

벽지에서 발생하는 오염물질 방출특성 - TVOC와 HCHO를 중심으로 -

장성기* · 김미현 · 이홍석 · 임준호 · 장 미 · 서수연

국립환경과학원 실내환경과
(2005. 8. 30 접수. 2005. 10. 10 승인)

Characteristics of pollutant emission from wallpapers - Around TVOC and HCHO -

Seong-Ki Jang,* Mi-Hyun Kim, Hong-Suk Lee, Jun-ho Lim, Mee Jang and Soo-yun Seo

Indoor Air Quality Division, National Institute of Environmental Research, Incheon, Korea

(Received August 30, 2005, Accepted October 10, 2005)

요 약 : 본 연구는 벽지 종류 및 방출기간에 따른 방출농도특성을 알아보고자 소형챔버법으로 방출시험을 수행하였다. 방출시험을 통해 측정 분석된 TVOC와 HCHO의 평균농도는 각각 $1.1 \text{ mg/m}^2 \cdot \text{h}$, $0.01 \text{ mg/m}^2 \cdot \text{h}$ 로 나타났으며, 25개 벽지 모두 현 방출기준을 만족하였다. TVOC 방출농도를 보면 PVC 벽지, 천연 벽지, Non-PVC 벽지 순으로 나타났으며, HCHO는 벽지 종류에 상관없이 아주 낮은 농도로 검출되었다. 정성된 45종 개별 VOC에 대한 성분별 기여도순을 보면 파라핀계 탄화수소, 방향족 탄화수소, 올레핀계 탄화수소였으며, 그 중 파라핀계 탄화수소는 90% 이상의 기여율을 보였으며, 독성이 강한 할로젠화 탄화수소는 검출되지 않았다. PVC 벽지는 다른 벽지에 비해 방출량이 많았으며, 톨루엔은 천연벽지 보다 10배 정도 높은 농도를 보였다. 한편, 방출시간 경과에 따른 방출농도는 점차적으로 감소하는 경향을 보여주었다.

Abstract : This study is to investigate the characteristics of emission concentration according to wallpaper sort and emission time using small chamber method. The target compounds included 45 VOCs and formaldehyde, which were respectively determined by adsorption sampling and thermal desorption coupled with GC/MS method, and by sampling in DNPH cartridge and HPLC method. The emission factor of TVOC and HCHO was detected to $1.1 \text{ mg/m}^2 \cdot \text{h}$ and $0.01 \text{ mg/m}^2 \cdot \text{h}$ respectively, and the wallpapers of 25 satisfied emission standard. TVOC emission factor appeared in order of the concentration of PVC, natural, and Non-PVC wallpaper, while HCHO was detected very low concentration without relation to wallpaper sort. The paraffin hydrocarbons appeared to be the most contributable class of hydrocarbons in terms of their concentrations, followed by aromatics, and olefins, halogenated hydrocarbons was not detected. PVC wallpapers plentifully emitted TVOC above other wallpapers, and toluene was showed higher concentration of 10 times than natural wallpaper. In addition to, emission factor according to elapse was gradually decreased.

Key words : TVOC, HCHO, small chamber method, PVC wallpaper, natural wallpaper, non-PVC wallpaper

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)32-560-7325 Fax : +82-(0)32-561-7013

E-mail: skjang@me.go.kr

1. 서 론

최근 ‘삶의 질’에 대한 욕구가 증가하면서 Well-being 의식이 고조되고 있으며 경제 수준의 향상으로 인한 다양한 생활용품의 사용은 예상치 못한 오염 물질의 방출을 촉진시켜 실내공간에서 생활하는 거주자가 일명 ‘새집증후군(Sick House Syndrome)’ 및 ‘화학물질 과민증(Multi-Chemical Sensitivity)’ 등에 대한 문제들이 언론에 의해 이슈화 되면서 실내 공기질에 대한 관심은 점점 증가하고 있다. 현대인들이 실내에서 보내는 시간이 더 많아지고 있음에도 불구하고 건축자재의 화학물질사용 및 실내오염물질 발생원 증가와 함께 환기부족 등으로 실내공기오염이 심화되고 있는 실정이다. 이에 환경부는 “다중이용시설등의 실내공기질관리법”의 시행으로 실내공기오염에 대해 적극적인 관리 대책을 추진하고 있다.¹ 실내공기오염은 매우 다양하고 복잡한 원인에 의해 발생되며 오염된 외부의 공기가 실내로 유입되거나 연소와 흡연 등과 같은 거주자의 활동 그리고 복합화합물로 이루어진 단열재와 내부 마감재 등과 같은 건축자재 및 생활용품 등에서 비롯되는 것으로 알려져 있다. 실내공기를 오염시키는 오염물질은 250여종이 있으나, 대표적인 것으로 건축자재에서 발생하는 포름알데히드, 라돈, 석면, 휘발성유기화합물, 연료의 연소과정에서 발생하는 이산화질소, 일산화탄소, 이산화탄소, 인간 활동에서 발생하는 먼지, 담배연기, 생활품에서의 미생물성 물질, 휘발성 유기화합물, 기타 악취, 소음, 비전리 또는 전리방사선 등이 있다. 물질에 따라 다르지만 건축자재에서 발생하는 라돈은 폐암을 일으키며, 단열재나 섬유옷감, 실내가구의 철에서 발생하는 포름알데히드는 눈, 코, 목의 가려움, 기침, 설사, 어지러움, 구토, 피부질환을 유발시킬 수 있다.² 하지만, 국내의 경우 실내공기질에 영향을 미치는 VOC의 농도분포 특성에 대한 연구가 여러 연구자에 의해 폭넓게 수행된 바 있으나,³⁻⁶ 주배출원에 대한 측정연구실적은 아직 미비한 실정이다.⁷⁻⁹ 따라서, 본 연구는 실내거주자의 건강에 영향을 미치는 오염물질 중 건축자재에서 발생하는 오염물질의 방출특성을 파악하고자 실내 내장재 중 공기와 접촉하고 있는 면적이 가장 넓은 벽지에 대한 방출시험을 실시하여, 국내 시판되고 있는 벽지의 방출농도 기준 적합여부와 벽지 종류 및 방출기간에 따른 방출특성을 알아보고자 하였다.

2. 연구 방법

2.1. 방출시험방법

건축자재에서 발생하는 오염물질을 측정하는 방법은 크게 데시케이터법, 챔버법, FLEC법으로 구분할 수 있다. 챔버법에 사용되는 챔버는 유리나 스테인레스로 제작되며 챔버 크기에 따라 소형챔버법과 대형 챔버법으로 나뉜다. 대형챔버는 가구류 등을 내부에 설치하여 측정이 가능하도록 구성된 것이며 보통 5~10 m³ 이상의 챔버를 말한다. 반면에 소형챔버는 각종 건축자재 및 생활용품의 일부를 시험 시료로 사용하여 챔버에 넣고 시료로부터 발생하는 오염물질을 측정하며 대개 1 m³ 이하의 챔버를 말한다. 건축자재 오염물질 방출시험방법은 소형챔버 내의 공기농도와 챔버를 통과하는 공기의 적산유량 및 시험편의 표면적을 구하여, 시험대상인 건축자재의 단위면적당 포름알데히드 및 휘발성유기화합물의 방출량을 측정하는 방법으로 챔버는 원칙적으로 스테인리스강 재질의 20 L를 사용한다. 이때 챔버 내 온·습도는 각각 25±1°C, 50±5%의 범위를 유지하여야 하며, 배경농도는 TVOC는 20 µg/m³이하, HCHO는 5 µg/m³이하를 만족하여야 한다.

2.2. 시편 제작 및 시료채취방법

일반적으로 벽지는 크게 PVC벽지와 Non-PVC 벽지, 천연벽지로 구분되며, 본 방출시험에 사용된 벽지는 12개 제조업체로부터 생산된 PVC 벽지 15개, Non-PVC 벽지 3개, 천연 벽지 7개를 대상으로 하였다. 선정된 벽지는 방출시험과 동일한 온·습도 조건으로 보관하였으며, 시편은 방출시험 직전에 시료부하율(Product loading factor) 2.2 m²/m³로 제작하여, 온·습도 및 배경농도 기준을 만족하는 소형 챔버에 넣어 7일 후에 시료채취 하였다. TVOC는 Tenax-TA 200 mg이 충전된 흡착관(1/4"×9 cm, Perkin Elmer, UK)을 이용하여 167 ml/min 유량으로 20분간, HCHO는 오존스크러버와 2,4-DNPH 카트리지를 이용해 167 ml/min 유량으로 60분간 시료채취 하였다. 채취에 사용된 흡착관과 챔버는 깨끗한 상태로 전처리(conditioning)하여 사용하였다. 여기서 시료부하율이란 시험편의 표면적(147 mm×147 mm×2)과 소형 챔버 용적(20 L)의 비율을 의미한다. 본 연구의 시편 제작 및 시료채취는 실내공기질공정시험방법에 준하였다.¹⁰ 시편 제작 및 시료채취는 Fig. 1과 같다.

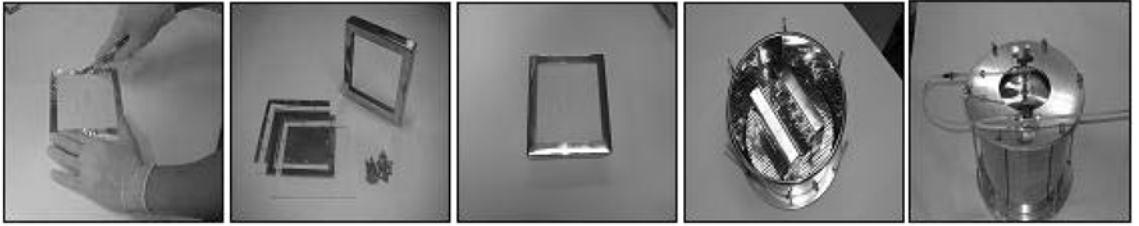


Fig. 1. Photograph of test specimen manufacture and sampling

2.3. 시료분석방법

본 연구의 측정대상물질은 총휘발성유기화합물 (Total volatile organic compounds, 이하 TVOC)과 포름알데히드 (Formaldehyde; 이하 HCHO) 및 출현빈도가 높거나 독성이 강한 개별 VOC로 선정하였다. 채취된 VOC와 HCHO 시료는 각각 TD/GC/MS와 HPLC를 이용하여 분석하였으며, 액체상 표준혼합물질 (Japanese Indoor Air Standards 45 Mixture : VOC, Supelco CARB Carbonyl-DNPH Mixture 1 : HCHO)을 사용하여 감응계수 및 검량선을 작성하여 농도를 정량하였다. TVOC 방출농도($\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$)계산은 톨루엔 검량선으로 농도(mg/m^3)를 구한 후 시료부하율($2.1609 \text{ m}^2/\text{m}^3$)과 환기 회수(0.5 회/hr)를 각각 나누고 곱하여 계산하였다. 한편, Tenax-TA가 충전된 흡착관, DNPH 카트리지가, 소형 챔버에 대한 blank 농도는 정량 시 보정하여 벽지에서만 발생하는 오염물질농도를 나타내었다. 건축자재 방출시험방법 및 측정정도관리에 대한 상세한 내용은 이미 별도의 논문에 상세히 보고한 바 있다.⁷

2.4. 측정정도관리

본 연구는 소형챔버법에 대한 전반적인 성능을 평가하기 위하여 온·습도 및 배경농도, 열탈착장치 및 챔버 회수율, 기기 감도 재현성, 시료 중복·반복채취에 대한 재현성, 기기 검출한계 및 흡착관 파과 시험을 수행하였다. 온·습도는 각각 $24\sim 25^\circ\text{C}$, $48\sim 51\%$ 의 범위를 보여 소형챔버법에 명시된 기준을 만족하는 것으로 나타났으며, 챔버 배경농도도 기준치 이내로 검출되었다. 또한, 기기감도 및 중복·반복시료채취의 재현성은 $20\sim 30\%$ 이내로 나타났으며, 열탈착장치 및 소형챔버에 대한 회수율은 80% 이상이므로 전반적으로 양호한 성능을 보였으며, 파과 역시 일어나지 않아 시료 채취에 의한 시료손실은 없었다. 따라서, 본 연구에 사용된 방출시험방법에서 도출된 방출농도는 신뢰할 만한 수준으로 판단된다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 방출농도 분포특성

본 연구는 건축자재 중 벽지 25개(PVC 벽지 15개, Non-PVC 벽지 3개, 천연벽지 7개)를 대상으로 하여 방출시험을 수행하였으며, 그 결과 TVOC와 HCHO 모두 다중이용시설등의 실내공기질관리법에 제시된 방출농도기준($\text{TVOC } 4 \text{ mg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$, $\text{HCHO } 1.25 \text{ mg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$)을 만족하는 것으로 나타났다. 25개 자재의 방출농도를 이용해 누적확률 분포도를 Fig. 2에 나타내었다. 방출농도에 대한 누적확률분포는 비선형으로 비정규분포임을 알 수 있었으며, TVOC는 $0.02\sim 3.99 \text{ mg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$, HCHO는 N.D. $\sim 0.013 \text{ mg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ 로 검출되었고, 특히 HCHO는 기준에 비해 수백 배 이하의 농도를 보였다. 전체 자료 중 약 85% 정도는 누적확률분포상 연속적인 흐름을 보였으나, 나머지 자료는 다른 농도분포특성을 보였다. 나머지 15%에 해당되는 농도가 실제 벽지의 농도분포특성을 대변하는 농도 인지 아닌지는 지속적인 방출시험을 통한 자료축적으로 가능할 것이다.

벽지의 방출농도분포를 백분위수로 Fig. 3에 나타내었다. 평균값이 중앙값 보다 높게 나타나는 왼쪽으로 치우치는 비정규분포임을 알 수 있었다. 환경대기 중 검출되는 대부분의 농도분포가 비정규분포임을 감안할 때 벽지의 방출량 역시 비정규분포인 것은 당연한 결과로 보여진다. 이는 오염물질의 농도범위가 대체적으로 넓게 분포하고 있음을 말해주는 것이며, 두 측정항목 모두 중앙값과 평균값을 초과하는 고농도범위가 넓게 나타남을 백분위수 간격을 통해 알 수 있었다.

3.2. 벽지 종류별 방출농도비교

방출농도에 대한 평균, 중앙값, 표준편차, 최대값, 최소값을 Table 1에 정리해 놓았으며, 평균농도와 표준편차를 이용한 벽지종류별 비교그래프는 Fig. 4와 같다.

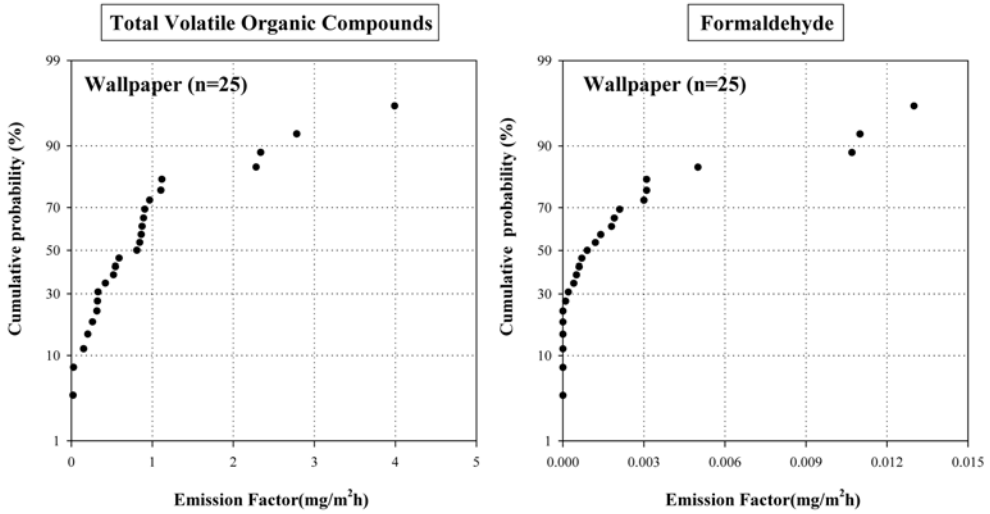


Fig. 2. Cumulative distribution of TVOC and HCHO in wallpapers (linear scale).

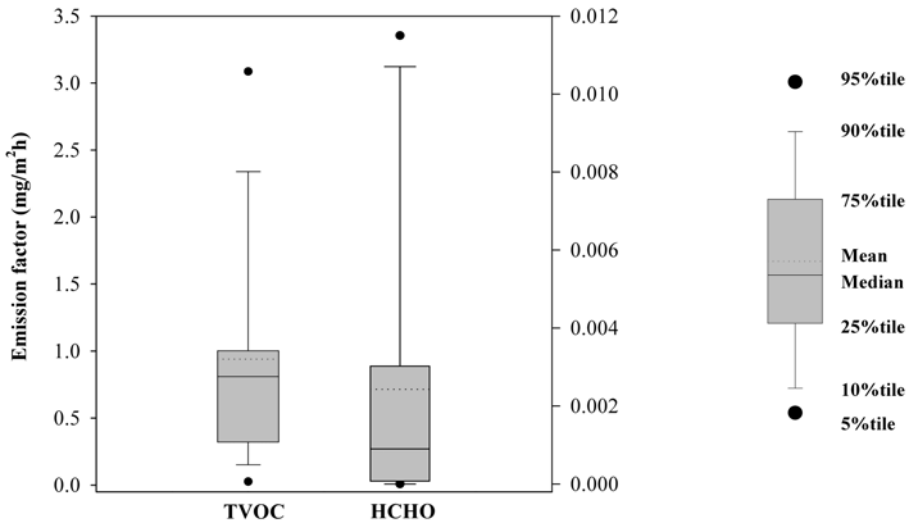


Fig. 3. Percentile of TVOC and HCHO emission factor for wallpaper data.

벽지 종류에 따라 방출농도차이를 보였으며, TVOC 평균방출농도는 PVC 벽지, 천연 벽지, Non-PVC 벽지 순으로 나타났으며, 각각 $1.35 \text{ mg/m}^2 \cdot \text{h}$, $0.33 \text{ mg/m}^2 \cdot \text{h}$, $0.29 \text{ mg/m}^2 \cdot \text{h}$ 로 검출되었다. PVC 벽지는 다른 벽지에 비해 약 5배 정도 높은 평균방출농도를 보였으며, 표준편차 역시 높게 나타나 농도범위가 넓게 분포되어 있음을 알 수 있었다. 또한, 최대값($3.99 \text{ mg/m}^2 \cdot \text{h}$) 역시 PVC 벽지에서 검출되었으며, 최소값인 $0.32 \text{ mg/m}^2 \cdot \text{h}$ 은 Non-PVC 벽지의 평균 보다 높게 나타나 다른 벽지에 비해 TVOC 방출량이 많은 것으로

조사되었다. 벽지 중 가장 낮은 TVOC 방출농도는 $0.02 \text{ mg/m}^2 \cdot \text{h}$ 로 Non-PVC 벽지에서 검출되었으며, 평균 농도 역시 천연벽지에 비해 낮게 나타났다. 하지만, 이러한 결과는 통계처리에 사용된 Non-PVC 벽지의 자료수가 다른 벽지에 비해 2배 이상 적어 절대적인 평가는 어려울 것으로 판단된다.

HCHO의 경우 벽지 모두 $0.015 \text{ mg/m}^2 \cdot \text{h}$ 이하의 낮은 농도를 보였으며, 평균농도는 $0.002 \text{ mg/m}^2 \cdot \text{h}$ 로 아주 낮은 농도를 보여주었다. 검출빈도 측면에서는 PVC 벽지가 80%정도의 빈도를 보였고, 천연벽지는

Table 1. Emission factor of TVOC & HCHO for wallpapers

(unit : mg/m² · h)

	Wallpaper (n = 25)		PVC wallpaper (n = 15)		Non-PVC wallpaper (n = 3)		Natural wallpaper (n = 7)	
	TVOC	HCHO	TVOC	HCHO	TVOC	HCHO	TVOC	HCHO
Mean	0.94	0.002	1.35	0.003	0.29	N.D.	0.33	0.003
Median	0.81	0.001	0.94	0.002	0.03	N.D.	0.33	0.001
S.D.*	0.95	0.004	1.03	0.004	0.45	N.D.	0.15	0.004
Minimum	0.02	N.D.**	0.32	N.D.	0.02	N.D.	0.15	N.D.
Maximum	3.99	0.013	3.99	0.013	0.81	N.D.	0.55	0.011

* : Standard Deviation, ** : Not detected

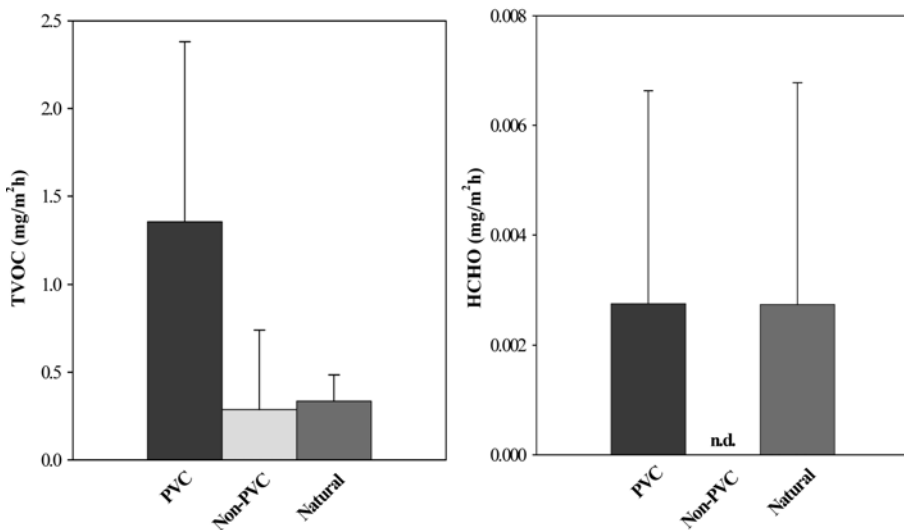


Fig. 4. Classificational comparison of TVOC and HCHO emission factor from wallpapers.

70%정도를 보였으며, Non-PVC 벽지는 검출되지 않았다. 평균농도순은 PVC 벽지, 천연벽지, Non-PVC 벽지이며, 최대값은 PVC 벽지에서 검출되어, 다른 벽지에 비해 HCHO가 많이 방출되고 있음을 확인 할 수 있었다.

PVC 벽지의 방출농도가 높게 나타나는 이유는 인쇄 시 유해한 용제가 PVC층을 녹이면서 인쇄되고 유해한 용제가 PVC 층에 녹아 있어 시공 후 천천히 방출되는 것으로 보여지며, Non-PVC 벽지는 종이위에 인쇄하여 건조 시 대부분의 휘발성유기화합물이 휘발되기 때문에 세 종류의 벽지 중 농도가 가장 낮게 검출되는 것으로 추정된다.

3.3. 방출시간경과에 따른 농도 비교

현재 오염물질 방출 건축자재 시험방법에는 고상자재의 경우에는 7일 후, 액상자재의 경우에는 3일 후의

방출농도를 측정하게 되어있지만, 28일이라는 장기간에 걸친 방출농도의 특성을 살펴볼 필요가 있다. 따라서, 본 연구는 두 종류의 벽지에 대해 같은 시편을 세 개의 챔버에 장착하여 1, 3, 7, 14, 28일 경과 후의 방출농도를 측정해 보았다. 시간경과에 따른 휘발성유기화합물 및 포름알데히드의 방출농도는 Table 2에 요약하였으며, 평균방출농도에 대한 변동은 Fig. 5에 나타내었다.

시간경과에 따른 방출농도 변동을 살펴보면, TVOC의 경우 전반적으로 감소추세를 보였으나, 저농도로 방출된 HCHO는 시간에 따른 점진적인 감소를 보이지는 않았다. 이는 벽지재의 HCHO 성분이 미량으로 포함되어 있어 시간경과에 따른 규칙적인 변동을 나타내지 않은 것으로 사료되며, 일반적으로 저농도 시료가 고농도 시료에 비하여 측정 불확도가 증가하는 경향이 있으므로 TVOC와 같은 방출기간을 적용하여 방

Table 2. Emission factor variation of TVOC & HCHO from wallpapers according to elapse (unit : mg/m² · h)

wallpaper A	TVOC				HCHO			
	# 1	# 2	# 3	mean	# 1	# 2	# 3	mean
1 day	0.95	0.92	0.98	0.945	0.006	0.005	0.010	0.0074
3 day	0.57	0.86	0.65	0.692	0.008	0.008	0.005	0.0068
7 day	0.53	0.46	0.55	0.514	0.006	0.006	0.014	0.0088
14 day	0.49	0.39	0.41	0.427	0.005	0.007	0.007	0.0062
28 day	-*	-	-	-	0.003	0.005	0.004	0.0037

wallpaper B	TVOC				HCHO			
	# 1	# 2	# 3	mean	# 1	# 2	# 3	mean
1 day	1.93	2.26	1.98	2.058	0.001	0.010	0.001	0.0038
3 day	1.04	1.07	0.95	1.019	0.005	0.006	0.002	0.0042
7 day	0.93	0.68	0.71	0.773	0.001	0.001	0.010	0.0041
14 day	0.77	0.82	0.79	0.794	0.008	0.004	0.005	0.0055
28 day	-	-	-	-	0.002	0.003	0.002	0.0024

* : Not available

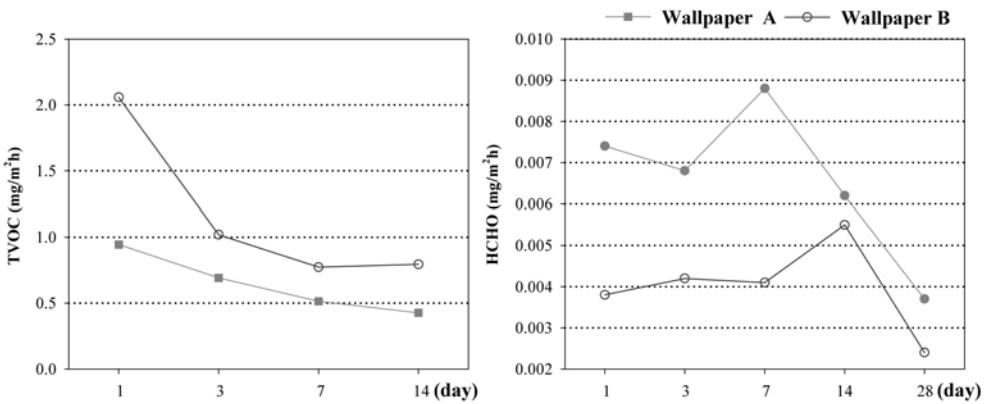


Fig. 5. Emission factor variation of wallpapers according to elapse

출시험을 행하여도 무난할 것으로 판단된다. TVOC는 방출기간 3일에서 급격한 농도변동을 보였으나, 그 이후 경과시간에는 점차적인 변동폭을 보이다가 7일부터는 변동폭이 작아 실내공기질공정시험법상 고상자재의 시료채취일이 소형챔버에 넣은 후 7일로 설정된 것은 어느 정도 타당한 것으로 여겨진다.

또한, TVOC 방출농도는 방출기간이 지날수록 점차적인 감소를 보여 밀폐된 공간에서 방출량은 시간변수만으로도 농도 변동이 일어남을 정량화된 수치로 확인할 수 있었다. HCHO는 연속적인 감소 추세를 보이지는 않았지만, 28일 후 농도는 1.5~2배 정도 낮게 나타나 저농도 그룹의 물질 역시 어느 일정기간이 경과한 후에는 뚜렷한 농도변동이 있음을 보여주었다. 2001년

대한주택공사 주택도시연구원에서 실시한 FLEC법을 이용한 벽지 방출시험에서도 시간경과에 따라 방출농도가 급격히 감소하는 시간대기가 나타났으며, 방출시간이 길수록 방출량이 줄어들고 있음을 알 수 있었다.¹¹ 또한, Kundsén 등은 소형챔버 내 기류속도와 환기율을 변경하여 액상과 고상 자재의 방출농도가 기류속도와 환기율에 따라 동일한 방출기간이라도 농도차이가 나타남을 보여주었으며, 시간경과에 따라 어느 시점에서 급격한 농도변화가 발생한 후, 방출시간이 경과할수록 농도가 점진적으로 감소함을 보여주었다.¹² 따라서, 시간경과에 따른 건축자재 오염물질 방출량이 급격히 감소하는 시점에 대한 자료를 이용하여 유해한 실내오염물질이 방출되는 신축 공간 활용 시 유용한

Table 3. Ranking of mean emission concentration for target compounds in wallpapers

(unit : $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Order	Wallpaper		PVC Wallpaper		Non-PVC Wallpaper		Natural Wallpaper	
1	<i>n</i> -Tridecane	76.01	<i>n</i> -Tridecane	117.17	<i>n</i> -Tridecane	46.20	<i>n</i> -Butanol	59.06
2	<i>n</i> -Tetradecane	62.73	<i>n</i> -Tetradecane	98.05	<i>n</i> -Tetradecane	27.98	Formaldehyde	11.85
3	<i>n</i> -Butanol	21.67	<i>n</i> -Dodecane	34.19	<i>n</i> -Dodecane	3.84	<i>n</i> -Tetradecane	1.95
4	<i>n</i> -Dodecane	21.10	<i>n</i> -Undecane	15.37	<i>n</i> -Pentadecane	2.71	Styrene	1.64
5	Formaldehyde	10.49	Toluene	14.36	Toluene	2.30	Nonanal	1.42
6	Toluene	9.27	<i>n</i> -Pentadecane	12.17	1,2,4,5-TMB*	0.30	Toluene	1.36
7	<i>n</i> -Undecane	9.26	Formaldehyde	11.93	Nonanal	<MDL**	<i>n</i> -Pentadecane	0.97
8	<i>n</i> -Pentadecane	7.90	<i>n</i> -Butanol	8.50	<i>n</i> -Butanol	<MDL	Hexane	0.72
9	Nonanal	3.02	Nonanal	4.29	Styrene	<MDL	<i>n</i> -Tridecane	<MDL
10	<i>m, p</i> -Xylene	1.57	<i>n</i> -Decane	2.42	<i>o</i> -Xylene	<MDL	<i>n</i> -Dodecane	<MDL

* : Tetramethylbenzene, ** : Method detection limits

자료로 사용 될 수 있을 것으로 판단된다.

3.4. 벽지에서 방출되는 VOC 출현특성

벽지종류별 오염물질 방출농도순과 개별 VOC의 평균농도를 정리하여 Table 3, 4에 나타내었다. 여기서, 평균농도는 시료부하율과 환기횟수를 적용하여 계산되는 방출농도 전 단계 농도를 의미하며 방법검출한계(Method detection limits, 이하 MDL) 이상으로 검출되었으나, 평균농도 통계처리 시 MDL 이하로 계산된 농도는 <MDL로 Table 4에 표현하였다.

전반적으로 파라핀계 탄화수소의 검출빈도와 평균농도가 높게 나타났으며, PVC 벽지, Non-PVC 벽지는 트리데칸이 각각 117.17 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 46.20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 천연벽지는 부탄올이 59.10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 벽지 종류별 각각 농도 일순위로 검출되었다. 한편, 방향족 탄화수소 중 톨루엔은 벽지 종류에 상관없이 중간 순위를 보여 다른 방향족 유기용제 비해 많이 사용되고 있음을 알 수 있었다. 천연벽지의 경우 다른 벽지에 비해 부탄올과 스티렌 농도가 높게 검출되었으며, 수목에서 발생되는 *a*-피넨과 *d*-리모넨이 검출되는 특성을 보여주었다. 하지만, *a*-피넨과 *d*-리모넨은 45%이하의 검출빈도와 저농도를 보여 TVOC 계산 시 첨부 여부에 따라 큰 차이를 보이지 않는 것으로 나타났다. PVC 벽지는 검출된 개별 VOC 종류가 다양하였으며, 대부분의 농도가 높게 나타났다. 톨루엔의 경우 14.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 천연벽지 1.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 보다 10배 이상 높은 농도를 보여주었다. 한편, 독성이 강한 벤젠이나 할로겐화 탄화수소(트리, 테트라-클로로에틸렌, 카본테트라 클로라이드, 디브로모클로로메탄, 브로모디클로로메탄, 1,2-디클로로프로판, 1,1,1-트리클로로에탄)는 벽지 중

류에 상관없이 검출되지 않았다.

또한, 평균농도순위 10위까지의 물질을 제외하면 대부분 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이하의 저농도로 조사되어 벽지에서 방출되는 개별 VOC에 대한 관리는 Table 3에 언급한 물질을 최우선관리대상으로 설정 할 필요가 있을 것으로 판단된다. 그러나, EPA와 WHO에서 분류한 발암등급 중 1등급(인체에 발암을 유발하는 물질)에 해당하는 물질인 벤젠 등과 같이 역치가 없는 발암성 물질 중에는 아무리 농도가 낮아도 발암위해도가 없어지지 않으므로,¹³ 낮은 농도라 하여도 관리를 소홀히 하여서는 안 될 것으로 사료된다.

정성 할 수 있는 표준물질 수의 제약과 시료수의 부족으로 절대적인 조사는 이루어지지 않았지만, 상대적으로 벽지종류별 기여도가 큰 VOC 성분에 대해 알 수 있었다. 또한, 국내 실정상 건축자재 방출 시험에 대한 연구가 미비한 것을 감안 할 때 본 연구 자료는 중요한 정보를 제공 할 수 있을 것으로 판단된다.

3.5. 벽지의 VOC 농도에 대한 성분별 기여도 분석

벽지에서 발생하는 VOC의 성분별 기여도를 평가하고자 VOC를 화학적 특성에 따라 4그룹으로 구분하였다. 측정 분석된 VOC는 45종으로 파라핀계 16종, 올레핀계 5종, 방향족 14종 및 할로겐화 탄화수소 10종으로 그룹별 구분은 Table 4에 순서대로 나열해 놓았다. 4 그룹으로 구분된 VOC 자료를 질량농도로 계산한 평균농도값과 백분율값을 Table 5에 나타내었으며, 각 성분의 총 VOC 농도에 대한 기여도는 Fig. 6에 나타내었다. 실내에서의 검출빈도가 높은 물질 위주로 구성된 표준물질을 이용하여 벽지

Table 4. Summary of mean emission concentration of VOC of wallpapers

(unit : $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

	Compounds	Wallpaper (n=25)	PVC wallpaper (n=15)	Non-PVC wallpaper (n=3)	Natural wallpaper (n=7)
1	<i>n</i> -Hexane	<MDL*	<MDL	-**	0.72
2	2,4-dimethylpentane	<MDL	-	-	<MDL
3	Isooctane	-	-	-	-
4	<i>n</i> -Heptane	-	-	-	-
5	<i>n</i> -Octane	1.00	1.56	-	<MDL
6	<i>n</i> -Nonane	0.67	1.12	-	-
7	<i>n</i> -Decane	1.45	2.42	-	-
8	<i>n</i> -Undecane	9.26	15.37	-	<MDL
9	<i>n</i> -Dodecane	21.10	34.19	3.84	<MDL
10	<i>n</i> -Tridecane	76.01	117.17	46.20	<MDL
11	<i>n</i> -Tetradecane	62.73	98.05	27.98	1.95
12	<i>n</i> -Pentadecane	7.90	12.17	2.71	0.97
13	<i>n</i> -Hexadecane	<MDL	0.95	-	-
14	<i>n</i> -Butanol	21.7	8.50	<MDL	59.10
15	Nonanal	3.02	4.29	<MDL	1.42
16	Decanal	<MDL	<MDL	-	-
17	Methyl Isobutyl Ketone	<MDL	<MDL	-	-
18	Butyl acetate	<MDL	<MDL	-	-
19	α -Pinene	<MDL	-	-	<MDL
20	β -Pinene	-	-	-	-
21	<i>d</i> -Limonene	<MDL	<MDL	-	0.37
22	Benzene	<MDL	-	-	<MDL
23	Toluene	9.27	14.36	2.30	1.36
24	Ethylbenzene	0.49	0.69	-	<MDL
25,26	<i>m,p</i> -Xylene	1.57	2.41	-	<MDL
27	Styrene	0.51	<MDL	<MDL	1.64
28	<i>o</i> -Xylene	0.65	0.98	<MDL	<MDL
29	<i>p</i> -Ethyltoluene	<MDL	0.51	-	-
30	<i>m</i> -Ethyltoluene	<MDL	<MDL	-	-
31	1,2,3-trimethylbenzene	<MDL	<MDL	-	-
32	<i>o</i> -Ethyltoluene	<MDL	0.39	-	-
33	1,2,4-trimethylbenzene	0.52	0.87	-	-
34	1,3,5-trimethylbenzene	<MDL	0.47	-	-
35	1,2,4,5-tetramethylbenzene	<MDL	<MDL	0.30	-
36	Chloroform	-	-	-	-
37	1,2-dichloroethane	-	-	-	-
38	1,1,1-trichloroethane	-	-	-	-
39	Carbon tetrachloride	-	-	-	-
40	1,2-dichloropropane	-	-	-	-
41	Bromodichloromethane	-	-	-	-
42	Trichloroethylene	-	-	-	-
43	Dibromochloromethane	-	-	-	-
44	Tetrachloroethylene	-	-	-	-
45	1,4-dichlorobenzene	-	-	-	-

* : Method detection limits, ** : not detected

Table 5. Relative contribution of each functional group to the total VOC concentration in various wallpapers

	Wallpaper (n = 25)		PVC wallpaper (n = 15)		Non-PVC wallpaper (n = 3)		Natural wallpaper (n = 7)	
	µg/m ³	%	µg/m ³	%	µg/m ³	%	µg/m ³	%
Paraffins (n=16)	12.9	91.6	18.5	91.5	5.1	95.7	4.1	90.4
Olefins (n=5)	0.1	0.6	0.1	0.3	0.0	0.0	0.1	3.0
Aromatics (n=14)	1.1	7.8	1.7	8.1	0.2	4.3	0.3	6.6
Halogenated (n=10)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

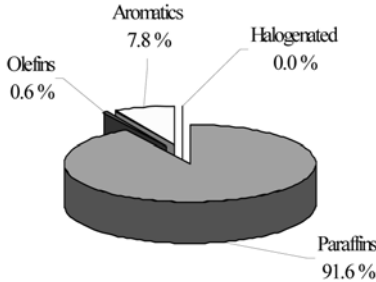


Fig. 6. Relative contribution of each functional group to the total VOC(in 45 species) concentration of wallpapers

종류별 정성작업을 수행하였으며, 그 결과를 바탕으로 하여 벽지에 대한 VOC 성분별 기여도를 조사하였다. 벽지의 경우 파라핀계 탄화수소가 차지하는 비율이 90% 이상이였으며, 방향족 탄화수소는 8%, 올레핀계 탄화수소는 1%이하로 나타났으며, 독성 물질이 많은 할로겐화탄화수소는 검출되지 않았다. 개별 물질별로 보면 파라핀계 탄화수소 중 트리데칸, 테트라데칸이 약 70%의 기여율을 보였으며, 톨루엔은 방향족 탄화수소 중 65%의 비율을 보여 이들 물질이 방출농도에 미치는 영향이 큰 것으로 조사되었다. 벽지종류별 기여도는 파라핀계 탄화수소는 Non-PVC, PVC, 천연 벽지 순으로, 방향족 탄화수소는 PVC, 천연, Non-PVC 벽지 순으로, 올레핀계 탄화수소는 천연, PVC, Non-PVC 벽지 순으로 나타났다. PVC 벽지의 경우 인체에 유해한 물질이 많이 포함되어있는 방향족 탄화수소의 기여율이 Non-PVC 벽지보다 2배 정도 높게 나타나는 경향을 보였다.

전반적으로 벽지종류별 그룹별 방출농도는 차이를 보였지만, 기여도는 파라핀계 탄화수소, 방향족 탄화수소, 올레핀계 탄화수소 순으로 나타났으며, 고분자물질의 다량검출과 독성이 강한 할로겐화 탄화수소의 불검출을 확인 할 수 있었다. 하지만, 이러한 결과비교분석은 자료수가 많이 축적 될 때 보다 더 신뢰할 수 있을 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구는 실내공기질에 영향을 미칠 것으로 예상되는 오염원 중 벽지 25개(PVC 벽지 15개, Non-PVC 3개, 천연벽지 7개)를 대상으로 방출시험을 수행하여 벽지종류별 농도분포특성을 파악하여 다음과 같은 결론을 얻었다. 자료의 신뢰성을 평가하기 위한 측정정도관리의 재현성은 양호한 결과를 보여 도출된 방출농도 자료는 신뢰할 만한 수준으로 나타났다. 측정 분석결과 TVOC와 HCHO 모두 현 방출농도기준을 만족하였으며, TVOC 방출농도는 PVC, 천연, Non-PVC 벽지 순으로 나타났으며, HCHO는 벽지 종류에 상관없이 아주 낮은 농도분포를 보여주었다. 그러나, 외국 기준과 비교했을 때 현 방출기준이 완화되어 있는 것으로 판단되는 바, 국내방출기준이 강화 될 필요가 있을 것으로 사료된다.

PVC 벽지는 다른 벽지에 비해 방출농도가 5배 이상 높게 나타났으며, 인체에 유해한 개별 VOC 물질의 검출빈도 및 농도도 높게 나타나는 경향을 보여주었다. 반면 Non-PVC 벽지는 방출농도가 가장 낮게 나타났으며, 유해한 물질 역시 다른 벽지에 비해 상대적으로 적게 방출되어, 친환경적인 자재로 보여 진다. 하지만, 이러한 결과는 TVOC와 HCHO의 방출농도기준만을 이용한 해석으로 절대적인 의미보다는 상대적인 의미가 있는 것으로 판단된다. 시간경과에 따른 벽지 방출시험을 통해 방출량 감소가 급격히 변동하는 시점을 알 수 있었으며, 방출시간이 길수록 오염물질의 방출농도가 감소하고 있음을 확인 할 수 있었다.

벽지에서 발생하는 VOC에 대한 성분별 기여도를 살펴보면, 파라핀계 탄화수소가 차지하는 비율이 90% 이상이였으며, 방향족 탄화수소는 8%, 올레핀계 탄화수소는 1%이하로 나타났다. 또한, 독성물질인 할로겐화 탄화수소는 검출되지 않아 자재 제조 시 유기염소계 용제는 사용되지 않는 것으로 추정된다. 한편, 개별 VOC의 정성·정량을 통해 검출빈도가 높은 물질의

방출농도가 높게 나타남을 알 수 있었으며, PVC, Non-PVC 벽지의 경우 데칸류의 방출농도가 높게 나타났다. 천연벽지는 부탄올의 농도가 높게 검출되어 석유계 유기용제가 벽지 제조 시 많이 사용되고 있음을 확인 할 수 있었다.

결론적으로, 본 연구결과를 기초로 하여 향후 보다 많은 자료 구축으로 적절한 방출기준이 설정되어야 할 것이며, 오염물질 다량 방출 벽지에 대한 정보 제공 및 벽지 종류별 최우선관리대상물질을 정하여 단계적으로 보다 더 쾌적한 실내환경이 조성되어야 할 것으로 판단된다.

참고문헌

1. 한국대기환경학회, “대도시 대기질 관리방안 조사 연구 - 광화학 대기오염 생성과정 규명과 저 감대책 수립”, 국립환경연구원 최종보고서, 1-544 (2004).
2. WHO, WHO Guidelines for Air Quality, 1-190, Geneva, Swiss (2000).
3. 송희봉, 영남대학교 박사학위 논문, 1-280 (1999).
4. S. O. Baek, and R. A. Jenkins, *Indoor Built Environ*, **10**, 200-208 (2001).
5. 신혜수, 김윤신, 허귀석, 한국대기보전학회지, **9**(4), 310-319 (1993).
6. S. O. Baek, Y. S. Kim, and R. Perry, *Atmos. Environ.*, **31**(4), 529~544(1997).
7. 이석조, 장성기, 조용성, 정경미, 정기호, 한국대기환경학회지, **21**(2), 191-204 (2005).
8. 김신도, 김정호, 박진수, 이정주, 한국환경보건학회지, **30**(5), 487-493 (2004).
9. 장성기, 한국목재실내환경협의회 창립대회 및 산·학·연 심포지엄, 77-104 (2004).
10. 환경부, 환경부 고시 제 2004-80호, 실내공기질공정 시험방법, 160-175 (2004).
11. 대한주택공사 주택도시연구원, “공동주택의 실내공기환경 개선방안 연구(1)”, 1-92 (2001).
12. H. N. Knudsen, U. D. Kjaer, P. A. Nielsen, and P. Wolkoff, *Atmos. Environ.*, **33**, 1217-1230 (1999).
13. 佐佐木裕价, “有害大氣汚染物質對策をめぐる最近の動向, 資源環境對策”, **34**(12), (1998).