한국환경분석학회지 제16권 (제2호) 71~76, 2013
J. of the Korean Society for Environmental Analysis

가스상 사고대비물질 시료채취 백 보존성 연구 -아크롤레인과 산화프로필렌을 중심으로-

이진선[1,†] · 김기준[1] · 윤준헌[1] · 최경희[1] · 조석연[2]
[1]국립환경과학원 화학물질연구과, [2]인하대학교 환경공학과

Study on the Sampling Bag Stability for the Substances Requiring Preparation for Accidents -Focusing on Acrolein and Propylene Oxide-

Jinseon Lee[1,†], Kijoon Kim[1], Junheon Yoon[1], Kyunghee Choi[1], and Seokyeon Cho[2]
[1]Center for Chemical Safety Management, National Institute of Environmental Research, Environmental Research Complex, Incheon 404-708, Korea
[2]Department of Environmental Engineering, Inha University, 100 Inha-ro, Nam-gu, Incheon 402-751, Korea

Received April 25, 2013/Revised May 3, 2013/Accepted June 14, 2013

To help a safer control of toxic chemicals, this study was conducted to investigate the storage stability of acrolein (ACR) and propylene oxide (PO), both of which are highly inflammable and volatile in Tedlar bags for gaseous chemical sampling. Their storage stability was analyzed considering storage temperatures (2 and 25), chemical concentrations (low conc. ppm and high conc. ppm) and storage times (0, 48, 96, and 144 hr). The bags were also divided into two groups and compared against each other for stability: one group contained a single type of chemical and the other included a mixture of chemicals. As a result, the two chemicals were found to have a low storage stability based on chemical reactivity and storage time. While PO showed statistical significance in terms of concentration and mixing type, ACR presented statistical significance in temperature in the bag with a single type of chemical substance.

Key words: Tedlar bag, Storage stability, GC/MS, Substances requiring preparation for accidents, Acrolein, Propylene oxide

1. 서 론

환경부는 화학물질 중에서 인화성 등 물리·화학적 위험성, 급성독성이 큰 물질과 국내 유통량이 많아 사고로 인한 노출 가능성이 높은 물질들 중 69종을 사고대비물질로 지정하여 관리하고 있다(유해화학물질관리법 제38조).[1)] 화학사고 발생 시 이들 물질에 대한 정성적인 또는 정량적인 정보를 얻기 위해서는 현장에서 휴대용 측정장비를 사용하여 측정하거나, 시료포집 후 이동분석실 또는 분석실로 시료포집 용기를 이송하여 분석하여야 한다. 가스상 화학물질 시료를 포집하기 위해서는 흡착관법(adsorption tube)을 이용하거나 캐니스터(canister) 또는 백(bag)과 같은 용기포집 방법을 적용할 수 있다.[2)] 용기포집법을 선택할 경우 시료와 용기 재질과의 반응성, 시료의 보존시간 등의 인자는 현장시료의 분석오차를 줄이기 위한 중요한 고려 사항이 될 수 있다.[3)] 백 포집법 적용 시 범용적으로 사용되는 것은 polyvinyl fluoride 재질로 만들어진 테들러백(tedlar bag)으로 국내·외 공정시험방법에서 휘발성유기화합물질 시료채취 방법으로 제시되어 있다.[4)] 또한, 많은 연구자들에 의하여 테들러백을 이용한 가스상 오염물질 시료채취관련 연구결과가 발표되어왔다.[5-8)] 전선주 등[9)]에 의하면 테들

†To whom correspondence should be addressed.
Tel: 82-32-560-7245, Fax: 82-32-568-2040, E-mail: own0211@korea.kr

러백은 일반적으로 유기화합물에 대한 흡착성이 작은 것으로 알려져 있고, 스테인리스-스틸 캐니스터(canister) 방식에 비해 사용 및 관리가 용이하기 때문에 휘발성 유기화합물질 시료 채취에 주로 사용되는 것으로 보고되고 있다. 시료채취방식으로 흡착관을 사용할 경우 흡착 후 고온 열탈착하는 과정에서 분석대상물질이 분해되거나 변질되어 분석하고자 하는 물질 이외의 물질이 생성될 가능성이 있다. 테들러백을 이용할 경우 2차적인 처리과정 없이 바로 분석장비로 분석하는 것이 가능하므로 화학사고 또는 테러 발생 시 정성정보를 얻는 측면에서는 유리하다. 그러나 테들러백 방법은 화학물질 및 여러 인자에 의하여 보존성의 차이가 발생하는 것으로 보고되고 있다. 테들러백 방법은 시료 보존 기간 동안 대기 중 수분에 의한 영향, 고분자 성분의 테들러백 내면으로의 고착(adhering), 저분자 성분의 테들러백 표면으로의 투과(permeating), 낮은 온도에서의 응축손실, 화학물질들 간의 결합에 의한 손실 등과 같은 영향을 받을 수 있다. 또한, 테들러백 내부에 시료를 보존하는 동안 시간에 따른 손실 오차 등이 나타나기도 한다.[2,10-13]

사고대비물질에 대한 시료보관 관련 자료는 부족한 상황으로 화학사고 발생 시 정성 또는 정량분석을 수행하기 위해서는 기상 사고대비물질에 대한 시료채취 방법 연구가 필요한 상황이다. 본 연구에서는 사고대비물질 69종 중 휘발성과 화재위험성 등급이 높은 물질을 선정하여 테들러백에서의 보존 특성을 연구하였다.

2. 실험방법

2.1. 물질 선정 및 물성특성

화학 사고대비물질 69종 중 휘발성이 높고 미국 방제협회(National Fire Protection Association, NFPA)의 위험물확인기준의 화재 위험성 등급이 높은 인화성 물질인 아크롤레인(acrolein, ACR)과 산화프로필렌(propylene oxide, PO)을 대상 물질로 선정하였다. ACR은 지방이 타는 듯한 자극성의 역한 냄새를 지닌 화합물로 반응성이 매우 강하고 상온에서 중합하여 끈적한 노란색 물질로 변하는 특성이 있다. 대기 중에 2 ppm 정도만 존재해도 독성 반응을 일으킬 수 있으며 군수산업에서 독가스 혼합물에도 사용된다. PO는 광범위하게 생산되고 작업장에서 인간에게 쉽게 노출되며 과다노출 시 중추신경계 억제, 구역질, 구토, 괴사성 병변, 접촉성 피부염, 각막화상, 호흡기 장애 등을 유발할 수 있다.[15] 대상 물질의 기본적인 물리·화학적 특성은 Table 1에 제시되어 있다.[14]

2.2. 표준가스 제조

표준가스를 제조하기 위하여 테들러백(SKC Inc., USA)에 초고순도(99.999%) 질소가스를 일정부피 주입하고 Table 2에 제시된 표준용액을 마이크로시린지를 사용하여 주입하였다. 농도단계별 표준물질은 초기 농도의 고농도 표준가스를 초고순도 질소와 혼합하는 방식으로 희석하여 제조하였다.

백 보존성 실험을 위하여 두 단계 농도의 시료를 제조하였고, 보관 온도에 따른 보존성 연구를 위해 냉장(2°C)과 상온(25°C) 조건을 설정하였다. 보관기간은 시료 제조 시(0시간)와 이후 48시간, 96시간, 144시간으로 설정하였다.

2.3. 분석조건

분석을 위해 GC/MSD(6890 N/5973 N, Agilent)를 사용하였고, 컬럼은 DB-5MS(30 m × 0.25 mm × 0.25 mm)를 사용하였다. 정량 이온으로 ACR은 56 m/z, PO는 58 m/z를 사용하였다. 구체적인 분석조건은 Table 3에 제시되어 있다.

정량분석을 위하여 4단계 농도의 표준가스를 제조하여 검량선을 작성하였고, 그 결과 결정계수 (r^2)가 0.994 이상으로 나타났다. GC 주입량인 100 μl 부피를 기준으로 검출한계(Method Detection Limit, MDL) 작성결과 ACR은 0.80 ppm, PO는 0.11 ppm으로 나타났다. 모든 시료는 3회 반복분석을 수행하였고, 반복분석에 대한 정

Table 1. Physical and chemical properties of target compounds

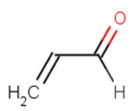
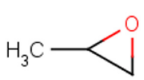
Chemicals	ACR	PO
Molecular formula	C_3H_4O	C_3H_6O
Molecular weight	56.06	58.08
Boiling point (°C)	52.5	34.23
Vapor pressure (mmHg,25)	274	538
NFPA code	4, 3, 3	3, 4, 2
Structure		

Table 2. Analytical standard materials

Chemicals	Purity	Manufacturer
ACR	99%	SIGMA-ALDRICH
PO	99.7%	SIGMA-ALDRICH

Table 3. Analytical parameters of GC/MS

Parameters	Conditions		
Column	DB-5MS (30 m × 0.25 mm×0.25 mm)		
Carrier gas	He (1.2 mL/min)		
Injection mode	Split ratio (10:1), 100 injection		
Temperature information			
Inlet temperature		230°C	
Detector temperature		230°C	
Oven temperature	Rate (°C/min)	Temp. (°C)	Time (min)
		40	6
	10	160	0

밀도(상대표준편차)는 평균 1.5% 이하로 나타났다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 시간에 대한 시료 보존성

산화프로필렌(PO)에 대한 백에서의 보존율을 시간에 따라 확인한 결과 단일물질로 12.9 ppm PO를 25°C에서 보관 시 48시간 이후 0.96 보존율이 확인되었고, 96시간 경과 시 0.85, 144시간 경과 시 0.80로 시간에 따라서 보존율이 감소하였다(Fig. 1). 51.1 ppm PO에 대해서는 48시간까지 시료가 초기농도로 보존이 되었으며, 96시간 이후 0.90, 144시간 이후 0.86으로 보존율이 감소하였다. 아크롤레인(ACR)에 대한 시간에 따른 백내에서의 시료 보존율을 25°C 조건에서 확인한 결과 16.0 ppm 초기농도에 대하여 48시간 이후 0.73, 96시간 이후 0.62, 144시간 이후 0.57로 보존율이 급속히 감소하였다(Fig. 2). 초기농도 60.7 ppm에 대하여는 시간에 따라서 보존율이 0.82(48시간), 0.64(96시간), 0.57(144시간)로 감소하였다(Fig. 2). 테들러백 내에서의 시료 보존율은 시간 경과에 따라서 감소하였고, McGarvey 등[12]은 백에서의 시간에 따른 손실율을 반응속도식을 통해 해석하였다. 본 연구에서는 테들러백에서의 보관시간에 따른 함수를 식(1)과 같이 1차 반응속도식으로 표현하여 속도상수(k)와 결정계수(r^2)를 계산하였다.

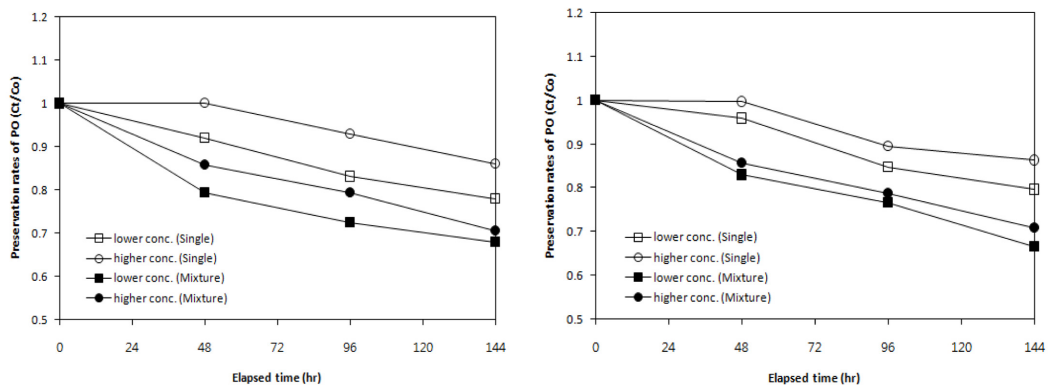


Fig. 1. Preservation rate for PO at 2°C (left) and 2°C (right).

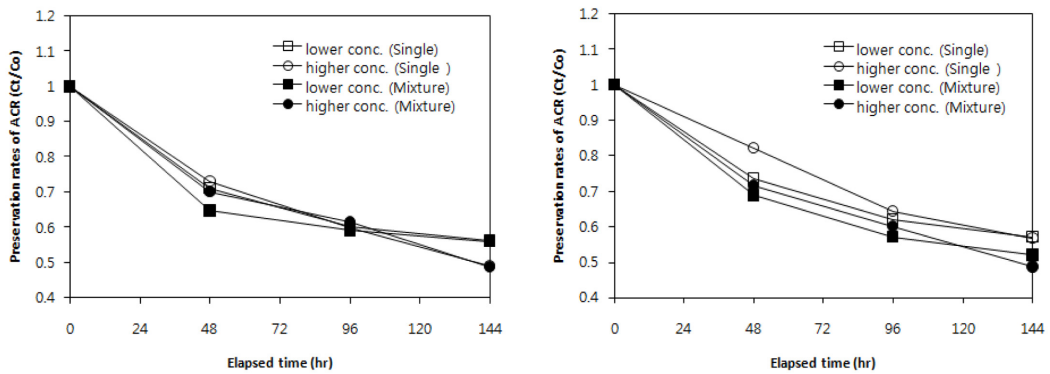


Fig. 2. Preservation rate fot ACR at 2°C (left) and 25°C (right).

$$C_t/C_0 = e^{-kt} \quad \text{식 (1)}$$

C_t : Concentration of the target compounds at time t
C_0 : Initial concentration of the target compounds
k : The first-order rate coefficient

PO에 대한 결정계수는 평균 0.948(0.870~0.992)이었고, ACR의 결정계수는 평균 0.932(0.787~0.986)로 비교적 1차 반응속도식에 잘 맞는 것으로 나타났다. 속도상수 값은 PO의 경우 평균 0.0019(0.0011~0.0027)이었고, ACR의 경우 평균 0.0043(0.0036~0.0049)으로 ACR이 시간에 따른 변화가 큰 것으로 나타났다. 이와 같이 물질 특성에 따라서 테들러백 보존에 따른 영향이 다르게 나타나는 것은 분자구조에 따른 정전기력에 의해 영향을 받을 수 있기 때문이다. McGarvey 등[12]은 테들러백에 대한 화학물질의 흡착경향은 수소결합, 극성, 반데르발스 상호작용에 의한 정전기력에 의해 큰 영향을 받는 것으로 보고하였고 화학물질 그룹별로 흡착손실 영향을 분류하였다. 알코올류와 알데하이드류는 높은 흡착손실, 방향족 탄화수소는 높은 흡착손실, 할로겐화 탄화수소는 낮은 흡착손실, 에폭사이드류는 낮은 흡착손실을 갖는 화합물로 보고하였다. ACR의 손실율이 상대적으로 큰 것은 ACR이 분자 간의 쌍극자-쌍극자 인력을 갖는 C-O 결합 구조를 갖고 있기 때문에 흡착영향이 상대적으로 크게 나타난 것으로 판단된다. 또한, ACR은 25°C에서 증기압이 274 mmHg로 PO의 증기압(538 mmHg)에 비해 상대적으로 낮은 값을 가지고 있어 상대적으로 흡착상태로 되려는 경향이 크기 때문에 ACR의 손실율이 상대적으로 큰 것으로 판단할 수 있다. PO는 에폭사이드(epoxides)로 산소 원자가 2개의 탄소와 결합되어 있어 강한 극성을 보이지 않아 흡착에 의한 손실율이 적은 것으로 판단된다.

3.2. 농도, 온도, 혼합형태에 따른 시료 보존성 비교

농도에 따른 보존성을 평가하기 위하여 약 10 ppm(저농도)와 약 50 ppm(고농도) 초기농도에서 동일한 조건으로 보존율을 비교하였다. 그 결과 PO의 경우 저농도 그룹에서 상대적으로 보존율이 낮은 것으로 나타났다(Fig. 1). Table 6에는 영향인자에 따른 차이를 확인하기 위하여 수행한 T-검정 결과를 제시하였다. PO의 저농도 그룹의 속도상수 값이 고농도 그룹보다 단일물질 보관 시 0.0006~0.0007 정도 다소 크게 나타났고 유의수준 0.05에서 차이(p=0.0006)가 있는 것으로 확인되었다. 혼합물질의 경우 차이가 농도에 따른 차이는 크지 않았으나, T-검량 결과 유의한 차이(p=0.0043)가 있는 것으로 나타났다(Table 4). ACR의 농도에 따른 차이를 비교한 결과 Fig. 2와 같이 눈에 띄는 차이는 확인되지 않았고, T-검정결과 유의확률(p-value)이 단일물질 0.7041, 혼합물질 0.8168로 차이가 없는 것으로 확인되었다.

저온(2°C)과 상온(25°C) 조건에서 보존성을 비교한 결과, PO는 단일물질과 혼합물질 조건에서 속도상수의 일부 차이는 보였으나 유의한 차이는 없는 것으로 나타났다. ACR의 경우 혼합물질에서의 유의한 차이는 없었으나, 단일물질 조건에서는 유의확률이 0.0243으로 차이가 있는 것으로 나타났다. 저온조건에서 속도상수가 0.0049로 상온조건 0.0041보다 큰 것으로 나타났다. 온도에 의한 백에서의 보존성 결과는 Paul[13]의 연구결과에도 유

Table 4. Correlationof determination and rate constant k for PO

Mixing type	Conc. (ppm)	2°C		25°C	
		k (hr^{-1})	r^2	k (hr^{-1})	r^2
Single chemical	12.9	0.0018	0.992	0.0017	0.968
	51.1	0.0011	0.870	0.0011	0.909
Mixture chemical	14.4	0.0024	0.897	0.0027	0.977
	64.2	0.0023	0.985	0.0023	0.985

Table 5. Correlation of determination and rate constant k for ACR

Mixing type	Conc. (ppm)	2°C		25°C	
		k (hr^{-1})	r^2	k (hr^{-1})	r^2
Single chemical	15.8	0.0039	0.904	0.0038	0.928
	61.2	0.0049	0.986	0.0041	0.986
Mixture chemical	14.3	0.0036	0.787	0.0045	0.919
	54.5	0.0048	0.968	0.0049	0.979

Table 6. The p-values of T-test for temperature, concentration and mixture

Type	Concentration (p-value)		Tempeature (p-value)		Temp. (°C)	Mixing type (p-value)	
	PO	ACR	PO	ACR		PO	ACR
Single	0.0006	0.7041	0.5686	0.0243	2	0.00002	0.2119
Mixture	0.0043	0.8168	0.3419	0.7655	25	0.00007	0.0018

Table 7. Storage stability comparison between single chemical bags and mixture chemical bags after 48 hr

Chemicals	2°C, low conc. ppm		2°C, high conc. ppm		25°C, low conc. ppm		25°C, high conc. ppm	
	Single bag (%)	mixture bag (%)	Single bag (%)	mixture bag (%)	Single bag (%)	mixture bag (%)	Single bag (%)	mixture bag (%)
PO	71.02	64.74	73.09	70.23	73.48	68.78	82.18	71.48
ACR	97.81	81.07	95.74	93.31	97.91	86.72	93.21	94.85

사하게 보고되어있다. Paul 연구진은 15°C와 25°C에서의 보존성을 비교한 결과 큰 차이는 없었으나 저온조건에서 응축에 의한 손실이 일부 발생한 것으로 보고하였다.

물질의 혼합형태에 따른 특성을 위해 단일물질과 혼합물질의 보존성을 비교해보면, PO는 단일물질과 혼합물질일 때 유의한 차이가 확인되었다(Table 6). 반면 ACR의 경우 상온조건에서는 유의한 차이가 확인되었으나, 저온조건에서는 유의확률이 0.2119로 혼합형태에 따른 차이는 확인되지 않았다. PO의 경우 혼합물질로 백에 보관되었을 때 단일물질에 비해 상대적으로 속도상수가 크게 나타났다(Table 4). ACR의 경우 상온조건에서는 PO와 유사하게 혼합보관시 속도상수가 큰 것으로 확인되었으나, 저온조건에서는 유사한 값을 보였다. PO는 에폭사이드(epoxides)로 산소 원자가 2개의 탄소와 결합되어 있어 강한 극성을 보이지 않아 단일물질 보관시는 흡착에 의한 손실율이 적은 것으로 판단된다. 그러나 혼합물질의 경우 반응성이 높은 에폭사이드 고리가 쉽게 깨져 다른물질과 쉽게 반응하므로 상대적으로 농도손실이 큰 것으로 판단된다.

화학적 반응성을 고려한 단일물질 시료와 혼합물질 시료의 보존성을 비교하기 위해 백 제조직후(0시간)와 48시간 경과 후의 농도손실을 백분율로 비교하여 Table 7에 표현하였다. 동일한 온도 및 농도 조건에서 단일물질 백 내의 시료와 혼합물질 백 내의 시료 보존성을 비교한 결과, 단일물질 백에서 시료 보존성이 높다는 것을 확인할 수 있다. 특히, PO가 12~14%로 온도 및 농도 조건과 관계없이 큰 차이를 보여 PO의 화학적 반응 특성 상 다른 물질과 혼합시에는 농도손실이 크다는 것을 확인할 수 있었다. ACR의 경우 모든 조건에서 상대적으로 농도손실이 크게 나타났다. ACR의 경우 화학사고 시료를 정량분석을 위해 이송할 때 테들러백 방법은 손실율이 크게 발생되므로 다른 시료보관방법을 찾는 것이 적절하다는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 화학물질 사고·테러 발생에 대비하여 인화성 및 휘발성이 높은 사고대비물질인 아크롤레인(acrolein, ACR)과 산화프로필렌(propylene oxide, PO)을 대상으로 테들러백에서의 시료 보존 특성을 연구하였다. 테들러백에서의 시료 보존 특성에 영향을 줄 수 있는 인자로 시료 보관 시간(0시간, 48시간, 96시간, 144시간), 시료보관 온도(2°C, 25°C), 물질 농도(저농도, 고농도), 혼합형태(단일물질, 혼합물질)를 비교하였다.

화학물질의 흡착특성, 증기압, 반응 특성 등에 따라서 테들러백에서의 시료 농도가 시간이 경과함에 따라 감소하였다. 또한, 보관온도와 물질혼합여부에 따른 보존율 차이가 확인되었다. 특히, 화학물질 특성에 따라 테들러백에서의 보존성 차이가 크게 나타나므로 테들러백을 사용하여 시료 채취 시 대상물질에 대한 화학적 특성을 이해하는 것이 중요하다. 본 연구 결과는 ACR과 PO와 유사한 특성을 보이는 화학물질 그룹을 테들러백을 사용하여 시료채취 시 도움이 될 것으로 판단된다. 본 연구는 질소를 배경가스로 사용하였으므로 향후 배경가스를 공기로 사용하여 추가적인 물질의 보존 특성을 연구할 계획이다.

참고문헌

1. 환경부, 유해화학물질관리법 (2012).
2. 박신영, 김기현, 시료 채취방식의 차이에 따른 방향족 VOC 시료의 분석특성에 대한 연구-흡착관 대비 백 채취방식의 비교, *한국환경분석학회지*, **2008**, 11(1), 12-21.
3. 조상희, 김기현, 환원황화합물에 대한 용기채취법의 비교연구, *한국대기환경학회지*, **2012**, 28(3), 306-315.

4. Eckenrode, B. A., Environmental and forensic applications of field-portable GC-MS: An overview, *American Society for Mass Spectrometry*, **2001**, 12, 683-693.
5. Schulz, K., et al., Tedlar bag sampling technique for vertical profiling of carbon dioxide through the atmospheric boundary layer with high precision and accuracy, *Environ. Sci. Technol*, **2004**, 38, 3683-3688.
6. Ajhar, M., Suitability of Tedlar gas sampling bags for siloxane quantification in landfill gas, *Talanta*, **2010**, 82, 92-98.
7. Beghi, S., et al., Use of poly(ethylene terephtalate) film bag to sample and remove humidity from atmosphere containing volatile organic compounds, *J. Chromatography A*, **2008**, 1183, 1-5.
8. Kim, K. H. and Kim, D. A., Combination of Tedlar bag sampling and solid-phase microextraction for the analysis of trimethylamine in air: Relationship between concentration level and sample size, *Microchemical Journal*, **2009**, 91, 16-20.
9. 전선주, 허귀석, 캐니스터와 Tedlar-bag 시료채집법을 이용한 대기 중의 휘발성유기황화합물의 측정, *한국대기환경학회지*, **1999**, 15(4), 417-428.
10. Sandra Beghi, and Jean-Michel Guillot, Sample water removal method in volatile organic compound analysis based on diffusion through poly(vinyl fluoride) film, *Journal of Chromatography A*, **2006**, 1127, 1-5.
11. 김기현, 임계규, 테들러 백을 이용한 대기 중 황성분의 채취:보정인자의 적용을 위한 예비연구, *한국지구과학회지*, **2004**, 25(4), 265-269.
12. Linda, J. McGarvey and Charles V. Shorten, The effetcs of adsorption on the reusability of tedlar air sampling bags, *Journal of American Industrial Hygiene Association*, **2000**, 61, 375-380.
13. Cynthia, J. Paul, Loss/Gain of VOCs from tedlar bags and other sampling equipment, *17th Annual Association for Environmental Health and Sciences (AEHS) Meeting Workshop on Soil-Gas Sample collection and analysis San Diego*, 2007.
14. United States National Library of Medicine, Hazardous Substances Data Bank, 2011.
15. 식품의약품안전평가원, 독성정보시스템, 2010.