

건조목재의 모노테르펜 배출특성에 관한 연구

A Study on the Characteristics of Monoterpene Emissions from Different Wood Species

박현주 · 김조천* · 박병대¹⁾ · 박강남

전국대학교 환경공학과, ¹⁾국립산림과학원

(2005년 11월 22일 접수, 2005년 12월 20일 채택)

Hyun-Ju Park, Jo-Chun Kim*, Byung-Dae Park¹⁾ and Kang-Nam Park

Department of Environmental Engineering, Konkuk University

¹⁾Department of Forest Products, Korea Forest Research Institute (KFRI)

(Received 22 November 2005, accepted 20 December 2005)

Abstract

As the concerns about indoor air quality (IAQ) increase in recent years, lots of research works are under way to investigate the influence of volatile organic compounds (VOCs) emitted from building products on the IAQ. One of the regulations for the IAQ is the level of total VOCs (TVOCs) from building products, assuming that the TVOCs are suspected to cause many health problems such as skin irritation, asthma, and allergy. However, the presence of biogenic VOCs, or natural VOCs (NVOCs) is believed to be beneficial to human health. Therefore, this study attempted to investigate chemical species and the NVOCs compositions of solid lumbers from different wood species. It was found that major VOC components were monoterpenes such as α -pinene, β -pinene, d-limonene, camphene, α -terpinene, γ -terpinene, etc.

Key words : Monoterpene, Emissions, Indoor air quality, IAQ, Biogenic VOCs

1. 서 론

현대인들은 하루 생활 중 90% 이상을 실내에서 생활하고 있기 때문에 실내공기질에 관한 관심도가 커지고 있으며 특히 발암성을 갖는 실내오염물질에 대한 관심은 더욱 증가되고 있다(전준민, 2004). 실내오염의 실례로 빌딩증후군(sick building syndrome, SBS) 문제는 건물 내 거주자들의 건강과 관련하여

피부병, 두통, 구토 등의 증상으로 나타나고 있다. 그 주요 원인 물질로는 건축자재인 벽지, 페인트, 타일, 생활용품, 가구의 철, 흡연 등이며 여기에서 발생되는 오염물질은 일산화탄소, 이산화탄소, 이산화질소, 아황산가스, 오존, 미세먼지, 중금속, 석면 휘발성유기화합물, 포름알데히드 등이다. 이중 휘발성유기화합물(VOCs)는 최근 10년간 실내의 건축자재를 대상으로 많은 연구(Levin *et al.*, 1989; Yu and Crump 1998)가 진행되었으며, Zellweger *et al.* (1997) 및 Zhu and Zhang (2001) 연구에서는 연속식 흐름 챔버를 사용하여 실내에서 배출되는 VOCs 연구가 수행되었다. 우

*Corresponding author.

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

리나라의 경우 2004년에 시행된 다중이용시설 등의 실내공기질관리법은 TVOC를 주요한 항목으로 설정하여 실내 건축자재의 TVOC에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 실제로 실내 건축자재의 오염물질 배출량 및 방출특성 연구결과 PVC바닥재에서의 TVOC가 최고 2.329 mg/m²·hr로 방출되며 실크벽지와 접착제에서 각각 0.239 mg/m²·hr, 16.289 mg/m²·hr로 방출되는 것으로 보고된 바 있다(이윤규, 2004). 한편 기상 및 액상 상태일 때 VOCs의 화학반응은 복잡하고 분해 및 변이과정을 동반한다(Weschler, 2000; Faust, 1994). Haley and Cass(1994)의 연구에서는 일부유해 화합물일 경우 실온의 공기 중에서 다른 산화 생성물을 형성한다고도 보고되었다. 예를 들어 알파-피넨(α -pinene)은 실내 중 산화제에 의해서 포름알데히드, 아세톤, 피논알데히드와 글리وك살 등과 같은 산화생성물을 형성하고(Fick *et al.*, 2002; Wolkoff *et al.*, 2000; Grosjean *et al.*, 1992) 일부 이중 결합(C=C)을 포함하는 테르펜류는 산소, 오존 및 이산화질소와 같은 산화제에 의한 이차 물질로서 저분자량 알데히드 및 지방산을 형성하며(Wolkoff *et al.*, 2000) 이들 중 일부는 냄새를 야기해 실내 공기의 질에 영향을 미치게 된다(Knudsen *et al.*, 2000).

실내에는 일반적으로 건축자재인 벽지, 페인트, 타일 외에도 목재로 되어진 가구들이 주로 존재하고 있는 반면에, 목재로부터 배출되는 VOCs 중 자연 VOCs의 경우에는 사람의 건강에 이로움을 주고 있다(Manninen *et al.*, 2002; Sundin *et al.*, 1992; Cronn *et al.*, 1983). Rice(1995)에 따르면 원목의 테르펜류가 산화되어 발생되는 생성물의 경우 이들이 유해한 성질의 것일지라도 인체에 미치는 영향은 극미하다고 제안하였다. Mølhave *et al.*(2000)은 4종의 모노테르펜류; 케렌(Carene), 디-리모넨(d-limonene), 알파-피넨(α -pinene) 및 알파-테르피넨(α -terpinene)에 대해 눈 자극 정도를 조사하였다. 그들에 따르면 이들 테르펜류는 극미한 정도로 눈을 자극할 수 있지만 심한 자극과는 무관하다고 하였다. 또한 목재 중에는 테르펜류를 비롯한 다양한 추출 성분들이 존재하며 이들 중 일부는 목재 고유의 향기에 영향을 미친다. 목재의 향기 성분은 여러 생리활성 물질을 포함하며 목조 주택은 주거 공간 내에 산림욕 효과(퍼톤치드 효과)를 누릴 수 있는 환경을 제공한다. 즉, 목재의 추출 성분은 신체의 활성을 증가시키고 숙면

을 취하게 하며(강하영, 2004) 인체의 신진 대사를 촉진시킴으로써 피로회복을 빠르게 하고 혈액 순환을 원활히 하여 혈압을 안정시키는 효능을 지니고 있다. TVOC 중에는 유해성이 검증되지 않은 개별 물질을 포함하고 있으며, 동일한 농도일지라도 구성물질에 따라 인체유해성 정도는 상이하게 나타날 수 있고 천연목재에서 나오는 무해성분도 TVOC에 포함하게 된다. 천연목재로부터 배출되는 모노테르펜은 인체에 유익한 것으로 알려져 있으나 이러한 유익성을 무시할 경우 천연목재가 건축내장재로 사용될 수 없는 규제대상의 오염물질방출자재가 될 수도 있다. 일본에서도 이 문제에 대해서는 10여 년간 논란이 있었으며 TVOC의 실내기준농도는 규제치가 아닌 잠정목표치로 설정되고 있다. 이와 같은 논란으로 인하여 세계 각국의 실내 공기질 기준에서는 TVOC의 총량적 규제보다는 개별 물질에 대한 가이드라인만을 정하고 있다. 따라서 본 연구에서는 GC/MSD를 사용하여 수종이 다른 목재로부터 배출되는 TVOC의 방산속도를 측정하고 이 중 VOCs와 모노테르펜(monoterpene) 구성비에 대하여 고찰하여 천연목재에서 배출되는 자연 VOCs 배출량을 분석 비교하고자 한다.

2. 연구 방법

2. 1 연구 대상 목재

소나무와 낙엽송은 국산침엽수림의 주요 수종으로서 우리나라 산림면적의 41.9%를 차지하고 있고 주로 목질제품으로 사용되고 있다. 본 연구에서는 이와 같은 현황을 바탕으로 하여 소나무(Red Pine), 낙엽송(Japanese Larch)과 백합나무(Yellow Poplar), 삼나무(Japanese Cedar)를 선정하였다. 연구 대상 목재 중 국내 소나무와 삼나무는 50년생으로 강원도와 제주도에서 2005년에 벌채되었고, 낙엽송과 백합나무의 경우 각각 48년생과 45년생으로 경기도에서 2004년에 벌채되었다. 각 목재의 수분함량을 10%로 하기 위해 오븐에서 약 60°C로 열기 전조한 후 가로 162 mm, 세로 162 mm, 두께 15 mm로 동일하게 준비하였다.

2. 2 실험조건 및 방법

4가지 다른 수종에서 배출되는 VOC를 살펴보기

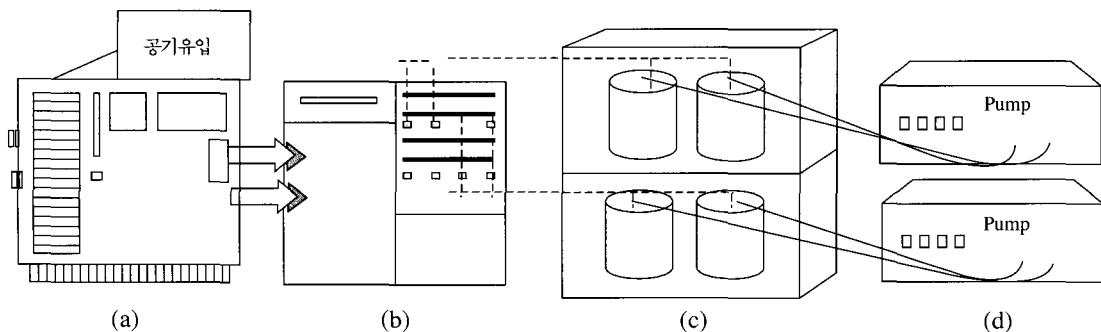


Fig. 1. Sampling train for VOC emission rate determinations.

위하여 다중이용시설 등의 실내공기질관리법에서 규정하는 스테인리스스틸 재질의 20 L 소형 챔버가 사용되었으며, 챔버를 항온항습기에 넣어 온도 25°C, 습도는 50%로 실험 기간 동안 일정하게 유지되도록 하였다. 그림 1은 장치 모식도로서 외부에서 공기가 유입(a)되면 클리닝 장치(b)를 통해 정화된 공기가 4개의 챔버(c)로 각각 유입되는 것을 보여주고 있다. 챔버 내부에서 노출되는 시료의 표면적은 210 cm²이고 환기 횟수와 시료포집유량은 각각 0.5회/hr와 167 mL/min 이었다. 또한 분석의 정밀도를 위해 168시간 가동 후 VOCs를 흡착트랩으로 10 L씩 2회 연속 시료를 채취하였다. 이때 사용된 시료채취용 흡착트랩은 Tenax TA와 CarbotrapTM을 채운 파이렉스관 (Pyrex Tube)을 사용하였으며, 흡착트랩에 채취된 시료를 정성분석과 정량분석 하기 위해 초저온 농축장치 (cryogenic system)인 자동열탈착장치 (Tekmar 6000)와 GC/MSD (Perkin Elmer, Clarus 500)를 사용하였다.

2. 3 분석방법

시료채취는 국립산림과학원 (KFRI)에서 이루어졌으며 채취된 시료들은 4°C 이하의 온도로 보관 하여 전국대학교로 옮겨진 후 48시간 이내에 분석되도록 하였다. 흡착관의 열탈착 과정은 250°C에서 일정 유량으로 5분간 이루어졌으며, 액체질소를 사용하여 -155°C까지 온도를 저하시킨 초저온농축관 (cryo trap)에서 농축되었다. 190°C의 이송 라인을 통하여 시료가 2차 초저온 농축관 (cryo focus)으로 이동된 후 GC 분석관으로 최종주입 되었으며, 이 때 모세

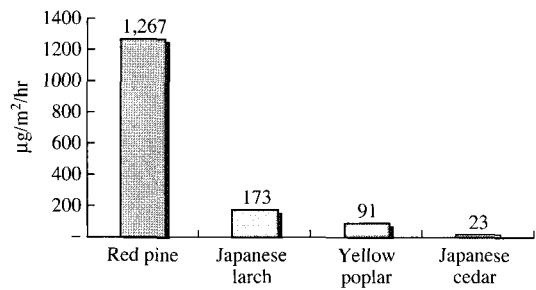


Fig. 2. Total VOC emissions from different wood species.

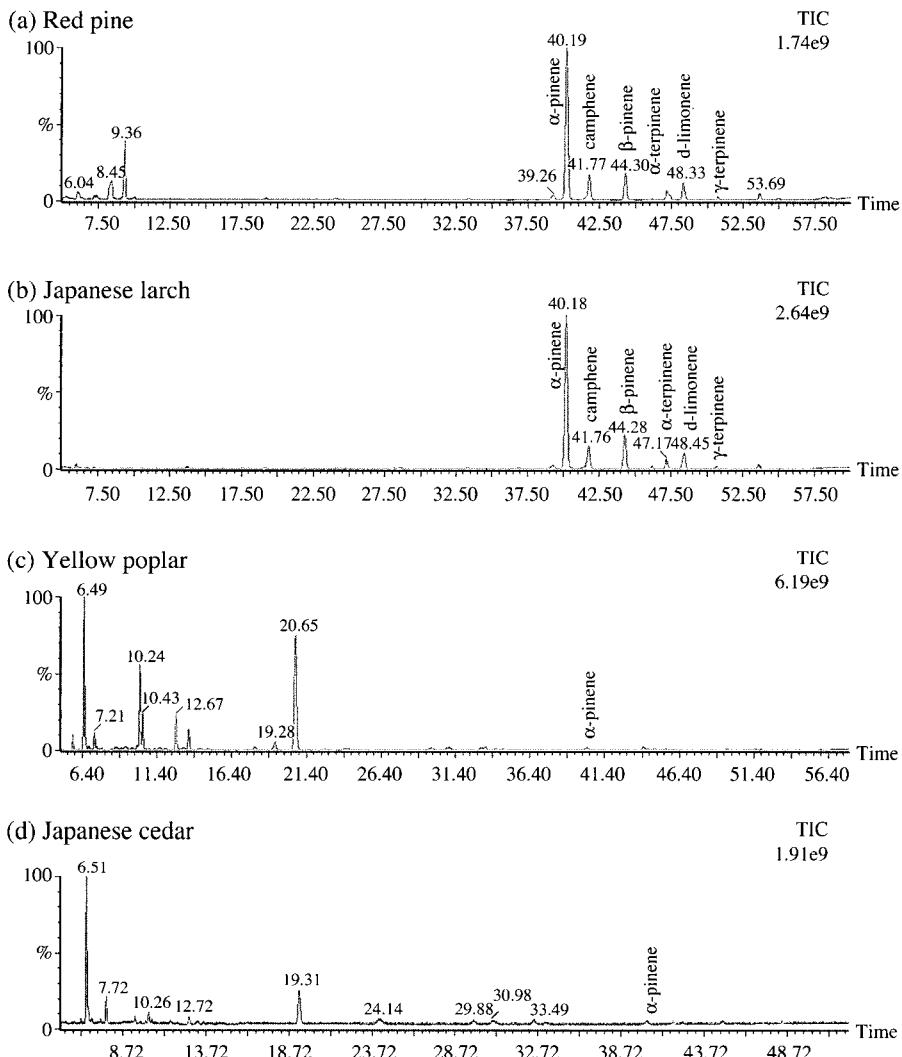
Table 1. Operation conditions of the GC/MSD for NVOC analysis.

GC (Perkin Elmer Clarus 500) condition				
Column	Capillary DB-1 (50.0 m × 320 μm × 5.0 μm)			
	initial	Temp	rate	Hold
Oven condition	ramp1	50°C	-	-
	ramp2	100°C	5°C/min	20min
	ramp3	150°C	3°C/min	5 min
		200°C	6°C/min	
Carrier	1.5 mL/min for He			
MSD (Perkin Elmer Clarus 500) condition				
EL condition	70eV			
Source	230°C			

분석관 (capillary DB-1, 50.0 m × 320 μm × 5.0 μm)이 사용되었다. GC/MSD에 대한 분석조건은 표 1에 잘 나타나 있으며, 동시 측정이 아닌 연속적으로 채취된 시료의 측정 정밀도는 평균 20% 이하로 나타나 시

Table 2. Total VOC and monoterpene emissions from different wood species.

Wood species	TVOC ($\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{hr}$)	α -pinene ($\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{hr}$)	camphene ($\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{hr}$)	β -pinene ($\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{hr}$)	α -terpinene ($\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{hr}$)	d-limonene ($\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{hr}$)	γ -terpinene ($\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{hr}$)
Red pine	1,267	565	54	192	4.0	100	2.2
Japanese larch	173	94	2.9	53.4	1.2	10.2	0.5
Yellow poplar	91	2.3	0.7	4.0	0.4	1.2	0.2
Japanese cedar	23	1.1	0.3	0.2	0.3	0.3	0.1

**Fig. 3.** GC/MS Chromatograms of NVOCS emitted from different wood species.

료채취의 신뢰성을 얻을 수 있었다. 또한 테르펜 시료의 회수율이 90% 이상으로 나타나 의미 있는 정

확도를 확인 할 수 있었다.

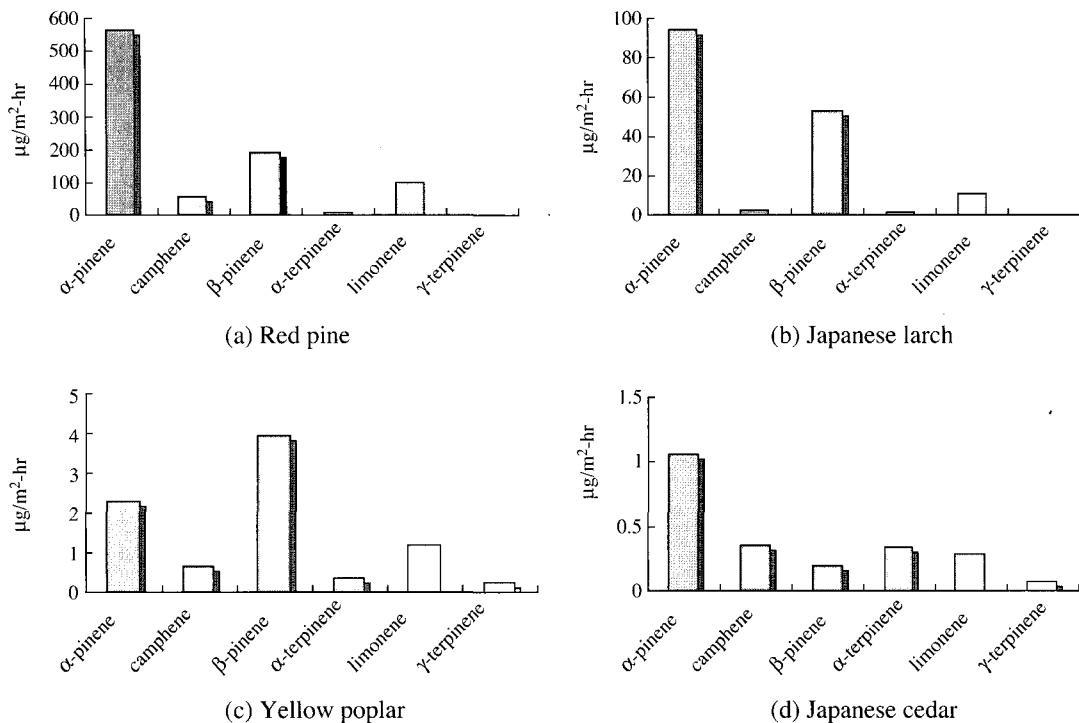


Fig. 4. Monoterpene emissions from different wood species.

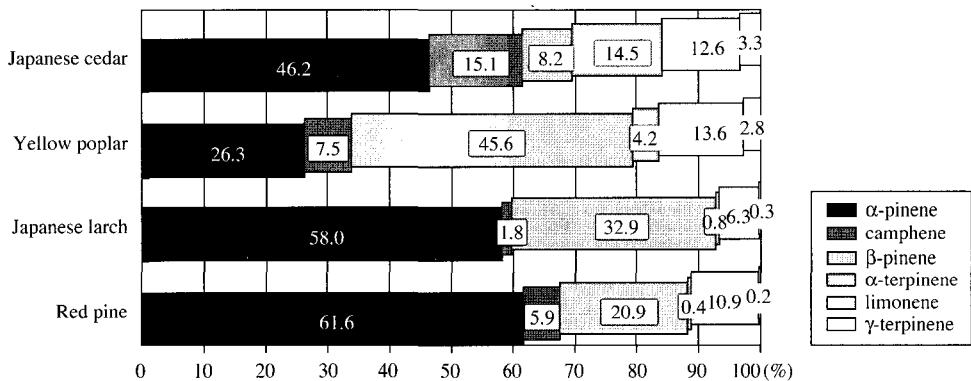


Fig. 5. Compositions of natural VOCs from different wood species.

3. 결과 및 고찰

3.1 수종별 TVOC 배출량

다중이용시설 등의 실내공기질관리법에 규정한 건

축자재 측정방법에 따라 실험이 수행되었다. 그림 2와 같이 시간당 목재 표면으로부터 방출되는 TVOC는 소나무에서 $1,267 \mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{hr}$ 로 가장 높게 배출되었으며, 낙엽송, 백합나무, 삼나무 순으로 배출되고 있음을 확인 할 수 있었다. 특히, 소나무의 TVOC는 삼

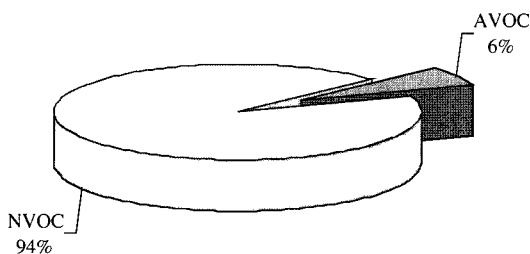


Fig. 6. Ratio of AVOC emissions and NVOC emissions from Japanese Larch.

나무의 TVOC 보다 약 56배 높은 수치로 나타나 소나무 내 존재하는 수지구(resin canals)의 영향이 큰 것으로 판단되었다.

3. 2 수종별 모노테르펜의 특성

그림 3은 GC/MSD로 분석한 크로마토그램이며, 건조목재에서 배출되는 주요 모노테르펜의 배출량과 구성비를 그림 4와 5에 나타내었다. 그림 4에서 보는 바와 같이 소나무와 낙엽송에서의 주요 모노테르펜은 알파-피넨(α -pinene), 베타-피넨(β -pinene), 디-리모넨(d-limonene) 이었고 그림 5에서 보이는 바와 같이 알파-피넨(α -pinene)이 전체 모노테르펜의 약 60% 이상을 차지하고 있음을 알 수 있었다. 한편 백합나무와 삼나무의 경우 자연 VOC의 배출량이 소나무와 낙엽송에 비하여 현저히 낮은 현상을 고찰할 수 있었다. 백합나무의 주요 구성성분은 알파-피넨(α -pinene), 베타-피넨(β -pinene), 디-리모넨(d-limonene)이었고 삼나무의 경우 알파-피넨(α -pinene), 캠펜(campene), 알파-테르피넨(α -terpinene)으로 나타나 주요 구성성분이 서로 다른 것을 확인 할 수 있었다.

3. 4 목재별 자연적 VOC와 인위적 VOC의 구성비

낙엽송의 TVOC를 구성하고 있는 자연적 VOC(NVOC)와 인위적 VOC(AVOC) 차지비율이 상당부분 그림 6에 잘 나타나 있으며, 소나무와 낙엽송의 경우 배출되는 NVOC의 양이 전체 TVOC의 70% 이상을 차지하고 있는 것으로 나타났다.

4. 결 론

본 연구에서 목재 수종에 따라 배출되는 TVOC를 조사하고, 이중 자연 VOCs가 차지하는 비율과 주요 모노테르펜 구성에 대해서 고찰하였다. 연구결과에 따르면 소나무에서의 TVOC가 다른 3가지 수종에 비해 가장 높게 측정되었으며 이는 소나무에 내재되어 있는 송진의 영향인 것으로 사료된다. 삼나무를 제외한 3가지 수종에서 배출되는 주요 모노테르펜은 알파-피넨(α -pinene), 베타-피넨(β -pinene), 디-리모넨(d-limonene) 이었고, 소나무와 낙엽송의 경우에는 TVOC 중 NVOC가 대부분의 구성비를 차지하고 있는 것으로 나타났다.

현재 국내외에서 목질제품에서 배출되는 VOC의 특성에 대한 다양한 연구가 이루어지지 않고 있다. 따라서 향후 연구에서는 본 연구결과를 기초로 하여 목질제품에 대한 다양한 연구가 진행되어야 할 것이다. 특히 수종, 수령, 흉고에 따른 다양한 목재와 가공방법에 따른 목재로부터 배출되는 VOC의 연구가 수행되어 국내 실내 공기질 기준에서도 TVOC의 총량적 규제보다는 개별 물질이 규제 될 수 있도록 하는 조치가 조속히 진행되어야 할 것이다.

감사의 글

본 연구는 국립산림과학원과 공동연구과제(목질제품의 VOC 평가 및 개선)로 수행 된 연구 결과 입니다.

참 고 문 헌

- 강하영 (2004) 피톤치드의 생리활성기능 1, 산림, 11월호, p. 54-46.
- 이윤규 (2004) 실내 공기질 정책 및 관측기술에 관한 한국 대기환경학회 측정 및 분석/실내 공기질 분과위원회 워크샵 자료집, 한국대기환경학회, 36-53.
- 전준민 (2004) 실내 공기질 정책 및 관측기술에 관한 한국 대기환경학회 측정 및 분석/실내 공기질 분과위원회 워크샵 자료집, 한국대기환경학회, 21-34.
- Cronn, D.R., S.G. Truitt, and M.J. Campbell (1983) Chemical

- characterisation of plywood veneer dryer emissions, *Atmospheric Environment*, 7, 201–211.
- Faust, B. (1994) Photochemistry of clouds, fog and aerosols, *Environ. Sci. Technol.*, 2(5), 217A–222A.
- Fick, J., L. pommer, B. Andersson, and C. Nilsson (2002) A study of the gas-phase ozonolysis of terpenes: the impact of radicals formed during the reaction, *Atmospheric Environment*, 36, 3299–3308.
- Grosjean, D., E.L. Williams, and J.H. Seinfeld (1992) Atmospheric oxidation of selected terpenes and related carbonyls: gas phase carbonyl products, *Environ. Sci. Technol.*, 26(8), 1526–1533.
- Haley, R.A. and G.R. Cass (1994) Modelling the concentration of gas-phase organic air pollutants: Direct emissions and atmospheric formation, *Environ. Sci. Technol.*, 28(1), 88–89.
- Knudsen, H.K., P.A. Nielsen, P.A. Clausen, C.K. Wilkins, and P. Wolkoff (2000) Sensory evaluation of the impact of ozone on emissions from building materials. In *Proceedings of the Healthy Buildings 2000*, Vol. 1, 217–222.
- Manninen, A.-M., P. Pasanen, and J.K. Holopainen (2002) Comparing the VOC emissions between air-dried and heat-treated scots pine wood, *Atmospheric Environment*, 36, 1763–1768.
- Mølhav, L., S.K. Kjaergaard, A. Hempel-Jørgensen, J.E. Juto, K. Andersson, G. Stridh, and J. Falk (2000) The eye irritation and odor potencies of four terpenes which are major constituents of emissions of VOCs from Nordic softwoods, *Indoor Air*, 10, 315–318.
- Rice, R.W. (1995) Assessing human health and environmental effects related to drying wood. In: *Measuring and controlling volatile organic compounds and particulate emissions from wood processing operations and wood-based products*, Forest Products Society, 2801 MarshallCourt, Madison WI USA, 14–16.
- Sundin, E.B., M. Risholm-Sundman, and K. Edenhol (1992) Washington State University, Pullman, WS USA, 151–171.
- Weschler, C.J. (2000) Ozone in indoor environments: Concentration and chemistry *Indoor Air*, 10, 269–288.
- Wolkff, P., P.A. Clausen, C.K. Wilkins, and G.D. Nielsen (2000) Formation of strong airway irritants in terpene/ozone mixtures, *Indoor Air*, 10, 82–91.
- Levin, H., B. Barch, and Med. Occup (1989) State of the Art Review, 4, 667–693.
- Yu, C. and D. Crump (1998) *Build. Environ.*, 33, 357–374.
- Zellweger, C., M. Hill, R. Gehrig, and P. Hofer (1997) Research Report of KWH-EMPA, CH8600, Dubendorf, Switzerland.
- Zhu, J.P. and J.S. Zhang (2001) Comparison of models for describing measured VOC emissions from wood-based panels under dynamic chamber test condition, *Chemosphere*, 44, 1253–1257.