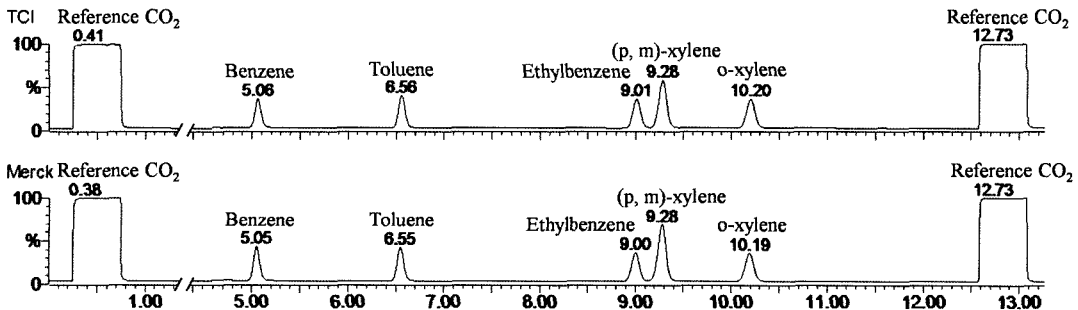


Fig. 2. GC-IRMS chromatography of BTEX produced by different manufacturers.

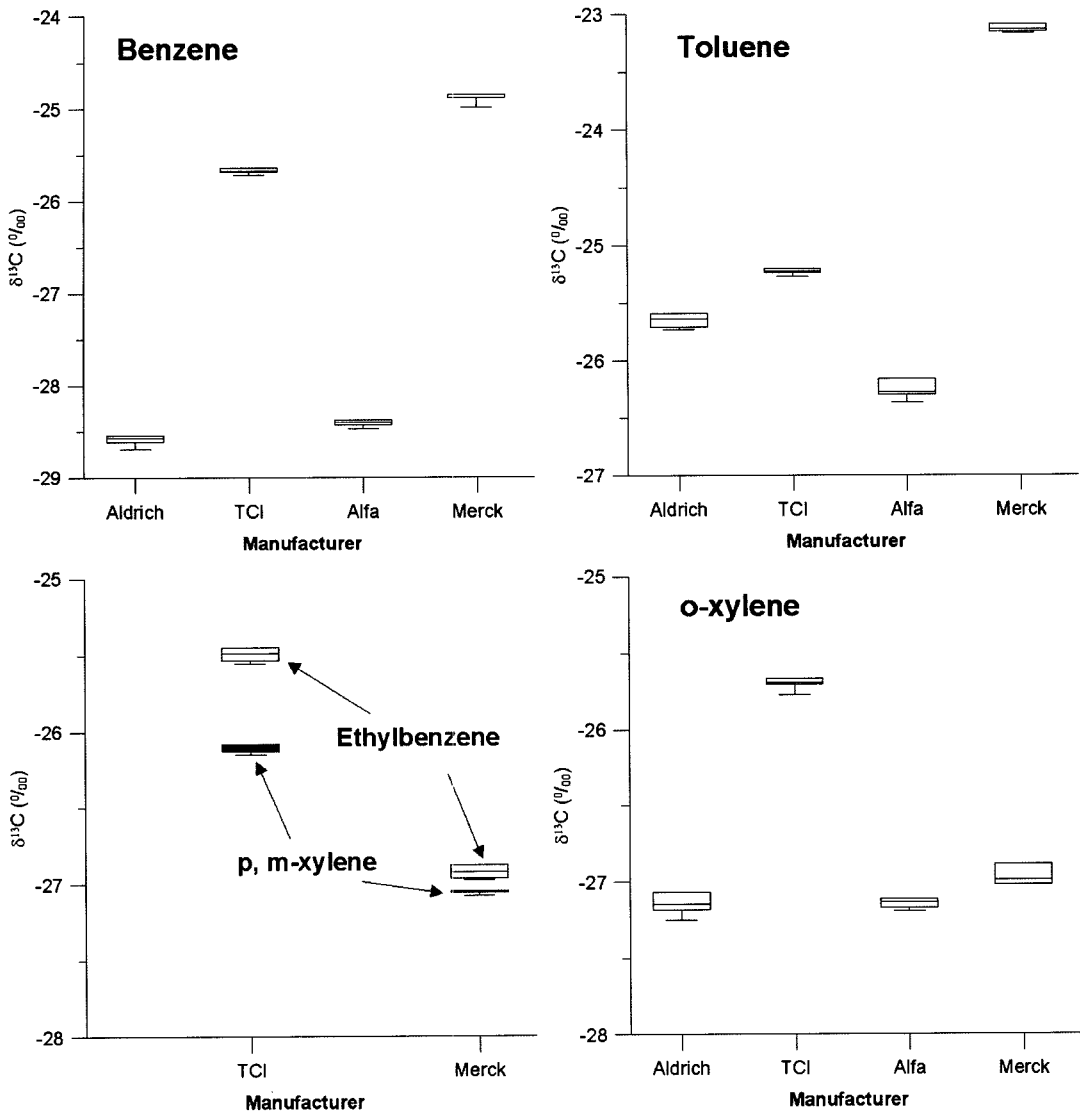


Fig. 3. Carbon isotopic compositions of BTEX produced by different manufacturers.

al., 1997), 아울러 이들의 동위원소 조성을 추적자로 활용한 오염원 추적이 가능함을 보여주고 있다.

물에 용해된 BTEX의 성분별 탄소동위원소값을 측정하기 위하여 퍼지엔트랩을 사용하였다. 퍼지엔트랩을 사용하였을 경우 BTEX의 탄소동위원소 조성은 벤젠의 경우에만 시료자동주입기를 사용하여 분석했을 때 보다 무겁게 측정되었고 나머지 성분은 오차 범위에서 일치하고 있다(Table 1). 벤젠의 동위원소 조성이 시료 주입 방식에 따라 다르게 측정되는 것은 휘발성이 매우 강한 벤젠이 물에 용해되는 과정 중에 빠르게 증발되었을 가능성이 크며, 이에 대한 좀 더 심도있는 연

구를 수행할 예정이다. 이와 같이 물에 용해되어 있는 BTEX 성분별 탄소동위원소값의 측정은 퍼지엔트랩을 사용하여 손쉽게 분석이 가능하기 때문에 지하수 및 하천수의 휘발성유기화합물 연구에 한국기초과학지원 연구원의 GC-IRMS가 널리 활용되기를 기대한다.

4. GC-IRMS 응용분야

세계적으로 안정동위원소를 이용한 연구는 매우 활발하게 진행되어 왔으며, 분석기술에 있어 상당한 발전을 이루어왔다. 이미 선진 외국에서는 GC-IRMS를

이용하여 복잡한 화합물인 유기물의 성분별 안정동위원소에 관한 연구가 활발하게 이루어지고 있으며, 이는 안정동위원소를 분석하는 기술이 얼마나 많은 발전을 해왔는지 말해주는 것이다. 국내에서는 한국기초과학연구원(GKIST)에 GC-IRMS가 도입된 이후 한국과학기술연구원에서도 도입·운영 중에 있다. 국립과학수사연구소에서도 2007년 안으로 설치할 예정으로 있으며 법의학 분야에서 활용될 예정이다.

GC-IRMS는 유기물질의 성분별 동위원소 값을 측정할 수 있기 때문에 농산물의 원산지 연구, 식품의 진위감별, 유류오염의 오염원 추적, 금지약물 복용여부 감별 등에 다양하게 응용되고 있다. 법의학 분야에서도 최근 활발히 이용되고 있다. 산업발달과 인구의 증가로 인하여 날로 심각해지는 토양 및 지하수의 오염을 방지하고 관리하기 위해서는 오염원에 대한 추적연구의 필요성이 커지고 있으며, GC-IRMS가 이러한 연구에 크게 활용될 수 있다. 특히 최근 토양과 지하수의 오염물질로서 크게 문제가 되고 있는 테트라클로로에틸렌(Perchloroethylene: PCE)과 트리클로로에틸렌(Trichloroethylene: TCE)의 경우 지하에서의 미생물에 의한 생분해를 밝히는데 안정동위원소의 역할이 매우 클 것으로 기대된다. 따라서 유기오염물질에 의해 오염된 토양과 지하수의 복원에 관한 연구를 수행하는 국내의 연구자들이 GC-IRMS를 연구에 이용하면 복원 효과를 검증하는데 많은 도움이 될 것이라 판단된다.

사 사

이 연구는 한국기초과학지원연구원의 첨단기기 분석 지원사업과 한국지질자원연구원의 기본연구사업 (07-3211-1)의 지원으로 수행되었다. 논문을 세심하게 읽으시고 유익한 지적을 해주신 최선규 편집위원장과 임

명의 심사자께 깊이 감사드립니다.

참고문헌

- Baltussen, E., Cramers, C.A. and Sandra, P.J.F. (2002) Sorptive sample preparation - a review. *Analytical and bioanalytical chemistry*, v. 373, p. 3-22.
- Barrie, A., Bricout, J. and Koziet, J. (1984) Gas chromatography-stable isotope ratio analysis at natural abundance levels. *Biomedical mass spectrometry*, v. 11, p. 583-588.
- Dempster, H.S., Lollar, B.S. and Feenstra, S. (1997) Tracing organic contaminants in groundwater: A new methodology using compound-specific isotopic analysis. *Environ. Sci. Technol.*, v. 31, p. 3193-3197.
- James, A.T. and Martin, A.J.P. (1952) Gas-liquid partition chromatography: the separation and micro-estimation of volatile fatty acids from formic acid to dodecanoic acid. *Biochemical journal*, v. 50, p. 679-690.
- Kelley, C.A. and Hammer, B.T. (1997) Concentrations and stable isotope values of BTEX in gasoline-contaminated groundwater. *Environ. Sci. Technol.*, v. 31, p. 2469-2472.
- Rogers, K.M. and Savard, M.M. (1999) Detection of petroleum contamination in river sediments from Quebec city region using GC-IRMS. *Organic geochemistry*, v. 30, p. 1559-1569.
- Sano, M., Yotsui, Y., Abe, H. and Sasaki, S. (1976) A new technique for the detection of metabolites labelled by the isotope ^{13}C using mass fragmentography. *Biological mass spectrometry*, v. 3, p. 1-3.
- Wang, Z., Li, K., Fingas, M., Sigouin, L. and Ménard, L. (2002) Characterization and source identification of hydrocarbons in water samples using multiple analytical techniques. *Journal of chromatography A*, v. 971, p. 173-184.
- Weber, D., Kexel, H. and Schmidt, H.-L. (1997) ^{13}C -pattern of natural glycerol: origin and practical importance. *Journal of agricultural and food chemistry*, v. 45, p. 2042-2046.

2007년 8월 2일 원고접수, 2007년 9월 7일 게재승인.