

실내 마감재의 유독가스 방출에 관한 독성평가

함상근·김 홍*·강영구*·김동현**†·이영섭***

호서대학교 벤처전문대학원·*호서대학교 안전공학과·**단국대학교 산업의학과

***서울산업대학교 안전공학과

(2001. 7. 10. 접수 / 2002 3. 13. 채택)

A Toxicity Evaluation on the Toxic Gases Released from Interior Upholstery Fires

Sang-Keun Ham · Hong Kim* · Young-Goo Kang* · Dong-Hyun Kim**† · Young-Seub Yi***

Graduate School of Venture, Hoseo University

*Department of Safety Engineering, Hoseo University

**Department of Occupational Medicine, Dankook University Hospital

***Department of Safety Engineering, Seoul National University Technology

(Received July 10, 2001, Accepted March 13, 2002)

Abstract : The toxic gases released from a fire can be classified as asphyxiants such as carbon monoxide, and irritants such as hydrochloric acid, etc. It is recognized that the combustion characteristic of interior upholstery is one of the important factors to determine the severity of indoor fires. In this study, several of the mostly used interior upholsteries including wallpaper, veneer board, curtain and floor cover, were selected to be evaluated by using the method of NES 713. The toxicity indices of the experimental samples, which indicate their toxic potentials in a fire were lowered in the order of Wallpaper (Flame Retardant) 8.5 > Floor Cover(Hard) 4.8 > Polyurethane 4.3 > Floor Cover(Soft) 3.5 > PVC 2.8 > Veneer Board 2.3 > Floor Cover(flame retardant) 2.1 > Wallpaper(Promulgation) 1.4 > Curtain 0.9. It is concluded that, among all the tested upholsteries, wallpaper (flame retardant) would release the largest quantity of toxic gases in a fire.

Key Words : toxic gases, fires, interior, NES 713, toxicity indices

1. 서 론

화재로 인한 인명피해는 1999년 한해동안 2,370명이었으며 재산 피해는 1,664억원에 달한다.¹⁾ 인명피해는 점진적인 소방기술의 발전에도 불구하고 지난 10년 동안 연평균 6.3%의 증가율을 보였으며 '90년 대비 57%의 증가를 보였다. 또한 화재발생률을 지난 '90년과 비교해 볼 때 연평균 10.2%의 증가추세에 있으며 '90년 대비 138%의 증가를 나타냈다. 이는 경제성장에 따른 에너지 소비량의 증가와 각종 건축물의 대형화, 고층화, 심층화와 특히 가연성 내장재의 증가에 기인한 것으로 분석되며, 이러한

현상은 점차적으로 심화될 것으로 예상되어진다. 연소시 방출되는 유독가스의 종류는 일산화탄소(CO)와 같은 질식제, 염화수소(HCl)와 같은 자극제 등이 있는데 대부분의 인명피해는 이러한 유독가스로 인한 질식현상이 원인이 되어 발생되어진다.^{2~8)} 따라서 내장재, 특히 마감재의 화재특성에 관한 연구는 화재의 규모를 예측하는데 중요한 요소 중의 하나이다. 본 연구는 건물의 내장재 중 마감재로 쓰여지는 벽지, 목재합판, 커튼 및 장판 등을 선별하여 NES 713⁹⁾의 측정방법으로 각 시료의 유독성 평가를 하였다.

† To whom correspondence should be addressed.
dkkim@anseo.dankook.ac.kr

2. 실험

2.1. 실험 시료

마감재의 종류와 각시료를 Table 1에 나타내었다.

2.2. 실험 장치 및 방법

실내 마감재료의 유독가스를 측정하기 위해서 NES 713(Naval Engineering Standard 713)⁹⁾을 이용하여 실험장치를 제작하였다.

2.2.1. NES 713 실험장치

본 실험을 위해 제작된 장치는 Fig 1과 같으며 주요 규격은 NES 713에 따라 제작하였다.^{9~14)} 실험장치는 내용적이 0.704m³(가로 0.8m×세로 1.1m×폭 0.8m)이고 전면은 강화유리로 제작하여 내부의 연소상태를 관찰할 수 있게 하였다. 또한 접화는 장치 외부에서 전자레인지에서 사용하는 방법으로 제작하여 접화하였으며, 접화연료는 LP Gas를 사용하였다.

2.2.2. 실험 방법

시료를 23±2°C, 상대습도 50±5%에서 24시간 이상 보관한 후 시료를 종류별로 1~5g씩 준비한다. 먼저 시료가 없는 상태에서 불꽃의 길이를 약 10cm로 조절하고 불꽃의 최고부위 온도가 1,150°C가 되는지 확인 후 연소장치를 완전히 밀폐시켜서 1분 동안 버너만으로 연소를 시킨다. 이후 NO_x, CO 및 CO₂를 측정하여 보정값을 산출하였다.

일정량의 시료를 연소장치 내부의 시료 받침대에 놓고 시료가 완전히 연소될 때까지 1분간 버너를 이

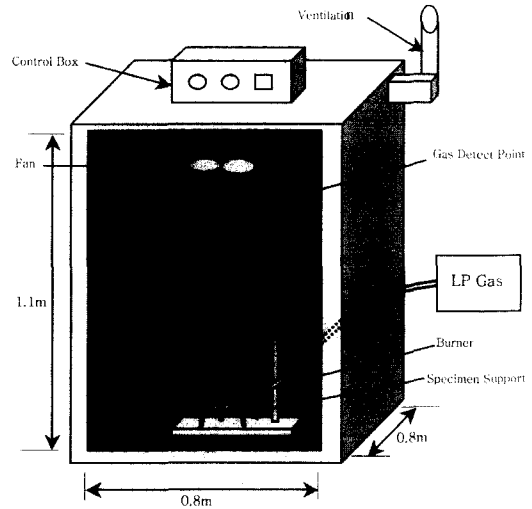


Fig. 1. Test chamber by NES 713

이용해 연소시킨다. 연소가 끝난 후 30초 동안 Fan을 작동시켜서 내부의 Combustion Gas를 골고루 혼합한 후 ENERAC 2000과 Gastec을 이용하여 산소(oxygen gas), 일산화탄소(carbon monoxide), 이산화탄도(CO₂), 질소산화물(NO_x) 및 황산화물(SO₂)의 농도를 측정하여 검지·기록하였다.

이후 시료가 완전히 연소되었는지를 관찰하여서 완전히 연소되지 않았으면 실험을 다시 하였다. 위와 같은 방법으로 3회 이상을 실험하여 평균값을

Table 2. NES 713

NES 713	
Test chamber	-Volume : At least 0.7m ³ -The lining materials : Transparency poly-carbonate -Mixing Fan : Rapid mixing of combustion products
Burner	-Flame : 100mm height & 1150±50°C temperature -Gas : Natural gas (Methane), 40MJ/m ³ -Gas & air flow rate : 10~15 l/min
Timing device	-Within 5minutes ± 1second
Specimens	-Number & size : Entirely engulfed in the flame during the test -Condition : At 23±2°C & 50±5% RH for 24hours before testing
Measurement gas	-CO, CO ₂ , HCHO, NO _x , HCN, SO ₂ , HCl, NH ₃ , HF, HBr, CH ₂ CHCN.

*NES(naval engineering standard) 713, Issue 3, March 1985. Determination of the toxicity index of the products of combustion from small specimens of materials.

Table 1. Samples used for the combustion study

SAMPLES	RAW MATERIALS
Wood(Veneer board)	Cellulose + etc
Curtain	Polyester 50% + Cotton 50%
PVC	Polyvinyl chloride
Floor cover(Soft)	PVC + CaCO ₃ + etc
Floor cover(Hard)	PVC + CaCO ₃ + etc
Floor Cover(Flame retardant)	PVC + CaCO ₃ + etc
Wallpaper(Promulgation)	Pulp + Ink + Plasticizer + etc
Wallpaper(Flame retardant)	Pulp + Ink + Plasticizer + Sb ₂ O ₃ + etc
Polyurethane	Polyol 50% + MDI 50%

정하였으며 연소시간은 시료가 완전히 연소될 때까지이며 점화 연료는 LPG로 하였으며, 시료의 유독가스 측정은 밀폐된 공간 내에서 연소시 발생하는 해당 시료의 Toxicity Index를 측정하였다. 측정된 유독가스는 1m³당 100g이 연소되었을 때로 계산되며 다시 각 유독가스를 지수화하여 사람이 30분간 폭로되었을 경우 위험한 상태까지 갈 수 있는 정도를 계산한다.

이때 각 유독가스별로 30분간 사람이 노출시 사망에 까지 이를 수 있는 농도(Cf)가 제시되어지고, 여러 종류의 유독가스를 각기 Cf로 나눈 값을 합하여 Toxicity index를 계산하게 된다. Toxicity index가 높을수록 해당 시료의 유독가스에 의한 위험성은 커지게 되는 것이다. NES 713 측정장치의 규격은 Table 2와 같다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 시료별 유독가스의 측정

시료의 종류는 합판(veneer board), 커튼(curtain), PVC, Polyurethane, 바닥재(soft floor cover, hard floor cover), 난연성 바닥재(flame retardant floor cover), 벽지(promulgation wallpaper) 및 난연성 벽지(flame retardant wallpaper)로 하였다. 유독가스의 측정은 NES 713에 따라 밀폐된 Chamber내에서 시료 1~5g을 충분히 연소시킨 후 ENERAC 2000 및 Gastec chemical detector를 이용하여 유독가스를 측정하였다. 그리고 측정된 유독가스를 이용하여서 Toxicity index를 계산하였다. 시료별로 유독가스를 측정된 값은 다음의 Fig 2, Fig 3, Fig 4, Fig 5, Fig 6 및 Fig 7에 나타내었다.

Veneer board 시료가 연소시 유독가스 측정값을 ppm단위로 나타낸 그래프이다. 평균측정 결과는 NOx

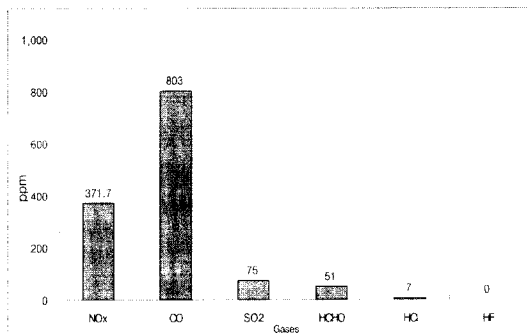


Fig. 2. Values of maximum toxic gas for wood(veneer board)

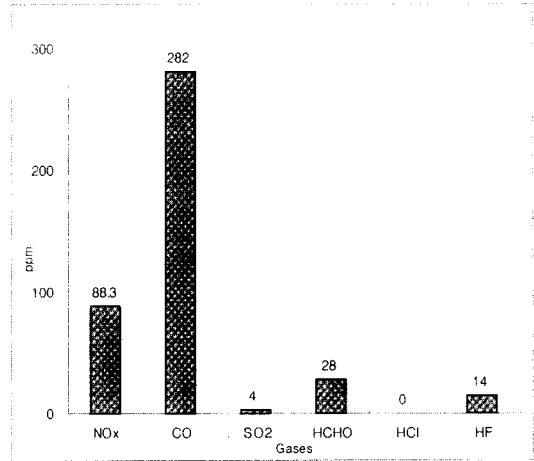


Fig. 3. Values of maximum toxic gas for curtain

가 371.7ppm으로써 다른 시료에 비해 많이 측정되었다. CO는 803ppm, SO₂는 75ppm, HCHO는 51ppm, HCl은 7ppm 등 여러 가지 유해가스가 측정되었으나 HF는 측정되지 않았다. HF가 측정되지 않은 이유는 제품에 F가 미량존재하기 때문이 아닌가 사료된다.

Veneer board의 Toxicity Index는 2.3이었으며 내용은 다음과 같다.

$$\Sigma \frac{317.7}{250} NO_x + \frac{803}{4000} CO + \frac{75}{400} SO_2 + \frac{51}{500} HCHO + \frac{7}{500} HCl + \frac{0}{500} HF = 2.3$$

비교적 적은 양의 유해가스가 측정되었으며 평균 유해가스는 NOx가 88.3ppm, CO 282ppm, SO₂ 4ppm, HCHO 28ppm, HF 14ppm이 측정되었다.

Toxicity index는 0.9로 나타났으며 자세한 내용은 다음과 같다.

$$\Sigma \frac{88.3}{250} NO_x + \frac{282}{4000} CO + \frac{4}{400} SO_2 + \frac{28}{500} HCHO + \frac{0}{500} HCl + \frac{14}{500} HF = 0.9$$

난연성이 가장 좋은 시료로써 LOI가 30 이상이었으며 불꽃이 직접 닿은 부분만 연소되었다. 따라서 시료를 충분히 연소시키기 위해서 시료의 크기를 매우 작게 하여 불꽃이 모든 시료에 충분히 닿을 수 있도록 장치하여 측정하였다. 평균유독가스는 NOx 232.3ppm, CO 1,830ppm, SO₂ 7ppm, HCHO 49ppm, HF

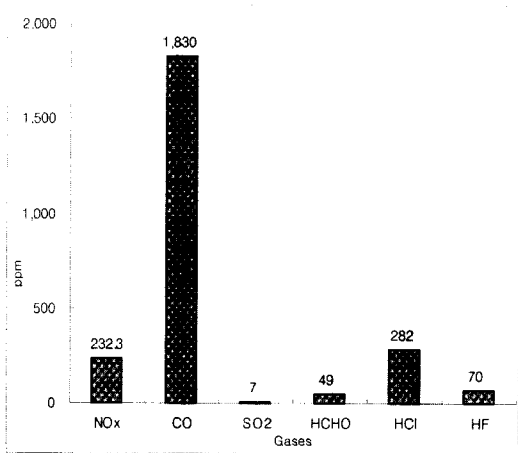


Fig. 4. Values of maximum toxic gas for PVC

가 70ppm이 측정되었다. 특히 CO의 값이 높게 나타났으며 기타 유독가스도 높은 수치를 나타내었다.

Toxicity index는 2.8로 나타났으며 자세한 내용은 다음과 같다.

$$\Sigma \frac{232.3}{250} NOx + \frac{1,833}{4000} CO + \frac{7}{400} SO_2 + \frac{49}{500} HCHO + \frac{282}{500} HCl + \frac{70}{500} HF = 2.8$$

Polyurethane을 측정된 결과 NOx는 633.6ppm, CO는 704ppm이 측정되었으며 SO₂는 11ppm, HCl은 63ppm, HF는 70ppm이 측정되었다. 특히 NOx가 높게 측정되었으며 HCl 및 HF도 기타의 시료에 비해 매우 높은 농도가 측정되었다.

Toxicity index는 4.3으로 높게 나타났으며 내용은 다음과 같다.

$$\Sigma \frac{633.6}{250} NOx + \frac{704}{4000} CO + \frac{11}{400} SO_2 + \frac{63}{500} HCl + \frac{70}{500} HF = 4.3$$

Soft floor cover의 경우 CO가 평균 1,995ppm으로 측정되었으며 Flame retardant floor cover의 경우 유독가스의 방출이 적게 측정되었다. 총 3회 이상의 실험에서 시료가 모두 연소된 이후에 시료의 무게를 측정하여 본 결과 Soft floor cover의 경우 평균 0.88g, Hard floor cover의 경우 평균 0.8g, Flame retardant floor cover의 경우 평균 0.61g의 질량만큼 소모되었다. 이러한 결과는 장판의 구성 성분, 특히 Flame retardant floor cover의 구성성분 중 불연재료의 혼합

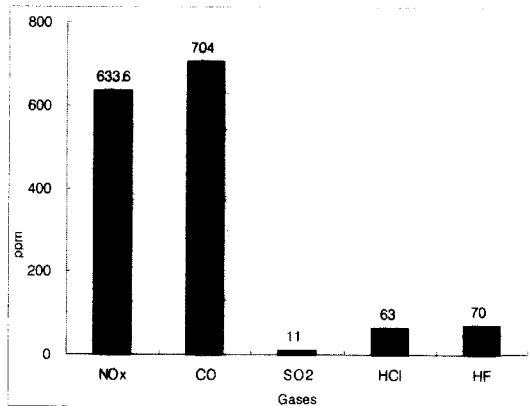


Fig. 5. Values of maximum toxic gas for polyurethane

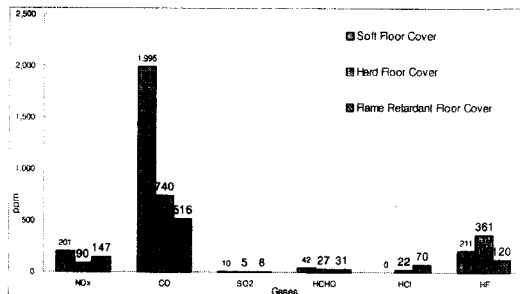


Fig. 6. Values of maximum toxic gas for floor cover

비율의 차이에 따라 유독가스 발생량의 차이가 생기는 것으로 생각되어진다.

NOx, CO 및 HCHO는 Soft floor cover가 가장 높게 측정되었으며 Hard floor cover는 HF가 361ppm으로 가장 높게 측정되었다. 또한 Flame retardant floor cover의 경우 HCl만이 가장 높은 70ppm으로 측정됨으로써 난연성이 우수할 뿐만 아니라 유독가스의 방출량 또한 적은 것으로 나타났다.

Toxicity index는 Soft의 경우 3.5, Hard의 경우 4.8, Flame retardant의 경우 2.1로 나타났으며 각각의 계산은 다음과 같다.

Soft floor cover toxicity index :

$$\Sigma \frac{201}{250} NOx + \frac{1,995}{4,000} CO + \frac{10}{400} SO_2 + \frac{42}{500} HCHO + \frac{0}{500} HCl + \frac{211}{500} HF = 3.5$$

Hard floor cover toxicity index :

$$\Sigma \frac{90}{250} NOx + \frac{740}{4,000} CO + \frac{5}{400} SO_2 + \frac{27}{500} HCHO + \frac{22}{500} HCl + \frac{361}{500} HF = 4.8$$

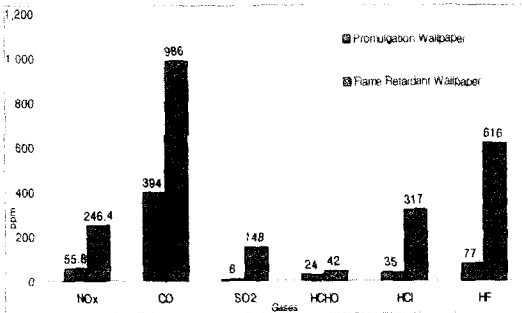


Fig. 7. Values of maximum toxic gas for wallpaper

Flame retardant floor cover toxicity index :

$$\Sigma \frac{147}{250} NO_x + \frac{516}{4,000} CO + \frac{8}{400} SO_2 + \frac{31}{500} HCHO + \frac{70}{500} HCl + \frac{120}{500} HF = 2.1$$

Wallpaper 중 Promulgation wallpaper와 Flame retardant wallpaper를 비교 측정하여본 결과 Flame retardant wallpaper의 유독가스 방출량이 Promulgation wallpaper보다 대부분 높게 나타났다. Floor cover의 경우는 난연제품의 주요 구성이 불연재료 위주로 구성이 되어서 연소가 되더라도 가연성분이 그리 많지 않았기 때문에 유독가스의 방출량이 낮게 나타난 것으로 생각된다.

Toxicity index는 Promulgation wallpaper의 경우 1.4, Flame retardant wallpaper의 경우 8.5로 매우 높게 나타났으며 자세한 계산은 다음과 같다.

Promulgation wallpaper :

$$\Sigma \frac{55.8}{250} NO_x + \frac{394}{4,000} CO + \frac{6}{400} SO_2 + \frac{24}{500} HCHO + \frac{35}{500} HCl + \frac{77}{500} HF = 1.4$$

Flame retardant wallpaper :

$$\Sigma \frac{246.4}{250} NO_x + \frac{986}{4,000} CO + \frac{148}{400} SO_2 + \frac{42}{500} HCHO + \frac{317}{500} HCl + \frac{616}{500} HF = 8.5$$

32. 시료별 Toxicity index의 평가

각 시료별 Toxicity index를 비교해 보면 Flame retardant floor cover가 8.5로 가장 높고 다음으로는 Hard floor cover, Polyurethane, Soft floor cover 등의 순서로 측정되었다. 가장 낮은 시료는 Curtain으로써 0.9로 측정되었으며 비교적 낮은 시료는 Promulgation wallpaper, Flame retardant floor cover 등이었다.

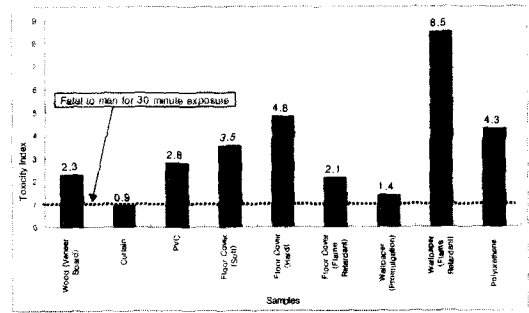


Fig. 8. Evaluation of toxicity index with each sample

각 시료별로 관찰해보면 Floor cover의 Toxicity index는 Soft floor cover가 3.5, Hard floor cover가 4.8 그리고 Flame retardant floor cover가 2.1 등으로 나타나서 비교적 높은 Toxicity index가 측정되었다. Wallpaper의 경우 Promulgation wallpaper는 1.4인 반면 Flame retardant wallpaper는 8.5로써 6배 이상의 매우 큰 차이가 나타났다. 또한 난연도와와의 관련성을 알아보기 위해 LOI Test로 난연성을 평가하였다. 시료의 LOI Test 결과는 PVC의 난연 정도가 30 이상으로 측정되었으며, Flame retardant floor cover와 Hard floor cover가 29로 나타났다. 그리고 Soft floor cover의 경우에는 27로 측정되었으며, Flame retardant wallpaper는 30으로 측정되었다. 따라서 PVC와 Flame retardant wallpaper의 경우는 난연 1등급에 해당하며, Floor cover의 경우는 모두 난연 2등급으로 측정이 되었다. Floor cover에서는 난연도와 Toxicity index 관련성이 높지 않았으나, Flame retardant wallpaper에서는 난연도가 1등급으로 높았으며 Toxicity index도 높은 값을 나타내었다.

3.3. 일반시료와 난연시료가 첨가된 시료의 연소특성

난연시료가 없는 혼합시료와 난연시료가 있는 혼합시료의 유독가스를 비교하여 보았으며 실험은 각 3회 이상을 실시하였다. 시료의 구성요소별 특징을 살펴보면 첫 번째 혼합시료(sample A)는 난연성이 없는 시료로 구성을 하였다. 두 번째 혼합시료(sample B)는 Floor cover만을 난연성이 있는 시료로 하였으며, 세 번째 혼합시료(Sample C)는 Floor cover와 Wallpaper 모두 난연성이 있는 시료로 하였다. 이를 Table 3에 나타내었으며, 이시료들의 독성지수를 Fig. 9에 나타내었다.

난연시료가 없는 혼합시료의 경우 NOx가 155ppm,

Table 3. Components of various mixed samples

[Limit Oxygen Index]		
Sample (A)	Sample (B)	Sample (C)
Veneer board 1g	Veneer board 1g	Veneer board 1g
Curtain 1g	Curtain 1g	Curtain 1g
PVC 1g[30 ↑]	PVC 1g[30 ↑]	PVC 1g[30 ↑]
Soft floor cover 1g[27]	Flame retardant floor cover 1g[29]	Flame retardant floor cover 1g[29]
Promulgation wallpaper 1g	Promulgation wallpaper 1g	Flame retardant wallpaper 1g[30]

CO가 986ppm 등으로 측정되었으며 SO₂의 경우는 측정되지 않았다. Floor cover만을 난연시료로 한 혼합시료는 NOx와 CO가 148ppm, 936ppm으로 난연시료가 첨가되지 않은 혼합시료보다 적게 검출되기도 하였으나 HCl과 HF가 각각 30ppm, 141ppm으로 난연시료가 없는 혼합시료보다 높게 나타났다.

Floor cover와 Wallpaper 모두 난연시료로 첨가된 혼합시료의 경우 NOx 169ppm, CO 1,331ppm, SO₂ 23ppm, HCl 25ppm, HF가 307ppm으로 유독가스가 검출되었으며 기타의 혼합시료보다 많은 양의 유독가스가 검출된 것을 알 수 있다.

Toxicity index를 비교해보면 난연시료가 없는 혼합시료는 1.5, Floor cover만이 난연시료인 경우 혼합시료는 2.4로 나타났으며 Floor cover와 Wallpaper 모두 난연시료인 혼합시료의 경우 4.2로써 난연시료가 없는 혼합시료 보다 Toxicity index가 약 3배 가까이 차이가 나는 것을 알 수 있다.

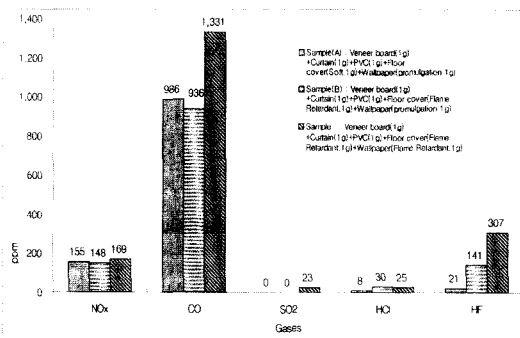


Fig. 9. Toxicity indices for various samples with and without flame retardant components, sample(A) : without flame retardant components, sample(B) : with flame retardant floor cover, sample(C) : with flame retardant floor cover and flame retardant wallpaper

4. 결론

건물의 내장재 중 마감재로 쓰여지는 벽지, 목재합판, 커튼 및 장판 등을 선별하여 NES 713의 측정방법으로 각 시료의 유독성 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 시료의 Toxicity index는 커튼(curtain) 0.9, 벽지(promulgation wallpaper) 1.4, 난연성 바닥재(flame retardant floor cover) 2.1, 합판(veneer board) 2.3, PVC 2.8로 비교적 낮은 값을 보였으며, Polyurethane 4.3, 바닥재(soft floor cover) 3.5, 바닥재(hard floor cover) 4.8, 난연성 벽지(flame retardant wallpaper) 8.5 등이 비교적 높은 값을 보였다.

2) 난연성을 LOI Test로 평가하여 PVC와 Flame retardant wallpaper 30, Flame retardant floor cover와 Hard floor cover 29, Soft floor cover 27로 측정하였다. Floor cover에서는 난연도와 Toxicity index 관련성이 높지 않았으나, Flame retardant wallpaper에서는 난연도가 1등급으로 높았으며 Toxicity index도 높은 값을 나타내었다.

3) 난연성분이 없는 혼합시료와 난연성분이 있는 혼합시료를 비교하여 실험한 결과 난연성분이 있는 혼합시료의 Toxicity index가 약 3배 높게 나타났으며, 특히 난연도가 높은 Flame retardant wallpaper가 첨가된 혼합 시료가 높게 나타났다.

참고문헌

- 1) '99 화재통계연보 : 행정자치부 소방국, 2000.
- 2) J D Innes and A W Cox, "Smoke, Test standards, Mechanisms, Suppressant," Journal of Fire Sciences, Vol. 15, pp. 227~239, 1997.
- 3) Marcelo M. Hirschler, "Smoke toxicity measurement made so that the results can be used for improved fire safety," Journal of fire sciences, Vol. 9, pp. 330~347, 1991.
- 4) Tokio Morikawa, Eiji Yanai., "Toxic gases from house fires involving natural and synthetic polymers under various conditions," Fire safety journal, pp. 257~274, 1993.
- 5) F. H. Prager, "Toxicity of the combustion and decomposition products of Polyurethane," Fire and Materials, Vol. 18, pp. 107~119, 1994.
- 6) John R. Hall, Jr., "Whatever happened to combustion toxicity," Fire technology, pp. 351~371, 1996.

- 7) Phillip L. Williams, 作業毒性學. 東和技術. pp. 427~462, 1995.
- 8) David A. Purser, Toxicity assesment of combustion, SFPE Handbook of Fire protection engineering. pp. 1200~1245, 1990.
- 9) Naval Engineering, "NES 713 (Naval Engineering Standard 713). Determination of the toxicity index of the products of combustion from small specimens of materials," Issue 3, March, 1985.
- 10) 金鴻 외, 防火工學. 東和技術, pp. 15~101, 1993.
- 11) 鄭國三, 金鴻, 化學安全工學. 신광문화사, pp. 83~93, 1994.
- 12) Burning rates, Vytenis Babrauskas, SFPE Handbook of Fire protection engineering. pp. 21~215, 1990.
- 13) Gordon E. Hartzell, Advances in Combustion Toxicology, Thechnomic Publishing Co. Inc. PA., Vol. 3, pp. 8~18, 1989.
- 14) E. S. Wilkins, "Review of toxicity of gases emitted from combustion, pyrolysis of municipal and industrial wastes," J. environ. SCI. health, A20(2). pp. 149~175, 1985.