

목질제품에서 방출되는 휘발성 유기화합물 특성 연구 Characteristics of Volatile Organic Compounds Emitted from Wood-based Panels

박현주¹⁾ · 손윤석¹⁾ · 임보아³⁾ · 김조천^{1),2),*} · 박상범⁴⁾

¹⁾건국대학교 신기술융합학과, ²⁾건국대학교 환경공학과, ³⁾국립문화재연구소,
⁴⁾국립산림과학원 환경소재공학과

(2010년 6월 16일 접수, 2010년 9월 20일 수정, 2010년 11월 3일 채택)

Hyun-Ju Park¹⁾, Youn-Suk Son¹⁾, Bo-A Lim³⁾,
Jo-Chun Kim^{1),2),*} and Sang-Bum Park⁴⁾

¹⁾Department of Environmental Engineering, Konkuk University

²⁾Department of Advanced Technology Fusion, Konkuk University

³⁾National Research Institute of Cultural Heritage

⁴⁾Department of Forest Resources Utilization, Korea Forest Research Institute

(Received 16 June 2010, revised 20 September 2010, accepted 3 November 2010)

Abstract

Recently, interests in indoor air quality (IAQ) have been increased; however, a number of researchers have mainly focused on anthropogenic volatile organic compounds (AVOC) emitted from building materials. Therefore, the properties of natural VOC (NVOC) and anthropogenic VOC (AVOC) emitted from wood-based panels was investigated in this work. VOCs emitted from these panels were sampled through Tenax TA/Cabotrap and analyzed by GC-MS and GC-FID. Comparisons were made concerning TVOC, NVOC, and composition ratios of NVOC. It was revealed that TVOC emission rates of medium density fiber (MDF) were the highest. Besides, it was found that emissions of NVOC from wood-based panels were much higher than those of anthropogenic AVOC except for plywood of *Oceania timber*. It was also observed that the composition ratio of NVOC emitted from plywood of *Pinus radiata* was the highest as 65% of TVOC.

Major NVOC components were monoterpene compounds such as α -pinene, β -pinene, d-limonene, camphene and α -terpinene. It was concluded that the composition rates of VOCs emitted from building materials were clearly different according to the raw materials and manufacturing methods.

Key words : Indoor air quality, NVOC, VOC, Wood-based panels

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

1. 서 론

최근 현대인들의 생활방식 변화로 인하여 하루 중 실내에서 생활하는 시간이 80~90% 이상으로 증가됨에 따라 실내공기질은 사람들의 건강과 관련하여 중요한 영향을 미치고 있다(Yu *et al.*, 2009). 이에 따라 실내공기질(Indoor Air Quality)에 관한 인식과 그 실태 파악이 중요시 되고 있으며 1970년대 초 선진 각국에서 피부병, 두통, 구토 등의 빌딩증후군(SBS; Sick Building Syndrome) 증상이 보고되면서부터 본격적으로 건강 위해성과 관련된 문제에 관심을 갖게 되었다(Sundell, 2004). 또한 실외 대기 오염이 심각해지고 환기의 횟수가 줄어들어 따라 실내의 건축자재로부터 방출되는 오염물질이 실내공기를 더욱 악화시키고 있다. 이러한 이유로 사람들이 거주하는 공간에서의 다양한 오염물질에 대하여 다양한 측정·분석 연구가 수행되어야 할 필요성이 증대되고 있다(Wallace, 2001). 일반적으로 실내공기에 영향을 주는 인자는 온도, 습도, 환기율, 공기의 이동, 환기, 입자상 물질, 생물학적 물질과 가스상 물질이 존재한다(Graudenz *et al.*, 2005). 이러한 다양한 인자 등으로 인해 실외 공기보다 실내 공기의 오염 농도가 10배 이상까지도 높다는 연구결과가 보고됨에 따라 실내공기에 대한 연구의 중요성이 더욱더 증대되고 있다(Guo *et al.*, 2004; Schlink *et al.*, 2004).

실내에서 발생하는 오염물은 매우 다양한 것으로 알려져 있으나 주로 휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compounds), 폼알데하이드(Formaldehyde) 등의 유해화학물질들이며 최근 연구에서는 인체의 영향과 관련하여 실내에서 방출되는 오염물질에 대해 다양한 연구를 진행하고 있다(Zuraimi and Tham, 2008). 이에 따라, 국내에서도 다중이용시설 등의 실내공기질관리법을 제정하여 유지기준과 권고기준을 구분하여 오염물질들을 관리하고 있으며 건축자재에 대해서도 액상건축자재와 고상건축자재를 구분하여 규제하고 있다. 또한 이러한 관리와 함께 친환경 페인트나 친환경 소재인 목재를 지향하고 있는 추세이며 이로 인하여 목질 건축자재의 수요가 꾸준히 증가하고 있는 실정이다. 그러나 건축자재로 사용되는 목질 제품은 화학적, 물리적으로 가공되는 과정 중 오염이 됨에 따라 실내의 내장 재료로 사용될 경우에 틀루

엔, 자일렌, 폼알데하이드 등을 방출한다고 보고되고 있다(Sim and Kim, 2006; 국립산림과학원, 2005). 이러한 이유로 목질제품이 실내공기 오염원으로 지목되고 있으나, 여기에는 충분한 검증이 이루어지지 않은 채 오도되는 측면도 있다(박상범, 2004). 또한, 목재로부터 사람의 건강에 이로움을 주는 자연 휘발성 유기화합물(Natural Volatile Organic Compounds: NVOC)이 다량 방출된다는 연구(Park *et al.*, 2006; Kim, 2001) 등이 보고되고 있어 목재의 방출성분에 대하여 보다 다양한 연구가 필요하다.

따라서 본 연구에서는 원목을 인위적으로 가공·처리한 목질제품의 TVOC(Total Volatile Compound: TVOC) 방출 특성 및 NVOC의 구성비에 대하여 연구를 수행하였다. 이를 위하여, 파티클보드(Particle Board: PB), 중밀도섬유판(Medium Density Fiber: MDF), 남양재합판(Plywood of *Oceania timber*), 칠레송합판(Plywood of *Pinus radiata*)을 대상으로 하여 총휘발성유기화합물을 비교하고, 그 중 인체에 이로운 NVOC의 방출특성과 구성 물질을 비교하였다. 이러한 연구결과는 향후 자연 친화적 건축자재를 이용하여 실내공기질을 향상시키는 데 있어 중요한 기초 자료가 될 것이다.

2. 실험방법

2.1 연구범위

산림청의 조사에 의하면 우리나라는 세계적인 목질판상제품의 생산·소비국으로 2008년 세계 6위의 섬유판(medium density fiberboard), 20위의 파티클보드(particleboard), 12위의 합판(plywood) 등의 목질판상제품을 생산하고 있다고 조사되었다(산림조합, 2009). 이에 따라 현재 목질판상제품들은 가구재, 건축 내·외장재 등으로 주로 사용되고 있으며 그 사

Table 1. Domestic production of Wood-based panels.

(Unit: m ²)	
Materials	Production
Plywood	695,000
Particle board	960,000
Midium density fiber	1,763,000
Total	3,418,000

(Reference: Korea Forest Service, 2008)

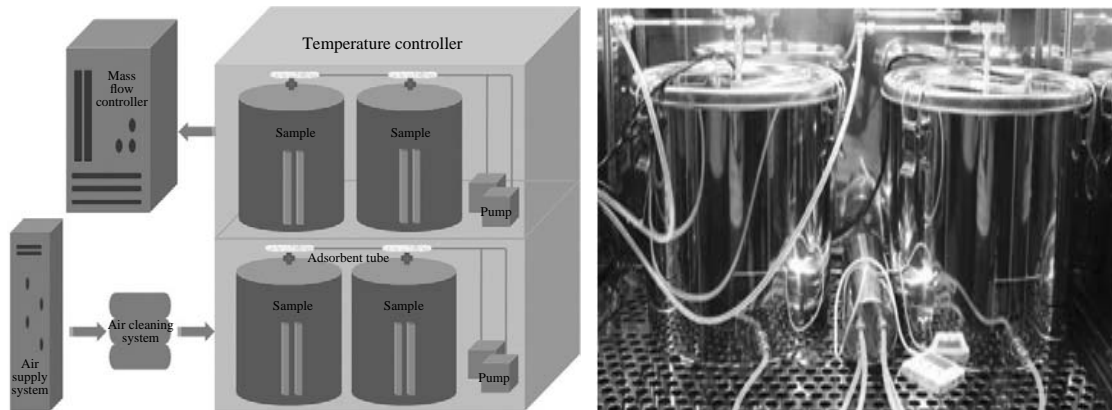


Fig. 1. Schematic diagram of emission chamber system.

용량은 지속적으로 증가하고 있는 추세이다. 목질제품의 제조는 일반적으로 소경목(小徑木)이나 폐잔재의 제재판이나 소각재, 단판(veneer), 삭편(particle), 섬유 등의 목질 원료와 접착제를 결합시켜 제조되며, 주위에서 흔히 볼 수 있는 합판, 집성재, 단판적층재, 삭편판, 섬유판 등을 말한다.

본 연구의 대상 목질제품은 성장기업에서 2007년에 제조된 것으로 생산량의 99% 이상을 차지하는 파티클보드(PB)와 중밀도섬유판(MDF) 및 합판(Plywood)을 사용하였으며, 합판은 남양재합판과 칠레송(라디에타파인)합판을 실험 대상으로 선정하였다. 시료는 165×165 mm의 크기로 절단하여 랩(폴리스티렌재질의 막)으로 감싸고 지퍼백으로 밀봉하여 4°C로 냉장 보관하여 오염 및 노화를 방지하였다.

2.2 실험장치 및 시료채취

목질제품에서 방출되는 휘발성 유기화합물을 알아보기 위해 ‘실내공기질공정시험기준’에서 규정하는 소형챔버법 규정에 따라 소형방출챔버는 20 L 용량의 스테인리스강(S.S.) 재질로 제작되었으며 오염물질의 흡착을 최소화하기 위해 전해연마(EP: Electro Polishing)처리를 하였다. 본체와 맞닿는 뚜껑부분에는 테플론(Teflon) 재질의 O-ring을 이용하여 챔버의 기밀성을 유지하였으며 챔버 하단부분에는 다공판을 설치하여 챔버 내부 공기의 혼합에 도움이 되도록 하였다. 챔버 내부의 온도와 습도는 항온항습기에 설치하여 온도 25±1°C, 습도 50±5%의 일정한 조건이 유지되도록 하였다.

Table 2. Conditions of chamber system.

Chamber temperature	25±1°C
Relative humidity	50±5%
Air ventilation rate	0.5/hr
Chamber load rate	1.98 m ² /m ³

공기 공급장치를 사용하여 SO_x, NO_x, VOCs 등의 오염물질이 제거된 깨끗한 공기를 생성하였고 이를 환기시스템으로 주입하였다. 시료채취 전까지 공기 유량은 167 mL/min로 일정한 유량으로 7일간 유지 후 시료를 연속적으로 2회 채취하였다. 시료채취 시에는 공급공기의 80%인 134 mL/min으로 고체흡착관에 채취하였으며 환기시스템을 통하여 33 mL/min의 유량을 방출시켰다. 이때 고체흡착관은 Tenax TA (SUPELCO, USA)와 Carbotrap™ (SUPELCO, USA)을 채운 Pyrex관을 사용하여 총 3.2L의 시료를 채취하였으며 시료채취 후 48시간 이내에 분석이 이루어지도록 하였다. 본 연구에서 사용된 소형챔버법의 운전조건은 표 2와 같다.

2.3 분석방법

목질제품의 VOC 분석에는 초저온농축장치(Cryogenic system)인 자동열탈착장치(aero trap desorber, Tekmar 6000)가 장착된 가스크로마토그래피-불꽃이온화검출기(GC/FID, HP 5890, USA)를 사용하여 정량분석을 하였으며, 가스크로마토그래피-질량분석계(GC/MSD, Agilent Technologies 5975, USA)를 사용하여 정성분석을 하였다. 이때 GC/FID는 Rtx-1 컬럼

(60.0 m × 530 μm × 3.0 μm, Restek Corp.)을 사용하여 분석을 수행하였다. 시료가 채취된 고체흡착관은 280°C의 온도에서 5분간 탈착하여 220°C의 이송라인을 통해 -150°C의 내부 흡착관(Internal trap)에 농축된 뒤 290°C로 탈착되어 GC 분석관으로 주입되었다. 분석은 3단계의 상승구간으로 이루어진 온도 프로그램을 사용하였다. 초기 40°C에서 5분 유지한 후 1단계에서는 100°C까지 5°C/min으로 온도를 상승시킨 후 5분간 유지하였다. 이 후 2단계에서는 2°C/min으로 150°C까지 상승시킨 후 최종적으로 3단계에서 5°C/min으로 250°C까지 온도를 상승시킨 후 5분간을 유지하는 프로그램으로 분석을 수행하였다. 표 3은 본 연구에서 확인하고자 하는 개별 VOC로 AVOC(7종)와 NVOC(9종)를 구분하여 정량·정성 분석하였다.

Table 3. Classification of volatile organic compounds.

Group	No.	Compounds
Anthropogenic volatile organic compound	1	Hexane
	2	Benzene
	3	Toluene
	4	Ethylbenzene
	5	m, p-Xylene
	6	Styrene
	7	o-Xylene
Natural volatile organic compound	1	α-Pinene
	2	Camphene
	3	β-Pinene
	4	β-Myrcene
	5	Δ3-Carene
	6	α-Terpinene
	7	p-Cymene
	8	d-Limonene
	9	γ-Terpinene

2.4 정도관리

본 연구에서는 데이터의 신뢰성을 확보하기 위해 흡착관의 회수율과 방법검출한계(MDL), 배경농도 및 공시료를 확인하였다. 그 결과, 고체흡착관의 회수율은 94.7% (±4.5%)이었고, 분석 정밀도는 상대표준편차(RSD)로 4.7%를 나타내었다. 시료채취에 앞서 고체흡착관의 외부 오염을 막기 위하여, 고체흡착관은 300°C에서 3시간 동안 열탈착이 이루어졌으며, 시료채취 전 고체흡착관의 공시료 확인을 통하여 오염 여부를 확인하였다.

또한 각각의 개별 물질을 검량하기 위해 농도의 범위를 5단계로 나누었으며 16개 물질의 상관계수(r²)가 0.996 이상의 값을 나타내었으며(그림 2) 표준시료 분석시 크로마토그램을 그림 3에 나타내었다. 검출한계(MDL)의 경우 저농도(10 ng/μL)의 휘발성 유기화합물 표준물질을 7회 반복 분석하였으며 그 결과, 상대표준오차는 9%임을 확인할 수 있었으며, 최소검출시험한계는 98% 신뢰도를 기준으로 하여 5.33 ng으로 이하로 나타났다(Lim *et al.*, 2008; Kim *et al.*, 2004). 검정곡선에 대한 점검은 분석기간 동안 주기적으로 이루어졌으며 실험 전 공시료 분석 장치의 오염여부를 지속적으로 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 목질제품의 총휘발성유기화합물(TVOC)

목질제품의 TVOC 방출속도는 ‘실내공기질공정시험기준’에 따라 크로마토그래프 상의 헥산(Haxane)과 헥사데칸(Hexadecane) 사이에 존재하는 물질의

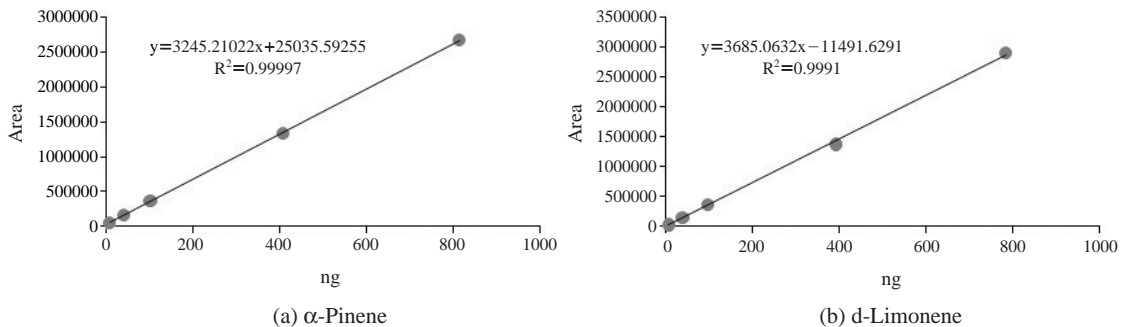


Fig. 2. Calibration curves of individual NVOC.

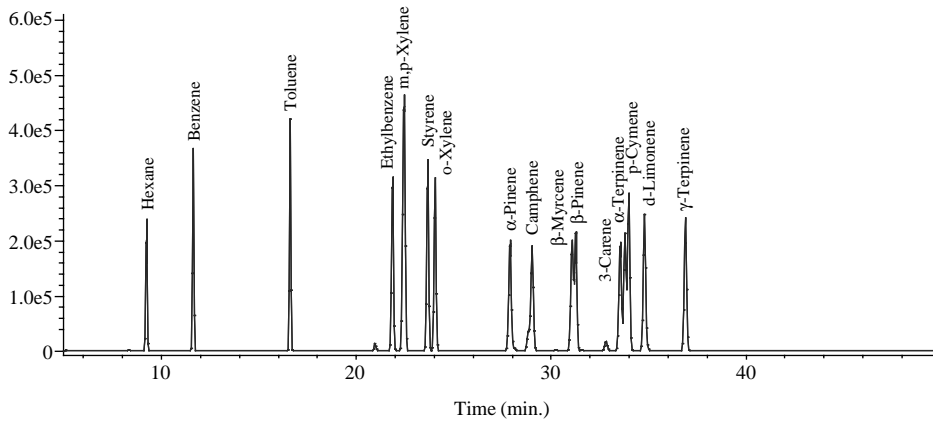


Fig. 3. Representative chromatogram of standard VOCs.

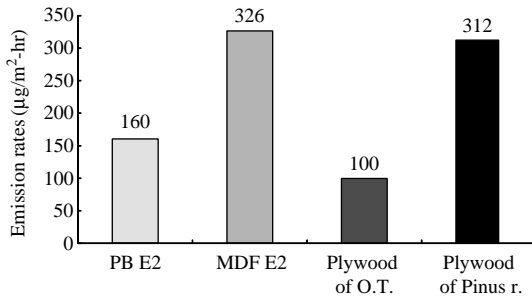


Fig. 4. TVOC concentration from Wood-based materials.

톨루엔 등가농도로 환산하여 방출속도를 산정하였다.

그 결과, MDF와 칠레송 합판에서 방출되는 TVOC는 326 µg/m²-hr, 312 µg/m²-hr로 대상 자재 중 가장 높은 방출량을 확인할 수 있었다. 특히 남양재 합판의 TVOC가 가장 낮았으며 이러한 결과의 원인은 합판으로 사용되는 목재가 주로 활엽수로 타 재료와 대조를 이루었다. 또한 본 연구결과와 「다중이용시설 등의 실내공기질관리법」에 의한 건축자재에서 방출되는 오염물질의 기준인 4,000 µg/m²-hr와 비교하였을 경우 최소 12.3배 이하의 값으로 나타났다.

Brown (1999)의 연구에 따르면 PB에서 방출되는 TVOC의 양이 MDF에서 방출되는 양보다 더 큰 것을 확인할 수 있었으나 이들의 연구 대상 TVOC가 Methanol, Acetone, Hexanal, Pinenes, Limonene, Nonanal 등으로 한정되어 있어서 연구의 대상물질의 범위에 따라 확연히 다른 연구결과가 나온다는 것을

알 수 있었으며, Kim *et al.* (2006)의 논문에서도 유사한 결과를 얻을 수 있었다.

그림 5은 대상 자재 중 대표적으로 MDF를 GC/MSD로 분석하여 정성한 크로마토그램을 보여주고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 NVOC가 방출되고 있는 것을 확인할 수 있다.

3.2 목질제품의 NVOC/AVOC/OVOC 비

본 연구에서는 앞에서 언급된 바와 같이 α-pinene, Camphene, β-pinene 등의 자연방출원에 의한 9가지 모노테르펜(Monoterpene)물질을 Natural VOC (NVOC)라고 하였고, hexane, benzene, toluene 등의 인위적인 방출원에 의한 7가지 물질을 Anthropogenic VOC (AVOC)라고 하였으며, TVOC는 NVOC와 AVOC를 제외한 크로마토그램 상의 Hexane과 Hexadecane 사이의 나머지 물질들을 기타 VOC (Other VOC: OVOC)라고 정의하였다. 그림 6에서는 PB, MDF, 남양재합판, 칠레송합판의 TVOC 중 NVOC, AVOC, OVOC가 차지하는 비율을 나타내고 있다. NVOC의 비율이 가장 큰 물질은 칠레송합판으로 TVOC 중 65%를 차지하였으며, 뒤이어 MDF, PB, 남양재 합판의 순으로 NVOC 비율이 낮게 나타났다. MDF의 AVOC는 1%로 매우 적었으며, 4개의 목질제품 모두 7% 이하의 낮은 비율을 나타내었다.

일반적으로 목질제품의 제조과정에서 접착제의 사용량이 많아 접착제에서 주로 방출되는 물질은 제품에 따라 차이가 나타나지만 Methyl alcohol, Toluene

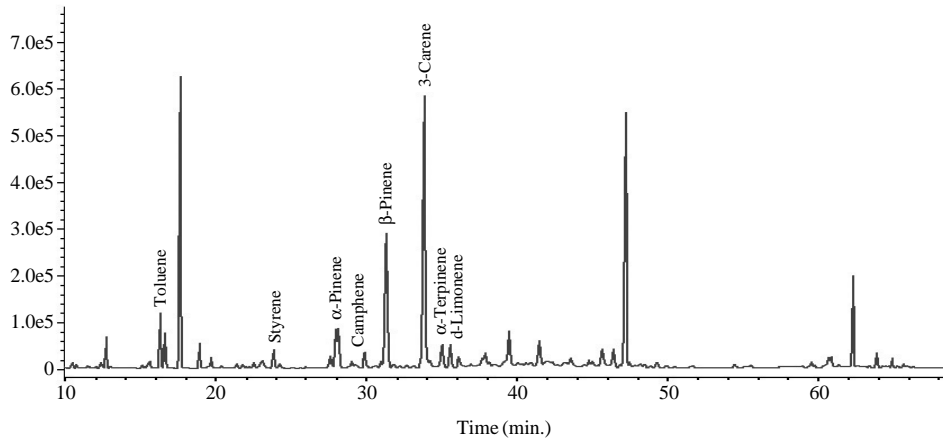


Fig. 5. Chromatogram of VOCs Emitted from MDF.

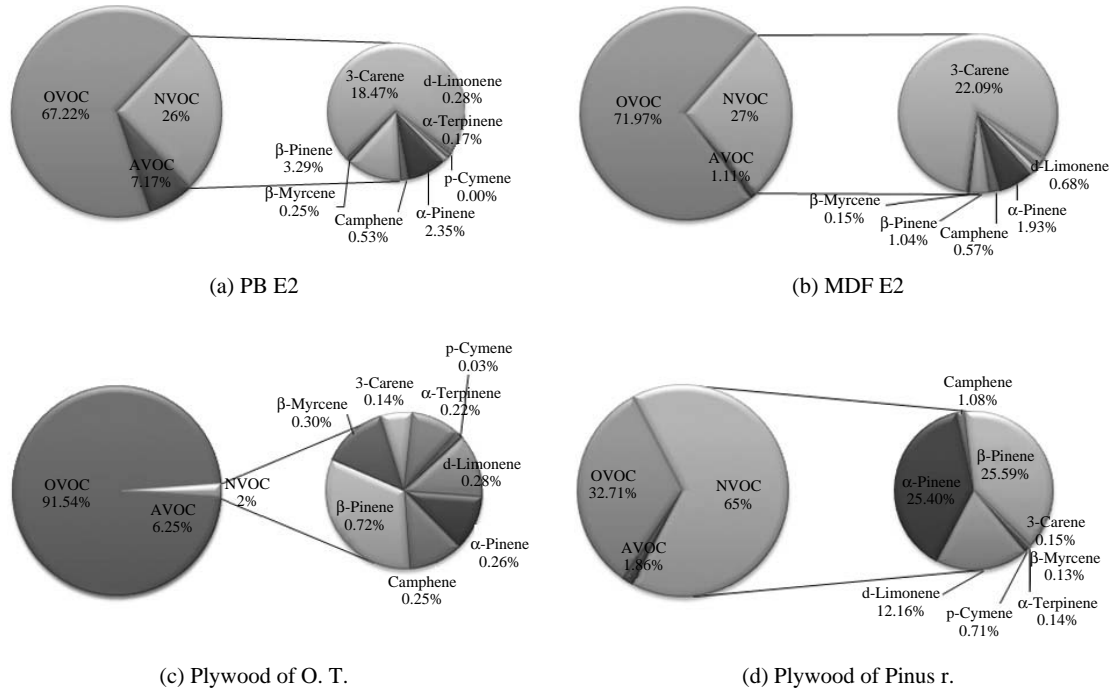


Fig. 6. Individual VOC emission rates from Wood-based materials.

등이 주로 방출된다고 보고되고 있다(국립환경과학원, 2006). 본 연구에서는 OVOC의 분율이 높은 것으로 나타나 주로 정성된 Benzene, Toluene, Ethyl benzene, xylene를 제외한 다양한 VOC가 방출되고 있는 것으로 판단된다. 그러나 Park *et al.* (2006)의 연구에

서 수행된 낙엽송 및 소나무와 같은 생목재에서 방출되는 TVOC 중 NVOC가 70% 이상을 차지한다는 연구와 비교할 때는 본 연구의 목질제품에서 상대적으로 적은 NVOC 분율을 나타내는 것을 알 수 있었다.

또한 본 연구에서는 목질제품을 대상으로 하였기

때문에 개별 NVOC의 방출의 특성이 다양하게 나타났다. 삭편(削片)을 사용하여 만들어진 PB와 MDF는 NVOC의 특성이 유사하였고, 합판인 남양재합판과 칠레송합판이 유사한 형태를 보였다. MDF의 경우 다른 자재에 비해 $\Delta 3$ -carene이 다량으로 방출되고 있었으며 PB에서도 $\Delta 3$ -carene이 높게 방출되었다. 그러나 p-cymene은 방출되지 않았으며 다른 개별 VOC도 낮게 방출되는 것으로 확인되었다. 또한 칠레송합판의 경우 소나무를 재료로 하였기 때문에 소나무자체의 방출특성을 나타내어 α -pinene과 β -pinene, d-limonene, β -myrcene이 높게 방출되고 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 PB, MDF, 남양재합판, 칠레송합판을 대상으로 20L 소형챔버법을 사용하여 VOC를 조사하였다. 그 결과, MDF와 칠레송합판의 TVOC는 $326.4 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{-hr}$, $321.3 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{-hr}$ 으로 나타났다. 이것은 「다중이용시설 등의 실내공기질관리법」에 의한 건축자재에서 방출되는 오염물질의 기준인 $4,000 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{-hr}$ 이하의 값으로, 기준치 이하의 VOC 방출속도를 방출함을 확인할 수 있었다. TVOC 중 NVOC의 방출속도 비율은 칠레송합판(65%)이 가장 컸으며 MDF와 PB는 약 23% 내·외의 비율을 차지함을 알 수 있었다. 특히 남양재 합판은 1%의 가장 낮은 NVOC 비율을 보였는데, 이것은 모노테르펜이 적게 방출되는 활엽수를 재료로 하여 제조된 것으로 인한 결과로 사료된다. NVOC의 구성성분비는 PB와 MDF가 유사한 형태를 보였으며, $\Delta 3$ -carene이 72.1% 이상으로 가장 큰 구성비를 보였다. 남양재합판과 칠레송합판은 β -pinene이 가장 큰 비율을 차지하였고, α -pinene과 d-limonene, camphene 등이 많이 방출되는 것으로 나타났다.

일반적으로 목질제품 등의 인위적인 가공 제품에서는 인체에 유해한 VOC 등의 오염물질이 다량 방출된다고 보고되고 있다. 그러나 본 연구의 결과에서 볼 수 있듯이 모든 제품에서 유해한 물질이 다량 방출되기 보다는, 인체에 유익한 NVOC 방출이 이루어졌다. 따라서 향후 한정된 자원을 효율적으로 이용하려면 이러한 방출속도 연구가 활성화 되어야 할 것이다. 그리고 TVOC에 포함되지만 정성 및 정량이

어려운 물질을 정확히 파악하여 좀 더 구체적인 건강성 또는 유해성 판단이 이루어져야 할 것이며 장기시간으로 방출되는 특성에 대해 향후 연구되어야 할 것으로 사료된다. 더 나아가 이러한 VOC 방출속도 연구를 기반으로 한 친환경 목질제품의 등급제를 확립하여, 고품질의 실내공기질 확보가 절실히 필요하다고 사료된다.

감사의 글

본 연구는 국립산림과학원과 공동연구과제(목질제품의 VOC 평가 및 개선)와 BK-21 2단계 사업으로부터 지원받은 과제이고 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 국립산림과학원(2005) 실내공기환경과 목질제품.
 국립환경과학원(2006) 건축자재 오염물질 방출시험방법 최적화 및 방출특성연구(II).
 박상범(2004) 새집증후군과 건강주택2, 산림, 11월호, 64-67 pp.
 산림조합(2009) 삼림지, 임업정보, 100-103.
 산림청(2008) 통계자료.
 Brown, S.K. (1999) Chamber assessment of formaldehyde and VOC emissions from wood-based panels, *Indoor Air*, 9, 209-215.
 Graudenz, G.S., C.H. Oliveira, A. Tribess, C. Mendes, M.R.D.O. Latorre, and J. Kalil (2005) Association of air-conditioning with respiratory symptoms in office workers in tropical climate, *Indoor Air*, 15, 62-66.
 Guo, H., S.C. Lee, L.Y. Chan, and W.M. Li (2004) Risk assessment of exposure to volatile organoc compounds if different indoor environments, *Environmental Research*, 94, 57-66.
 Kim, J.C. (2001) Factors controlling natural VOC emissions in a southeastern US pine forest, *Atmospheric Environment*, 35, 3279-3292.
 Kim, J.C., J.H. Hong, C.H. Gang, Y. Sunwoo, K.J. Kim, and J.H. Lim (2004) Comparison of monoterpene emission rates from conifers, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 20(2), 175-183. (in Korean with English abstract).
 Kim, S., J.A. Kim, H.J. Kim, and S.D. Kim (2006) Determination of formaldehyde and TVOC emission factor

- from wood-based composition by small chamber method, *Polymer Testing*, 25, 605-614.
- Lim, J.H., J.C. Kim, K.J. Kim, Y.S. Son, Y. Sunwoo, and J.S. Han (2008) Seasonal variations of monoterpene emissions from *Pinus densiflora* in East Asia, *Chemosphere*, 73(4), 470-478.
- Park, H.J., J.C. Kim, B.D. Park, and K.N. Park (2006) A study on the characteristics of monoterpene emission from different wood species, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 22(1), 145-151. (in Korean with English abstract)
- Schlink, U., M. Rehwagen, M. Damm, M. Richter, M. Borte and O. Herbarth (2004) Seasonal cycle of indoor-VOCs: comparison of apartments and cities, *Atmospheric Environment*, 38, 1181-1190.
- Sim, S.H. and Y.S. Kim (2006) Characterization and assessment of indoor air quality in newly constructed apartments-volatile organic compounds and formaldehyde, *Korea J. Env. Health*, 32(4), 275-281.
- Sundell, J. (2004) On the history indoor air quality and health, *Indoor Air*, 14, 51-58.
- Wallace, L.A. (2001) Human exposure to volatile organic pollutants: implications for indoor air studies, *Annual Review of Energy and the Environment*, 26, 269-301.
- Yu, B.F., Z.B. Hu, M. Liu, H.L. Yang, Q.X. Kong, and Y.H. Liu (2009) Review of research on air-conditioning systems and indoor air quality control for human health, *International Journal of Refrigeration*, 32(1), 3-20.
- Zuraimi, M.S. and K.W. Tham (2008) Indoor air quality and its determinants in tropical child care centers, *Atmospheric Environment*, 42, 2225-2239.