

바닥재에서 발생하는 준휘발성유기화합물 측정 및 챔버 내 기류 특성 평가

서 장 후[†], Shinsuke Kato*, 임 만 택

조선대학교 건축학부, *Institute of Industrial Science, The University of Tokyo

Measurement of Semi-Volatile Organic Compounds from Flooring Material and Evaluation on Airflow Characteristics in a Test Chamber

Janghoo Seo, Shinsuke Kato*, Mann-Taek Lim

ABSTRACT: Some types of semi-Volatile organic compounds (SVOC) that are emitted from plastics used in building materials and household appliances have associated health risks, even at low concentrations. In this study, micro chamber method for measuring SVOC is introduced and SVOC such as di (2-ethylhexyl) phthalate and butylated hydroxytoluene emitted a flooring material were measured using a micro chamber method. Airflow characteristics in a micro test chamber deeply depended on air exchange rate. From the evaluation using an index of air change efficiency, such as the air age and the coefficient of air change performance, a fixed air exchange rate of 1.5 h⁻¹ in the micro chamber is desirable.

Key words: Semi-volatile organic compounds(준휘발성유기화합물), Micro chamber(마이크로 챔버), CFD analysis(수치유체해석), Airflow evaluation(기류평가)

기 호 설 명

<i>EF</i>	:	단위면적당 방출속도 [$\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$]
<i>m</i>	:	오염물질 질량 [μg]
<i>A</i>	:	실험샘플 표면적 [m^2]
<i>T</i>	:	방출실험 시간 [hour]
<i>C</i>	:	오염물질 농도 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
<i>D</i>	:	오염물질의 분자확산계수 [m^2/s]

하첨자

<i>a</i>	:	공기
<i>tc</i>	:	테스트 챔버
<i>s</i>	:	포화

1. 서론

실내공기질 문제의 정확한 해명을 위해서는 건축자재 등에서 발생하는 오염물질(화학물질)의 방출 메커니즘을 파악하는 것이 중요하며, 이는 실내에서의 공기 중 오염물질 농도와 깊은 관계가 있다. 실내 오염물질의 농도는 건축자재 등에서 발생하는 오염물질의 방출량과 환기량 그리고 발생한 오염물질의 실내 고체표면에서의 흡착에 의해 크게 좌우된다. 따라서 실내 오염물질의 농도를 정확히 예측하기 위해서는 상기의 항목들에 대한 특성을 규명해야 하며, 특히 건축자재 등에서 발생하는 오염물질 방출량을 정확히 평가하기 위한 측정법의 개발은 중요하다.

세계보건기구⁽¹⁾에서 가이드 라인으로 정한 대표적인 실내공기 오염물질인 톨루엔 등의 휘발성유

[†] Corresponding author

Tel.: +82-62-230-7022; fax: +82-62-230-7155

E-mail address: seo@chosun.ac.kr

기화합물(VOC)과 포름알데히드 등의 알데히드류는 국제표준화기구를 비롯한 각국에서 제안한 건축자재 등에서 발생하는 오염물질 방출량 측정법에 의해 정량적인 평가가 가능하다.

최근에는 VOC보다 끓는점이 높은 준휘발성 유기화합물(SVOC: Semi volatile organic compounds)에 의한 실내공기 오염에 대한 우려가 높아지고 있다. SVOC의 대표적인 물질로는 프탈산에스테르(Phthalic acid ester)류나 인산에스테르(Phosphoric acid ester)류를 들 수 있으며, 재료의 난연성, 가소성을 위해 바닥재, 벽지 등의 마감재와 가전제품에 많이 사용되고 있다.⁽²⁾ 이러한 SVOC는 높은 끓는점으로 인해서 챔버 등 고체의 표면에 잘 부착되기 때문에 일반적인 챔버법을 이용한 방출량 측정이 어렵다. 또한 SVOC는 가스 상태로 실내공기 중에 존재하며, 실내 먼지들에 부착이 되어 알레르기, 천식 등 거주자의 건강에 나쁜 영향을 미치는 오염물질로 보고되고 있다.⁽³⁾ 따라서, 실내에서의 SVOC 농도 및 방출량을 정확히 평가하는 등의 실태조사가 요구되고 있다.

일본에서는 SVOC의 방출량을 평가하기 위한 측정법으로서 마이크로챔버법⁽⁴⁾이 제안되어 있다. 마이크로챔버법은 실온환경에서 낮은 수증기압에 의해 고체표면(챔버 내 벽면)에 흡착된 SVOC의 흡착량을 고려하여 방출량을 평가하는 방법으로 건축자재 등에서 발생한 SVOC를 마이크로챔버내 벽면에 흡착시키는 공정과 흡착된 SVOC를 가열·탈착 시키는 공정으로 이루어져 있고, 이 방법에 의해 각종 건축자재 등에서 발생하는 SVOC의 방출량 측정이 가능하다.⁽⁵⁾ 한편, 일반적인 챔버법에 의해 측정되는 휘발성 유기화합물의 방출량은 온도, 상대습도, 환기량 등 주변 환경의 영향을 크게 받는다. 마이크로챔버법에서도 상기의 영향인자가 SVOC 방출량 측정에 미치는 영향을 검토할 필요가 있으나, 아직 그 사례가 드물다.

본 연구에서는 SVOC 방출량 측정용 마이크로챔버법을 소개하고 마이크로챔버법을 이용하여 염화비닐수지로 만들어진 바닥마감재에서 발생하는 SVOC 방출량을 측정하였다. 또한 CFD(Computational Fluid Dynamics)해석을 이용하여 공기령 및 환기성능계수를 평가함으로써 마이크로챔버 내의 기류 특성을 검토하였으며 그 결과를 보고한다.

Table 1 Classification of organic compounds (WHO, 1989)

	Range of boiling point[°C]		Compounds
	<0	50~100	
Very-volatile organic compounds	<0	50~100	Formaldehyde, Acetaldehyde
Volatile organic compounds	50~100	240~260	Toluene, Xylene, Styrene, Ethylbenzene
Semi-volatile organic compounds	240~260	280~400	Di (2-Ethylhexyl) phthalate, Diethyl phthalate, Tributyl phosphate
Particulate Organic Matter		380<	Chlorpyrifos

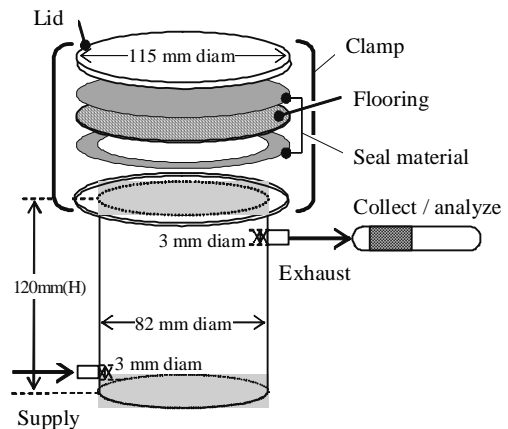


Fig. 1 Schematic of the micro chamber

2. 준휘발성유기화합물

세계보건기구에 의한 유기성 화학물질의 끓는점에 따른 분류는 Table 1과 같다. SVOC는 끓는점이 240 ~ 260°C에서 380 ~ 400°C 범위의 유기화합물을 가리킨다. WHO에서는 가스크로마토그래프로 평가를 하는 경우 n-tridecane (n-C13, 끓는점 234°C)과 n-hexacosene (n-C26, 끓는점 399.8°C)사이의 유기화합물을 SVOC로 정의하고 있으며, 실온조건에서 증기압이 낮기 때문에 실내의 건축자재나 가전제품 등의 표면에 흡착되기 특성을 가지고 있다. 건축자재 등의 난연성, 가소성을 위해 사용되는 SVOC는 환경호르몬으로서 생체 내의 내분비계에 유해성이 있어 충분히 주의 필요하다고 보고되고 있다.

3. 준휘발성유기화합물 측정장치

3.1 마이크로챔버법

마이크로챔버의 개요는 Fig. 1과 같다. 마이크로챔버의 재질은 내열유리이고, 챔버 내부 표면은 시레인(Silane)처리를 하여 유기화합물의 흡착, 분해 가능성이 낮다. 마이크로챔버는 원통형이고 측벽면 하부에 급기구(내경 $\phi=3\text{mm}$)가 위치한다. 급기구 정면의 측벽면 상부에는 배기구(포집구: 내경 $\phi=3\text{mm}$)가 있다. 마이크로챔버의 상부에는 내열유리로 제작된 덮개와 실험샘플을 설치하며, 테플론으로 만들어진 패키징에 의해 챔버의 기밀성을 확보하고 있다.

3.2 챔버 내 흡착-가열탈착 시스템

마이크로챔버를 포함한 흡착-가열탈착 시스템은 Fig. 2와 같다. 챔버 내 흡착-가열탈착 시스템은 챔버 벽면 내 흡착 성분을 고려한 방출량 측정법이다. 상온 조건에서 실험샘플에서 발생한 가스상의 오염물질을 포집한 후(Step 1), 챔버에서 실험샘플을 꺼낸 후, 챔버 전체를 고온으로 가열하여 챔버 벽면에 부착된 SVOC 성분을 포집하여(Step 2), Step 1과 Step 2의 합을 실험샘플의 방출속도로 식 (1)과 같이 정의한다.

$$EF = \frac{(m_a + m_{tc})}{A \times T} \quad (1)$$

여기서 EF 는 단위면적당 방출속도, m_a 는 마이크로챔버 내의 공기 중 오염물질 방출량, m_{tc} 는 오염물질에 대한 마이크로 챔버 벽면 흡착량, A 는 실험샘플 표면적, T 는 방출시간을 나타낸다.

4. 실험방법

Fig. 1과 같이 실험샘플인 염화비닐 바닥재를 마이크로챔버 내에 설치하고, 염화비닐 바닥재는 $25 \pm 1^\circ\text{C}$, 상대습도 $50 \pm 5\%$ 의 조건에서 3일 간 양생을 한 후, 실험샘플로 사용하였다.

Table 2 (a), (b)의 실험조건과 같이 본 실험에서는 두 가지 공정에 의해 SVOC를 측정한다.

Step 1에서는 온도 28°C , 상대습도 50%, 환기회수

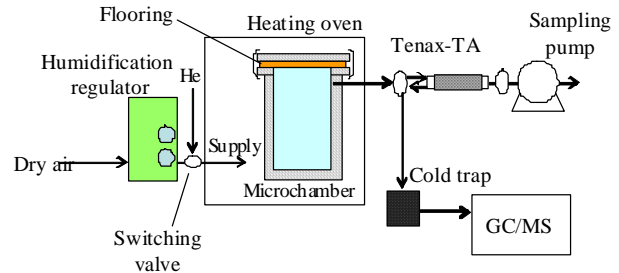


Fig. 2 Schematic of Thermal Desorption Test Chamber System

Table 2 Measurement conditions of thermal desorption test chamber system

(a) SVOC constituent adsorption process at Step 1

Gas supply	Air
Temperature & humidity	28°C , 50% RH
Air exchange rate	1.5 h^{-1}
Loading factor	$8.4 \text{ m}^2/\text{m}^3$
Sampling rate	23L (16 ml/min \times 24h)

(b) SVOC constituent thermal desorption process at Step 2

Gas supply	Helium (90 ml/min)
Air exchange rate	4.6 h^{-1}
Sampling rate	75 min/3.75L
Temperature of thermal desorption system	28°C (30 min) \rightarrow $15^\circ\text{C}/\text{min}$ \rightarrow 200°C (30 min)

Table 3 Analysis conditions of GC/MS-TDS

GC-MS	Agilent HP6890-G1530A / HP5973MSD
Column	TC5 $0.25\mu\text{m} \times 0.25 \text{ mm I.D.} \times 30 \text{ m}$ (GL Science)
Oven temperature	40°C (2 min) \rightarrow $15^\circ\text{C}/\text{min}$ \rightarrow 270°C (21 min)
Split ratio	50:1
CIS	-130°C (1.5 min) \rightarrow $12^\circ\text{C}/\text{min}$ \rightarrow 300°C (10 min)
TDS	20°C (5 min) \rightarrow $60^\circ\text{C}/\text{min}$ \rightarrow 280°C (10 min)

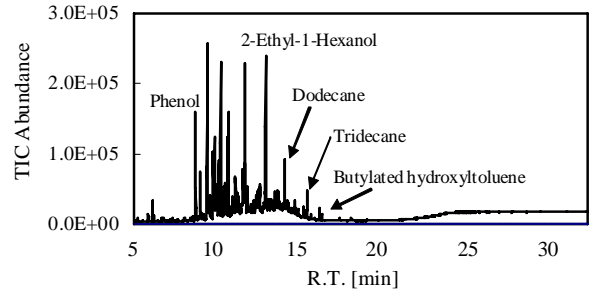
Table 4 CFD analysis conditions

Turbulence model	Low Reynold's number type k-ε model (Abe-Nagano model)
Mesh divisions	Approximately 890,000
Difference scheme	first-order windward
Supply boundary	$U_{in} = 2.1 \times 10^{-2}$ m/s (0.8 h ⁻¹), 3.9×10^{-2} m/s (1.5 h ⁻¹), 5.2×10^{-2} m/s (4.0 h ⁻¹) $L_{in} = 3.0 \times 10^{-3}$ m, $k = 3/2 (U_{in} \times 0.015)^2$, $L = 1/7 \cdot L_{in} \epsilon = C_u \cdot k^{3/2} / L$
Exhaust boundary	U_{out} : via mass conservation; k_{out}, ϵ_{out} : free slip
Wall surface boundary	No slip

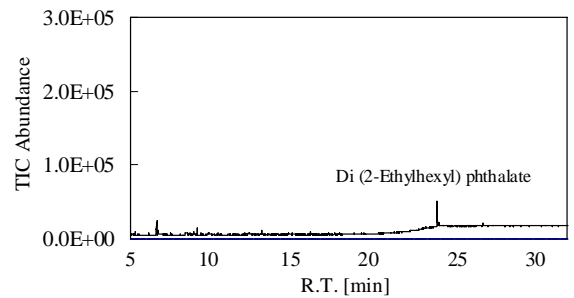
1.5 회/h의 조건으로 청정공기를 공급하여 가스상의 오염물질에 대한 방출량 실험을 한다. 챔버 용적에 대한 실험샘플의 면적비를 나타내는 시료 부하율은 8.4 m²/m³이고, 24시간 동안 방출량 측정을 한다(Table 2 (a)). Step 2에서는 챔버에 흡착된 오염물질을 가열, 탈착 시켜서 포집하는 공정이다. 실험샘플인 염화비닐 바닥재를 제거하고, 챔버 벽면에 흡착된 오염물질을 탈착시키기 위하여 흡착-가열 탈착 시스템의 온도를 200℃까지 상승시키기 때문에 챔버 내에 일반 공기가 존재하는 경우 산화의 가능성이 높다. 따라서 본 공정에서는 공급가스로서 비활성 기체인 헬륨을 공급한다(Table 2 (b)). Tenax-TA 를 이용해 공기포집을 하고, Table 3의 분석조건으로 GC / MS(Gas Chromatography / Mass Spectrometry) - TDS (Thermal Desorption System)를 이용하여 오염물질에 대한 정량, 정성적 분석을 한다.

5. 수치해석개요

환기회수를 0.8 회/h, 1.5회/h 그리고 4.0 회/h로 챔버의 급기구에서의 유입 경계조건을 설정하고, 챔버 내의 공기령, 환기성능 계수, 물질전달율을 검토한다.⁽⁶⁻⁸⁾ 기류장의 해석은 Low Reynold's number type k-ε model (Abe - Nagano model)을 사용해서 3차원 해석을 한다. 기류제어 유닛 내의 건축자재 표면의 제1의 mesh의 벽 좌표(y⁺)는 1 이하이다. 해석대상의 대칭성을 고려하여 그림



(a) Analyzed compounds at Step 1 :28℃



(b) Analyzed compounds at Step 2: 200℃

Fig. 3 Total ion chromatography for PVC flooring

2(a)와 같이 공간의 1/2영역만 수치해석을 한다. CFD해석의 경계조건은 Table 4와 같다.⁽⁶⁻⁸⁾ 오염물질 확산장 해석에 있어서 DEHP의 공기 중 분자확산계수(28℃) D_a 및 포화농도(28℃) C_s 는 7.1×10^{-7} m²/s 및 298.3 μg/m³이다.⁽⁹⁾

6. 실험결과

염화비닐 바닥재로부터 발생하는 화학물질에 대한 정성적 분석결과를 Fig. 3에 나타낸다. 챔버 내 온도를 28℃로 설정하여 방출량 실험을 한 Step 1에서는 Phenol, 2-Ethyl-1-hexanol 등의 VOC가 검출되었고, 상대적으로 낮은 끓는점의 SVOC인 Butylated hydroxytoluene (BHT)도 확인되었다(Fig. 3(a)). 실험샘플인 염화비닐 바닥재를 제거한 후 챔버 온도를 200℃의 고온으로 설정하여 챔버 벽면 내 흡착물질을 측정 한 Step 2에서는 (Fig. 3(b))와 같이 Di (2-Ethylhexyl) phthalate (DEHP)가 검출되었다. 염화비닐 바닥재에서 발생하는 오염물질의 방출속도는 Table 5와 같다. SVOC인 BHT 및 DEHP의 방출속도는 6 μg/(m²h) 및 26 μg/(m²h)이었다. Phenol,

Table 5 SVOC emitted from PVC flooring

Compounds	Emission at Step 1 $\times 10^{-3}$ [$\mu\text{g}/\text{h}$]	Emission at Step 2 $\times 10^{-3}$ [$\mu\text{g}/\text{h}$]	Emission rate [$\mu\text{g}/(\text{m}^2\text{h})$]
Phenol	446	2	91
2-Ethyl-1-Hexanol	1020	16	211
Butylated hydroxytoluene	30	N.D.	6
Di (2-Ethylhexyl) phthalate	N.D.	129	26

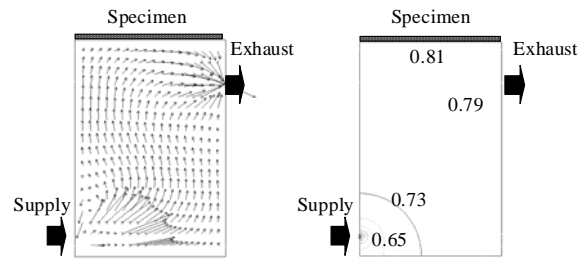
Table 6 Results of CFD analysis

Air exchange rate [h^{-1}]	0.8	1.5	4.0
U_{in} [m/s]	2.1×10^{-2}	3.9×10^{-2}	5.2×10^{-2}
Average airflow in micro chamber [m/s]	4.7×10^{-5}	9.9×10^{-5}	1.5×10^{-4}
Airflow near specimen [m/s]	3.5×10^{-5}	5.0×10^{-5}	5.0×10^{-5}
Mass transfer coefficient [m/h]	0.9	3.5	7.7
Average age of air in micro chamber	0.79	0.87	1.78
Coefficient of air change performance	1.6	0.8	0.1

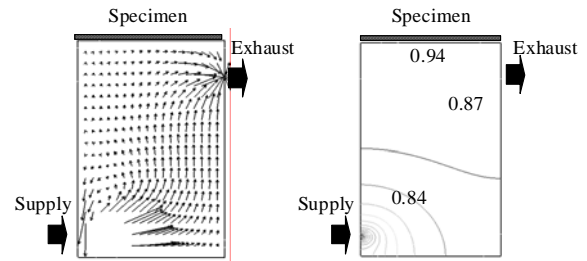
2-Ethyl-1-hexanol과 같은 VOC는 상온에서 공기 포집을 하는 Step 1의 공정에서 검출이 가능하나, SVOC는 상온 조건에서 고체표면(챔버 벽면)에 흡착성이 뛰어나 Step 2의 공정과 같이 흡착된 SVOC를 탈착시키는 과정이 필요하다.

7. 수치해석결과

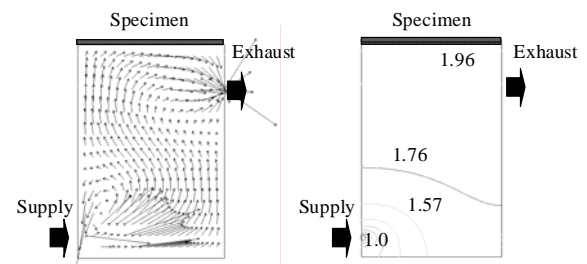
마이크로챔버 내의 환기회수에 따른 풍속분포, 평균 공기령 및 환기성능계수 등 CFD해석의 결과를 Table 6 및 Fig. 4에 나타낸다. 마이크로챔버의 환기회수를 0.8 회/h(급기구 유속 $U_{in}=2.1 \times 10^{-2}$ m/s)로 설정한 경우, 챔버 내의 평균풍속은 4.7×10^{-5} m/s, 실험샘플 부근의 평균풍속은 3.5×10^{-5} m/s로 나타났다. 실험조건과 동일하게 환기회수를 1.5 회/h(급기구 유속 $U_{in}=3.9 \times 10^{-2}$



(a) Air exchange rate of 0.8 h^{-1}



(b) Air exchange rate of 1.5 h^{-1}



(c) Air exchange rate of 4.0 h^{-1}

Fig. 4 Velocity vectors and distribution of air age

m/s)로 설정하였을 때와 4.0 회/h(급기구 유속 $U_{in}=5.2 \times 10^{-2}$ m/s)로 증가시켰을 때 마이크로챔버 내의 평균풍속도 증가하는 것으로 나타났다 (Table 6). 환기회수를 0.8 회/h 및 1.5 회/h로 설정했을 때, 기류가 챔버 중앙부분에서 위를 향해 흐르고 있는 반면, 환기회수가 4.0 회/h일 때는 챔버의 중앙 부분에 S자 형태의 기류의 움직임이 나타났다(Fig. 4). 마이크로챔버 급기구에서의 유입 기류의 풍속이 크면, 유입 기류가 챔버 벽면에 충돌하여 관성력을 가진 순환기류가 형성되는 것으로 판단된다.

마이크로챔버 내의 DEHP 환산 물질전달율과 평균 공기령은 환기회수의 증가에 따라 그 값이 증가하는 것으로 나타났다. 실험샘플 근처의 공기령도 환기회수의 증가에 따라 그 값이 급격히 증가하였고, 특히 환기회수가 4.0 회/h의 경우 마이

크로챔버에 유입된 청정공기가 배기구까지 도달하는 데 가장 시간이 오래 걸리는 것으로 확인되었다. 이는 유입기류의 큰 풍속에 의한 순환류에 영향을 받은 것으로 판단된다. 환기회수를 0.8 회/h로 설정 시, 환기성능계수는 0.8로 나타나 JIS A 1901⁽⁶⁾의 규격에 부합하는 것으로 확인되었다.

8. 결론

본 연구에서는 마이크로챔버를 이용하여 염화비닐 바닥재에서 발생하는 SVOC 방출량을 측정하였다. 그리고 CFD해석을 이용하여 공기령, 환기성능계수 등을 평가함으로써 마이크로챔버 내의 환기 특성을 검토하였다. 이상의 결과를 바탕으로 도출된 결론을 요약하면 다음과 같다.

(1) 마이크로챔버법에서는 2단계 공정에 의해 오염물질 방출량을 측정하는데, 염화비닐 바닥재에서 방출되는 화학물질 중 DEHP와 같은 SVOC는 챔버를 고온 가열하여 오염물질을 챔버 벽면으로부터 탈착시키는 공정에서 검출되는 것으로 확인되었다.

(2) 마이크로챔버 내로 유입되는 청정공기의 풍속이 너무 큰 경우, 유입된 공기가 급기구 정면의 챔버 벽면에 충돌을 하고, 큰 환기회수에도 불구하고 순환류와 정체역이 발생하는 것으로 나타났다. 챔버 내의 평균 공기령 및 환기성능계수 평가 결과에 의하면 챔버의 환기회수가 1.5 회/h로 설정되었을 때 오염물질 방출량에 대한 적정한 평가가 이루어질 것으로 판단된다.

(3) 본 연구에서는 CFD해석에 의해 DEHP 환산 물질전달율을 예측하였으나, 마이크로챔버 내의 물질전달 특성을 정확히 평가하기 위해서는 실험을 통한 검증이 요구된다.

본 연구의 결과를 바탕으로 SVOC 방출량과 온도, 상대습도, 환기회수, 물질전달율 등 환경인자와의 상관성을 검토할 필요가 있고, 각종 가전제품을 대상으로 하여 SVOC 방출량 실험을 할 예정이다.

참고문헌

1. WHO, 1989, Indoor air quality; Organic pollutants. EURO Reports and studies 111.
2. Clausen, P.A., Hnsen, V., Gunnarsen, L.,

- Afshari, A. and Wolkoff, P., 2004, Emission of Di-2-ethylhexyl phthalate from PVC flooring into air and uptake in dust: Emission and sorption experiments in FLEC and CLIMPAQ, Environ. Sci., Vol. 38(9), pp. 2531-2537.
3. Bornehag, C.G., Sundell, J., Weschler, C.J., Sigsgaard, T., Lundgren, B., Hasselgren, M., Hägerhed-Engman L.. 2004, The association between asthma and allergic symptoms in children and phthalates in house dust, Environ. Health Persp., Vol. 112(14), pp. 1393-1397.
4. Japanese Industrial Standards A 1904, 2008, Micro chamber method - Determination of the emission of semi volatile organic compounds for building materials.
5. Katsumata, H., Murakami, S., Kato, S., Hoshino, K. and Ataka, Y., 2008, Measurement of semi-volatile organic compounds emitted from various types of indoor materials by thermal desorption test chamber method. Build. Environ. Vol. 43(3), pp. 378-383.
6. Japanese Industrial Standards A 1901, 2003, Determination of the emission of volatile organic compounds and aldehydes for building products-Small chamber method
7. Seo. J., Kato. S. and Cho. M., 2007, Study on Measurement of Mass Transfer Coefficient and Compounds Emitted from Electrical Appliances and Furniture Using Large Test Chamber Method, Journal of the Architectural Institute of Korea Planning & Design. Vol. 23(7), pp. 287-294.
8. Seo. J., Lee. S.. and Cho. M., 2008, Development of Airflow Control-Unit in Small Test Chamber for Controlling Mass Transfer Coefficients on Surface of Testing Material, Journal of the Architectural Institute of Korea Planning & Design. Vol. 23(7), pp. 285-292.
9. Handbook of chemistry, 1999, The society of chemical engineers, Japan.