

가스센서 어레이를 이용한 산림환경 내 치유물질 측정시스템을 통한 자연적 휘발성 유기화합물(NVOCs)과 인위적 휘발성 유기화합물(AVOCs) 분류

유준부¹ · 변형기^{1,+}

Classification of NOVCs and AVOCS for Healing Substance Measurement System Based on Gas Sensors Array in Forest Environment

Joon-Boo Yu¹ and Hyung-Gi Byun^{1,+}

Abstract

Forest healing is an activity that enhances immunity and human health using various elements of nature, such as fragrance and scenery. Particularly, phytoncide composed of terpene, a natural volatile substance emitted by forest plants, activates the immune function and is an important raw material in health-related products, such as antibacterial and insect repellents. Moreover, phytoncide is used as a measure to evaluate the impact of the forest atmosphere on the human body. This study aims to implement a highly sensitive gas sensor system that can measure phytoncide in real-time, which is an essential element for realizing a forest healing environment. A gas generation apparatus was implemented by using an adsorption tube in consideration of filed applicability in a laboratory atmosphere to enable the measurement of α -pinene and limonene, which are among the main components of phytoncide. Throughout the experimental trials, the sensitivity of gas sensor arrays to α -pinene and limonene was confirmed. In addition, the classification results demonstrated the AVOCs and NVOCs can be well discriminated using PCA. The primary results confirmed the possibility of developing a high-sensitivity gas sensor system for phytoncide sensing in real time.

Keywords: Gas sensors array, Healing substance measurement system, Phytoncide, VOCs, PCA

1. 서 론

산림치유는 향기, 경관 등 자연의 다양한 요소를 활용하여 인체의 면역력을 높이고 건강을 증진시키는 활동이다 (산림문화·휴양에 관한 법률 제 141518).

현재 산림환경 내의 치유환경 평가는 주로 피톤치드(Phytoncide), 음이온 농도 등을 이용하고 있으며, 특히, 산림 식물 자체에서 발산하는 휘발성 물질인 테르펜(Terpene)으로 구성된 산림내 치유인자인 피톤치드의 관심이 높아 짐에 따라 산림청에서는 이런 요구와 국민의 삶의 질 개선을 위해 치유의 숲 등을 조성하고 있다.

이중 피톤치드는 산림이 우거진 숲 속의 나무에서 주로 발산

하여 공기중의 먼지와 박테리아를 감소시키고, 걱정감과 우울감이 줄어들며, 혈액 순환과 혈압 유지를 도와주는 자연적 휘발성 유기화합물(Natural Volatile Organic Component: NVOCs)를 대표하는 용어로 면역기능을 활성화시키고 항균, 방충 등 건강보건 분야의 중요한 요소로 산림대기중 인체에 미치는 영향을 평가하기 위한 척도로 활용되고 있다 [1,2].

현재 산림현장에서의 피톤치드의 측정은 많은 인력과 GC-MS 등 고가의 측정장비를 이용하여 1일 1회, 계절 당 1회등 단발적인 현장측정이 대부분으로 숲에서의 이들의 실시간 및 장기 모니터링에 어려움이 상존하고 있는 것이 현실이다.

이를 극복하기 위하여, 산림내 치유 환경을 실시간으로 측정하고 분석할 수 있는 시스템의 개발이 요구되고 있다. 이러한 문제점들을 극복하기 위하여 국내에서 전도성 고분자를 이용하여 다양한 피톤치드의 성분을 검출하기위한 센서를 제작하였고 [3], 국외에서는 폴란드 연구 그룹에서 전자코를 이용한 혼합가스에서 피톤치드의 주요 성분인 알파피넨(α -pinene)의 농도를 인공기능을 적용하여 분석하거나[4], 인도 연구 그룹에서는 WO₃-PANI를 이용하여 알파피넨을 검출하는 센서를 제작한 결과를 발표하였다[5].

그러나, 앞서 언급된 참고논문들의 결과로는 산림환경내의 치

¹강원대학교 전자정보통신공학과 (Dept. Electronics, Information & Communication Eng. Kangwon National University)

346, Jungang-ro, Samcheok-si, Gangwon-do, 25913, Korea

⁺Corresponding author: byun@kangwon.ac.kr

(Received: Feb. 8, 2023, Revised: Feb. 14, 2023, Accepted: Mar. 9, 2023)

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

유물질을 측정할 수 있는 센서기반 시스템에 관련된 내용들을 얻을 수 없었으며, 산림환경내에서 발생 할 수 있는 낮은 농도의 치유물질인 피톤치드의 주요 성분들을 측정과 현재 도시화된 환경에서 함께 발생하는 인위적 휘발성 유기화합물(Artificial Volatile Organic Components: AVOCs)들과의 구분이 매우 어렵다.

이를 위하여는 산림환경 내의 피톤치드의 발생 여부를 실시간으로 측정하고 산림 환경내에서 발생할 수 있는 일종의 방해가스인 인위적 휘발성 유기화합물과의 구별이 필요하다.

본 연구는 산림치유환경 구현에 필수적인 요소인 피톤치드를 실시간으로 측정이 가능한 가스센서 어레이를 이용한 고감도 치유 물질 측정 시스템의 구현을 목표로 한다.

이를 위한 초기 연구로 피톤치드 중 가장 중요한 지표가 되는 가스인 알파피넨(α -pinene)과 리모넨(Limonene) 성분의 자연적 휘발성 유기화합물 측정과 인위적 휘발성 유기화합물인 자일렌(Xylene), 톨루엔(Toluene)과 구별이 가능하도록 실험실 분위기에서 현장 적용성을 고려하여 흡착 튜브를 이용한 샘플링 기법을 사용하여 측정을 위한 가스 흡착 및 측정 시스템을 구현하였다.

실험을 통하여 알파피넨 및 리모넨에 대한 상용 가스센서들과 공동연구기관에서 개발된 In_2O_3 기반의 3종의 가스 센서들을 이용하여 측정 감도가 확인되었으며, 같은 방법으로 측정된 인위적 휘발성 유기화합물과의 구별이 가능함을 확인하였다. 본 연구 결과를 통하여 만들어진 가스센서 어레이를 이용한 치유 물질 측정시스템은 알파피넨 및 리모넨의 검지 및 측정이 가능함을 보였고, 또한 일반적으로 산림현장에서 존재할 수 있는 인위적 휘발성 유기화합물 가스들로 자일렌, 톨루엔, 및 에탄올 가스들을 선정하여 실험을 통하여 자연적 휘발성 유기화합물(NVOCs)과의 구별 가능성을 확인하였다. 초기 실험 결과를 통하여 산림환경 내 치유 물질인 피톤치드의 측정을 위한 고감도 가스센서 시스템의 구축이 가능함을 확인하는 것이다.

2. 연구 방법

2.1 측정 가스

NVOC와 AVOC분류에 사용하는 가스는 NVOC에서 피톤치드로 많이 언급되는 알파피넨과 리모넨 가스를 사용하며, AVOC로는 톨루엔과 자일렌가스를 사용하였다. 톨루엔(10ppm, RIGAS Co. Ltd) 과 자일렌(10ppm, RIGAS Co. Ltd)가스는 표준가스를 사용하였다. NVOC 가스인 알파피넨과 리모넨 가스를 측정에 사용하였으며, 이 가스들은 모노테르펜(Monoterpene)류로 불안정한 휘발성 유기화합물이므로 표준가스의 제작이 어렵다. 따라서 알파피넨과 리모넨 가스는 Fig. 1과 같이 구성한 가스 발생기를 사용하여 측정 가스를 제조하였다.

피톤치드 가스 제조장치는 용액 기화장치와 혼합챔버, 유량제

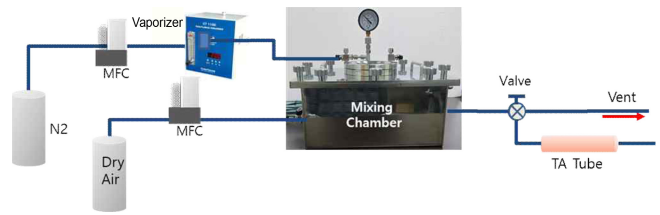


Fig. 1. Phytoncide Gas Generation Apparatus

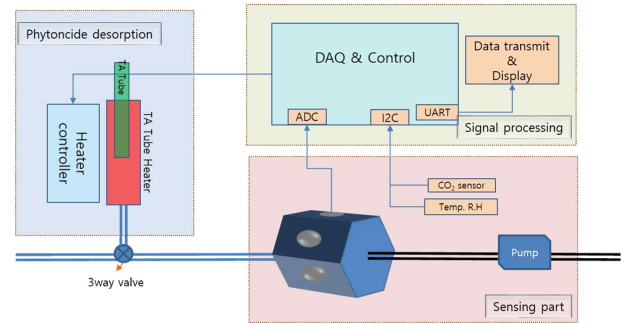


Fig. 2. Phytoncide Measurement System

어기(Mass Flow Controller:MFC)로 구성하였다. 알파피넨 가스를 제조하기 준비과정은 혼합챔버에 고순도에어를 공급하여 세척하고, 기화장치는 질소가스를 150 mL/min으로 공급하며, 200°C로 가열한다. 알파피넨 가스는 알파피넨(Aldrich, 98%)용액 0.1 ul를 시린지기로 기화장치에 넣어 기화시킨다. 기화된 가스는 질소가스와 혼합되어 5분간 혼합 챔버로 보내고, 고순도 에어를 1 L/min으로 10분간 공급하여 챔버에서 혼합되도록 한다. 알파피넨 가스는 혼합챔버 내에서 고순도 에어와 혼합되어 약 1 ppm 이하의 알파피넨 가스가 되는 것으로 추정하여 실험하였다. 리모넨 가스도 같은 방법으로 제조하여 실험에 사용하였다.

2.2 피톤치드 가스 측정 시스템 및 측정 방법

피톤치드 가스의 측정을 위한 시스템은 Fig. 2와 같이 가스 공급을 위한 기계부와 센서 측정을 위한 시스템부로 구성하였다. 기계부는 피톤치드 가스를 흡착튜브(Tenax absorption tube)로 흡착하여 공급하는 방법과 제조된 가스를 직접 공급하여 측정할 수 있도록 구성하였으며, 이번 연구에서는 가스를 직접 공급하여 측정하였다. 피톤치드와 AVOC가스 측정에 사용한 센서는 피가로(Figaro, Japan)사의 센서와 In_2O_3 기반의 3종의 센서를사용하였다. 피가로의 센서는 공기질과 가스 유출검사등을 목적으로 제조된 TGS2603과 TGS2611을 사용하였다. In_2O_3 기반의 센서는 h- In_2O_3 , 10Ce In_2O_3 , 8Rh- In_2O_3 로 구성되었으며, 피톤치드류의 가스를 검출하기 위해 제작된 센서이다 [6,7]. 센서의 구동 온도는 DC 5V의 전원을 공급하여 300°C에서 동작하였다,

가스의 감도는 센서의 저항 변화율을 측정하였으며, 감도는

식 1과 같이 계산하였다.

$$\text{Sensitivity}(\%) = (\text{Rg} - \text{Ra}) / \text{Ra} * 100 \quad (1)$$

Rg: 가스 공급시의 저항

Ra: 에어 공급시의 저항

2.2.1 AVOCs 가스의 공급 및 측정

측정에 사용한 AVOC가스는 톨루엔 10 ppm, o-자일렌 10 ppm의 표준가스(RIGAS Co. Ltd.)를 사용하였다. 2종의 가스 농도는 고순도 에어와 혼합하여 조절하였고, 센서로 공급되는 총 유속은 300 ml/min으로 공급하였다. 가스를 공급은 5분간 공급후 차단하여 에어를 공급하여 회복하도록 하였다.

2.2.2 피톤치드 가스의 공급 및 측정

알파피넨과 리모넨 가스의 측정을 위해서 제조된 가스는 고순도에어와 희석하여 직접 센서 챔버에 공급하여 측정하였다. 가스의 총 유속은 300ml/min으로 하였으며, 가스와 에어는 각 150mL/min 로 공급하였다. 가스 공급 시간은 5분으로 AVOCs가스와 같은 시간을 유지하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 AVOCs와 NVOCs 측정의 결과

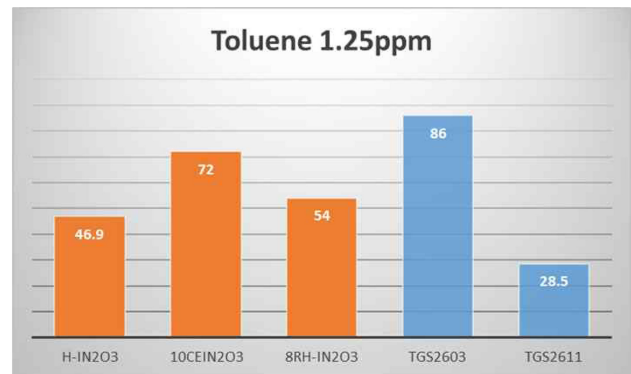
AVOC 해당하는 톨루엔과 o-자일렌은 각각의 농도 1.25 ppm에 대하여 측정하였고, 피톤치드의 농도는 정확히 농도는 수 ppm정도로 예측한다. Fig. 3은 각 가스의 측정 결과이다.

Fig. 3에서 TGS2611의 경우는 다른 센서보다 낮게 나타나고 있으며, 리모넨 가스에 대한 감도는 높게 나타나고 있다. In2O3 합성된 센서의 경우 알파피넨과 리모넨 가스에 높은 반응 성을 가지고 있는 것을 확인하였다.

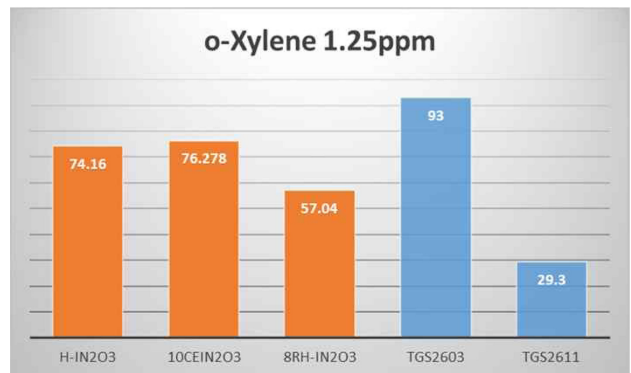
3.2 AVOCs와 NVOCs 분류 결과

이들 센서의 조합으로 NVOCs와 AVOCs를 분류할 수 있는지 검증하기 위하여 실험을 통하여 얻어진 측정 데이터를 이용하여 주성분 분석(Principal Component Analysis: PCA) 방법을 수행하였고[8], Fig. 4는 5종의 가스 센서들로 구성된 센서어레이를 사용하여 측정된 AVOCs와 NVOCs들을 PCA 분석 결과를 나타내었다. PCA 결과 첫번째 주성분의 %변량은 84.3%였으며, 두번째 주성분의 %변량은 7.49%로 나타났으며, 두개의 주성분으로 91.8%의 결과를 나타내었다.

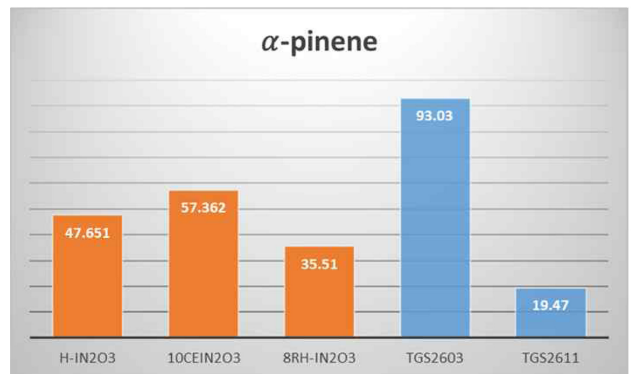
Fig. 5는 상용 가스 센서들을 제거하고 공동연구기관에서 개발된 In₂O₃ 기반의 센서 3종으로만 구성된 센서어레이를 사용하여 AVOCs와 NVOCs를 측정된 데이터로 PCA분석하여 분류



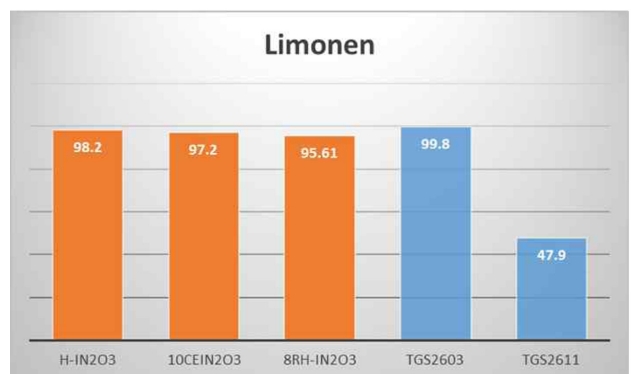
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 3. Measurement Results between AVOCs and NVOCs (a) Toluene 1.25 ppm, (b) o-Xylene 1.25 ppm (c) alpha-pinene, (d) Limonene

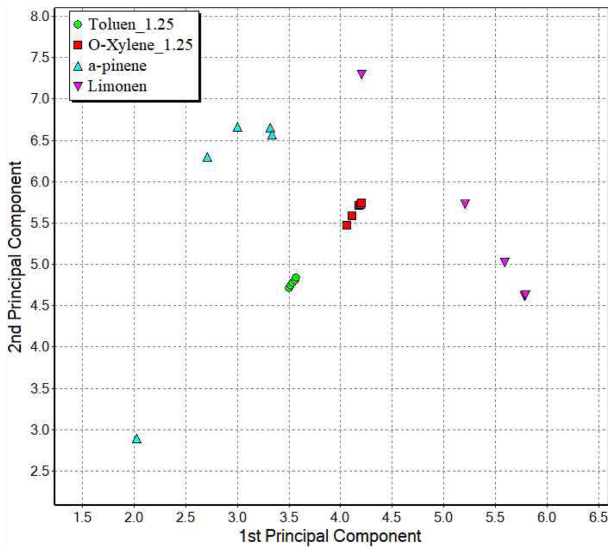


Fig. 4. Classification Result between AVOCs and NVOCs based on Gas sensors array consisting 5 sensors using PCA Technique.

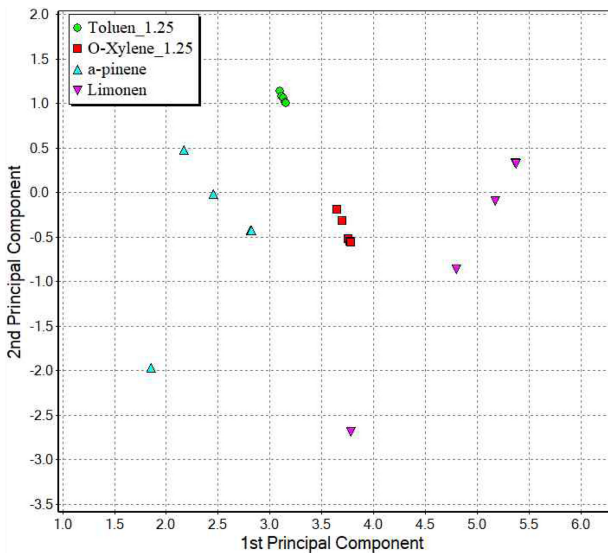


Fig. 5. PCA Classification Results between AVOCs and NVOCs using 3 gas sensors based on In₂O₃

결과를 도출하였다. PCA결과의 첫번째 성분은 89.39%이고 두 번째 성분은 8.8%로 98%로 전체 성분을 잘 반영한 것으로 볼 수 있다.

PCA 결과에서 각 가스별로 클러스터링하기 위하여 K-means 함수를 사용하여 4개의 센터를 설정하여 클러스터링 하였다. 클러스터링한 센터 간의 거리는 Table 1과 같이 나타났다.

가스 클러스터간의 거리는 1이상으로 가스를 분류하는 것이 가능해 보이며, 특히 α -pinene와 limonene 사이는 2.4 이상으로 분류할 수 있을 것이다. Table 1과 Table 2를 보면 센서의 수를 3개로 줄여도 AVOCs와 NOVCs를 분류하는 것으로 나타나지만 Fig. 5의 결과에서 α -pinene의 분포상 클러스터의

Table 1. Euclidean distance between clusters when using 5 sensors

	α -pinene	Limonene	O-xylene
Toluene	1.23	1.90	1.06
O-xylene	1.287	1.178	-
Limonene	2.459	-	-

Table 2. Euclidean distance between clusters when using 3 sensors

	α -pinene	Limonene	O-xylene
Toluene	1.682	2.42	1.6
O-xylene	1.3	1.178	-
Limonene	2.48	-	-

방향성이 톨루엔과 중복될 가능성이 보인다. Fig. 4에서는 α -pinene의 클러스터의 방향성이 limonene와 중복될 가능성이 있게 된다. 따라서 3개의 센서만으로 AVOCs와 NVOCs를 분류하는 것보다는 5개의 센서를 사용했을 때 가능성이 높을 것으로 나타났다.

4. 결 론

산림치유환경 구성에 필수적인 피톤치드의 실시간 측정이 가능한 가스센서 어레이를 이용한 고감도 가스 측정시스템을 구축하는 것은 매우 중요하다. 이를 구현하기 위하여 본 연구에서는 2종의 상용가스 센서들과 In₂O₃기반의 3종의 가스 센서들로 구성된 센서 어레이를 제작하였고, 현장 실험에 앞서 실험실 환경에서 자연에서 만들어질 수 있는 치유물질인 피톤치드 종류들인 알파피넨과 리모넨 등의 자연적 휘발성 유기화합물, 숲 근처에서 지역의 도시화로 발생하는 인위적 휘발성 유기화합물인 톨루엔, 자일렌을 실험 가스로 선정하여 실험을 통하여 4종류의 휘발성 유기화합물 가스들이 사용센서를 포함한 5종의 센서들로 구성되어진 센서 어레이와 공동연구기관을 통하여 개발되어진 In₂O₃기반의 3종의 가스 센서로만 구성된 어레이를 사용하여 가스들의 측정 감도와 분류를 확인하였다.

초기 실험을 통하여 얻어진 결과를 기반으로 산림환경 내의 치유 물질들을 측정할 수 있는 고감도 가스센서 시스템의 구축이 가능함을 확인하였으며, 앞으로 현장에서의 실험을 통하여 실시간 산림 내의 치유 물질을 측정하여 실시간 모니터링이 가능 할 것이라 사려 된다.

감사의 글

본 연구는 산림청(한국임업진흥원) 산림과학기술 연구개발사업 (FTIS 2021382D00-2121-0101)의 지원에 의하여 이루어진 것입니다.

REFERENCES

- [1] Y. Jo, S. Park, M. Jeong, J. Lee, R. Yoo, C. Kim, and S. Lee, "Analysis of Phytoncide Concentration and Micro-meteorology Factors by Pinus Koraiensis Stand Density", *J. Environ Health Sci.*, Vol. 44, No. 3, pp. 205-216, 2018.
- [2] Y. Lee, J. Woo, S. Choi, and E. Shin, "Comparison of Phytoncide (monoterpene) Concentration by Type of Recreational Forest", *J. Environ Health Sci.*, Vol. 41, No. 4, pp. 241-248, 2015.
- [3] J. Jung and S. P. Lee, "Biomimetic MIP Terpene Sensors Adding Conductive Polymers", *J. Sens. Sci. Technol.*, Vol. 21, No. 5, pp. 345-351, 2012.
- [4] B. Szulczynski, K. Arminski, J. Namiesnik, and J. Gebicki, "Determination of Odour Interactions in Gaseous Mixtures Using Electronic Nose Methods with Artificial Neural Networks", *Sensors*, Vol. 18, No. 519, pp. 1-17, 2018.
- [5] P. Jisha, M. S. Suma, M. V. Murugendrappa, and S. R. Ananda, "Fabrication, characterization, and malaria bio-marker VOC-sensing properties WO₃-doped polyaniline", *J. Mater Sci: Mater Electron*, Vol. 32, No. 8, pp. 11243-11263, 2021.
- [6] T.-T. Liang, D.-S. Kim, J.-W. Yoon, and Y.-T. Yu, "Rapid synthesis of rhombohedral In₂O₃ nanoparticles via a microwave-assisted hydrothermal pathway and their application for conductometric ethanol sensing", *Sens. Actuators B Chem.*, Vol. 346, p. 130578, 2021.
- [7] B. H. Yu, H. J. Lee, J. H. Hwang, and J.-W. Yoon, "α-pinene sensing properties of rhombohedral In₂O₃ nanoparticles prepared by microwave-assisted hydrothermal method", *JSSST*, Vol. 31, No. 6, pp. 418-422, 2022.
- [8] H. Byun and J. Choi, "Real-time visualization techniques for Sensor Array Patterns Using PCA and Sammon Mapping Analysis", *JSSST*, Vol. 23, No. 2, pp. 99-104, 2014.