

GC/FID와 GC/MS 분석법에 의한 목질제품에서의 VOC 방출특성 비교

The Comparison of VOC Characteristics Emitted from Wood-based Panels Using GC/FID and GC/MS

황윤서¹⁾ · 박현주²⁾ · 손윤석²⁾ · 김조천^{1),2),*}

¹⁾건국대학교 환경공학과, ²⁾건국대학교 신기술융합학과

(2011년 5월 18일 접수, 2011년 6월 14일 수정, 2011년 6월 16일 채택)

Yoon Seo Hwang¹⁾, Hyun-Ju Park²⁾, Youn-Suk Son²⁾ and Jo-Chun Kim^{1),2),*}

¹⁾Department of Environmental Engineering, Konkuk University

²⁾Department of Advanced Technology Fusion, Konkuk University

(Received 18 May 2011, revised 14 June 2011, accepted 16 June 2011)

Abstract

In this study, the Total Volatile Organic Compounds (TVOC) emitted from wood-based panels were compared by two analytical methods using the GC/FID and the GC/MS. Japanese Larch, Yellow Poplar, Particle Board (PB) and Medium Density Fiberboard (MDF) were selected as target materials. Major compounds emitted from the panels were Toluene, α -pinene, β -pinene and limonene. In case of TVOC using GC/FID method, MDF E2 ($1,497 \mu\text{g}/\text{m}^3$) revealed the highest concentration among all wood-based panels, while Japanese Larch ($1,772 \mu\text{g}/\text{m}^3$) showed the highest value with respect to GC/MS method. Furthermore, it was found that the amount of VOC emitted from panels was different depending upon analytical methods. This significant difference was attributed to analytical sensitivities of GC/FID and GC/MS for various VOC. Besides, it was found that the composition ratios of main VOC compounds were not significantly different.

Key words : TVOC, GC/FID, GC/MS, Wood based panel, Indoor air

1. 서 론

최근 연구에 의하면 유기 오염물질이 실외보다 실내에서 더 높은 농도로 존재하고 있다(Yrieix *et al.*, 2010). 이러한 실내공기질의 악화는 생활의 90% 이상

을 실내에서 거주하는 현대인들에게는 외부오염보다 건강상의 위험성이 높다(Lee *et al.*, 2005b).

최근 들어 새집증후군(SHS, Sick House Syndrome), 건물증후군(SBS, Sick Building Syndrome), 복합화학물질과민증(MCS, Multiple Chemical Sensitivity) 등과 같은 실내공기질에 의한 질병으로 두통, 현기증 등의 증상이 증가하고 있는 추세이다(환경부, 2008). 이러한 실내공기오염의 주요원인물질은 건축자재, 가구류, 생활용품 등에서 발생하는 휘발성유기화합물(VOC),

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)2-450-4009, E-mail : jckim@konkuk.ac.kr

포름알데히드로 알려지며 VOC에 대한 환경보건학적 중요성의 인식이 높아지고 있다(Lee *et al.*, 2005a).

휘발성유기화합물은 높은 증기압을 가진 유기화합물로 대기 중으로 쉽게 증발되는데 발생원에 따라 인위적인 VOC (Anthropogenic VOC, AVOC)와 자연적인 VOC (Natural VOC, NVOC)로 분류된다(박상범, 2010). 현재 우리나라에서는 「다중이용시설 등의 실내공기질관리법」에 의해 기체크로마토그래프상의 n-헥산에서 n-헥사데칸까지의 범위에서 검출되는 휘발성유기화합물을 톨루엔으로 환산(총휘발성유기화합물, TVOC)하여 규제하고 있다(환경부, 2010).

휘발성유기화합물은 건축자재로부터 오랜 시간 동안 서서히 실내공기 중으로 방출되며, 낮은 농도와 다양한 종류 때문에 검출이 쉽지 않은 것으로 알려져 있다(조완재, 2002). 현재 우리나라에서는 환경부 실내공기질공정시험기준인 ‘실내 및 건축자재에서 방출되는 휘발성유기화합물 측정방법 - 고체 흡착관과 가스크로마토그래프-MS/FID’의 법에 따라 건축자재 등에서 방출되는 휘발성유기화합물을 GC/FID와 GC/MS를 병행하여 분석을 수행하고 있다. FID (Flame ionization detector)는 가장 보편적인 검출기로써, FID 검출기로 들어가는 탄소수에 따라 질량-감응성(mass-sensitive)을 보인다. 이와 달리 MS (Mass selective detector)는 진공상태에서 방출하는 전자로 시료 내의 성분을 이온화시키고, 이들 이온들의 질량차에 따른 분리를 유도하는 원리를 이용한다(Ahn *et al.*, 2010).

그러나, 일반적으로 MS 검출기의 반응 감도가 물질에 따라 FID 검출기보다 덜 안정적으로 알려져 있다. 그러나 두 검출기 사이의 정확한 비교가 이뤄진 연구는 거의 수행된 바 없다(Demeestere *et al.*, 2008).

본 연구에서는 실내공기질법에서 제시하고 있는 GC/FID와 GC/MS법을 이용하여 건축자재로 많이 쓰이는 목질제품의 휘발성유기화합물(VOC)의 방출특성을 비교 분석하고, 분석기기에 따른 VOC 측정 특성을 평가하고자 하였다.

2. 연구방법

2.1 연구대상 물질

본 연구에서는 연구대상 물질로서 국산 침엽수림

의 주요 수종인 낙엽송(Japanese Larch)과 백합나무(Yellow Poplar), 목질제품의 99% 이상을 차지하는 파티클 보드(PB), 중밀도섬유판(MDF)을 선정하였다. 낙엽송과 백합나무의 경우 각각 48년생과 45년생으로 경기도 가평에서 2004년 벌채되어진 것으로 41%의 수분을 포함하고 있다. 각 대상 목재는 수분함량 10%로 건조되어 가로 162 mm, 세로 162 mm의 동일한 크기로 준비하였다.

2.2 실험조건 및 시료채취

목질제품에서 방출되는 VOC를 알아보기 위하여 ‘실내공기질공정시험기준’에서 규정하는 소형 챔버법을 사용하였다. 스테인리스스틸 재질의 소형 챔버는 20L 용량을 가지며, 항온항습기를 이용하여 온도 25°C, 습도는 50%로 실험 기간 동안 일정하게 유지 되도록 하였다.

공기 공급장치는 VOC가 제거된 깨끗한 공기를 일정한 유량으로 공급하였고 0.5회/hr로 환기시켜주었다. 챔버에서 배출되는 공기는 167 mL/min의 유량으로 고체흡착관을 이용하여 채취하였다. 이때 사용된 고체흡착관은 Tenax TA (SUPELCO, USA)와 Carbotrap™ (SUPELCO, USA)로 충전되어 있는 Pyrex관을 사용하였다.

2.3 분석방법

고체흡착관으로 채취한 시료는 각각 초저온 농축장치(Cryogenic system)인 자동열탈착장치(Tekmar 6000)가 장착된 GC/FID와 GC/MS를 사용하여 분석하였다. 고체흡착관은 280°C에서 5분간 탈착하여 220°C의 이송라인을 통하여 -150°C의 internal trap에 농축된 후 290°C로 탈착되어 GC/FID (HP 5890)와 GC/MS (Perkin Elmer, Clarus 500)로 주입되었다. GC/FID와 GC/MS의 분석조건은 표 1에 잘 나타내었다(Park *et al.*, 2005).

2.4 정도관리

본 연구에서는 VOC의 정량을 위하여 7가지의 AVOC (hexane, benzene, toluene, ethylbenzene, m,p-xylene, styrene, o-xylene)와 5가지의 NVOC (α -pinene, camphene, β -pinene, α -terpinene, d-limonene) 물질에 대하여 검정(calibration)이 이루어졌다. 동일한 액상 표준물질을 위의 분석조건으로 GC/FID와 GC/MS를

Table 1. Analytic condition of GC/FID and GC/MS.

GC-FID (HP 5890)				
Column	RTX-1 (L: 60 m ID: 0.53 mm)			
		Temp. (°C)	Rate (°C/min)	Hold (min)
Oven condition	Initial 1	40	—	—
	Ramp1	100	5	5
	Ramp2	160	3	—
	Ramp3	220	10	5
GC (Perkin Elmer Clarus 500)				
Column	Capillary DB-1 (50.0 m × 320 μm × 5.0 μm)			
		Temp. (°C)	Rate (°C/min)	Hold (min)
Oven condition	Initial 1	50	—	—
	Ramp1	100	5	20
	Ramp2	150	3	5
	Ramp3	200	6	—
Carrier	1.5 mL/min for He			
MS (Perkin Elmer Clarus 500)				
EL condition	70 eV			
Source	230°C			
Quadropole	150°C			
Mass range	29 ~ 300 amu			

이용하여 분석한 결과, 개별 VOC에 대하여 0.98 이상의 결정계수(r^2)를 확인할 수 있었다(표 2).

3. 결과 및 고찰

3.1 TVOC

표 3에서 보는 바와 같이 GC/FID와 GC/MS를 사용하여 측정된 결과, 두 기기에서의 정량된 TVOC의 양이 상당한 차이를 나타내는 것을 확인할 수 있었다. GC/FID의 경우 MDF E2에서 1,497 μg/m³으로 가장 높게 방출되었고, MDF E1 (1,304 μg/m³), 낙엽송 생재 (1,224 μg/m³) 순으로 방출되었다. 반면 GC/MS의 분석 결과 낙엽송 생재에서 1,772 μg/m³으로 가장 높게 방출되었으며, 그 밖의 제품에서는 1,000 μg/m³ 이하로 TVOC가 방출되고 있음을 확인할 수 있었다.

생재와 합성목질제품에 대하여 두 기기의 TVOC 방출특성을 살펴보면 생재의 경우 GC/FID로 분석한 결과가 GC/MS로 분석한 결과에 비해 약 1.3배 적게 방출되었다. 반면 합성목질제품의 경우 GC/FID 방출량이 GC/MS보다 높게 측정되었으며, 특히 PB에 비

Table 2. Calibrations of VOC compounds using GC/FID and GC/MS.

(1) GC/FID

Compounds	Molecular formula	r^2	$y = b+ax$
AVOC			
Hexane	C ₆ H ₁₄	0.999	$y = 21636+2988x$
Benzene	C ₆ H ₆	0.999	$y = 31350+4081.5x$
Toluene	C ₇ H ₈	0.999	$y = 22900+4398.4x$
Ethylbenzene	C ₈ H ₁₀	0.999	$y = 16982+4158.5x$
m,p-Xylene	C ₈ H ₁₀	0.999	$y = 13044+4343.4x$
Styrene	C ₈ H ₈	0.999	$y = 17886+4308.7x$
o-Xylene	C ₈ H ₁₀	0.999	$y = -14181+4607.1x$
NVOC			
α-Pinene	C ₁₀ H ₁₆	0.999	$y = 21776+4402.3x$
Camphene	C ₁₀ H ₁₆	0.999	$y = 20636+4132.3x$
β-Pinene	C ₁₀ H ₁₆	0.999	$y = 26543+3991.8x$
α-Terpinene	C ₁₀ H ₁₆	0.999	$y = -11471+3969x$
d-Limonene	C ₁₀ H ₁₆	0.980	$y = -81699+6394.6x$

(2) GC/MS

Compounds	Molecular formula	r^2	$y = b+ax$
AVOC			
Hexane	C ₆ H ₁₄	0.999	$y = 3659570+1104510x$
Benzene	C ₆ H ₆	0.999	$y = -1293294+1739349x$
Toluene	C ₇ H ₈	0.999	$y = 1456009+2155636x$
Ethylbenzene	C ₈ H ₁₀	0.999	$y = -7721563+1999139x$
m,p-Xylene	C ₈ H ₁₀	0.999	$y = -10938937+2111991x$
Styrene	C ₈ H ₈	0.999	$y = -27642738+1932233x$
o-Xylene	C ₈ H ₁₀	0.999	$y = -8945097+2098026x$
NVOC			
α-Pinene	C ₁₀ H ₁₆	0.999	$y = 6830971+1918432x$
Camphene	C ₁₀ H ₁₆	0.999	$y = 7634712+1770071x$
β-Pinene	C ₁₀ H ₁₆	0.999	$y = -12658195+1498608x$
α-Terpinene	C ₁₀ H ₁₆	0.999	$y = -26130256+2032694x$
d-Limonene	C ₁₀ H ₁₆	0.999	$y = -31835264+2274895x$

해 MDF의 GC/FID 방출량이 더 높게 측정되었다.

3.2 개별 VOC

그림 1은 GC/FID와 GC/MS를 사용하여 각 제품에서 발생하는 개별 VOC의 구성 성분비를 나타내고 있다. 각 제품별 주요 NVOC는 α-pinene과 β-pinene, d-limonene이었으며, AVOC의 경우 Toluene이 방출되었다. 낙엽송 생재의 경우 NVOC의 방출량이 다른 목질제품보다 높은 양을 방출하고 있으며, α-pinene이 전체 NVOC에서 약 60% (GC/FID: 67%, GC/MS:

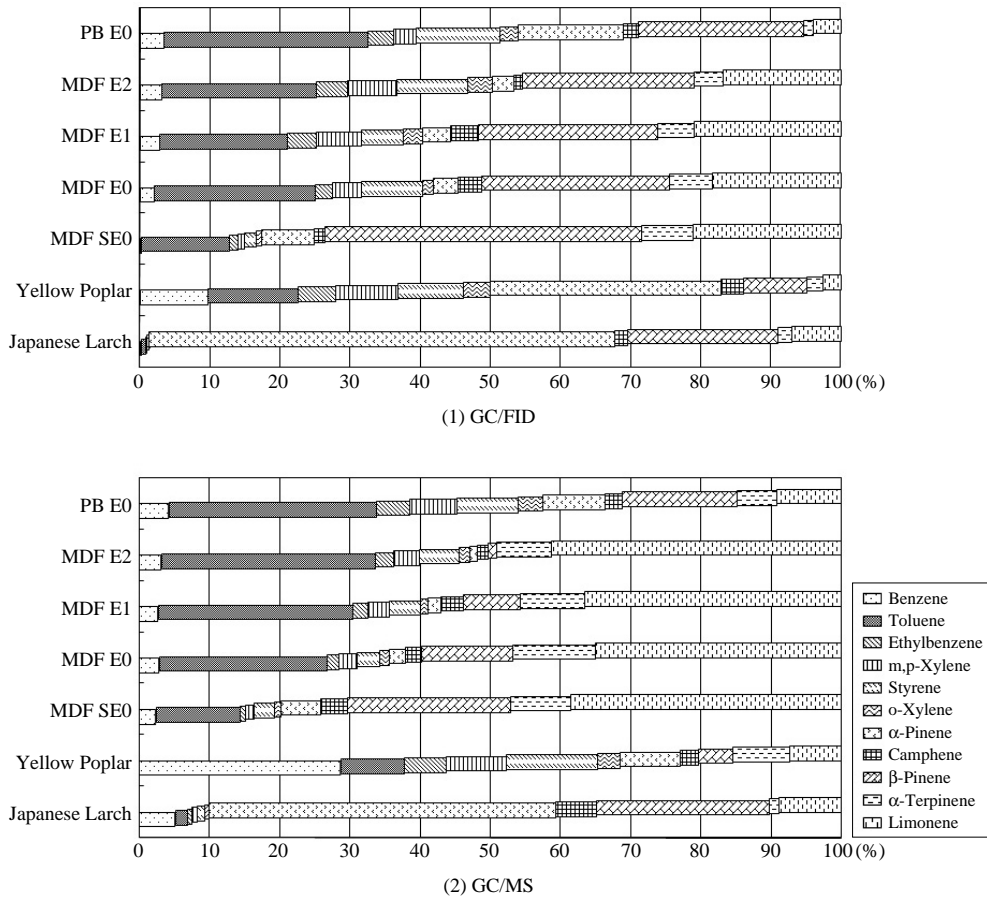


Fig. 1. Characteristics of VOC composition ratios of wood-based panels using two analysis methods.

Table 3. Emission concentrations of TVOC with respect to wood-based panels using GC/FID and GC/MS.

TVOC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	GC/FID	GC/MS
Japanese Larch	1,224	1,772
Yellow Poplar	74	92
MDF SE0	945	395
MDF E0	862	150
MDF E1	1,304	313
MDF E2	1,497	404
PB E0	403	288

55%), β -pinene이 약 23% (GC/FID: 21%, GC/MS: 27%)를 차지했다. 반면 백합나무는 동일한 생재임에도 불구하고 인위적인 VOC가 약 50% 정도의 구성비를 갖는 것을 알 수 있었다(그림 2).

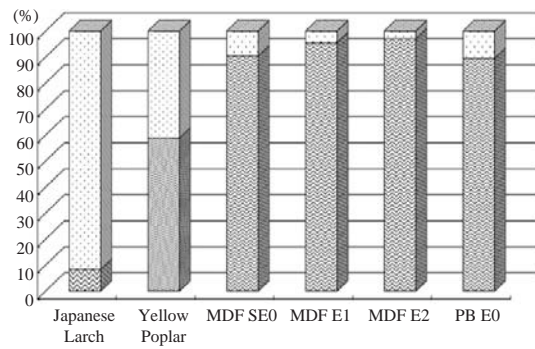
합성목질제품의 경우 생재에 비해 NVOC의 함량이 적게 배출되었다. 한편 GC/MS로 분석한 결과와 GC/FID를 이용하여 분석한 결과를 비교했을 때 합성목질제품의 NVOC의 비율이 증가하는 것을 확인할 수 있었으며 특히 MDF의 경우 PB보다 크게 증가하는 경향을 알 수 있었다. 그러나 생재의 경우 이와는 정 반대로 GC/MS로 분석할 경우 NVOC 비율이 감소하였다.

선행연구 결과에 의하면 PB의 경우 제조회사별로 배출되는 NVOC에 있어 그 차이가 있고, 주로 α -pinene, β -pinene이 배출된 것으로 보고되고 있다 (Baumann *et al.*, 1999). 본 연구에서도 PB의 경우 동일한 물질이 배출되는 것을 확인할 수 있었다. 또한 MDF의 경우 등급별로 구성성분의 함량이 서로 다

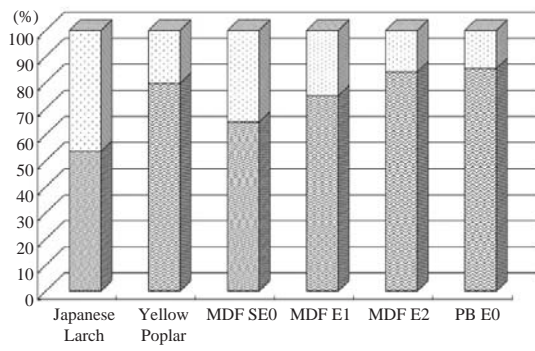
르게 나타났지만 주로 β-pinene, d-limonene이 가장 많이 방출되는 것을 확인할 수 있었다.

Seo et al. (2005)의 연구결과에 의하면 PB와 MDF에서 Toluene과 Benzene의 함량이 높게 측정되었다. 본 연구에서도 OVOC 중 Toluene의 함량이 제일 많았으며, 특히 등급이 낮은 제품일수록 Benzene과 Toluene의 함량이 높은 것을 확인할 수 있었다. 이는 제조과정에서 사용된 접착제 성분이 일부 포함되어 있기 때문인 것으로 판단된다.

- *SE0: 1L당 formaldehyde 방출량이 0.3 mg 미만
- E0 : 1L당 formaldehyde 방출량이 0.3 mg~0.5 mg 미만
- E1 : 1L당 formaldehyde 방출량이 0.5 mg~1.5 mg 미만



(1) GC/FID



(2) GC/MS

■ AVOC □ NVOC

Fig. 2. The comparison of NVOC and AVOC composition ratios according to wood-based panels.

3.3 GC/FID와 GC/MS를 이용한 분석결과 비교

두 분석 기기에 따라 얻어지는 TVOC의 검출 특성을 파악하기 위하여, GC/FID와 GC/MS에서 각각 얻어진 TVOC의 농도값을 이용하여 식(1)과 같이 F/M ratio를 산정하였다.

$$*F/M \text{ ratio} = \frac{GC/FID}{GC/MS} \quad (1)$$

각 목질제품별 GC/FID와 GC/MS를 이용한 TVOC를 비교해 보면 생재인 낙엽송과 백합나무의 F/M ratio가 1 이하의 값을 나타내며, 목질합판제품(MDF와 PB) 경우 2 이상의 값을 나타내고 있다. 특히 MDF E0의 경우 약 6 정도의 큰 차이를 나타내고 있다(그림 3).

이는 NVOC의 함량이 OVOC보다 높은 생재의 경우 OVOC 배출량이 높은 합성목질제품에 비하여 두 기기 사이의 유사성을 보이고 있으며, 합성목질제품에 경우 NVOC 함량이 높게 방출되는 PB E0에서 두 기기의 높은 유사성을 볼 수 있었다. 그리고 각 목질제품별 두 분석기기의 TVOC의 함량에 차이를 보이나 목질제품별 주요 구성성분의 비율은 유사하게 두 기기에서 검출되는 것을 확인할 수 있다. 또한 OVOC 함량이 비교적 높은 목질제품에서 GC/FID로 분석한 결과값이 GC/MS로 분석한 결과치보다 높게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 이는 Toluene과 Benzene 등이 포함된 방향족 탄화수소 혼합물과 α-pinene, limonene 등의 혼합물에서 GC/MS보다 GC/FID의 측정값이 높게 분석된 Hodgson (1995)의 연구결과와 유

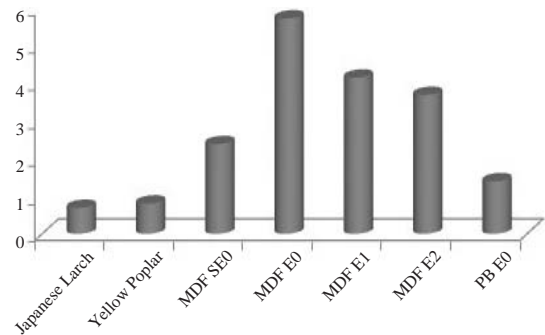


Fig. 3. F/M ratio.

사하였다. 이러한 결과는 GC/FID와 GC/MS의 기기의 특성에 따른 각 개별 VOC에 대한 감응도의 차이에 따라 다르게 나타나는 것으로 사료된다.

한편, 현 실내공정시험법에서는 톨루엔을 기준으로 TVOC 검량선을 그리도록 되어 있다. 일반적으로, 탄화수소(hydrocarbon)로만 이루어진 VOC 물질에 대해서는 GC/FID 및 GC/MS에서 선형적인 감응도를 나타낸다. 하지만, 산소원자(O)를 포함하고 있는 산화성 VOC 등에서는 매우 낮거나 비선형적인 감응도를 나타낼 수 있다(양성봉, 1997). 따라서, 이러한 물질들이 분석과정에 있어서 서로 상이한 감응도를 나타내기 때문에 TVOC 값을 실제보다 고평가 또는 저평가 되어지게 만드는 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 GC/FID와 GC/MS 두 종류의 분석 기기를 이용하여 목질제품에서 방출되는 TVOC와 개별 VOC에 대한 비교분석을 수행하였다.

- GC/FID의 경우 MDF E1 ($1,497 \mu\text{g}/\text{m}^3$), GC/MS의 경우 낙엽송 생재 ($1,772 \mu\text{g}/\text{m}^3$)에서 가장 높은 TVOC가 방출되었다.
- 각 목질제품에서 방출하는 주요 구성성분은 Toluene, α -pinene, β -pinene, d-limonene으로 나타났다.
- 두 기기에서 분석한 VOC는 함량에 차이를 보이나 주요 배출되는 구성성분의 비율은 유사함을 확인할 수 있다.
- 생재의 경우 TVOC에 대한 F/M ratio가 거의 1에 가깝게 나타나지만, 목질 합판의 경우에는 2~6으로 FID에 의해서 검출된 값이 크게 나오는 것을 확인할 수 있었다.

GC/FID와 GC/MS에서 분석한 VOC의 함량의 차이는 개별 VOC에 대한 검출기의 감응도, 시료의 성상 차이, 수분에 대한 반응 등 여러 요인에 의한 것으로 판단된다. 이에 따라, 현재 병행되고 있는 GC/FID 및 GC/MS 분석 방법을 대상 물질의 성상 및 특성에 대하여 일정한 검증 없이 일률적으로 사용하게 된다면 결과값에 있어서 큰 오차를 야기시킬 가능성이 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 검출기에 따른 물질의 감응 특성 및 그 특성을 고려한 즉, 물질들의

다차원적인 환산 등을 고려한 다양한 추후 연구가 필요할 것으로 보인다.

참 고 문 헌

- 박상범(2010) 목재의 실내 공기질 개선효과(2), 산림 2010년 2월호, 산림조합중앙회.
- 양성봉(1997) 약취의 성분분석, 동화기술교역.
- 조완재(2002) 건축자재의 VOCs 방출 시험방법 및 방출 특성, 설비저널, 31(12), 9-13.
- 환경부(2008) 다중이용시설 실내공기질관리.
- 환경부(2010) 실내공기질공정시험방법 제2010-24호.
- Ahn, J.-W., S.K. Pandey, and K.-H. Kim (2010) A comparative analysis of volatile organic compound levels in field samples between different gas chromatographic approaches, *Analytical Science & Technology*, 23(5), 465-476.
- Baumann, M.G.D., S.A. Batterman, and G.-Z. Zhang (1999) Terpene emissions from particleboard and medium-density fiberboard products, *Forest Products Journal*, 49, 49-56.
- Demeestere, K., J. Dewulf, K.D. Roo, P.D. Wispelaere, and H.V. Langenhove (2008) Quality control in quantification of volatile organic compounds analysed by thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1186(1-2), 348-357.
- Hodgson, A.T. (1995) A review and a limited comparison of methods for measuring total volatile organic compounds in indoor air, *Indoor Air*, 5, 247-257.
- Lee, S.-J., S.-K. Jang, M.-H. Kim, H.-S. Lee, J.-h. Lim, M. Jang, and S.-Y. Seo (2005a) Evaluation of sampling and analytical method for emission experiment of pollutants in building materials using small chamber, *Analytical Science & Technology*, 18(4), 344-354.
- Lee, S.-J., S.-K. Jang, Y.-S. Cho, K.-M. Jung, and G.-H. Jeong (2005b) Assessment of VOCs emission characteristics from building materials such as wall paper, paints, and adhesives using small chamber method, *Journal of Korea Society for Atmospheric Environment*, 21(2), 191-204.
- Park, H.-J., J.-C. Kim, B.-D. Park, and K.-N. Park (2005) A study on the characteristics of monoterpene emissions from different wood species, *Journal of Korea Society for Atmospheric Environment*, 22(1), 145-151.

Seo, S.-Y., N.-W. Paik, and J.-M. Jeon (2005) Characteristics of total volatile organic compounds emission from furniture materials, Korean Journal of EHS Assessment, 3, 31-42.

Yrieix, C., A. Dulaurent, C. Laffargue, F. Maupetit, T. Pacary,

and E. Uhde (2010) Charaterization of VOC and formaldehyde emissions from a wood based panel: Result from an inter-laboratory comparison, Chemosphere, 79(4), 414-419.