

소형챔버법을 이용한 건축자재 중 벽지, 페인트 및 접착제의 VOCs 방출특성 평가

Assessment of VOCs Emission Characteristics from Building Materials such as Wall Paper, Paints, and Adhesives Using Small Chamber Method

이석조 · 장성기* · 조용성 · 정경미 · 정기호¹⁾

국립환경연구원 실내환경연구사업단, ¹⁾부산대학교 화학과

(2005년 1월 3일 접수, 2005년 3월 30일 채택)

Suk-Jo Lee, Seong-Ki Jang*, Yong-Sung Cho, Kyung-Mi Jung and Gi-Ho Jeong¹⁾

Indoor Environmental Research Board, National Institute of Environmental Research

¹⁾*Department of Chemistry, Pusan National University*

(Received 3 January 2005, accepted 30 March 2005)

Abstract

Building and furnishing materials and consumer products are important sources of volatile organic compounds (VOCs) and other aldehydes in the indoor environment. Some available evidence indicates that VOCs can cause adverse health effects to the building occupants and contribute to some of the symptoms of what we call, 'Sick House Syndrome' in Korea. The aims of this study were to evaluate the efficiency of emission system and to investigate comparison of the emission characteristics of different building materials such as wall-papers, paints, and adhesives. The emission of VOCs from building materials were determined in the small chambers defining the temperature, relative humidity, and ventilation rate in this study. VOCs were sampled for 20 minutes using Tenax-TA tubes and analysed by GC-MS with thermal desorption. The stability of conditions for temperature and relative humidity in this small chamber system showed that the fluctuation of temperature was between $25.4 \pm 0.3^\circ\text{C}$ and that of relative humidity was $50.2 \pm 0.6\%$ under the airflow rate of 167 mL/min. The emission tests from building materials resulted in TVOC emission rates of $0.011 \sim 3.108 \text{ mg/m}^2\text{h}$ after 7 days. The general wall-papers emitted toluene abundantly and the natural wall-papers mainly emitted n-butanol and a minor amount of alkanes compound such as n-tetradecane. The remainder consisted of toluene, *m,p*-xylene, and styrene. The paints mainly emitted toluene and the adhesives mainly emitted chloroform as well as toluene. As a result, this study is expected to suggest meaningful data for future studies in exposure control through selecting healthy building materials and for the establishment of guidelines for various building materials in Korea.

Key words : Building materials, Small chamber method, TVOC, Emission rate

* Corresponding author

Tel : +82-(0)32-560-7360, Fax : +82-(0)32-560-7365

E-mail : skjang@me.go.kr

1. 서 론

실내환경에 대한 관심은 1970년 이후 산업구조의 대형화를 통해 에너지 소비가 급증하여 환경오염이 가중되면서 본격적으로 대두되었다고 할 수 있다. 실내 환경 문제의 대표적인 실내공기질(indoor air quality : IAQ)에 대한 문제의 발생 배경을 보면, 1970년대 이후 각종 산업분야에서 에너지 절감 및 효율을 높이기 위한 노력의 일환으로 열 효율을 위한 건물의 밀폐화와 에너지 절감 장치를 설치하는 건물의 증가로 인하여, 이들 건물의 실내공기질이 악화되면서 발생되었다(NAS, 1993). 특히 실내오염은 거주자가 머무르는 시간에 직접적인 건강상의 위험성이 높기 때문에 일반 대기오염보다 더 심각한 영향을 가져올 가능성이 큰 것으로 보고되고 있다(Lee and Chung, 2004).

이러한 실내공기오염은 매우 다양하고 복잡한 원인에 의해 발생되며 오염된 외부의 공기가 실내로 유입되거나 연소와 흡연 등과 같은 거주자의 활동 그리고 복합화학물질로 이루어진 단열재와 내부 마감재 등과 같은 건축자재 및 생활용품 등에서 비롯되는 것으로 알려져 있다(Bruce and Mark, 1988). 이와 같은 요인들로 인해 건물의 실내공기가 악화되면서 선진국들에서는 밀폐된 건물 내에서 두통, 현기증, 메스꺼움, 졸음, 눈의 자극, 집중력 감소 등을 호소하는 이른바 빌딩증후군(SBS, sick building syndrome)이라는 증상이 나타나 실내 환경의 중요성에 대해 큰 관심을 갖게 되었다(WHO, 1983; Banaszak *et al.*, 1970). 1982년 세계보건기구의 전문가 그룹에서는 이러한 원인불명의 두통과 피로, 집중곤란, 신경계의 이상 등 그 밖의 다양한 증상들이 일부 건물의 거주자들에게서 나타나고 있으며, 이러한 증상들이 건물을 나가면 완화되는 증상으로 정의하고 있다(WHO, 1986, 1984). 일본은 1990년대부터 사회적으로 실내공기질 문제가 대두되어 1996년부터 후반 이후 포름알데히드 및 VOCs에 대한 가이드라인을 설정하고, 건축기준법 및 건축재료에 대한 측정방법 등을 제정하는 등 많은 노력을 기울이고 있다.

우리나라에서도 새집증후군(SHS)과 복합화학물질과민증(MCS, multi chemical sensitivity) 등과 같은 실내오염의 사회적 관심 증폭에 따라 2003년 5월 실내공기질의 합리적 관리를 위해 기존의 「지하생활공

간공기질관리법」을 「다중이용시설등의실내공기질관리법」으로 대폭 개정하여 공포하였으며, 2004년 5월 30일부터 시행되고 있다(환경부, 2004).

새집증후군은 실내 환기의 부족 및 각종 오염물질의 발생이 그 원인으로 알려져 있는데, 실내공간에 존재하는 오염물질에 노출된 상태에서 물리·화학적 요인이나 심리적 요인과 결합되었을 때에 여러 가지 제반 증상을 가져오지만, 특정한 하나의 원인물질에 의한 것이 아니라 매우 복합적인 요인에 의해 발생하는 것으로 보고되고 있다. 이러한 새집증후군에 영향을 주는 요인으로는 실내의 건축자재, 가구류, 각종 생활용품, 인간활동 등으로 인한 휘발성유기화합물(VOCs, volatile organic compounds), 포름알데히드(HCHO), 중금속(heavy metals), 석면(asbestos), 인공광섬유(man-made mineral fibers), 라돈(Rn) 등의 오염물질 노출에 있다. 이 중 새집증후군의 영향 오염물질은 포름알데히드 및 VOCs인 것으로 알려져 있다(WHO, 1984).

또한, 최근 건축공사에서는 많은 종류의 건축자재와 내장재료가 사용되고 있으며, 화학기술의 발달로 인해 복합화학물질로 구성된 건축재료가 증가하고 있어 다량의 유해물질이 방출되고 있다. 유럽과 미국은 건축자재로부터 발생하는 각종 오염물질을 규명하고 인체에 미치는 영향에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있으며, 환경 마크제도나 관련 법규 등을 제정하여 제조업체의 친환경자재의 생산을 유도하고 일반인들이 손쉽게 환경친화적 제품을 선택할 수 있도록 하고 있다(WHO, 1999). 미국 환경청(US EPA)에서는 50여 종의 건축재료를 선정하여 조사한 결과에 따르면 합판류, 목재의 접착제, 페인트 등에서 다량의 VOCs 물질이 방출되는 것으로 보고하였다(Yu, and Crump, 1998). 이에 비하여 국내에서는 실내공기 중의 VOCs 농도 현황을 측정하는 연구는 일부 수행된 바 있으나, 실내 VOCs의 방출원인 건축자재에 대한 방출실험은 최근에야 시작되었다. 신동민 등(2003)은 소형 챔버를 이용하여 카페트에서 방출되는 7가지 VOC 성분을 정량적으로 분석한 바 있으며, 장미 등(2004)은 장판, 바닥재, 벽지, 페인트에 대한 TVOC(total volatile organic compounds, 가스크로마토그램상의 n-헥산에서 n-헥사데칸까지의 휘발성 유기화합물)에 대한 방출특성을 조사한 바 있으나, 각 건축자재들에 대한 개별 VOC에 대한 정량적인

성분분석이나 방출실험에 사용된 챔버의 성능평가에 대한 연구는 수행된 바 없다.

따라서 본 연구에서는 건축자재 방출실험에 사용되는 방출시스템의 적합성을 위한 평가로서 온습도 모니터링 및 공급공기질의 배경농도를 측정하였으며, VOCs 분석에 사용되는 열탈착 시스템의 성능을 평가하고자 하였다. 또한 적합함이 증명된 시스템을 이용하여 건축자재 중 벽지, 페인트, 접착제에서 방출되는 개별 휘발성유기화합물의 농도를 파악하고, 각 자재별 분포 특성을 평가하고자 하였다.

2. 연구 및 방법

본 연구에 사용된 방출시험은 20L 용량의 소형챔버법으로서 방출시험 챔버는 최대한 청정공기가 공

급되도록 설계되었다. 또한 수분 및 유기물을 제거하는 필터를 거친 후, 다단계 유기물 및 화학물질을 제거하는 필터를 거쳐 최종적으로 분배관을 거쳐 각 챔버에 청정공기가 공급되도록 설계되었다. 그림 1은 본 실험에 사용된 챔버의 간략한 구성도이고, 표 1은 챔버의 사양 및 조건을 나타낸 것이다.

위와 같은 방출시스템을 이용하여 방출시험을 하기 위한 벽지, 페인트 및 접착제를 다음과 같이 선정하였다. 벽지는 일반/천연벽지 나누어 각각 4종 및 7종을 선정하였고, 페인트는 유성/수성으로 나누어 각각 1종을, 접착제는 요소수지계/멜라닌수지계/무취요소수지계 등으로 구분하여 총 3종을 선정하였다.

2.1 방출시험시스템 평가

본 연구에서는 방출시험에 앞서 챔버시스템의 신뢰성을 확보하기 위해 다음과 같이 챔버 평가를 하

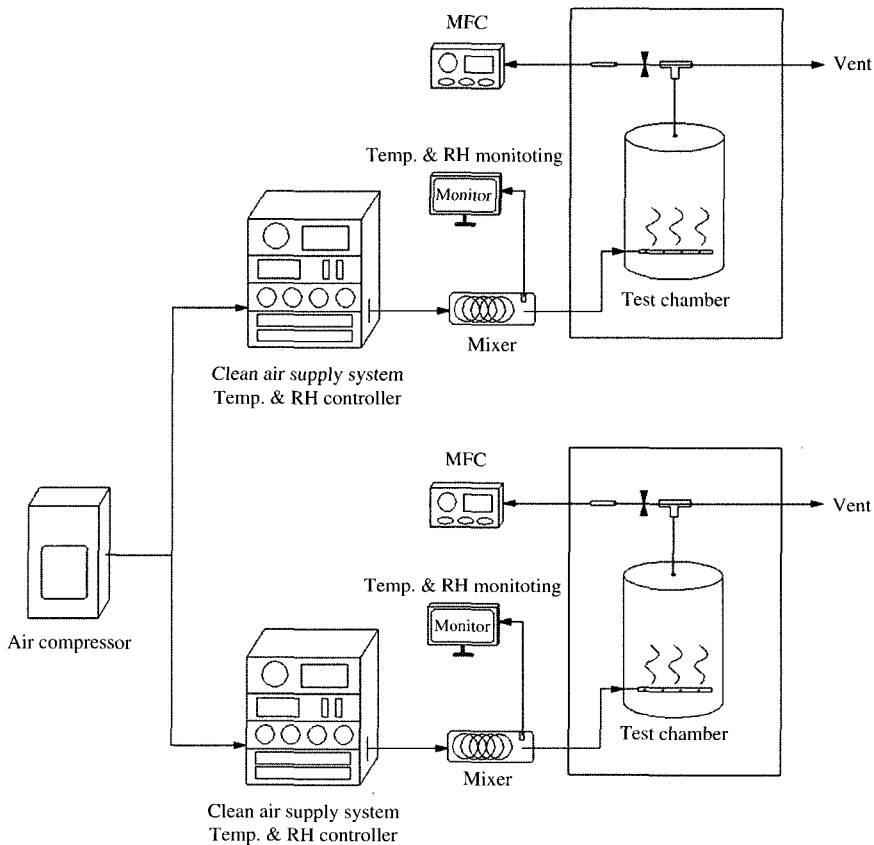


Fig. 1. Schematic diagram of small chambers in this study.

Table 1. Summary on characteristics of emission chamber in this study.

Item	Contents
Air compressor	Oilless type air compressor & flow controller
Air cleaning system	2 stage (6 filters)
TEMP control system	Thermostat chamber (PID control)
TEMP accuracy	25 ± 1.0°C
Humidity control system	Water air bubble type (Temp. control)
Humidity accuracy	50 ± 2%
Dry air & wet air mixture	Mix reaction coil installed (patent application)
20 L chamber	SUS 304, EP processed
Chamber pressure	0 ~ 29 psi
Sample holder	Teflon packing, volts, included holder
Test specimen size	167 mm × 167 mm
Tubing system	Mixing coil, 1/8" & 1/4" teflon tube
Data process system	PC software monitoring & memory
Sampling pump system	MFC installed pump : option direct sampling
Power	220 V, single phase, 7 kW
Filter life timer	Basic standard installed
Indicator for filter exchange	2 stage installed
Product loading factor	2.16 m ² /m ³ (solid materials), 0.4 m ² /m ³ (liquid materials)
Air exchange rate	0.5 ± 0.05 h ⁻¹

Note) TEMP: temperature, PID: proportional, integral, differential, EP: electropolishing, MFC: mass-flow controller.

였다. 건축자재에서의 휘발성유기화합물을 비롯한 많은 유해물질들의 방출특성은 온도 및 습도의 영향을 많이 받을 수 있으므로 방출시험 시 온·습도는 각각 25 ± 1°C, 50 ± 5%로 일정하게 유지되도록 하였으며, 건축자재에서 방출되는 정확한 오염물질의 방출량을 확인하기 위해 챔버 내 공급되는 공기질의 농도 및 배경농도가 확보되도록 하였다. 따라서 본 연구에서는 온·습도 조절을 위해 챔버시스템 내 센서를 설치하고 실시간으로 모니터링이 가능하도록 하였으며, 챔버를 통과하기 전 외기의 포름알데히드 및 휘발성유기화합물 농도, 필터를 거쳐 챔버로 유입되기 전과 챔버의 출구에서 채취한 공기질을 비교해 봄으로써 순수한 공기가 유입되는지를 확인하였다.

2.2 시료 준비 및 채취

방출시험을 시작하기 전 챔버의 배경농도를 측정하기 위해 시료를 넣지 않은 상태에서 24시간 경과

후 시료를 채취하였다. 배경농도는 방출시험에 영향을 주지 않을 정도로 낮아야 하므로, 총휘발성유기화합물(TVOC)의 배경농도는 20 µg/m³ 이하를 원칙으로 하였다. 대상자재로 선정된 제조회사의 제품은 일반적인 생산에 의해 제조되고 포장 및 취급된 것으로 하였으며, 롤 상태 제품은 롤의 2 m 안쪽의 위치를 중심으로 시험편의 한쪽이 시료의 긴 방향에 평행하게 하고, 단부를 구성하는 색이 많이 나오도록 시험편을 채취하였다. 화학물질에 의한 오염, 또는 열과 습기 등에 영향을 받지 않도록 보호해야 하므로 알루미늄 재질의 포장재로 싸고 테플론 백 (teflon bag)에 넣어 밀봉하는 것을 원칙으로 하였다. 시료의 보관은 시료를 넣은 종이봉투에 제품의 종류, 제조일 및 제조번호 등을 기재한 라벨을 표시한 후 시험 전까지 시험과 동일한 온·습도에서 보관하는 것을 원칙으로 하였다. 액상 제품 중 페인트 및 접착제는 바탕판으로 사용되는 유리판 등에 300 g/m² (±5%)를 고르게 도포하며, 유성 페인트의 경우 1일 (24시간) 건조 후, 수성페인트는 2일 건조 후에 설치하였다. 또한 접착제의 경우 상온에서 60분간 건조시킨 후에 챔버 내에 설치하였다.

이렇게 준비된 시료를 고정틀에 설치 후 챔버에 넣고, 고상자재는 7일 후에, 액상자재는 3일 후에 시료를 채취하였으며, 시료 채취는 따로 펌프를 연결시키지 않고 챔버의 출구로 나오는 공기 (유량: 167 mL/min)를 Tenax TA 고체흡착관 (60/80 mesh, 200 mg, Supelco)을 사용하여 20분 동안 채취하였다. 또한 외국의 기준과 비교함과 동시에 시간경과에 따른 변화를 확인하기 위하여 색상번호가 다른 두 종류의 벽지에 대해서 동일한 시험편을 각각 세 개의 챔버에 설치하고, 1, 3, 7 및 14일 경과 후의 방출율을 측정하였다.

2.3 오염물질 분석

휘발성유기화합물의 분석을 위해 표준가스 (1 ppm, EPA TO-14 39 compounds mixture gas, Supelco)를 희석하여 미지시료 농도가 포함될 수 있도록 0.1 ~ 1 ppm 사이에 3개 이상의 표준물질을 제조하여 검량선을 작성하였다. 분석된 개별 VOC의 검량직선성을 살펴본 결과 모든 물질의 선형계수는 0.997 이상으로 분석되었다 (본고에서는 제시하지 않았음). 이 때 화합물이 적절하게 분리되었음을 확인하기 위해 그림

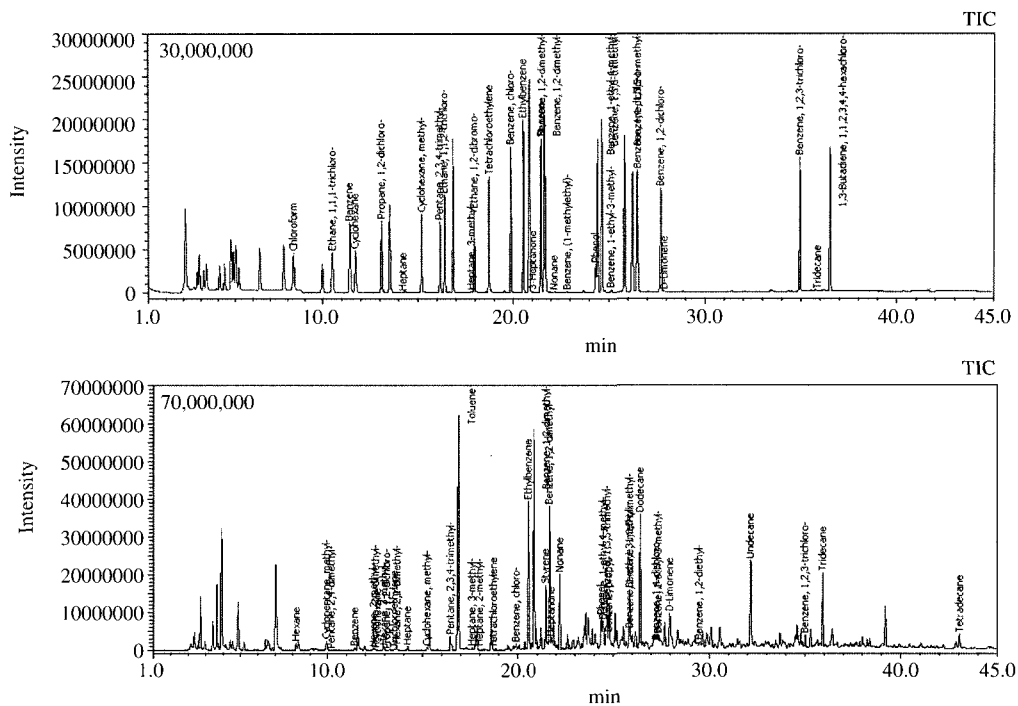


Fig. 2. Comparison of VOCs of total ion chromatograms of standard gas and sample.

Table 2. TD-GC/MS operating conditions for the analysis of VOCs.

Instrument		Specifications	
TD	Cold trap type	Air monitoring trap	
	TEMP	Tube	250°C (15 min), 50 mL/min
		Cold trap	-10/250°C (2 min)
		Transfer line	200°C
Valve temp.	200°C		
Split	Inlet/Outlet	Splitless	
GC	Carrie gas & flow	He (99.999%), 2.0 mL/min	
	Injection volume	2 µL	
	Split ratio	10 : 1	
	Column	VB-1 (60 m × 0.25 mm × 1.0 µm)	
Oven TEMP program	40°C (6 min) → 4°C/min → 180°C/min (0 min) → 20°C/min → 250°C (8 min) → 40°C/min → 320°C (6 min)		
MS	Mode	EI (Electron ionization)	
	Electron energy	70 eV	
	Detection mode	TIC (Scan), m/z : 35 ~ 350	

Note) TD: thermal desorber, GC: gas chromatograph, MS: mass spectrometer, TEMP: temperature.

2와 같이 표준 가스 및 시료의 TIC (total ion chromatogram)를 비교해 보았다. 시료가 채취된 흡착관은 열탈착 장치(STD 1000, DANI Instruments)를 이용하여 탈착, 농축 및 2단 열탈착한 후 GC/MS(GC-2010/GCMS-QP2010, Shimadzu)로 분석하였다. 총 휘발성유기화합물(TVOC)의 농도는 실내공기질 공정시험방법에 제시된 바와 같이 시료의 크로마토그램 상에서 n-hexane에서 n-hexadecane까지의 범위에서 검출되는 휘발성유기화합물 및 미지성분을 틀루엔 농도로 환산하여 모든 값을 합산하여 정량하였다. 열탈착장치의 성능평가를 위해 액상시료를 GC/MS에 직접주입한 방법은 열탈착장치의 조건을 제외하고는 동일한 분석조건을 이용하였으며 자세한 분석조건은 표 2에 나타내었다.

2.4 방출율 산정

분석을 통해 얻어진 TVOC 및 개별물질의 농도 (mg/m³)는 챔버 내에서 3일 또는 7일 후에 채취된 공기의 농도로서, 계속 환기가 되고 있는 챔버 내에

서 VOCs의 방출율(emission rate)을 산정하기 위해 다음 식을 이용하였다. 이 때 시료부하율은 시험편의 표면적과 방출시험챔버의 용적(20 L=0.02 m³)의 비율이고, 환기횟수는 단위시간당 방출시험챔버에 공급되는 공기의 체적(10.02 L=약 0.01 m³)을 방출시험 챔버의 용적으로 나눈 값으로 표 1에 제시되어 있다.

$$EA_a = (C_t - C_{t_0}) \times \frac{n}{L}$$

- C_t : 시간 t에서의 방출시험 챔버 내의 VOCs의 농도(mg/m³)
- C_{t₀} : 시간 t에서의 배경농도(mg/m³)
- EA_a : 단위면적당 방출율(mg/m²h)
- L : 시료부하율(m²/m³)
- n : 환기횟수((회)/h)

3. 결과 및 고찰

실내공기질의 개선을 위해서는 건축자재의 유해물질 방출량을 줄이는 것이 가장 직접적이고 효과적인 방법이라 할 수 있다. 그러므로 건축자재에서 발생하는 가장 대표적인 휘발성유기화합물의 방출량을 측정하고 그에 대한 기준을 세운다면 각 건축공사가 방출량이 적은 자재를 사용하도록 유도할 수 있고 또한 그런 자재들이 개발될 수 있게 할 것이다. 따라서 본 연구에서는 최근 새집증후군의 원인물질로 제시되고 있는 건축자재에서의 휘발성유기화합물의 최적 방출시험 방법을 제시하고 건축자재에서 방출되

는 오염물질의 방출특성을 평가하고자 하였다.

3.1 방출시스템 평가

건축자재 오염물질 방출시험 챔버시스템의 온·습도의 변이성을 확인하기 위하여 배경농도를 측정하는 시간부터 방출시험이 종료될 때까지 모니터링 한 결과, 오염물질 방출 건축자재 시험방법에서 제시된 것과 같이 챔버 내 온도는 25±1°C, 습도는 50±5% 이내로 항상 유지됨을 확인할 수 있었다(그림 3). Virta *et al.* (2004)이 단열재를 대상으로 챔버시스템의 온·습도의 변이성을 실험한 결과에서 제시한 온도 ±0.7°C와 습도 ±0.8%와 유사한 결과를 나타내었으며, Nielsen *et al.* (1994)은 온도와 습도 및 기류의 조건을 상이하하게 조절하여 오염물질의 방출특성을 실험한 결과 온도가 가장 큰 영향을 주는 것으로 보고하였다. 또한 Wolkoff (1998)는 FLEC (field and laboratory emission cell)법을 사용하여 벽지 페인트 중 1,2-propandiol의 방출특성을 조사한 결과, 습도와 온도를 각각 변화시켰을 때는 실험 후 1일, 2일 만에 농도가 급속히 감소하였고, 기류만을 변화시켰을 경우 실험 7일까지 농도가 급속히 감소했다는 결과를 발표하였다. 이러한 결과에서 볼 수 있듯이 건축자재에서 방출되는 오염물질의 감소경향은 모든 연구에서 일치하는 결과를 나타내었으나 대상 건축자재 및 온·습도 조건 등에 따라 감소 기준 시점의 차이가 있는 것으로 나타났다.

시험챔버 시스템의 세 부분에서 공급공기질의 배경농도를 측정한 결과를 표 3에 나타내었다. 공급공기질의 농도 중 정제하기 전 공기 즉 외기의 TVOC

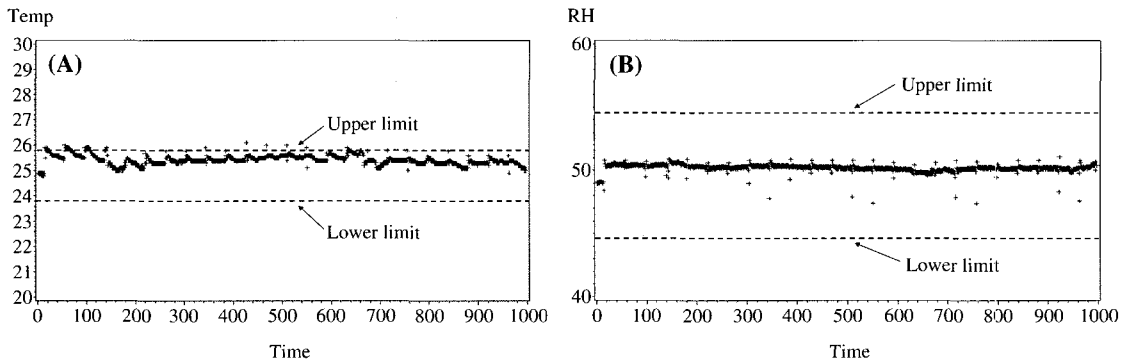


Fig. 3. Variations of temperature (A) and relative humidity (B) of this chamber system for 7 days.

Table 3. Comparison of supplied air quality and background TVOC concentration.

Sampling status	TVOC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Before the filter system (outdoor air)	217.44
After the filter system	19.85
Chamber system	18.94

Table 4. Performance evaluation of thermal desorber(TD) system.

	TVOC (ng)		Difference	Recovery ratio(TD/DI)
	TD	DI		
Primary	2220.90	2151.50	69.4	1.03
Secondary	2164.09	2293.64	129.55	0.94

Note) TD: Thermal desorption, DI: Direct injection

배경농도는 $217.44 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 였다. 그러나 이후 6단 필터를 통과한 후 TVOC의 농도는 급격히 감소하여 배경농도 기준에 적합한 수준(TVOC : $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$)에 근접하였고, 챔버의 출구에서의 농도 또한 감소하였다. 따라서 공급공기질의 배경농도를 평가해 본 결과 챔버시스템이 적합한 것으로 판단되었다.

열탈착장치를 평가하기 위해 액상의 정도관리 표준액 $1 \mu\text{L}$ 를 직접 GC/MS에 주입하여 분석한 양과, 같은 부피의 표준액을 흡착관에 흡착시킨 후 열탈착 GC/MS를 거쳐 동일조건하에 2회 분석한 TVOC 양을 비교한 결과를 표 4에 나타내었다. 열탈착장치를 거쳤을 때와 직접주입 했을 때의 TVOC 양이 3~6%의 차이가 나타나 본 연구에 사용된 열탈착장치의 성능은 양호한 것으로 확인되었다.

3.2 시간경과에 따른 오염물질 방출특성

벽지 2종에 대해 시간변화에 따른 방출율을 분석한 결과 그림 4와 같이 시간경과에 따라 TVOC의 방출율은 점차 감소하는 패턴을 나타내었다. 1일 후의 TVOC 방출율 $1.502 \text{ mg}/\text{m}^2\text{h}$ 이 3일 후에는 약 43%가 감소하였으며, 7일 후에는 57%, 14일 후에는 59%가 감소하였고, 7일 이후에 방출율은 별 차이가 없음을 확인하였다.

이러한 시간에 따른 방출경향은 국내의 다른 연구 결과들과 일치하는 결과로서 Clausen *et al.* (1991)은 수성 페인트에 대한 1년간의 장기간에 걸친 챔버실험을 수행한 결과 처음 수 시간동안 VOC 농도가 급

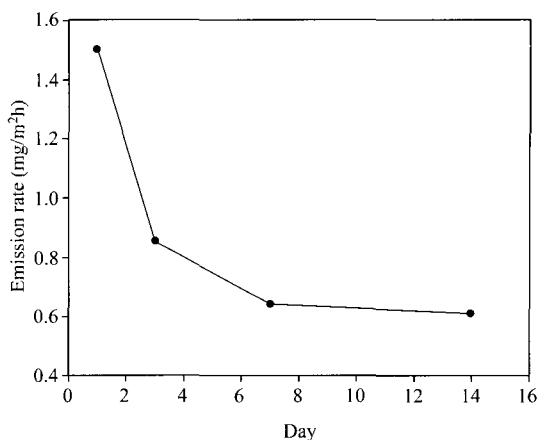


Fig. 4. Variation of long-term TVOC emission rate from wall paper.

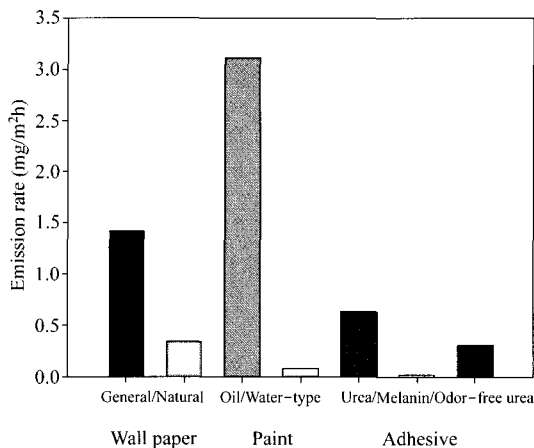


Fig. 5. Comparison of average TVOC emission rate from building materials.

증하다가 점차 감소하는 경향을 나타내었다고 보고하였다. 또한 Nielsen *et al.* (1994)은 아크릴 벽지 페인트에서 방출되는 두 종류의 휘발성유기화합물의 시간경과에 따른 방출율을 조사한 결과, 1, 2-propanediol의 경우에는 14일에 $145 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ 이었던 방출율이 28일에는 $30 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ 로 현저히 감소함을 보고하였으며, 2-butoxyethanol의 경우에도 마찬가지로 14일에는 $33 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ 에서 28일에는 $4 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ 로 현저하게 방출율이 감소함을 보고하였다.

Table 5. Summary of emission rates of building materials.

(Unit : mg/m³h)

N	Building materials						
	General wall paper	Natural wall paper	Oil-type paint	Water-type paint	Urea-resin adhesive	Melanin-resin adhesive	Oder-free urea-resin adhesive
TVOC	1.4210	0.3340	3.1080	0.0650	0.6230	0.0110	0.3090
Chloroform	-	-	0.0038	-	0.0088	0.0025	0.0063
1,2-Dichloroethane	-	-	-	-	-	-	-
1,1,1-Trichloroethane	-	-	0.0063	-	-	-	-
1,1-Dichloroethylene	-	-	-	-	-	-	-
Trichloroethene	-	-	0.0113	-	-	-	-
n-Butanol	-	0.0115	-	-	-	-	-
Benzene	-	-	0.0013	-	-	-	-
Carbon tetrachloride	-	-	-	-	-	-	-
1,2-Dichloropropane	-	-	-	-	-	-	-
Trichloroethylene	-	-	-	-	-	-	-
Toluene	0.0032	0.0009	0.2425	0.0225	0.0175	0.0050	0.0075
Tetrachloroethylene	-	-	-	-	-	-	-
Chlorobenzene	-	-	-	-	-	-	-
Ethylbenzene	0.0001	-	0.0100	-	-	-	-
m,p-Xylene	0.0001	0.0008	0.0075	-	-	-	-
Styrene	-	0.0005	-	-	-	-	-
1,1,2,2-Tetrachlorobenzene	-	-	-	-	-	-	-
o-Xylene	0.0001	-	-	-	-	-	-
1,2,4-Trimethylbenzene	0.0001	-	-	-	0.0125	-	-
1,3,5-Trimethylbenzene	-	-	0.0188	-	-	-	-
Nonanal	-	0.0010	-	-	-	-	-
n-Dodecane	-	0.0005	-	-	-	-	-
n-Tridecane	-	0.0008	-	-	-	-	-
n-Tetradecane	-	0.0023	-	-	-	-	-
n-Pentadecane	-	0.0002	-	-	-	-	-
Unidentified	1.4173	0.3164	2.8313	0.0338	0.5538	0.0075	0.2788

Note) Dash is not detected.

3.3 건축자재 오염물질 방출특성

그림 5는 벽지, 페인트 및 접착제의 TVOC 방출율을 나타낸 것으로 총 7가지로 분류한 각 건축자재의 TVOC 방출율은 유성페인트 > 일반벽지 > 요소수지계 접착제 > 천연벽지 > 무취요소수지계 접착제 > 수성페인트 > 멜라닌수지계 접착제 순이었다. 천연벽지보다는 일반벽지의 방출율이 높았고, 수성페인트보다는 유성페인트의 방출율이 높음을 확인할 수 있었다. 표 5와 그림 6은 각 건축자재별로 TVOC 및 개별 VOC의 방출율 및 구성 비율을 나타낸 것이다.

일반벽지의 경우는 주로 toluene이 다량으로 방출되었고, ethylbenzene, xylenes 등과 염소를 포함한 할로젠화합물인 1,2,4-trimethylbenzene이 소량 방출되었으며, 천연벽지의 경우는 다른 건축자재에서는 검출되지 않았던 n-butanol 및 n-tetradecane과 같은 화학적으로 안정한 alkane이 주로 검출되었다. 1, 2,

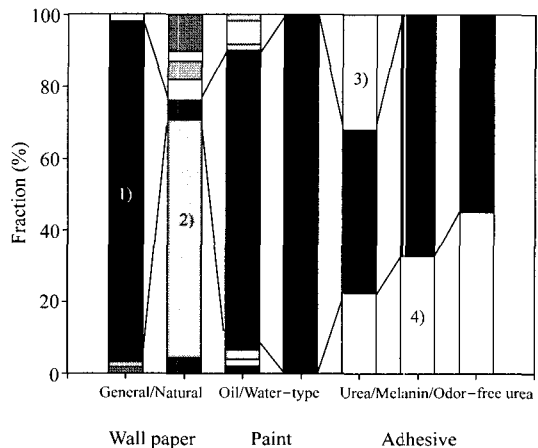


Fig. 6. The percentage comparison of VOCs components emitted from each material. 1) is toluene and 2) is n-butanol and 3) is 1, 2, 4-trimethylbenzene and 4) is chloroform.

Table 6. Summary of small chamber test conditions and procedures conducted in previous and this study.

Study	Conditions					Objective/purpose of experiment
	Temp. (°C)	RH (%)	Volume and material of chamber	Product loading (m ² /m ³)	Air change rate (ACH)	
Formann <i>et al.</i> , 1993	23	50	52.7 L stainless steel	1.45	1.0	Comparison of 7 methods for analyzing paint emission, one of which was small chamber
Black <i>et al.</i> , 1993	23 ± 1	50 ± 5	0.05 m ³ stainless steel	0.41 ± 0.02	1.0 ± 0.05	Emissions measured during first 24 h following application; paint applied with brush on one side of glass plate (828 cm ²). Alkyd paints : samples taken at 1, 4, 8, 24 h sample volumes of 0.1 ~ 10 mL Latex paints : extracted with methylene chloride; purified air used 96 h exposure time
De Bortoli <i>et al.</i> , 1993	23	45	0.28 m ³ n/m	1	0.5	Analyse emission of formaldehyde, vinyl chloride, VOCs and plasticizers from different wall coating materials
Bremer <i>et al.</i> , 1993	23, 30, 40	45	100 L cylindrical stainless steel	0.4	1.0	VOCs sampled by drawing 1 L of air through; Tenax cartridge desorbed 20 min at 250°C; GC program 0 ~ 280°C, 4°C/min Emission tested over several weeks, during which time samples stay in climatic chamber
Raw <i>et al.</i> , 1990	23	45	1 m ³ stainless steel	0.17	1.0	Purified air; velocity = 0.3 m/s vertical ; air samples taken at exhaust; drew 125 ~ 3000 mL of air through adsorption tubes
Kirchner <i>et al.</i> , 1993	23	45	Stainless steel, glass and teflon chambers	n/m	1.0	Analyze wall paint emissions as a function of time and effect of material on which applied Tested VOCs emission from different floor coverings
Nieslochowski and Kazimierzak, 1993	23 ± 2	n/m	0.2 m ³ stainless steel	1	1.0	General BRI (Building Research Institute) control method; 2 h sampling time insulations, paint, glue, covering, furnishings Tested VOCs emission from floor and wall covering, furnishings

Table 6. Continued.

Study	Conditions					Objective/purpose of experiment
	Temp. (°C)	RH (%)	Volume and material of chamber	Product loading (m ³ /m ³)	Air change rate (ACH)	
Berglund <i>et al.</i> , 1987	22	n/m	1.9 m ³ stainless steel	22	0.5	To evaluate whether it is possible to reestablish concentrations of VOCs of a room in a small test chamber by transferring samples of predominance building materials form the room to the chamber
Tirkkonen <i>et al.</i> , 1993	23	45	1 m ³ stainless steel	0.41	0.5	Painted allowed to dry for 2 weeks before measuring; samples conditioned in chamber for 2 days before testing; paint applied to gypsum board; sample volume 10 L; sampling time 30 min
Colombo <i>et al.</i> , 1993	23 ± 0.5	< 10 to 70 ± 5%	2 glass chambers each 0.45 m ³ ; 1 stainless steel, 0.28 m ³	1.1 for dynamic tests; 1.8 for static testing	0 to 1	Tested the adsorptivity of common building materials to VOCs, such as n-dodecane, n-decane, 1-4-dichlorobenzene
Tappler <i>et al.</i> , 1994	23 ± 0.2	45 ± 3	1 m ³ stainless steel	1	0.5 ± 0.1	To compare the emission from 12 textile floor coverings
Van der Wal <i>et al.</i> , 1994	21 ± 1	35 ± 5	1 m ³ stainless steel	1	1	To develop a quick evaluation technique for dynamic sorption effects of indoor composite materials
This study	25 ± 1	50 ± 5	20 L stainless steel	2.2 for solid materials; 0.4 for liquid materials	0.5	To optimize emission test method and study emission characteristics on building materials

(Note) : n/m : no mention of information in the report/paper.

4-trimethylbenzene과 n-butanol은 두통 및 눈, 코, 목에 자극을 주는 물질로 알려져 있다(US EPA, 1994). 대한주택공사 주택도시연구원(2001)의 결과에서는 실크벽지 3종에서 주로 trichlorofluoromethane의 방출율이 가장 높게 나타났고, m, p-xylenes, toluene, benzene 등 주요 VOC 물질들이 다량 검출되었다.

페인트의 경우는 일반벽지와 마찬가지로 toluene이 가장 높은 비율을 차지하였고, 수성페인트는 toluene을 제외한 다른 물질은 모두 검출한계 이하로 나타났으며, 벽지에 비해서는 미확인된 물질의 비율이 낮게 나타났다. 이러한 toluene은 신경계, 신장, 간, 심장에 독성이 큰 것으로 알려져 있으므로 보다 철저한 관리가 요구된다(US EPA, 1994). Sohn *et al.* (2003)은 수성 및 유성페인트와 접착제에 대한 특정 VOCs (benzene, toluene, ethylbenzene, m, p-xylene, o-xylene) 방출특성을 조사한 결과, 유성페인트가 수성페인트에 비해 더 높은 VOCs 방출율을 나타내어 본 연구결과와 유사했으며, 일반 수성페인트에 비해 천연 수성페인트에서 더 낮은 방출율을 나타내었을 뿐만 아니라, 6시간 경과까지의 방출율에는 큰 차이를 나타내지 않았다고 보고하였다. Gunnarsen *et al.* (1994)은 챔버실험을 통해 4 종류의 건축자재에 대한 TVOC 방출율을 조사한 결과, 실런트>카펫>바닥재>페인트 순이었고, 페인트의 경우 texanol, 1, 2-propanediol, butanol 성분이 가장 많이 방출되었다. Nielsen *et al.* (1997)은 다음의 3 종류의 건축자재에 대한 방출특성을 평가한 결과, 실런트>페인트>카펫 순으로 TVOC가 방출되어 Gunnarsen *et al.* (1994)의 연구와 다르게 카펫보다 페인트의 방출율이 높았으나, 역시 1, 2-propanediol과 texanol은 페인트에서 가장 많이 방출되는 것으로 조사되었다. 또한 Kundsens *et al.* (1999)도 카펫과 PVC, 실런트, 벽지페인트에 대한 방출특성을 조사한 결과, 벽지페인트에서 1, 2-propanediol과 texanol이 가장 많이 방출되는 것으로 조사되었다. 국내의 경우에는 페인트 3종을 대상으로 연구한 대한주택공사 주택도시연구원(2001) 결과에서 주로 vinyl chloride, 1, 2-dichloroethene, toluene, chlorobenzene이 공통적으로 검출되어 국내외에 각각 사용되는 자재의 차이에 의해 이러한 성분의 비율이 차이가 있는 것으로 판단된다.

세 종류의 접착제에서는 페인트와 마찬가지로 toluene 성분이 가장 높은 비율을 차지하였으며, 그

이외에 chloroform, 1, 2, 4-trimethylbenzene이 검출되었는데 chloroform은 피로, 메스꺼움, 구토 등의 증상을 야기하는 것으로 알려져 있다(US EPA, 2001). Sohn *et al.* (2003)의 연구결과에서 일반 수성접착제와 천연 수성접착제로 구분하여 방출특성을 살펴본 결과, 둘 사이에는 큰 차이가 나타나지 않았다고 보고하였다.

앞서 제시한 바와 같이 유럽과 미국은 건축자재로부터 발생하는 각종 오염물질에 대한 정확한 실태조사를 수행하기 위하여 다양한 챔버법을 이용한 방출특성 연구가 활발하게 진행되고 있으나, 국내의 경우에는 이 분야의 연구 활동이 극히 미비한 실정이다. 건축자재에서의 휘발성유기화합물을 비롯한 많은 유해물질들의 방출특성은 온도와 습도 및 기류의 영향을 많이 받을 수 있다. 그러므로 방출시험 시 온·습도 및 기류 조건이 일정하게 유지되어야 함은 물론이고, 공급되는 공기질의 농도 및 배경농도가 확보되어야 건축자재에서 방출되는 정확한 오염물질의 수준을 알 수 있다. 표 6은 기존 국외의 소형챔버법을 이용한 연구들의 챔버 사양과 조건 및 목적 등을 본 연구와 비교한 결과로서, 건축자재 방출실험에서 가장 중요한 요인인 온도, 습도, 기류조건을 본 연구와 비교해 보면 매우 유사한 형태를 나타내고 있음을 볼 수 있으며, 대상 건축자재 및 오염물질의 종류가 매우 다양한 것을 확인할 수 있었다.

4. 요약 및 결론

본 연구는 건축자재 방출실험에 사용되는 소형챔버 및 VOC 분석 시스템을 평가하였고, 벽지에 대해서 시간변화에 따른 방출율을 확인하였으며, 벽지, 페인트, 접착제 등 일부 건축자재에서 방출되는 개별 휘발성유기화합물의 방출특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 방출시험 중 오염물질의 농도에 영향을 줄 수 있는 온·습도를 모니터링하여 변이성을 살펴본 결과 $25 \pm 1^\circ\text{C}$, 습도는 $50 \pm 5\%$ 이내로 유지됨을 확인할 수 있었다. 또한 챔버의 세부부분에서 공급공기질의 배경농도를 측정된 결과를 비교했을 때 외기가 필터 시스템을 거치면서 정화되어 챔버 안의 TVOC 배경농도는 시료에 영향을 미치지 않을 정도의 수준(20

$\mu\text{g}/\text{m}^3\text{h}$ 이하)으로 감소함을 볼 때 본 시스템을 적합한 것으로 판단되었다.

2. 시료채취는 챔버 내의 공기 중 VOCs를 흡착관에 흡착시킨 후 2단 열탈착하여 분석하므로 실제 채취된 양(ng)의 손실이 있을 수 있는데 이를 위해 VOC 정도관리 표준용액을 흡착관에 흡착시켜 열탈착 GC/MS로 분석한 것과, 동일한 부피를 취해 직접 GC/MS에 주입하여 얻은 농도차이를 비교해 본 결과 최대 6%로 나타나 본 연구에 사용된 열탈착장치의 성능이 입증되었다.

3. 휘발성유기화합물은 시간이 경과함에 따라 농도가 감소한다고 알려져 있는데, 벽지 2종에 대해 1일, 3일, 7일, 14일 후의 시간변화에 따른 방출율을 분석해보았다. 그 결과 7일까지 약 57%가 감소하였고, 그 이후에는 별 차이가 없어 현재 “실내공기질공정시험방법”의 건축자재 시험방법에서 고상자재의 방출 시험기간으로 채택하고 있는 7일이 적합한 것으로 나타났다. 한편 국외의 건축자재 방출시험 결과에서 알 수 있듯이 각 자재의 방출율은 온·습도, 자재의 성분 등의 변수에 의해 감소하는 시점에는 차이가 있을 것이라고 예상되었다.

4. 벽지, 페인트 및 접착제의 TVOC 방출율은 유성페인트 ($3.108 \text{ mg}/\text{m}^3\text{h}$) > 일반벽지 > 요소수지계 접착제 > 천연벽지 > 무취요소수지계 접착제 > 수성페인트 > 멜라닌수지계 접착제 순으로, 가장 높은 방출율을 나타낸 유성페인트는 향후 사용과 제조에 대한 관리 및 대체물질로의 제조 등에 대한 전환 모색이 필요할 뿐만 아니라, 다른 자재에 대해서도 인체유해한 성분의 방출을 감소를 위한 노력이 필요하다고 판단되었다.

5. 세 종류의 건축자재에서 방출된 개별 휘발성유기화합물의 조성을 살펴본 결과, 톨루엔을 포함한 BTEX 물질이 고르게 검출되었는데, 이러한 물질들은 혈액, 신경계, 간 및 신장 등에 대한 독성이 큰 것으로 알려져 있어 보다 적극적인 관리가 요구될 것으로 사료된다.

건축자재에서 방출되는 개별 휘발성유기화합물의 성분 및 비율을 국내·외 연구결과와 비교해 본 결과, 건축자재의 종류 및 재질, 그리고 제조업체에 따라 매우 다양한 양상을 나타내어 국내 건축자재 제조실태 및 함유성분 등에 대한 포괄적인 조사를 바탕으로 한 방출실험이 이루어져야만 정확한 국내 실

정에 맞는 실태자료를 도출할 수 있을 뿐만 아니라 향후 오염물질 방출 관리 측면에서도 효과적인 것이다. 본 연구에서 도출한 결과는 향후 국내 건축자재 오염물질 방출 대책의 수립에 있어서 중요한 기초자료로서 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

- 대한주택공사 주택도시연구원 (2001) 공동주택의 실내공기환경 개선방안 연구(1), 50 pp.
- 신동민, 김창녕, 김동술 (2003) 카페트에서 방출되는 VOCs의 방출특성, 설비공학논문집, 15, 40-49.
- 장미, 김신도, 윤중섭 (2004) 건축자재에서 발생하는 TVOCs 및 HCHO 방출농도 및 특성에 관한 연구, 한국대기환경학회 춘계학술대회 논문집, 199-200.
- 환경부 (2004) 실내공기질공정시험방법, 160 pp.
- Banaszak, E.F., W.H. Thiede, and J.N. Fink (1970) Hypersensitivity pneumonitis due to contamination of an air conditioner. *New Engl. J. Med.*, 283, 271-276.
- Berglund, B.L., I. Johansson, and T. Lindvall (1987) Volatile organic compounds form building materials in a simulated chamber study, *Proceedings of the 4th International Conference of Indoor Air Quality and Climate*, Vol. 1, Berlin, 16-21.
- Black, M.S., L.M. Work, A.G. Worthan, and W.J. Pearson (1993) Measuring the TVOC concentrations of carpet using environmental chambers, *Proceedings of the 6th International Conference of Indoor Air Quality and Climate*, Vol. 2, Helsinki, 401-405.
- Bremer, J., E. White, and D. Schneider (1993) Measurement and characterization of emissions from PVC materials of indoor use, *Proceedings of the 6th International Conference of Indoor Air Quality and Climate*, Vol. 2, Helsinki, 419-424.
- Bruce, A.T. and A.M. Mark (1988) Organic emissions from consumer products and building materials to the indoor environment, *J. Air Pollution Control Association*, 38, 264-268.
- Clausen, P.A., P. Wolkoff, E. Holst, and P.A. Nielsen (1991) Long-term emission of volatile organic compounds from waterborne paints-Methods of comparison, *Indoor Air*, 4, 562-576.
- Colombo, A., M. De Bortoli, H. Knoppel, E. Pecchio, and H. Vissers (1993) Adsorption of selected volatile organic compounds on a carpet, a wall coating and a gypsum board in a test chamber, *Indoor Air*, 4,

- 276-282.
- Colombo, A., M. De Bortoli, H. Knoppel, E. Pecchio, and H. Vissers (1993) Vapor deposition of selected VOCs on indoor surface materials in a test chamber, Proceedings of the 6th International Conference of Indoor Air Quality and Climate, Vol. 2, Helsinki, 407-412.
- De Bortoli, M., E. Pecchio, H. Schauenburg, H. Schlitt, and H. Vissers (1993) Emission of formaldehyde, vinyl chloride, VOCs and plasticizers from different wall coating materials, Proceedings of the 6th International Conference of Indoor Air Quality and Climate, Vol. 2, Helsinki, 413-418.
- Fortmann, R.C., L.S. Sheldon, J.T. Keever, and D.A. Whitaker (1993) Comparison of methods for analyzing emissions from architectural coatings used indoors, Proceedings of the 6th International Conference of Indoor Air Quality and Climate, Vol. 2, Helsinki, 263-268.
- Gunnarsen, L., P.A. Nielsen, and P. Wolkoff (1994) Design and characterization of the CLIMPAQ, chamber for laboratory investigations of materials, pollution and air quality, *Indoor Air*, 4, 56-62.
- Kirchner, S., P. Karpe, and C. Cochet (1993) Characterization of volatile organic compounds emission from floor coverings, Proceedings of the 6th International Conference of Indoor Air Quality and Climate, Vol. 2, Helsinki, 455-460.
- Kundsens, H.N., U.D. Kjaer, P.A. Nielsen, and P. Wolkoff (1999) Sensory and chemical characterization of VOC emissions from building products: impact of concentration and air velocity, *Atmos. Environ.*, 33, 1217-1230.
- Lee, W.Y. and M. Chung (2004) Characterization of indoor air quality using multiple measurements of nitrogen dioxide, *Indoor Air*, 14, 105-111.
- NAS (1983) *Indoor Pollutants*. National Academy of Sciences. Washington, D.C. USA.
- Neilsen, P.A., L.K. Jensen, K. Eng, P. Bastholm, C. Hugod, T. Husemone, L. Molave, and P. Wolkoff (1994) Health-related evaluation of building products based on climate chamber test, *Indoor Air*, 4, 146-153.
- Nielsen, G.D., L.F. Hansen, M. Hammer, K.V. Vejrup, and P. Wolkoff (1997) Chemical and biological evaluation of building material emissions. I, A Screening Procedure based on a Closed Emission System, *Indoor Air*, 8-16.
- Nieslochowski, A. and E. Kazimierzczak (1993) The contamination of indoor air by building materials, Proceedings of the International Scientific Conference Indoor Air Quality Problems-From Science to Practice, Warsaw, 329-336.
- Raw, G.J., M.S. Roys, and A. Leaman (1990) Further finding from the office environment survey : productivity? Proceedings of the 5th International Conference of Indoor Air Quality and Climate, Toronto, 231-236.
- Sohn, J.Y., Y.K. Baik, S.K. Pang, and H. Cho (2003) A study of emission characteristics of VOCs with the light-weight panel finishing material composition, *Healthy Buildings 2003*, 446-451.
- Tappler, P., R. Boss, and F. Fiala (1994) Emissions form volatile organic compounds from textile floor coverings, Proceedings of the 3rd International Conference on Healthy Buildings, Vol. 1, Budapest, 237-242.
- Tirkkonen, T., T. Mattinen, and K. Saarela (1993) Volatile organic compound (VOC) emission from some building and furnishing materials, Proceedings of the 6th International Conference of Indoor Air Quality and Climate, Vol. 2, Helsinki, 477-482.
- US EPA (1994) Chemicals in environment : 1-butanol (CAS NO. 71-36-3), http://www.epa.gov/opptintr/chemfact/s_butano.txt
- US EPA (1994) Chemicals in environment : 1, 2, 4-trimethylbenzene (CAS NO. 95-63-6), http://www.epa.gov/opptintr/chemfact/f_trimet.txt
- US EPA (1994) Chemicals in environment : toluene (CAS NO. 108-88-3), http://www.epa.gov/opptintr/chemfact/f_trimet.txt
- US EPA (2001) Toxicological review of CHCl₃, 2-3pp.
- Van der Wal J.F., L. van Leeuwen, and A.W. Hoogeveen (1994) A quick screening method for the sorption behaviour of chemicals of indoor materials, Proceedings of the 3rd International Conference on Healthy Buildings, Vol. 1, Budapest, 253-258.
- Virta, J., M. Koivula, T. Hussein, S. Koponen, H. Hakkarainen, H.R. Kymäläinen, M. Hämeri, and M. Hautala (2004) Emissions from thermal insulations-part 1 : development and characteristics of the test apparatus, *Building and Environment*, accepted for publication.
- Wolkoff, P. (1998) Impact of air velocity, temperature, humidity, and air on long-term VOC emissions from building products, *Atmos. Environ.*, 32, 2659-2668.

World Health Organization's Regional Office for Europe Reports (1983, 1984, 1986) Working Group on Indoor Air Research, 264-268.

World Health Organization (1999) Air Quality Guideline,

Environmental health information. http://www.who.int/environmental_Air/Guidelines/AQGUIDE/PREF.htm.