



가시광촉매가 처리된 자동차 내장재의 VOC 분석방법에 대한 연구

최세영

청주대학교 응용화학과

접수일(2013년 7월9일), 수정일(2013년 8월19일), 게재확정일(2013년 8월26일)

A Study on the Volatile Organic Compounds Analysis Method for Visible Light-Responsive Photocatalyst Treated Vehicle Interior Materials.

Sei Young Choi

Department of Applied Chemistry, Cheongju University,
298 Daeseongro, Sangdang-gu, Cheongju, 360-764, Korea

(Received July 9, 2013, Revised August 19, 2013, Accepted August 26, 2013)

요약 : 가시광촉매가 처리된 자동차내장재의 VOC 분석방법에 있어서 샘플백에 충전하는 질소 대신 공기를 충전하여 시험하였다. 그 결과 자동차내장재의 VOC 분석시 질소를 충전한 샘플백은 VOCs 및 폼알데히드의 저감효과가 나타나지 않았다. 그러나 질소대신 공기를 충전한 샘플백에서는 VOCs 및 폼알데히드가 현저하게 감소하였으며 자동차내장재의 VOCs 분석시 샘플백에 질소 대신 공기를 충전하여야 가시광촉매에 의한 효과를 발휘할 수 있다는 것을 확인하였다.

ABSTRACT : In this study, VOC analysis method of vehicle interior materials and parts treated to visible-light responsive photocatalyst was tested by sample bag filled with air instead of nitrogen. As a result, when analyzed VOC of vehicle interior materials and parts, sample bag filled with the nitrogen was not confirmed of effect reducing VOCs and formaldehyde. However, VOCs and formaldehyde of sample bag that was filled with air instead of nitrogen, decreased significantly. Reaction effect for visible light-responsive photocatalyst was confirmed that sample bag of vehicle interior materials and parts should be filled with air instead of nitrogen.

Keywords : vehicle interior materials and parts, VOCs analysis, visible light-responsive photocatalyst

I. 서론

자동차 보급의 증대로 인해 자동차 실내공간이 거주공간의 일부로 자리 잡게 되어 소비자들의 웰빙의식 확대와 더불어 자동차 실내공기질에 대한 관심이 증대되고 있는 실정이다. 자동차 실내공기질은 크게 신규 제작된 자동차의 내장재로부터 배출되는 각종 화학물질 등에 의한 것과 자동차 사용자에 의한 각종 오염, 자동차 배기가스, 운행 중인 도로 주변의 대기 환경, 교통상황 등 각종 외부적인 요인에 의한 것으로 나뉘어 진다.¹

최근 신규 제작된 자동차의 실내공기 오염 즉 “새차 증후군”이 새로운 실내공기 오염으로 주목받고 있다. 실내에서의 유해물질의 노출이 실외 대기노출보다 실제적으로 건강 유해 영향을 유발할 수 있다는 보고가 있으며^{2,3} 신규 제작된 자동차에서 발생하는 냄새는 주로 seat, carpet, rear shelf, console, door

trim, headliner, instrument panel 등에서 발생하고 formaldehyde (HCHO), acetaldehyde, toluene과 같은 휘발성 유기화합물(VOCs, volatile organic compounds) 등을 주성분으로 포함하고 있다.^{4,6}

이들 자동차 내장재에서 발생하는 각종 휘발성 유기화합물 질과 폼알데히드 등과 같은 성분은 각국에서 규제대상이 되고 있으며, 새차의 실내 공기질관리를 위하여 휘발성 유기화합물 규제가 확대되어 자동차 완성차업체 및 내장부품업체의 대응 방안 마련이 시급한 실정이다.^{7,9}

이러한 새차증후군 문제를 해결하기 위하여 여러 방법들이 연구되고 있으며 그 중 하나의 방법으로 빛에너지를 이용하여 다양한 화학물질을 안전하고 용이하게 분해할 수 있는 광촉매나 가시광촉매를 이용한 연구가 진행되고 있다.

광촉매나 가시광촉매는 일반적으로 빛을 받게 되면 전자(e⁻)와 정공(h⁺)을 형성하고, 공기 중의 물과 산소로부터 hydroxy radical(·OH)과 superoxide anion(O₂⁻)을 생성한다. 생성된 히드록실라디칼과 수퍼옥사이드음이온은 강력한 산화환원력을 가지고 있어 항균, 소취, 방오성, 각종 유기물을 효과적으로

* Corresponding Author. E-mail: sychoi@cju.ac.kr

분해하는 등의 많은 장점을 갖고 있다. 이러한 장점에도 불구하고 광촉매로 사용되고 있는 TiO_2 는 400 nm 이하의 자외선이 조사되어야만 활성을 나타내므로 실생활에 적용하는 것은 어려움이 있다.¹⁰

이러한 문제점을 개선하기 위해 최근 많은 연구자들이 바나듐, 크롬 및 철과 같은 전이금속을 TiO_2 에 도핑하여 가시광을 흡수하는 가시광촉매 제조기술을 연구하여 상품화도 이루어지고 있으며 자동차 실내에도 적용하여 사용되고 있다.¹¹⁻¹³ 현재 자동차 완성차업체 및 내장 부품업체에서는 새차중후군 문제 즉 각종 휘발성유기화합물이나 폼알데히드 등의 저감 특성을 시험하는 방법으로 정밀분석방법인 bag 시험방법을 행하고 있다. 여기에서 방출되는 VOC가 오염되지 않고 반응이 일어나지 않도록 샘플링백에 불활성기체인 질소를 충전하여 시험을 하고 있다. 그러나 이 시험방법은 광촉매나 가시광촉매의 반응특성을 고려하지 않은 방법으로 그 효과의 검증이 제대로 이루어지지 않고 있는 실정이다. 즉, 광촉매나 가시광촉매가 반응하여 효과를 발휘하기 위해서는 공기 중의 물과 산소가 있어야 하는데 시험방법에서는 불활성기체인 질소를 주입하여 광촉매나 가시광촉매의 반응을 방해하고 있는 것이다.

따라서 본 연구에서는 국내에서 생산된 신차에 사용하고 있는 내장재 시료에 가시광촉매를 처리한 후 국내 H사 기술표준 MS300-55 「부품의 VOC 시험방법」¹⁴의 정밀분석방법인 bag 시험방법에 있어서 샘플백에 주입하는 질소 대신 공기를 주입하고 시험을 진행하여 광촉매나 가시광촉매에 미치는 영향을 확인하고자 한다.

II. 실험

1. 실험재료

본 실험에 사용된 시료는 국내에서 생산되는 L사의 자동차 내장재 중에서 차량내부에서 차지하는 비율이 높고 직접적으로 인체에 접촉이 많은 leather sheet를 선택하였으며, 시료는 생산직후 바로 밀봉하였고 생산 후 시험실까지 운송기간을 포함하여 5일 이내의 것으로 하여 운송 및 보관 중에는 $23\pm 2^\circ\text{C}$ 의 온도로 유지하였다. 또한 VOCs 및 폼알데히드 저감을 위해 처리되는 가시광촉매는 넥스캡사(Korea)에서 제조, 판매되고 있는 Weltouch™를 그대로 사용하였다.

2. 시험편의 제작

자동차내장재 leather sheet에 가시광촉매 Weltouch™를

HVLP(high volume low pressure)방식의 스프레이코팅장비를 이용하여 1회 스프레이코팅(15 g/m^2)한 후, 상온에서 12시간 건조시켰으며, 무처리 시험편 또한 동일조건으로 하기 위하여 상온의 청정한 실내공간에 12시간 개방시켜 두었다. 시험편의 치수는 $4 \text{ cm} \times 9 \text{ cm}$ 의 크기로 표면적이 36 cm^2 가 되도록 하였다.

3. 시료채취 및 분석

시험조건은 국내 H사의 기술표준 MS300-55 「부품의 VOC 시험방법」에 따라 정밀분석방법인 bag 시험방법으로 진행하였으며 bag에 주입하는 가스는 질소와 청정한 일반공기를 각각 사용하여 비교하였다. 시험시 온도는 $23\pm 2^\circ\text{C}$, 상대습도는 $50\pm 5\%$ 조건의 실내에서 실시하였다.

3.1. 시료의 채취

샘플링백은 배경시험용과 시험편 시험용을 각각 준비하여 질소로 3회 세척한 다음 시험편을 샘플링백에 넣고 배경시험용은 시험편을 넣지 않았다.

각각의 샘플링백 내부에 질소를 가득 넣고 손으로 눌러 새는 곳이 없는지 확인한 후에 다시 bag 내부의 질소를 완전히 빼내는 과정을 3회 반복 실시한 다음, 질소와 청정한 공기를 각각 2/3 정도 넣은 후 마개를 막는다. 그리고 65°C 로 맞춰진 오븐에 넣어 2시간 동안 가열하고, 2시간 후 꺼내어 실온($23\pm 2^\circ\text{C}$)에서 30분간 방치하여 샘플링백 내부온도를 실온까지 식힌 후에 다시 질소와 청정한 공기를 각각 완전히 충전시키고 시료를 채취하였다.

여기에서 시료의 채취는 샘플링백에 DNPH 카트리지를 연결하여 유속 0.5 l/min 으로 1.5 l 의 시료를 채취한 후, 바로 TENAX-TA가 충전된 흡착관을 연결하여 유속 0.1 l/min 으로 1 l 를 채취하였다.

3.2. 시료의 분석

VOCs 분석은 시료가 채취된 흡착관을 열탈착 하고, 다시 저온 농축관에서 재농축한 후 2단 열탈착할 수 있는 thermal desorption system(TDS, Gerstel, Germany)을 이용하여 열탈착하였으며 GC/MSD(HP-6890, Agilent 5973, Agilent, USA)를 이용하여 분석하였다. 분석대상물질은 benzene, toluene, ethyl benzene, xylene, styrene 이며, TD-GC/MSD의 열탈착 조건 및 분석조건을 Table 1에 나타냈다.

폼알데히드의 시료 분석은 HPLC(high performance liquid chromatograph, Agilent 1100, Agilent, USA)를 이용하였으며, 폼알데히드 분석조건을 Table 2에 나타냈다.

Table 1. Operating conditions for thermal desorption and GC /MSD analyst

	Item	Condition
TDS	Desorp. temp.	280°C, 15 min
	Desorp. flow	50 ml/min
	Cold trap	-30°C → 40°C/s → 280°C (5 min)
	Transfer line temp.	220°C
GC/MSD	Column	HP5-MS(0.32 mm×60 m, 1 μm)
	Column flow	1.0 ml/min
	Oven temp.	
	Initial temp.	35°C(5 min)
	Temp. program	0.5°C/min(60°C, 5 min)→1°C/min(100°C)→10°C/min(280°C)
	Final temp.	280°C(20 min)
	Split rate	20:1
	MS interface temp.	280°C
	Ionization	EI, 70 eV
	Ionization source	230°C
	Mass range	m/z 29-550

Table 2. Analytical conditions of Formaldehyde with HPLC

Item	Condition
Analytical column	Symmetry C18 column (150 mm×4.6 mm)
Mobile phase	Acetonitrile : Water = 60 : 40
UV detector	360 nm
Flow rate	1.5 ml/min
Injection volume	20 μl

III. 결과 및 고찰

국내에서 생산되는 신차에서 사용하고 있는 내장재 시료에 가시광촉매를 처리하여 국내 H사의 기술표준 MS300-55 「부품의 VOC 시험방법」에 따라 정밀분석방법인 bag 시험방법으로 시험을 진행하고, bag에 주입하는 질소 대신 공기를 주입하여 VOCs 및 formaldehyde 분석을 행하였다. 그 결과를 Table 3에 나타냈다.

Table 3에서 보는바와 같이 질소와 공기를 충전한 각각의 샘플백을 비교한 결과 무처리 시험편은 비슷한 결과 값을 나타내고 있다. 그러나 가시광촉매를 처리한 시험편을 비교해보면 질소를 충전한 샘플백에 비하여 공기를 충전한 샘플백의 값이 현저하게 저감된 것으로 나타났다.

이것은 가시광촉매가 불활성가스인 질소분위기에서는 질소가 가시광촉매의 반응을 방해하여 VOCs 성분 및 formaldehyde를 분해하지 못한다는 것을 나타내며, 가시광촉매는

Table 3. Analysis result of sample bag filled with nitrogen and air (unit : μg/m³)

Compounds	Non-treated		Treated	
	N ₂	Air	N ₂	Air
Benzene	Not detected	Not detected	Not detected	Not detected
Toluene	4828.2	4843.1	3019.9	220.3
Ethyl benzene	203.2	201.8	173.2	72.3
Xylene	238.7	233.5	204.4	67.6
Styrene	32.9	34.3	24.5	Not detected
Formaldehyde	166.4	176.2	146.7	30.8

공기가 있어야만 제대로 반응하여 VOCs 성분 및 formaldehyde를 분해·제거한다는 것을 알 수 있다.

IV. 결론

본 연구에서는 국내 H사 기술표준 MS300-55 「부품의 VOC 시험방법」의 정밀분석방법인 bag 시험방법에 있어서 샘플링백에 충전하는 불활성가스인 질소가 가시광촉매의 반응에 영향을 미치는지 확인하기 위하여 국내에서 생산된 신차에 사용하고 있는 내장재 시료에 가시광촉매를 처리한 후, 샘플링백에 질소와 공기를 각각 주입하고 시험을 진행하여 VOCs 및 formaldehyde의 저감효과를 비교하였다. 그 결과, 가시광촉매는 불활성가스인 질소분위기에서는 VOCs 성분 및 formaldehyde를 분해반응이 일어나지 않았고, 공기분위기에서는 가시광촉매가 반응하여 VOCs 성분 및 formaldehyde를 분해·제거하는 것으로 나타났다.

Reference

- H. W. Lee, Y. T. Choi, K. B. Lee, J. K. Lee, K. G. Kim, J. W. Lee, J. S. Lim, Y. B. Sin, "Status of Worldwide Auto-Cabin Air Quality Study", KSAE 2006 Annual Fall Conference Proceedings, 495, KSAE, (2006).
- Grabs J. B., Corsi R. L., Torres V. M., "Volatile Organic Compounds in New Automobiles: Screening Assessment", *J. Environ. Eng.*, **126**, 974 (2000).
- Johns A. P., "Indoor Air Quality and Health", *Atmos. Environ.*, **9**, 4535 (1999).
- Fedoruk M. J., Kerger B. D., "Measurement of Volatile Organic Compounds inside Automobiles", *J. Expo. Anal. Environ. Epidemiol.*, **13**, 31 (2003).
- Yoshida T., Matsunaga I. A., "Case Study on Identification

- of Airborne Organic Compounds and Time Course of their Concentrations in the Cabin of a New Car for Private Use", *Environ. Int.*, **32**, 58 (2006)
6. M. G. Lim, B. J. Jung, E. Y. Lee, N. Y. Lee, H. G. Park, W. J. Nam, Harold H. Schobert, "Emission Characteristics of VOCs and Formaldehyde Discharged from Car Sheet Cover Using Small Emission Chamber", *KOSORE*, **7**, 3, 147 (2008).
 7. S. Y. Kim, J. Kwak, Y. W. Cha, J. H. Bin, H. K. Park, "A Study on Characteristics of Indoor Air Quality in the New Car", The Annual Report of Busan Metropolitan City Institute of Health & Environment, **17**, 1, 173 (2007).
 8. Y. D. Jun, J. K. Jeon, J. A. Hong, S. Y. Yoon, M. Shin, H. K. Kim, H. J. Kang, "Measurement and Analysis of VOCs of Automobile Interior Parts", KSAE 2011 Annual Spring Conference Proceedings, 127, KSAE, (2011).
 9. S. E. Yoo, J. H. Yun, T. E. Kim, "Standardization Trends of Voc's Emission Analysis Method for the Automotive Indoor Air and Interior Parts", *Auto Journal*, **33**, 8, 18 (2011)
 10. G. K. Boschloo, A. Goossens, J. Schoonman, *J. Electrochemical. Chem.*, **428**, 25 (1997) .
 11. S. Martin, C. L. Morrison, M. R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.*, **98**, 13695 (1994).
 12. L. Palmisano, V. Augugliaro, A. Sclafani, M. Schiavello, *J. Phys. Chem.*, **92**, 6710 (1988).
 13. J. Zhu, W. Zheng, B. He, J. Zhang, M. Anpo, *J. Mol. Catal. A*, **216**, 35 (2004).
 14. Engineering Standard MS 300-55, "부품의 VOC 시험방법", 2010 Ed., Hyundai-Kia Motor (2010)