한국대기환경학회 2005 추계학술대회 논문집
Proceeding of the 40th Meeting of KOSAE(2005)
Korean Society for Atmospheric Environment

3A2) 환경대기중 Trimethylamine (TMA)의 분석기법 비교연구: Tedlar Bag의 TMA 보존성과 분석 재현성

Some Considerations for the Analytical Method of Trimethylamine (TMA) in Air

현 성 혁 · 김 기 현
세종대학교 지구환경과학과 대기환경연구실

1. 서 론

Trimethylamine (이하 TMA)는 '05년 2월 악취방지법이 제정 될 당시부터 12가지 악취지정물질의 하나로 지정된 성분이다. TMA는 악취물질로서 지속적인 관리를 요구하는 물질이다. TMA는 공업화학의 재료, 염기 시약, 냉각제, 이온 교환 수지 등으로 다양하게 사용하고 있다. 자연적인 조건에서는 동/식물의 사체, 특히 어류가 부패할 때 많이 발생한다 (Chien, 2000). 어류가 부패할 때 TMA의 발생기작은 자연적으로 어류에 생성된 Trimethylamine oxide가 박테리아와 효소에 의해 분해되므로서 생성된다 (Veciana-Nogues, 2001; Haswell, 1996). TMA의 특성은 악취를 발산하며, 금속의 부식, 인체에 대한 자극성을 지닌다. TMA는 보통 상온에서 무색의 기체상태로 존재하며, 물에 잘 녹는 특성을 갖고 있다 (한국산업안전공단 물질안전보건자료, 2004). 많은 분석 전문가들이 TMA에 대해 관심을 보이는 것은 악취로서 최소감지 농도가 0.21 ppb (한국산업안전공단 물질안전보건자료, 2005)로 매우 낮지만, 아직까지 분석에는 여러 가지 어려움이 남아 있다는 점을 들 수 있다.

공정시험법에서는 임핀저를 이용한 황산용액 흡수법과 산성여과지를 이용한 시료채취법이 제시되고있다. 이 두 가지 채취방법은 시료를 장기간 안정적으로 보관할 수 있다는 장점을 지니고 있다. 그렇지만, 시료채취전 흡수액을 준비해야하는 작업과 여러 가지 보조적인 장치를 필요로하며, 이동시 장비의 부피/무게로 인한 제약도 따른다. 또한 분석할 때에도 운용자의 숙련도를 요구한다 (박종호, 2003). 공정시험법에 소개되지 않은 방법으로 인산 (Phosphoric Acid)을 코팅한 흡착제와 흡착튜브가 있으나, 수십 ppb의 신뢰검출 한계로 인해 실제 측정에 적용하기에는 아직까지 무리가 있다 (OSHA, Sampling & Analytical Methods, PV2060, 1993). '05년 2월 악취방지법이 시행된 이후 악취 분석에 대한 수요가 많아지고, 더불어 정확한 분석의 필요성이 제기되고 있다. 따라서, 본 실험에서는 황산용액 흡수법이나 산성여과지 채취법보다 수월하고 빠르게 현장 적용이 가능한 Tedlar Bag (이하 TB)방식의 TMA 채취기법을 연구하였다. TB은 황화합물과 같은 악취 물질에서 보관성, 흡착성 등의 문제점과 TB 표면을 통과하여 손실되는 현상 (permeating) 등이 발생한다. 그렇지만, 이런 문제점이 규칙적이고 일정하다는 점에 착안하여, TB의 활용성을 분석한 연구결과도 보고된 바 있다 (김기현, 2004). 이런 선행연구를 감안하여 TMA 시료를 TB에 채취하고 그에 대한 보존성을 평가하고자 하였다.

2. 연구 방법

2.1 분석시스템의 구성

본 연구에서는 TMA를 안정적으로 검출할 수 있는 GC/FID (Donam Instrument, Model DS 6200)와 최근 저농도용 시료의 분석기법으로서 각광을 받고 있는 SPME (SPME Fiber 65um, PDMS/DVB, Supelco)를 결합한 방식으로 분석을 시도하였다. 시료 주입은 GC/FID에 장착된 인젝터 (온도: 210 ℃에서 3 분 탈착)를 이용하였으며, 스플릿은 1:6의 비율을 유지하였다. 컬럼은 50 m, 0.32 mm (CP-WAX 52CB, Chrompack)로 시료를 분리했다. 오븐 내부의 온도 조건은 TMA가 검출 되는 시간 까지 80 ℃ 등온 조건을 유지하였으며, 이후 컬럼에 잔존하는 이물질을 신속하게 제거하기 위해 190 ℃까지 상승시켰다. 시료 분석을 위해 TB내에 SPME 노출 시간은 10 분 수준으로 유지하였다.

2.2 TMA를 TB에 보관 후 경과시간에 따른 손실율

본 연구에서는 TB에 TMA 시료를 보관 할 때, TB의 보존시간에 따른 TMA의 농도 변화를 확인하기 위해서 1, 6, 12, 24, 48시간 7일, 14일의 총 7가지 시간대의 간격을 설정하여 비교기준으로 활용하였다. 그리고, 이렇게 설정한 각 시간대별로 시료의 농도를 분석하였다. 모든 작업용 표준시료는 복수로 만든 후, 이 중 1개씩은 제조 후 10 분 이내에 농도를 곧 바로 측정하였다. 앞서 언급한 바와 같이, 복수 시료로 준비한 또 다른 7개의 시료는 각자 설정한 경과 시간대별로 분석하였다. 그리고, 작업용 표준시료를 (만든 직후) 곧바로 분석한 결과 (10 분 이내 시점에 측정)와 비교하였다.

2.3 TB의 TMA 흡착 손실율

10 L TB에 TMA 작업용 표준 시료를 25, 100, 200 ppb 농도로 제조 하였다. 그리고 각각의 작업용 표준 시료를 5 L TB에 옮겨서 이동 전 10 L TB의 농도와 이동 후 5 L TB의 농도차를 비교하였다. 10 L TB에 만들고 10분간 농도 평형을 기다렸으며, 5 L TB로 옮긴 후에도 농도 평형을 위해 10 분간 둔 후 분석하였다. 위 방법과 마찬가지로 5 L TB에 옮긴 TMA 작업용 표준시료를 다시 1, 3 L TB에 차례로 옮기면서 농도를 분석하였다.

2.4 하나의 TB에 SPME를 이용하여 수차례 반복 분석시 농도 변화

SPME는 TMA 시료를 흡착하여 분석하는 방법으로 TB 내부의 TMA 농도를 감소시키는 역할을 한다. 만약 SPME가 TMA를 다량 흡착한다면, 시료를 채취한 TB를 반복 분석할 경우, 그 결과들 간에 차이가 발생 할 수 있다. 본 실험에서는 하나의 TB을 SPME로 수차례 반복 분석 하여 TB 내부의 농도 변화를 비교해 보았다. 이 또한 저농도와 고농도 시료 간에 차이가 있을 것이라 예상하였다. 따라서, 10, 25, 100, 250, 2500 ppb의 5가지 농도로 작업용 표준 시료를 만들고, 각 농도의 시료가 담겨있는 TB를 빠르게 (15분 이내) 연속적으로 10회 분석을 실시하였다.

3. 결과 및 토론

본 연구에서는 TMA를 쉽고 빠르게 채취 할 수 있는 TB 채취 방법의 안정도를 평가하고자, 여러 가지 방식의 비교 분석을 시도하였다. 보관 시간대별로 농도 변화의 추이와, TB 자체의 흡착성, SPME를 이용하여 수차례 하나의 TB를 분석하면 TMA 농도가 변화하는 경향 등을 평가하고자 하였다. TB에 작업용 표준시료를 만든 후 1시간 뒤에는 약 5 % 정도만 감소하였으나, 24시간 뒤에는 15~30 % 감소하는 것으로 나타났다. TB의 작업용 표준시료를 다른 TB로 이동시켜서 흡착성을 확인한 실험은 저농도 25 ppb에서 약 20 %가 감소했으며, 비교적 고농도인 100, 200 ppb 시료는 5 % 이내의 손실율을 보였다. 또한 반복 분석 실험에서 10 ppb 농도의 작업용 표준시료는 3회 분석하는 동안 20 % 사라졌지만, 25 ppb 이상 농도에서는 10 % 미만으로 감소하였다.

결론적으로, TMA는 TB로 채취/보관, 분석할 경우 여러모로 오차의 발생 소지가 존재 할 수 있다는 것을 정량적으로 확인할 수 있었다. 그러나, 본 실험에서는 TMA 검량선의 r^2 값을 0.95 이상 확보 할 수 있었으며, Method Detection Limit (MDL)를 1~2 ppb 수준으로 검출가능하다는 것을 확인하였다. 악취방지법의 엄격한 규제는 5~20 ppb, 기타 지역은 5 ppb 이기 때문에, TB를 이용한 현장 시료 채취 방법을 적용하여 분석하는 것이 가능하다. 그러나, TB 방식을 적용할 경우 정량적인 오차의 발생을 감안해 주어야 할 것이다.

TB은 빠르게 시료를 채취 할 수 있고, 보관 및 이동의 용이성, 분석과 각종 실험 용기로 사용하기에 좋은 재료라고 볼 수 있다. 그러나, 이번 실험에서 확인한 문제점 외에도 수분이나, 온도의 급작스런 변화 등 다양한 변수들의 영향을 감안해 주어야 할 필요가 있다. 이러한 요인들과 연계된 오차의 특성을 파악할수 있다면, 신뢰 할 수 있는 자료를 확보하는데 일조 할 것이다.

참 고 문 헌

김기현, 최여진 (2005) GC/PFPD를 이용한 악취성 황화합물의 분석기법 : 시료의 채취방식과 검량방식에 따른 오차, 한국대기환경학회논문집 (2005.5) Vol 2005, No S

산업안전보건연구원 화학물질안전보건센터 (2004) 물질안전 보건 자료 MSDS : trimethylamine, 노동부 한국산업안전공단 안전보건 DB,

박종호, (2003) 생활폐기물 매립장의 악취 분석 및 배출 특성 연구, 동신대학교 박사학위 논문

A. Bene, A. Hayman, E. Reynard, J.L. Luisier, J.C. Villettaz (2000) A new Method for the rapid determination of volatile substances : SPME-direct method Part II. Determination of the freshness of fish. Sensors and Actuators B 72 (2001) 204-207

M. Visan, W.J. Parker (2004) An evaluation of solid phase microextraction for analysis of odorant emissions from stored biosolids cake. Water research 38 (2004) 3800-3808

OSHA Sampling & analytical methods, U.S. Department of Labor, Occupational Safety & Health Administration, Partially Validated Method #2060

Y.-C. Chien, S.-N. Uang, C-T Kuo, T-S Shih, J F Jen (2000) Analytical method for monitoring airborne trimethylamine using solid phase micro-extraction and gas chromatography-flame ionization detection. Analytica Chimica Acta 419 (2000) 73-79