

건축재료 연소생성물에 포함된 입자상 물질의 위험성에 관한 연구

김남균 · 조남욱* · 이동호**†

인천대학교 대학원, *한국건설기술연구원, **인천대학교 소방방재연구센터

A Study on the Risk of Particulate Materials Included in the Combustion Products of Building Materials

Nam-Kyun Kim · Nam-Wook Cho* · Dong-Ho Rie**†

Graduate School, Incheon National University

*Korea Institute of Construction Technology

**Fire Disaster Prevention Research Center, Incheon National University

(Received November 25, 2015; Revised December 14, 2015; Accepted December 14, 2015)

요 약

본 연구에서는 입자상 물질의 유해성을 포함하는 연소생성물 독성평가 기법의 개발을 위한 선행 연구로써, 입자상 물질의 위험성을 확인하기 위한 실험을 수행하였다. 실험은 동일 시료의 가스유해성 시험을 통하여 교반상자와 피검상자 사이 Membrane 필터 설치 유무에 따른 평균행동정지시간의 변화를 분석함으로써, 연소생성물 중 입자상 물질을 필터링하여 노출시킨 경우와 입자상 물질을 포함한 연소생성물을 노출시킨 경우의 시험 결과를 비교 분석하였다. 시험결과 필터 장착 시 실험용 쥐의 평균행동 정지시간이 목재 시료의 경우 최대 264% 증가하였으며, 우레탄 시료의 경우 최대 179% 증가함을 확인하였다. 이를 통해 입자상 물질의 유해성 및 이에 대한 정량적 독성평가의 필요성을 확인하였다.

ABSTRACT

In this study, the experiment to confirm the risks of particulate material was carried out as a precedent study for developing the toxicity evaluation method of combustion products including the toxicity of particulate material. In the experiment, the test result of filtering and exposing particulate material among combustion products and that of exposing combustion products including particulate material were compared and analyzed by analyzing changes in average movement stop time according to the installation of Membrane filter between the stirring box and test box through the gas toxicity test of the same specimen to filter particulate material among combustion products. As the test result, in case of installing a filter, the average movement stop time of an experimental rat increased by up to 264% in case of lumber specimen and up to 179% in case of urethane specimen. Through such result, the necessity of identifying the toxicity of particulate material and carrying out quantitative toxicity test for particulate material was confirmed.

Keywords : Particulate materials, Combustion gas, Gas toxicity, Building materials

1. 서 론

건축물 화재 시 대피자의 안전을 확보하기 위하여 각종 화재시험으로 건축자재의 난연 성능을 평가하게 된다. 한국의 건축법과 코드는 건축물의 용도 및 규모에 따라 마감재료의 난연 성능을 정하고 있으며, 한국은 연소생성물의 독성을 평가하기 위해 KS F 2271에 따른 가스유해성 시험을 실시하고 있다. KS F 2271에 따른 가스유해성 시험은 시료를 로 내에서 점화시켜 발생한 연소생성물의 독성을 평가하는 기법으로, 총 15분의 노출 실험 중 실험용 쥐

의 평균행동정지시간이 9분 이하로 측정된 경우 부적합으로 판정한다⁽¹⁾. 가스유해성 시험기법은 가스상 물질과 입자상 물질의 혼합 상태인 연소생성물을 실험용 쥐에 직접 노출시킴으로써 연소생성물이 생체에 미치는 영향을 측정할 수 있다. 화재 시 발생하는 연소생성물은 유독 화학종과 낮은 산소농도, 입자상 물질 등에 의한 위험 등이 혼합되어 있으며, 주된 위험요인은 연소 물질에 따라 다르다. 그러나 현재의 가스유해성 시험 기법은 복합적으로 발생하는 연소생성물을 단일 시험기법으로 평가함으로써 유독 화학종에 의한 중독, 산소 농도 저하에 의한 질식, 입자상

†Corresponding Author, E-Mail: riedh@inu.ac.kr
TEL: +82-32-835-8293, FAX: +82-32-835-4749

ISSN: 1738-7167
DOI: http://dx.doi.org/10.7731/KIFSE.2016.30.1.043

물질의 영향 등 주요 무력화 유발 요인을 식별할 수 없다. 또한 현재의 Fractional Effective Dose (FED) 산정식은 가스상 물질만을 다루고 있어 입자상 물질의 유해성은 배제되어 있다. 따라서 입자상 물질의 유해성을 포함하는 연소생성물 독성평가 기법의 개발이 요구되는 실정이다.

선행연구에서는 재료의 연소 시 발생하는 연소가스를 정량적 수치값으로 나타내기 위해 가스검지관⁽²⁻⁴⁾과 적외선분광분석(FT-IR)⁽⁵⁻⁷⁾을 이용한 가스분석이 수행되었다. 또한 FT-IR을 통한 연소가스 분석을 통해 동물시험을 배제한 연소가스유해성의 정량적 평가기법을 제시한 바 있다^(8,9). 하지만 상기 선행연구는 연소 생성물 중 가스상 물질의 독성만을 대상으로 하였다.

본 연구는 입자상 물질의 유해성을 포함하는 연소생성물 독성평가 기법 개발의 기초연구로, 입자상 물질이 쥐의 평균행동정지시간에 미치는 영향을 확인함으로써 연소생성물 중 입자상 물질의 유해성을 실험적으로 규명하였다.

2. 실험 방법

2.1 가스유해성 시험

건축법 제43조, 동 시행령 제61조 및 ‘건축물의 피난·방화 등의 기준에 관한 규칙’ 제24조에서 건축물의 내부 마감 재료에 대한 용도 및 규모별 적용 대상을 정의하고 있다. 이러한 분류기준에 따라 내부 마감 재료는 불연, 준

불연 및 난연 재료로 성능이 확보된 제품을 시공하도록 규정하고 있다. 또한 난연 성능 평가방법은 ‘건축물의 피난·방화등 기준에 관한 규칙’ 제5조 내지 7조 규정에 따라 제정된 ‘건축물 마감 재료의 난연 성능기준’(국토해양부 고시 제 2011-39호)에서 정하고 있으며⁽¹⁰⁾, 국제규격으로서 채택된 콘 칼로리미터방법(KS F ISO 5660-1)과 불연시험방법(KS F ISO 1182) 및 가스유해성 시험방법(KS F 2271)을 채택하여 그 성능기준을 Table 1과 같이 정하고 있다⁽¹⁾.

연소 독성을 평가하기 위한 가스유해성 시험은 불연재료, 준불연재료 및 난연재료의 모든 등급시험에 필수 시험으로 적용되고 있다. KS F 2271에 따른 가스유해성 시험은 2회 반복 시험으로 정하고 있으며, 시험편은 크기가 가로, 세로 각각 220 mm이고, 시험체의 전면에서 후면으로 관통하는 지름 25 mm의 구멍을 3개 뚫은 것으로 한다. 시험체의 가열은 부열원으로 3분간 가열한 후, 다시 주열원으로 3분간 가열하여야 한다. 공기는 가열 중에 한하여 공급하며, 그 공급량은 가열로의 1차 공급 장치에 의해 3 L/min, 2차 공급 장치에 의해 25.0 L/min로 하여야 한다. 피검상자의 배출장치에 의한 기체 배출은 가열 중에 한하여 실시되며, 그 배출량은 10 L/min로 한다. 배기가스의 온도 측정은 규정하는 열전대 및 온도계를 이용한다. 가열 시험을 시작할 때 피검상자 내의 온도는 30 °C로 하고, 시험용 쥐(실험용 쥐의 계열: DD계 또는 ICR계, 암컷 5주령, 18~

Table 1. Performance Criteria of Each Class

| Level | Standard | Performance Standard |
|-------------------------------|---|--|
| Noncombustible Materials | KS F ISO 1182 (Combustible Test Method of Architectural Materials) | <ul style="list-style-type: none"> Maximum temperature after 20 min of heating since the beginning of heating test shall not exceed final equilibrium temperature of 20 K (but, when it does not reach equilibrium in 20 min, the average time in the last 1 min is considered as final equilibrium time). Nitrogen reduction rate shall be equal to or less than 30%. |
| | KS F 2271 (Gas Toxicity Test) | <ul style="list-style-type: none"> The average deed stopping time of Laboratory Mice is 9 min or longer. |
| Semi-Noncombustible Materials | KS F ISO 5660-1 (Cone Calorimeter Method) | <ul style="list-style-type: none"> Total radiant heat 10 min after heating is 8 MJ/m². Within 10 min, max. heat radiant rate does not exceed 200 kW/m² for longer than 10 consecutive seconds. There shall be no crack that penetrates sample, hole or melting (for mixed content materials, includes melting and dissipating of all core materials) after heating for 10 min. |
| | KS F 2271 (Gas Toxicity Test) | <ul style="list-style-type: none"> The average deed stopping time of Laboratory Mice is 9 min or longer. |
| Fire Retardant Materials | KS F ISO 5660-1 (Cone Calorimeter Method) | <ul style="list-style-type: none"> Total radiant heat 5 min after heating is 8 MJ/m². Within 5 min, max. heat radiant rate does not exceed 200 kW/m² for longer than 10 consecutive seconds. There shall be no crack that penetrates sample, hole or melting (for mixed content materials, includes melting and dissipating of all core materials) after heating for 5 min. |
| | KS F 2271 (Gas Toxicity Test) | <ul style="list-style-type: none"> The average deed stopping time of Laboratory Mice is 9 min or longer. |

22 g)가 회전 바구니에 들어가 있는 피검상자 내에 연소가스를 유입시켜 8마리의 평균행동정지시간을 측정한다. 본 시험방법은 기존의 동물 실험 연구결과를 이용하여 독성을 추정하는 독성 평가와 달리 연소가스가 실제로 동물에 미치는 영향을 확인할 수 있다. 또한 단일 요인에 의한 독성뿐만 아니라 모든 연소생성물에 의한 피해를 종합적으로 확인할 수 있다는 장점을 가지며, 실험동물의 평균행동정지시간이라는 단순화된 결과를 도출하기 때문에 평가가 용이하다. 하지만 행동이 정지한 이유가 가스상 물질에 의한 질식 혹은 마비, 입자상 물질의 영향, 산소농도의 저하 등의 요인 중 어떠한 요인에 기인한 것인지를 확인할 수 없다는 한계를 갖는다.

2.2 입자상 물질 유해성 실험

Figure 1은 실험 시스템의 구성을 나타내며, Figure 2는 실험 절차를 나타낸다. 본 연구에서는 연소생성물 중 입자상 물질의 유해성을 분석하기 위하여 교반상자와 피검상자의 사이에 최대 통과 입경 0.20, 0.45 μm를 가지는 Membrane Filter를 설치하여 연소가스 내 입자상물질의 필터링(Filtering)을 실시하였다. 필터의 설치에 따른 교반상자에서의 양압을 해소하기 위해 피검상자의 배출구 측에 펌프를 설치함으로써 가스유량을 필터 미설치 시의 시험 조건과 동일하게 유지하였다. 또한 필터의 설치 유무에 따른 연소 가스의 농도 변화 유무를 확인하기 위해 피검상자에 ISO 19702에서 분석기법을 규정하고 있는 FT-IR을 설치하여 연소가스 분석을 실시하였다⁽¹¹⁾. FT-IR의 가스 샘플링에 의한 피검상자 내부의 가스농도 오차가 발생할 가능성을 최소화하기 위해 샘플링 된 가스를 FT-IR을 거친 후 다시 피검상자로 유입되도록 시스템을 구축하였다.

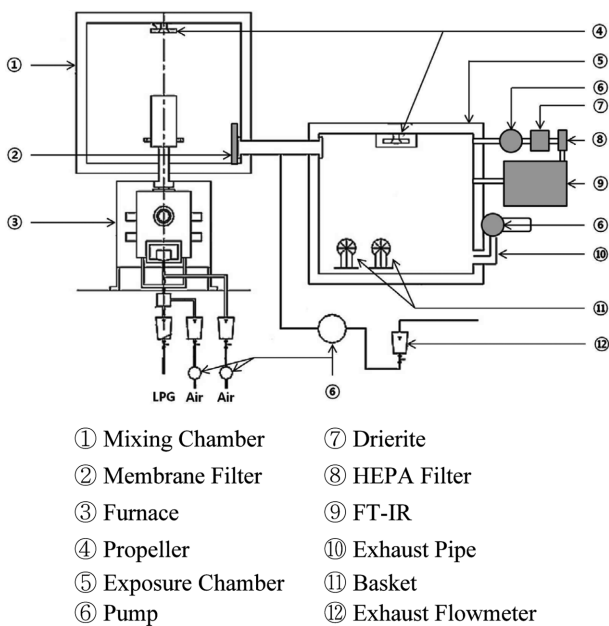


Figure 1. The composition of measurement system.

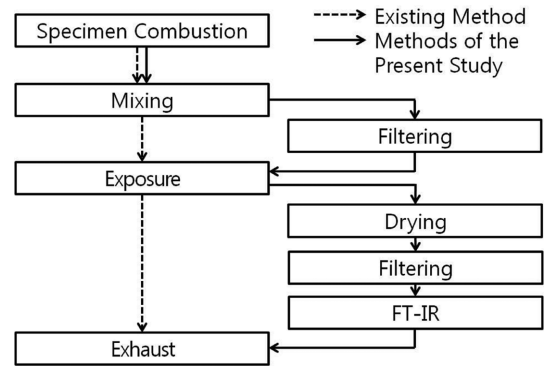


Figure 2. The flow chart of the experiment.

Table 2. Specimen's Dimension and Mass

| Specimen Name | Thickness (mm) | Mass (g) | Density (g/cm ³) |
|---------------|----------------|----------|------------------------------|
| MDF | 1st | 439.7 | 0.74 |
| | 2nd | 442.6 | 0.73 |
| Prticle Board | 1st | 628.0 | 0.71 |
| | 2nd | 635.6 | 0.72 |
| Urethane A | 1st | 71.1 | 0.050 |
| | 2nd | 69.5 | 0.049 |
| Urethane B | 1st | 64.0 | 0.046 |
| | 2nd | 70.4 | 0.048 |

2.3 실험체

실험대상 시험체는 유독 화학종의 발생이 예상되는 우레탄과 유독화학종의 발생이 적으나 평균행동정지시간이 짧은 목재 시험체를 선택하였다⁽⁶⁾. 또한 각 종류별 시험체는 난연성능이 확인된 2종의 우레탄시험체와 사용량이 많은 목재인 MDF, Particle Board를 선택하였다. Table 2는 실험에 사용된 실험체의 두께와 무게, 밀도를 나타낸다.

3. 실험 결과 및 고찰

본 연구의 실험을 통해 다음의 결과들을 도출하였으며, 해당 결과는 2회 측정 결과의 평균을 나타낸다.

Table 3은 FT-IR을 통한 연소가스 분석 결과를 나타낸다. 목재 시료의 경우 ISO 13344에서 정하고 있는 유해가스 중 CO가 측정 되었으며, 우레탄 시료의 경우 CO와 HCN이 측정되었다.

식(1)은 ISO 13344의 FED 산정식이다⁽¹²⁾.

$$FED = \sum_{i=1}^n \int_0^t \frac{C_i}{(C \cdot t)_i} dt \tag{1}$$

여기서, C_i = 임의의 물질 농도
 (C · t)_i = 독성학적 효과를 발현하기 위해 필요한 노출량에 대한 농도-시간 값

Table 3. Result on FT-IR Analysis of the Filter Installed or Not

| Specimen Name | Filter Non-Install | | Filter Install | | | |
|----------------|--------------------|-----------|----------------|-----------|----------|-----------|
| | CO (ppm) | HCN (ppm) | 0.45 μm | | 0.20 μm | |
| | | | CO (ppm) | HCN (ppm) | CO (ppm) | HCN (ppm) |
| MDF | 232.7 | - | 209.8 | - | 197.8 | - |
| Particle Board | 206.9 | - | 177.9 | - | 181.6 | - |
| Urethane A | 168.7 | 17.6 | 148.8 | 15.7 | 142.4 | 16.1 |
| Urethane B | 137.5 | 15.3 | 118.9 | 15.0 | 112.1 | 14.0 |

Table 4. Result on FED Analysis of the Filter Installed or Not

| Specimen Name | FED | | |
|----------------|--------------------|----------------|---------|
| | Filter Non-Install | Filter Install | |
| | | 0.45 μm | 0.20 μm |
| MDF | 0.027 | 0.024 | 0.023 |
| Particle Board | 0.024 | 0.021 | 0.021 |
| Urethane A | 0.074 | 0.069 | 0.068 |
| Urethane B | 0.065 | 0.062 | 0.060 |

가스유해성 시험의 경우 시험시간을 15분으로 규정하고 있기 때문에 ISO 13344에서 명시하고 있는 30분 노출을 기준으로 한 LC₅₀을 적용할 수 없다. 따라서 15분 노출기준 LC₅₀을 적용하기 위해 기 수행된 연구의 결과를 참고하였으며, 선행연구 결과에 따라 CO는 8,636 ppm을 적용하였고⁽¹³⁾, HCN은 선행연구 데이터를 근거로 회귀분석을 수행하여 310 ppm을 적용하였다⁽¹⁴⁾. Table 4는 필터 설치 유무에 따른 피검상자 내 가스상 물질의 FT-IR 측정 결과를 바탕으로 식(1)에 의거 FED를 산출한 결과이다. 필터 설치에 따른 가스상 물질의 FED 변화는 최대 0.006 이내로 확인되었으며, 이를 통해 필터 설치 여부가 피검상자에 유입되는 가스상 물질의 FED에는 큰 영향을 미치지 않음을 확인하였다.

4종 시료의 평균행동정지시간 측정결과는 Table 5와 같다. 필터가 설치되지 않은 경우에는 시료별로 차이가 있으나 5~7분으로 목재와 우레탄의 평균행동정지시간이 유사하였다. 그러나 필터가 설치됨에 따라 목재시료의 평균행동정지시간은 13~14분으로 측정되어 최대 155.2% 상승하였으며, 이에 반해 우레탄 시료는 1~2분 길어진 7~9분으로 최대 67.4%가 증가한 것으로 측정되었다. 또한 필터의 Pore Size가 감소에 따라 목재에서는 최대 2분 4초, 우레탄에서는 2분 3초의 평균행동정지시간 증가를 나타냄으로써, Pore Size에 따른 입자상 물질의 입도별 위험도 분석의 가능성을 확인하였다.

식(2)에서는 평균행동정지시간 중 필터링 된 입자상 물질의 영향도를 산출식으로 표현하였다.

$$X = \left(\frac{T_F - T_{NF}}{T_F} \right) \times 100 \quad (2)$$

Table 5. The Result of Measure the Average Deed Stopping Time

| Specimen Name | Pore Size of Filter [μm] | Average Deed Stopping Time [min : sec] | Rate of Increase in Average Deed Stopping Time [%] |
|----------------|--------------------------|--|--|
| MDF | Filter Non-Install | 05 : 37 | - |
| | 0.45 | 12 : 16 | 118.4 |
| | 0.20 | 14 : 20 | 155.2 |
| Particle Board | Filter Non-Install | 06 : 02 | - |
| | 0.45 | 12 : 00 | 98.9 |
| | 0.20 | 13 : 33 | 124.6 |
| Urethane A | Filter Non-Install | 05 : 25 | - |
| | 0.45 | 07 : 52 | 45.2 |
| | 0.20 | 09 : 04 | 63.4 |
| Urethane B | Filter Non-Install | 07 : 03 | - |
| | 0.45 | 07 : 45 | 9.9 |
| | 0.20 | 09 : 48 | 39.0 |

여기서, X = 평균행동정지시간 중 필터링 된 입자상 물질의 영향도[%]

T_F = 필터링 시 평균행동 정지시간[s]

T_{NF} = 미 필터링 시 평균행동 정지시간[s]

식(2)에 의거 산출된 필터링 된 입자상 물질의 영향도는 Figure 3에 나타내었다. 필터링 된 입자상 물질의 영향도는 MDF에서 55.2%와 60.8%로 가장 높은 수치를 나타내었으며, 우레탄 B에서 9%와 28.1%로 가장 낮은 수치를 나타내었다. 또한 목재 시료와 우레탄 시료로 구분 시 목재시료에서 필터링 된 입자상 물질의 영향도가 보다 높게 나타남을 확인하였다.

Figure 4는 각 시료별 필터링에 따른 평균행동정지시간을 나타낸 것이다. 해당 그래프의 추세선 기울기를 통해 필터 설치에 따른 평균행동정지시간의 증가도를 확인한 결과, 목재시료에서는 MDF가 0.182, Particle Board가

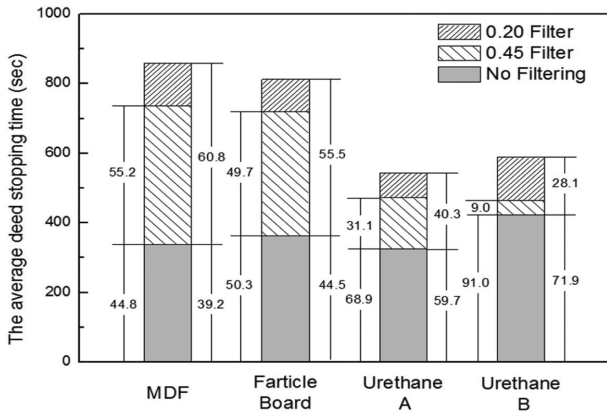


Figure 3. The degree of influence in filtered particulate materials.

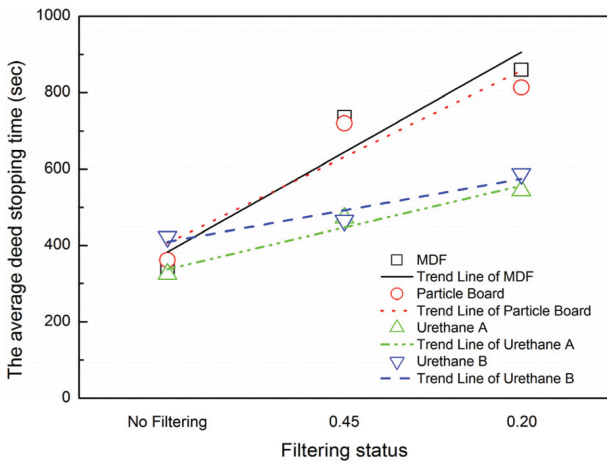


Figure 4. The average dead stopping time according to filtering status.

0.156로 나타났으며, 우레탄 시료는 A가 0.076, B가 0.057로 나타났다. 이를 통해 목재의 경우 필터 조건에 따른 평균행동정지시간의 변화가 우레탄보다 큰 것을 확인하였다.

필터링 된 입자상 물질의 영향도 및 그래프 추세선 기울기 분석을 통해 목재의 경우 입자상 물질의 영향이 가스상 물질에 비해 높게 나타남을 확인하였으며, 우레탄의 경우 가스상 물질의 영향이 입자상 물질에 비해 높게 나타남을 확인함으로써, 평균행동정지시간에 영향을 미치는 주요 인자가 시험 대상물질에 따라 달라질 수 있음을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 4종의 시료에 대한 가스유해성 시험을 실시하였으며, 발생한 연소생성물 중 입자상 물질의 필터링 여부에 따른 결과 비교분석을 통해 입자상 물질의 위험도에 대해 고찰하였다. 우레탄시료의 연소생성물에 의한 무력화는 입자상 물질의 영향이 약 40% 이하로 나타남으로써 가스상 물질에 의한 독성이 지배적으로 작용함을 확

인하였다. 이에 반해 목재시료의 연소생성물에 의한 무력화는 입자상 물질의 영향이 약 50% 이상으로 나타남으로써 입자상 물질에 의한 유해성이 지배적으로 작용함을 확인하였다. 본 실험 결과를 통해 시험 대상물질에 따라 평균행동정지시간에 영향을 미치는 주요 인자가 달라질 수 있음을 확인하였다. 상기 연구 결과를 바탕으로 연소생성물의 독성 평가 시 가스상 물질 뿐만 아니라 입자상 물질에 의한 유해성도 종합적으로 분석하여야 할 것으로 사료되며, 재료별 특성에 따라 독성 영향을 보이는 요소에 대한 데이터베이스를 구축할 필요가 있을 것으로 판단된다.

References

1. KS F 2271 : 2006, "Fire Retardant Testing Method of Interior Finishes and Structures" (2006).
2. H. R. Kim, Y. T. Kim, Y. J. Park and H. P. Lee, "A Study on the Toxicity of Wall Papers", Proceedings of 2009 Autumn Annual Conference, Korean Institute of Fire Science and Engineering, pp. 492-497 (2009).
3. Y. K. Park, D. I. Kim and S. H. Hyun, "The Combustion Gases Toxicity Evaluation of Plastics Material by Colorimetric Gas Detector Tubes", Fire Science and Engineering, Vol. 16, No. 4, pp. 77-84 (2002).
4. Y. K. Park, "A Study on Combustible Gases Toxicity Evaluation of Polymeric Materials", Fire Science and Engineering, Vol. 15, No. 3, pp. 7-13 (2001).
5. N. W. Cho, J. C. Lee, B. J. Lee, J. B. Choi and D. H. Rie, "A Comparative Study on Toxic Gas Index by BS6853 and Gas Hazardous Test", Proceedings of 2010 Spring Annual Conference, Korean Institute of Fire Science & Engineering, pp. 155-159 (2011).
6. S. S. Kim, N. W. Cho and D. H. Rie, "A Research for Assesment Fire Toxic Gas of Construction Material Using FT-IR and FED", Fire Science and Engineering, Vol. 25, No. 6, pp. 27-31 (2011).
7. S. S. Kim, N. W. Cho and D. H. Rie, "A Research of Risk Assesment for Urethane Fire Based on Fire Toxicity", Fire Science and Engineering, Vol. 29, No. 2, pp. 73-78 (2015).
8. D. H. Lee and Y. K. Kong, "A Study on Combustion Gas Toxicity of Polymeric Materials Using FTIR Gas Analysis", Journal of Korean Society of Hazard Mitigation, Vol. 5, No. 4, pp. 79-84 (2005).
9. N. W. Cho, J. C. Lee and D. H. Rie, "A Comparative Study on Toxic Gas Index and Stop Time of Mouse Activity", Fire Science and Engineering, Vol. 25, No. 4, pp. 35-41 (2011).
10. Republic of Korea, Ministry of Land, Transport and Maritime Affairs Act 2011-39, "Fire Retardant Performance Standard of Interior Finishes" (2011).
11. ISO 19702 : 2006, "Toxicity Testing of Fire Effluents -

- Guidance for Analysis of Gases and Vapours in Fire Effluents Using FT-IR Gas Analysis” (2006).
12. ISO TR 13344 : 2004, “Estimation of the Lethal Toxic Potency of Fire Effluents” (2004).
 13. G. E. Hartzell, D. N. Priest and W. G. Switzer, “Modeling of Toxicological Effects of Fire Gases: Ii. Mathematical Modeling of Intoxication of Rats by Carbon Monoxide and Hydrogen Cyanide”, Journal of Fire Sciences, Vol. 3, No. 2, pp. 115-128 (1985).
 14. US army medical research institute of chemical defense, “Proceedings of the Annual Chemical Defense Bioscience Review (4th) Held at Aberdeen Proving Ground”, Maryland, US (1984).