

소형챔버를 이용한 건축자재 오염물질 방출시험방법 평가

이석조 · 장성기* · 김미현 · 이홍석 · 임준호 · 장 미 · 서수연

국립환경과학원 실내환경과
(2005. 6. 9 접수, 2005. 6. 24 승인)

Evaluation of sampling and analytical method for emission experiment of pollutants in building materials using small chamber

Suk-Jo Lee, Seong-Ki Jang*, Mi-Hyun Kim, Hong-Suk Lee, Jun-ho Lim, Mee Jang and Soo-yun Seo

Indoor Air Quality Division, National Institute of Environmental Research, Incheon 404-708, Korea

(Received June 9, 2005, Accepted June 24, 2005)

요 약 : 최근 들어 실내공기질 악화의 주 오염원인 건축자재에 대한 관심이 고조되면서 건축자재 오염물질 방출시험 자료 구축이 중요하게 됨에 따라, 신뢰성 있는 자료 확보를 위해 건축자재 방출시험 정도 관리에 대한 필요성이 대두되었다. 이에 본 연구는 건축자재 방출시험 성능에 대한 정도관리를 위해 총 휘발성 유기화합물과 포름알데히드에 대하여 기기분석 재현성, 회수율, 검출한계, 중복 및 반복채취 재현성, 파과용량 평가 등을 실시하였다. 기기분석 및 시료채취에 대한 재현성은 20~30% 이내의 양호한 결과를 보였으며, 회수율은 80% 이상으로 나타났으며, 파과 역시 일어나지 않아 소형챔버법에 의한 성능은 전반적으로 만족할 만한 수준을 보였다. 따라서, 소형챔버를 이용한 건축자재 오염물질 방출시험방법은 신뢰성있는 자료를 제공해 줄 수 있을 것으로 판단된다.

Abstract : This study was carried out to evaluate the performance of a small chamber sampling and analytical method for the measurement of total volatile organic compounds (TVOC) and formaldehyde (HCHO) emission from building materials. While VOC was determined by the adsorbent tube sampling and sequential thermal desorption coupled with GC/MSD analysis, formaldehyde sampled with DNPH-silica cartridge was analyzed by HPLC. Wide-range performance criteria such as repeatability, desorption efficiency, emission chamber recovery test, duplicate precision, breakthrough volume and method detection limits were investigated for the evaluation of small chamber method. The overall precision of the small chamber sampling and analytical methods was estimated within 20~30% for target compounds. In conclusion, this study demonstrated that the small chamber sampling and analytical method can be reliably applied for the measurement of building materials pollutants.

Key words : TVOC, HCHO, building material, small chamber method, performance criteria

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)32-560-7325 Fax : +82-(0)32-560-7365

E-mail: skjang@me.go.kr

1. 서 론

최근 실내공간에서의 실내공기질(Indoor Air Quality)의 중요성이 국제적으로 새로운 환경문제로 대두되고 있다. 실내공기오염(Indoor Air Pollutants)이란 인간 활동에 의해 발생하는 각종 오염물질이 실내에 방출되어 실내 환경을 오염시키는 현상으로 인구의 밀집화, 생활의 실내화, 실내공간의 밀폐화 등으로 공기오염이 발생되어 건강에 영향을 주는 것을 의미한다. 1970년대 이후 많은 나라에서 사무실 근로자와 학생들 사이에서 비특이성 임상증상 즉 건물병증후군(sick building syndrome, 이하 SBS)을 호소하는 경우가 많이 있었고 대부분의 경우에는 원인물질을 찾아내지 못하는 경우가 많았으나, 실내공기 중에 휘발성 유기화합물(volatile organic compounds, 이하 VOC)에 의한 원인일 것으로 생각하는 경향이 있었다.¹ 그 이유는 VOC의 폭로 후에 보일 수 있는 건강영향이 SBS의 증상과 비슷하다는 점과 실내공기 중의 VOC 농도가 외부공기의 농도에 비해 2~8 배 가량 높게 나오는 것도 SBS의 발병요인이 VOC에 의한 것이라는 점이다. VOC의 발생원은 매우 다양하여, 인간이 생활하는 어느 곳에서나 항상 검출되며, 특히 일반 대중이 상시 노출되는 실내 환경에서는 가구나 건축자재(도장재, 페인트 등)로부터 포름알데히드나 방향족류의 VOC 등이 배출되므로² VOC에 대한 환경보건학적 중요성이 점차 강조되고 있다. 따라서, 본 연구는 실내공기질의 주요영향인자로 작용하는 건축자재 오염물질의 방출농도 자료 구축에 앞서 소형챔버법을 이용한 방출시험의 측정분석방법을 전반적으로 평가하고자 하였다.

2. 연구 방법

2.1. 건축자재 시료 보관 및 시험편 제작방법

건축자재 시료는 화학물질에 의한 오염, 또는 열과 습기 등에 영향을 받지 않도록 보호해야 하며, 특히 온도에 의한 영향의 가능성을 고려해야 한다. 따라서, 본 연구는 시료를 알루미늄 재질의 포장재로 싸고 테프론 백(teflon bag)으로 밀봉하여 겉봉투에 제품의 종류, 제조일 및 제조번호 등을 기재한 후 시험 전(4주 이내)까지 시험과 동일한 온·습도에서 보관하였다.

고상자재는 룰의 2 m 안쪽의 위치를 중심으로 시험편의 한쪽이 시료의 긴 방향에 평행하게 하고, 단부를 구성하는 색이 많이 나오도록 시험편을 제작하였으며, 액상자재는 바탕판으로 사용되는 유리판 등에 최종적으

로 300 g/m²(± 5%)을 도포하여 시험편을 제작하였다. 시료부하율(Product loading factor)은 고상 자재는 2.0 m²/m³(표면적 147 mm×147 mm)로, 액상자재는 0.4 m²/m³(90 mm×90 mm)로 하였으며, 여기서 시료부하율이란 시험편의 표면적과 소형챔버 용적(20 L)의 비율을 의미한다.³

2.2. 측정방법

2.2.1. 측정대상물질

본 연구의 측정대상물질은 총휘발성유기화합물(total volatile organic compounds; 이하 TVOC)과 건축자재에서 출현빈도가 높고 독성이 강한 몇몇 VOC 물질 및 포름알데히드(formaldehyde, 이하 HCHO)로 선정하였다. 정량분석에는 액체상 표준혼합물질(Japanese Indoor Air Standards Mixture: VOC, Supelco CARB Carbonyl-DNPH Mixture 1:HCHO)을 사용하였으며, 본 연구에 사용된 표준물질의 종류와 물성치는 Table 1에 나타내었다. 여기서 TVOC란 크로마토그램상의 n-헥산에서 n-헥사데칸까지의 VOC를 대상으로 하며, 단 천연자재에서 방출된 것으로 확인되고 국제적으로 인체에 무해한 것으로 입증된 것은 정량에서 제외한다. 이때 정량은 불루엔으로 환산하여 계산한다.³⁻⁵

2.2.2. 소형챔버 및 흡착관 전처리 방법

일반적으로 소형챔버와 흡착관은 사용하기 전에 오염될 수 있으므로 방출시험 전에 항상 깨끗한 상태로 전처리(conditioning)하여야 한다. 소형챔버는 초순수로 3회 세척하고 260°C에서 20분간 가열한 다음 온도를 점차적으로 60°C, 30°C로 낮춘 후 방출시험 전까지 항온조에 넣어 보관하였다. 흡착관은 자동 전처리 장치인 ATC 1200(ACEN Tube Conditioner)을 이용해 고순도 질소가스가 분당 100 mL로 흐르는 조건 하에서 320°C에서 1시간 전처리 하였다. 전처리 과정을 통하여 불순물을 깨끗하게 탈착시킨 흡착관은 1/4 인치 swagelok 타입의 마개와 PTFE 패럴로 막은 후 50 mL 바이알(vial)에 넣어서 4°C에서 보관하여 습기나 다른 이물질이 내부로 유입되지 않도록 유의하여야 한다.⁶

2.2.3. 시료채취방법

시료채취는 실내공기질공정시험방법에 준하여 수행하였다. 방출시험 전 챔버 내 온도는 25±1°C, 습도는 50±5%의 범위를 유지하고 있는지, 배경농도(HCHO는 5 µg/m³ 이하, TVOC는 20 µg/m³ 이하)가 기준치를 만족하는지를 확인한 후 준비된 시편을 20 L 소형챔버에 넣

Table 1. Physical characteristics of volatile organic compounds

Compounds	Molecular formular	CAS NO.	Molecular Weight	Boiling Point(°C)	Density
1 Hexane	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	110-54-3	86.18	69	0.659
2 Chloroform	CHCl ₃	67-66-3	119.38	61	1.492
3 1,2-dichloroethane	ClCH ₂ CH ₂ Cl	107-06-2	98.96	83	1.256
4 2,4-dimethyl-pentane	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH(CH ₃) ₂	108-08-7	100.2	80	0.673
5 1,1,1-trichloroethane	CH ₃ CCl ₃	71-55-6	133.4	74~76	1.336
6 n-Butanol	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	71-36-3	74.12	117	0.8098
7 Benzene	C ₆ H ₆	71-43-2	78.11	80	0.879
8 Carbon tetrachloride	CCl ₄	56-23-5	153.82	76	1.594
9 1,2-dichloropropane	CH ₃ CH(Cl)CH ₂ Cl	78-87-5	112.99	95~96	1.155
10 Bromodichloro-methane	CHBrCl ₂	75-27-4	163.83	90	1.98
11 Trichloroethylene	ClCH=CCl ₂	79-01-6	131.39	86.7	1.463
12 Isooctane	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ C(CH ₃) ₃	540-84-1	114.23	98~99	0.692
13 n-Heptane	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₃	142-82-5	100.21	98	0.684
14 Methyl Isobutyl Ketone	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ COCH ₃	108-10-1	100.16	117	0.7978
15 Toluene	C ₆ H ₅ CH ₃	108-88-3	92.14	110.6	0.866
16 Dibromochloromethane	ClCHBr ₂	124-48-1	208.28	119~120	2.451
17 Butyl acetate	CH ₃ COO(CH ₂) ₃ CH ₃	123-86-4	116.2	124~126	0.882
18 n-Octane	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₃	111-65-9	114.23	118	0.705
19 Tetrachloroethylene	Cl ₂ C=CCl ₂	127-18-4	165.83	121	1.622
20 Ethylbenzene	C ₆ H ₅ Cl	100-41-4	106.17	136	0.867
21 m,p-Xylene	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	106-42-3	106.17	138	0.861
22 Styrene	C ₆ H ₅ CH=CH ₂	100-42-5	104.15	145~146	0.909
23 o-Xylene	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	95-47-6	106.17	143~145	0.88
24 n-Nonane	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₃	111-84-3	128.26	151	0.72
25 alpha-Pinene	C ₁₀ H ₁₆	80-56-8	136.26	156	0.9
26 p-Ethyltoluene	C ₂ H ₅ C ₆ H ₄ CH ₃	622-96-8	120.19	162	0.861
27 m-Ethyltoluene	C ₂ H ₅ C ₆ H ₄ CH ₃	620-14-4	120.19	158~159	0.865
28 1,2,3-trimethylbenzene	C ₆ H ₃ (CH ₃) ₃	526-73-8	120.19	175~176	0.894
29 o-Ethyltoluene	C ₂ H ₅ C ₆ H ₄ CH ₃	611-14-3	120.19	164~165	0.887
30 beta-Pinene	C ₁₀ H ₁₆	127-91-3	136.24	158~166	0.864
31 1,2,4-trimethylbenzene	C ₆ H ₃ (CH ₃) ₃	95-63-6	120.19	168	0.876
32 1,4-dichlorobenzene	C ₆ H ₄ Cl ₂	106-46-7	147	173	1.241
33 n-Decane	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃	124-18-5	142.28	174	0.73
34 1,3,5-trimethylbenzene	C ₆ H ₃ (CH ₃) ₃	108-67-8	120.19	162~164	0.865
35 D-Limonene	CH ₃ C ₆ H ₈ C(CH ₂)CH ₃	5989-27-5	136.24	178	0.8411
36 Nonanal	C ₉ H ₁₈ O	124-19-6	142.27	190	0.8264
37 n-Undecane	CH ₃ (CH ₂) ₉ CH ₃	1120-21-4	156.31	196	0.74
38 1,2,4,5-tetramethylbenzene	(CH ₃) ₄ C ₆ H ₂	95-93-2	134.22	191~197	0.838
39 Decanal	CH ₃ (CH ₂) ₈ CHO	112-31-2	156.3	207~209	0.8
40 n-Dodecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₃	112-40-3	170.34	216.2	0.749
41 n-Tridecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ CH ₃	629-50-5	184.37	235	0.7564
42 n-Tetradecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ CH ₃	629-59-4	198.4	254	0.767
43 n-Pentadecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₃ CH ₃	629-62-9	212.42	271	0.7685
44 n-Hexadecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ CH ₃	544-76-3	226.45	287	0.773
45 Formaldehyde	CH ₂ O	50-00-0	30.03	-19.5	1.09

는다. 액상은 3일후, 고상은 7일후에 TVOC는 Tenax-TA 200 mg이 충전된 흡착관(1/4"×9 cm, Perkin Elmer, UK)

을 이용하여 167 mL/min 유량으로 20분간 시료채취 하였으며, HCHO는 오존스크러버와 2,4-DNPH 카트리지를

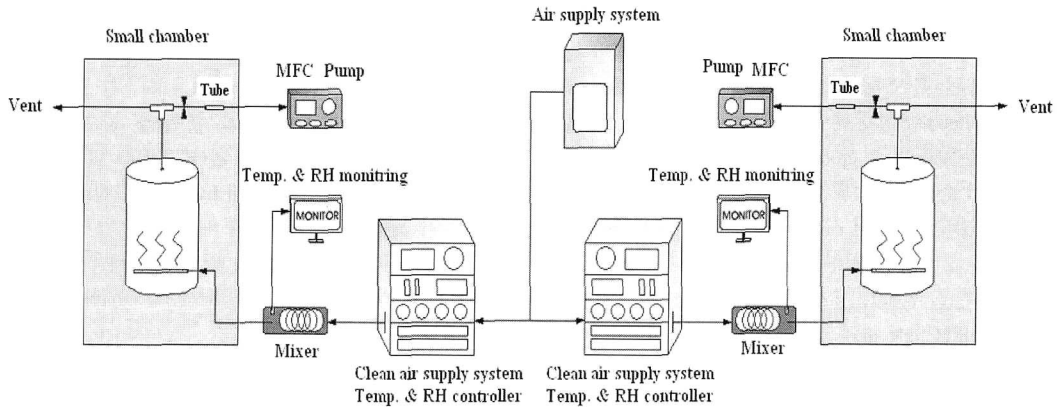


Fig. 1. Schematic diagram of small chamber test system.

를 이용해 167 mL/min 유량으로 60분간 시료채취 하였다. 소형챔버 전후의 시료채취유량에 대한 상대표준편차는 5% 이내로 나타나 챔버의 기밀성과 펌프의 재현성은 양호한 것으로 나타났다. 소형챔버에는 최대한 청정공기를 공급할 수 있도록 배경농도의 상승을 억제할 수 있는 공기정화장치를 갖추거나 순수 공기를 공급할 수 있는 장치가 적용되어야 한다. 이에 본 연구는 수분 및 유기물을 제거하는 필터를 거친 후, 다단계 유기물 및 화학물질을 제거하는 필터를 거쳐 최종적으로 분배관을 거쳐 각 챔버에 청정공기가 공급되는 것을 원칙으로 하였다. 이 때 챔버 내 환기횟수는 0.5회/h로 선정하여 시편의 기류속도가 전체표면위에 고르게 유지되도록 하였다. Fig. 1에는 본 연구에 사용된 소형챔버시험시스템의 간략한 구성도를 나타내었다.

2.3. 분석방법

2.3.1. 휘발성유기화합물

VOC의 농도 정량을 위한 보정(calibration)은 표준시

료 함침 장치를 이용하여 액상표준물질(5 ng/μL, 10 ng/μL, 20 ng/μL, 50 ng/μL, 100 ng/μL)을 흡착관에 함침 받아 만든 표준시료들을 분석하여 작성하였다. TVOC는 액상표준물질을 이용한 외부보정법으로 톨루엔 검량선을 작성하여 농도(mg/m³)를 구한 후 시료부하율(m²-시편 면적/m³-소형챔버용적)과 환기 회수(회/hr)를 각각 나누고 곱하여 방출농도(mg/m².hr)를 계산하였다. 그 외 개별 VOC는 각 해당되는 표준물질에 대한 검량선을 이용하여 농도를 정량하였다.

표준시료 및 건축자재 시료에 함유된 VOC 대상 물질의 분석에는 자동 열탈착 장치(STD 1000, DANI, Italy)가 GC칼럼(VB-1, 0.25 mm×60 m×1.0 μm)으로 직접 연결된 GC/MS(Shimadzu GC-2010, Japan)시스템을 사용하였다. VOC 시료 분석에 사용된 STD-1000과 GC/MS의 운전조건은 Table 2에 나타내었다.

2.3.2. 포름알데히드

HCHO의 분석을 위해 CARB Carbonyl-DNPH Mix 1

Table 2. Operating conditions for thermal desorption and GC/MS analysis

STD 1000 (DANI, Italy)		GC/MSD (Shimadzu GC-2010, Japan)	
Purge Temp and time.	40°C, 0.5 min	GC Column	VB-1(0.25 mm, 60 m, 1.0 μm)
Desorb time and flow	15 min, 50 mL/min	Initial Temp.	40°C (6 min)
Desorb Temp.	250°C	Oven Ramp Rate 1	4°C/min (40~180°C)
Cold trap holding time	15 min	Oven Ramp Rate 2	20°C/min (180~250°C)
Cold trap high temp.	250°C	Final Temp.	250°C (10 min)
Cold trap low temp.	-10°C	Column Flow	1.5 mL/min
Cold trap packing	Tenax TA	MS Source Temp.	200°C
Split	No	Detector Type	EI (Quadropole)
Valve temp.	200°C	Mass Range	35 ~ 300 amu
Transfer line temp.	200°C	Electron Energy	70 eV

(Supelco, USA)을 희석하여 0.1~10 ppm 사이에 5개의 표준용액을 제조하여 검량선을 작성하였다. DNPH와 반응하여 형성된 유도체는 SPE(고체상추출) vacuum manifold(Supelco)에 장착한 뒤 일정한 유속으로 5 mL의 아세토니트릴(HPLC grade)로 추출하였으며, 추출액은 갈색 바이알에 담은 후 테플론 테이프를 밀봉하여 냉장 보관하였다. 추출 시 사용되는 모든 유리기구는 아세토니트릴로 2~3회 세척한 후 60°C에서 건조하여 사용하였으며, 건조 후에는 공기 중 노출을 최소화하였다.

추출된 DNPH 유도체의 분석은 고성능액체크로마토그래피(HPLC)를 이용하였으며, HPLC의 분석 조건은 Table 3에 나타내었다. DNPH 유도체는 350~380 nm에서 최대의 감도를 가지게 되므로 본 연구는 파장을 360 nm에 고정시켜 HCHO를 분석하였다. 이때, 이동상(물, 아세토나이트릴, 테트라하이드로퓨란 혼합용액)은 분당 1 mL로 하였다.

Table 3. Operating conditions for HCHO analysis with HPLC

HPLC system	Shimadzu LC-10A _{VP}
Injector	Shimadzu SIL-10ADvp
Analytical Column	ACE 5 C-18(250 mm×4.6 mm×5 μm)
Detector	UV-VIS Detector, Shimadzu
Mobile phase	20% THF containing water (A) / CH ₃ CN (B)
Gradient Elution	0 ~ 20 min : A/B = 80/20 → 40/60 20 ~ 22 min : A/B = 50/60 → 80/20
Detection	Absorbance at 360 nm
Flow Rate	1.0 mL/min
Injection Volume	20 μL

3. 결과 및 고찰

본 연구는 건축자재 방출시험으로부터 발생하는 오염물질을 측정함에 있어 시료 채취 및 분석 시 사용된 소형챔버법/흡착관/자동열탈착/GC/MS법 및 소형챔버법/DNPH카트리지/용매추출/HPLC법의 전반적인 성능을 평가하기 위하여 온·습도 및 배경농도, 기기 감도 재현성, 회수율, 시료의 검출한계 및 과과용량을 평가하였으며, 자료의 신뢰성 확보를 위해 중복·반복채취에 대한 재현성도 아울러 평가하였다.

3.1. 온·습도 및 배경농도 평가

방출시험 시 각 챔버 내의 온도는 25±1°C, 습도는 50±5%가 유지되는 상태에서 청정공기가 공급되어야 한다. 일정 조건하에서 방출시험이 진행되어야만 오염물질의 방출량에 영향을 적게 줄 수 있기 때문이다. 따라서, 본 연구는 챔버가 들어 있는 항온조의 온도를 25°C로 유지하고 필터장치를 통과한 깨끗한 건조공기 100% 중 50%를 습도조절장치를 이용해 습도조절을 하여 소형챔버에 공급하였다. 방출시험이 진행되는 동안 챔버 내부 온·습도를 지시계를 통해 연속적으로 모니터링 하였으며 온·습도에 대한 상대표준편차는 2% 이내로 기준을 만족하였다. 온·습도 모니터링 결과는 Fig. 2에 나타내었다.

챔버 내부 환기(0.5회/h)를 위해 공급되는 공기의 배경농도 기준을 만족시키기 위해 청정공기공급장치(3 Stage 7 step filter : 실리카겔, 활성탄 등)를 이용해 전 처리하였다. 건축자재 방출시험 전, 챔버 내에 공급되는

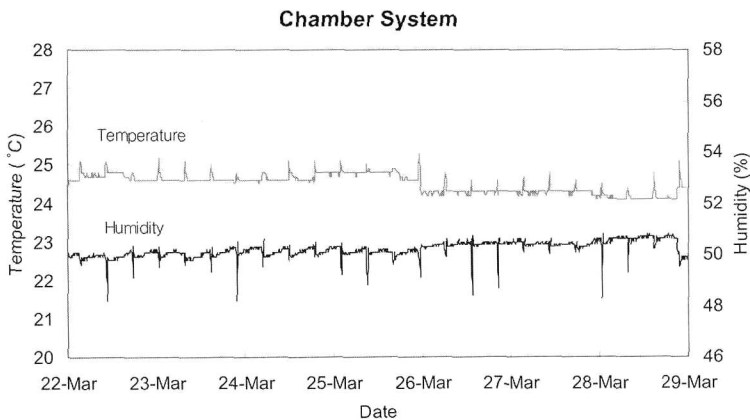


Fig. 2. Sequential variation of temperature and humidity within chamber.

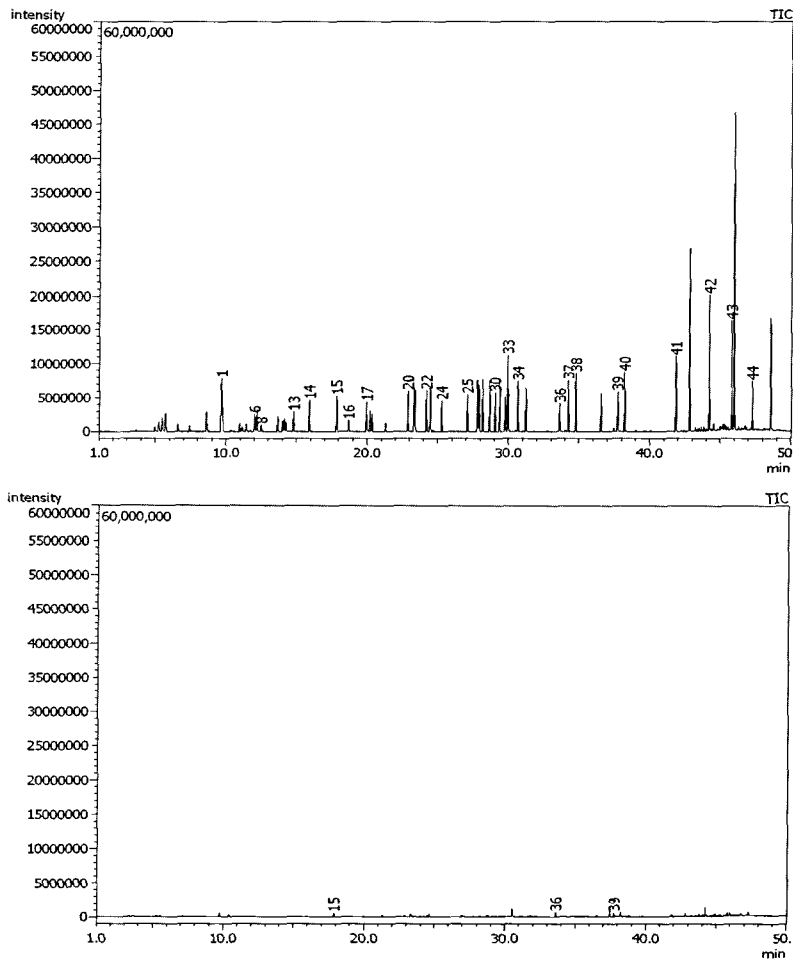


Fig. 3. Typical examples of GC/MS chromatograms for standard and background samples.
 (Up : standard sample, Down : chamber background sample)

공기를 15일간 연속적으로 채취하여 TVOC는 1.4~16.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로, HCHO는 N.D.~1.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 결과를 얻었다. 따라서, 본 챔버 시스템은 배경농도기준을 초과하지 않는 것으로 나타나 공급공기가 방출농도에 미치는 영향이 없음을 확인 할 수 있었다. Fig. 3에는 표준시료와 챔버 배경농도시료에 대한 GC/MS 크로마토그램에 대한 일례를 나타내었으며, 여기서 크로마토그램 상단의 숫자들은 Table 1에 나타난 액상표준물질들의 일련번호들이다.

3.2. 분석방법의 재현성 평가

본 연구는 GC/MS와 HPLC를 이용한 측정대상물질 분석방법의 재현성을 액상표준물질의 감응계수

(Response factor)와 체류시간에 대한 상대표준편차 (relative standard deviation; 이하 RSD)로 평가하였으며 그 결과는 Table 4에 요약하였다.

휘발성 유기화합물의 경우 액상표준물질을 이용하여 다음과 같은 재현성 평가를 수행하였다. 표준시료(5 ng/ μL , 10 ng/ μL , 20 ng/ μL , 50 ng/ μL , 100 ng/ μL)를 흡착관에 함침 받은 후 분석을 행하였다. 45개의 VOC물질에 대한 재현성 분석결과는 몇몇 고분자 물질을 제외하고는 감응계수의 RSD가 20% 안팎으로 나타나 분석의 재현성은 양호한 것으로 조사되었다. 또한, 체류시간에 대한 재현성은 RSD가 0.1% 이하로 나타나 체류시간에 대한 재현성은 상당히 양호한 것으로 나타났다.

포름알데히드는 농도레벨이 다른 두 표준물질(0.1 μg

Table 4. Repeatability of GC/MSD & HPLC analysis (n=13, unit: % as RSD)

Compounds	Retention time	Response Factor	Compounds	Retention time	Response Factor
Hexane	0.1	21.6	o-Xylene	< 0.1	19.8
Chloroform	0.1	8.0	n-Nonane	< 0.1	11.0
1,2-dichloroethane	0.1	7.6	alpha-Pinene	< 0.1	7.0
2,4-dimethyl-pentane	< 0.1	6.6	p-Ethyltoluene	< 0.1	5.7
1,1,1-trichloroethane	< 0.1	19.7	m-Ethyltoluene	< 0.1	7.0
n-Butanol	0.2	15.1	1,2,3-trimethylbenzene	< 0.1	18.0
Benzene	0.1	12.7	o-Ethyltoluene	< 0.1	6.1
Carbon tetrachloride	< 0.1	14.8	beta-Pinene	< 0.1	5.1
1,2-dichloropropane	0.1	11.7	1,2,4-trimethylbenzene	< 0.1	19.7
Bromodichloro-methane	0.1	5.8	1,4-dichlorobenzene	< 0.1	11.7
Trichloroethylene	0.1	15.7	n-Decane	< 0.1	16.0
Isooctane	< 0.1	17.2	1,3,5-trimethylbenzene	< 0.1	6.4
n-Heptane	0.1	12.2	D-Limonene	< 0.1	7.0
Methyl Isobutyl Ketone	0.1	4.5	Nonanal	< 0.1	25.2
Toluene	< 0.1	12.5	n-Undecane	< 0.1	13.3
Dibromochloromethane	< 0.1	5.0	1,2,4,5-tetramethylbenzene	< 0.1	4.3
Butyl acetate	0.1	12.6	Decanal	< 0.1	19.1
n-Octane	< 0.1	8.2	n-Dodecane	< 0.1	12.8
Tetrachloroethylene	< 0.1	22.9	n-Tridecane	< 0.1	28.8
Ethylbenzene	< 0.1	13.6	n-Tetradecane	< 0.1	29.8
m,p-Xylene	< 0.1	18.1	n-Pentadecane	< 0.1	27.4
Styrene	< 0.1	7.2	n-Hexadecane	< 0.1	29.2
Formaldehyde	0.6	3.0	Propionaldehyde	0.3	2.8
Acetaldehyde	0.5	1.8	Butyraldehyde	0.3	6.0
Aceton	0.5	3.4	Benzaldehyde	0.3	2.3
Acrolein	0.4	2.0			

*RSD: Relative Standard Deviation

mL, 0.01 µg/mL)을 이용하여 HPLC의 감도를 평가하였다. 표준물질 모두 감응계수와 체류시간에 대해 각각 10%, 1% 이하의 재현성을 보여 기기분석에 따른 측정 대상물질의 농도는 신뢰할 만한 수준을 보일 것으로 사료된다.

3.3. 열탈착장치 회수율 평가

본 연구는 휘발성유기화합물의 정확한 정량을 위해 자동열탈착장치(STD 1000)와 GC/MS를 이용하여 열탈착장치 회수율 평가(recovery test)를 수행하였다. 칼럼의 성능과 Cold Trap의 탈착능을 평가하기 위해 1차적으로 기지의 표준물질을 전처리 한 흡착관에 함침시켜서 STD 1000의 transfer line을 통해서(thermal desorption; 이하 TD) 시료를 도입하여 분석하고, 2차적으로 GC Injector에 직접 기지의 표준물질을 주입하여(direct injection; 이하 DI) 분석한 후 두 시험 결과를 비교·분석하여 Cold Trap의 탈착능과 회수율을 파악하였으며, 그 결과는

Table 5. Results of recovery test for the analysis of VOC by thermal desorption

	Direct Injection (ng) ¹⁾	Thermal Desorption (ng) ²⁾	Mean recovery (%)
Benzene	585.6	662.8	112.9
Toluene	710.6	594.5	83.9
m-Xylene	521.1	362.5	79.1
Styrene	738.2	614.3	83.5
o-Xylene	505.1	681.8	115.0

1) Four replicate standard samples were directly injected onto the GC

2) Four replicate standard samples were directly spiked onto adsorbent tubes, and injected onto the GC column by thermal desorption at 300°C for 15 mins.

Table 5에 나타내었다. 열탈착 회수율은 TD/DI×100을 이용하여 계산하였다. 이때 GC와 자동열탈착장치의 split ratio 및 운반 기체의 압력은 동일한 조건으로 설정하고

동일한 량의 표준물질을 각 4회 반복·분석하였다.

본 시험에 사용된 액상 표준물질(Sigma Aldrich)은 약 500 ng/μL ~ 700 ng/μL 정도의 농도레벨을 가진 벤젠, 톨루엔, 스타이렌, 자일렌을 혼합하여 사용하였다. Table 5에서 볼 수 있는 바와 같이 회수율이 약 80~120%로 나타나 열탈착 과정을 통한 시료의 회수율은 양호한 것으로 조사되었다. 따라서, 본 연구의 분석과정 중 특히 열탈착 과정에서의 시료손실 가능성은 거의 없는 것으로 볼 수 있으며, 결과적으로 분석된 시료의 농도환산에 있어서 회수율에 대한 보정은 필요하지 않은 것으로 판단되었다.

3.4. 소형 챔버 회수율 평가

소형챔버를 이용한 건축자재 방출시험의 경우 시험에서 발생된 오염물질이 챔버 내부에 흡착되거나 가라앉을 수 있으므로, 챔버에 대한 회수율 평가를 수행하였다.

회수율은 일정시간 동안 소형챔버에 공급된 기지의 측정대상물질 총량에 대한 동일한 시간 동안 소형챔버에서 검출된 공기 중의 측정대상물질의 총량 비율(%)을 의미한다.

회수율 실험은 정밀 교정가스발생장치를 이용해 기지의 액상표준물질(벤젠, 톨루엔, m-, o-자일렌, 스타이렌 물질을 혼합; Sigma Aldrich)을 균일한 농도로 휘발시켜 소형챔버에 유입한 후 유입 전·후에서 각각 시료를 6회 채취하여 분석하였다. Table 6을 살펴보면 회수율이 97.5%~101.9%로 나타나 시료채취 시 소형챔버 내 흡착 및 sinking 효과로 인한 시료손실은 없었다.

3.5. 시료 채취에 따른 파과용량 평가

채취과정에서 생길 수 있는 시료의 손실율은 실제 실험과 동일한 채취 조건하에서, 채취 시 사용되는 흡착제의 파과를 평가함으로써 알 수 있다.

파과용량(Breakthrough Volume)이란, 서로 직렬로 연

Table 6. Results of recovery test of emission chamber for adsorption and sinking

	Inlet Amount (μg/m ³)	Outlet Amount (μg/m ³)	Mean Recovery (%)
Benzene	162.0	160.7	99.2
Toluene	138.8	138.5	99.8
m-Xylene	79.9	81.4	101.9
Styrene	41.8	40.8	97.5
o-Xylene	66.6	66.6	100.0

Table 7. Results of breakthrough test of the TVOC sampling tube

Flow (mL/min)	First Tube		Back-up Tube		%
	mg/m ³	mg/m ² ·h	mg/m ³	mg/m ² ·h	
167 (Air Vol=3.3 L)	11,609	14.5	72	0.09	0.6
250 (Air Vol=5.0 L)	12,866	16.1	203	0.25	1.6
300 (Air Vol=6.0 L)	11,172	14.0	287	0.36	2.6

결된 두 흡착관에 대상물질이 함유된 공기를 흡인하여 첫번째 흡착관에 충전된 흡착체에 대상물질이 포화상태가 되어 더 이상 흡착이 이루어지지 않고 두 번째 흡착관에서 대상물질의 흡착이 일어날 경우, 그 비가 첫번째 흡착관 농도의 5%를 차지하는 때의 공기부피를 말한다.

본 연구는 건축자재 중 방출농도가 높을 것으로 예상되는 집착제를 소형챔버에 넣어 3일후에 동일 조건, 동일 시간에서 시료채취유량을 3.3 L, 5.0 L, 6.0 L로 각각 달리하여 시료채취를 실시하였다. 각각의 경우 모두 후단 흡착관의 농도가 전단 흡착관 농도의 5% 이내로 검출되어 TVOC의 방출농도에 대한 파과는 일어나지 않았으며, 실제 건축자재 방출시험시 사용되는 유량은 5 L 미만이다. 또한, 방출농도 15 mg/m²·h에서도 파과가 일어나지 않아 본 시료채취방법에 의한 시료손실로 인해 방출기준을 초과하는 오염물질 다량방출 건축자재에 대한 과소평가는 없을 것으로 판단되었다.

3.6. 시료 채취 중복정밀도(duplicate precision) 평가

EPA TO-17의 방법에 의하면 시료채취과정의 타당성을 검토하기 위하여 동일한 지점에서 동일한 조건으로 시료를 채취하여, 동일한 방법으로 분석된 두 시료는 이론적으로 동일한 결과를 나타내어야 한다고 언급하고 있다. 이 때 두 시료간의 일치성을 중복정밀도(duplicate precision)라 정의하며, 평균중복정밀도는 다음과 같이 계산한다.

평균중복정밀도(Mean Duplicate Precision, MDP)

$$= \Sigma(|X_{1i} - X_{2i}| / X_i) \times 100 / n$$

여기서, X_{1i}은 i번째 시료세트 중 첫 번째 시료의 측정치, X_{2i}는 i번째 시료세트 중 두 번째 시료의 측정치, X_i

Table 8. Duplicate precision of TVOC (mg/m²·h) sampling using emission chamber

NO.	Adhesives			Wallpapers		
	# 1	# 2	Duplicate precision* (%)	# 1	# 2	Duplicate precision (%)
1	8.38	7.46	11.6	3.06	2.60	16.5
2	7.05	6.89	2.2	3.19	2.68	17.1
3	7.07	6.65	6.1	2.88	2.44	16.4
4	6.19	7.06	13.1	3.01	2.48	19.4
5	6.81	6.11	10.8	-	-	-
Mean	7.10	6.83	8.8	3.03	2.55	17.3

*: Duplicate precision(%) = $(|X_1 - X_2| / X) * 100$

X₁: emission concentration of # 1, X₂: emission concentration of # 2, X: mean of X₁ and X₂

는 i 번째 채취된 두 시료의 평균값, n은 자료의 수를 나타낸다.

본 연구는 방출농도 차이가 크게 날 것으로 예상되는 고상(벽지) 및 액상(접착제)자재를 선정하여 고농도와 저농도에서의 중복정밀도를 알아보았다. 선정된 자재는 실내공기질공정시험법대로 시편을 제작하여 2개의 챔버에는 벽지를, 나머지 2개 챔버에는 접착제를 넣어 벽지는 7일후에, 접착제는 3일후에 동일한 조건(시료채취 시간, 시료채취유량 등)에서 4~5회 연속 중복채취를 실시하였다. 중복 채취된 시료에 대한 분석 결과는 Table 8에 나타내었다. 접착제에 비해 저농도로 검출된 벽지의 경우 20% 이내의 중복정밀도를 보였으며, 접착제는 15% 이내로 나타나 중복채취에 따른 정밀도는 비교적 양호한 것으로 평가되었다. 따라서, 중복정밀도를 통해 소형챔버법에 의한 시료채취방법은 양호한 재현성을 보여주고 있음을 확인할 수 있었다. TO-17에서는 VOC를 분석하는 경우 20% 이내를 중복정밀도의 criteria로 설정하고 있다.⁷

3.7. 시료채취 반복재현성 평가

건축자재 방출시험에 따른 자료의 신뢰성 및 대표성 확보를 위해 한 시료에 대해 3회 이상 반복채취를 실시하였다. 반복 채취시험에 사용된 자재 역시 방출농도차

이가 크게 날 것으로 예상되는 벽지와 접착제를 사용하여 TVOC와 HCHO를 측정하였다. 동일한 유량과 시료 채취시간을 적용하여 연속적으로 4회에서 5회에 걸쳐 시료채취를 하였으며, 채취된 시료는 GC와 LC를 이용하여 즉시 분석을 수행하였으며, 그 결과는 Table 9에 나타내었다. 반복채취에 따른 재현성은 방출농도에 대한 상대표준편차로 나타내었으며, 고농도로 방출된 TVOC는 12% 이하의 재현성을 보였고, 저농도인 HCHO는 25% 정도로 조사되었다. 따라서, 시료채취 반복 재현성은 양호한 결과를 보여 소형챔버법에 따른 방출시험 조건이 일률적으로 준수되고 있음을 알 수 있었다. 여기서 HCHO의 재현성이 다소 높게 나타났으나, 일반적으로 저농도 시료가 고농도 시료에 비하여 측정 불확도가 증가하는 경향이 있으므로 측정방법상의 문제는 아닌 것으로 판단되었다.⁸

3.8. 검출한계 평가

본 연구에 사용된 GC/MS 분석방법에 대한 휘발성유기화합물의 기기검출한계(instrumental detection limits)는 실내공기질공정시험방법에 명시된 봉우리면적의 검출에 적용된 signal 대 noise 값(S/N>3)을 적용하였으며, 이 값의 3배~5배 되는 낮은 농도(벤젠 기준으로 약 5 ng)의 액상표준물질을 대상으로 최소한 7회 이상의 반

Table 9. Repeatability of sampling for TVOC & HCHO (unit: mg/m²·h)

		# 1	# 2	# 3	# 4	# 5	Mean	RSD*(%)
Wallpapers	TVOC	2.596	2.684	2.445	2.477	-	2.550	4.3
	HCHO	0.0024	0.0037	0.0030	0.0036	-	0.0032	18.4
Adhesives	TVOC	8.379	7.046	7.070	6.192	6.815	7.100	11.2
	HCHO	0.0032	0.0048	0.0029	0.0050	0.0042	0.0040	23.7

*RSD : Relative Standard Deviation

복 분석을 수행한 후 각 물질의 측정 농도에 대한 표준 편차를 아래의 식에 적용하여 방법검출한계(method detection limits, 이하 MDL)를 계산하였다.^{9,10}

$$MDL = t(n-1, 0.99) \times S.D.$$

여기서 $t(n-1, 0.99)$ 는 자유도 $n-1$, 1% 유의수준에서의 student-t 값이며, n 은 반복분석횟수를 의미한다. 이와 같이 추정된 MDL이 주는 의미는 실제 분석기기상에서의 상대적인 검출한계가 아닌 분석 전 과정에 내재된 불확실성을 고려한 검출한계에 대한 정보를 준다는 측면에서 VOC 측정과 같이 여러 단계의 시료처리과정을 거치는 화학분석방법의 정밀성(sensitivity) 평가에 적합한 것으로 알려져 있다(Glaser *et al.*, 1981).⁹

Table 10을 살펴보면 각 휘발성유기화합물의 MDL은 0.6~5.1 ng으로 나타났으며, 이 값을 실제 건축자재 방출시험 시 채취된 3.34 L로 나누어 농도로 환산하면 0.19~1.53 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 에 해당한다. 벤젠의 경우 대략 0.43 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 까지 측정할 수 있다는 것을 의미하며 그 이하로 검출된 농도는 시료채취 및 분석 전 과정을 통해 일어날 수 있는 불확실성을 고려하여 정량분석은 하였으나 신뢰성

이 떨어지므로 검출되지 않은 것으로 간주한다. 따라서, 개별 VOC 정량 시 MDL이하로 검출되는 농도는 검출한계 이하로 표현한다.

카보닐화합물의 MDL은 HCHO 기준으로 약 0.011 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 의 액상표준물질을 대상으로 휘발성유기화합물과 똑같은 방법으로 실험을 수행하였으며, MDL 값은 Table 11에 나타내 놓았으며, 각 카보닐화합물의 MDL은 0.0004~0.0033 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 로 나타났다.

Table 11. Estimation of method detection limits for carbonyl compounds

Compounds	$\mu\text{g}/\text{mL}$
Formaldehyde	0.0014
Acetaldehyde	0.0033
Aceton	0.0007
Acrolein	0.0004
Propionaldehyde	0.0006
Butyraldehyde	0.0016
Benzaldehyde	0.0008

Table 10. Estimation of method detection limits for VOCs

No.	Compounds	ng	$\mu\text{g}/\text{m}^3$ *	No.	Compounds	ng	$\mu\text{g}/\text{m}^3$ *
1	Hexane	2.3	0.70	24	o-Xylene	1.2	0.35
2	Chloroform	1.7	0.51	25	n-Nonane	1.3	0.39
3	1,2-dichloroethane	1.5	0.46	26	alpha-Pinene	1.1	0.34
4	2,4-dimethyl-pentane	0.6	0.19	27	p-Ethyltoluene	1.1	0.32
5	1,1,1-trichloroethane	2.1	0.64	28	m-Ethyltoluene	1.3	0.40
6	n-Butanol	1.9	0.56	29	1,2,3-trimethylbenzene	1.2	0.36
7	Benzene	1.5	0.43	30	o-Ethyltoluene	1.3	0.39
8	Carbon tetrachloride	1.9	0.58	31	beta-Pinene	1.3	0.38
9	1,2-dichloropropane	2.1	0.63	32	1,2,4-trimethylbenzene	0.8	0.23
10	Bromodichloro-methane	1.6	0.47	33	1,4-dichlorobenzene	2.7	0.81
11	Trichloroethylene	2.3	0.68	34	n-Decane	1.5	0.44
12	Isooctane	0.9	0.26	35	1,3,5-trimethylbenzene	1.3	0.38
13	n-Heptane	1.9	0.56	36	D-Limonene	0.7	0.21
14	Methyl Isobutyl Ketone	0.9	0.26	37	Nonanal	2.1	0.61
15	Toluene	1.1	0.32	38	n-Undecane	0.9	0.26
16	Dibromochloromethane	1.4	0.42	39	1,2,4,5-tetramethylbenzene	0.9	0.26
17	Butyl acetate	2.4	0.71	40	Decanal	3.0	0.91
18	n-Octane	1.7	0.52	41	n-Dodecane	1.6	0.48
19	Tetrachloroethylene	4.3	1.30	42	n-Tridecane	4.3	1.28
20	Ethylbenzene	1.4	0.41	43	n-Tetradecane	5.1	1.53
21,22	m,p-Xylene	2.1	0.63	44	n-Pentadecane	2.1	0.63
23	Styrene	1.6	0.48	45	n-Hexadecane	2.6	0.78

*Method detection limits for concentration units was estimated on the assumption of 3.34 L of air sampling

4. 결 론

최근 들어 건물병증후군(SBS), 새집증후군(SHS) 등 실내공기질에 영향을 미치는 건축자재 오염물질에 대한 관심이 고조되면서 이에 대한 기초자료 구축 및 측정방법에 대한 관심이 대두되었다. 이에 본 연구는 건축자재 방출시험 방법의 성능에 대한 정도관리(온·습도, 배경농도 평가, 재현성, 검출한계, 중복 및 반복 재현성, 파과용량 평가 등)를 실시하여 다음과 같은 결론을 얻었다. 온·습도는 소형챔버법에 명시된 기준치에 대해 2% 이내의 만족할 만한 재현성을 보였으며, 챔버 배경농도도 기준치 이내로 검출되었다. 또한, 기기분석 및 중복·반복시료채취의 재현성은 20~30% 이내로, 열탈착장치 및 소형챔버에 대한 회수율은 80% 이상으로 전반적으로 양호한 결과를 보였으며, 파과 역시 일어나지 않아 시료채취에 의한 시료손실은 없었다. 따라서, 소형챔버법에 의한 건축자재 오염물질 농도자료는 신뢰할 만한 수준을 보일 것으로 판단된다. 그러나, 건축자재 방출시험의 경우 시편 제작, 청정공기 공급, 온·습도 조절, 챔버 환기, 시료채취, 분석 등 전 과정을 통해 일어날 수 있는 불확도가 높으므로 매 방출시험 시 철저한 정도관리가 이루어져야 할 것이다. 또한, 한 자재에 대한 신뢰성 있는 농도자료를 얻기 위해서는 적어도 3회 이상 반복 측정 분석을 실시하고, 3개 자료에 대한 평균을 대표 값으로 설정하여야 할 것으로 사료된다.

향후, 지속적인 측정분석방법에 대한 연구를 통해 건축자재 방출시험 방법의 표준화 및 보편화가 이루어져 오염물질다량 방출 건축자재에 대한 정확한 정보 및 건축자재 품질개선을 위한 보다 많은 기초 자료가 제공되어야 할 것으로 사료된다.

참고 문헌

1. WHO, WHO European Series NO 23, Copenhagen, Denmark (1987).
2. J. Zhang, He. Qingcl and PJ. Liroy, *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 146-152(1994).
3. 환경부, 환경부 고시 제 2004-80호, 실내공기질공정 시험방법, 160-175(2004).
4. ASTM D 5116-97, 'Standard Guide for Small-Scale Environmental Chamber Determinations of Organic Emissions from Indoor Materials/Products', (1997).
5. ECA, European Comission, 'Guideline for the Characterization of Volatile Organic Compounds Emitted from Indoor Materials and Products Using Small Test Chambers. Report No.8', (1991).
6. E. Woolfenden, *Journal of Air & Waste Management Association*, **47**, 20-36(1997).
7. US EPA, 'Compendium of methods TO-17 determination of toxic organic compounds in ambient air', 2nd Ed., EPA U.S.A. 1-51(1997).
8. 백성욱, 김미현, 김수현, 박상근, 환경독성학회지, **17**(2), 95-107(2002).
9. J. A. Glaser, D. L. Forest, G. D. McKee, S. A. Quave and W. L. Budd, *Environ. Sci. Technol.*, **15**, 1426-1435(1981).
10. US EPA, 'Definition and procedure for the determination of the method detection limit, Code of Federal Regulations', Part 136, Appendix B, 1-537 (1990).