



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2014년 2월
석사학위 논문

에어로솔 내 개별 유기성분들의
분석을 위한 열탈착
(Thermal desorption)과
기체크로마토그래피-질량분석기
(GC-MS)기법 개발 및 적용

조선대학교 대학원

신재생에너지융합학과

황 은 진

에어로솔 내 개별 유기성분들의
분석을 위한 열탈착
(Thermal desorption)과
기체크로마토그래피-질량분석기
(GC-MS)기법 개발 및 적용

Development and application of thermal desorption
and gas chromatography mass spectrometry
techniques for providing measurements of organic
compounds in the aerosol.

2014년 2월 25일

조선대학교 대학원

신재생에너지융합학과

황 은 진

에어로솔 내 개별 유기성분들의
분석을 위한 열탈착
(Thermal desorption)과
기체크로마토그래피-질량분석기
(GC-MS)기법 개발 및 적용

지도교수 이 지 이

이 논문을 공학석사학위신청 논문으로 제출함.

2013년 10월

조선대학교 대학원

신재생에너지융합학과

황 은 진

황은진의 공학석사학위 논문을 인준함

위원장 조선대학교 전 영 남 (인)

위 원 국립환경과학원 박 진 수 (인)

위 원 조선대학교 이 지 이 (인)

2013년 11월

조선대학교 대학원

목 차

List of Tables	iii
List of Figures	iv
Abrriviation	vi
ABSTRACT	vii
제1장 서 론	1
제1절 연구 동향	1
제2절 이론적 배경	4
1. 유기에어로솔의 추출 및 분석방법	4
가. 용매 추출법과 열탈착 추출법	4
(1) 용매 추출법 (Solvent Extraction, SE)	4
(2) 열탈착 추출법 (Thermal Desorption, TD)	5
나. 분석방법	10
(1) GC-MS법	10
(2) GC×GC-TOFMS법	10
제3절 연구 필요성 및 목적	12
제2장 Internal TD-GC-MS	13
제1절 실험내용 및 분석방법	13
1. 시료 채취 장소 및 방법	13
2. 시료 처리 및 분석	14
제2절 결과	16
1. QA/QC	16
2. Internal TD-GC-MS로 검출된 PM ₁₀ 유기성분들	24

3. 계절 별 유기성분 농도 분포	29
4. 개별 유기성분 배출원	32
제3장 TD-GC×GC-TOFMS	35
제1절 실험내용 및 분석방법	35
1. 시료 채취 장소 및 방법	35
2. 시료 처리 및 분석	36
가. 시료준비	36
나. TD-GC×GC-TOFMS 분석조건	37
제2절 결과	41
1. QA/QC	41
2. PM _{2.5} 시료 주입량 결정	44
3. TD-GC×GC-TOFMS로 검출된 PM _{2.5} 내 유기성분들	44
4. 배경지역 및 도심지역 미세입자 내 주요 유기성분들	55
가. 배경지역	55
(1) PAH	55
(2) Hopane	57
나. 도심지역	59
(1) PAH	59
(2) Hopane	60
5. PM _{2.5} 내 화석연료 기원의 주요 유기성분들	61
제4장 결 론	66
참 고 문 헌	69
부 록	77

List of Tables

Table 1. Comparison of thermal desorption to solvent extraction methods for the analysis of organic compounds in aerosols collected on filters	9
Table 2. Calibration parameters and limit of detection (LOD) of PAHs, Hopanes and Steranes	17
Table 3. Reproducibility of calibration parameters for PAHs, Hopanes and Sterenes	19
Table 4. Recovery test for PAHs, Hopanes and Steranes	22
Table 5. Average concentrations of PAHs, Hopanes and Sterenes in PM ₁₀ samples ..	30
Table 6. Parameters of the GC×GC-TOFMS system	40
Table 7. Calibration parameters and limit of detection (LOD) of PAHs, Hopanes and Steranes	42
Table 8. TOF mass spectrum of 6 Hopanes	50
Table 9. TOF mass spectrum of 4 Steranes	54
Table 10. Parameters of the internal TD-GC-MS and GC×GC-TOFMS system ..	77

List of Figures

Fig. 1. Composition of organic compounds in ambient aerosol	2
Fig. 2. Conceptual depiction of various thermal methods as applied to aerosols ..	6
Fig. 3. Classification of TD by position of TD	8
Fig. 4. Internal TD system with GC-MS developed in this study	14
Fig. 5. Temperature program internal TD system. Programmed temperature was provided by PTV-LVI installation ..	15
Fig. 6. PM ₁₀ sample amounts applied to internal TD-GC-MS system	24
Fig. 7. Gas chromatogram of 17 PAHs compounds identified in PM ₁₀ sample ..	25
Fig. 8. Gas chromatogram of 21 n-Alkanes compounds identified in PM ₁₀ sample ..	26
Fig. 9. Gas chromatogram of 6 Hopanes compounds identified in PM ₁₀ sample ..	27
Fig. 10. Gas chromatogram of 4 Steranes compounds identified in PM ₁₀ sample ..	28
Fig. 11. Scatter plot of hopane and norhopane normalized for Seoul samples ..	32
Fig. 12. Scatter plot of BeP and BaP normalized for Seoul samples	33
Fig. 13. Ratio-ratio plots of IcdP to (IcdP + BghiP) and Flt to (Flt + Pyr) normalized for Seoul samples	33
Fig. 14. The ratio of Retene to (Retene + Chrysene) normalized for Seoul sample ..	34
Fig. 15. PM _{2.5} samples loaded in TD tube	36
Fig. 16. Thermal Desorption system	38
Fig. 17. Temperature programs of TD, CIS and GC×GC	39
Fig. 18. Two demensional GC×GC chromatograms in PM _{2.5} sample	45
Fig. 19. Two demensional GC×GC chromatograms of 16 PAH compounds identified in PM _{2.5} sample	46
Fig. 20. Two demensional GC×GC chromatograms of 20 n-Alkanes compounds identified in PM _{2.5} sample	47
Fig. 21. Two demensional GC×GC chromatpgrams of 6 Hopane compounds	

identified in PM _{2.5} sample	49
Fig. 22. Two demensional GC×GC chromatpgrams of 4 Sterane compounds identified in PM _{2.5} sample	53
Fig. 23. Distributions of 16 PAHs concentration in PM _{2.5} samples at Baengnyeong sampling site	56
Fig. 24. Distribution of 6 Hopanes concentrations in PM _{2.5} samples at Baengnyeong sampling site	58
Fig. 25. Distribution of 16 PAHs concentrations in PM _{2.5} sample at Seoul sampling site	60
Fig. 26. Distribution of 6 Hopanes concentrations in PM _{2.5} sample at Seoul sampling site	61
Fig. 27. Scatter plot of PAHs normalized for Baengnyeong and Seoul samples ..	63
Fig. 28. The ratio of BaP to (BaP +BeP) normalized for Baengnyeong and Seoul sample	64
Fig. 29. Scatter plot of hopane and norhopane normalized for Baengnyeong and Seoul samples	65

Abbreviation

Name	abbreviation
Phenanthrene	Phen
Anthracene	Anthr
Fluoranthene	Flt
Pyrene	Pyr
Benz(a)anthracene	BaA
Chrysene	Chry
Retene	Ret
Benzo(b)fluoranthene	BbF
Benzo(k)fluoranthene	BkF
Benzo(e)pyrene	BeP
Benzo(a)pyrene	BaP
Perylene	Peryl
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	IcdP
Benzo(g,h,i)perylene	BghiP
Dibenz(a,h)anthracene	DahA
Coronene	Cor
1,3,5-Triphenylbenzene	TripB
17a(H)-22,29,30-Trisnorhopane	Tm
17b(H)-21a(H)-30-Norhopane	29βa
17a(H)-21b(H)-Hopane	30αβ
17a(H)-21b(H)-22R-Homohopane	31αβ22R
17a(H)-21α(H)-22S-Homohopane	31αa22S
17a(H)-21α(H)-22R-Homohopane	31αa22R
17a(H)-21β(H)-22S-Bishomohopane	32αβ22S
17a(H)-21β(H)-22R-Bishomohopane	32αβ22R
17a(H)-21β(H)-22S-Trishomohopane	33αβ22S
17a(H)-21β(H)-22R-Trishomohopane	33αβ22R
ααα-20S + βαα-20R-C27-cholestane	ααα20S+βαα20R
αββ-20R-C27-cholestane	αββ20R
ααα-20R-C27-cholestane	ααα20R

ABSTRACT

Development and application of thermal desorption and gas chromatography mass spectrometry techniques for providing measurements of organic compounds in the aerosol.

Hwang, Eun-Jin

Advisor : prof. Lee, JiYi, Ph.D.

Department of Renewable Energy Convergence,
Graduate school of Chosun University

Airborne particulate matter (PM) has adverse effects on human morbidity and mortality, visibility reduction, and climate change. These effects have sparked interest in the chemical and physical properties of PM, with increasing interest in its organic matter (OM) composition. Large numbers of samples are needed to relate ambient carbonaceous materials to assess their environmental and health adverse effects. This demands fast, simple, and sensitive analytical methods.

In this study, internal thermal desorption (TD) system coupled with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) was developed to reduce labor- and time-consuming work for OM analysis. Various organic compounds such as PAHs, n-Alkanes, hopanes and steranes in the samples were analyzed and QA/QC data such as LOD, recovery and reproducibility were evaluated using internal TD-GC-MS system developed in this study. Based on the results of QA/QC and ambient samples, we concluded that internal TD-GC-MS is suitable

method to analyze organic compounds in PM. Also, internal TD-GC-MS required sample preparation time as ~10 min and compared to SE-GC-MS, sample preparation time was reduced to 1/40.

Next, GC×GC system was applied to TD system to improve separation of organic compounds in the PM samples, Time Of Flight Mass Spectrometry (TOFMS) is one of the acceptable mass spectrometry to supply mass spectral data of all separated compounds to in GC×GC system. In this study, we installed external TD to GC×GC-TOFMS system and provided all the parameters of TD, GC×GC and TOFMS. Then, PM samples was applied to this system to analyze various organic compounds, especially, fossil fuel originated organic compounds such as PAHs, n-Alkanes, hopanes and steranes. Before applying the PM samples, QA/QC as were performed to evaluate the acceptance of these compounds. Enhanced separations results for PM samples were shown in GC×GC chromatogram and accurate mass spectrum for all separated compounds was provided by TOFMS. By applying external TD-GC×GC-TOFMS and comparing organic compounds distributions in PM samples, the impact of fossil fuel originated organic pollutants at background site and urban site were evaluated.

제1장 서 론

제1절 연구 동향

대기 입자 (particulate matter, PM)는 자연 및 인위적으로 발생되거나, 기체상 유기오염물질이 대기에서 광화학 반응을 거쳐 생성되기도 한다. 이렇게 발생, 생성된 입자는 대기 중에서 여러 변환과정을 거치며 이동한다. 입자는 태양빛을 산란 또는 흡수하여 태양복사강제력 (radiative forcing)을 변화시키고, cloud condensation nuclei (CCN)으로 작용하여 기후변화를 야기하기도 하고, 도심지역의 시정 장애, 광화학 스모그, 대기오염물질의 장거리이동, 대기오염물질에 의한 인체 위해성 등 우리가 인식하고 있는 대부분의 대기, 지구환경 문제가 입자로부터 야기된다^[1].

입자는 크게 황산염과 질산염, 무기원소 등의 무기성분과 EC (원소상 탄소, elemental carbon)와 OC (유기탄소, organic carbon)로 구분되는 탄소성분 (유기입자), 그리고 수분으로 나눌 수 있다^[1]. 지난 수십 년 동안 무기성분에 관한 연구는 많은 진척을 이루어 이들의 주요 배출원과 환경적 피해에 대한 영향을 이해할 수 있었다. 하지만, 유기입자에 대한 특성 이해는 관측 및 분석의 한계와 지역별 큰 특성 차이로 인해 아직까지 잘 밝혀지지 않고 있다.

대기 중 유기입자는 전체 미세입자 농도의 20% 에서 90%까지 차지하는 매우 중요한 성분으로, 대기 미세입자의 특성 연구에서는 빼놓을 수 없는 물질이다^[2]. 또한, 유기입자 특성에 관한 연구는 현재 여러 관점에서 진행되고 있다. 이들 탄소 성분은 입자 흡습성과 광학특성, 인체 위해성 등 여러 영향에 관여되어 최근 관심이 높아지고 있다. 지금까지의 우리나라의 대기 중 미세입자에 관한 연구는 유기입자의 측정 및 분석에 어려움이 많아 대부분 무기입자 중심으로 연구가 수행되어왔으므로 유기입자를 구성하는 개별 유기성분들의 종류 및 특성에 대한 연구는 시작 단계에 있다^[3].

유기입자 특성에 관한 연구, 특히 대기 유기 입자 내 개별 유기 성분은 배출원, 또는 생성원에 따라 그 종류와 농도가 다를 수 있기 때문에, 유기성분 분석은 대기

입자의 주요 기여원의 종류와 그 영향도를 정량화하고 평가하는데 도움이 된다. 예를 들어, 미세먼지가 (1) 휘발유자동차에서 배출되었는지, 경유자동차에서 배출되었는지, (2) 자동차에서 배출되었는지, 생체소각 과정에서 배출되었는지, (3) 배출된 것인지, 대기 중에서 광화학반응에 의해 생성된 것인지, (4)국지적인 것인지, 장거리이동에 의한 것인지 구분할 수 있다면 효과적인 미세먼지 저감대책을 수립할 수 있을 것이며, 이는 입자의 유기성분 분석을 통해 어느 정도 가능하다^[3].

현재 대기입자 내 유기성분들은 약 200여 종의 유기성분이 정성 및 정성분석이 되어있고, 주요 유기성분들로서는 n-Alkanes, n-Alkanoic acids, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), Hopanes, Steranes, Sugars류의 성분들로 (Fig. 1), 유기성분들의 종류에 따라 배출 및 생성 메카니즘이 구분된다. 하지만, 입자에 존재하는 전체 유기성분의 10~40%만이 정성분석된 것으로 추측되고 있다^[4].

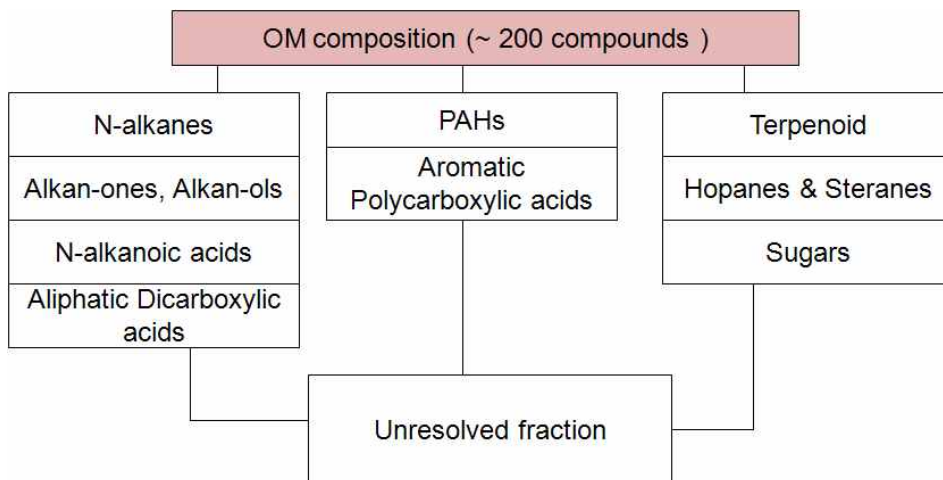


Figure 1. Composition of organic compounds in ambient aerosol

입자 내 유기성분들에 대한 분석방법은 빠르고, 간단하고, 민감한 분석 방법을 요구한다. 대기시료를 분석하기 위하여 용매추출 (Solvent Extraction; SE)방법을 이용한 gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) 분석법이 일반적으로 사용되고 있으며, SE 방법에 의한 방법은 선택적이고, 일반화 되어 실현가능성에 대한 장점에도 불구하고 상당한 노동력과 시간이 소요되기 때문에, 분석 될 수 있는 시료의 수가 제한되며 많은 양의 시료가 요구된다^[5].

대기 내 1,000여종의 유기성분들과 OC/EC를 결정하기 위하여 간단하고 빠른 열탈착추출 (Thermal desorption; TD) 방법이 사용되었고^[6-11], 열적으로 발달된 유기성분들의 개별 유기성분들의 간편한 분석을 기대하게 되었다. TD 방법은 고체상 물질을 상대적으로 증기압이 낮은 분석물질을 고온에서 열탈착되어 분석되는 기술이며, TD 방법은 토양, 물 및 공기로부터 휘발성 유기 화합물 (VOC)을 측정하기 위해 사용되었다^[12-23]. 1970년대 이후, 에어로솔의 분자조성을 파악하기 위하여 연구되었고^[24-27], 1990년대부터 TD 방법은 대기시료에 적용되었다^[28]. 또한, 초 단위로 수집되어 피코그램 수준의 유기 성분들을 실시간으로 측정하는 AMS와 같은 기계에 결합되어 사용되고 있으며^[29], 최근 TD 방법을 응용한 연구는 알려지지 않은 유기 성분들에 대한 잠재적인 방법으로 평가받고 있다. 앞으로도 TD 방법이 가지는 제한점을 해결하기 위한 연구는 지속적으로 필요로 한다.

제2절 이론적 배경

1. 유기에어로솔의 추출 및 분석방법

가. 용매추출법과 열탈착법

대기입자에서 개별 유기성분을 분석하는 방법은 (1) 시료로부터 유기성분들을 추출하는 과정 (시료 전처리 과정)과 (2) 추출된 유기성분들을 분석기기를 이용하여 정성/정량화 하는 과정으로 나누어진다.

(1) 용매추출법 (Solvent Extraction, SE)

입자 내 개별 유기성분들에 대한 구체적인 배출원과 성질을 파악하기 위해서 사용되는 일반적인 분석방법은 대기입자를 유기용매로 추출하여 GC-MS를 이용한다. 이 분석법을 통하여 대기 입자 내 다양한 유기성분들 (PAHs, n-Alkanes, organic acids, sugars)의 분석이 성공적으로 이루어졌으며, 용매추출 (SE) 방법을 이용한 GC-MS 분석법은 다음과 같다. 유기용매로 추출하는 방법은 시료종류에 따라 구분이 되는데, 보통 대기 입자시료는 초음파 추출, Soxhlet 장치를 이용한 추출, ASE (Accelerated Solvent Extraction)으로 추출한다. 추출된 시료들은 Turbo Vap을 이용한 질소농축, Rotary Evaporator을 이용한 농축과정을 거치고 Silica/Alumina column, Syringe filter를 이용한 여과과정을 거쳐 다시 재농축 과정을 거치게 된다. 최종 250~500uL의 농축액 상태에서 GC-MS를 이용한 분석이 이루어지며, 이러한 여러 단계를 거쳐서 GC-MS 분석까지 많은 전처리 단계와 시간(8시간~3일), 노동력을 필요로 하며^[30], 많은양의 시료가 요구되기 때문에 시간해상도가 낮은 연구결과를 생산하게 된다.

(2) 열탈착 추출법 (Thermal Desorption, TD)

기존 미세먼지로부터 유기성분들을 추출하는 SE-GC-MS 분석법의 단점을 보완하고자, 기존의 방법과 달리 시간 해상도를 높이고 효율적으로 유기성분들을 분석하기 위하여 열탈착 추출법 (Thermal desorption; TD)이 사용되고 있다. TD는 열적 움직임의 원리를 이용하여 시료를 추출해내기 때문에 시료를 전처리하지 않은 상태로 오븐장치에 직접 주입하고, 높은 온도에서 상대적으로 증기압이 낮은 분석물질들이 탈착된다. 주로 VOCs (volatile organic compounds) 성분들에 대하여 분석이 가능하다^[30].

TD에 의한 추출법에서는 0.3~5.0cm² 정도의 미량의 시료를 요구하고, 전처리 과정을 생략하기 때문에 시료 준비과정에 소요되는 시간은 10~30분 정도이며, 유기용매 사용량도 uL수준의 미량을 요구하기 때문에 환경적인 측면에서 문제점을 줄일 수 있다. 더불어 시료를 용매로 추출해내지 않고 기계에 직접 주입하기 때문에 시료를 100% 활용할 수 있는 장점을 가지고 있다. 적용 가능한 분석기기로는 GC-FID, GC-MS, MS가 있으며^[30], 시료로부터 유기성분들이 열탈착 과정을 통해 추출되어 GC-MS로 분석되기까지의 과정을 Fig. 2 에 나타내었다.

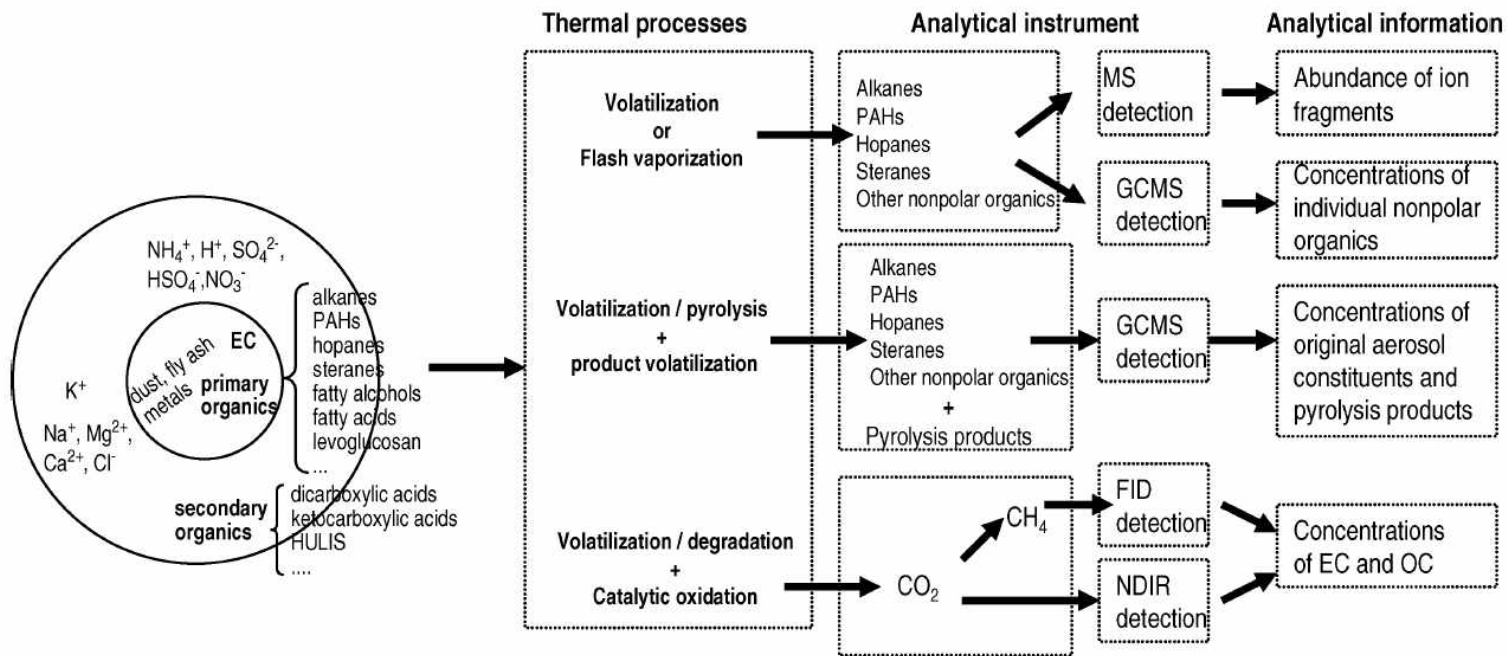
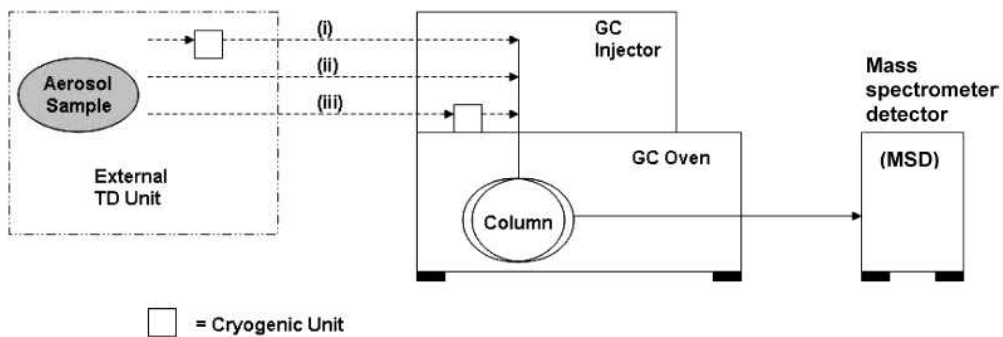


Figure 2. Conceptual depiction of various thermal methods as applied to aerosols^[30]

TD 적용 방법에는 Fig. 3 에서 나타낸 것과 같이 TD 장치의 위치에 따라 external TD 와 internal TD 로 나눌 수 있다. TD 장치가 외부에 달린 external TD는 시료자동주입장치가 달려있어 기계 control이 가능하고 기기 손상이 적어 기기를 보호할 수 있으며, 열 탈착된 성분들을 농축시키는 refocusing system이 있다는 장점을 가진다. 단점으로는 외부에 TD 장치가 달려있어 이동거리가 길고, 시료 손실이 생길 수 있으며, 추가적 장치에 대한 비용부담이 있다. 반면, internal TD 는 별도의 TD 장치를 추가하지 않고 기존의 GC-MS의 주입부 부분을 활용하는 기법으로, TD 장치에 대한 추가비용이 없고, 시료가 직접 GC-MS로 주입될 수 있기 때문에 시료 손실이 적다. 하지만, auto sampler와 같은 추가적인 장치를 부착할 수 없기 때문에, 수동적으로 기기를 작동해야 한다는 단점을 가지고 있다.

a. External TD-GC-MS



b. Internal TD-GC-MS

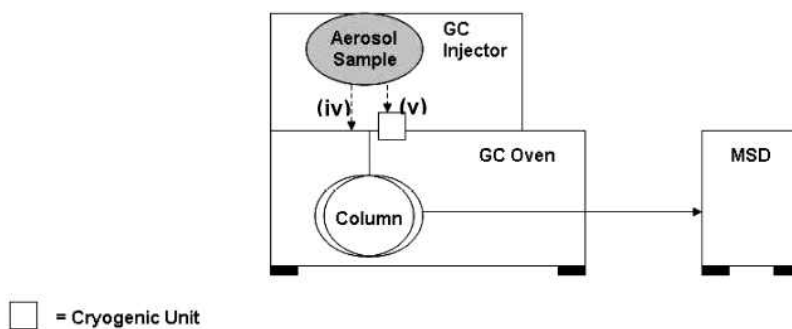


Figure 3. Classification of TD by position of TD^[30]

Table 1 에는 가. 절에서 설명한 유기용매 추출법과 열탈착 추출법의 원리 및 장단점을 비교하여 정리하였다^[30].

Table 1. Comparison of thermal desorption to solvent extraction methods for the analysis of organic compounds in aerosols collected on filters

고려사항	열탈착 추출법 (TD)	유기용매 추출법 (SE)
추출 원리	열적 움직임	용해도
시료 요구량	0.3~5.0cm ² , 저유량 샘플링 시료 분석 가능	>60cm ² , 고유량 샘플러를 이용한 시료 분석만 가능. 저유량 시료들은 여러장을 모아서 분석해야함.
유기용매 사용량	거의 없고, µL 수준의 미량만 필요	10~300mL의 많은 양이 필요
시료 전처리과정	필요 없음	평균 20시간정도의 전처리과정 필요
분석기기에 시료 주입량	100%	최종농축액의 0.5~2%
시료 오염 가능성	낮음	높음 (복잡하고 여러 단계의 전처리 과정을 거치며 오염에 노출)
민감도	높음	낮음
검출한계	0.1~10ng/시료	10~100ng/시료
분석기기	GC-FID, GC-MS, MS	다양함 (HPLC, GC-MS 등)
분석에 적합한 물질	열적 안정성이 큰 유기성분 (n-Alkanes, PAHs, Hopanes, Steranes)	다양함 (n-Alkanes, PAHs, Hopanes, Steranes, Sugars, Carboxylic acids 등)

나. 분석방법

대기 입자를 구성하는 여러 유기성분들 중 PAHs, n-Alkanes, Hopanes 및 Steranes 성분들과 같이 열적 안정성이 높은 유기성분들을 효율적으로 분석하기 위해서는 TD 방법을 적용하는 것이 적합하다. 대기입자를 유기용매로 추출하여 분석하는 방법에는 GC-MS, GC-FID, HPLC, IC, CE 등을 이용하여 분석하는 기법이 있으며, 열탈착의 원리를 이용하여 추출하여 분석하는 방법에는 MS, GC-FID, GC-MS를 이용하여 분석하는 방법이 있다^[30].

(1) GC-MS법

GC는 화합물들을 서로 각각 분리하는 방법으로서 화합물을 분리관인 컬럼에 통과시키면 어떤 화합물은 다른 것보다 컬럼에 더 오래 머물게 되어 분리되는 원리로, 이동상은 기체를 이용한다. 이에 적합한 검출기로 질량분석법은 기체상에서 이온의 질량과 존재를 측정한다. 질량분석법은 낮은 농도의 분석물질에 민감하고, 정성 및 정량에 대한 정보를 주기 때문에 크로마토그래피에 매우 유용한 검출기이며, 동일한 머무름 시간을 갖는 시료를 구별할 수도 있다. 이러한 장점을 가진 GC-MS 기법을 TD에 적용하여, 현재 TD-GC-MS 분석법에 의한 대기 입자로부터 유기성분들의 추출방법이 활발히 연구되고 있으며, 이 분석법을 통하여 대기 입자 내 다양한 유기성분들(PAHs, n-Alkanes, organic acids, sugars)의 분석이 성공적으로 이루어졌다^[31-36]. 또한, 최근에는 n-alkanoic acids, aliphatic diacids, and aromatic acids들과 같은 극성물질에 대해서도 TD-GC-MS 방법이 적용되어 분석이 가능해졌다^[37].

(2) GC×GC-TOFMS법

대기 입자와 같은 복잡한 시료로부터 다양한 유기성분들을 효과적으로 분석하기 위하여 GC-MS의 진보된 최첨단 기술인 Two dimensional gas

chromatography with time of flight mass spectrometry (GC×GC-TOFMS) 시스템이 개발되어 미세입자 내 다양한 유기성분들을 분석하는데 적용되고 있다^[3].

GC×GC는 일반적으로, 첫 번째 컬럼과 두 번째 컬럼을 직렬로 연결된 형태이고, 첫 번째 컬럼에서는 휘발성(증기압)에 대한 분리가 되고, 두 번째 컬럼에서는 극성에 따라 분리가 이루어진다. 결과적으로 GC×GC를 적용함에 따라 피크의 분리능이 향상되고, co-elution 현상을 해결할 수 있다. 또한, UCM을 감소시키며, 첫 번째 컬럼에서 column bleeding 현상이 나타나지 않는다^[39].

또한, TD-GC×GC 방법을 이용하여 입자 내 유기성분들을 분석할 때 1,000여 종이 넘고 여러 이성질체를 포함하며, 입자와 복잡하게 얽혀있는 유기성분들에 대하여 분리가 가능하다^[32,40-45]. 또한, 머무름 시간(Retention time)과 유기성분들의 쪼개지는 패턴에 따라서 비슷한 성질들끼리 분류가 가능하다^[41,45]. 그리고, TOFMS를 적용함으로써 quadrupole mass spectrometers 보다 200배 정도 높은 해상도와 더욱 정확한 mass 정보를 얻을 수 있는 장점을 가진다.

GC×GC-TOFMS 시스템은 기존 GC-MS로부터 분리되지 못한 부분(Un-Resolved-Compounds, URC)에 대한 높은 분리능을 보여주고 있고, 정확하고 정밀한 mass spectrum을 제공함으로써, 기존에 동정되지 못한 다양한 유기성분들에 대한 정보를 제공하고 있다.

제3절 연구 필요성 및 목적

SE 방법은 정확하고 정밀한 결과를 생산해내는 장점을 가지지만, 여러 단계의 전처리과정을 거치고 분석을 위해 시간과 노동력이 상당하기 때문에 많은 양의 시료를 분석하는데 한계가 있다. 또한, 분석을 위하여 많은 양의 시료가 요구되기 때문에 시간해상도가 낮은 연구결과를 생산하게 된다는 단점을 가진다. 이러한 한계점을 해결하기 위한 기술개발이 필요하다. 대표적인 방법인 TD 방법은 전처리과정이 없으며, 시간해상도를 높이고 효율적으로 유기성분들을 분석할 수 있다는 장점을 가진다. TD 방법에 대한 연구는 미국, 홍콩 등에서는 활발하게 이루어지고 있으며, TD 방법은 계속해서 개발 중이다. 또한, 국내에는 현재 TD 추출법을 이용한 개별 유기성분들에 대한 분석은 이루어지지 않았으며, 본 연구가 처음이다.

따라서, 본 연구에서는 external TD와 internal TD를 GC-MS에 적용하여, 에어로솔 내 개별 유기성분들의 최적 추출 조건을 정립하고자 한다. 또한, 기존에 적용되는 GC-MS 기법과 더불어 다양한 종류로 미량 존재하고 있는 에어로솔 내 유기성분들의 분석향상을 위하여 최첨단 GC-MS 기법인 GC×GC-TOFMS를 활용하여 최적의 유기성분들 추출 기법을 확립하고자 하였다.

제2장 Internal TD-GC-MS

본 연구에서는 추가적으로 기계를 설치하지 않고 기존의 GC-MS의 주입부 부분을 활용할 수 있는 internal TD 시스템을 도입하여 대기 유기 에어로졸의 개별 성분인 PAHs, n-Alkanes, Hopanes 및 Cholestanes 추출에 가장 효율적인 TD 및 GC의 온도 조건 및 GC-MS 운영 조건을 파악하였다. 또한, internal TD 시스템의 재현성 및 효율성을 향상시키고자 programmed temperature vaporization-large volume injection 기술 (PTV-LVI)을 적용하였다. 국외에서도 PTV-LVI를 적용하여 유기에어로졸에 분석한 연구가 진행되었으며^[46,47], PTV-LVI를 적용하여 PAHs, n-Alkanes, Hopane 및 Cholestanes 성분들에 대한 검출한계, TD에 의한 회수율, 검량선의 효율성 등 QA/QC에 대한 자료들을 생산하였다. 또한 internal TD-GC-MS 방법을 서울지역에서 채취한 계절별 시료들에 적용하여 PAHs 17종, Hopanes 10종 및 Cholestanes 4종에 대하여 계절별 농도 수준 및 분포 특성을 파악하였다.

제1절 실험내용 및 분석방법

1. 시료 채취 장소 및 방법

본 연구를 위한 시료의 채취는 2010년 4월부터 2011년 6월까지 서울시 종로구 연건동에 소재하고 있는 서울대학교 구 보건대학원 옥상 (3.75°N, 127.00°E, 지상 17m)에서 2010년 11월부터 2011년 4월까지 3일에 한번씩 24시간 동안 주기적으로 수행되었다. 700L min⁻¹유량의 high volume sampler (Kimoto, model 121 series)를 사용하여 미세먼지 시료를 채취하였다. 또한, 효과적인 유기에어로졸 채취를 위하여 24시간 동안 450°C 로(furnace)내에서 강열시킨 석영섬유여지(Quartz microfibre filter; 203mm×254mm, Whatman,

1851-865)를 사용하였고, 채취 후에는 -20°C 에 냉동 보관하였다.

2. 시료 처리 및 분석

본 연구에서 사용한 internal TD-GC-MS는 별도로 TD장치를 추가로 장착하지 않고 기존의 기계를 이용하여 개발한 것이며, Agilent의 7890 GC에 5975 MS를 결합시킨 GC-MSD를 사용하여 분석하였다. Fig. 4 에는 internal TD-GC-MS의 모식도를 나타내었다.

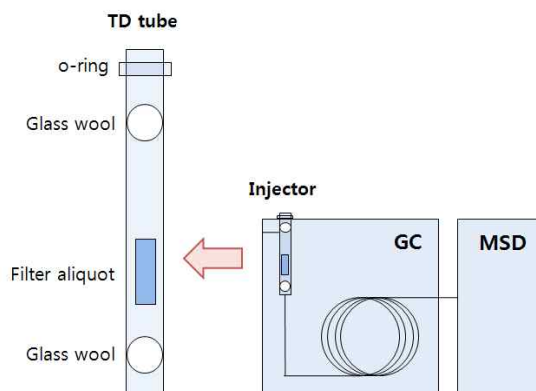


Figure 4. Internal TD system with GC-MS developed in this study

PAH(Sigma-Aldrich)와 Hopane, Sterane(Chiron) 각 성분들의 정성분석은 표준시료를 사용하여 mass spectrum과 GC 크로마토그램의 retention time을 비교, 분석하여 확정하였다. 각 성분들의 정량분석에서는 대상 성분들의 내부 표준물질에 대한 감응비율(response factor)을 이용하는 내부표준물질법(internal standardization)을 적용하였다. PAHs의 정량분석에 사용된 내부표준물질은 Phenanthrene-d10(98%, Aldrich, 364622), Fluoranthene-d10(98%, Aldrich, 456292), Chrysene-d12(Supelco, 48416), Perylene-d12(Supelco, 48081), Benzo[ghi]perylene-d12(Chiron, 1089.22-K-T)를 사용하였고, Hopane과 Sterane의 정량분석에 사용된 내부표준물질은 d4-C27-aaa

-(20R)-Cholestane(98.5%, Chrion, 0975.27-100-IO)을 사용하였다.

PM₁₀이 채취된 필터는 2cm×0.3cm 크기로 제작된 펀치를 사용하여 잘라내서 내부표준물질 mixture 10ng 주입한 후, 자체 제작한 일회용 TD tube(내경 4mm, 외경6mm, 길이80mm)에 삽입하였다. 필터는 용매로 린스 한 제작된 펀치를 사용하여 다루고, 시료가 삽입된 TD tube는 GC injector에 장착시킨 후 PTV-LVI (Agilent, G3511A)을 통해 TD 온도 프로그램을 조절하였고, GC 온도 프로그램을 가동하였다. Fig. 5는 PTV-LVI를 사용한 TD, GC 온도프로그램을 나타낸 것이다. PTV inlet은 splitless mode를 적용하였으며, inlet의 온도는 50°C에서 270°C까지 20°C/min의 속도로 빠르게 증가하여 시료로부터 유기성분들을 열탈착 시켰다. 열탈착된 성분들은 컬럼으로 이동되어 분리가 되었다.

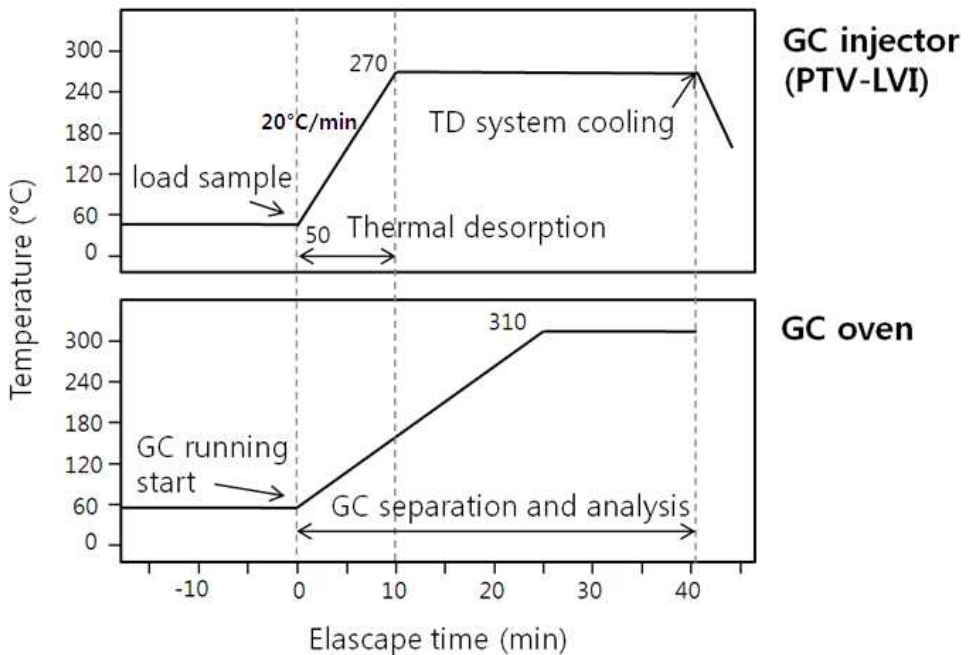


Figure 5. Temperature program internal TD system. Programmed temperature was provided by PTV-LVI installation

GC oven의 초기 온도는 60°C로 1분간 유지된 후 310°C까지 10°C min⁻¹속도로 증가하며, 최종온도인 310°C에서는 15분간 등은 조건이 유지된다. 운반기체로는 헬륨기체가 사용되었다. GC에서 분리된 각 성분들은 225°C에서, 70eV의 전자기적 충격(EI) 에너지로 가동되었고, 40~600 μ 범위의 질량 성분 에 대해서 측정되었다.

제2절 결과

1. QA/QC

PAHs는 각각의 성분들의 분자량을 주요이온으로 추출하여 17종의 성분들을 정성분석 하였고, Hopanes의 주요이온은 191m/z으로 10종의 성분들과 Steranes의 주요이온은 217m/z과 218m/z으로 4종의 성분들이 정성분석 되었다. 각 성분들의 mass fragmentation 패턴과 라이브러리의 mass fragmentation 패턴을 모두 비교, 분석하였고, 표준시료가 있는 성분들 경우에는 표준시료의 체류시간과 시료에서 정성분석된 성분의 체류시간을 비교하여 성분들을 동정하였다. 각 성분들의 정량화를 위하여 표준시료를 5단계의 농도로 희석하여 농도범위 0.5~20ng의 검량선을 작성하였고, Table 2 에 내부표준법을 이용한 검량선 결과 및 검출한계 (LOD, Limit of Detection)를 정리하였다. 검량선 결과는 총 26종의 분석대상물질들에서 0.997이상의 직선성을 보였으며, 농도 변화에 따라 TD-GC-MS 분석결과가 잘 이루어지는 것으로 판단하였다. 또한, 분석에 사용한 대기 시료 내 미량 성분 분석에도 탁월성을 보여주기 위하여 LOD test를 수행하였으며, blank filter를 사용하여 6번 분석한 결과 blank filter에서는 분석대상물질이 검출되지 않았다. 검출한계농도를 0.5ng이라고 가정하여, 같은 방법으로 0.5ng 농도에 대하여 6번 분석한 결과를 Table 2 에 정리하였다. 또한, SE 방법과 비교하였을 때, TD 방법의 LOD가 낮거나 비슷하게 검출되었음을 알 수 있다.

Table 2. Calibration parameters and limit of detection (LOD) of PAHs, Hopanes and Steranes

Name	M.W.	Slope	Intercept	r ²	LOD ^a (ng)	LOD ^b (ng)
PAH ^c						
Phen	178	0.248	-0.003	0.999	0.07	0.07
Anthr	178	0.245	0.062	0.998	0.16	0.14
Flt	202	0.279	0.031	0.999	0.04	0.04
Pyr	202	0.287	0.089	0.998	0.09	0.02
BaA	228	0.209	-0.068	0.999	0.19	0.04
Chry	228	0.243	0.056	0.998	0.25	0.07
Ret	234	0.058	-0.006	0.998	0.10	N.A.
BbF	252	0.349	-0.158	0.997	0.22	0.09
BkF	252	0.391	-0.028	0.999	0.06	N.A.
BeP	252	0.305	-0.015	0.999	0.06	0.09
BaP	252	0.342	-0.058	0.999	0.07	0.06
Peryl	252	0.262	0.042	0.998	0.09	0.11
IcdP	276	0.195	-0.042	0.999	0.06	0.02
BghiP	276	0.250	-0.013	0.999	0.16	0.06
DahA	278	0.228	-0.055	0.999	0.16	0.07
Cor	300	0.184	0.005	0.999	0.10	0.39
TripB	306	0.154	0.019	0.999	0.05	*

Table 2. (continued)

Name	M.W.	Slope	Intercept	r ²	LOD ^a (ng)
Hopane ^d					
Tm	370	0.215	0.021	0.999	0.14
29βa	398	0.138	0.007	0.999	0.34
30αβ	412	0.258	0.032	0.999	0.26
31αβ22R	426	0.170	0.017	0.999	0.29
31αa22S	426	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
31αa22R	426	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
32αβ22S	440	0.100	0.018	0.999	0.44
32αβ22R	440	0.069	-0.003	0.998	0.55
33αβ22S	454	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
33αβ22R	454	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
Sterane ^d					
ααα20S+βαα20R	372	0.323	0.015	0.999	0.10
αββ20R	372	0.114	0.026	0.999	0.22
ααα20R	372	0.186	0.014	0.999	0.10

^a : LOD = LOB + 3·SD_(low concentration sample)

LOB = mean_(blank) + 3·SD_(blank)

^b : Solvent extraction 방법을 이용한 LOD

^c : 내부표준법을 이용한 calibration parameters 산출,

Internal standard: Phenanthrene-d10, Fluoranthene-d10, Chrysene-d12,
Perylene-d12, Benzo[ghi]perylene-d12

^d : Internal standard: d4-C27-ααα-(20R)-Cholestane

* : LOD>0.1ng

N.A. : Not analyzed

또한, 각 성분들에 대한 분석결과의 재현성을 평가하기 위하여 5단계의 농도 범위에 대하여 검량선을 작성하였고, 6번 반복하여 검량선의 직선성에 대하여 재현성을 평가하였다. Table 3 과 같이 각 성분들에 대하여 검량선에 대한 재현성은 양호하다고 판단하였고, 이러한 결과를 통하여 대기시료 분석시 안정된 결과를 도출할 수 있을 것으로 판단하였다.

Table 3. Reproducibility of calibration parameters for PAHs, Hopanes and Sterenes

Name	Average	Stdev.
PAH		
Phenanthrene	0.999	0.000
Anthracene	0.999	0.001
Fluoranthene	0.999	0.000
Pyrene	0.998	0.001
Benz(a)anthracene	0.999	0.000
Chrysene	0.999	0.001
Retene	0.998	0.001
Benzo(b)fluoranthene	0.998	0.001
Benzo(k)fluoranthene	0.999	0.001
Benzo(e)pyrene	0.998	0.001
Benzo(a)pyrene	0.999	0.000
Perylene	0.999	0.001
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	0.999	0.001
Benzo(g,h,i)perylene	0.999	0.001
Dibenz(a,h)anthracene	0.999	0.001
Coronene	0.998	0.001
1,3,5-Triphenylbenzene	0.999	0.000

Table 3. (continued)

Name	Average	Stdev.
Hopane		
17 α (H)-22,29,30-Trisnorhopane	0.998	0.002
17 β (H)-21 α (H)-30-Norhopane	0.999	0.000
17 α (H)-21 β (H)-Hopane	0.999	0.001
17 α (H)-21 β (H)-22R-Homohopane	0.998	0.001
17 α (H)-21 α (H)-22S-Homohopane	N.A.	N.A.
17 α (H)-21 α (H)-22R-Homohopane	N.A.	N.A.
17 α (H)-21 β (H)-22S-Bishomohopane	0.999	0.000
17 α (H)-21 β (H)-22R-Bishomohopane	0.999	0.001
17 α (H)-21 β (H)-22S-Trishomohopane	N.A.	N.A.
17 α (H)-21 β (H)-22R-Trishomohopane	N.A.	N.A.
Sterane		
$\alpha\alpha\alpha$ -20S + $\beta\alpha\alpha$ -20R-C27-cholestane	0.998	0.001
$\alpha\beta\beta$ -20R-C27-cholestane	0.999	0.001
$\alpha\alpha\alpha$ -20R-C27-cholestane	0.999	0.000

또한, 각 성분들에 대하여 회수율을 평가한 결과를 Table 4 에 나타내었다. 추가적으로 PAHs 성분들에 대해서는 TD와 SE 방법을 비교하여 나타내었다. TD 방법은 검량선 범위의 중간농도 값인 10ng을 분석하여 검량선에 대입한 후 얻은 결과값에 대하여 벗어나는 농도범위에 대한 회수율을 평가하였고, SE 방법은 분석대상물질을 filter에 주입한 후 시료를 추출하는 방법과 동일하게 적용하여 회수율을 확인하였다. 두 방법 모두 6번씩 반복하여 얻은 결과이며, TD 방법의 회수율은 최소 90%의 회수율을 보였으며, 대부분 98% 이상의 회수율을 나타내 양호한 편으로 판단하였다. SE 방법을 이용한 회수율의 결과와 비교하였을 때, coronene 성분같은 경우 TD 방법의 회수율이 양호함을 알 수 있다.

Table 4. Recovery test for PAHs, Hopanes and Steranes

Name	TD		SE	
	Average (%)	Stdev. (%)	Average (%)	Stdev. (%)
PAH				
Phen	103	2	83	2
Anthr	101	3	79	1
Flt	100	3	80	1
Pyr	100	4	81	1
BaA	105	6	82	1
Chry	93	4	85	1
Ret	90	8	N.A.	N.A.
BbF	103	6	102	9
BkF	97	3	N.A.	N.A.
BeP	100	2	101	9
BaP	102	2	87	5
Peryl	105	2	81	1
IcdP	106	5	85	3
BghiP	98	1	80	1
DahA	100	4	91	6
Cor	104	5	50	8
TripB	100	2	94	6

Table 4. (continued)

Name	TD	
	Average (%)	Stdev. (%)
Hopane		
17 α (H)-22,29,30-Trisnorhopane	104	3
17 β (H)-21 α (H)-30-Norhopane	100	2
17 α (H)-21 β (H)-Hopane	100	3
17 α (H)-21 β (H)-22R-Homohopane	100	3
17 α (H)-21 α (H)-22S-Homohopane	N.A.	N.A.
17 α (H)-21 α (H)-22R-Homohopane	N.A.	N.A.
17 α (H)-21 β (H)-22S-Bishomohopane	100	2
17 α (H)-21 β (H)-22R-Bishomohopane	99	4
17 α (H)-21 β (H)-22S-Trishomohopane	N.A.	N.A.
17 α (H)-21 β (H)-22R-Trishomohopane	N.A.	N.A.
Sterane		
$\alpha\alpha\alpha$ -20S + $\beta\alpha\alpha$ -20R-C27-cholestane	103	4
$\alpha\beta\beta$ -20R-C27-cholestane	103	4
$\alpha\alpha\alpha$ -20R-C27-cholestane	100	2

2. Internal TD-GC-MS로 검출된 PM₁₀ 유기성분들

Fig. 6 과 같이 PM₁₀이 채취된 필터에서 1/120 만큼 해당하는 면적(3.6cm²)을 internal TD-GC-MS에 주입하여 17종의 PAHs, 10종의 Hopanes과 4종의 Steranes 성분들에 대하여 실제 대기시료에서 정량분석이 가능하였고, n-Alkanes 성분들에 대해서는 재현성의 문제로 정성분석까지의 결과만을 생산하였다. Fig. 7~10 에는 2010년 11월 24일 측정된 PM₁₀에서 internal TD-GC-MS로 추출 및 분리한 유기성분들의 가스 크로마토그램을 나타내었다. x축은 컬럼에 대한 체류시간을 의미하고, y축은 상대적인 감응비율을 나타낸다.



Figure 6. PM₁₀ sample amounts applied to internal TD-GC-MS system

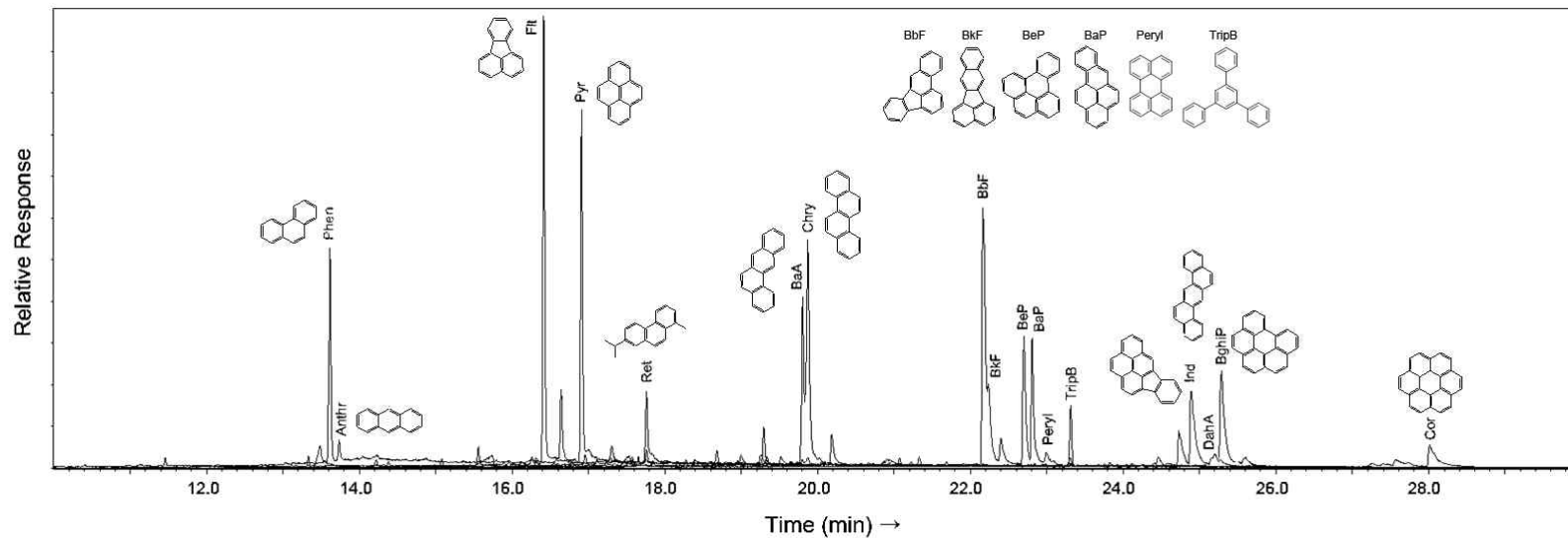


Figure 7. Gas chromatogram of 17 PAHs compounds identified in PM₁₀ sample

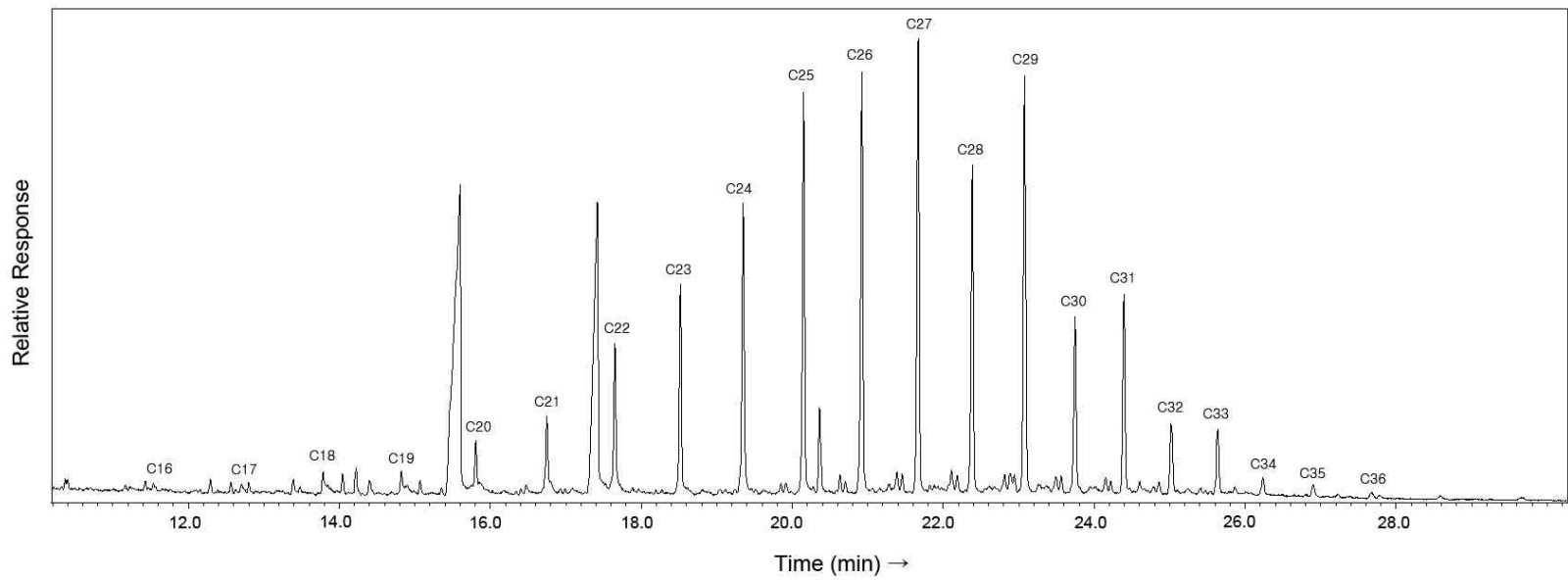
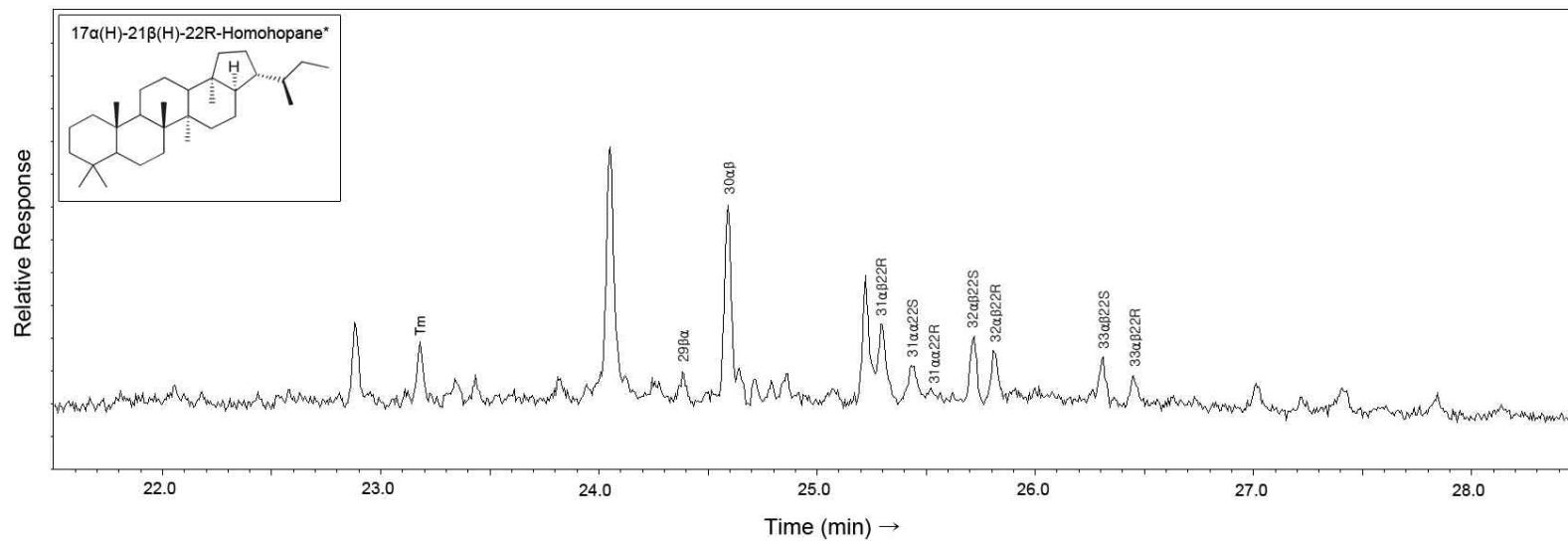


Figure 8. Gas chromatogram of 21 n-Alkanes compounds identified in PM₁₀ sample



* : Either β (H) with hydrogen above the plane or α (H) with the hydrogen below the plane.

The homohopanes elute as pairs of 22S- and 22R-isomers, where the 22S-isomer normally elutes first.

Figure 9. Gas chromatogram of 6 Hopanes compounds identified in PM₁₀ sample

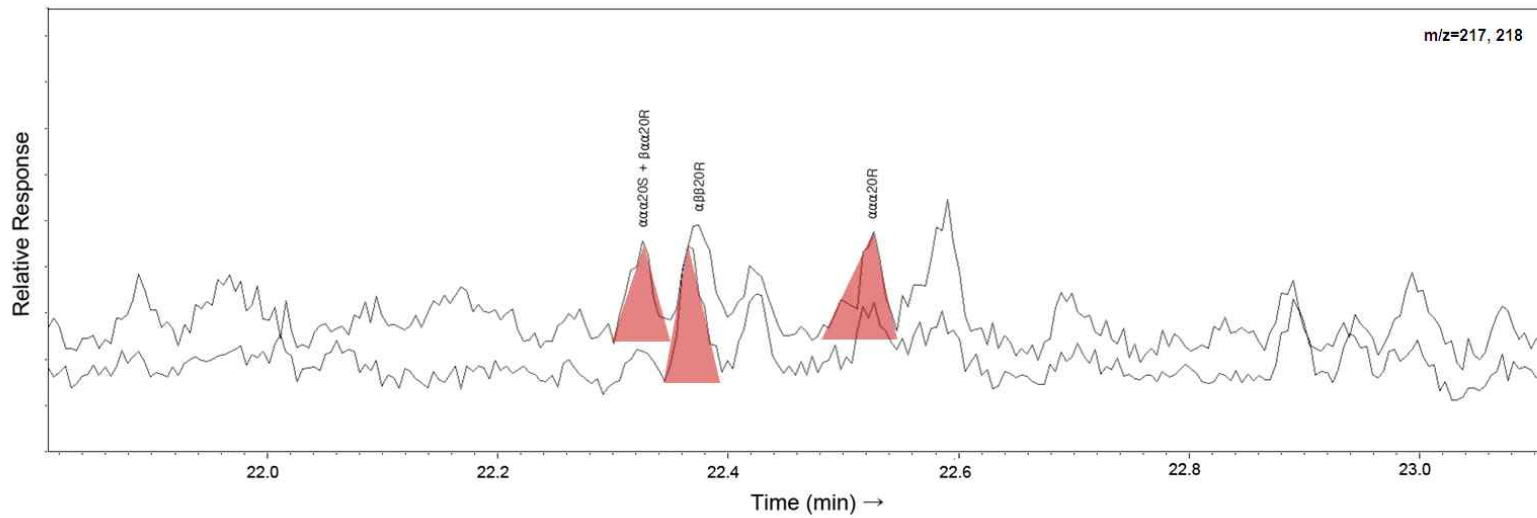


Figure 10. Gas chromatogram of 4 Steranes compounds identified in PM₁₀ sample

3. 계절별 유기성분 농도 분포

서울에서 관측한 총 17개의 PM_{2.5} 시료를 분석하여 얻은 PAHs, Hopanes, Steranes의 각 성분들의 계절별 농도수준은 Table 5 에 나타내었다. PAHs의 농도의 계절별 분포를 살펴보면 겨울에 가장 높은 농도를 보였으며, 봄에 가장 낮은 농도를 보였다. 이는 국외 도시지역의 결과^[48]보다 낮은 농도수준을 보였으나 비슷한 농도 패턴을 보였다. 또한, Hopanes과 Steranes은 가을에 가장 높은 농도를 보였고, 국내 도시 인천지역의 결과^[49]와 비슷한 농도수준과 패턴을 보였다. 국외 도시지역의 결과와 비교하였을 때, 중국^[48]의 경우 서울보다 약 4배 정도 높은 농도수준을 보였으며, 겨울에 가장 높은 농도를 보였다.

Table 5. Average concentrations of PAHs, Hopanes and Sterenes in PM₁₀ samples

PAH	(ng/m ³)					
	Fall		Winter		Spring	
	Mean	(range)	Mean	(range)	Mean	(range)
Phen	0.81	(0.37-1.09)	1.29	(0.38-1.74)	1.00	(0.21-2.11)
Anthr	0.19	(0.16-0.26)	0.41	(0.01-0.61)	0.34	(0.01-0.75)
Flt	1.47	(0.98-1.72)	3.23	(0.85-4.68)	1.68	(0.44-3.07)
Pyr	1.12	(0.67-1.52)	2.32	(0.63-3.23)	1.16	(0.29-1.95)
BaA	0.66	(0.31-1.34)	1.24	(0.40-1.99)	0.34	(0.15-0.58)
Chry	1.52	(0.71-2.74)	2.85	(1.58-4.07)	1.10	(0.38-2.02)
Ret	1.40	(0.34-4.22)	2.56	(1.82-3.55)	1.34	(0.38-2.03)
BbF	5.56	(1.18-11.34)	14.05	(3.98-34.00)	2.09	(0.38-2.04)
BkF	2.01	(0.39-5.13)	5.98	(1.37-12.44)	0.97	(0.38-2.05)
BeP	3.02	(0.60-6.85)	7.42	(2.07-17.95)	1.16	(0.38-2.06)
BaP	1.37	(0.50-2.50)	3.66	(0.80-8.11)	0.70	(0.38-2.07)
Peryl	0.42	(0.07-1.02)	0.65	(0.23-1.13)	0.14	(0.38-2.08)
IcdP	2.65	(0.55-3.76)	4.19	(1.51-10.14)	0.92	(0.38-2.09)
BghiP	2.02	(0.44-2.92)	3.01	(1.43-5.86)	0.76	(0.38-2.10)
DahA	0.52	(0.14-0.92)	0.67	(0.36-1.13)	0.12	(0.38-2.11)
Cor	0.57	(0.21-1.13)	1.45	(0.96-2.08)	0.29	(0.38-2.12)
TripB	7.35	(0.08-12.78)	6.54	(0.71-18.15)	0.47	(0.38-2.13)
total	32.65		61.53		14.57	

Table 5. (continued)

	(ng/m ³)					
	Fall		Winter		Spring	
	Mean	(range)	Mean	(range)	Mean	(range)
Hopane						
Tm	0.13	(0.06-0.20)	0.17	(0.11-0.27)	0.09	(0.06-0.14)
29βa	0.13	(0.08-0.17)	0.19	(0.13-0.25)	0.10	(0.06-0.12)
30αβ	0.50	(0.17-0.67)	0.47	(0.36-0.73)	0.21	(0.17-0.27)
31αβ22R	0.30	(0.10-0.48)	0.28	(0.19-0.38)	0.11	(0.08-0.27)
31αa22S	0.19	(0.07-0.29)	0.15	(0.11-0.23)	0.07	(0.04-0.10)
31αa22R	0.06	(0.03-0.08)	0.06	(0.05-0.06)	0.05	(0.04-0.11)
32αβ22S	0.37	(0.15-0.58)	0.37	(0.23-0.53)	0.15	(0.04-0.12)
32αβ22R	0.51	(0.21-0.77)	0.47	(0.31-0.67)	0.23	(0.04-0.13)
33αβ22S	0.43	(0.22-0.67)	0.37	(0.28-0.46)	0.23	(0.04-0.14)
33αβ22R	0.30	(0.19-0.45)	0.30	(0.23-0.39)	0.19	(0.04-0.15)
total	2.91		2.81		1.44	
Sterane						
ααα20S+βαα20R	0.03	(0.02-0.06)	0.01	(0.01-0.02)	0.01	(n.d -0.01)
αββ20R	0.09	(0.06-0.15)	0.08	(0.03-0.17)	0.03	(0.01-0.05)
ααα20R	0.09	(0.06-0.18)	0.07	(0.04-0.11)	0.03	(0.01-0.06)
total	0.22		0.17		0.07	

^a 17α(H)-21β(H)-22R-Homohopane의 검량선을 이용한 정량분석

^b 17α(H)-21β(H)-22R-Bishomohopane의 검량선을 이용한 정량분석

4. 개별 유기성분 배출원

Fig. 11 에서는 Hopanes 성분의 배출원을 파악하기 위한 Hopane과 Norhopane성분의 비를 나타내었다. Fig. 11 과 같이 Hopanes 성분의 주요 발생원인은 계절과 상관없이 도로변, 터널과 같은 장소에서 주로 검출되는 것으로 예상된다.

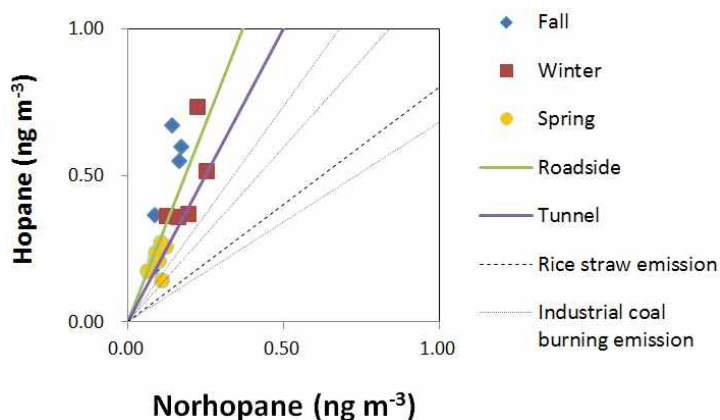


Figure 11. Scatter plot of hopane and norhopane normalized for Seoul samples^[34,50]

Fig. 12 는 BeP와 BaP 성분과 IcdP와 BghiP의 주요 발생원을 알아보기 위하여 나타내었으며, 주로 곡물연소나 산업용 석탄의 연소에 의한 발생원으로 예상된다. 또한, Fig. 13 에서는 IcdP와 BghiP, Flt과 Pyr 성분들의 주요 발생원을 나타내었으며, 주로 목재와 화석연료 연소에 의한 발생원으로 예상된다.

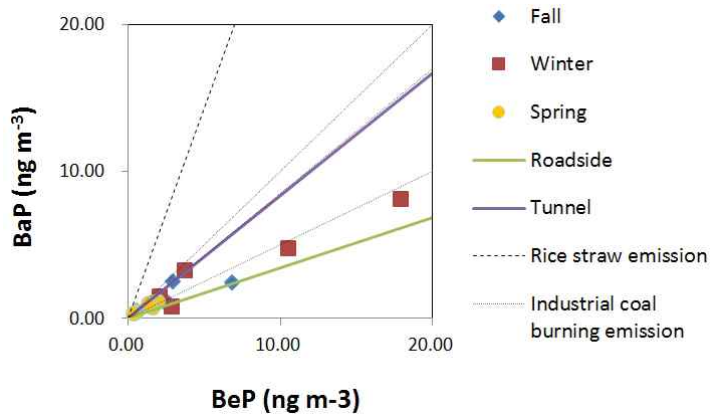


Figure 12. Scatter plot of BeP and BaP normalized for Seoul samples^[34]

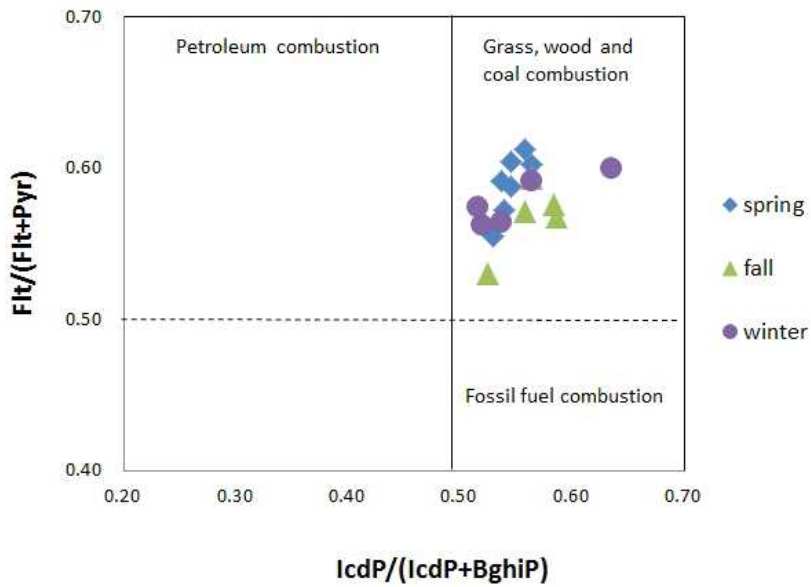


Figure 13. Ratio-ratio plots of IcdP to (IcdP + BghiP) and Flt to (Flt + Pyr) normalized for Seoul samples^[51,52]

Fig. 14 는 Retene과 Chrysene의 비를 나타낸 것으로 1이하를 나타낼 경우 Retene 성분은 biomass burning의 배출원임을 추측할 수 있다.

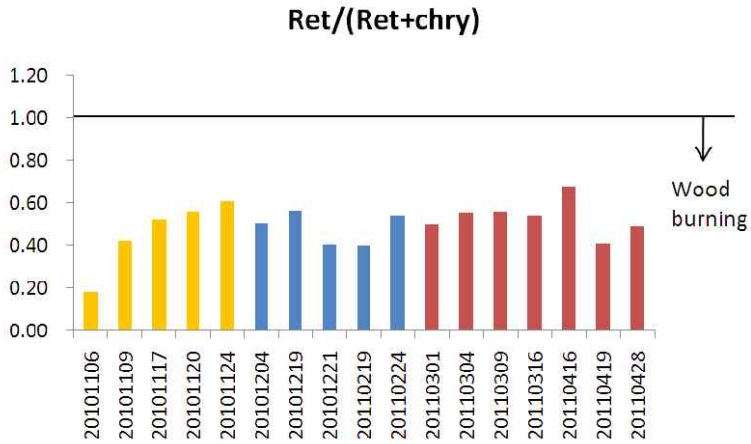


Figure 14. The ratio of Retene to (Retene + Chrysene) normalized for Seoul sample^[53]

제3장 TD-GC×GC-TOFMS

최근, GC×GC-TOFMS가 개발됨에 따라 미세먼지 내 복잡하고 다양한 유기성분들을 보다 정확하게 분리, 분석할 수 있다. 또한, 먼지로부터 유기성분들의 추출을 간편화하기 위하여 열탈착 (Thermal Desorption, TD)을 이용한 추출법을 조합하여, 본 연구에서는 TD-GC×GC-TOFMS 기술을 활용하여 화석연료 기원의 배출원 영향을 파악하기 위한 유기성분들 분석을 수행하였다. 백령도와 서울 미세먼지들은 계절별로 대표성 있는 시료들을 선정하여 분석하였다. 대기 입자를 구성하는 여러 유기성분들 중 열탈착 추출법에 적합한 화합물은 열적 안정성이 높은 PAHs, n-Alkanes, Hopanes 및 Steranes들을 분석 대상으로 하여, 16종의 PAHs, 20종의 n-Alkanes, 6종의 Hoapnes성분들과 4종의 Steranes 성분들에 대하여 정성, 정량결과들을 바탕으로 화석연료 기원의 유기성분들에 대한 영향을 파악하였다.

제1절 실험내용 및 분석방법

1. 시료 채취 장소 및 방법

본 연구에서는 배경농도지역 및 도심지역의 PM_{2.5}내 유기성분들의 특성을 파악하고자 하였다. 따라서, 우리나라 대표 배경농도지역인 백령도 대기오염측정소에서 2011년 여름 (7월 5일~8일)과 2011년 겨울 (2월 7일~10일), 2012년 겨울 (2월 15일~24일)에 PM_{2.5}를 측정하였다. 또한, 우리나라의 PM_{2.5}내 화석연료 기원의 유기성분들의 특성을 파악하고, 배경농도지역의 유기성분들과 비교하기 위하여 우리나라 대표 도심지역인 서울 불광동에 위치한 수도권대기오염측정소에서 2011년 여름 (7월 5일~8일)과 겨울 (2월 6일~9일)에 PM_{2.5}를 측정하였다.

본 연구에서는 중량농도 측정을 위하여 WINS(Well Impactor Ninety-Six) 입경분리기를 사용한 PMS-103(APM, Eng.)을 사용하였으며, 유입구에서 일정 유속 (16.7 l/min)을 유지하며 빨려 들어온 대기 중의 미세먼지는 PM₁₀ 분립장치를 지나

면서 공기역학적 직경(aerodynamic size)이 $10\mu\text{m}$ 이하인 입자만 통과하게 되고, WINS를 지나면서 $2.5\mu\text{m}$ 이하의 입자만 여지에 채취되었다.

2. 시료 처리 및 분석

가. 시료 처리

본 연구에서는 $\text{PM}_{2.5}$ 가 채취된 석영필터의 1cm^2 에 해당되는 면적 ($1.6\pm 1.1\mu\text{g}$)을 잘라낸 후 내부표준법으로 정량화하기 위하여 내부표준물질 혼합물 10ng 을 주입하였다. PAHs는 Phenanthrene-d10(98%, Aldrich, 364622), Fluoranthene-d10(98%, Aldrich, 456292), Chrysene-d12(Supelco, 48416), Perylene-d12(Supelco, 48081), Benzo[ghi]perylene-d12(Chiron, 1089.22-K-T)을, Hopanes과 Steranes의 경우에는 d4-C27-aaa-(20R)-Cholestane(98.5%, Chiron, 0975.27-100-IO)을 주입하였다. 그리고 Fig. 15 와 같이 TD 시스템 (Gerstel Inc.)을 위해 제작된 외경 6.0 mm의 유리 튜브 (Gerstel Inc.)에 삽입한 후 TD 장치에 부착하여 바로 분석하였다.

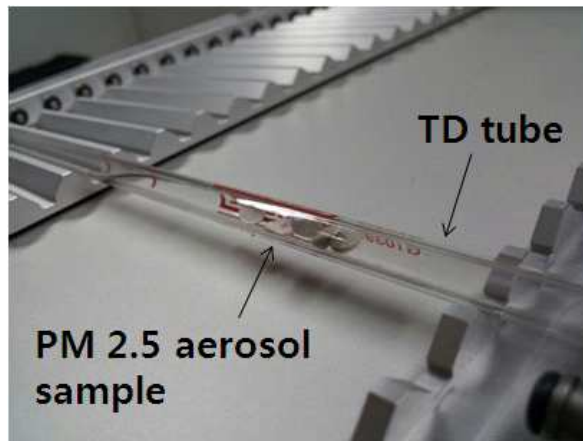


Figure 15. $\text{PM}_{2.5}$ samples loaded in TD tube

나. TD-GC×GC-TOFMS 분석 조건

본 연구에서는 대기입자로부터 유기성분들의 열탈착을 위하여 Fig. 16 과 같이 Gerstel사의 TD 시스템을 적용하였다. Gerstel사의 TD 시스템의 작동은 크게 세 부분으로 구분되어 진행된다. 우선, desorption oven에서 온도프로그램에 의해 시료로부터 유기성분들이 열탈착이 이루어지면, 이 성분들은 transfer capillary를 통해 GC×GC-TOFMS의 시료 주입구 부분으로 이동되어진다. GC×GC-TOFMS 시료 주입구에는 Gerstel사의 CIS4 (Cooled Injection System)가 장착되어있고, CIS4는 TD의 온도프로그램이 완료될 때까지는 -60°C 를 유지하면서 transfer capillary로부터 이동해 온 유기성분들을 응축시킨다. TD의 온도프로그램이 끝나는 동시에 CIS4의 온도프로그램이 작동하여 최대한 빠른 시간내에 GC에 주입하도록 한다. Fig. 17 은 본 연구에서 사용한 TD와 CIS4, GC의 온도프로그램을 보여주고 있으며, TD에서 CIS까지의 운반가스의 효율적인 흐름을 위하여 TD와 CIS에서 모두 Solvent venting mode를 적용하였다. 또한, 유기성분들의 컬럼 머무름시간이 지연되지 않고, 샤프한 GC 피크를 얻기 위하여 CIS4의 온도프로그램시간은 최소한의 시간에 진행되어야 한다. 따라서, 본 연구에서는 CIS 온도기울기 중 가장 가파른 $720^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 을 적용하였고, TD 온도 프로그램이 종료되면 $\text{PM}_{2.5}$ 로부터 탈착된 화학성분들은 CIS4에서 -60°C 상태로 응축되었다가 CIS 온도프로그램이 가동하기 시작하면서 첫 번째 GC 컬럼으로 주입되어진다(Fig. 17).

GERSTEL Thermal Desorption Systems

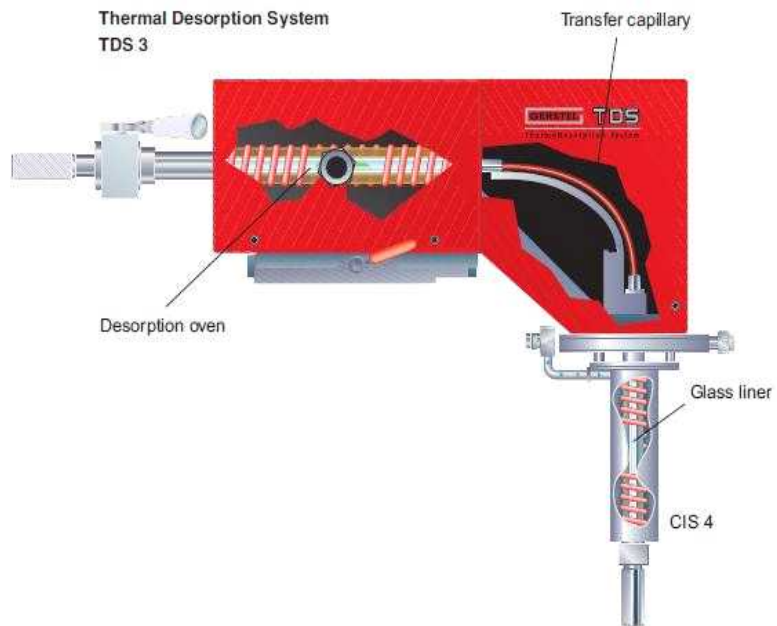


Figure 16. Thermal Desorption system (Gerstel Inc.)

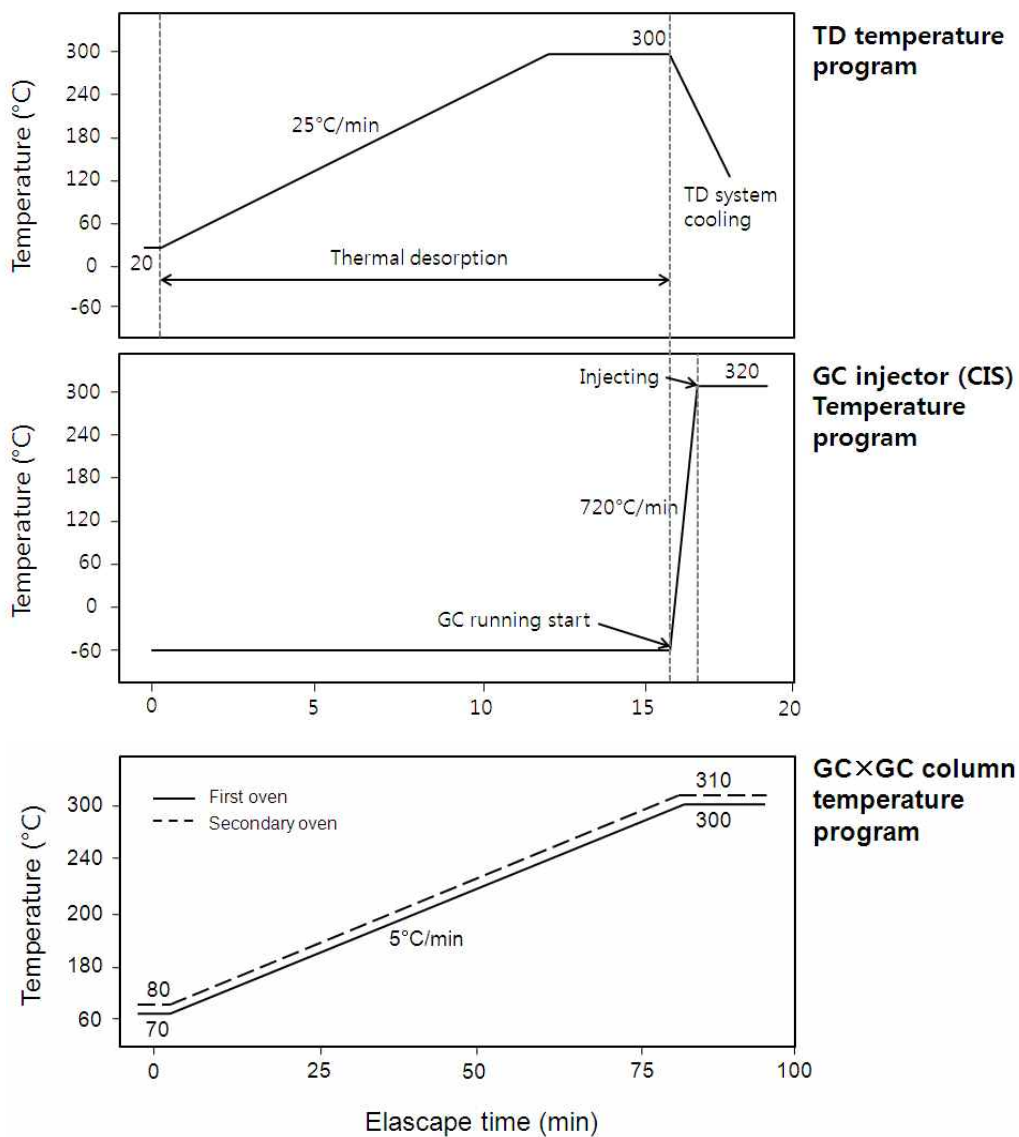


Figure 17. Temperature programs of TD, CIS and GCxGC

본 연구에서는 LECO사의 GC×GC-TOFMS 제품을 사용하였고, GC×GC는 두번째 오븐이 별도로 부착된 Agilent 6890이고, TOFMS는 Pegasus IV이다. GC×GC-TOFMS 주입구에 부착된 CIS4 온도 프로그램이 가동하기 시작하면 동시에 GC×GC도 가동하기 시작한다. 본 연구에서 사용한 GC×GC-TOFMS 분석조건은 Table 6 과 같다. GC×GC-TOFMS에서 분리된 화학성분들의 정보를 수집, 분석하기 위해서는 LECO사의 ChromaTOF software (version 4.4)를 사용하였다.

Table 6. Parameters of the GC×GC-TOFMS system

GC×GC column		Length (m)	Int. diameter (um)	Phase	Max. temp.
	1st column	30	250	DB-5ms	325
	2nd column	1	100	Rtx-17	320
Modulator	Modulator temperature offset			20°C, relative to GC oven temperature	
	Modulation period (sec)			5.00	
	Hot pulse time (sec)			1.25	
	Cooling time (sec)			1.25	
Others	Transfer line temperature (°C)			280	
	Flow mode			Constant	
	Inlet mode			Solvent vent	
TOFMS	Acquisition rate (spectra/sec)			200	
	Mass range (u)			40-550	
	Electron energy (V)			-70	
	Ion source temperature (°C)			230	

제2절 결과

1. QA/QC

본 연구에서 대기 미세먼지에서 검출된 PAHs는 각각의 성분들의 분자량을 주요이온으로 추출하여 16종의 성분들을 정성분석 하였고, n-Alkanes 성분들의 주요이온은 57m/z으로 21종의 성분들에 대하여 정성분석하였다. Hopanes의 주요이온은 191m/z으로 6종의 성분들과 Steranes의 주요이온은 217m/z과 218m/z으로 4종의 성분들이 정성분석 되었다. 각 성분들의 mass fragmentation 패턴과 라이브러리의 mass fragmentation 패턴을 모두 비교, 분석하였고, 표준시료가 있는 성분들 경우에는 표준시료의 체류시간과 시료에서 정성분석된 성분의 체류시간을 비교하여 성분들을 동정하였다. 각 성분들의 정량화를 위하여 표준시료를 5단계의 농도로 희석하여 농도범위 0.5~20ng의 검량선을 작성하였고, Table 7 에 내부표준법을 이용한 검량선 결과를 나타내었다. 검량선 결과는 n-Alkanes 성분들을 제외한 26종의 분석대상물질들에서 0.9이상의 직선성을 보였으며, 이를 바탕으로 대기시료에서 정량 분석을 하였다. n-Alkanes 성분들에 대해서는 재현성의 문제로 정량분석 결과에는 포함하지 않았다.

Table 7. Calibration parameters and limit of detection (LOD) of PAHs, Hopanes and Steranes

Name	M.W.	m/z	Slope	Intercept	r ²	LOD ^a (ng)
PAH ^b						
Phenanthrene	178	178	0.306	0.459	0.999	0.18
Anthracene	178	178	0.194	0.253	0.998	0.09
Fluoranthene	202	202	0.329	0.274	0.997	0.30
Pyrene	202	202	0.492	0.384	0.994	0.29
Benz(a)anthracene	228	228	0.168	0.193	0.999	0.12
Chrysene	228	228	0.183	0.190	0.999	0.02
Retene	234	219	0.035	0.010	0.999	*
Benzo(b+k)fluoranthene	252	252	1.020	0.617	0.999	0.25
Benzo(e)pyrene	252	252	0.467	0.684	0.987	0.54
Benzo(a)pyrene	252	252	0.283	0.230	0.976	0.25
Perylene	252	252	0.240	0.092	0.999	*
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	276	276	0.309	0.357	0.978	*
Benzo(g,h,i)perylene	276	276	0.280	0.256	0.987	*
Dibenz(a,h)anthracene	278	278	0.286	0.183	0.958	*
1,3,5-Triphenylbenzene	306	306	0.255	-0.041	0.989	*

Table 7. (continued)

Name	MW	m/z	Slope	Intercept	r ²	LOD ^a (ng)
Hopane ^c						
Tm	370	191	0.435	-0.009	0.999	0.21
29βa	398	191	0.201	0.066	0.999	0.23
30αβ	412	191	0.372	0.013	0.998	0.43
31αβ22R	426	191	0.118	0.247	0.970	N.A.
31αa22S	426	191	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
31αa22R	426	191	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
32αβ22S	440	191	0.118	0.138	0.971	N.A.
32αβ22R	440	191	0.054	0.341	0.998	N.A.
33αβ22S	454	191	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
33αβ22R	454	191	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
Sterane ^c						
ααα20S+βαα20R	372	217	0.553	-0.070	0.999	N.A.
αββ20R	372	218	0.090	-0.019	0.999	N.A.
ααα20R	372	217	0.232	-0.002	0.999	N.A.

^a : LOD = LOB + 3·SD_(low concentration sample)

LOB = mean_(blank) + 3·SD_(blank)

^b : Internal standard; Phenanthrene-d10, Fluoranthene-d10, Chrysene-d12, Perylene-d12, Benzo(g,h,i)perylene-d12

^c : Internal standard; d4-C27-ααα-(20R)-Cholestane

* : LOD>0.5ng

N.A. : Not analyzed

2. PM_{2.5} 시료 주입량 결정

본 연구에서 측정된 PM_{2.5} 농도의 범위는 98.2~2711.1 μg 이고, 본 분석에서 사용한 PM_{2.5} 질량농도의 범위는 5.7~96.9 μg 이었다. 서울지역에서 채취된 PM_{2.5} 필터의 1/28의 면적(4%)을 사용하여 분석하였고, 백령도지역에서 채취된 필터는 배경농도지역임을 고려하여 1/17의 면적(6%)을 사용하여 분석하였다. 기존에는 하루단위로 채취한 PM_{2.5} 시료에 대하여 분석이 가능하였는데, 앞으로는 시간단위로 채취한 시료까지도 분석이 가능할 것으로 예상된다. 이처럼 time resolution을 향상시킬 수 있을 것으로 판단되며, 2014년 도심지역 PM_{2.5} 기준예상치인 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 에 대해서도 분석이 가능할 것으로 예상된다.

3. TD-GC×GC-TOFMS로 검출된 PM_{2.5}내 유기성분들

Fig. 18 에서는 2011년 2월 6일 서울 PM_{2.5} 시료 내에서 성분들을 TD-GC×GC-TOFMS로 분석하여 1,000여종의 개별유기성분들을 분리해낸 결과를 보여주고 있으며, x축은 첫 번째 컬럼(증기압에 따른 분리)에 대한 체류시간을 의미하고, y축은 두 번째 컬럼(극성에 따른 분리)에 대한 체류시간을 나타낸다. 또한, Fig. 19 에서는 서울 PM_{2.5} 시료 내에서 16종의 PAHs 성분들을, Fig. 20 에서는 20종의 n-Alkanes 성분들을 TD-GC×GC-TOFMS로 분석한 결과를 보여주고 있으며, 각 성분들에 대하여 GC 크로마토그램이 잘 분리되었음을 알 수 있다.

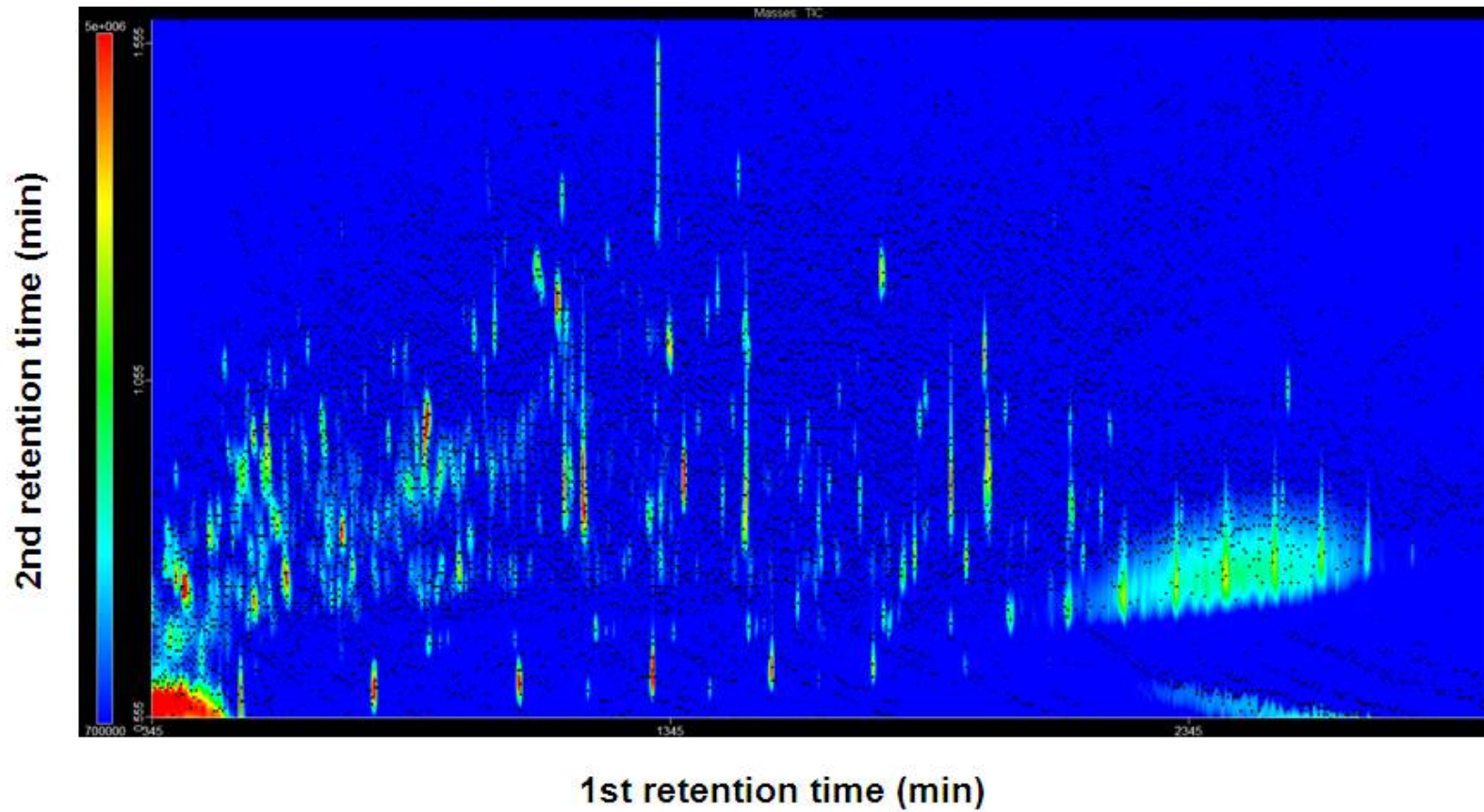


Figure 18. Two dimensional GCxGC chromatograms in PM_{2.5} sample

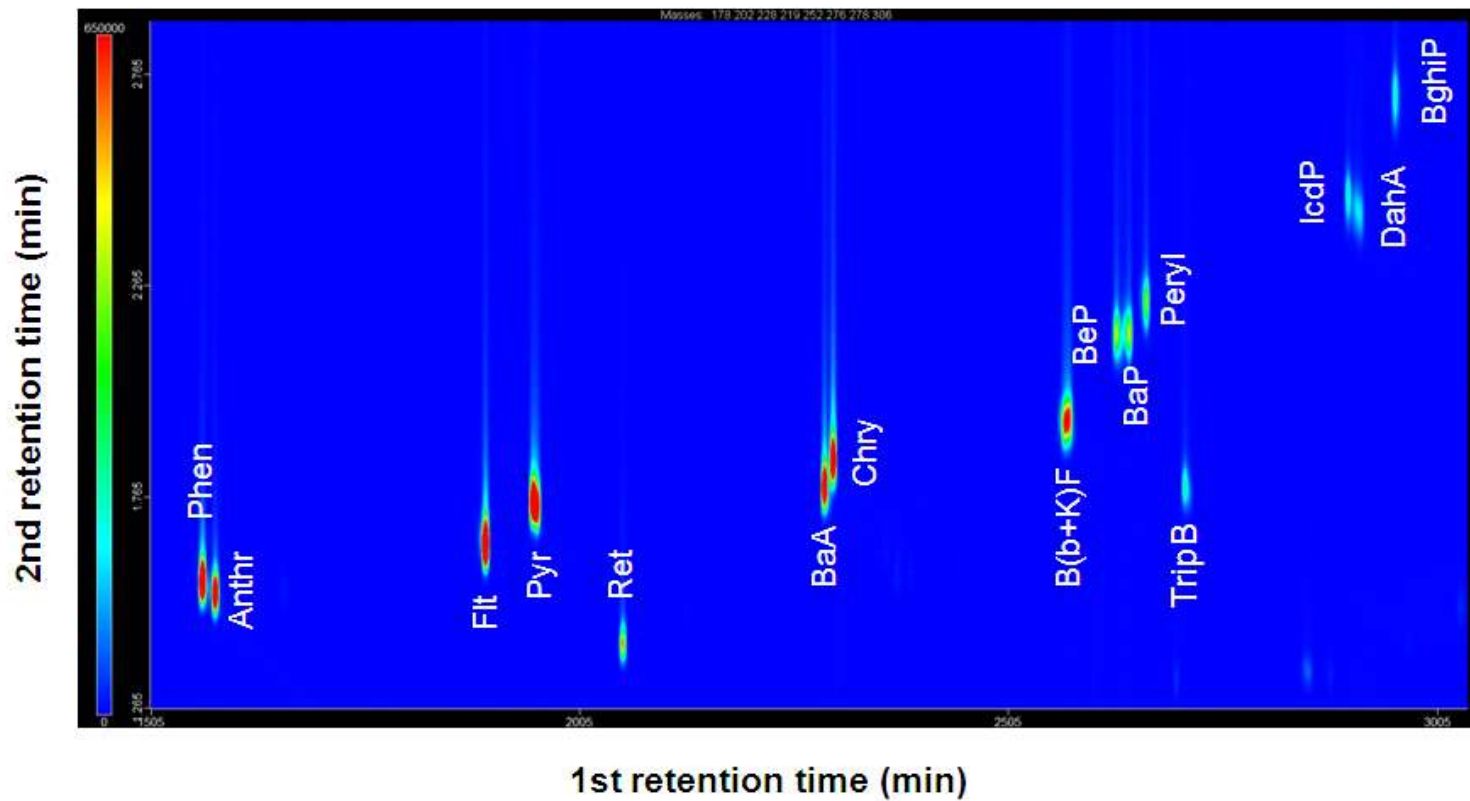


Figure 19. Two dimensional GCxGC chromatograms of 16 PAH compounds indentified in PM_{2.5} sample

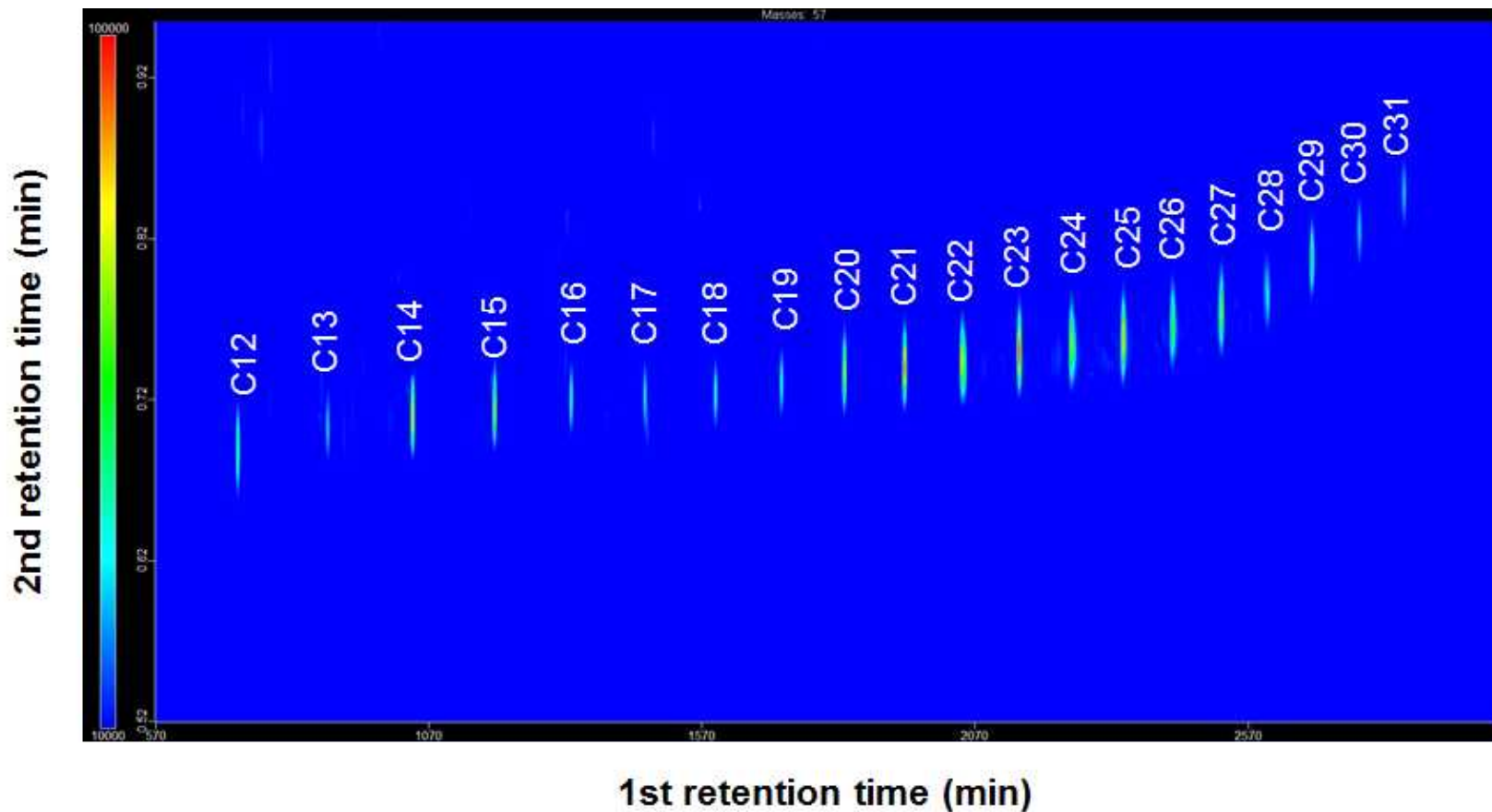


Figure 20. Two dimensional GCxGC chromatograms of 20 n-Alkanes compounds identified in PM_{2.5} sample

Fig. 21 에서는 서울 PM_{2.5} 시료 내에서 6종의 Hopanes 성분들을 TD-GC×GC-TOFMS로 분석한 결과를 보여주고 있으며, 각 성분들에 대하여 GC 크로마토그램이 잘 분리되었음을 알 수 있다. 또한, Hopanes의 주요이온은 191m/z으로 Hopanes 성분들에 대한 구분이 가능하였고, 81m/z과 95m/z의 분포에 따라 각 isomer를 구분할 수 있었다. Table 8 에서는 대기시료 및 표준시료에서 검출된 6종의 Hopanes의 각각의 mass spectrum에 대하여 정리하였다. 본 연구에서 정성 분석 된 Hopanes 성분들은 기존의 연구결과^[54,55]와 더불어 최근 연구결과^[49]에서 검출된 Hopanes들의 종류와 유사하였다.

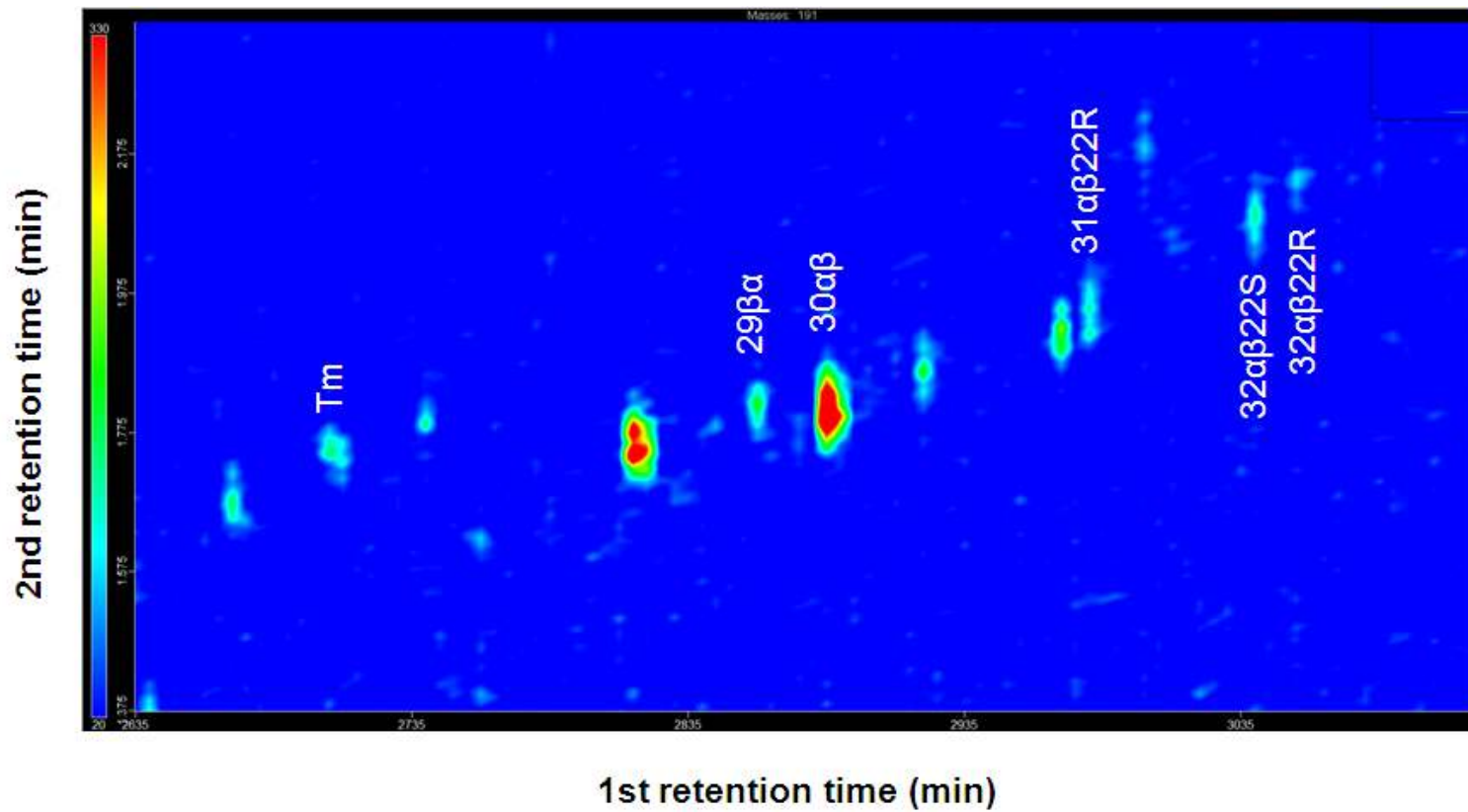


Figure 21. Two dimensional GC×GC chromatograms of 6 Hopane compounds identified in PM_{2.5} sample

Table 8. TOF mass spectrum of 6 Hopanes

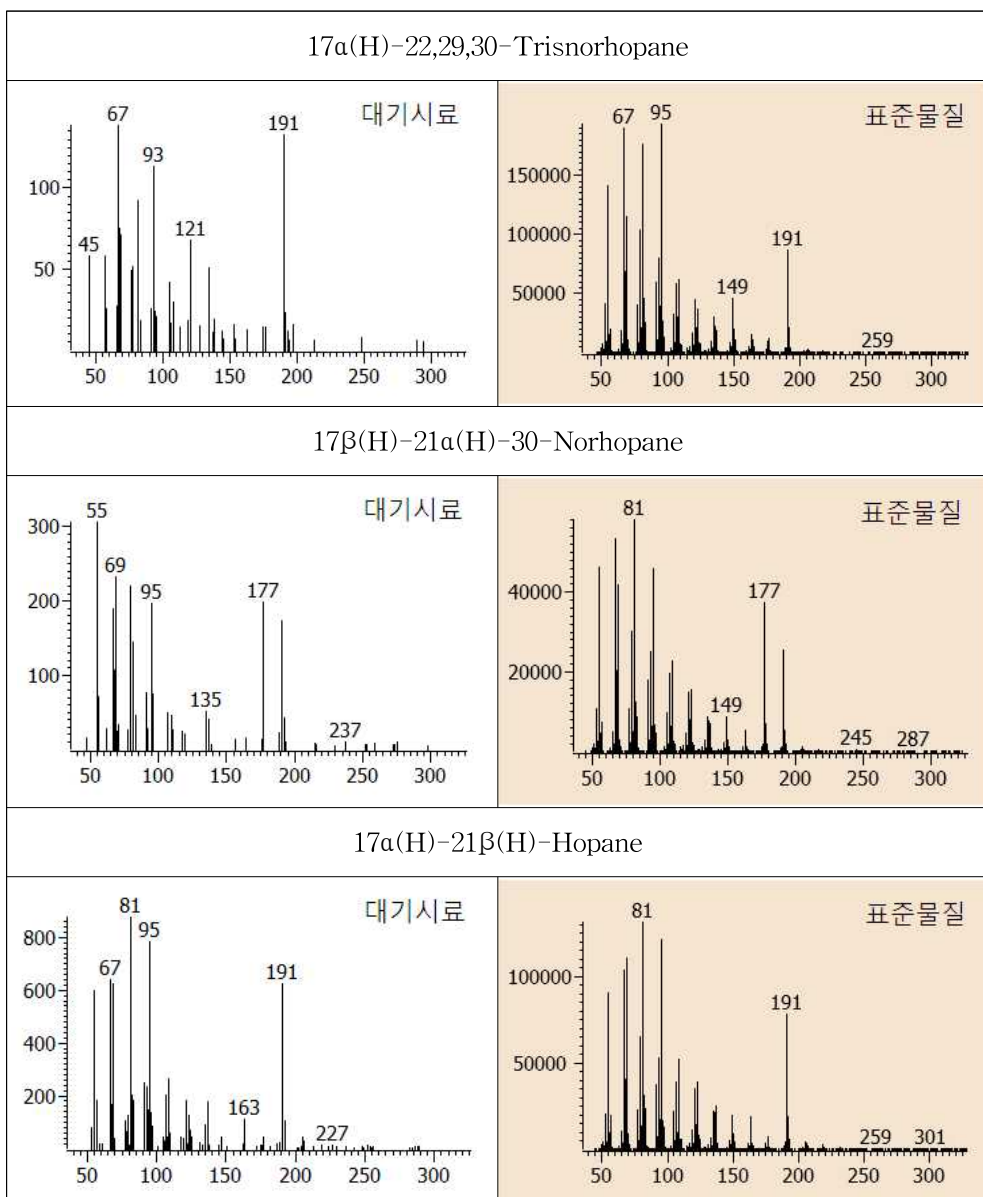


Table 8. (continued)

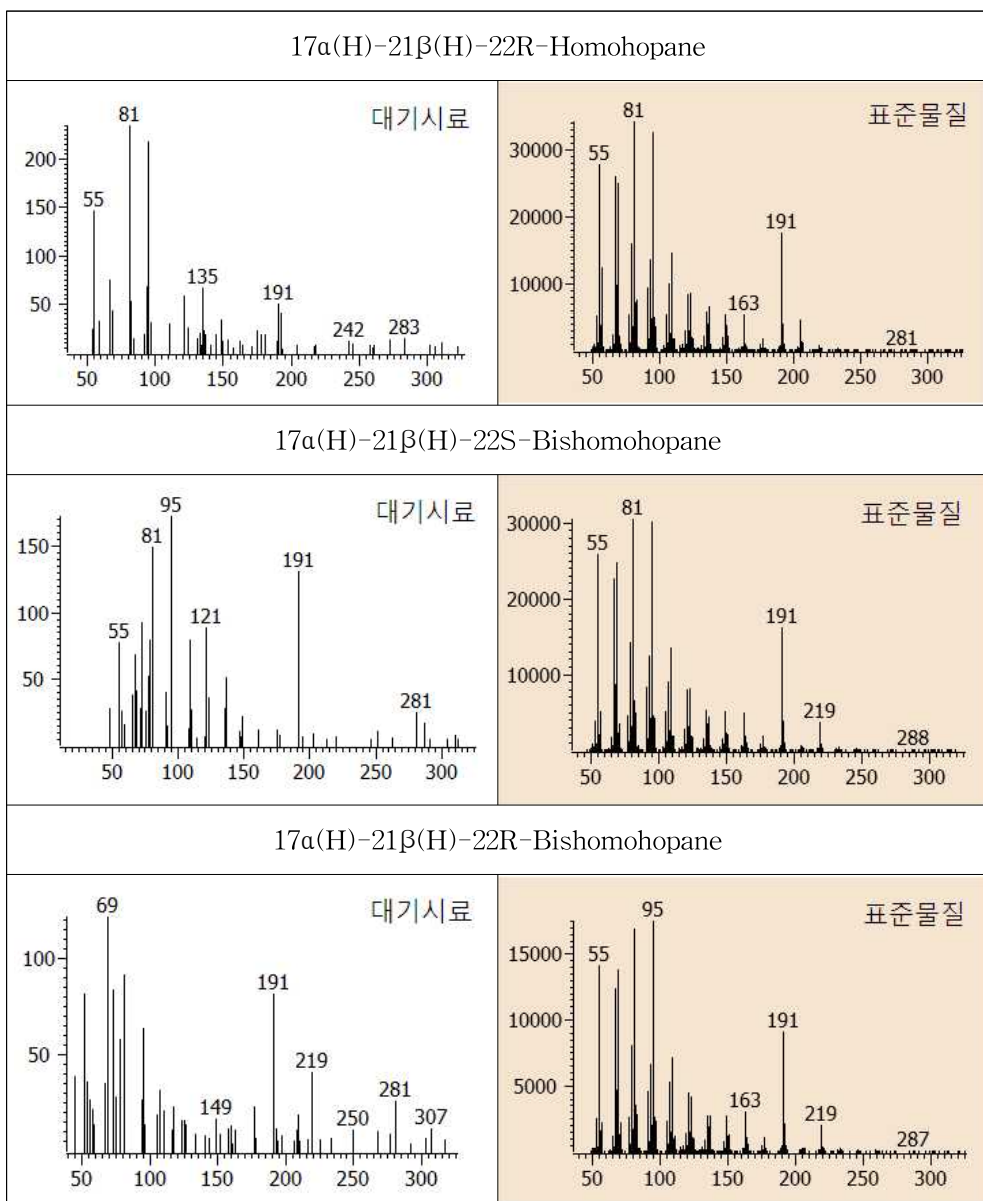


Fig. 22 에서는 서울 PM_{2.5} 시료 내에서 4종의 Steranes 성분들을 TD-GC×GC-TOFMS로 분석한 결과를 보여주고 있으며, 각 성분들에 대하여 GC 크로마토그램이 잘 분리되었음을 알 수 있다. 또한, Steranes의 주요이온은 217m/z 와 218m/z 으로 Steranes 성분들에 대한 구분이 가능하였고, 55m/z와 73m/z의 분포에 따라 각 isomer를 구분할 수 있었다. Table 9 에서는 대기시료 및 표준시료에서 검출된 4종의 Hopanes의 각각의 mass spectrum에 대하여 정리하였다.

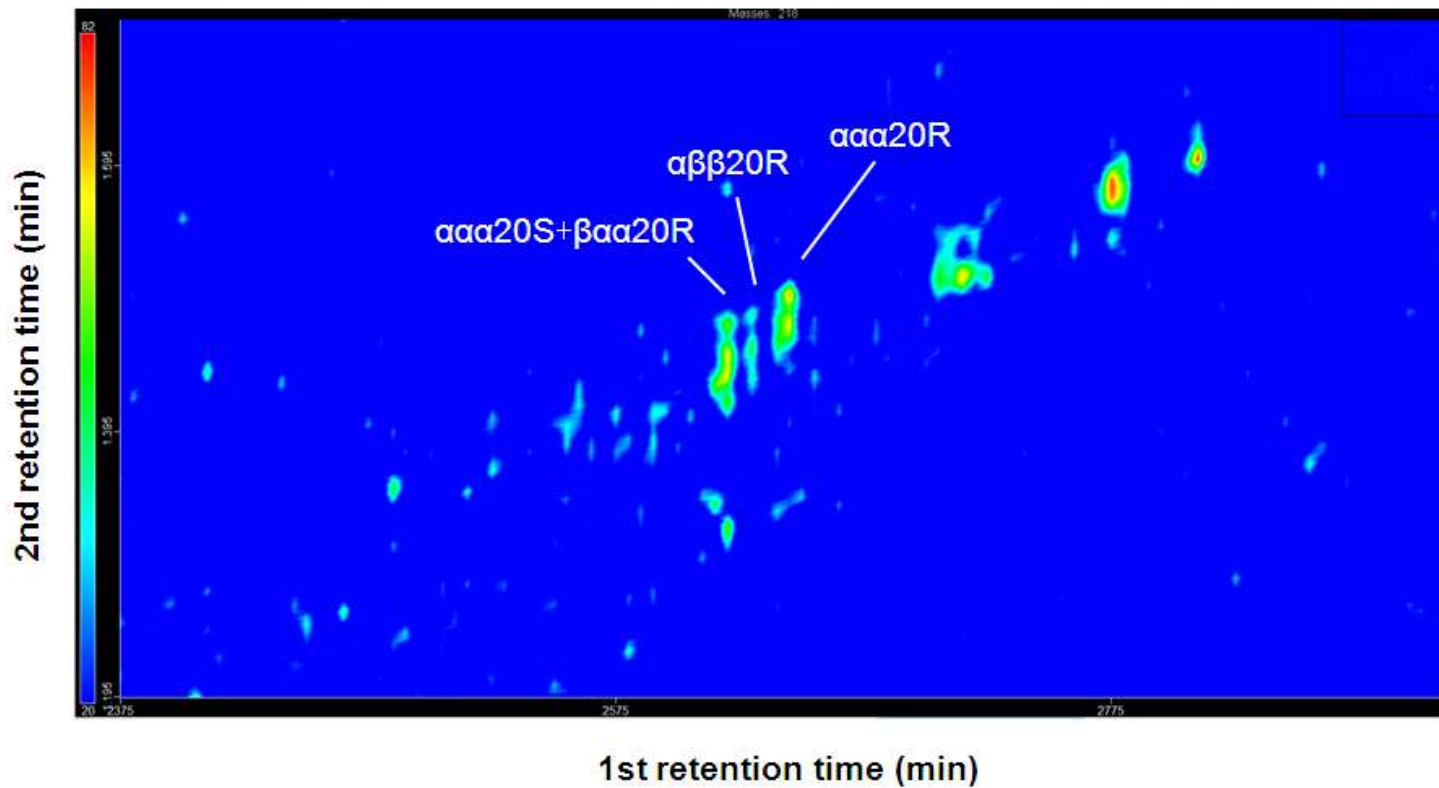
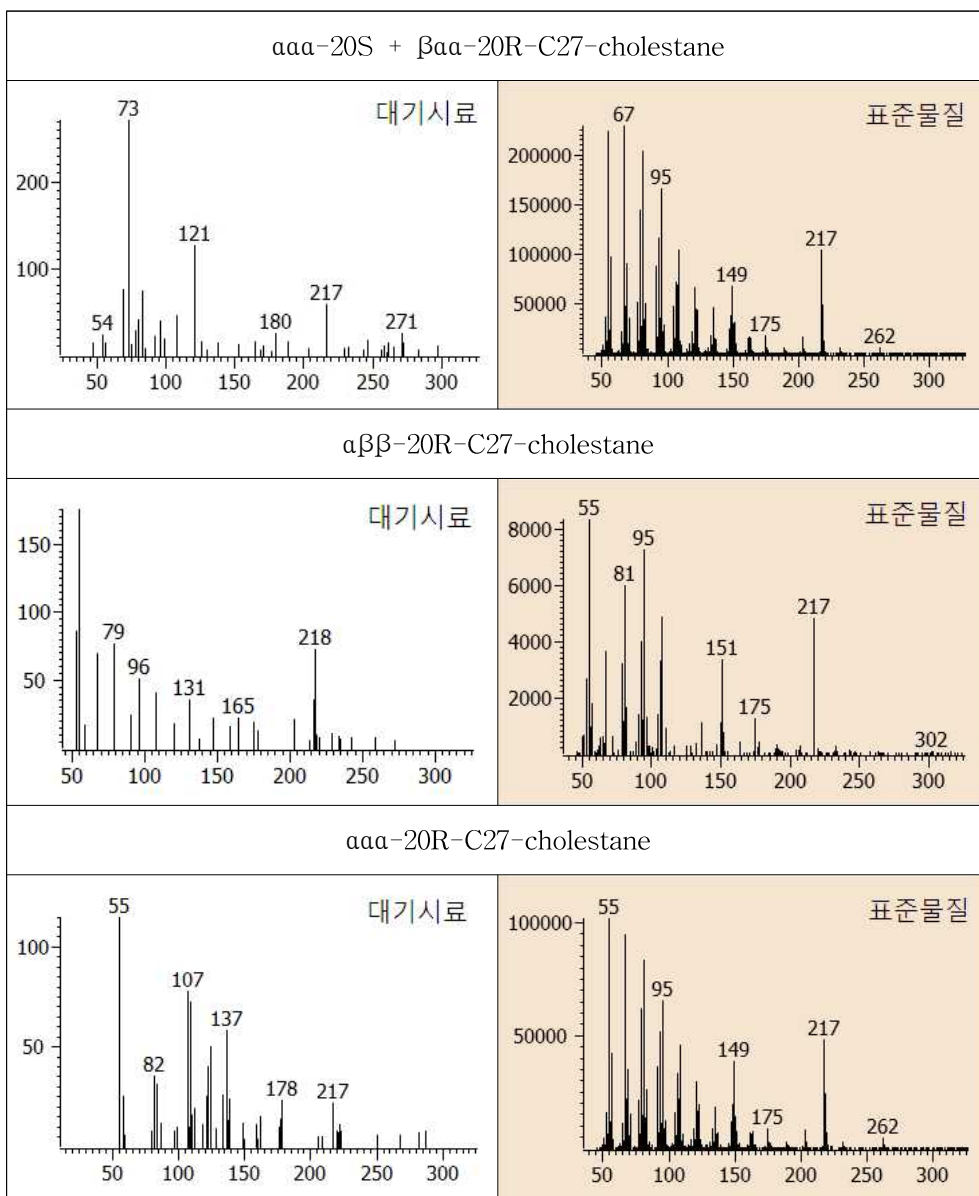


Figure 22. Two dimensional GC×GC chromatograms of 4 Sterane compounds identified in PM_{2.5} sample

Table 9. TOF mass spectrum of 4 Steranes



4. 배경지역 및 도심지역 미세먼지 내 주요 유기성분들

본 연구에서는 우리나라 배경지역 및 도심지역의 미세먼지 내 주요유기성분들에 대하여 정성 및 정량 분석하여 화석연료 기원의 배출원을 파악하는데 목적을 두고 있다. 따라서, 우선적으로 우리나라 대표 배경농도지역인 백령도에서 2011년 여름(7월 5일~8일)과 2011년 겨울(2월 7일~10일), 2012년 겨울(2월 15일~24일)에 채취한 PM_{2.5} 시료들에 대해서 16종의 PAHs, 6종의 hopanes과 4종의 steranes 에 대해서 분석하였다.

가. 배경지역

(1) PAH

백령도에서 측정된 16종의 PAHs 성분들의 총합에 대한 평균농도는 $9.12 \pm 10.79 \text{ ng m}^{-3}$ 이었고, 계절별 농도분포는 겨울철 농도($10.80 \pm 11.76 \text{ ng m}^{-3}$)가 여름철 농도($3.23 \pm 0.73 \text{ ng m}^{-3}$)에 비해 약 3배 정도 높았다. 또한, 다른 배경지역인 고산지역($0.52 \pm 14.76 \text{ ng m}^{-3}$)^[56]에 비해 높은 농도수준을 보였다. Fig. 23 에는 여름철과 겨울철 백령도에서 측정된 개별 PAH 성분들의 농도분포를 나타내었다. 백령도에서 관측된 여름철 PAH 성분들의 분포차이는 없었고, 저분자량과 고분자량 PAH 성분들의 농도가 고루 높았다. 따라서, 이 시기의 PAHs 농도를 결정하는 요인은 동일할 것으로 판단된다. 겨울 측정기간에는 측정날짜에 따라 PAH 성분들의 농도분포 차이가 보였다. 2011년 겨울철 백령도에서는 벤젠고리 3~4개로 구성된 저분자량 성분들의 농도가 높았으며, 2012년 2월 23일에 측정한 결과에서는 벤젠고리 5개로 구성된 고분자량의 성분들 (Ind, DaA, BghiP)의 농도가 높게 관찰되었다. 저분자량 PAHs 성분들은 주로 가정난방에 기인한 배출원에서 주로 배출되는 것으로 알려져 있으며, 고분자량 PAH 성분들은 자동차 배출원의 영향이 큰 것으로 알려져 있다. 따라서, 백령도에서 2011년 겨울 측정기간동안 관측된 PAHs는 가정난방에 의한 배출원 영향이 컸던 것으로 판단되고, 백령도에서는 측정시기별 PAH 성분들의 농도분포가 다양하게 나타났으며, 이는 각 측정날짜별 PAHs 농도에 영향인자가 다

르기 때문에 판단된다.

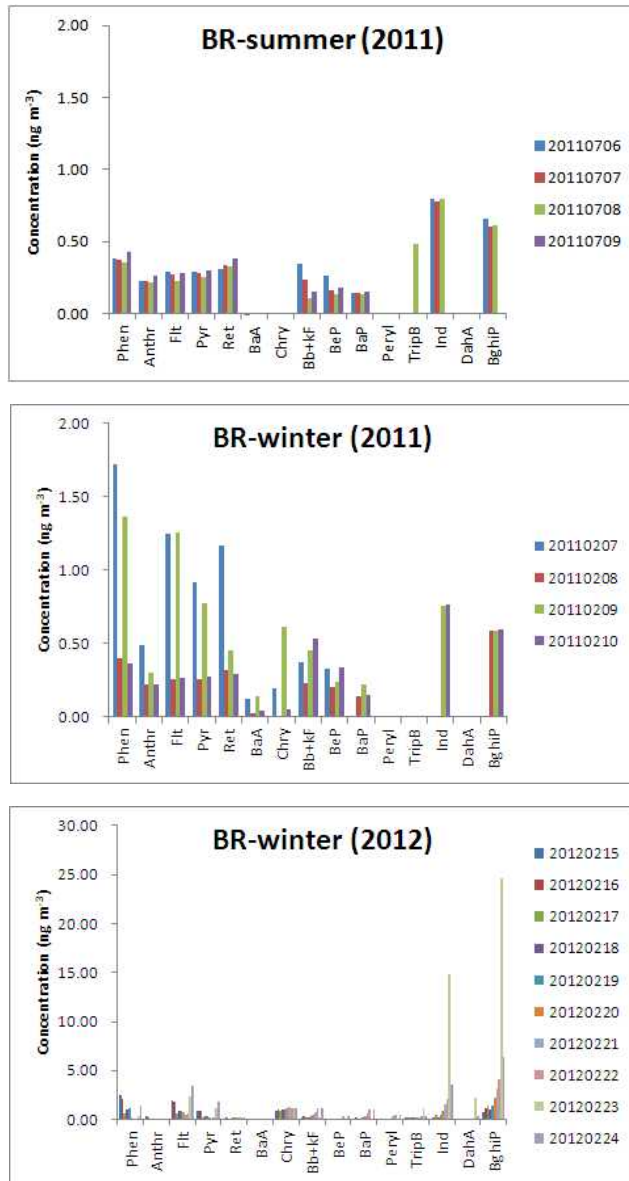


Figure 23. Distributions of 16 PAHs concentration in $PM_{2.5}$ samples at Baengnyeong sampling site

(2) Hopane

백령도에서 6종의 hopanes 성분들의 총합에 대한 평균농도는 $0.82 \pm 1.08 \text{ ng m}^{-3}$ 이었으며, 계절별 농도분포는 겨울철 농도($0.93 \pm 1.23 \text{ ng m}^{-3}$)와 여름철 농도($0.56 \pm 0.37 \text{ ng m}^{-3}$)가 비슷한 수준을 나타내었다. 이는 중국의 배경지역인 Changdao 지역보다 낮은 농도 수준이었다^[57]. Fig. 24 에는 여름철과 겨울철 백령도에서 측정된 개별 Hopane 성분들의 농도분포를 나타내었다. 백령도지역에서 가장 높은 농도를 보이는 hopane 성분은 $30\alpha\beta$ 이었고, 다음으로는 $29\beta\alpha$ 의 농도가 높았다. 이는 다른 배경지역들과 비교해 보면, 같은 패턴을 나타냈다^[57,58]. 또한, 계절별 hopane 성분들의 분포특성을 살펴보면 여름철의 경우 측정일자별 hopane 성분들의 분포 특성은 유사하게 나타났다. 이는 백령도 대기에 영향을 주는 hopane의 주요 배출원의 변화가 작음을 의미한다. 2011년, 2012년 겨울철 시료들에서도 $30\alpha\beta$ 가 주요 성분으로 검출되었고, 측정일자별 hopane 성분들의 분포 특성은 유사하게 나타났다. 2011년 측정된 hopane의 농도는 전반적으로 여름철보다 겨울철 시료들에서 고농도로 관측되었다. 하지만, hopane의 주요 배출원은 자동차에 의한 배출로 알려져 있기 때문에, 2012년 겨울철 시료들에서 2011년 여름철보다 낮은 수준의 농도로 관측된 것에 대해서는 특정 요인을 찾기가 어렵다.

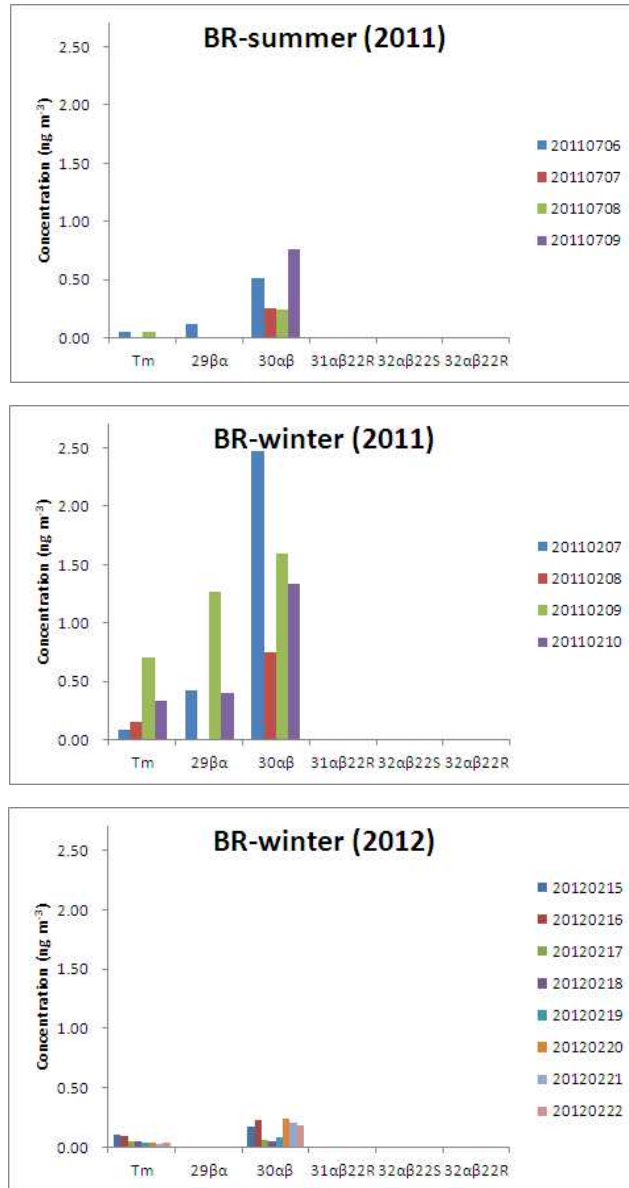


Figure 24. Distribution of 6 Hopanes concentrations in PM_{2.5} samples at Baengnyeong sampling site

백령도에서 2012년 겨울철 4종의 steranes 성분들의 총합에 대한 평균농도는 $0.36 \pm 0.08 \text{ ng m}^{-3}$ 이었고, $\alpha\beta\beta 20R$ 성분에 대한 농도가 가장 높게 나타났다.

나. 도심지역

우리나라 대표 도심지역인 서울에서 2011년 여름(7월 5일-8일)과 겨울(2월 6일-9일)에 채취한 $\text{PM}_{2.5}$ 시료들에 대하여 16종의 PAHs와 6종의 Hopanes 에 대해서 분석하였다. 이 결과들을 앞서 제시한 백령도결과들과 비교, 분석하여 도심지역 미세먼지 내 화석연료 기원의 배출원 파악을 위한 주요 유기성분들의 분석자료를 생산하였다.

(1) PAH

서울 $\text{PM}_{2.5}$ 에서는 16종의 PAHs 성분들이 모두 검출되었고, 서울에서 측정된 총 PAHs의 평균농도($27.87 \pm 33.66 \text{ ng m}^{-3}$)는 백령도에 비해 약 3배정도 높았고, 백령도의 결과와 비교해 보면, 여름과 겨울의 농도차이가 크게 나타났다. 이는 서울에서는 백령도에 비해 겨울철 증가하는 배출원의 영향이 크고, 대기 중 가스상 PAHs 농도가 높기 때문에 입자상으로의 상변환되는 농도의 영향이 크기 때문으로 사료된다.

또한, 겨울철 PAH 농도는 기존 서울 PAHs 농도분포^[59]와 동일하게 겨울 측정기간에 가장 높은 농도($47.17 \pm 40.55 \text{ ng m}^{-3}$)를 보였으며, 여름철 농도($8.57 \pm 2.51 \text{ ng m}^{-3}$)의 5배 수준의 농도를 보였다. 겨울에 PAHs 농도가 증가하는 이유는 기온하강으로 인한 기체에서 입자로의 상평형 현상과 더불어 PAHs의 주요 배출원 중 하나인 가정 난방의 증가로 해석되어진다^[59].

Fig. 25 은 계절별 PAH 개별 성분들의 농도분포를 나타내었고, PAHs 성분들의 여름철과 겨울철의 농도 분포는 다르게 나타났다. 여름철에 PAHs 성분들의 저분자량과 고분자량 성분들은 비슷한 농도수준으로 분포하였으며, 개별 성분들의 분포도 유사하였다. 겨울 측정기간에는 측정날짜에 따라 PAH 성분들의 농도분포 차이가 보였는데, 특히 2011년 2월 6일에 측정한 결과에서는 벤젠고리 5개로 구성된 고분자량의 성분들 (Ind, BghiP, DaA)의 농도가 높게 관찰되었다. 이들 성분들은 주

로 자동차 배출에 기인한다. 따라서, 2월 6일 고농도의 PAHs와 hopane 농도는 자동차 배출에 의한 영향이 큰 것으로 판단된다.

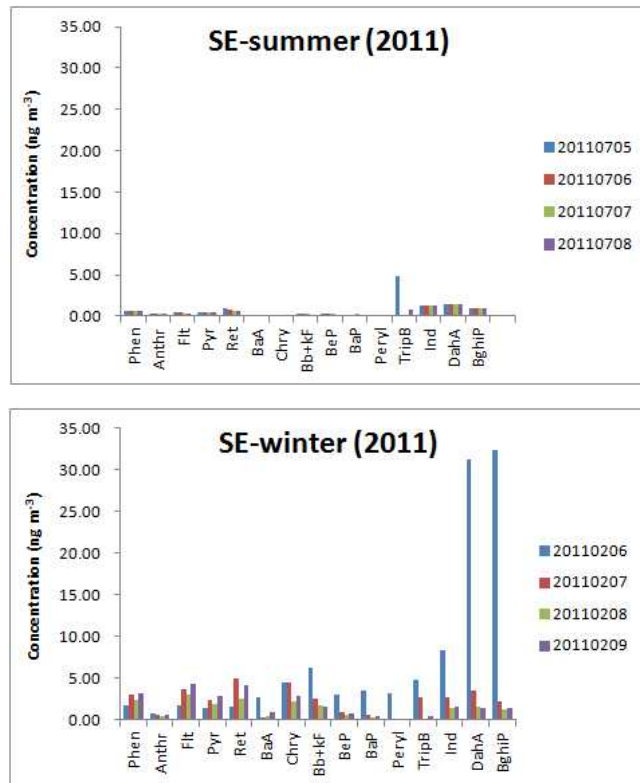


Figure 25. Distribution of 16 PAHs concentrations in PM_{2.5} sample at Seoul sampling site

(2) Hopane

서울에서의 6종의 hopane 성분들의 농도를 살펴보면, 여름철 hopane 성분들의 총합에 대한 평균농도는 $1.96 \pm 0.28 \text{ ng m}^{-3}$ 이며, 겨울철농도($3.06 \pm 1.67 \text{ ng m}^{-3}$)보다 낮은 농도 수준을 보였다. Fig. 26 에서는 계절별 hopane 개별성분들의 농도분포를 나타내었다. 서울지역에서 여름철과 겨울철에 가장 높은 농도를 보이는 hopane은 30 α β 이었고, 다음으로는 Tm과 29βa의 농도가 비슷한 수준을 나타내었다. 이는

기존의 연구결과^[57,60]와 유사한 패턴을 보여주고 있다. 30αβ은 여름철과 겨울철 비슷한 농도수준을 나타내었고, Tm과 29βα는 여름철보다 겨울철에 높은 농도를 나타내었다.

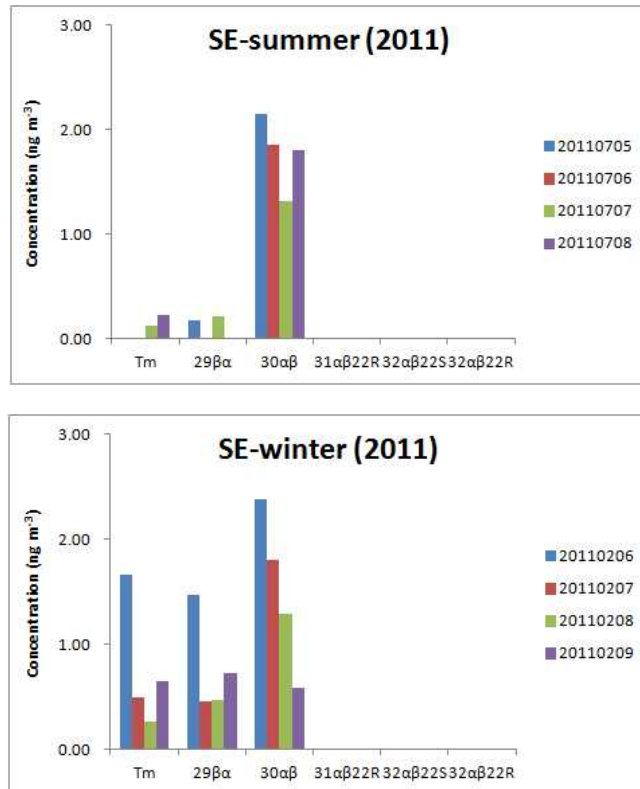


Figure 26. Distribution of 6 Hopanes concentrations in PM_{2.5} sample at Seoul sampling site

5. PM_{2.5}내 화석연료 기원의 주요 유기성분들

Fig. 27 에서는 백령도와 서울에서의 PAH 성분에 대한 배출원의 영향을 나타내었다. Flt와 Pyr 성분에 대해서는 백령도와 서울지역에서 모두 2011년 여름은 생체소각연소에 의한 배출원의 영향이 지배적이었고, 2011년 겨울은 화석연료연소에 의

한 배출원의 영향이 지배적이었다. 그러나 2012년 겨울은 뚜렷한 특성을 파악하기 어려웠다.

BeP와 BaP 성분에 대해서는 2011년 여름 백령도와 서울에서 모두 화석연료연소에 의한 배출원의 영향이 지배적이었으며, 자동차계열의 배출원 영향도 조금 나타났다. 2011년 겨울에도 화석연료연소에 의한 배출원의 영향이 지배적이었다. 2012년 겨울 백령도에서는 생체소각연소에 의한 배출원의 영향을 보였다. 또한, Fig. 28에서 나타낸 것과 같이 광화학 반응 정도를 평가할 수 있는데, 2011년 여름과 겨울, 백령도와 서울지역에서는 대부분 광화학반응의 영향이 지배적이었고, 측정날짜마다 서울과 백령도의 광화학반응 정도가 다르게 나타났다. 2012년 겨울철 백령도 지역에서는 광화학반응 정도가 크게 나타난 것으로 판단되었다.

IcdP와 BghiP 성분에 대해 살펴보면 2011년 여름 백령도와 서울에서 주로 생체소각연소에 의한 배출원의 영향이 지배적이었고, 2011년 겨울 또한 생체소각연소에 의한 배출원의 영향이 지배적이었다. 백령도에서는 여름과 겨울 비슷한 수준의 농도를 보였으나, 서울에서는 여름철보다 겨울철이 높은 수준의 농도를 나타내었다. 2012년 겨울 백령도에서는 자동차계열의 배출원 영향이 지배적이었다.

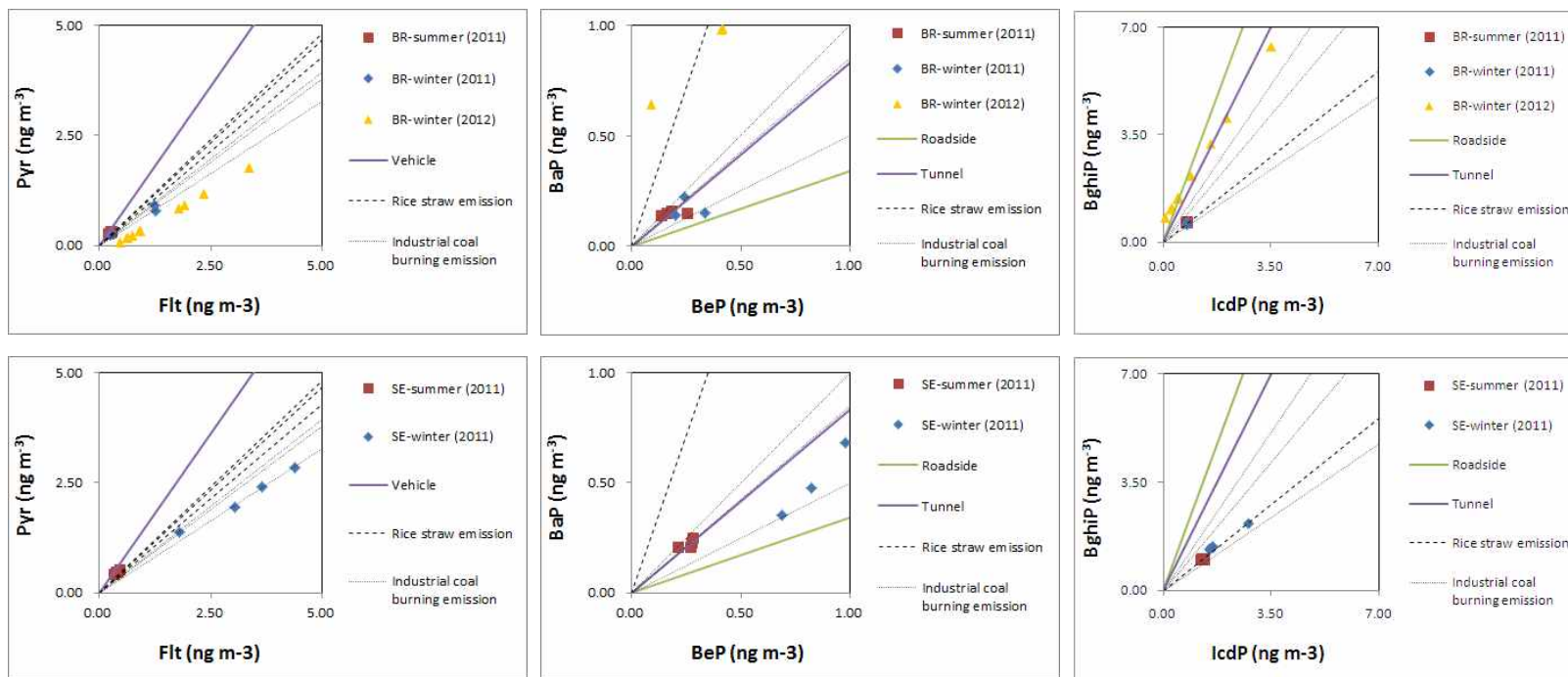


Figure 27. Scatter plot of PAHs normalized for Baengnyeong and Seoul samples^[34,36]

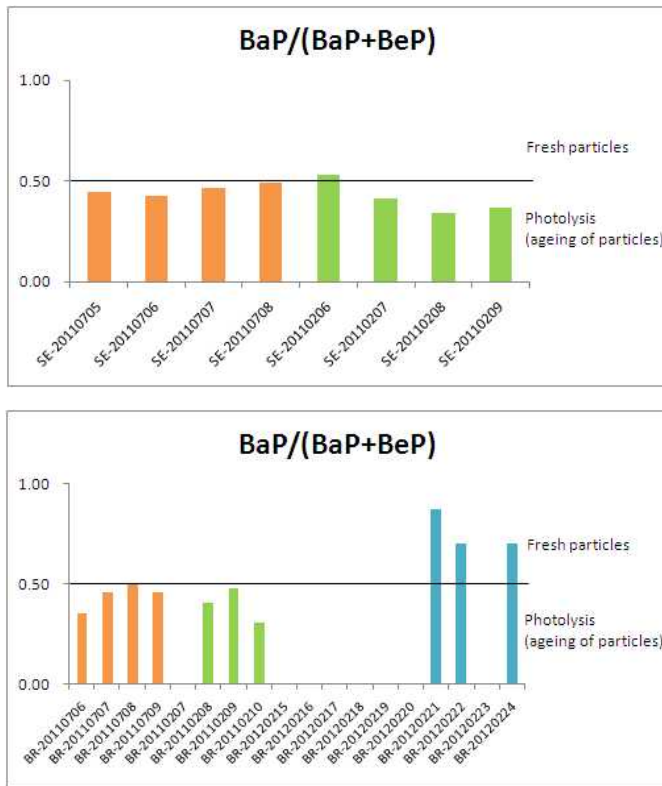


Figure 28. The ratio of BaP to (BaP +BeP) normalized for Baengnyeong and Seoul sample^[61]

백령도에서 hopane과 norhopane 성분은 여름철과 겨울철 모두 자동차배출원의 영향을 받는 것으로 나타났으며, 서울지역에서도 여름철과 겨울철 모두 hopane과 norhopane 성분은 자동차배출원의 영향을 받는 것으로 나타났다(Fig. 29).

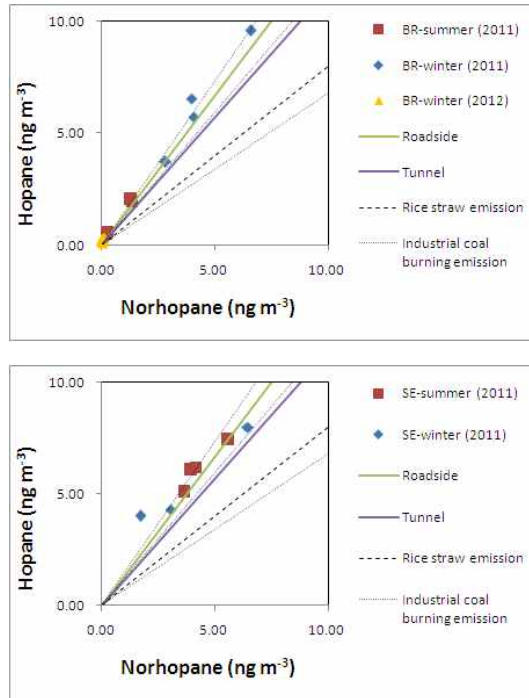


Figure 29. Scatter plot of hopane and norhopane normalized for Baengnyeong and Seoul samples^[34]

제4장 결 론

Internal TD-GC-MS 기법을 이용한 대기 내 개별 유기성분들을 분석한 결과는 다음과 같다.

1. 별도의 TD 장치를 추가하지 않고, 기존의 GC-MS의 주입부 부분을 활용하여 internal TD-GC-MS 분석기법을 개발하였다.
2. Internal TD-GC-MS 분석기법의 정확성 및 적절성에 대하여 평가를 실시하였으며, 별도의 전처리 과정 없이 16종의 PAHs, 10종의 hopanes, 4종의 steranes 성분들에 대하여 분석하였다.
3. 각 성분들에 대하여 검량선을 작성하여 직선성을 평가한 결과 16종의 PAH 성분들에 대하여 0.997 이상, 6종의 hopanes 성분들에 대하여 0.998 이상, 4종의 steranes 성분들에 대하여 0.999 의 직선성을 보여, 농도 범위에 따른 열 탈착이 잘 이루어졌음을 평가하였다. 또한, 각 성분들에 대하여 최소검출한계 (LOD)와 재현성, 회수율 평가를 실시하였고, 정량분석에 문제가 없음을 확인하였다.
4. 기존의 SE-GC-MS방법보다 추출시간을 40배 이상 단축시켰으며, 기존에 분석이 불가능 하였던 저유량으로 채취한 PM_{2.5} 시료뿐만 아니라 시간단위의 시료에 대한 개별 유기성분들의 분석이 가능할 것으로 판단된다. 전처리과정이 없고, 시간 및 노동력을 감소시켜 간편하다는 큰 장점을 가지지만, 50차례 정도의 시료 분석 후 기기가 오염되어 손상될 수 있기 때문에, 주기적으로 관리를 해주어야 한다는 단점을 가진다.
5. 서울 PM₁₀내에 분포하는 유기성분들의 특성을 파악한 결과, 서울 지역에서의 Hopane 성분들의 평균 농도는 가을철에 가장 높았으며, Hopane 성분을 제외한 나머지 성분들은 겨울철에 가장 높았다. 서울 PM₁₀내에는 자동차 연소나 바이오

매스 연소 등 일반적인 일차오염원에서 배출되는 여러 성분들이 분포하였다. PAH 성분의 주요 배출원으로는 목재, 석탄 등 고체연료의 연소의 영향이 컸으며, Hopane 성분은 주로 자동차 배출원의 영향이 큰 것으로 판단하였다.

External TD-GC-MS 기법을 이용한 대기 내 개별 유기성분들을 분석한 결과는 다음과 같다.

1. TD와 GC×GC-TOFMS 시스템의 운영조건을 확립하였고, PM_{2.5} 대기시료에 대한 주입량을 결정하였다. 이를 바탕으로 화석연료기원의 유기성분들 (PAHs, Hopanes, Steranes)을 정성, 정량 분석하였다.
2. 16종의 PAHs 성분들에 대하여 0.95이상의 직선성을 보였으며, 6종의 hopane 성분들에 대하여 0.97 이상의 직선성을 보였다. 또한, 4종의 sterane 성분들에 대해서는 0.999의 직선성을 보였다.
3. TD-GC×GC-TOFMS 분석기법을 활용하여 서울과 백령도의 계절별 PM_{2.5} 시료들을 분석하여 별도의 전처리 과정 없이 약 10,000개 정도의 유기성분들을 분리하였고, hopane 성분들에 대하여 191m/z로, sterane 성분들에 대해서는 217m/z와 218m/z로 추출하여 mass spectrum 정보를 확보하였다.
4. 배경농도지역인 백령도와 도심지역인 서울지역에 분포하는 PM_{2.5}의 농도를 살펴본 결과, PAH와 hopane 성분들의 농도는 서울이 백령도의 약 3배 정도 높은 수준이었다. PAH 성분들의 주요 배출원은 자동차 연소에서 배출되는 동시에 가정 난방이나 산업활동에 의한 것으로 나타났으며, 계절별 배출원 특성에 따라 다른 조성비율을 나타내었다.
5. Hopane 성분들의 자동차 계열의 배출원의 영향이 지배적이었고, 외부로부터 받는 영향에 따라 다른 조성비율을 나타내었다.

참 고 문 헌

1. Seinfeld, J. H. and Pankow, J. F. (2003) Organic atmospheric particulate material. *Annual Review of Physical Chemistry*, 54, 121-140.
2. Kanakidou, M., Seinfeld, J. H., Pandis, S. N., Barnes, I., Dentener, F. J., Facchini, M. C., Van Dingenen, R., Ervens, B., Nenes, A., Nielsen, C. J., Swietlicki, E., Putaud, J. P., Balkanski, Y., Fuzzi, S., Horth, J., Moortgat, G. K., Winterhalter, R., Myhre, C. E. L., Tsigaridis, K., Vignati, E., Stephanou, E. G. and Wilson, J. (2005) Organic aerosol and global climate modelling: A review. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 1053-1123.
3. 이지이, Lane, D. A., 허중배, 이승묵, 김용표 (2009) Thermal desorption-comprehensive two dimensional gas chromatography-time of flight mass spectrometry (TD-GC×GC-TOFMS)을 이용한 서울 대기 중 PM2.5 유기 성분 분석, *한국대기환경학회지*, 25, 420-431.
4. Seinfeld, J. H. and Pandis, S. N. (2006) *Atmospheric chemistry and physics; from air pollution to climate change*. John Wiley & Sons, NJ, USA.
5. Hays, M. D. and Lavrich, R. J. (2007) Developments in direct thermal extraction-GC/MS of fine aerosols. *Trends in Analytical Chemistry*, 26, 88-102.
6. Chow, J. C., Watson, J. G., Pritchett, L. C., Pierson, W. R., Frazier, C. A. and Purcell, R. G. (1993) The DRI Thermal/Optical Reflectance carbon analysis system: Description, evaluation and applications in U.S. air quality studies. *Atmospheric Environment*, 27, 1185-1201.
7. Chow, J. C., Watson, J. G., Crow, D., Lowenthal, D. H. and Merrifield, T. M. (2001) Comparison of IMPROVE and NIOSH carbon measurements. *Aerosol Science and Technology*, 34, 23-34.
8. Chow, J. C., Watson, J. G., Chen, L. W. A., Arnott, W. P., Moosmuller, H. and Fung, K. K. (2004) Equivalence of elemental carbon by Thermal/Optical

- Reflectance and Transmittance with different temperature protocols. *Environmental Science and Technology*, 38, 4414-4422.
9. Chow, J. C., Watson, J. G., Chen, L. W. A., Paredes-Miranda, G., Chang, M. C. O., Trimble, D., Fung, K. K., Zhang, H. and Yu, J. Z. (2005) Refining temperature measures in thermal/optical carbon analysis. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 2961-2972.
 10. Chow, J. C., Watson, J. G., Chen, L. W. A., Chang, M. C. O., Robinson, N. F., Trimble, D. L. and Kohl, S. D. (2007) The IMPROVE A temperature protocol for thermal/optical carbon analysis. Maintaining consistency with a long-term database. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 57, 1014-1023.
 11. Watson, J. G., Chow, J. C. and Chen, L. W. A. (2005) Summary of organic and elemental carbon/black carbon analysis methods and intercomparisons. *Aerosol and Air Quality Research*, 5, 65-102.
 12. DeLuca, S., Sarver, E. W., de B. Harrington, P. and Voorhees, J. J. (1990) Direct analysis of bacterial fatty acids by curie-point pyrolysis tandem mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 62, 1465-1472.
 13. Helmig, D. and Arey, J. (1992) Organic chemicals in the air at Whitaker's Forest Sierra Nevada Mountains, California. *Science of The Total Environment*, 112, 233-250.
 14. Hirvonen, A., Pasanen, P., Tarhanen, J. and Ruuskanen, J. (1994) Thermal desorption of organic compounds associated with settled household dust. *Indoor Air*, 4, 255-264.
 15. Marbot, R. (1997) The selection of pyrolysis temperatures for the analysis of humic substances and related materials 1. Cellulose and chitin. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 39, 97-104.
 16. Sigman, M. E. and Ma, C. Y. (1999) In-injection port thermal desorption for explosives vapor evidence analysis. *Analytical Chemistry*, 71, 4119-4124.
 17. Tran, N. K., Steinberg, S. M. and Johnson, B. J. (2000) Volatile aromatic hydrocarbons and dicarboxylic acid concentrations in air at an urban site in

- the southwestern U.S. *Atmospheric Environment*, 34, 1845-1852.
18. Liu, N. A., Fan, W., Dobashi, R. and Huang, L. (2002) Kinetic modeling of thermal decomposition of natural cellulosic materials in air atmosphere. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 63, 303-325.
 19. Coleman, W. M. and Chung, H. L. (2002) Pyrolysis GC-MS analysis of Amadori compounds derived from selected amino acids with glucose and rhamnose. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 63, 349-366.
 20. Woolfenden, E. (1997) Monitoring VOCs in air using sorbent tubes followed by thermal desorption-capillary GC analysis: Summary of data and practical guidelines. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 47, 20-36.
 21. U.S. EPA. (1997) Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air, Method TO-17: Determination of volatile organic compounds in ambient air using active sampling onto sorbent tubes, U.S. EPA, Washington, DC.
 22. Lamanna, M.S. and Goldstain, A. H. (1999) In-situ measurements of C2-C10 VOCs above a Sierra Nevada ponderosa pine plantation. *Journal of Geophysical Research*, 104, 21247-21262.
 23. Sunesson, A. L., Sundgren, M., Levin, J. O., Eriksson, K. and Carlson, R. (1999) Evaluation of two adsorbents of diffusive sampling and thermal desorption-gas chromatographic analysis of monoterpenes in air. *Journal of Environmental Monitoring*, 1, 45-50.
 24. Schuetzle, D., Crittenden, A. L. and Charlson, R. J. (1973) Application of computer controlled high resolution mass spectrometry to the analysis of air pollutants. *Journal of the Air Pollution Control Association*, 23, 704-709.
 25. Schuetzle, D., Cronn, D., Crittenden, A. L. and Charlson, R. J. (1975) Molecular composition of secondary aerosol and its possible origin. *Environmental Science and Technology*, 9, 838-845.
 26. Greaves, R. C., Barkley, R. M. and Sievers, R. E. (1985) Rapid sampling and analysis of volatile constituents of airborne particulate matter. *Analytical Chemistry*, 57, 2807-2815.

27. Veltkamp, P. R., Hansen, K. J. Barkley, R. M. and Sievers, R. E. (1996) Principal component analysis of summertime organic aerosols at Niwot Ridge, Colorado. *Journal of Geophysical Research*, 101, 19495-19504.
28. Chow, J. C. (1995) Critical review: Measurement methods to determine compliance with ambient air quality standards for suspended particles. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 45, 320-382.
29. Williams, B. J., Goldstein, A. H., Kreisberg, N. M. and Hering, S. V. (2006) An in-situ instrument for speciated organic composition of atmospheric aerosols: Thermal Desorption Aerosol GC/MS-FID (TAG). *Aerosol Science and Technology*, 40, 627-638.
30. Chow, J. C., Yu, J. Z., Watson, J. G., Ho, S. S. H., Bohannon, T. L., Hays, M. D. and Fung, K. K. (2007) The application of thermal methods for determining chemical composition of carbonaceous aerosols: A review. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 42, 1521-1541.
31. Ho, S. S. H. and Yu, J. Z. (2004) In-injection port thermal desorption and subsequent gas chromatography - mass spectrometric analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons and n-alkanes in atmospheric aerosol samples. *Journal of Chromatography A*, 1059, 121-129.
32. Ho, S. S. H., Yu, J. Z., Chow, J. C., Zielinska, B., Watson, J. G., Sit, E. H. L. and Schauer, J. J. (2008) Evaluation of an in-injection port thermal desorption-gas chromatography/mass spectrometry method for analysis of non-polar organic compounds in ambient aerosol samples. *Journal of Chromatography A*, 1200, 217 - 227.
33. Ho, S. S. H., Chow, J. C., Watson, J. G., Ng, L. P. T., Kwok, Y., Ho, K. F. and Cao, J. (2011) Precautions for in-injection port thermal desorption-gas chromatography/mass spectrometry (TD-GC/MS) as applied to aerosol filter samples. *Atmospheric Environment*, 45, 1491-1496.
34. Yu, J. Z., Hilda Huang, X. H., Ho, S. S. H. and Bian, Q. (2011) Nonpolar organic compounds in fine particles: quantification by thermal

- desorption-GC/MS and evidence for their significant oxidation in ambient aerosols in Hong Kong. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 401, 3125–3139.
35. Ding, L. C., Ke, F., Wang, D. K. W., Dann, T. and Austin, C. C. (2009) A new direct thermal desorption-GC/MS method: organic speciation of ambient particulate matter collected in Golden, BC. *Atmospheric Environment* 43, 32, 4894–4902.
 36. Gao, S., Surratt, J. D., Knipping, E. M., Edgerton, E. S., Shahgholi, M. and Seinfeld, J. H. (2006) Characterization of polar organic components in fine aerosols in the southeastern united states: identity, origin, and evolution. *Journal of Geophysical Research*, 111.
 37. Sheesley, R. J., Deminter, J. T., Meiritz, M., Snyder, D. C. and Schauer, J. J. (2010) Temporal trends in motor vehicle and secondary organic tracers using in situ methylation thermal desorption GCMS. *Environmental Science and Technology*, 44, 9398–9404.
 38. Orasche, J., Schnelle-Kreis, J., Abbaszade, G. and Zimmermann, R. (2011) Technical Note: In-situ derivatization thermal desorption GC-TOFMS for direct analysis of particle-bound non-polar and polar organic species. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 8977–8993.
 39. Worton, D. R., Kreisberg, N. M., Isaacman, G., Teng, A. P., McNeish, C., Gorecki, T., Hering, S. V. and Goldstein, A. H. (2012) Thermal desorption comprehensive two-dimensional gas chromatography: an improved instrument for in-situ speciated measurements of organic aerosols. *Aerosol Science and Technology*, 46, 380–393.
 40. Schnelle-Kreis, J., Welthagen, W., Sklorz, M. and Zimmermann, R. (2005) Application of direct thermal desorption gas chromatography and comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time of flight mass spectrometry for analysis of organic compounds in ambient aerosol particles. *Journal of Separation Science*, 28, 1648 - 1657.
 41. Welthagen, W., Schnelle-Kreis, J. and Zimmermann, R. (2003) Search criteria

- and rules for comprehensive two dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry analysis of airborne particulate matter. *Journal of Chromatography A*, 1019, 233-249.
42. Kallio, M., Hyotylainen, T., Lehtonen, M., Jussila, M., Hartonen, K., Shimmo, M. and Riekkola, M. L. (2003) Comprehensive two-dimensional gas chromatography in the analysis of urban aerosols. *Journal of Chromatography A*, 1019, 251-260.
 43. Hamilton, J. F., Webb, P. J., Lewis, A. C., Hopkins, J. R., Smith, S. and Davy, P. (2004) Partially oxidised organic components in urban aerosol using GC×GC-TOF/MS. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 4, 1279-1290.
 44. Ochiai, N., Ieda, T., Sasamoto, K., Fushimi, A., Hasegawa, S., Tanabe, K. and Kobayashi, S. (2007) Comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to high-resolution time-of-flight mass spectrometry and simultaneous nitrogen phosphorous and mass spectrometric detection for characterization of nanoparticles in roadside atmosphere. *Journal of Chromatography A*, 1150, 13-20.
 45. Vogt, L., Groger, T. and Zimmermann, R. (2007) Automated compound classification for ambient aerosol sample separations using comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1150, 2-12.
 46. Dutton, S. J., Williams, D. E., Garcia, J. K., Vedal, S. and Hannigan, M. P. (2009) PM_{2.5} characterization for time series studies: Organic molecular marker speciation methods and observations from daily measurements in Denver. *Atmospheric Environment*, 43, 2018 - 2030.
 47. Tremblay, R. T., Riemer, D. D. and Zika, R. G. (2007) Organic composition of PM_{2.5} and size-segregated aerosols and their sources during the 2002 Bay Regional Atmospheric Chemistry Experiment (BRACE). Florida, USA, *Atmospheric Environment*, 41, 4323 - 4335.
 48. Huang, X. F., He, L. Y., Hu, M. and Zang, Y. H. (2006) Annual variation of

- particulate organic compounds in PM_{2.5} in the urban atmosphere of Beijing. *Atmospheric Environment*, 40, 2449 - 2458.
49. Choi, J. K., Heo, J. B., Ban, S. J., Yi, S. M. and Zoh, K. D. (2012) Chemical characteristics of PM_{2.5} aerosol in Incheon, Korea. *Atmospheric Environment*, 60, 583–592.
50. Oros, D. R. and Simoneit, B. R. T. (2000) Identification and emission rates of molecular tracers in coal smoke particulate matter. *Fuel*, 79, 515–536.
51. Yunker, M. B., Macdonald, R. W., Vingarzan, R., Mitchell, R. H., Goyette, D. and Sylvestre, S. (2002) PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry*, 33, 489–515.
52. De La Torre-Roche, R. J., Lee, W. Y. and Campos-Díaz, S. I. (2009) Soil-borne polycyclic aromatic hydrocarbons in El Paso, Texas: analysis of a potential problem in the United States/Mexico border region. *Journal of Hazardous Materials*, 163, 946–958.
53. Yan, B., Abrajano, T. A., Bopp, R. F., Chaky, D. A., Benedict, L. A. and Chillrud, S. N. (2005) *Environmental Science & Technology*, 39, 7012–7019.
54. Cass, G. R. (1998) Organic molecular tracers for particulate air pollution sources. *Trends in Analytical Chemistry*, 17, 356–365.
55. Schauer, J. J., Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R., Simoneit, B. R. T. (1996) Source apportionment of airborne particulate matter using organic compounds as tracers. *Atmospheric Environment*, 30, 3837–3855.
56. Lee, J. Y., Kim, Y. P., Kang, C. H., Ghim, Y. S. (2006) Seasonal trend of particulate PAHs at Gosan, a background site in Korea between 2001 and 2002 and major factors affecting their levels. *Atmospheric Research*, 82, 680–687.
57. Feng, J., Guo, Z., Chan, C. K. and Fang, M. (2007) Annual variation of particulate organic compounds in PM_{2.5} in the urban atmosphere of Beijing. *Atmospheric Environment*, 40, 2449–2458.

58. Stone, E. A., Yoon, S. C. and Schauer, J. J. (2011) Chemical characterization of fine and coarse particles in Gosan, Korea during springtime dust events, *Aerosol and Air Quality Research*, 11, 31–43.
59. Lee, J. Y. and Kim, Y. P. (2007) Source apportionment of the particulate PAHs at Seoul, Korea: impact of long range transport to a megacity. *Atmospheric Chemistry Physics*, 7, 3587–3596.
60. Feng, J., Chan, C. K., Fang, M., Hu, M., He, L. and Tang, X. (2005) Impact of meteorology and energy structure on solvent extractable organic compounds of PM_{2.5} in Beijing, China. *Chemosphere*, 61, 623–632.
61. Oliveira, C., Martins, N., Tavares, J., Pio, C., Cerqueira, M., Matos, M., Silva, H., Oliveira, C. and Camoes, F. (2011) Size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in a roadway tunnel in Lisbon, Portugal. *Chemosphere*, 83, 1588–1596.

부 록

Table 10. Parameters of the internal TD-GC-MS and GC×GC-TOFMS system

		Internal TD-GC-MS	External TD-GC×GC-TOFMS	
TD	initial temp.(°C)	50	20	
	final temp.(°C)	270	300	
	rate	20°C/min	25°C/min	
GC		column	1st column	2nd column
	Length (m)	30	30	1
	Int. diameter (um)	250	250	100
	Phase	DB-5ms	DB-5ms	Rtx-17
	Max. temp.(°C)	325	325	320
	initial temp.(°C)	60	70	80
	final temp.(°C)	310	300	310
	rate	10°C/min	5°C/min	5°C/min
MS	Acquisition rate (spectra/sec)	-	200	
	Mass range (u)	40~600	40~550	
	Electron energy (V)	-70	-70	
	Ion source temp. (°C)	225	230	
Others	Flow mode	Constant	Constant	
	Inlet mode	Splitless	Solvent vent	