

SPME법을 이용한 식물정유 성분분석을 통한 유해가스 제거 특성연구

박 영 규

대진대학교 화학공학과

(접수 : 2004. 4. 1., 게재승인 : 2004. 6. 24.)

Study of Toxic Gas Removal Characteristics by Chemical Analysis of Essential Oil using SPME Method

Young Gyu Park†

Division of Science and Engineering, Daejin University, Kyungki 487-711, Korea

Prundle Envitech., Seoul 135-270, Korea

(Received : 2004. 4. 1., Accepted : 2004. 6. 24.)

This paper was investigated to clarify the possibility of ammonia gas removal by essential oil. First of all, the chemical analysis was performed to analyze the composition of an essential oil by GC-MS. The monoterpenes in an essential oil react with ammonia by neutralization and their reaction mechanism was elucidated. Based on their chemical neutralized reaction, the removal efficiencies of ammonia gas were studied to derive the optimal conditions in the scrubber tower such as optimal temperature and pH. The experimental result shows that the removal efficiency of ammonia gas was achieved over 98 % by the misty aerosol dispersion of scrubber tower.

Key Words : Ammonia gas, removal efficiency, essential oil, monoterpene

서 론

대기오염의 발생원에는 유황화합물, 질소화합물 및 탄소화합물 등에 대해서는 오염방제대책 및 새로운 기술개발 등에 힘입어 공정개선이 이루어지고 있다. 한편, 발생구조가 복잡한 부유사 물질이나 화학적 산화물질에 대해서는 환경기준에 달성이 쉽지 않고 질소화합물 등은 대기오염원의 주 원인이 되고 있다. 이와 함께 산업체에서 발생하는 악취성 대기가스는 대기오염 뿐만 아니라 산업체의 기계 부식, 독성, 인화성 등 제반문제를 일으키고 있다.

이와 같은 배기가스를 정화하는 데 있어서 종래의 방법으로 화학필터 등을 사용하고 있지만 필터를 재처리하는 과정에서 또 다른 환경오염 등의 여러 가지 문제점이 대두되고 있다. 다른 대체방법으로는 미생물을 이용한 배기가스 정화 시스템을 개발하여 대기오염 및 산업체 배기가스로 인한 산업체해의 주원인인 부식성, 독성, 인화성 및 작업환경 등을 개선시키고 있다. 미생물 탈취에 의한 유해가스 제거방법은 이차공해가 없고 운전비용이 적게 든다는 이점이 있다. 그러

나 미생물을 이용한 정화장치는 처리면적이 필요하고 투자비용도 크기 때문에 이에 대한 경제성이 문제점으로 대두되고 있다(1).

그러나 본 연구에서와 같이 위에 언급한 문제점을 해결하면서 임산물을 재이용하여 식물추출물 등을 추출해서 사용하면 작업환경에 악영향을 미치지 않으면서 악취가스 등을 정화할 수 있기 때문에 일석이조의 잇점을 갖고 있다. 더욱이 인체에 무해할 뿐만 아니라 식물추출물에서 발생하는 자연향 등으로 인해 작업환경을 크게 개선하고 작업자들에게 친근감을 줄 수 있기 때문에 호감을 줄 수 있다.

목재나 나뭇잎에 존재하는 휘발성 성분인 식물정유는 식물의 2차 대사물질이고 이들을 이용해 환경오염 방제 처리하는 경우는 드물지만 최근에 대기가스 중 악취성분이 강한 암모니아 가스 제거를 위해 사용하는 것으로 알려지고 있다. 식물정유는 terpene의 화학성분으로 이루어져 있으며 소나무와 침엽수류 나무의 정유성분 특성이나 조성에 관한 연구가 이루어져 왔고 이들의 중요성은 급증하고 있다. 식물정유의 이용성은 의료용 및 살균용 그리고 식품조제로 사용되고 있기는 하나 식물정유 추출물을 환경오염방제를 위해 사용하기 위한 연구는 거의 없는 실정이다. 특히 이들을 악취물질의 단순형인 암모니아 가스 (NH_3)의 분해를 위하여 식물추출물의 대기가스 중화하고 그들의 화학적 성분을 규명하기 위한 기초기술 설정에 주안점을 둔적은 거의 없는 것으로 알려져

† Corresponding Author : Division of Science and Engineering, Daejin University, Kyungki 487-711, Korea
Tel : +82-31-539-1994, Fax : +82-31-536-6676
E-mail : ypark@daejin.ac.kr

고 있다.

그러므로 본 연구는 대표적인 산업체의 배기가스인 암모니아를 선정하여 이들을 분해처리하기 위해서 이들의 처리결과에 따른 식물추출물의 물질분석을 일차적인 목표로 두고 있다. 개발된 식물추출물의 기기분석을 통해 제품의 화학성분을 밝히고 중화반응 메카니즘 규명을 위한 기초연구를 유도하는 데 이차적인 목표를 갖는다.

재료 및 방법

발생 유해가스 중 암모니아 가스

화학공장에서 발생하는 유해가스 중 암모니아 가스 등은 자극성 있는 기체상의 물질이고 사람의 후각을 자극하여 불쾌감과 혐오감을 주는 냄새를 주고 있다. 특히 암모니아 가스는 발생원이 다양하고 극히 낮은 농도에서도 취기를 발생하므로 어느 정도 악취를 저감시키더라도 그에 따른 개선효과를 얻기가 어려울 뿐 아니라 쉽게 감지되므로 많은 민원사항이 되고 있다.

암모니아 가스는 합성섬유 공장이나 질소비료 제조공정의 화학공장에서 발생하지만 질소계의 유기물이 혐기성 분해가 일어나면서 생성되기도 한다. 이 경우 암모니아 가스의 대기 중 악취의 한계농도는 46.8 ppm인 것으로 알려지고(1) 본 실험에서 사용한 악취의 농도는 50 ppm을 조제하여 이용하였다.

식물정유 추출

본 연구에서 사용된 침엽수 수목재료는 소나무와 잣나무 등을 사용하고 있으며 잎과 나무는 지면에서 1.5 m 높이에서 가지를 절단하여 수집하였다. Monoterpene 물질은 분자량이 100 이상의 비교적 분자량이 크고 2개의 isoprene으로 이루어진 식물체의 2차 대사과정의 중간 생성물로 알려져 있다. 대개 식물정유로 추출된 monoterpene은 지리적 변종, 계절적 영향, 조직의 연령, 침엽수의 수직적, 수평적 위치 등에 따라 성분 등이 달라 질 수가 있다.

본 연구에서는 광릉수목원 등지에서 생육되고 있는 수령 30년생의 침엽수림을 대상으로 하였으며 잎은 가을(10월에서 11월)에 채취하였다. 저유추출을 위해서 절단된 잎과 수목의 크기는 한일믹서기로 분쇄하여 5 cm² 이하로 절단되었으며 1분간 분쇄한 후 식물추출액을 얻기 위해 샘플을 준비하였다.

추출방법은 알코올을 이용한 고-액추출 통해 추출액을 제조하며 일정한 온도에서 가열하여 이때 증류방법으로 식물추출액을 추출하기 위해 온도조절 방법의 단계를 거쳐 제조하였다. 정유추출의 효율을 증진시키기 위해 1 리터의 알코올 증류액에 100 g의 분쇄샘플을 넣고 5시간 동안 추출한 후 정유추출을 시도하였다. 추출을 위한 증류기는 5 kW의 용량의 전기 용탕기를 사용하였으며 pyrex 재질의 추출장비를 제작하여 사용하였다. 1시간 동안 추출기를 냉각시키면서 감압증류 방법을 이용하여 식물 정유를 추출하였다.

분석방법

정유 성분은 GC-MS 분석은 다음과 같은 실험조건으로 행

하였다. 실험에 사용된 GC-MS는 Hewlett Packard사의 HP6890 GC/HP5973 MSD를 사용하였고 GC column은 HP-1 (60 mm x 0.25 mm x 0.25 mm), carrier gas는 헬륨 가스를 사용하였고 주입온도는 250℃, 항온조의 온도는 50℃에서 240℃로 증가시켜 성분들을 분석하였으며, HP 5973 MSD에서 mass range가 28~550 그리고 acquisition mode는 scan mode 조건으로 성분들을 정량하였다.

식물정유성분은 휘발성이 매우 강하기 때문에 샘플주입구의 상온온도로 인해 식물정유 샘플의 주입 후 휘발성이 강하게 나타나고 있다. 이러한 샘플량의 휘발성으로 인해 정확한 분석이 불가능하기 때문에 이를 극복하기 위해서는 휘발성분을 재포집하는 포집관을 마이크로 시린지 주사관에 부착하여 주입을 시도하였다. 이러한 포집방법을 SPME (Solid Phase Microextraction)법이라고 하고 주사관 내부에 소수성 흡착력이 높은 65 μm의 고분자섬유(polydimethylsiloxane-Divinyl benzene)를 장착하여 주사관을 GC 샘플주입구에서 25℃에서 30분간 추출하였다. 본 재료는 Supelco (USA)사에서 구입하였다.

실험장치

본 연구에서 사용한 스크러버 탈취방법은 압축공기를 이용하여 중화제를 분사시키는 분사노즐을 이용하여 탈취시키는 방법이다. 희석된 혼합기에 희석배수를 정한 후에 중화제의 원액과 물을 원하는 100배 희석비율에 따라 희석시키고 분사노즐의 분사량을 조절한 후에 분사하는 방법이다. 탈취반응이 충분히 일어난 후에 Gastec 검지관을 이용하여 배출구로부터 배출되는 악취대기가스 중의 암모니아의 농도를 측정하였다. 암모니아 가스는 연구에 알맞은 농도인 50 ppm을 조제하여 암모니아수 용액으로 제조하여 분사노즐을 이용하여 분사시키는 방법을 채택하였다.

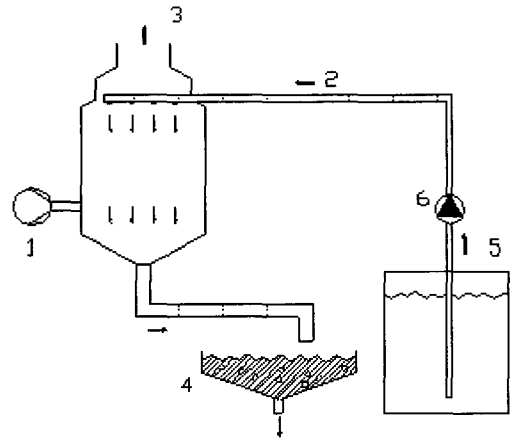


Figure 1. Schematic diagram of a scrubber tower.
 1: inlet of ammonia gas 2: inlet of essential oil 3: scrubber tower
 4: wasted neutralized solution 5: tank of an essential oil 6: inlet pump

악취대기가스성분을 제거하기 위해 Fig. 1의 주반응기 개략도를 도식하였다. Fig. 1에서 흡입시켜주는 팬, 중화제를 희석하여 주반응기로 주입시키기 위한 혼합기, 주입공기로 희석되어 주입되는 중화제를 분산시켜주는 분사노즐과 천연 중화제에 의한 스크러버로 나누어진다. 팬조작부는 풍량을

소량 존재하는 것으로 나타났다. 문헌에 따르면 식물의 정유 함량은 식물개체의 유전적인 요인 및 환경에 따라 달라질 수가 있다(2).

암모니아가스 처리 메카니즘

식물정유액을 미립자로 분사할 경우 대부분 암모니아가스와 상호 접촉하여 물리적으로 암모니아 가스를 흡수하여 염기성 화합물 및 물로 분해되어 버린다. 또한 비극성 약취분자와 화학적으로 반응하여 가스 상태의 암모니아가스를 이온화시키고 식물정유와 에스테르 화학결합을 통해 중화시킴으로서 암모니아 가스를 제거한다. 구체적으로 설명하면 미세 에어로졸 물방울층 내에서 물의 이온화 또는 물분자들의 극성화로 인해 물-식물정유 계면에서 에어로졸로부터 유도된 functional groups에 의해 중화반응을 유도하는 것이다. 이들은 차례로 물방울층 (water layer)의 외부에 흡수되어 있는 암모니아의 중화에 효과적이다. 일단 micelle 에어로졸이 침강, 분산되어 없어지면서 monoterpene에 의해 hedonic tone의 유쾌한 냄새로 치환된다고 관능검사에서 나타났다.

중화메카니즘은 식물정유의 화학구조에서 알코올기, 알데히드기 그리고 에스테르기가 포함되어 있는 경우에 암모니아가스와 중화반응으로 염을 형성하는 유해가스 제거 메카니즘을 갖는다. Table 1에서 식물정유의 알코올성 성분은 전체 식물정유 성분중에 13%를 차지하는 경우로서 식물정유의 많은 부분을 차지한다.

그들의 주요 반응 메카니즘은 monoterpene 분자에 알코올(-OH)기가 포함되어 있는 L-linalool, α-terpineol, geraniol 분자는 암모니아와 중화반응을 하여 암모늄염을 형성한다. 상기반응은 중화능력에 의거 이루어진 것이며, 아래와 같이 연쇄반응의 진행에 따라 암모니아 가스농도를 떨어뜨리게 된다. 반응결과 생성된 일부의 산/염기류는 주위에 있는 염기성과 재반응하여 염과 물로 변한다. 이 중화반응식은 다음과 같다.

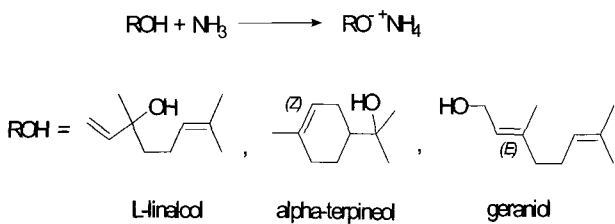
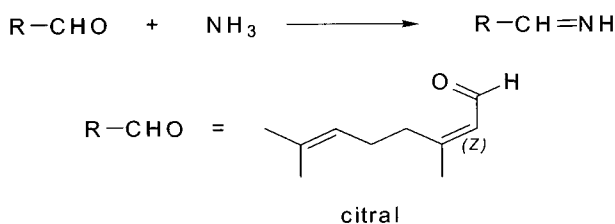
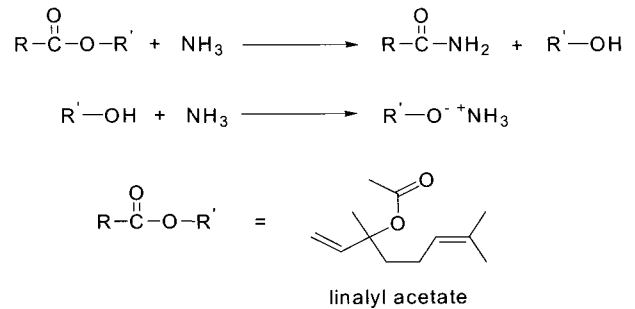


Table 1의 다른 반응은 아민류에 의한 반응을 예로 들 수가 있다. monoterpene 분자에 알데히드(-CHO)기가 포함되어 있는 citral 분자는 암모니아와 반응을 하여 이민(imine)을 형성한다. 이 반응식은 다음과 같다.



마지막으로 Table 1에 나타난 monoterpene 분자에 에스테르(-COOR)기가 포함되어 있는 linalyl acetate 분자는 암모니아와 중화반응을 하여 아미드와 알코올을 형성하며 생성된 알코올류는 다시 암모니아에 의해 중화반응을 하여 암모늄염을 형성하게 된다. 이 같은 반응식을 열거하면 다음과 같다.



이와 같은 암모니아 가스가 식물정유와 어떤 비율로서 공존할 때에 그 혼합물이 무취 또는 거의 무취와 같은 정도로 약해질 수 있다. 이와 같은 배향적 관계가 있는 암모니아 가스가 서로 짜 맞춤을 Odor Pair라고 한다. 암모니아 가스의 중화는 취기강도의 경감과 취기질의 개선 즉, 불쾌성이나 혐오성의 제거를 특징으로 하며, 특히 비교적 저농도의 취기대책에 유리하며 경험적으로 서로 조합시켜 분무, 살포 등의 방법으로 유해가스 제거에 적용할 수 있다.

환경개선효과

암모니아가스 제거에 사용되는 식물정유는 아래와 같은 반응기구에 따라 중화반응 한다고 알려져 있다. 공기 중에 식물정유의 에어로졸 분사는 기화 억제 기능을 추가하여 공기와 혼합되어 들어온 암모니아가스와 시간, 공간적 교류를 유도하고, 미세화된 물방울은 활성 분자의 운반체로서 입자가 작을수록 체공시간, 공간을 확보하게 된다. 또한 식물정유의 유체흐름에 따른 확산이 증가하여 식물정유와의 반응성 및 기화성으로 인해 공기 중에 함유된 암모니아가스와의 결합을 쉽게 유도할 수가 있다.

천연중화제를 scrubber 탑 형태에 의해 암모니아 가스 중 대표적인 물질인 암모니아의 제거반응 효과와 중화반응에 의한 처리효율을 관찰하였다. 중화제를 희석하여 주변 환경조건 변화에 대한 실험을 통해 처리효과를 선정하여 이들이 암모니아 가스 제거효율에 미치는 영향에 대해 실험을 수행하였다.

Fig. 3에서 보듯이 온도의 안정성연구의 경우에, 온도가 20~40℃에서 최적의 온도조건을 결정하기 위해 온도가 상승하는 경우에 처리효율은 감소하는 것으로 나타났다. 이는 식물정유 희석액이 암모니아가스와 접촉시 가스의 농도가 수증의 성분농도와는 일정한 평형관계가 성립되고 수증으로의 가스의 용해도는 온도가 높아지면 감소하게 되어 제거율을 저하된다. 특히 온도가 최적온도에서 10℃씩 증가하는 경우에 처리효율은 현저히 감소하는 것으로 나타났다. 흔히 반응속도 상수가 온도 상승이 커지면 아레니우스 식에 의해 반응속도가 감소하기 때문에 용해도 감소와 반응속도 감소로 인해

암모니아 가스 제거율이 감소하는 것이다.

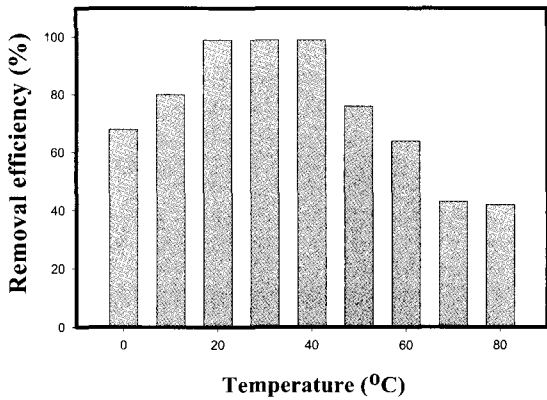


Figure 3. Removal efficiencies of ammonia gas depending on temperature.

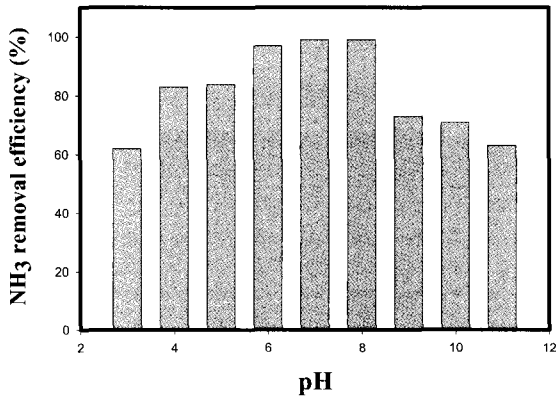


Figure 4. Removal efficiencies of ammonia gas depending on pH.

식물정유를 이용한 pH 제거효율은 암모니아 가스의 아래 반응 상태에서 수용액의 pH를 달리하여 실험을 수행하였다. 그 결과 pH가 낮은 약산의 경우는 pH가 중성인 경우에서보다 제거효율이 감소하였다. 더욱이 pH가 7 이상 높은 경우에는 pH가 중성인 경우보다 제거효율이 현저히 감소하였다.



이같은 경우는 식물정유를 중화하기 위해서는 pH가 중성인 경우에 식(1)과 같이 수소이온과 암모늄이온 상태로 평형을 이루면서 상존하게 되지만 알칼리성으로 옮기게 되면 OH⁻의 증가로 NH₃의 용해도가 감소하고 이로 인해 화학적 중화반응이 일부 진행되기 때문에 처리효율이 감소한다. 반대로 약산인 경우에는 NH₃의 용해도가 증가는 하지만 진소의 친핵도 (nucleophilicity)가 감소하여 식물정유의 중화반응을 못하게 되어 pH가 중성인 경우보다 처리효율이 떨어진다. 그러므로 pH가 중성인 경우 식물정유와 암모니아 가스의 중화작용에 영향을 주어 결국 Fig. 4에서와 같이 암모니아 가스의 제거효율은 최대값을 갖게 된다.

Fig. 5는 최적온도 및 최적 pH 조건에서 암모니아 가스의 제거효율이 빠른 시간에 98%에 도달함을 알 수가 있다. 본

연구에서 온도와 pH의 조절로 식물정유의 투여는 제거효과에 효과적임을 입증하였다.

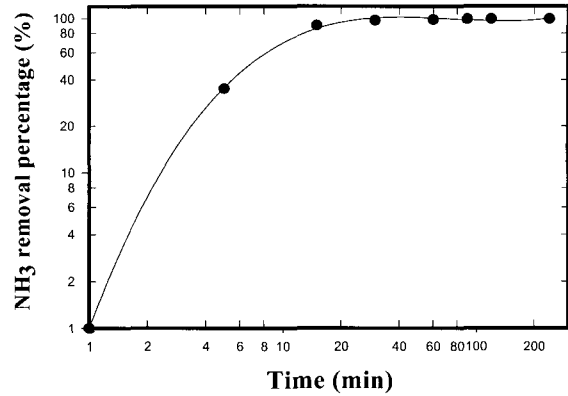


Figure 5. Removal efficiencies of ammonia gas in optimal condition (20°C, pH 7) of the scrubber tower.

요 약

본 논문은 식물정유를 이용해 유해가스를 처리하는 경우에 식물정유의 주요구성성분을 파악하고 이를 통해 처리효율을 규명하는데 연구하였다. 또한 식물정유와 암모니아 가스에 의한 암모니아 제거반응 메카니즘을 규명하였으며 그 결과는 아래와 같다.

- 1) 암모니아 가스는 중화반응에 의해 처리되는 경우에 식물정유의 화학구조에서 알코올기, 알데히드기 그리고 에스터기가 관여한다는 것을 밝혀냈다. 실험결과 앞서 언급한 화학작용기가 포함되어 있는 경우에 암모니아 가스와 중화반응으로 염을 형성하여 유해가스 제거과정을 갖는다.
- 2) 암모니아가스를 제거하는 중화반응의 경우에 온도와 pH에 따라 처리효율을 크게 달라졌으며 온도는 높은 온도보다는 적정 온도에서 제거효율이 거의 98%이상 제거되었으며 적정 pH는 pH가 중성인 경우에 최고의 처리효율이 얻어졌다.
- 3) 암모니아 가스의 처리효율은 식물정유를 통해 20분 이내에 암모니아 가스 처리 효율이 98% 이상 처리되는 것으로 나타났다.

REFERENCES

1. Chang, C. H. and N. Shin (1995), Treatment of toxic gas, p 83, Dongwha Press, Seoul.
2. Yang, J., B. Kang, T. Kim, C. Hong, W. Seo, and M. Choi (2002), Efficient extraction methods and analysis of essential oil from softwood leaves, *Kor. J. Biotechnol. Bioeng.* 17, 357-364.