

건축자재에서 방출되는 오염물질 평가 시 사용되는 20 L 시험챔버 시편홀더의 기밀성 개선

신우진* · 이철원 · 김만구

강원대학교 자연과학대학 환경과학과

(2007. 6. 18. 접수, 2007. 7. 18. 승인)

Tightness of specimen sealing box in 20 L test chamber to evaluate building materials emitting pollutants

Shin Woo Jin*, Lee Chul Won and Kim Man Goo

Department of Environmental science, Kangwon National University

Hyoja-Dong, Chuncheon, Kangwondo 200-701, Korea

(Received June 18, 2007; Accepted July 18, 2007)

요 약: 건축자재에서 방출되는 오염물질을 평가하는 20 L 시험챔버법은 챔버 내부에 노출되는 시료의 표면방출만을 측정한다. 일정한 크기로 절단한 시편을 알루미늄 호일로 감싼 후 시편홀더에 고정시켜 20 L 시험챔버 내에 위치시킨 후 방출시험을 실시한다. 이때 시편홀더의 기밀성이 보장되지 못한다면 시료 절단면에서 방출되는 오염물질로 인하여 정확한 평가가 이루어질 수 없다. 이러한 절단면의 영향은 표면 처리를 하여 표면에서 보다 절단면에서 더 많은 오염물질이 방출되는 판상재(합판, 장판) 시료의 경우 더 크다. 이 연구에서는 바닥재로 사용되는 장판을 대상으로 20 L 시험챔버와 1 L 시험챔버의 방출시험결과를 비교하여 시편홀더의 기밀성을 확인하였다. 또한 가구재로 사용되는 LPM 양면처리한 MDF를 대상으로 현행의 시험방법과 시료절단면을 VOC 저방출 tape으로 밀봉한 방법을 비교하여 시편홀더의 부족한 기밀성의 개선이 가능하지 확인하였다. LPM 양면처리한 MDF의 7일 경과 후 방출강도는 TVOC의 경우 Tape 사용 유무에 따라 각각 0.009 mg/m²h, 0.003 mg/m²h로 기밀성을 보완할 수 있었다. 또한 n=3에서 상대표준편차가 현행의 방법은 0.004 mg/m²h, tape을 사용했을 경우 0.002 mg/m²h로 현행 방법의 시편홀더 기밀성 부족으로 인한 절단면의 불균일한 영향을 VOC 저방출테이프 사용으로 배제할 수 있었다.

Abstract: The 20 L small chamber test method is to evaluate pollutants such as TVOC, formaldehyde emitted from building materials. This method was only designed to evaluate the surface emission of sample exposed in the chamber. In this method, building materials cut with a fixed standard size are fixed in a sample sealing box. The sample sealing box is put into the 20 L test chamber. This chamber is ventilated at a standard air change rate with purified air for 7 days then the sample from the chamber is collected and analyzed to measure the emission rate of TVOC and formaldehyde. In this method, however, if the sealing box does not guarantee airtightness, accurate evaluation for the building materials can not be achieved due to the pollutants emitted

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)33-250-8576 Fax : +82-(0)33-251-3991

E-mail: swj04@hotmail.com

from edge of the sample so called, edge effect. This edge effect can be much greater when evaluating panels such as plywood, flooring due to their surface treatment. In this study, flooring was tested to check airtightness of the sample sealing box with analytic results between 1L and 20 L test chamber. Furniture materials like LPM coated one side surface treatment and MDF coated both sides surface treatment with LPM were tested to identify whether the improvement of the sample sealing box airtightness is possible with the comparison between existing and improved test method that low VOC emission tape was used to seal the sample edge. After 7 days, MDF TVOC emission rate was different according to the existence and nonexistence of tape. The emission rate of the existing test method was $0.009 \text{ mg/m}^2\text{h}$ and that of improved test method was $0.003 \text{ mg/m}^2\text{h}$. Relative standard deviation for the existing test method was $0.004 \text{ mg/m}^2\text{h}$ and relative standard deviation for the improved test method was $0.002 \text{ mg/m}^2\text{h}$ when the same sample was analyzed three times. The improved test method in this study using low VOC emission tape was effective and able to reduce the heterogeneous effect of the edge from the sample sealing box.

Key words : 20 L test chamber, building material, TVOC

1. 서 론

건축자재에서 방출되는 오염물질을 평가하는 방법은 소재측정법, 데시케이터법, 방출시험챔버법 등이 있다. 이중 방출시험챔버법이 일반적으로 사용되고 있다. 방출시험챔버법의 챔버는 유리나 스테인레스로 제작되며 측정용 chamber의 용량이 1 m^3 이하인 소형챔버와 1 m^3 이상인 대형챔버로 구분하는 것이 일반적이다. 대형챔버는 가구류와 가전제품 등을 내부에 설치하여 측정이 가능하도록 구성된 것이며, 소형챔버는 건축자재표면에 설치하는 emission test cell법과 챔버내부에 재료를 설치하는 small test chamber법으로 구분하고 있다.¹ 일본과 국내에서는 20 L 시험챔버법을 이용하여 건축자재에서 방출되는 오염물질을 평가하고 있다.² 20 L 시험챔버는 시료의 표면에 방출되는 오염물질만을 측정한다. 일정한 크기로 절단한 시료를 알루미늄 호일로 감싼 후 시편홀더에 고정시키고 방출챔버에 노출되는 부분의 알루미늄 호일을 칼로 도려내어 표면만을 노출시킨다. 하지만 표면처리가 이루어진 판상재(합판, 장판) 등의 시료는 표면처리로 인하여 표면의 오염물질 방출량 보다 절단면의 오염물질 방출량이 매우 크다.³ 따라서 현재 사용하고 있는 시편홀더의 기밀성이 충분하지 않을 경우 표면처리가 이루어진 판상재의 절단면에서 방출되는 오염물질이 건축자재 평가에 영향을 미칠 수 있다. 이번 연구에서는 바닥재로 사용되는 장판을 대상으로 시료의 절단면이 방출챔버 내부에 위치하지 않는 1 L 시험챔버와 절단한 시료를 챔버 내부에 넣

어 시험하는 20 L 시험챔버의 방출결과를 비교하여 현행 시편홀더의 기밀성을 확인하였다. 또한, LPM(Low pressure melamine) 양면처리한 MDF(Medium density fiber board)의 절단면에 VOC 저방출 테이프를 밀봉한 방법과 현행의 알루미늄호일만을 사용한 방법의 방출결과를 비교하여 시편홀더의 기밀성을 개선할 수 있는가를 확인하였다. 시료에서 방출되는 TVOC는 Tenax-TA를 200 mg 충전한 흡착관에 채취하여 TD-GC/FID를 사용하여 분석하였으며,⁴ formaldehyde는 2,4-DNPH cartridge에 채취하여 HPCL를 사용하여 분석하였다.

2. 시험방법

2.1. 시험챔버

연구에는 시편홀더의 기밀성을 비교하기 위하여 국내에서 사용되는 20 L 시험챔버와 자체적으로 개발한

Table 1. Test conditions of 1 L and 20 L test chambers

Parameter	1 L test chamber	20 L test chamber
Temperature (°C)		25 ± 1
RH (%)		50 ± 5
Air change rate (h^{-1})	10	0.5
Sample loading factor (m^2/m^3)	17.7	2.2
Air flow rate (mL/min)	167	167
Sample surface area	$\phi 150 \text{ mm}$ (0.0177 m^2)	$147 \text{ mm} \times 147 \text{ mm}$ (0.0216 m^2)

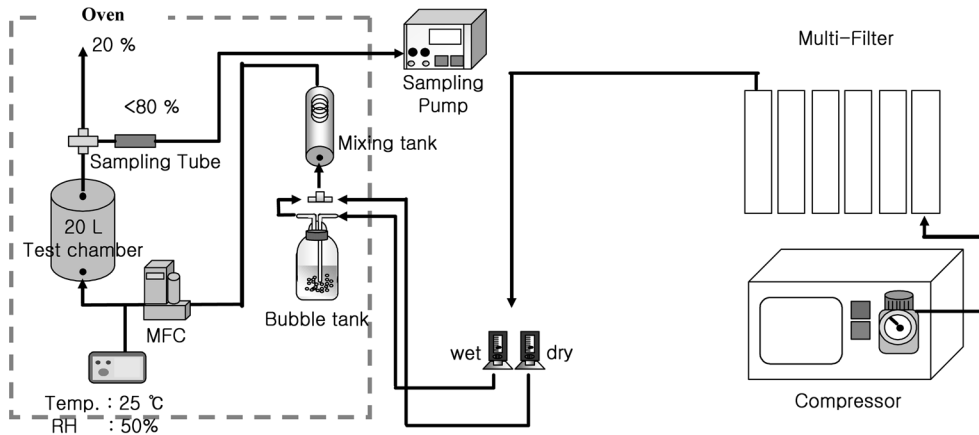


Fig. 1. Diagram of 20 L test chamber.

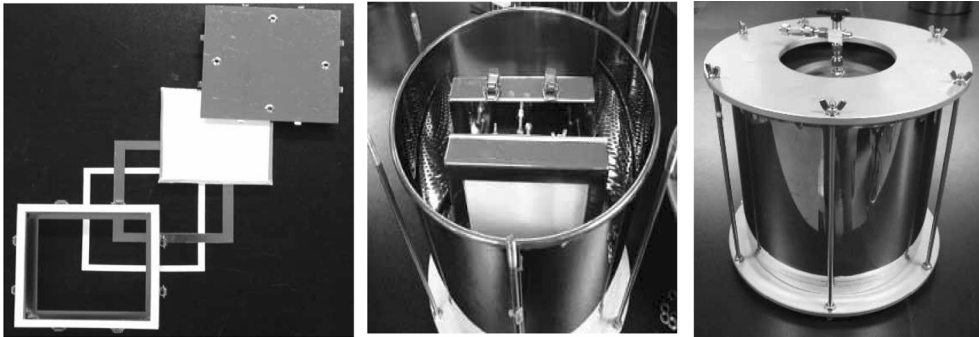


Fig. 2. 20 L test chamber.

1 L 시험챔버를 각각 사용하였다. 두 방출시험챔버의 조건은 Table 1과 같다.

2.1.1. 시험챔버 시스템

Fig. 1은 국내에서 사용되고 있는 시험챔버의 모식도이다. 공기공급장치(compressor)에서 압축된 공기는 다단계필터(multi-filter)를 통하여 정제된다. 정제된 공기의 일부는 일정한 온도(25°C)로 유지되는 향온오븐 내에 위치하는 버블탱크(bubble tank)에서 가습되어 혼합탱크(mixing tank)에서 섞이게 된다. 다음 MFC (mass flow controller)에서 일정한 유속으로 방출시험 챔버에 공급된다. MFC 통과 후 온도와 습도 측정장치를 위치시켜 실제 방출시험챔버로 공급되는 공기의 조건을 측정하게 된다.

2.1.2. 20 L 시험챔버

Fig. 2의 좌측에 있는 시편홀더에 16×16 (cm)로 절단한 시료를 알루미늄 호일에 감싸 고정한다. 시험 챔

버 내부에 노출되는 부분의 알루미늄 호일을 제거한 후 20 L 시험챔버의 중앙에 위치시킨다. 연구에 사용된 20 L 시험챔버(TOP, Korea)의 내부는 시료에서 방출되는 오염물질의 흡착을 막기 위하여 전해연마한 스테인리스강을 사용하였다. 시험챔버의 상하를 볼트로 조여 충분한 기밀성을 유지하였다.⁵

2.1.3. 1 L 시험챔버

1 L 시험챔버는 Fig. 3의 좌측 사진과 같이 시료의 표면만이 챔버 내부에 노출되며 절단면은 챔버 외부에 위치하게 되어 표면만의 오염물질 방출강도를 측정할 수 있다. 1 L 시험챔버는 표면과 내부가 모두 전해연마된 스테인리스강을 사용하였다. 방출시험챔버의 기밀성을 위하여 테플론 패킹을 위판과 몸체 사이에 넣고 상하를 알루미늄 프렌치로 고정하였다. 시험편은 장착 방향이 시험편 표면이 위로 보이게 방출챔버의 바닥에 설치하였다. 공기의 공급은 방향은 양쪽 끝에서 이루어지며 중앙에 있는 outlet으로 공기가 배

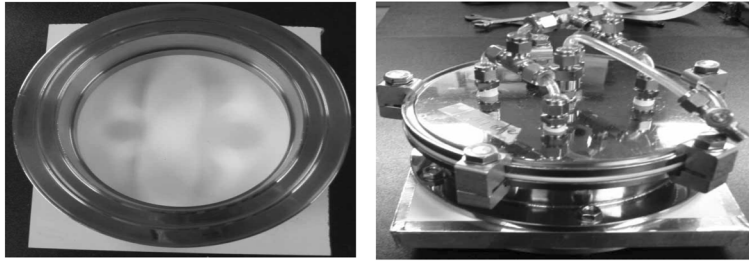


Fig. 3. 1 L test chamber

출된다. 방출챔버 내경의 지름은 15 cm로 원형으로 단면적이 0.018 m², 높이 5.6 cm로 0.98 L의 부피를 나타낸다.⁶

2.2. 판상자재

대상이 되는 시료는 표면처리를 실시하여 표면에서는 오염물질의 방출량이 낮으나 절단면에서는 오염물질의 방출량이 상대적으로 높은 시료를 대상으로 하였다. 연구는 표면을 UV코팅 처리한 장판과 가구재에 주로 사용되는 LPM 양면처리한 MDF를 대상으로 하였다.

2.3. 오염물질 채취 및 분석

2.3.1. TVOC의 채취 및 분석

건축자재에서 방출되는 TVOC의 채취에는 60/80 mesh의 Tenax-TA(Supelco, USA)를 200 mg 충전한 흡착관(Perkinelmer, USA)을 사용하였다. 흡착관의 재질은 스테인리스강이며 외경 6 mm, 내경 5 mm, 길이 90 mm 이다. Tenax-TA 흡착관은 시료채취 전 Tube cleaner (KNR, Korea)에서 300°C로 가열하며 고순도 질소를 40 mL/min 이상의 유속으로 3시간 이상 열세척을 실시하였다. 열세척이 완료된 흡착관은 TD-GC/FID로 분석하여 배경수준을 확인한 후 시료를 채취하였다. 소형챔버의 경우 채취유량은 공급유량의 80% 이하의 유량으로 채취하여 챔버 내부를 항상 대기압 상태로 유지하였다.⁷

채취한 TVOC를 정량하기 위하여 열탈착장치(Thermal Desorber) (KnR, Korea)와 저온농축장치를 GC/FID(HP5890, USA)에 장착한 시스템을 사용하였다. 흡착관을 열탈착장치(이하 TD)에 삽입한 후 운반기체(He)가 흐를 수 있도록 유로를 조정한다. 흡착관을 280°C에서 5분간 40 mL/min의 유량으로 열탈착시키면서 GC의 오븐에 silico-steel tubing에 액체질소로 농축하였다. 5분 경과 후 loop의 액체 질소를 컬럼

Table 2. Operating Conditions of TD-GC/FID

TD & cryofocusing		
TD(Purge)	280°C, (He, 40 mL/min, 10 min)	
Coolant	Liquid N ₂	
Concentration loop	Silcosteel tubing	
GC		
Gas chromatography	HP 5890 seriesII	
Column	UA-1 (30 m×0.25 mm, 1.0 μm)	
Carrier gas	He(1.5 mL/min)	
Oven programing	40°C → 15°C/min → 250°C(12 min)	
Detector		
FID	Temp.	250°C
	Gas	make up 25 mL/min
	H ₂	40 mL/min
	Air	400 mL/min

선단으로 옮겨 컬럼을 냉각시킨 후에 loop를 끊는 물로 가열한다. 5분간 컬럼에 재 농축 후 휘발성 유기화합물을 분리분석 하였다. 연구에서 사용된 column은 stainless capillary column (UA-1 30 m×0.25 mm, 1.0 μm, Frontier Lab Ltd, Japan)을 사용하였다.

정량은 분석으로 얻은 크로마토그램 상에서 n-hexane (C₆)에서 n-hexadecane (C₁₆)까지의 용리된 크로마토그램의 모든 peak에 대한 총면적을 toluene 등가로 계산하였다. 채취한 시료의 분석에 사용된 TD-GC/FID의 조건은 Table 2와 같다.

20 L 시험챔버 시편홀더의 기밀성 개선을 위하여 사용한 VOC저방출테이프에서 방출되는 오염물질을 정성하여 방출결과에서 고려하기 위하여 SPME 저온농축방법을 사용하였다. VOC저방출테이프를 2×5 (cm)로 잘라 25 mL의 바이알에 넣어 25°C 항온오븐에서 2시간 보관 후 SPME로 방출되는 물질을 흡착하였다. 분석은 GC/MS (QP2010, Shimadzu, Japan)로 실시하였으며, 분석조건은 GC/FID와 동일하다.

Table 3. Operating condition of HPLC

Pump	HPLC 425 pump(Alltech)
Column	Apollo C18, 250 mm×4.6 mm, 5 μm particles(Alltech)
Flow rate	1.0 mL/min
Elution	70:30 (ACN:Water)
Injection volume	20 μL
Detector	UV-vis detector (200, Linear)

2.3.3. Formaldehyde의 채취 및 분석

시편에서 방출되는 formaldehyde를 채취하기 위하여 350 mg의 2,4-DNPH-silica (1.0 mg 2,4-DNPH)를 충전한 2,4-DNPH cartridge (S10L, Supelco)를 사용하였다. 시료채취 방법은 TVOC와 같은 방법으로 실시하였다. 시료를 채취한 2,4-DNPH cartridge는 분석하기 바로 전에 HPLC-grade acetonitrile 5 mL로 용출하였다. 유도체 및 유도화 시약이 충분히 용매에 녹을 수 있도록 3 mL/min이하의 유속으로 용출하였다. 분석방법은 이동상의 조성을 acetonitrile과 water의 비율이 70:30의 조건으로 20분 동안 분석하는 isocratic 방법으로 분석하였다. DNPH 유도체는 자외선 영역에서 흡광성이 있으며 350~380 nm에서 최대의 감도를 가지게 된다. 이 연구에서는 360 nm의 파장에서 분석하였다. 분석조건은 Table 3과 같다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 20 L 시험챔버의 시편홀더 기밀성 확인

일정한 크기로 자른 시료를 시편홀더에 고정시키

시험챔버의 내부에 위치시키는 20 L 시험챔버와 시료의 절단면이 시험챔버의 외부에 위치하는 1 L 챔버의 TVOC와 formaldehyde 방출강도를 비교하였다.

Fig. 4는 표면을 UV 코팅한 장판을 각각 1 L, 20 L 시험챔버로 7일간 방출시험한 TVOC 크로마토그램을 나타낸 것이다. 그림 상단의 좌측이 1 L 시험챔버의 크로마토그램, 그림 하단의 우측이 20 L 시험챔버의 크로마토그램이다. 같은 시료임에도 TVOC의 방출량에서 큰 차이가 나는 것을 확인할 수 있다. 또한 1 L 시험챔버의 결과를 100배 확대한 우측 상단의 크로마토그램의 경향도 20 L의 경향과는 차이가 있었다. 그림 하단의 좌측 크로마토그램은 1 L 시험챔버에서 사용된 장판의 중앙에 8.4 mm의 구멍을 뚫어 인위적인 절단면을 적용한 후 방출시험을 실시한 결과이다. 시험결과 1 L 시험챔버에 구멍을 뚫은 시험결과가 20 L 시험챔버의 표면 방출경향과 유사함을 나타내었다. 방출강도는 1 L 시험챔버의 경우 TVOC와 formaldehyde가 각각 0.033 mg/m³h, N.D.로, 구멍을 뚫어 인위적인 절단면을 주었을 경우 1.106 mg/m³h, N.D.로 측정되었다. 20 L 시험챔버의 경우 0.100 mg/m³h, 미량 측정되었다. 결과에서 시료의 절단면이 방출시험챔버 내부에 위치하는 20 L 시험챔버의 시편함 기밀성이 충분하지 못함을 확인할 수 있다.

3.2. 시편홀더의 기밀성 개선

20 L 시험챔버 시편홀더의 기밀성을 개선하기 위하여 VOC저방출테이프(Konish, Japan)로 LPM 양면처리한 MDF의 절단면을 밀봉한 후 방출강도를 측정하는 방법과 현행의 알루미늄 호일만으로 밀봉하여 방

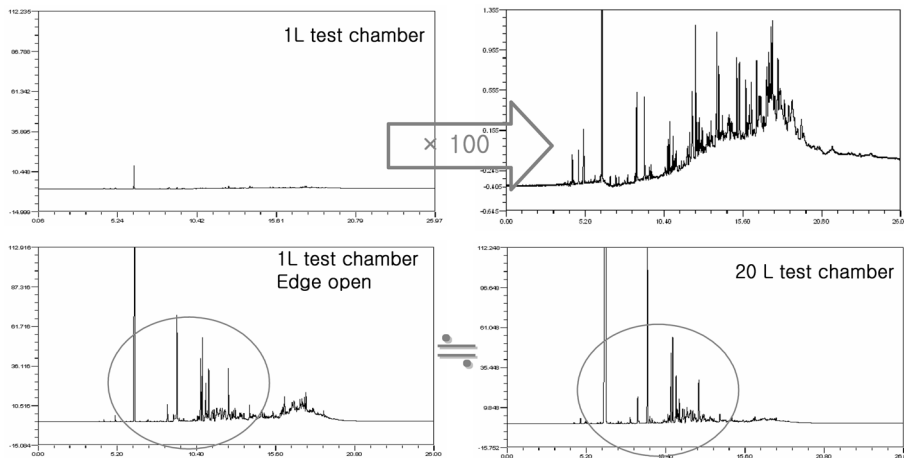


Fig. 4. Flooring TVOC chromatogram of 1 L and 20 L test chamber after 7 days.

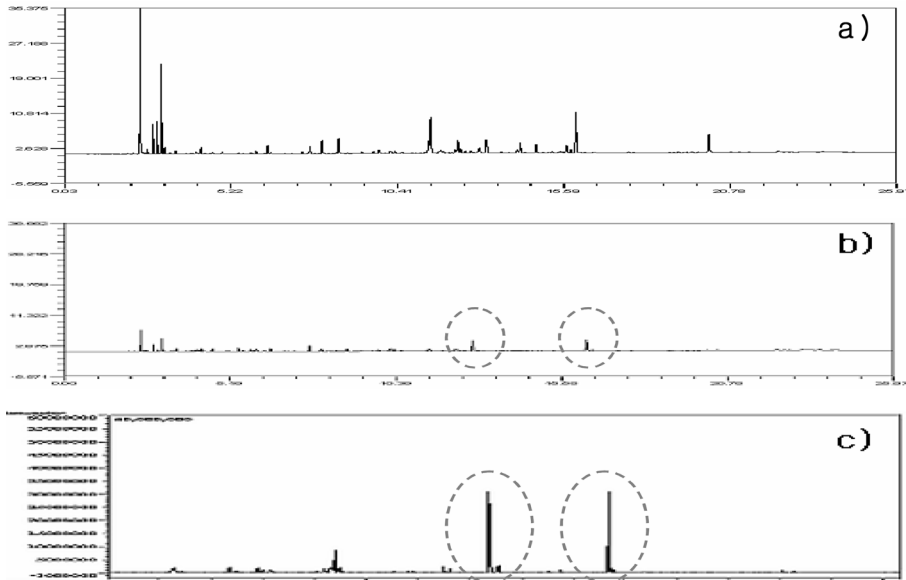


Fig. 5. LPM-MDF TVOC chromatogram after 7 days according to the difference in edge treatment.

a) The application of sealing box with the existing 20 L test chamber, b) Sealing up the sample edges with low VOC emission tape, c) VOCs emitted from low VOC emission tape.

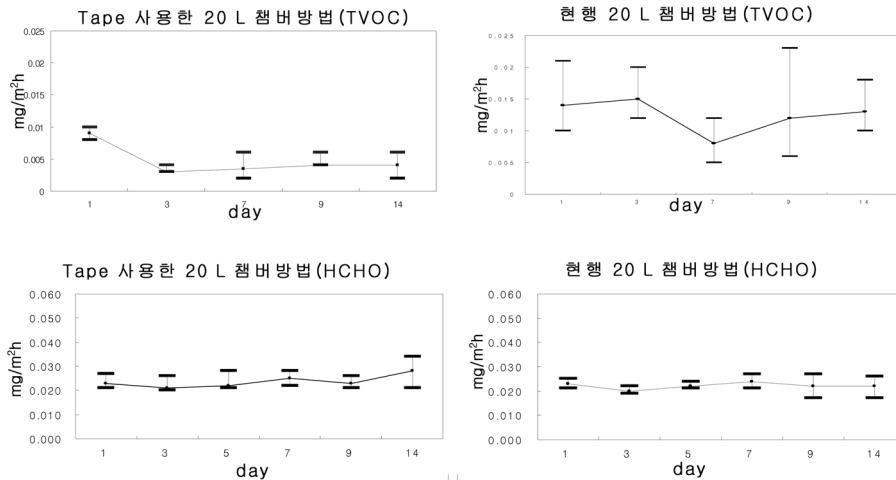


Fig. 6. TVOC and formaldehyde emission tendency according to the use of low VOC emission tape.

출강도를 측정하는 방법을 비교하였다. Fig. 5의 첫 번째 크로마토그램은 알루미늄호일만을 사용하여 시료를 밀봉한 현행의 방법으로 7일간 방출시험한 TVOC 결과이다. 시료의 절단면을 VOC저방출테이프로 밀봉한 두 번째 크로마토그래프에 비하여 매우 높은 TVOC 방출강도를 나타내는 것을 확인할 수 있다. 마지막 크로마토그램은 VOC저방출테이프로 방출되는 TVOC를 SPME 저온농축방법으로 측정된 결과

이다. 점선으로 표시한 물질은 각각 2-ethyl-1-hexanol, 2-ethylhexyl acrylate으로 테이프에서 기인되는 물질이다. 따라서 b)에서 점선으로 표시한 부분 또한 같은 물질이므로 정량 시 제외였다.

Fig. 6은 14일간 두 가지 방법으로 방출시험한 결과를 그래프로 나타낸 것이다. 현행의 시편홀더를 사용한 방출강도(SERa)와 테이프를 사용한 방출강도를 1일, 3일, 7일, 9일, 14일에 각각 측정하여 각각 측정하

여 나타내었다. TVOC의 경우 현행의 시편홀더로 시험했을 경우 동일한 시험자가 시편홀더를 조립하였음에도 시험기간 동안 0.004~0.009 mg/m²h 이상의 표준편차를 나타내 0.000~0.002 mg/m²h의 표준편차를 보인 테이프를 사용한 시험결과에 비하여 상대적으로 높은 편차를 나타냈다. 또한 국내의 제품 시험기간인 7일 경과 후 TVOC의 평균 방출강도는 현행의 방법에서 0.014 mg/m²h, 테이프 사용 시 0.004 mg/m²h로 3배 이상의 차이를 나타냈다. 반면 formaldehyde의 경우는 테이프 사용 유무에 상관없이 0.003 mg/m²h로 동일하게 측정되어 두 방법 간의 차이를 확인할 수 없었다.

TVOC와 formaldehyde의 경향이 다르게 측정된 원인은 테이프를 밀봉할 때 완전히 밀봉하지 못하여 노출된 절단면에서 기인된다. Formaldehyde는 MDF의 제조 시 사용되는 urea-formaldehyde resin에서 기인된다.⁸ Formaldehyde는 챔버의 시험조건인 25°C에서 40 mmHg로 TVOC 중에서는 비교적 높은 vapour pressure를 갖는다. 따라서 TVOC에 비하여 상대적으로 높은 증기압을 갖는 formaldehyde는 이러한 절단면을 통하여 방출되었을 것으로 판단된다. 이를 확인하기 위하여 동일한 시료를 대상으로 1회 추가시험을 실시하였다. 시험결과 테이프를 사용하여 챔버내부에 노출되는 표면을 제외한 나머지 부분을 모두 밀봉한 경우 formaldehyde의 방출강도는 0.004 mg/m²h, 현행의 방법대로 알루미늄호일만을 이용하여 경우는 0.006 mg/m²h의 방출강도를 나타내었다. 이때 사용한 시료는 6달 실험실에서 보관한 시료였다. 전체적인 방출강도는 감소하였으나, 두 방법간의 차이는 확인할 수 있었다. 같은 방법으로 비닐 처리한 HDF (high density fiberboard)를 대상으로 7일간 방출시험한 결과 테이프를 사용하여 표면을 제외한 부분을 밀봉한 경우의 formaldehyde 방출강도는 N.D.로, 현행의 방법은 0.004 mg/m²h로 측정되어 이를 확인할 수 있었다.

4. 결 론

국내와 일본에서 많이 사용되는 20 L 시험챔버의 경우 시료 표면에서 방출되는 오염물질만을 평가한다. 하지만 이것이 가능하기 위해서는 시료의 절단면의 영향을 받지 않도록 높은 시편홀더의 기밀성이 요구된다. 하지만 시험결과 같은 시험자가 시편홀더를 조립하였음에도 시편홀더의 기밀성 부족으로 시험결과

에 영향을 줄 수 있는 높은 편차를 나타내었다. 따라서 현행의 20 L 시험챔버법으로 표면과 절단면의 방출강도가 다른 판상재를 시험할 경우 표면만을 평가할 수 없으며, 의도하지 않은 절단면의 영향으로 제품의 평가에 영향을 미칠 수 있다. 이를 해결하기 위하여 VOC저방출테이프로 시료의 절단면을 밀봉한 결과 현행의 방법보다 방출강도와 편차가 적은 결과를 얻을 수 있었다. 이 연구로 향후 20 L 시험챔버를 이용하여 표면처리한 건축자재에서 방출되는 오염물질을 정확하게 평가할 수 있을 것으로 기대된다.

참고문헌

1. 환경부, “실내공간 실내공기오염 특성 및 관리방법 연구”, 2002.
2. JIS A 1901, シックハウス対策に役立つ 小形チャンバ法, 2003.
3. 최상용, 강원대학교 이화학석사학위논문, “건축자재의 휘발성유기화합물 방출시험에 이용되는 소형시험 챔버법들의 평가”, 강원대학교 이화학석사학위논문, 2006.
4. ISO 16000-6, Determination of volatile organic compounds in indoor and test chamber air by active sampling on Tenax TA sorbent, thermal desorption and gas chromatography using MS/FID, 1994.
5. ECA, Guidline for the characterization of volatile organic compounds emitted from indoor materials and products using small emission test chambers. Report No. 8, EUR 13593 EN. Luxembourg: Official Publications of the European Communities, 1991.
6. 김현진, 강원대학교 이화학석사학위논문, “건축자재의 휘발성 유기화합물과 알데하이드 방출시험을 위한 1 리터 시험챔버 개발”, 강원대학교 이화학석사학위논문, 2005.
7. ISO 16000-9, Determination of the emission of volatile organic compounds from building products and furnishing-Emission chamber method, 2006.
8. Zeli Que, Takeshi Faruno, Sadanobu katoh and Yoshihiko Nishino, *Building and Environment*, 1-8, Evaluation of three test methods in determination of formaldehyde emission from particleboard bonded with different mole ratio in the urea-formaldehyde resin, 2005.