

녹차잎분말을 이용한 마루판의 유해 TVOC 제거효과*1

강 석 구*2 · 이 화 형*2†

Scavenging Effect of Injurious VOC from Flooring using Green Tea Leaves Powder*1

Seog Goo Kang*2 · Hwa Hyung Lee*2†

요 약

본 연구는 내구성이 우수하며 포름알데히드방출이 적은 페놀수지 사용 메란티합판을 마루판용 대판으로 사용하고 북미산 벚나무 단판을 표면재료로 사용한 마루판의 제조과정에서 접착제 및 도료에 녹차잎 분말을 첨가하였을 때 마루판으로부터 방출하는 총휘발성유기화합물(TVOC)과 포름알데히드의 감소효과와 녹차잎 분말의 적정 첨가량을 구명하였다.

- 1) 녹차잎 분말의 폴리페놀화합물량은 9.85%였다.
- 2) 녹차잎 분말은 FT-IR 결과 벤즈알데히드와 에틸헥사알콜과 반응하여 화학결합을 하는 것으로 나타났다.
- 3) 페놀수지메란티대판에 벚나무단판오버레이 마루판 제조를 위한 접착제와 UV도료에 전건중량기준으로 2.5%의 녹차잎 분말을 각각 첨가하는 것이 총휘발성유기화합물과 포름알데히드의 방산제거 효과가 매우 적절한 것으로 나타났다.
- 4) 20L 소형챔버법에 의한 녹차잎 분말 2.5%를 접착제와 도료에 각각 첨가한 온돌용 마루판의 7일째 TVOC는 0.089 mg/m²hr이고 포름알데히드는 0.001 mg/m²hr를 나타내 최우수등급으로 나타났다.

ABSTRACT

This research was carried out to use green tea leaves powder for scavenging effects of volatile organic compounds on the UV varnishes and adhesives of fancy cherry veneer overlaid on the PF resin bonded Meranti plywood. The results are as follows:

* 1 접수 2008년 1월 22일, 채택 2008년 8월 20일

* 2 충남대학교 임산공학과, Department of Forest Products, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

† 주저자(corresponding author) : 이화형(e-mail: hhlee@cnu.ac.kr)

- 1) Green tea leaves contained 9.85% of polyphenol compounds.
- 2) FT-IR results showed green tea leaves had effects to react with benzaldehyde and ethyl hexyl alcohol to form a chemical bond.
- 3) 25% of green tea leaves powder content was proper for scavenging effect on the UV varnishes and adhesives of fancy veneer overlaid on the PF resin bonded plywood
- 4) 20 liters small chamber test indicated excellent emission speed results such as 0.089 mg/m²hr of TVOC and 0.001 mg/m²hr of HCHO (on 7th day), as compared with standard (less than 0.1 mg/m²hr of TVOC and 0.015 mg/m²hr of HCHO emission are the excellent grade).

Keywords: Green tea leaves powder, scavenging effect, total volatile organic compounds (TVOC), formaldehyde (HCHO), small chamber test, FT-IR, GC-MS

1. 서 론

현대 도시인은 하루 24시간 중 80% 이상을 실내에서 생활하고 있다. 따라서 건물 외부의 공기질도 중요하지만 실내공기 오염의 영향을 더 많이 받고 있기 때문에 실내공기질이 더 중요하다고 볼 수 있다. 더군다나 최근의 연구결과에 의하면 일부 항목의 경우 실내가 실외보다 오염이 훨씬 더 심각한 것으로 나타났다. 실내공기 오염 원인은 크게 두 가지로 나눌 수 있다. 하나는 건물 주변의 대기오염에 의한 영향으로 외부오염공기가 건물기초나 벽면틈새를 통하여 실내로 유입되거나 환기를 통하여 유입되는 방법이다. 또 하나는 실내에서 발생하는 오염물질로서 건축자재나 가구 및 생활용품에서 발생하는 휘발성유기화합물(Volatile organic compounds: VOCs)와 포름알데히드(Formaldehyde: HCHO) 등 실내에서 발생하는 대기오염원들이 실내에 축적되는 경우와 담배연기에 의한 오염, 실내의 활동에 의해 발생하는 분진과 연소기구나 조리기구, 난방장치 등에서 발생하는 연소가스나 수증기 등의 인간활동에 의하여 오염되는 경우로 볼 수 있다. 특히 휘발성유기화합물과 포름알데히드는 실내 공기질환경에서 유해한 물질로 각 나라에서 사용량을 규제하고 있으며 우리나라에서도 2004년 5월 30일부터 「다중이용시설 등의 실내공기질관리법」이 개정, 시행됨에 따라, 공기오염물질을 다량방출하는 건축자재의 실내사용을 제한하고 있다. 휘발성유기화합물은 증기압이 높아 대기중으로

쉽게 증발되고, 물질에 따라 인체에 발암성을 보이고 있으며, 건축자재에서 발생된 포름알데히드는 건축자재의 수명, 실내온도 및 습도 그리고 환기율에 따라 그 방출량이 영향을 받으며, 일반적으로 4.4년 정도 배출하는 것으로 알려져 있다(이, 2006). 이러한 포름알데히드는 암을 유발하는 발암성(비암)물질로서 알려져 있고 흡입에 의한 독성이 가장 강하다. 단기간 노출 시 눈, 코, 목 등에 자극 증세를 보이고 장시간 노출 시 구토, 설사, 기침, 어지러움, 정서적 불안감, 기억력 상실, 정신집중 곤란 등을 야기한다.

지금까지 녹차를 이용한 VOC제거에 관련한 논문은 없었으며 단지 포름알데히드의 제거에 관련하여 Takagaki (2000) 등은 30% 카테킨 함유한 녹차잎 추출액으로 포름알데히드를 제거할 수 있다는 보고를 하였고 그 원인이 카테킨으로 보고 포름알데히드와의 반응 메커니즘을 보고 하였다. 사실은 오래 전부터 녹차를 우려 낸 후 녹차찌꺼기를 냉장고에 넣어 두거나 요리 및 기타용도로 탈취제로서 사용하고 있었는데 기업적인 응용이 뒤떨어졌다고도 볼 수 있다. 따라서 본 연구는 포름알데히드뿐만 아니라 VOC에 관련하여 추출액이 아니라 녹차 잎 분말을 이용하여 먼저 목질마루판에 적용하여 그 효과를 검토하고 추후 그 원인이 되는 카테킨의 VOC와의 반응 메커니즘을 연구하여 보고하고자 한다. 일반적으로 실내에 사용되는 마루판이나 가구, 벽재로부터 발산되는 휘발성유기화합물이나 포름알데히드를 규격이하로 낮추어 친환경재료로서 인체친화적 재료

로 제조하기 위하여서는 첫째로 접착제나 도료를 친환경재료로 먼저 사용하여야 하고 둘째로 이로부터 적은 양으로라도 발산되는 TVOC나 포름알데히드를 잡아주는 스카벤저를 사용하여 인체에 무해한 최고의 인체친화적 재료를 제조하여야 한다.

본 연구는 내구성이 좋고 포름알데히드 방산이 적은 페놀수지합판을 대판으로 사용하여 북미산 벗나무단판(Cherry Veneer)으로 만든 마루판에서 접착제와 도료에 각각 녹차잎 분말을 첨가하여 제조할 때 총휘발성유기화합물과 포름알데히드가 얼마나 감소하는지 또한 적정 첨가량은 어떠한지를 구명하고자 실시하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 공시재료

2.1.1. 녹차잎가루

국내 유명 B회사가 생산한 녹차(*Camellia sinensis*)잎을 100메쉬로 갈아 사용하였다.

2.1.2. 합판 및 단판

현재 국내 L회사에서 마루판 대판으로 사용하는 인도네시아산 페놀수지로 접착한 메란티(Meranti) 5매 합판으로 두께 7.0 mm를 사용하였다. 단판은 미국산 활엽수로 두께 0.5 mm의 미국 벗나무(*Cherry: Prunus serotina*, 비중 0.53)를 화장단판으로 사용하였다.

2.1.3. 접착제

대판에 화장단판을 접착하는 접착제는 현재 L사에서 사용하는 에틸렌초산비닐수지(Ethylene vinyl acetate emulsion: EVA: 고형분 52%, pH 5~6)와 멜라민수지(Melamine Formaldehyde resin: MF, 고형분 55%, pH 8~9)를 8:2로 혼합하여 사용하였으며 도포량은 120 g/m² 였다.

2.1.4. 도료

UV도장공정은 소지조정과정(2 Head sander를 이용한 Sanding, #180, #240)을 거친 후, 하도, 중도, 상도 도장공정을 거쳤다. UV코팅도료로서 1회의 하도와 2회의 상도라인공정을 거치는데 무용제 타입 우레탄 아크릴레이트계 UV도료를 사용하였고, 중도라인공정은 4회 공정으로서 무용제 타입 에폭시 아크릴레이트계 UV도료를 적용하여 도장하였다. 녹차잎 분말 투입은 하도공정에서 처리하였다.

2.2. 마루판제조 공정

경기도 평택에 있는 K회사의 라인에 직접 적용하여 접착제혼합탱크에 녹차잎 분말을 접착제량의 2.5%와 5%를 첨가한 후 두께 7 mm의 5 Ply 페놀합판을 대판에 자동도포하고 0.5 mm 두께의 벗나무단판을 오버레이하여 열압 공정을 거쳤다.

이때 열압공정은 프레스 시간은 40초, 단위압력 10 kgf/cm², 온도 120°C의 조건에서 실시하였다. 제조된 화장대판은 소지조정과정(2 Head sander를 이용한 Sanding, #180, #240)을 거친 후, 1회의 하도공정과 4회의 중도 및 2회의 상도도장 공정을 거친다. 이때, 무용제 하도 UV 도료(Urethane acrylate : 고형분 100%)에 녹차잎 분말을 전건증량기준으로 2.5%와 5% 첨가하여 도장한 후 일반 마루제조공정과 동일하게 중도 4회, 상도 2회 도장을 실시하였다.

2.3. 기기분석 및 측정

2.3.1. TVOC 및 포름알데히드 측정

TVOC 측정을 위하여 '환경부 공정시험법(2004. 4.)'에 의하여 20L 소형챔버법을 사용하여 측정하였으며 포름알데히드 측정은 데시케이터법과 20L 소형챔버법을 아울러 사용하였다.

2.3.2. Gastec 및 Flec 시험

휘발성유기화합물과 녹차잎과의 반응을 분석하기



Fig. 1. Apparatus of Flec test.

위하여 Gastec (ISO 9001, Japan JIS K0804 1985) 및 간이 Flec 시험을 병용하여 실시하였다.

2.3.2.1. Gastec 시험

녹차잎 분말과 휘발성유기화합물이 흡착반응을 알아보기 위하여 1.000 cc 유리병에 일정농도(벤즈알데히드:9 ppm, 톨루엔:35 ppm)가 되도록 조정하여 대조구로 사용하고 녹차잎 분말(#100, 0.36 g)과 반응하도록 대조구와 처리구 공히 120°C에서 2분간 가열한 후 시간 경과에 따른 벤즈알데히드와 톨루엔의 잔존량을 측정하였다. 또한 녹차잎 분말에 의한 이 흡착이 과연 물리적 흡착인지 화학적 흡착인지를 알아보기 위하여 흡착된 녹차잎 분말을 다시 유리병 내에 넣고 80°C로 가열하여 시간의 경과에 따라 벤즈알데히드와 톨루엔이 얼마나 다시 배출되는지를 검토하였다.

2.3.2.2. Flec 시험

반응으로 인해 변화된 기체의 성분분석을 위해 Fig. 1과 같이 공기유량기와 적산유량펌프를 부착한 FLEC (온도 23°C, 습도 60%, 챔버용적 0.000035 m³, 환기량 100 ml/min, 시험편 사이즈 0.0177 m², 환기회수 171.4 회/시간의 조건)으로 샘플링한 시편을 GC-MS와 HPLC 분석을 이용하여 TVOC를 측정하는 방법을 통해 시편 간의 상대비교 실험을 하였다.

2.3.3. GC-MS 및 FT-IR 분석

녹차잎 성분과 휘발성유기화합물과의 반응성을 알아보기 위하여 FT-IR기(Bruker, EQUINOX 55)와 GC-MS 분석기(Perkinamer Co.)를 사용하였다. 녹차잎을 첨가한 마루판으로부터 방출된 TVOC를 GC-MS에 의해 분석하고, 녹차잎분말과 2-에틸헥실알콜, 벤즈알데히드, 톨루엔과의 반응을 FT-IR로 분석하였다.

2.3.4. 화학분석

녹차 잎의 화학 성분은 함수율, 회분, 총질소함량, 폴리페놀함량, 조단백질, 클로로필 함량을 분석하였다.

2.3.5 마루판의 기타 성질

마루판의 밀도, 함수율, 휨강도, 표면마모시험, 표면오염도, 변색도, 치수안정성, 내수표면박리시험(4시간 boiling 후 20시간 건조 후 표면 박리율 측정) 등을 KS F 3111의 시험방법에 따라 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 녹차 잎의 화학 성분

녹차 잎에서 차의 품질과 맛에 관계가 깊은 것은 카페인·폴리페놀·아미노산·정유 등이다. 일반적으로 차의 품종, 찻잎 따는 시기, 재배법에 따라 다르며 녹차의 운기에 중요한 것은 엽록소이다. Takagaki (2000) 등은 30% 카테킨 함유한 녹차잎 추출액으로 포름알데히드를 제거할 수 있다는 보고를 하였고 그 원인이 카테킨으로 보고 포름알데히드와의 반응메카니즘을 보고 하였다. 역시 마찬가지로 녹차를 다려 낸 후 녹차찌꺼기를 냉장고에 넣어 둘 때 탈취제로서 작동하는 성분으로서 중요한 것은 폴리페놀 함량으로 생각된다. 폴리페놀 함량은 일반적으로 10~12%인데 본 연구에 사용한 녹차잎 분말은 Table 1처럼 9.84%로 다소 낮았다.

Table 1. Chemical composition of green tea leaves

MC	Ash	T-N	Poly-Phenol	Crude-Protein	Chlorophyll		
					a	b	sum
(%)							
2	6.81 ± 0.03	276 ± 0.22	9.84 ± 0.01	17.23 ± 1.34	1567 ± 57	775 ± 40	2342 ± 83

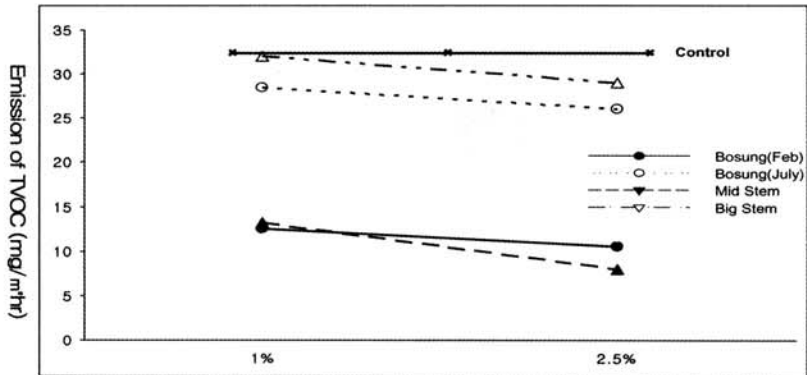


Fig. 2. Emission of total volatile organic compounds along with the addition of green tea leaves powder into adhesive.

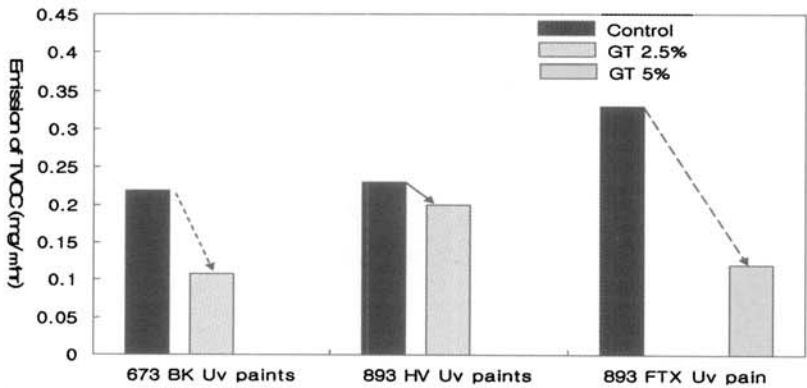


Fig. 3. Emission rate of total volatile organic compounds along with the addition of green tea leaves powder into UV coating.

3.2. TVOC 측정

3.2.1. FLEC 시험

1차 예비로 행한 오버레이용 접착제에 대한 TVOC

에 대한 Flec 시험결과 국내 T사의 EVA수지자체는 0.30 mg/(m² · hr)이고 2.5% 녹차잎 첨가한 결과 0.12 mg/(m² · hr)였으며 외국 R회사의 폴리초산비닐수지 (PVAc) 자체는 0.29 mg/(m² · hr)이고 2.5% 첨가시

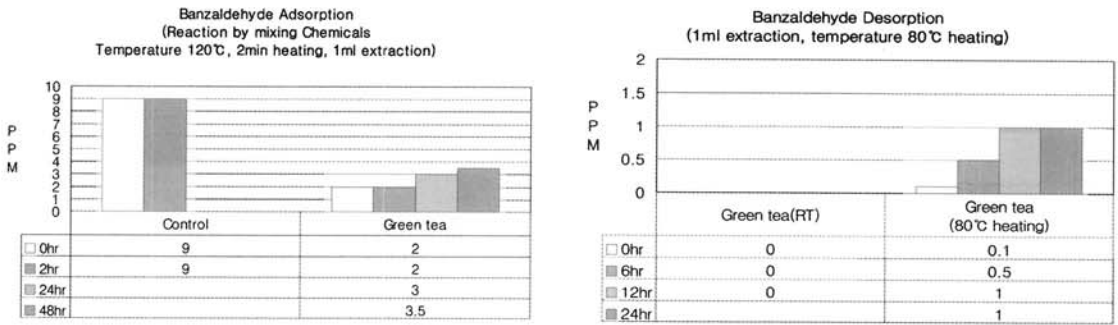


Fig. 4. Benzaldehyde-adsorption and -desorption of green tea leaves powder by Gastec test.

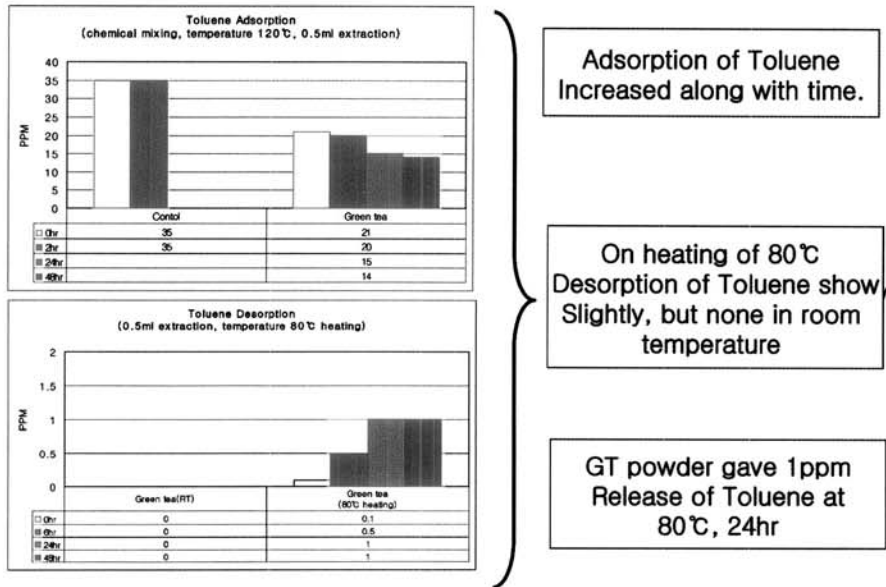


Fig. 5. Toluene-adsorption and -desorption of green tea leaves powder by Gastec test.

0.14 mg/(m² · hr)이었으며 국내 O회사의 PVAc는 0.95 mg/(m² · hr), 2.5% 녹차잎 분말 첨가시 0.68 mg/(m² · hr)이었다. 따라서 생산회사에 따라 TVOC 함량이 틀리게 나타났으며 1차 Flec 예비시험결과 화개차(17.639 mg/(m² · hr))와 보성차(17.222 mg/(m² · hr))의 차이는 거의 없었다. Figs. 2와 3에서 처럼 녹차잎 첨가는 2.5%에서 5%까지 채취시기에 따라 다르나 2.5% 이상에서 효과가 좋게 나타났다.

3.2.2. Gastec 시험

Gastec 시험 결과, 유리병 내에서의 벤즈알데히드 잔존량은 Fig. 4와 같고 톨루엔 잔존량은 Fig. 5와 같다. 벤즈알데히드는 시간의 경과함에 따라 48시간에 9 ppm으로부터 3.5 ppm이 되었고 톨루엔은 35 ppm에서 14 ppm이 되었다. 따라서 그 차이에 해당하는 량이 녹차잎 분말에 흡착되었는데 이 흡착이 과연 물리적 흡착인지 화학적 흡착인지를 알아보기 위하여 흡착된 녹차잎 분말을 다시 유리병 내에 넣고

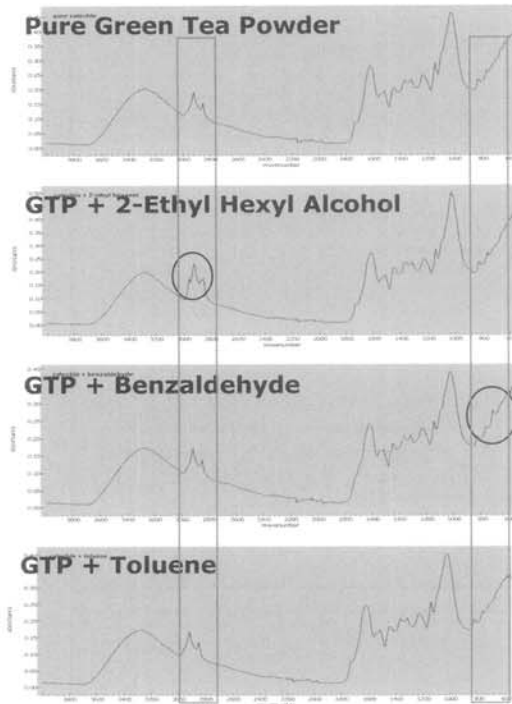


Fig. 6. FT-IR result between green tea powder and VOC materials.

80°C로 계속 가열하여 시간의 경과에 따라 벤즈알데히드와 톨루엔이 얼마나 다시 배출되는지를 검토한 결과가 Figs. 4와 5에 나타나 있다. 24시간 계속하여도 1 ppm 이상은 나오지 않으므로 실제로 벤즈알데히드는 5.5 ppm 정도가 톨루엔은 20 ppm 정도가 화학적으로 흡착이 된 것으로 간주할 수 있었다.

3.2.3. FT-IR 시험과 GC-MS 시험결과

녹차잎분말과 2-에틸헥실알콜, 벤즈알데히드, 톨루엔을 반응시킨 FT-IR 결과 그래프는 Fig. 6와 같이 피크에 변화가 왔으며 화학결합을 하고 있는 것으로 나타났다. 따라서 Fig. 4, Fig. 5와 Fig. 6의 이러한 결과들이 TVOC를 감소시키는 작용을 나타내고 있는 것으로 생각된다. 20L 소형챔버법(환경부 공정시험법(2004. 4.)에 의한 녹차잎 분말 2.5%를 접착제와 도료에 각각 첨가한 온돌용 마루판의

TVOC와 포름알데히드의 결과는 Fig. 7과 같이 대조구의 많은 부분의 휘발성유기화합물이 흔적만 남아 있는 모습을 GC-MS의 결과가 보여 주고 있다. 즉 좌측의 컨트롤에서 TVOC에 해당하는 부분 중 가장 많은 성분을 차지하고 있는 네 성분 중에서 Ethylacetate (EA) (retention time: 6.816)는 검출강도(abundance)가 4,000,000에서 180,000으로, Methylmetaacrylate (Mme) (retention time: 10.746)는 2,900,000에서 50,000으로 Toluene (retention time: 13.5)은 2,950,000에서 200,000으로, Ethylene (retention time: 19.139)은 4,000,000에서 100,000으로 크게 감소되고 있음을 보여주고 있다.

3.2.4. 소형챔버시험

20L 소형챔버법(환경부 공정시험법(2004. 4.)에 의한 녹차잎 분말 2.5%를 접착제와 도료에 각각 첨가한 온돌용 마루판의 TVOC와 포름알데히드의 결과는 Fig. 8과 같다. 좌측에 보이는 TVOC 그래프는 7일째에 이미 0.089 mg/m²hr로서 0.1 mg/m²hr 이하로 최우수등급에 해당되며 7일째 이후로 15일까지 완만하게 계속 감소하고 있음을 보이고 있다. 포름알데히드의 결과는 Fig. 8의 우측에 보는 바와 같이 7일째 0.001 mg/m²hr을 나타내 최우수등급인 0.015 mg/m²hr 미만을 나타내고 있으며 15일까지 계속 감소하고 있음을 나타내고 있다. 따라서 녹차잎분말을 첨가한 온돌마루는 대조구인 온돌마루판보다 훨씬 낮은 수치를 나타내고 있으며 기존의 최우수등급에 맞추어 제조된 대조구보다 매우 우수한 환경친화적이고 인체친화적 제품임을 나타내었다.

3.2.5. 데시케이터방법에 의한 포름알데히드측정

데시케이터에 의한 포름알데히드측정 결과는 Table 2와 같이 대조구가 0.112 mg/l 2.5% 녹차잎 분말 첨가가 0.058 mg/l로서 KS 환판 규격F1인 포름알데히드 방산량 0.5 mg/l(KS F 3101)보다 훨씬 미만으로서 아주 우수하였다. 당연히 무늬목 치장합판 플로어링보드(KS F 3111)의 온돌용 5 mg/l 규격을 만족시키고도 남았다.

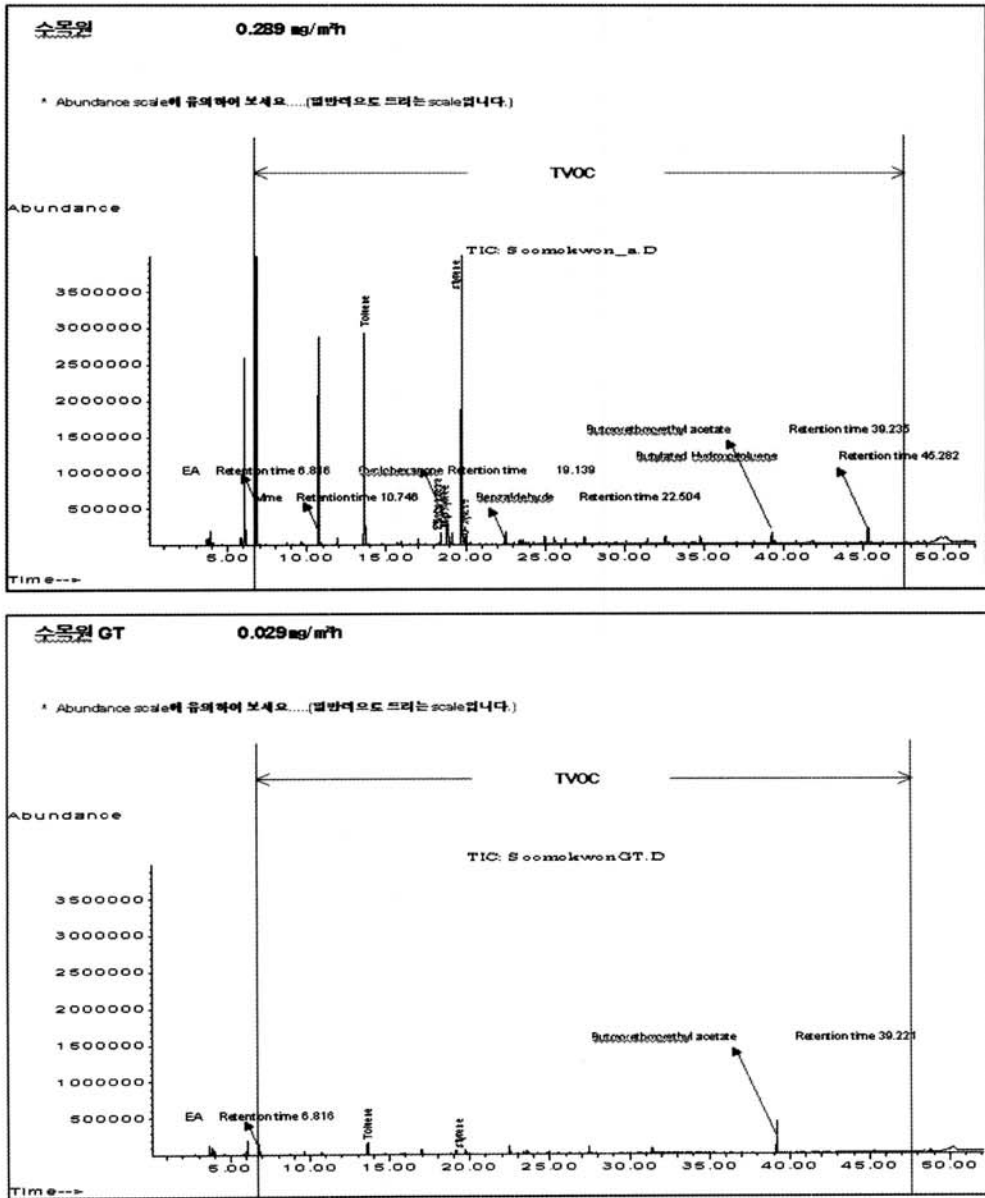
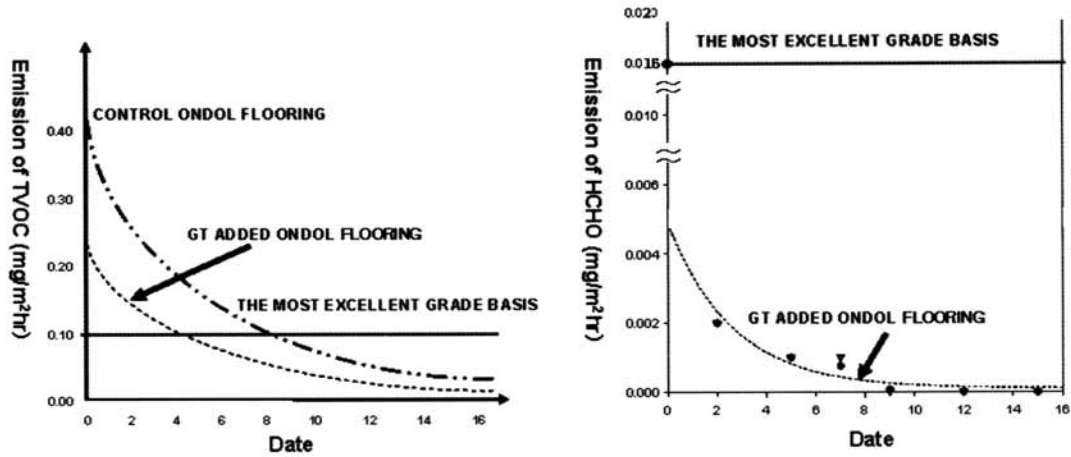


Fig. 7. Total volatile organic compounds results of green tea leaves powder added Ondol flooring by GC-MS.

3.3. 마루판의 기타 성질

기타 참고 사항으로 마루판의 비중, 함수율, 휨강

도, 표면마모시험, 표면오염도와 변색도, 치수안정과 내수표면박리시험 결과만을 Table 2에 밝혔다. 기존의 동일한 공정라인 상에서 제조한 대조구 마루



- ❖TVOC : On the 7th days small chamber test indicated excellent emission speed results, **0.089mg/m²hr** which is the most excellent grade.
- ❖HCHO :On the 7th days small chamber test indicated excellent emission speed results, **0.001mg/m²hr** which is the most excellent grade.

Fig. 8. Total volatile organic compounds and formaldehyde results of green tea leaves powder added Ondol flooring by Small Chamber Test.

Table 2. Green tea powder added ondol flooring

Properties	Floor control	GTP added Floor	Remark
Density	0.64 ± 0.01	0.65 ± 0.01	
MC	10.74 ± 0.52	9.83 ± 0.66	
Adhesion shear strength (boil test)	20.8 ± 9.2 (62%)	21.42 ± 4.6 (62%)	Over 7.5 kg/cm²
Surface abrasion test (Oak, 500cycle rotation)	0.63~0.79	0.71~0.72	
Surface Scratch (N) anticontamination	5 (mid coating 2 times) good	4.5 (mic coating 1 times) good	
Discoloration in soaking	good (same result)	good (same result)	
curling	meet the standard	meet the standard	
Dimension stability boiling	meet the standard No delamination	meet the standard No delamination	
HCHO emission (Dessicator method, mg/ℓ)	0.112	0.058	Below 0.5
HCHO emission (small chamber test, mg/m²hr)	On 7 th day, 0.005	On 7 th day, 0.001	Below 0.015
TVOC (small chamber test, mg/m²hr)	On 7 th day, 0.130	On 7 th day, 0.089	Below 0.1 MEG

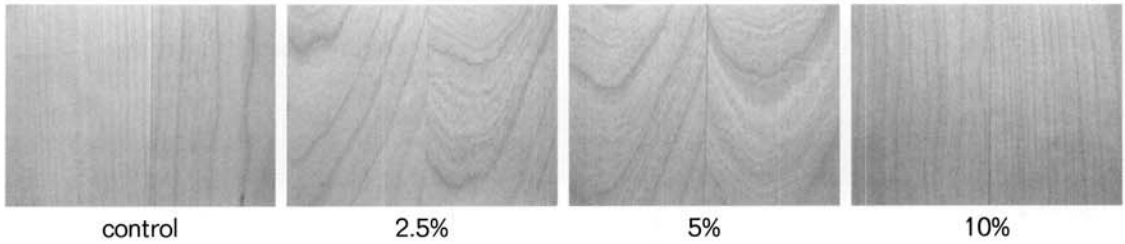


Fig. 9. Surface color of UV coating added with green tea powder.

판과 2.5% 녹차잎 첨가마루판과의 차이는 Table 2와 같이 작업성과 외관의 색상의 차이가 전혀 없었다. Fig. 9에서 보는바와 같이 외관상의 색상의 차이는 녹차잎 첨가 5%까지는 구별하기 어렵고 10% 처리 UV는 확실한 색상의 변화가 있었다.

4. 결 론

따라서 본 연구는 내구성이 좋고 포름알데히드 방산이 적은 페놀수지메란티합판을 대판으로 사용하여 벗어나무늬목 fancy 단판으로 만든 마루판에서 접착제와 도료에 녹차잎 분말을 각각 2.5% 첨가하여 제조할 때 기존의 라인상에서 작업성과 외관의 색상의 차이없이 총휘발성유기화합물과 유리포름알데히드를 크게 감소시킬 수 있었다.

20L 소형챔버법에 의한 온돌용 마루판의 TVOC는 0.089 mg/m³hr, 포름알데히드는 0.001 mg/m³hr으

로 나타나 Control에 비해 훨씬 더 낮았다. 녹차잎분말의 폴리페놀화합물량은 9.85%였으며 녹차잎분말은 FT-IR 결과 벤즈알데히드와 에틸헥사알콜과 반응하여 화학결합을 하는 것으로 나타났다.

참 고 문 헌

1. Lee, H. H, S. S Jang, and S. J Lee. 2006. Eco Wood Environmental Science, NURI Ecocity, Kwan seong Pub, p. 358.
2. Takagaki, A., K. Fukai, F. Nanjo, Y. Hara, M. Watanabe, and S. Sakuragawa. 2000. Application of green tea catechins as a formaldehyde scavenger. Mokuza Gakkaishi 46(3): 231~237.
3. Takagaki, A., K. Fukai, Fu. Nanjo, and Y. Hara. 2000. Reactivity of green tea catechins with formaldehyde. J. Wood Sci. 46(4): 334~338 (notes).