

휘발성 유기화합물(VOC)의 측정 및 분석 기술

문 헌 준
삼 성 물 산 기 술 연 구 소
전 임 연 구 원

1. 머리말

인간을 포함한 지상의 모든 생물은 호흡작용을 통한 신진대사를 하지 않고서는 살아갈 수 없다. 하지만 우리를 둘러싸고 있는 대기환경은 산업화, 도시화 등으로 인해 날로 악화되어 가고 있다. 이러한 의미에서 우리가 직접 흡입하고 있는 대기 및 실내공기는 항상 청정하게 유지하여야 하고 관심을 갖고 살펴보아야 한다. 최근 들어 정부 및 각종 사회단체 등을 중심으로 환경에 대한 홍보를 강화하고 있고, 개인들도 각종 매체 등을 통하여 자동차 배기가스, 오존층 파괴, 수질오염 등 환경에 대한 인식을 새롭게 하고 있다. 이러한 외부환경에 대한 오염이 심각해지면서 대기오염, 수질오염, 토양오염 등에 대해 지속적으로 모니터링하고 그 변화 추이를 감시하고 있으나, 대부분의 현대인들이 거주하고 있는 실내 환경에 대한 관심은 아직 미흡한 실정이다.

실내공간 중에 산업환경 또는 작업장환경에서는 생산과정을 통하여 방출된 유해한 물질들

이 근로자들의 건강을 해치는 경우가 종종 발생하고 있다. 이러한 산업환경에서는 오염물질의 농도가 높아 인체에 피폭되는 정도에 관한 기준치를 설정하여 관리를 하여야 한다. 우리나라를 포함하여 대부분의 국가에서 작업장의 피폭한계를 규정하고 있다. 제어대책의 전반적인 내용은 작업 시간 중 피폭되어 발생할 수 있는 건강상의 위해성으로부터 작업자를 보호하는 것을 주 목적으로 하고 있다. 보고된 바에 의하면, 일반적으로 작업장에서 검출되는 오염물질의 농도가 외부의 농도보다 훨씬 높게 나타나는 것으로 알려져 있다. 또한, 이러한 환경에서는 생산과정에서 방출되는 특정 오염물질의 농도가 매우 높을 수 있으며, 이는 생산 중인 제품의 질을 떨어뜨리는 요인이 되기도 한다. 반도체 공장의 경우에는 입자상 오염물질(Particles)에 의한 웨이퍼 표면의 오염 이외에도 생산과정에서 방출되는 가스에 의한 오염물질도 반도체 수율에 막대한 영향을 주는 것으로 알려져 있다.

일반 생활환경인 아파트, 주택, 사무소, 학교

등에서는 건장한 일반인 이외에 어린이나 노약자 등도 거주하고 있으며, 실내에 머무는 시간도 작업환경에 비하여 상대적으로 매우 길다. 오염물질에 대한 인체의 피폭량은 오염물질의 농도와 노출시간의 곱에 비례하므로, 현대인이 실내공간에서 거주하는 시간이 길어진다는 점을 고려할 때 실내 공기오염의 중요성은 더욱 커진다고 할 수 있다. 유럽, 일본, 미국 등의 선진국에서는 실내 공기 환경에 대한 관심을 갖고 연구를 진행 중이며, 국내에서도 최근 들어 인식이 많이 제고되고 있으나, 아직까지 실내 공기환경에 대한 규제대상 오염물질의 선정이 미흡하고 건물의 유지관리도 제대로 안되고 있는 실정이다.

흔히 옥외의 대기오염이 심각해지면, 호흡기 질환자나 심장 질환자들 뿐만 아니라 일반인들도 외출을 삼가고 실내에서 머무르기를 권장 받을 정도로 실내 공기는 안전한 것으로 간주되고 있다. 하지만, 실내에서 검출되는 아황산가스나 오존 등과 같은 일부 오염 물질들은 외부로부터 건물 내부로 유입되고 있으며, 취사에 의한 일산화탄소, 재실자들에 의한 이산화탄소, 흡연에 의한 호흡성 분진, 건축 내장재에서 방출되는 휘발성 유기화합물(VOCs ; Volatile Organic Compounds, 이하 VOC라 한다.)과 포름알데히드(HCHO) 등은 실내에서 발생하는 오염 물질들로 외부의 농도보다 훨씬 높은 것으로 보고되고 있다. 따라서 실내의 공기는 절대로 안전한 것이 아니며, 각국의 에너지 보존 정책에 의해 건물에서의 단열 및 기밀성능이 강화됨에 따른 환기 부족 현상으로 실내 공기 환경은 점차 악화되어가고 있는 실정이다.

외부로부터 침투하거나 실내에서 자체적으로 발생된 간에 오염 물질들은 일단 실내로 유입된 후에는 실내에 있는 가구나 벽의 표면에 흡착되거나 환기 등을 통한 희석과정을 거치면서 농도가 감소된다. 따라서 실내 오염 물질들은 건물 내에 존재하는 오염원의 존재여부, 외부공기의 유입정도 및 환기상태 등에 따라 그 농도가 달라지게 된다. 선진국에서는 이러한 오염원을 규정하고 허용 가능한 규제치를 설정하여 국민들이 건강한 생활을 유지할 수 있도록 노력하고 있다.

이러한 실내오염물질의 종류에는 질소화합물과 일산화탄소 등과 같은 화석연료의 연소로 인해 생성되는 물질과 흡연으로 인해 생성되는 호흡가능성 분진, 그리고 매우 다양한 유기 화합물들이 포함되어 있다. 최근의 연구결과에 의하면, 실내에 존재하는 오염물질 중에 VOC는 인체에 냄새에 의한 자극이나 피부점막의 자극 등을 일으키며 장기적으로는 암과 같은 인체에 치명적인 병을 유발할 수 있는 것으로 알려지면서 관심이 고조되고 있다. 따라서 본고에서는 이러한 VOC의 특성을 살펴보고 공기 중 VOC의 측정 및 분석방법에 대하여 소개하고자 한다.

2. VOC와 실내공기환경

2.1 VOC의 정의 및 인체 영향

작업장 뿐만 아니라 일반 실내환경에서도 빈번히 검출되는 오염물질 중의 한 그룹인 유기 화합물들은 그 피해양상이 1970년대 이후 보고되기 시작한 빌딩증후군(Sick Building Syndro-

me)과 매우 유사할 뿐만 아니라 벤젠과 같은 일부 유기화합물질은 호흡기성 질환이나 암을 포함한 갖가지 질병을 유발할 수 있는 것으로 알려져 다른 오염물질들에 비해 특별히 많은 연구와 관심의 대상이 되어 왔다. 기존의 연구에 의하면, 실내공기 중에 1ppb를 초과하는 VOC는 대략 250 여종 이상이며, 1ppb이하의 수준에서는 수백 종의 VOC가 존재하는 것으로 추정되고 있다. 이와 같이 실내환경에서 최근 관심을 끌고 있는 휘발성 유기 화합물 그룹에는 포름알데히드를 포함하는 카르보닐계 화합물, 벤젠을 포함하는 방향족 화합물 및 불완전 연소과정에서 주로 배출되는 반휘발성인 다환 방향족 탄화수소 등을 들 수 있다. 일반적으로 VOC는 메탄(methane)을 제외한 휘발성 유기물(non-methane hydrocarbon : NMHC)을 언급하며, 세계보건기구(WHO)에서는 이러한 VOC를 다음의 세가지로 구분하고 있다.

1) VVOCs : 비등점이 $<0^{\circ}\text{C}$ 에서 $50\sim 100^{\circ}\text{C}$ 까지인 휘발성이 매우 강한 유기화합물

2) VOCs : 비등점이 $50\sim 100^{\circ}\text{C}$ 에서 $240\sim 260^{\circ}\text{C}$ 까지이고, 증기압이 $>10^{-2}$ kPa인 휘발성 유기 화합물

3) SVOCs : 비등점이 $240\sim 260^{\circ}\text{C}$ 에서 $380\sim 400^{\circ}\text{C}$ 까지이고, 증기압이 $10^{-2}\sim 10^{-8}$ kPa인 반 휘발성 유기화합물

미국의 USEPA(United States Environmental Protection Agency)에서는 유해 대기오염물질(HAP, Hazardous Air Pollutants)로서 VOC물질들을 규제하고 있는데, 표 1에 TO-14 Method에서 규정한 VOCs를 나타내고 있다.

실내공기 중에 저농도로 방출되는 VOC의 건

강에 대한 영향으로는 (1) 냄새 등으로 인한 감각기관의 통증 유발, (2) 점막의 통증 및 독성으로 인한 질병 유발, (3) 유전인자에 대한 독성과 암유발 등의 3가지 종류로 구분할 수 있다. VOC와 인체의 영향에 대한 연구가 현재 지속적으로 진행중이나, VOC에 노출된 집단과 피폭량과의 관계에 대한 명확한 자료가 아직은 부족한 실정이다. 통증을 느끼는 5가지의 감각기관은 눈, 코, 목, 얼굴 피부, 신체 피부와 연관되어 있다. 이러한 조직들은 누적된 흡입량에 대해 비례적으로 반응하는 경향이 있는 것으로 알려져 있으나, 냄새의 경우와는 달리 그 반응 결과가 즉시 나타나기 보다는 만성적인 것으로 알려져 있다. 화학물질로 인한 통증으로는 결막염이나 기침, 목섭, 점막의 통증, 피부의 홍진, 피부의 부종, 호흡의 변화 등이 있다. 냄새는 구토나 과민작용, 그리고 호흡곤란을 가져온다고 알려져 있다. 실험 챔버를 사용하여 VOC와 인체의 생리적 반응에 대해 조사한 몇몇 연구에서는 피폭 영향과 대기 온도와의 관계에 대해 보고하고 있다. VOC의 신체 각 조직에 대한 독성학적 영향은 혈관조직, 빈혈이나 적혈구 증가를 가져오며, 이상 염색소를 양산하거나 신경조직에 이상을 유발시킨다고 보고되고 있다. 스티렌 등 몇몇 물질은 점막에 이상을 주며, 이러한 독성물질에 장기간 노출된 뒤에는 기형이나 암 등이 유발될 수 있는 것으로 보고되고 있다.

2. 2 건축자재의 VOC방출 특성

앞서 설명한 바와 같이 실내공기 중 VOC의 주된 배출원은 외기 유입 이외에 실내의 각종

표 1. USEPA TO-14 method에 의해 규정된 VOCs

	COMPOUNDS(<i>synonym</i>)	FORMULA
1	Freon 12 (Dichlorodifluoromethane)	Cl_2CF_2
2	Methyl chloride (Chloromethane)	CH_3Cl
3	Freon 114 (1,2-dichloro-1,1,2,2-tetrafluoroethane)	$ClCF_2CClF_2$
4	Vinyl chloride (chloroethylene)	$CH_2=CHCl$
5	Methyl bromide (bromoethane)	CH_3Br
6	Ethyl chloride (chloroethane)	CH_3CH_2Cl
7	Freon 11 (trichlorofluoromethane)	CCl_3F
8	Vinylidene chloride (1,1-dichloroethylene)	$C_2H_2Cl_2$
9	Dichloromethane (methylene chloride)	CH_2Cl_2
10	Freon 113 (1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroethane)	CF_2ClCCl_2F
11	1,2-Dichloroethane (ethylidene chloride)	CH_2CHCl_2
12	cis-1,2-Dichloroethylene	$CHCl=CHCl$
13	Chloroform (Trichloromethane)	$CHCl_3$
14	1,2-Dichloromethane (ethylene dichloride)	$ClCH_2CH_2Cl_2$
15	Methyl chloroform (1,1,1-trichloroethane)	CH_3CCl_3
16	Benzene	C_6H_6
17	Carbon tetrachloride (tetrachloromethane)	CCl_4
18	1,2-Dichloropropene (propylene dichloride)	$CH_2CHClCH_2Cl$
19	Trichloroethylene (Trichloroethene)	$ClCH=CCl_2$
20	cis-1,3-Dichloropropene (cis-1,3-dichloropropylene)	$CH_2CCl=CHCl$
21	trans-1,3-Dichloropropene (trans-1,3-Dichloropropylene)	$ClCH_2CH=CHCl$
22	1,1,2-Trichloroethane (vinyl trichloride)	$CH_2ClCHCl_2$
23	Toluene	$C_6H_5CH_3$
24	1,2-Dibromoethane (ethylene dibromide)	$BrCH_2CH_2Br$
25	Tetrachloroethylene (Perchloroethylene)	$Cl_2C=CCl_2$
26	Chlorobenzene	C_6H_5Cl
27	Ethyl benzene	$C_6H_5C_2H_5$
28	m-Xylene	$1,3-(CH_3)_2C_6H_4$
29	p-Xylene	$1,4-(CH_3)_2C_6H_4$
30	Styrene (vinyl benzene)	$C_6H_5CH=CH_2$
31	1,1,2,2-Tetrachloroethane	$CHCl_2CHCl_2$
32	o-Xylene	$1,2-(CH_3)_2C_6H_4$
33	1,3,5-Trimethylbenzene (mesitylene)	$1,3,5-(CH_3)_3C_6H_6$
34	1,2,4-Trimethylbenzene	$1,2,4-(CH_3)_3C_6H_6$
35	m-Dichlorobenzene (1,3-dichlorobenzene)	$1,3-Cl_2C_6H_4$
36	Benzyl chloride(α -chlorotoluene)	$C_6H_5CH_2Cl$
37	o-Dichlorobenzene (1,2-dichlorobenzene)	$1,2-Cl_2C_6H_4$
38	p-Dichlorobenzene (1,4-dichlorobenzene)	$1,4-Cl_2C_6H_4$
39	1,2,4-Trichlorobenzene	1,2,4-trichlorobenzene
40	1,1,2,3,4,4-Hexachloro-1,3-butadiene	C_4Cl_6

내장재나 가구 혹은 생활용품 등이 중요한 비중을 차지하고 있다. 따라서 이들 건축자재나

생활용품들에 대한 유해물질 함량에 대한 검사와 규제는 실내공기질 관리에 있어서 무엇보다

도 중요한 관건이 된다. 그러나, 국내에서는 아직 이에 대한 적절한 검사방법과 유해물질 함량에 대한 규제 방안이 제대로 마련되지 않은 실정이다.

최근 들어 세계 여러 연구실에서는 건물의 각종 건축자재 및 다양한 소비재에서 방출되는 VOC의 양이나 배출형태를 규명하기 위해 환경 챔버(Environmental Chamber)를 많이 사용하고 있다. 미국의 ASTM에서는 1m³ 미만의 작은 규모의 챔버를 이용한 실내 내장재의 시험기준을 이미 만들어 놓고 있다. 이러한 시험의 기본 원리는 불활성 내장재로 만들어진 챔버내에 일정한 온도와 습도를 유지하고 깨끗한 공기가 공급되는 상태에서 시험대상 물질을 설치한 후 그 물질로부터 발생하는 각종 오염물질의 발생량을 측정하는 것이다. 이때 환기량과 단위 용적당 시험 대상 물질의 표면적은 건물내에서 발생하는 여러 상황을 모사할 수 있는 상태로 설정하며, 챔버에서 측정되는 VOC의 농도는 각종 재료의 단위면적 혹은 단위 무게당 방출율로서 계산되어 배출계수로 이용된다.

건축자재로부터의 VOC방출은 이제 세계적으로 중요한 이슈가 되고 있고, 미국이나 유럽에서는 이를 법규에 포함하려 하고 있다. 많은 연구를 통해 건축물에서 사용되는 재료나 제품들이 실내 공기 오염에 중요한 영향을 미치고 있음이 밝혀졌으며, 실내 공기 오염문제를 피하기 위해 건물을 계획하는 단계에서 VOC를 적게 방출하는 재료를 선택하도록 강조되고 있다.

건축자재로부터의 VOC방출은 1) 비닐 바닥이나 폴리메릭(Polymeric) 단열재와 같은 고형

재료 또는 경화된 재료로부터의 방출, 2) 페인트나 왁스와 같은 습성재료로부터의 방출로 나눌 수 있다.

1) 고형재료로부터의 방출

고형재료로부터의 VOC방출량은 처음에는 높다가 급속하게 일정한 레벨로 떨어진다. 이렇게 일정한 레벨로 떨어지는 기간은 측정시료에 따라 다르지만, 일반적으로 10일에서 30일 사이이다. 일반적으로 실험챔버로부터 3일째와 30일째 방출율을 측정하고, TVOC(Total Volatile Organic Compounds)의 방출율이 지정된 일정한 레벨로 떨어지는 시간으로 대상 물질을 VOC 고방출이나 저방출 재료로 정의하는데 사용한다.

VOC 방출량은 방출율(Emission Factor)로 표현된다. 방출율은 다음의 식에 의해 계산할 수 있다.

$$EF = C(N/L) \dots\dots\dots (1)$$

여기서, EF = 방출율, $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$

C = 챔버의 균일 농도, mg/m^3

N = 챔버의 환기횟수, h^{-1}

L = 챔버의 시료표면적비(Loading Factor), m^2/m^3

시료표면적비는 챔버의 체적에 대한 시료 표면적의 비율을 말한다. 환기횟수는 시간당 챔버로 유입되는 신선공기의 체적을 챔버 체적으로 나눈 값이다. 환기횟수는 챔버에서 일어나는 희석이나 정화량을 나타내며, 이것은 VOC 방출율에 큰 영향을 미친다.

초기 시료의 시간에 따른 방출율은 일반적으로

로 챔버가 환기에 의해 완전 혼합되고, 챔버 표면에 의한 흡착과 방출이 거의 없는 것으로 가정하여 다음 식으로 방출 특성을 나타낸다.

$$EF = EF_0 e^{-kt} \dots \dots \dots (2)$$

여기서, EF_0 = 초기 방출율, $\mu\text{g}/\text{m}^3/\text{h}$

k = 상수, h^{-1}

t = 시간, h

VOC의 방출은 확산이나 증발에 의하여 이루어지며, 공기의 혼합, 대류, 시료표면에 대한 기류속도 등이 방출을 측정에 큰 영향을 미칠 수 있다. 실질적으로 온도, 습도, 기류속도, 환기횟수 등의 환경 요소들은 방출을 측정에 있어서 엄격하게 제어되어야 한다. 챔버 벽면에 의한 VOC의 흡착과 재탈착도 매끄러운 스테인레스 스틸 표면을 사용하여 최소화시켜야 한다.

2) 액상재료로부터의 방출

페인트와 같은 액상재료로부터의 방출은 보통 실험 초기에 빠르다가 짧은 시간 안에 최고치에 도달하며 이후 방출율이 급격히 떨어진다. 새로 시공된 페인트 필름은 마르기 전까지 표면의 증기압에 따른 증발과정을 통해 방출율이 크게 좌우된다. 마른 후에는 확산에 의해 더 큰 영향을 받게 되고, VOC의 종류와 VOC간의 상호작용이 방출율에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 마르고 있는 습한 필름의 VOC 방출을 설명하기 위해서는 공식에 초기의 증발 양상과 회석, 시료표면에 의한 흡착과 탈착과정 등을 포함시켜야 한다. 액상재료의 챔버내 농도는 다음의 식으로 계산할 수 있다.

$$C = L(EF_0)(e^{-kt} - e^{-Nt})(N-k) \dots \dots (3)$$

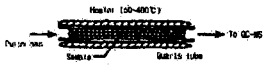

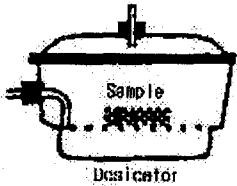
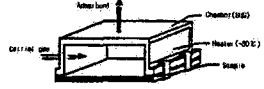
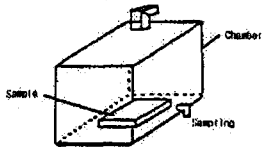
페인트 필름의 두께와 기저물질도 VOC 방출에 영향을 미치는 것으로 보고되고 있으며, 이에 따른 수학적식과 경험적인 모델이 지속적으로 개발되고 있다.

3. VOC의 측정 및 분석방법

3. 1 탈가스 측정방법

일반적으로 실내의 공기환경에 대한 오염성을 평가하기 위해서는 먼저 구성재료에서의 탈가스 방출이 어느 정도 이루어지는지 확인할 필요가 있다. 표 2에 구성재에서의 탈가스를 측정하는 시험 방법 및 특징을 나타냈다. (a) 퍼지 트랩법 (Purge and Trap)은 시험체를 잘게 잘라 튜브에 넣고 50°C 이상에서 가열하여, 상류부터 He 등의 퍼지가스를 흐르게 하여 직접 가스 크로마토그래프(GC-MS)에 도입하는 방법이다. 이 방법으로는 미량의 유기성분의 정성분석이 가능하다. (c) 데시케이터법은 유리체의 용기에 시험체를 넣고 방치해 내부에 방출된 공기를 채집하는 정치법으로, 그림과 같이 상류에서 가스를 흐르게 하여 시험체에서 방출된 탈가스를 채집하는 방법이다. 시험체의 중량당 발생량을 구하는 것이라 할 수 있다. (d) 챔버피복법은 평면의 구성재료에 대해 면적당 탈가스량을 측정하는 방법이다. 최종적으로 재료사용 면적과 환기조건을 고려하여 농도를 계산하므로 면적당 단위 방출량을 구한다. (e) 실험 챔버법(Test Chamber)은 실체크

표 2. 탈 가스 측정 방법 및 특징

시험방법	모식도	특 징
(a) 퍼지 트랩법 (Purge and Trap)		<p>GC/MS 장치에 직접시료를 도입하는 방법으로 시험체를 작게 분쇄하여 석영관에 채우고 가열하여 처리가스와 함께 탈가스를 추출함.</p> <p>시료가 소량이고 가열범위가 한정되지만 직접 도입함으로 재료의 탈가스를 평가하는데 유리함.</p>
(b) 가열탈리법		<p>(a)의 개량법으로 시료량을 많게 함으로써 탈가스량의 검출한계를 높일 수 있음.</p> <p>단, 발생된 탈가스는 일단 채집하여 재탈착을 할 필요가 있음.</p>
(c) 데시케이터법		<p>정치법이라고도 하며, 용기로는 유리제 데시케이터를 사용함.</p> <p>상온의 N₂ 또는 청정공기를 공급하여 일정시간 방치후 하류측에서 샘플링을 실시함.</p> <p>상온에서 휘발하기 쉬운 가스를 대상으로할 경우에 유리함.</p>
(d) 챔버피복법		<p>(a)~(c) 방법은 재료의 소재를 대상으로 하고 있으나, 구성재료면으로부터의 탈가스시험으로, 재료표면을 SUS제의 챔버로 피복하여 (c)방법으로 채집함.</p>
(e) 실험챔버법 (Test Chamber)		<p>실제크기의 구성재 그 자체를 직접 챔버에 넣어 탈가스를 계측함.</p> <p>챔버를 탈가스성이 적은 재료로 제작하여 온도를 제어할 필요가 있음.</p>

기의 구성재 자체를 직접 챔버에 넣어 탈가스를 측정하는 방법이다. 자재에서 방출되는 탈가스와 친화성이 적은 재료로 챔버를 제작하여 온도 및 습도를 제어하여야 하며, 챔버내에 청정한 공기가 일정량 도입될 수 있도록 하여야 한다.

3. 2 VOC의 시료 채집 방법

표 3은 여러 장소에서의 일반적인 VOC농도를 나타내고 있다. 표에서 알 수 있듯이 일반

적으로 대기중의 VOC 농도는 시린지(Syringe)나 Gas Sampling Valve를 이용해 직접 분석할 수 있을 만큼 그 농도가 높지 않다. 보통의 실내 공기에서는 1~100ppb 정도의 농도를 보이고, 도시에서는 1~10ppb 정도의 농도 분포를 보이는 것으로 보고되고 있다. 이러한 저농도의 VOC를 효과적으로 채취하기 위해서는 흡착관이나 캐니스터(Canister) 등을 이용한 여러 가지 시료 채취 수단이 요구된다.

공기중의 VOC를 채집하기 위해서는 2가지

표 3. 장소와 위치에 따른 VOCs의 농도 분포

Sample type	Typical Concentration	Mass collected in 1 L sample volume	Mass collected in 2 L sample volume	Mass collected in 10 L sample volume
Stack emission	0.1~1000ppm	0.4 μ g~4mg	0.8 μ g~8mg	4 μ g~40mg
Mobile emission (2m from tail pipe)	2.5~250ppb	19~1,000ng	20ng~2 μ g	100ng~10 μ g
Fenceline	10~250ppb	40~1,000ng	80ng~2g	0.4~10g
Indoor air	1~100ppb	40~400ng	8~800ng	40ng~4g
Average exposure to benzene	~3ppb	11ng	22ng	110ng
Normal urban area	1~10ppb	4~40ng	8~80ng	40~400ng
Normal rural area	0.1~1ppb	0.4~4ng	0.8~8ng	4~40ng
Forested area	0.25~2.5ppb	0.1~30ng	0.260ng	1~300ng
Mt. Everest/K2 site	0.025~7.5ppb	0.1~30ng	0.2~60ng	1~300ng
Arctic on an ultra clean day	15~50ppt	60~200pg	0.12~0.4ng	0.6~2ng

방법이 보편적으로 사용되고 있다. 하나는 시료를 스텐레스 용기에 담은 방법이고, 다른 한 가지는 시료를 흡착할 수 있는 흡착제를 사용하는 방법이다: 이 두 가지 방법이 각각의 장단점을 가지고 있으므로, 현재 두 방법을 병행하여 사용하고 있다. 용기의 의한 흡착법은 캐니스터 용기와 테들라백을 이용하여 대기중의 공기를 담아서 분석장치에서 농축 분석하는 방법이고, 흡착관은 흡착제를 담은 관에 공기시료를 통과시켜 흡착제에 농축후 분석기에서 탈착 분석하는 방법이다.

1) 용기에 의한 시료 채집

용기의 의한 시료채집법은 캐니스터(Canister)용기나 테들라(Tedlar)백을 이용하여 대기중의 공기를 채집하고 이를 농축하여 분석하는 방법이다. VOC는 대기중에 미량으로 존재하므로 표면이 거칠고 표면적이 큰 실린더 용기에 채집할 경우, 용기 내면에 흡착이나 반응이 일어나므로 안정하게 오래 보관하기가 매우 어렵다. 따라서 저농도의 VOC 시료를 채집하기 위한 이상적인 용기는 VOC 성분이 용기내면에 흡착 혹은 반응하지 않고, 분석 전까지 보관될 수 있는 것이어야 한다.

캐니스터 용기는 내면이 VOCs에 대한 반응

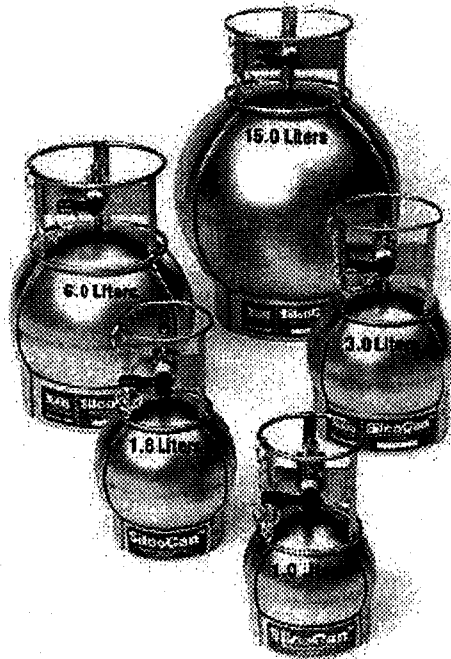


그림 1 다양한 크기의 캐니스터

성이 적어 VOC 분석에 많이 사용되고 있다(그림 1 참조). 캐니스터는 채집하고자 하는 모든

가스 성분을 용기에 담아 여러 가지 분석조건에서 얼마든지 분석할 수 있으며, 반복분석도

가능한 장점이 있다. 따라서, 미지시료를 분석하여 오염 현황을 파악하기 위해, 가스성분의 성질이나 종류에 관계없이 채취할 수 있는 장점이 있다. 그러나, 국내의 경우 수입에 의존하여야 하므로 용기자체의 가격이 비싸고, 이를 농축하는 장치도 자동화된 경우 매우 고가이고 숙련된 기기 조작을 요하므로 분석 전과정이 용이하지 못한 단점이 있다. 또한 캐니스터 내부에 채집된 공기는 일정한 온도, 습도 및 압력으로 유지되어야 하므로 세심한 주의가 필요하다.

캐니스터를 이용하여 시료를 채집하기 전에는 항상 용기 내부가 다른 오염물질에 의해 오염되지 않도록 청결한 상태를 유지하여야 한다. 일반적으로 용기에 고순도 질소(N_2)나 고순도 에어(Air)를 여러 번 반복 주입 및 배기하는 과정을 거치는데, 불순물의 주입에 주의하여야 한다. 실제 대기 시료를 연속적으로 모니터링할 때는 많은 양의 캐니스터를 세정하여야 하므로, 이를 자동으로 처리할 수 있는 상용 제품을 사용할 수도 있다.

캐니스터에 시료를 채취하는 방법은 용도에 따라 다양하다. 만일 단순한 시료 채취를 할 경우, 위와 같은 세정 과정을 거쳐서 진공 배기된 용기를 시료채집 장소로 옮긴 후 단순히 밸브를 열어 외부 공기 시료를 주입하면 된다. 장시간 동안 공기를 채취하는 경우, 캐니스터에 천천히 시료가 주입될 수 있도록 오리피스(orifice)와 압력 조절밸브를 달아 시료 공기가 일정하게 주입되게 한다. 6L 이상의 많은 양을 채취하길 원하거나 시료가스를 가압방식으로 주입할 경우에는 별도의 샘플링 펌프(air

sampling pump)를 부착하여 사용하기도 한다. 지속적으로 1~2주에 걸쳐 공기중의 VOC를 캐니스터에 채집하기 위해, 여러 개의 용기를 한데 연결한 VOCs Auto-Sampler도 상품화되어 있다.

2) 흡착관을 이용한 시료채집

흡착관을 이용한 공기중 VOC 채집방법은 캐니스터 등 다른 방법들보다 훨씬 경제적이고 실용적인 방법이다. 이 방법은 대기중의 C_2 탄화수소와 같은 극휘발성 물질의 채집에는 적당하지 않지만, 비극성이나 극성물질에 모두 적용가능하며, C_3 탄화수소 이상의 휘발성을 갖는 유기물을 채집할 수 있다. N_2O 와 CS_2 같은 일부 무기화합물도 대기중에서 채집이 가능하다. 그 외의 장점으로는 1) 채집하는 공기의 유량을 다양하게 조절할 수 있음, 2) 흡착관의 분석후 재사용을 하기 위한 준비가 간단함, 3) 흡착제를 교체하기까지 최소 100회 이상 재사용이 가능한 점 등이 있다. 하지만, 흡착관의 경우 한번 탈착하여 분석하면 재 분석이 불가능하므로, 분석의 재현성을 확인하기 위해서는 2개 이상의 흡착관을 사용하여 반복 분석을 수행하여야 한다. 그림 2는 VOC 시료 채집에 사용되는 여러가지 흡착관을 보여주고 있다.

흡착관에 의한 VOC의 분석방법은 분석하고자 하는 VOC성분이 흡착제에 완전히 흡착되어야 정확한 분석이 가능하다. VOC 시료 채집을 위한 흡착제의 성능은 일반적으로 채집 대상물질에 따라 다르게 나타나므로, 채집대상물에 적합한 흡착제를 선정하는 것이 매우 중요한 관건이 된다. 이들 VOC 채집용 흡착제의 종류



그림 2 VOC 시료채집에 사용되는 흡착관

는 휘발성(혹은 극성)에 따라 강(strong)한 흡착제와 약(weak)한 흡착제로 나누어지며, 또한 재질에 따라 고분자 흡착제와 카본계 흡착제로 분류하기도 한다. 실내공기에 존재하는 것으로 알려진 모든 종류의 VOC를 채집할 수 있는 단일 흡착제는 아직 발견되지 않았다. Tenax는 가장 잘 알려진 고분자 흡착제중의 하나로서 열에 대해 상대적으로 높은 안정성과 비교적 광범위한 채집대상범위(보통 n-C7에서 n-C26), 우수한 흡착/탈착성과 수분에 대한 소수성 등 많은 장점을 지니고 있다. Tenax의 종류는 Tenax GC에서부터 현재에는 Tenax TA, Tenax GR 등 여러 종류가 개발되었으며, TA의 경우 350℃까지 열적으로 안정하다. Tenax 이외에 많이 사용되는 흡착제로는 Carbotrap이나 활성탄, 유기성 분자체, Porapak 등이 있다. 하나의 흡착관에 여러 종류의 흡착제를 충전하거나 흡착강도가 다른 흡착제를 충전한 관을 여러개 연결하여 사용하면, 보다 넓

은 범위의 VOC를 동시에 채집할 수 있다. 표 4에 흡착제의 선정을 위한 각 흡착제의 특성을 정리하였다.

흡착관에 VOC를 채집하는 방법으로는 샘플링 펌프를 이용하여 공기를 흡입시킴으로써 공기 중 VOC를 흡착시켜 채집하는 방법(active sampling)과 오염물질의 농도구배에 따른 확산성을 이용하는 방법(diffusive or passive sampling)으로 구분된다. 확산에 의한 샘플링 방법은 대기중의 수분에 많은 영향을 받으므로, 분석대상물에 대하여 표준 대기상에서의 정확한 보정(calibration)을 필요로 한다.

3. 3 VOC 분석방법

공기중의 VOC를 분석하는 방법에는 직접분광 측정방법과 농축과정을 거치는 방법이 있다. 농축하지 않고 직접 분석하는 방법에는 DOAS법과 FTIR법이 있는데, 이는 대기 중에 UV와 IR광을 투과시켜 흡광 스펙트럼으로부터

표 4. 흡착제의 종류와 선택

흡착제 종류	분석 범위	최대온도 (°C)	비면적 (m ² /g)	분석 대상 물질
Carbotrap [®] Carbopack [®] Anasorb [®] GCB1	n-C ₈ to n-C ₂₀	>400	12	n-C ₈ ~ C ₁₅ 의 알킬벤젠류와 지방족화합물
Tenax [®] TA	bp 100°C to 400°C n-C ₇ to n-C ₂₅	350	35	벤젠을 제외한 방향족화합물, 비극성(bp>100°C), 저휘발 극성화합물(bp>150°C)
Tebax GR	bp 100°C to 450°C n-C ₇ to n-C ₃₀	350	35	Tenax TA분석 예 이외에 알킬벤젠류, 가스상 PHAs 와 PCBs
Carbotrap [®] Carbopack [®] B [®] Anasorb [®] GCB2	(n-C ₄)n-C ₅ to n-C ₃₀	>400	100	대부분의 VOCs, 케톤, 알코올, 알데히드 (bp > 75 °C), 비극성 화합물 플루오르로 추적가스(perfluorocarbon tracer gases).
Chromsorb [®] 102	bp 500°C-200°C	250	350	대부분의 VOCs, 산소화합물, 메틸렌 클로라이드보다 휘발성이 낮은 할로포름.
Chromsorb 106	bp 500°C-200°C	250	750	대부분의 VOCs, n-C ₅ ~ n-C ₁₂ 의 탄화수소, 산소화합물.
Porapak Q	bp 500°C-200°C n-C ₅ to n-C ₁₂	250	550	대부분의 VOCs, 산소화합물.
Porapak N	bp 500°C-200°C n-C ₅ to n-C ₈	180	300	휘발성 니트릴류에 특별히 선택; 아크릴로니트릴(acrylonitrile), 아세톤니트릴(ace-tonitrile), 프로피오니트릴(propionitrile). 또한, 피리딘(pyridine), 휘발성 알코올(EtOH, MEK, 등)에 적합
Spherocarb**	-30°C -150°C C ₃ to n-C ₈	400	1,200	VCM, 산화에틸렌, CS ₂ and CH ₂ -Cl ₂ 등의 극휘발성 물질. MeOH, EtOH, 아세톤 등의 극성 휘발물질에 적합
Carbosieve S111* Carboxen 1000* Anasorb [®] CMS	-60°C to 80°C	400	800	C ₃ , C ₄ 탄화수소, 휘발성 할로포름, 프레온 등의 극휘발성 물질.
Zeolite Molecular Sieve 13X**	-60°C -80°C	350		1,3-부타디엔, 아산화질소에 특히 적합.
Coconut Charcoal*. (Coconut Charcoal is rarely used)	-80°C -50°C	400	>1,000	열탈착에 거의 사용하지 않음. Petroleum charcoal과 Anasorb [®] 747 이 EPA의 휘발성 유기물 채집(volatile organic sampling train, VOST)에 사용됨 Method 0030 and 0031.

VOC를 측정하는 방법이다. 이 방법은 연속적으로 VOC 농도를 측정할 수 있으므로, 오염농도의 변화를 모니터링하는 데 유리하다. 농축없이 VOC를 ppb 단위에서 검출할 수 있는 검출기에는 ECD, PID 등이 있다. ECD는 할로젠계통의 화합물을 ppb 감도로 분석이 가능하며, PID는 방향족 화합물에 대해서 ppb 감도로 분석이 가능하다. 따라서, 전체적인 VOC 오염에

대한 측정이 필요한 경우 여러 조건에서 여러 번 분석하여야 하는 문제가 있다.

일반적으로 대기중의 VOC는 ppb 수준으로 존재하므로 농축과정을 거쳐 ppm 수준으로 농축하여 분석하는 방법이 보편적으로 많이 사용되며 보다 실용적이다. 그림 3에 농축에 의한 시료 분석과정을 나타내었다. 캐니스터나 흡착관에 채집한 VOC는 농축기에 의하여 농축된

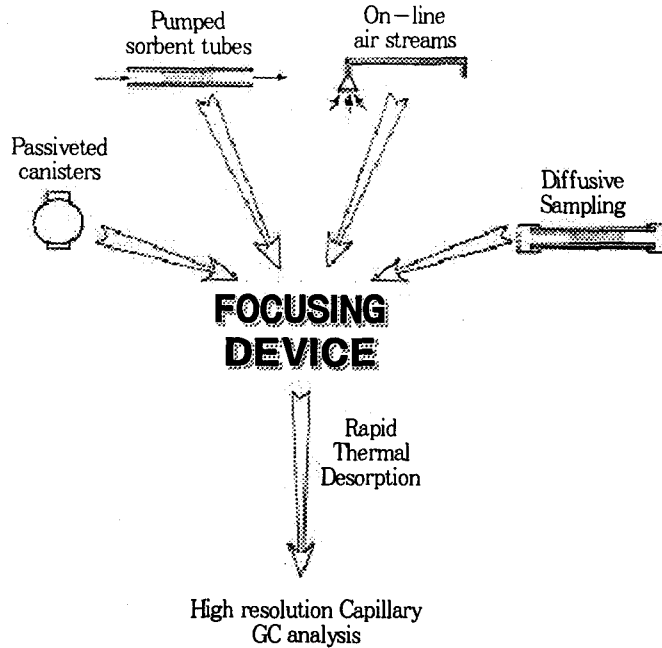


그림 3 농축에 의한 시료 분석

후 GC내의 캐필러리(capillary) 컬럼으로 시료를 주입하는 과정을 거치게 된다.

분석을 위한 검출기로는 할로젠 화합물과 방향족 화합물의 구분없이 분석이 가능한 GC-FID를 주로 이용하게 된다. 분석하고자 하는 물질이 명확하지 않거나 전체적인 VOC 방출물질을 파악하고자 할 때는 GC-MS를 사용하게

된다. GC-MS는 모든 VOC에 대해서 low ppm 수준에서 구조 확인이 가능하며, 정량보드는 이보다 수십 내지 수백 배로 분석이 가능하므로 GC-FID에 비하여 분석 시 많은 장점을 갖고 있다. GC-MS장비가 다소 비싸다는 문제가 있으나 측정 결과가 정확하고 작업이 편리하기 때문에 많이 권고되고 있다. 본 고에서는

실내 공기중의 VOC 측정 및 분석에 많이 사용되고 있는 흡착채집-용매추출-GC분석법과 흡착채집-가열탈착-GC분석법에 대해 보다 자세히 알아보겠다.

1) 흡착채집-용매추출-GC 분석법

입상 흡착제를 이용한 흡착관을 사용하여 공기중의 VOC를 채집했을 때는 분석을 위하여 흡착된 시료의 탈착과정이 반드시 필요하다. 지금까지 흡착제의 탈착방법으로는 용매추출법과 가열탈착법이 주로 이용되고 있다.

용매추출법은 가열탈착법과 비교하여 조작이 간편하고 GC 주입에 특별한 장치가 필요하지 않아 기기 및 부품비용이 저렴한 장점이 있다. 또한 흡착관의 채집효율이나 용매에 따른 회수율이 비교적 양호하다. 용매추출법은 시료의

탈착에 극성 혹은 비극성의 용매를 사용하며 주로 작업장 환경과 같이 특정환경에서는 이용할 수 있으나, VOC의 농도가 ppb 단위의 저농도인 일반환경 대기중에서는 부적합하다. 흡착된 VOC를 추출하기 위해 최소한 1~2 ml의 용매를 사용하는데, 이중 1~2 μ l 정도를 GC에 주입하기 때문에 검출한계 측면에서도 매우 불리하며, 열탈착법에 비해서 분석감도가 떨어진 다. 또한, 용매추출법은 CS₂와 같은 용매를 사용하기 때문에 인체에 해로운 영향을 미칠 수 있으며, 시료 전처리 작업의 자동화가 어려운 단점이 있다. 이러한 단점을 보완하기 위하여 헤드스페이스 방법을 사용하여 분석물질을 GC로 보낼 수 있다. 그림 4는 헤드스페이스를 이용한 용매추출과 분석방법을 보여주고 있다.

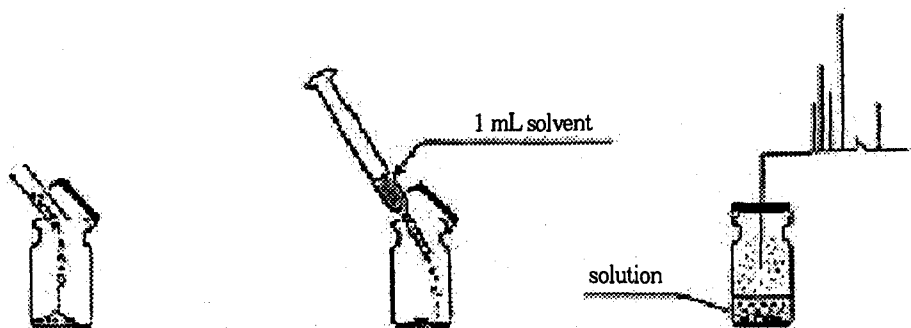


그림 4 헤드스페이스를 이용한 용매추출과 분석방법

2) 흡착채집-가열탈착-GC 분석법

가열탈착법은 용매를 전혀 쓰지 않으면서도 용매추출법보다 상대적으로 분석감도가 뛰어나 일반 대기중에 저농도로 존재하는 대부분의 VOC를 분석할 수 있다. 또한 분석시 가열탈착과정의 자동화가 쉽고 흡착관의 재

사용시 클리닝 작업이 간단하며, 흡착관의 탈착효율을 쉽게 확인할 수 있다는 장점이 있다. 가열탈착법을 사용할 때는 사용흡착제와 분석 대상물질의 열에 대한 안정성을 반드시 고려하여야 하며, 만약 분석 대상물질이 탈착을 위해 가한 열에 대해 불안정하게

나 강한 반응성이 있는 경우에는 시료의 손실이 생길 수도 있다.

현재 VOC 분석을 위한 여러 가지 유형의 열탈착장치가 고안되어 사용되고 있는데, 간단한 매뉴얼 타입에서부터 수십 개의 흡착관을 연속적으로 분석할 수 있는 자동화된 장비 등 많은 상품이 상용화되어 있다. 이들 장비들은 일반적으로 흡착제에 농축된 시료를 열탈착시켜 GC 컬럼에 주입하며 대개 300℃ 전후에서 탈착 시킨다. 즉, 흡착관 주위에 가열장치를 장착

하여 짧은 시간에 탈착이 일어나게 하며, 이를 바로 GC 컬럼으로 주입하지 않고 중간에 저온에서 다시 focusing한 후에 재탈착하여 GC에 주입한다. Focusing을 하지 않으면 저 분자량 VOC에서 분해능이 떨어지므로 이를 보완하기 위하여 2차 탈착을 한다. 이와 같은 1, 2차 탈착과정을 포함한 전반적인 VOC 분석과정을 그림 5에 개략적으로 나타내었다. 그림 6은 삼성건설 기술연구소에서 사용중인 가열탈착장비 및 GC-MS를 보여주고 있다.

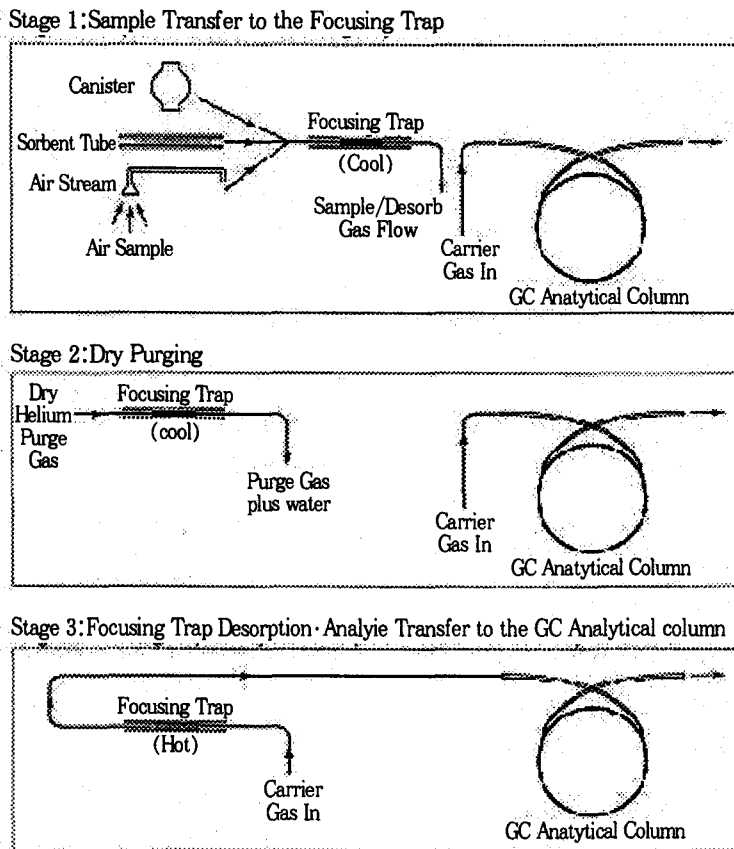


그림 5 열탈착에 의한 시료주입 단계

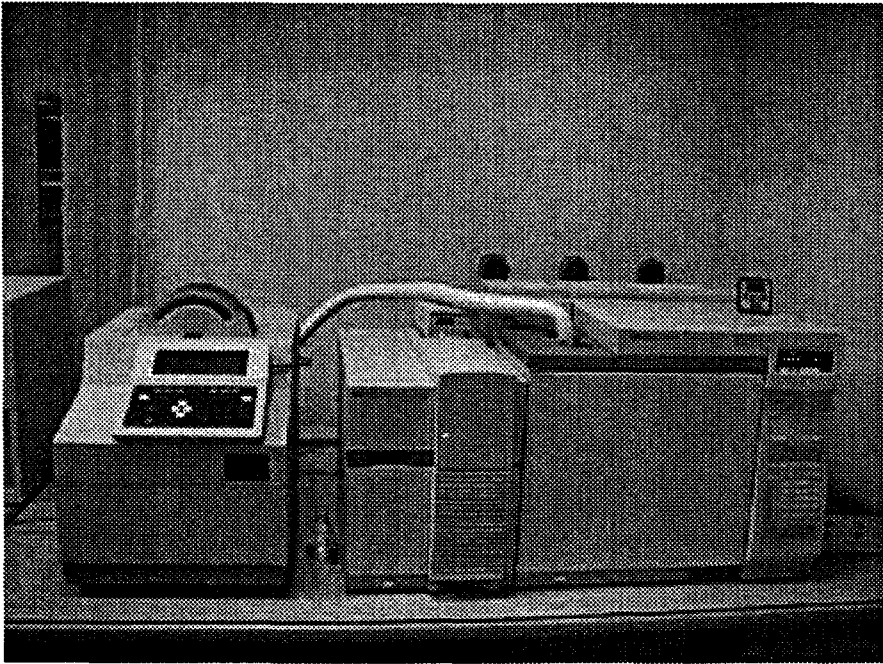


그림 6 가열탈착 장비 및 GC-MS 장비

4. 맺음말

이상과 같이 휘발성 유기화합물의 측정 및 분석방법에 대하여 알아보았으며, 여러 가지 VOC의 채집방법과 분석방법이 있는 것을 알 수 있었다. 작업장 환경이 아닌 일반 대기나 실내 환경에서의 VOC 측정은 국제적으로 공인된 방법론의 정립이 아직 미비한 실정이다. 국내의 경우도 실험실마다 시료의 채집 및 분석 방법이 달라 VOC 오염농도를 상호 비교하는데 어려움이 있다. 따라서 호환성 있는 자료의 산출을 위해서 VOC 측정 및 분석 방법에 대한 표준화 및 관리대상 물질의 범위와 영역을 설정해야 할 것이다.

실내에서 검출되는 VOC 물질들은 외부에서

도입되는 것도 있지만 내부에서 방출되는 오염 물질이 대부분이므로, 향후의 실내 공기환경관리를 위해서는 VOC에 대한 실태조사뿐만 아니라 방출된 VOC의 효과적인 제거방법과 VOC 방출을 억제하는 건축자재의 개발 등의 연구도 수행되어야 할 것으로 사료된다.

- 참고 문헌 -

1. 삼성물산 건설부문 기술연구소, 1999, “클린룸 내장재의 오염물질 방출특성 평가에 관한 연구”.
2. 문현준 외 2인, 2000, “건축 내장 벽체에서의 휘발성 유기화합물 방출특성에 관한 연구” 대한건축학회 논문집
3. 한국대기보전학회 측정분석분과위원회,

- 1998, 대기환경과 휘발성유기화합물질.
4. 한국대기환경학회, 1999, 대기오염물질의 측정기술.
 - 5.G. Subramanian, 1995, "Quality Assurance in Environmental Monitoring", Perkin-Elmer-Corporation GC-418.
 6. ASTM D:5116-97, 1997, "Standard Guide for Small-scale Environmental Chamber Determinations of Organic Emissions from Indoor Materials/Products", American Society for Testing of Materials, U.S.A.
 7. ASTM D: 5197-97, 1997, "Standard Test Method for Determination of Formaldehyde and Other Carbonyl Compounds in Air (Active Sampler Methodology)", American Society for Testing of Materials, U.S.A.
 8. ASTM D: 5157-97, 1997, "Standard Guide for Statistical Evaluation of Indoor Air Quality Models", American Society for Testing of Materials, U.S.A.
 9. CEC European Concerted Action, Indoor Air Quality and its Impacts on its Impacts on Man, 1991, "Guideline for the Characterization of VOCs Emitted from Indoor Materials and Products Using Small Test Chambers", Joint Research Centre, Environment Institute, Italy.

NEWS

대기오염이 강우량 감소시킨다

로센펠드교수 '사이언스' 발표...기존 학설 뒤집어

도시화와 산업화에 따른 대기오염이 비와 눈의 강우량을 떨어뜨릴 수 있다는 학계의 연구결과가 나왔다.

이스라엘 히브리대학 다니엘 로센펠드 교수는 최근 과학전문지 <사이언스>에 발표한 연구보고서에서 오스트레일리아와 캐나다, 터키 등의 대기 위성사진을 분석한 결과, 발전소

등이 뿜어낸 가스로 오염된 구름에서 비나 눈을 만드는 데 필요한 크기의 물방울이 제대로 형성되지 않는 것으로 조사됐다고 밝혔다.

로센펠드 교수는 "오염된 구름에는 비와 눈으로 바뀌기에는 너무나 미세한 물방울들만 가득하고, 이들을 응집시켜 빗방울을 만드는 중간 크기의 물

방울은 충분하지 않았다"며 "지상으로 떨어질 수 있는 빗방울 한 개를 만들려면 이런 미세 물방울 100만여개가 필요하다"고 덧붙였다.

대기오염과 강우와의 관계를 규명할 주요 연구로 보이는 그의 연구결과는 대기오염이 오히려 강우 횟수를 증가시킨다는 기존의 주장들과 정면으로 배치되는 것이다.