

소형방출챔버를 이용한 방향제의 휘발성 유기화합물 방출특성에 관한 연구

Emission Characteristics of Volatile Organic Compounds from Air Fresher using Small Emission Chamber

정영림 · 박현희 · 오윤희 · 김순근 · 손종렬[†] · 김선화* · 유영재** · 배귀남* · 김만구**
Young-Rim Jung · Hyun-Hee Park · Youn-Hee Oh · Soon-Geun Kim · Jong-Ryeul Sohn[†]
Sun-Hwa Kim* · Young-Jae Yu** · Gwi-Nam Bae* · Man-Goo Kim**

고려대학교 환경보건학과 · *한국과학기술연구원 지구환경센터 · **강원대학교 환경과학과

Department of Environmental Health, Korea University

**Environment and Process Technology, Korea Institute of Science and Technology*

***Department of Environmental Science, Kangwon National University*

(2010년 1월 28일 접수, 2011년 3월 28일 채택)

Abstract : This study investigated the emissions characteristics of air freshener using small emission chamber method. The emission of VOCs from air freshener were determined in the small chambers in the temperature (25, 30(±1)°C), relative humidity (50±5%), ventilation rate (0.3, 0.5, 0.8(±0.005)/hr), and sample loading factor (1.4~551.0 g/m²) in this study. The emission tests from air freshener for sample loading factor resulted in TVOC emission rates of 0.7~64.4 mg/m² · h after 5 hours. For most target VOCs such as limonene, α-pinene and linalool, higher temperature and ventilation rate levels exhibited increased emission rates.

Key Words : Air Freshener, Volatile Organic Compounds, Small Emission Chamber

요약 : 소형방출챔버를 이용하여 반응조건(시료량, 온도, 환기횟수)에 따라 방향제에서 방출되는 휘발성 유기화합물의 배출특성을 조사하였다. 시료부하량(1.4~551.0 g/m²)에 따라 방향제에서 방출되는 TVOC 방출량은 방출시험 5시간 후 0.7~64.4 mg/m² · hr로 나타났다. Limonene, α-pinene과 linalool 등 방향제에서 방출된 주요 휘발성 유기화합물은 온도와 환기횟수가 클수록 방출량이 증가한 것으로 나타났다. 이들 연구결과는 방향제와 같은 생활용품의 오염물질 방출시험방법 및 방출기준을 정립하기 위한 기초자료로 활용될 것으로 생각된다.

주제어 : 방향제, 휘발성 유기화합물, 소형방출챔버

1. 서론

실내공간에서 가구, 전기·전자제품, 방향제, 세정제, 방충제, 살충제 등 다양한 생활용품이 사용되는데, 이들 제품의 사용에 의해 휘발성 유기화합물(VOCs)과 폼알데하이드(HCHO) 등과 같은 유해물질이 다량으로 방출되고 있다.¹⁾ 이들 중 방향제(air fresheners)는 실내공간의 냄새 탈취 및 향기성분에 의한 마스크효과 등의 목적으로 무분별하게 사용되고 있으며, 매년 4.4~8.8%의 꾸준한 증가 추세에 있다. Cooper 등²⁾은 일부 방향제에서 에탄올(ethanol), 벤즈알데하이드(benzaldehyde), 벤질아세테이트(benzyl acetate), 알파-터피네올(α-terpineol) 등과 같은 독성효과를 나타내는 휘발성 유기화합물들이 9~14 mg/kg의 방출된 것으로 보고한 바 있다. 국내에서는 Jo³⁾이 시중에 판매되고 있는 젤 타입의 방향제를 분석한 결과 50% 이상의 방향제에서 톨루엔(toluene), 벤젠(benzene), 에틸벤젠(ethyl benzene)과 자일렌(m, p-xylene) 등 유해한 휘발성 유기화합물이 검출되었으며, 오존과 반응하여 2차 오염물질을 생성하는 것으로 알려져 있는 리모넨(limonene)과 리나놀(linalool) 등은 방향제 중 각각 58%, 35%가 검출된 것으로 보고하였다. 방향제에서 방

출되는 휘발성 유기화합물 중 테르페노이드(terpenoid)는 오존과 반응하여 폼알데하이드, 아세트알데하이드와 같은 카보닐화합물과 유기산, hydrogen peroxide, 2차 유기 에어로졸과 OH 라디칼 등을 생성한다.⁴⁾ 그리고 테르펜(terpene)계통의 화학물질은 결합에너지가 약한 불포화 결합기를 함유하고 있어 공기 중의 오존, 하이드록실 라디칼 또는 다른 종류의 라디칼과 쉽게 반응하여 2차 오염물질로 폼알데하이드와 같은 유해한 물질을 생성하는 것으로 알려져 있다. 이들 2차 오염물질들은 눈, 코, 목을 자극하는 새집 증후군과 같은 인체 위해성을 증대시킬 있는 것으로 보고되었다.^{1,5-8)} 리모넨 노출에 민감한 사람은 호흡기질환뿐만 아니라 간, 신장 및 신경계 계통의 손상을 초래할 수도 있는 것으로 알려져 있다.⁹⁾ 방향제는 메틸알코올과 폼알데하이드의 함량 검사시험만 받고 있는데, 2004년 소비자안전센터의 조사결과에 의하면 내분비계장애물질로 의심되는 다이에틸프탈레이트(DEP)가 최고 67 ppm까지 검출된 것으로 보고되었을 뿐만 아니라 방향제가 알레르기 반응을 일으키는 것으로 보고되고 있다. EU에서는 접촉성 알레르기가 있는 24종의 향기물질의 사용을 금지하고 있으며, 그 외 다른 여러 나라에서 향을 새로운 유형의 대기오염으로 분류하고,

[†] Corresponding author E-mail: sohn1956@korea.ac.kr Tel: 02-940-2863 Fax: 02-943-5304

공공장소에서의 사용을 금지하려는 움직임도 있다. 방향제에서 방출되는 휘발성 유기화합물이 인체 위해성을 나타내는 것으로 알려져 있음에도 불구하고 방향제, 세정제, 살충제 등의 생활용품에서 방출되는 오염물질의 방출기준 및 시험방법이 정립되어 있지 않기 때문에 이에 대한 실태 조사 및 인체 노출평가 등에 관한 연구가 전무한 실정이다. 방향제에서 방출되는 휘발성 유기화합물을 분석하는 방법으로는 크게 액체형이나 젤형의 제품을 용매에 희석시켜 분석하는 방법과 제품에서 방출되는 휘발성 유기화합물을 분석하는 방법이 있다. 이 중 후자의 방법이 주로 사용되고 있으며, 여기에 헤드스페이스법(headspace method)^{10,11)}과 퍼지엔트랩(purge and trap method),^{12,13)} 방출챔버법(emission chamber method)^{1,14-16)} 등이 있다. 이들 방법 중 방출챔버법은 정성 및 정량 분석결과를 얻을 수 있는 장점이 있으며 건축자재, 가구류, 전기·전자제품 등에서 방출되는 오염물질을 평가하는데 사용되고 있다.

본 연구에서는 소형방출챔버를 이용하여 반응조건(시료량, 온도, 환기횟수)에 따라 방향제에서 방출되는 휘발성 유기화합물의 배출특성을 조사하였다.

2. 연구방법

2.1. 재료

시판되고 있는 방향제는 액체형, 분무형, 플러그형, 젤형과 고체형 등 다양한 형태의 제품으로 판매되고 있으며, 주로 가정용, 자동차 실내용으로 사용되고 있다. 본 연구에서는 이들 중 액체-휘산형 방향소취제로 오렌지향의 천연소취성분을 함유하고 있는 제품을 선정하였다. 이 제품은 식물정유, 향료, 계면 활성제(비이온, 음이온) 등의 성분으로 구성되어있고 용량은 400 mL였다.

2.2. 시험장치

방출시험장치는 공기공급장치, 공기청정장치, 습도조절장치, 항온조, 20 L 소형챔버, 자동유량조절장치(MFC: Mass Flow Controller)로 구성되어 있다.

시료 측정 시 배경농도의 영향을 최소화하기 위해 시료 방출 시험장치에 공급하는 공기는 수분 및 유기물 등을 최소화시켜주는 oil-less type의 공기공급장치(SAC-300, Top Trading, Korea)에 공기정화용 다단계 필터 시스템을 설치하였다. 공기공급장치에서 배출된 공기는 charcoal과 silica-gel 및 molecular-sieve가 단계적으로 채워진 필터를 통과시켜 정제한 후 시험챔버로 공급되었다. 방출시험을 실시하기 전 시험챔버에서의 바탕 시료를 채취하여 TVOC 배경농도 수준을 ISO 16000-9 및 실내공기질 공정시험방법에서 정한 배경농도 기준인 TVOC 20 µg/m³ 이하 및 폼알데하이드 5 µg/m³ 이하로 유지되도록 하였다. 방출챔버 부피는 20 L이고 TVOC와 폼알데하이드의 흡착 반응을 최소화하기 위해 SUS 304 재질을 전해연마 처리하여 제작되었다. 뚜껑과 몸체는 분리형으로 하단 부분에는 청정한 공기의 공급을 위한 급기구가 설치되어 있고, 뚜껑에는 TVOC와 폼알데하이드의 측정 및 챔버 내 온도와 습도 등을 측정할 수 있는 배기구가 설치되어 있다. 방출시험챔버는 외부공기와 기밀성 유지가 매우 중요하므로, 챔버의 몸체와 닿는 뚜껑의 안쪽 면에는 테프론 재질을 이용하여 기밀성을 유지하였다. 또한, 챔버 내부에서 발생될 수 있는 챔버 유입공기의 난류방지 및 완전혼합을 위하여 챔버 하단 부분에 다공판을 설치하였다. 온도 및 습도는 일주일간 항온항습을 가동하여 측정된 결과 25±1℃, 50±5%로 일정하였다. 액상시료를 샤알렛에 각각 (20, 40, 200 µL), (2, 4, 8 mL)를 주입한 후 소형챔버 뚜껑을 닫은 후 25℃, 30℃의 온도와 0.3/hr, 0.5/hr, 0.8/hr의 환기횟수에서 각각 방출시험을 실시하였다. 시료부하율은 ISO 16000-11, KS M 1998-1 및 IAQ ES method에서 규

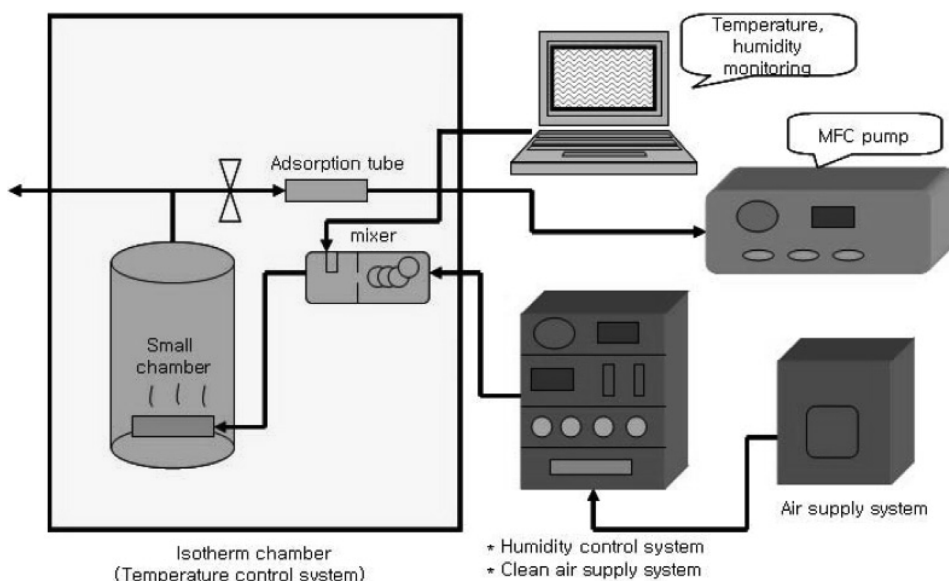


Fig. 1. Schematic diagram of the emission small chamber system.

Table 1. Test conditions of small test chamber

Parameter	Condition
Chamber volume	20 L
Chamber material	Stainless-Steel
Emission time	10, 30, 60, 120, 180, 240, 300 min, 1 day
Temp. & humidity	25, 30(±1)°C, 50±5%
Specimen area	145.2 cm ²
Loading factor	1.4, 2.8, 13.8, 137.7, 275.5, 551.0 g/m ²
Air exchange rate	0.3, 0.5, 0.8±0.005 / h

정하고 있는 페인트, 접착제와 같은 액상건축자재 시료 부하율인 300±50 g/m²의 조건을 기준으로 하여 실험을 실시하였다. 방출시험챔버의 실험조건을 Table 1에 나타냈다. 방출실험 전 시험챔버의 청정조건을 유지하기 위해서 챔버와 금속부분을 260°C에서 15분간 가열하여 세척을 실시하고, 테프론 재질은 80°C에서 60분간 세척을 실시하였다.

2.3. 시료채취방법

방향제에서 방출되는 휘발성 유기화합물의 채취는 자동 유량조절장치 MFC(mass flow controller)가 장착된 시료채취용 펌프(MP-Σ30, Sibata, Japan)를 이용하여 방출챔버 내로 유입되는 총 유량의 80% 이하로 채취하였다. 방향제 시료를 넣는 샬렛과 받침대를 소형챔버 내에 설치한 사진을 Fig. 2에 나타냈다. 유리 재질의 샬렛의 크기는 지름 136 mm, 높이 22 mm로 면적은 0.0145 m²이다. 샬렛 받침대는 스테인레스 재질로 크기는 가로 185 mm, 세로 100 mm, 높이 90 mm로 소형챔버 하단으로 유입되는 공기가 샬렛의 노출면 위에 균일하게 흐르도록 하였다. 휘발성 유기화합물은 Tenax-TA가 충전된 고체흡착관(Supelco, USA, 7 inch)을 이용하여 방출챔버에서 130 mL/min의 유량으로 5분간 채취하였다.

2.4. 시료분석방법

휘발성 유기화합물의 분석은 열탈착장치(TDS)를 이용하여 열탈착 전처리를 하였으며, 기체크로마토그래프/질량분



Fig. 2. Preparation of sample.

Table 2. Analytical conditions of TDS-GC/MSD

TDS	Gerstel(Germany)
Desorption temperature	325 °C (40 °C/min)
Desorption flow rate and time	30 mL/min, 15 min
cold trap material	Liquid N ₂ or adsorber
cold trap temperature	-50 °C
GC/MSD	Agilent 6890N/5975(USA)
injector temperature	300 °C
Carrier gas	He, 1.2 mL/min
GC column	DB-1MS capillary column (0.32 mm, 60 m, 1 μm)
Column flow rate	1.2 mL/min
Temperature program	40 °C (6 min) - 4 °C/min - 180 °C - 20 °C/min - 250 °C (10 min)
MS source temperature	250 °C
Detector type	Electron impact ionization
Mass range	35~350 amu
Electron energy	70 eV

석기(GC/MSD)를 이용하여 분석하였다. TDS-GC/MSD의 분석조건을 Table 2에 나타냈다.

검량선은 44종의 액상표준물질(Japanese indoor air standards mix, Supelco)을 흡착관에 함침하여 만든 5단계 농도 수준(20, 60, 100, 200, 500 ng)의 표준시료를 분석하여 작성하였다. Toluene, *d*-limonene, α -pinene 등 주요 VOCs의 검량곡선의 결정계수(R²)는 0.99 이상으로 좋은 직선성을 나타냈다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 방향제에서 방출되는 휘발성 유기화합물의 종류

방향제에서 방출된 휘발성 유기화합물을 TDS-GC/MSD로 분석한 총이온크로마토그램을 Fig. 3에 나타냈으며, Table 3에는 44종의 표준물질과 NIST05, WILEY 275 library로 확인하여 정성한 결과를 다른 연구결과와 비교하여 나타냈다. 정성결과, *n*-hexane의 머무름 시간보다 짧은 ethanol, ethyl acetate과 같은 저분자량의 휘발성이 강한 화합물, eucalyptol, dihydromyrcenol, terpineol, linalool 등 알코올류, pentanal, octanal, decanal, citral 등 알데하이드류, ethyl propionate, ethyl butyrate, ethyl-2-butyrate, ethyl isovalerate, benzyl acetate, isobornyl acetate, citronellyl acetate 등 에스테르류, α -pinene, 2- β -pinene, camphene, *d*-limonene, terpinene, terpinolene 등 테르펜류로 27개 물질이 검출된 것으로 확인되었다. 다른 연구는 채취방법이 SPME (solid-phase micro-extraction)법과 액상주입법, gas tight을 이용한 headsapce 분석법³⁾ 등으로 다양하였으나 방향제에서 방출되는 휘발성 유기화합물의 정성결과 α -pinene, myrcene, limonene, linalool 등은 모두 검출된 것으로 확인되었다.

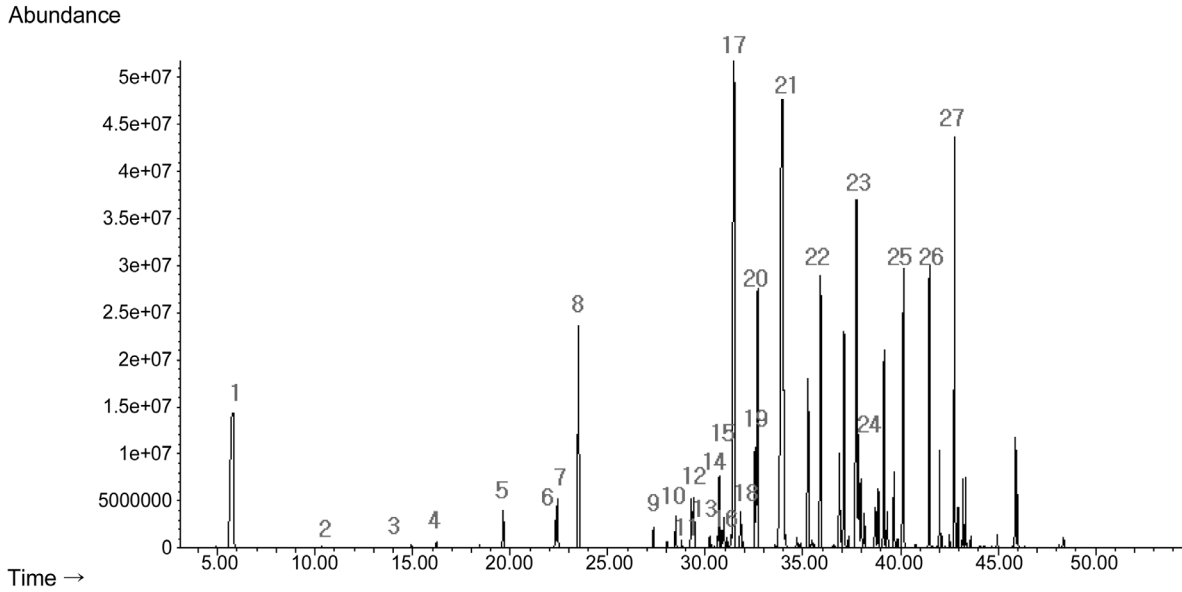


Fig. 3. Total Ion chromatogram of volatile organic compounds emitted from air freshener.

Table 3. Identified volatile organic compounds emitted from air fresher comparisons between studies

No.	This study	Kim et al. (2010)		Jo et al.	Nazaroff et al.
		SPME method	liquid injection	(2008) Gas tight inj.	(2004) paper review
1	Ethanol	○		○	
2	Ethyl acetate	○		○	
3	Pentanal	○			
4	Ethyl propionate	○			
5	Ethyl butyrate	○		○	
6	Ethyl-2-butyrate	○		○	
7	Ethyl isovalerate	○			
8	Isoamyl acetate	○		○	
9	α-Pinene	○	○	○	○
10	Camphene	○			○
11	Benzaldehyde	○		○	
12	2-β-Pinene	○			
13	Mycene	○	○	○	○
14	Octanal	○			
15	Eucalyptol	○			
16	Terpinolene	○			
17	Limonene	○	○	○	○
18	Cymene	○			
19	Terpinene	○	○	○	
20	Dihydromyrcenol	○	○		○
21	Linalool	○	○	○	○
22	Benzyl acetate	○			
23	Terpineol	○	○		○
24	Decanal	○			
25	Neral (Citral)	○			○
26	Isobornyl acetate	○			
27	Citronelly acetate	○	○		

3.2. 시험조건에 따른 TVOC 방출량 변화 특성

시험조건에 따라 방향제에서 방출되는 휘발성 유기화합물을 TDS-GC/MSD로 분석한 결과를 Fig. 4에 나타냈다. Fig. 4(a)는 소형방출챔버를 세척한 후 시료를 넣어 방출시험을 실시하기 전에 챔버에서 바탕시료를 채취하여 분석한 결과로 ISO 16000-9 및 실내공기질 공정시험방법의 배경농도 기준인 TVOC 20 µg/m³ 이하, 폼알데하이드 5 µg/m³ 이하로 나타났다. 서로 다른 시험조건에서 채취한 시료의 분석한 결과를 Fig. 4(b)~(d)에 나타냈다. 실내공기질 공정시험방법에서 제시하고 있는 소형챔버법을 이용한 액상시료의 방출 오염물질 시험방법의 시험조건을 기준으로 시험하였다. Fig. 4(b)는 25℃, 50%의 온도와 습도 조건에서 환기횟수는 0.5/hr로 액상건축자재 방출시험과 동일한 조건에서 시료부하량을 137.7 g/m²로 하여 시험하였다. ISO 16000-11, KS M 1998-1과 IAQ ES method는 액상 건축시료의 부하량을 300±50 g/m²로 규정하고 있는데, 시료 부하량은 이를 기준으로 시험하였다. Fig. 4(c)는 챔버 내 온도를 30℃로 유지하여 시험하였으며, Fig. 4(d)는 환기횟수를 0.8/hr로 유지하여 시험하였다. TVOC의 채취는 시료를 챔버에 넣은 후 1시간 경과한 후에 실시하였다. 채취한 시료의 분석한 결과, 챔버온도가 30℃일 때(Fig. 4(c))가 가장 많은 TVOC가 검출되었으며, 검출된 봉우리의 피크높이는 챔버온도가 25℃(Fig. 4(b))에 비해 약 4.7배 높게 나타났다. 환기횟수를 0.8/hr로 했을 때(Fig. 4(d))는 환기횟수를 0.5/hr(Fig. 4(c))로 했을 때에 비해 약 1.7배 높게 나타났다. 이들 결과를 통해 온도와 환기횟수가 높을수록 방출량이 많아지는 것을 확인할 수 있었다.

시료부하량에 따라 방향제에서 방출되는 시간별 TVOC 방출량을 Fig. 5에 나타냈다. 시험조건은 챔버온도 25℃, 상대습도 50%, 환기횟수 0.5/hr로 하였다. Fig. 5(a)의 시료부하량은 137.7~551.0 g/m²로 방향제 시료 2, 4, 8 mL를 단면

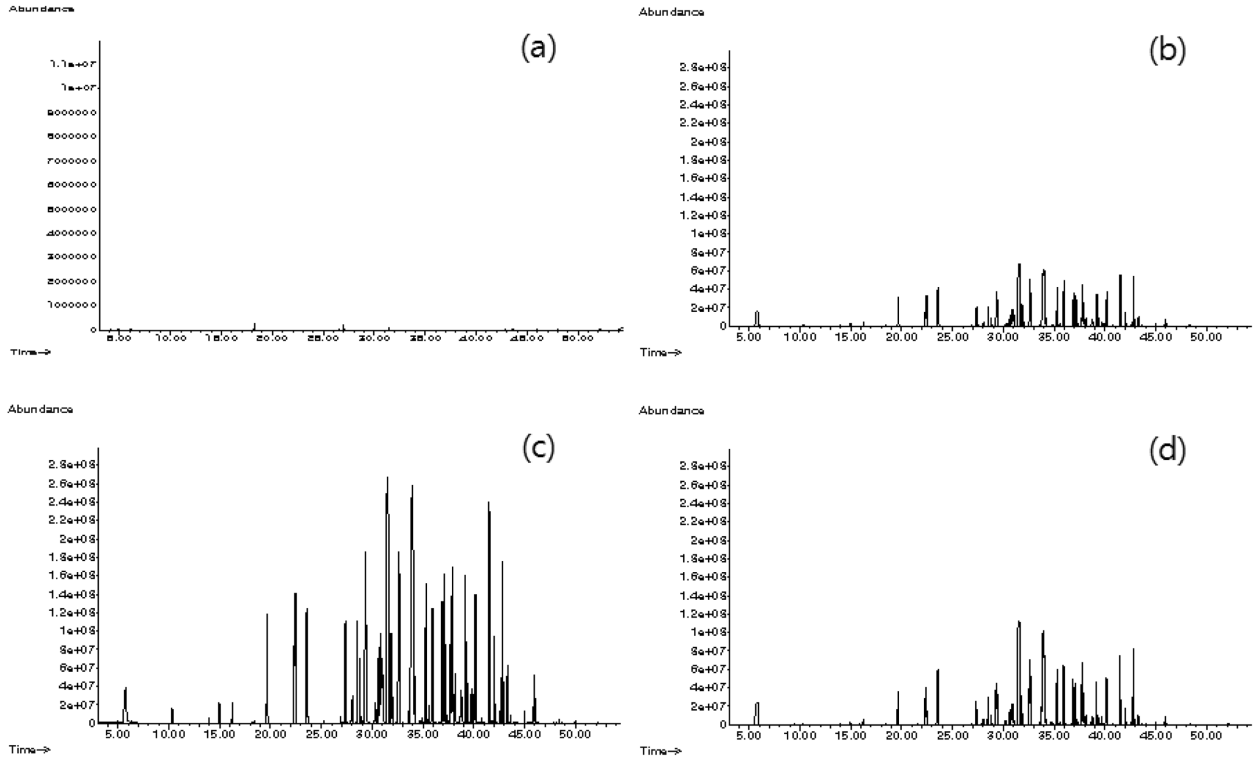


Fig. 4. Total Ion chromatogram of volatile organic compounds emitted from air freshener for experiment conditions. (a) chamber blank, (b) loading factor : 137.7 g/m², (c) temperature : 30°C, (d) air exchange rate : 0.8/hr

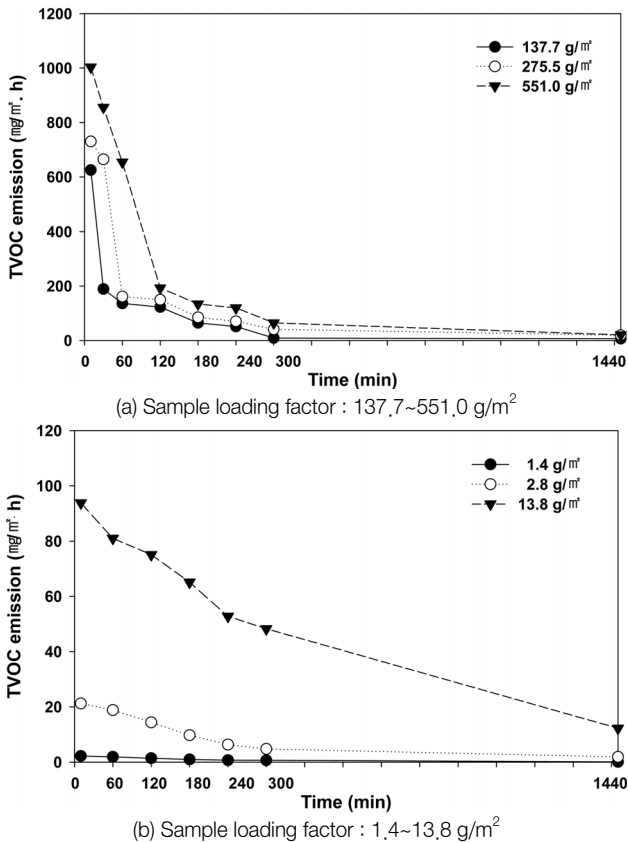


Fig. 5. TVOC emission for sample loading factor at temp. (25°C), relative humidity (50%) and air exchange rate(0.5/hr) in 1 day.

적이 145.2 cm²인 샤알렛에 주입한 후 방출시험을 한 결과이며, Fig. 5(b)의 시료부하량은 1.4~13.8 g/m²로 방향제 시료 20, 40, 200 uL를 주입한 후 방출시험한 결과이다. 시간에 따른 TVOC 방출량은 시료부하량에 따라 차이는 있었으나 대부분 방출시간 5시간 후에 초기방출량(방출시험 10분 후에 채취하여 분석한 TVOC 방출량)에 비해 48.5~98.5% 감소하는 것으로 나타났다. 방출시험 5시간 후에 채취한 시료의 TVOC 방출량은 137.7 g/m²일 때 9.1 mg/m²·hr로 나타났으며, 이에 비해 10배 낮은 13.8 g/m²의 시료부하량으로 시험한 결과는 48.3 mg/m²·hr로 약 5.3배 높은 방출량을 나타냈으며, 100배 낮은 1.4 g/m²의 시료부하량에 대해서는 0.7 mg/m²·hr로 약 13배 낮은 방출량을 나타냈다. 친환경 건축자재 단체품질 인증제도(Healthy Building materials, HB)에서는 소형챔버법을 이용한 시험법에 의거하여 TVOC 방출기준을 규정하고 있다. HB의 접착제와 같은 액상건축자재의 TVOC 방출기준은 방출시험 3일 후 0.25~10 mg/m²·hr이다. ISO 16000-11, KS M1998-1, IAQ ES method 등에서 규정하고 있는 액상건축자재(접착제)의 시료부하량은 300±50 g/m²이다. 본 연구에서 시험한 액상-휘산형 방향제의 경우는 점도가 있는 접착제와 물성이 달라 비교하는 데는 무리가 있으나 액상형태의 방향제에서 방출되는 오염물질의 방출시험법의 정립에 있어서 이들 결과가 기초 자료로 사용될 수 있을 것으로 생각된다.

Fig. 6은 시료부하량이 137.7 g/m²(시료량: 20 mL)일 때 챔버온도에 따라 방향제에서 방출되는 시간별 TVOC 방출량을 나타냈다. 그 외 시험조건은 상대습도는 50%, 환기회

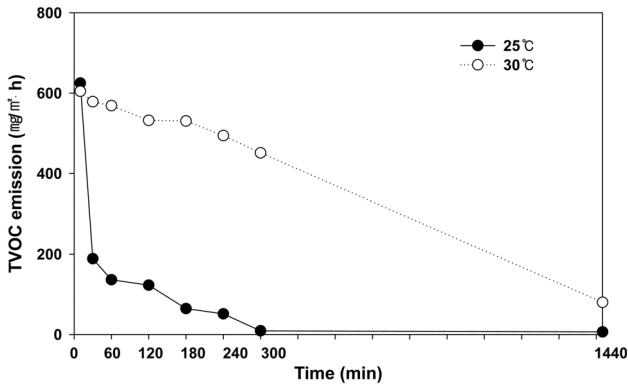


Fig. 6. TVOC emission for chamber temperature (25°C and 30°C) at sample loading factor (137.7 g/m²), humidity (50%) and air exchange rate(0.5/hr) in 1 day.

수는 0.5/hr로 하였다. 초기방출량(방출시험 10분 후에 채취한 시료의 TVOC 방출량)은 25°C일 때는 624.9 mg/m²·hr, 30°C일 때는 604.6 mg/m²·hr로 유사하게 나타났으나 방출시험 5시간 후의 TVOC 방출량은 25°C일 때는 9.1 mg/m²·hr로 초기방출량에 비해 98.5% 감소한 것으로 나타났다. 이에 비해 30°C일 때 TVOC 방출량은 451.2 mg/m²·hr로 24.4%정도 소폭 감소한 것으로 나타났다. 방출시험 1일 후의 TVOC 방출량은 25°C일 때는 6.5 mg/m²·hr, 30°C일 때는 80.1 mg/m²·hr로 각각 초기방출량의 99%, 89.1%가 감소한 것으로 나타났다.

Fig. 7은 시료부하량이 1.4 g/m²(시료량: 20 uL)일 때 25°C, 50%의 챔버시험조건에서 환기횟수에 따라 방향제에서 방출되는 시간별 TVOC 방출량을 나타냈다. 방출시험 10분 후 시료의 TVOC 방출량은 0.3, 0.5, 0.8/hr의 환기횟수일 때 TVOC방출량은 각각 1.1, 2.2, 4.2 mg/m²·hr으로 환기횟수가 클수록 많이 방출되는 것으로 나타났다. 그러나 방출시험 5시간 후의 TVOC 방출량은 0.6~0.7 mg/m²·hr으로 나타났다. 이들 결과를 통해 환기횟수가 클수록 초기방출량은 많으나 방출속도도 빠르게 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

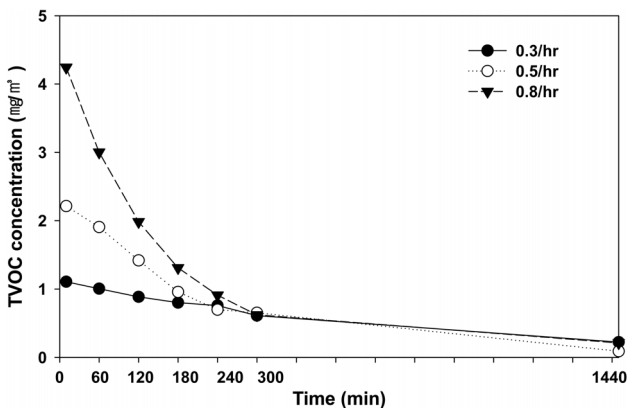


Fig. 7. TVOC emission for air exchange rate at sample loading factor (1.4 g/m²), temp. (25°C) and relative humidity (50%) in 1 day.

3.3. 반응조건에 따른 주요 휘발성 유기화합물의 방출 시간별 감소비율 변화

44종의 표준물질과 NIST05, WILEY275 library로 정성한 물질 중 액상 방향제에서 방출된 휘발성 유기화합물 중 농도가 높게 나타났던 8가지 주요 휘발성 유기화합물의 반응조건에 따른 방출량 변화를 Fig. 8에 나타냈다. 8가지 주요 휘발성 유기화합물들은 terpinene, α-pinene, camphene 등의 terpene류 탄화수소와 오존과 반응하여 폼알데하이드와 같은 2차 오염물질을 생성하는 것으로 알려진 d-limonene, dihydro-myrcenol, linalool, terpineol, citral 등이다. 이들 중 d-limonene이 가장 많이 방출되었으며, 라벤다향을 나타내는 linalool, 레몬향을 나타내는 citral도 높은 농도로 방출되

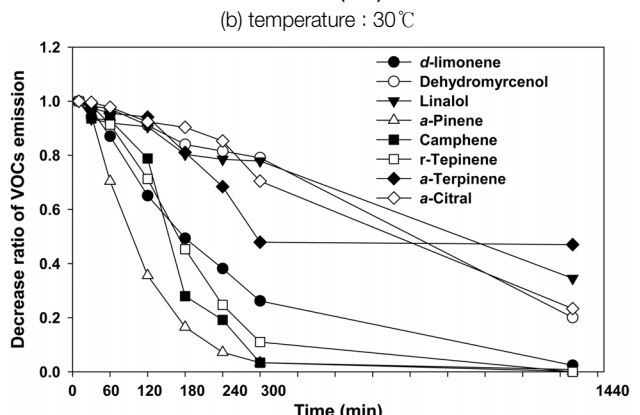
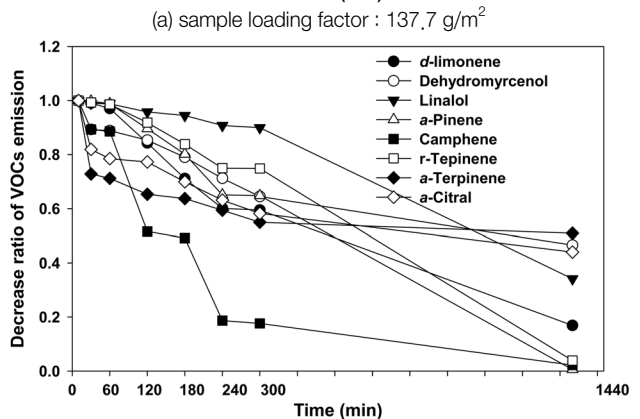
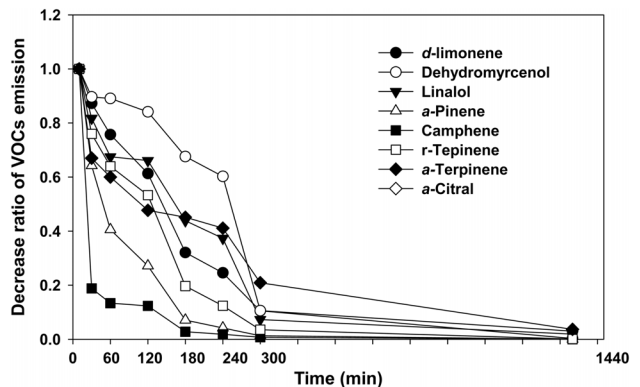


Fig. 8. Decrease ratio of major identified VOCs emission from air freshener during 1 days.

었다. 이들 3가지 물질은 연구에 사용된 오렌지향을 함유하고 있는 액상 방향제의 향을 나타내는 물질로 확인되었다. 8가지 물질 중 camphene의 감소비가 가장 급격하게 감소하는 것으로 나타났으며, 시료 부하량이 137.7 g/m²일 때 방출시간 30분 후에 초기방출량의 80%가 제거된 것으로 나타났다. 이에 비해 dehydromyrcenol은 방출시간 4시간 후에나 초기 방출량의 40%만 감소된 것으로 나타났다. 챔버 내 온도를 30℃로 높였을 경우는 각 물질의 방출량 감소비가 완만한 것으로 나타났다. Camphene을 제외한 나머지 5가지 물질은 방출시간 5시간 경과한 후에도 초기 방출량의 50% 미만이 감소하는 것으로 나타났다. linalool의 경우는 방출시간 5시간 경과 후 초기 방출량의 10% 밖에 감소하지 않은 것으로 나타났다. 환기횟수 0.8/hr일 때는 camphene과 r-tepinene은 방출시간 5시간 경과 후 초기 방출량의 80%가 감소하는 것으로 나타났으나, dihydro-myrcenol과 linalool은 20% 정도만 감소한 것으로 나타났다.

4. 결론

소형방출챔버를 이용하여 방향제에서 방출되는 휘발성 유기화합물의 배출 특성을 조사하고자 챔버의 시험조건(시료량, 온도, 환기횟수)을 변경하여 시험시간경과에 따른 휘발성 유기화합물의 방출량을 분석하였다. 연구대상시료인 액상-취산형 방향제에서 방출되는 주요 휘발성 유기화합물은 terpinene, α-pinene, camphene 등의 terpene류 탄화수소와 오존과 반응하여 폼알데하이드와 같은 2차 오염물질을 생성하는 것으로 알려진 d-limonene, dihydro-myrcenol, linalool, terpineol, citral 등이다. 이들 중 d-limonene이 방출량이 가장 많았으며, 라벤다향을 나타내는 linalool, 레몬향을 나타내는 citral도 방출량이 많은 것으로 확인되었다.

시간에 따른 TVOC 방출량은 시료부하량에 따라 차이는 있었으나 대부분 방출시 5시간 후의 초기방출량(방출시험 10분 후에 채취하여 분석한 TVOC 방출량)에 비해 48.5~98.5% 감소하는 것으로 나타났다. 챔버온도가 25℃였을 때 방출시 5시간 후의 TVOC 방출량은 초기방출량의 98.5% 감소한데 비해 30℃였을 때는 24.4%로 소폭 감소한 것으로 나타났다. 환기횟수가 클수록 초기방출량은 많은 것으로 나타났으나 방출시 5시간 후의 TVOC 방출량은 0.6~0.7 mg/m²·h로 나타나 방출속도도 빠르게 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

방향제에서 방출된 주요 8가지 휘발성 유기화합물의 시간에 따른 방출량 변화를 분석해 본 결과, 물질에 따라 차이는 있었으나 8가지 물질 중 camphene의 감소비가 가장 급격하게 감소하는 것으로 나타났으며, dihydro-myrcenol은 방출시간 4시간 후에나 초기 방출량의 40%만 감소된 것으로 나타났다. 시험조건에 대해서는 온도 25℃, 환기횟수 0.5/hr, 시료 부하량이 137.7 g/m²일 때의 시험조건에서 방출시험 5시간 후에는 초기방출량의 79.1~99.3%가 감소된 것으로

나타났다.

향후 다양한 형태(분무형, 겔형, 고체형 등)의 방향제를 대상으로 여러 시험조건에 대해 방출량 특성연구를 추가적으로 수행할 계획이며, 이들 연구결과는 방향제와 같은 생활용품의 오염물질 방출시험방법 및 방출기준을 정립하기 위한 기초자료로 활용될 것으로 생각된다.

KSEE

참고문헌

1. Singer, B. C., Destailats, H., Hodgson, A. T. and Nazaroff, W. W., "Cleaning products and air fresheners: emissions and resulting concentrations of glycol ethers and terpenoids," *Indoor Air*, **16**, 179~191(2006).
2. Cooper, S. D., Raymer, J. H., Pellizzari, E. D. and Thomas, K. W., "The identification of polar organic compounds found in consumer products and their toxicological properties." *J. Expo. Anal. Env. Epid.*, **5**, 57~75(1995).
3. Jo, W. K., Lee, J. H. and Kim, M. K., "Head-space, small-chamber and in-vehicle tests for volatile organic compounds (VOCs) emitted from air fresheners for the Korean market," *Chemosphere*, **70**, 1827~1834(2008).
4. Nazaroff, W. W. and Weschler, C. J., "Cleaning products and air fresheners: exposure to primary and secondary air pollutants," *Atmos. Environ.*, **38**, 2841~2865(2004).
5. MØlhav, L., Bach, B. and Pedersen, O., "Human reactions during controlled exposures to low concentrations of organic gases and vapours known as normal indoor air pollutants," *Indoor Air*, **3**, 431~436(1984).
6. EIIP (Emission Inventory Improvement Program), Consumer and Commercial Solvent Use, Final Report Volume III : Chapter 5(1996).
7. Wolkoff, P., "Impact of air velocity, temperature, humidity, and air on long-term VOC emissions from building products," *Atmos. Environ.*, **32**, 2659~2668(1998).
8. Nazaroff, W. W., "Inhalation intake fraction of pollutants from episodic indoor emissions," *Build Environ.*, 269~277 (2008).
9. OSHA (Occupational Safety and Health Administration), Occupational health and safety standards, toxic and hazardous substances, Code of Federal Regulations. 29 CFR Part 1910: Washington, DC. 1000(1998).
10. Colombo, A., De Bortoli, M., Knoppel, H., Schauenburg, H. and Vissers, H., "Small chamber tests and headspace analysis of volatile organic compounds emitted from household products," *Indoor Air*, **1**, 13~21(1991).
11. USEPA (United States Environmental protection Agency), Volatile organic Compounds in Various Sample Matrices Using Equilibrium Headspace Analysis, USEPA Method 5021A, Revision 1, June 2003b(2003).
12. Sack, T. M., Steele, D. H., Hammerstrom, K. and Remmers, J., "A survey of household products for volatile organic compounds," *Atmos. Environ.*, **26**, 1063~1070(1992).

13. EC (European Community)., Regulation No 648/2004 of the European Parliament and of the Council of 31 March 2004 on detergent, Official Journal L 104, 08/-4/2004, 1~35(2004).
14. Kemmlein, S., Hahn, O. and Jann, O., "Emissions of organophosphate and brominated flame retardants from selected consumer products and building materials," *Atmos. Environ.*, **37**, 5485~5493(2003).
15. Wilke, O., Jann, O. and Brodner, D., "VOC- and SVOC-emissions from adhesives, floor coverings and complete floor structures," *Indoor Air*, **14**, 98~107(2004).
16. Katsoyiannis, A., Leva, P. and Kotzias, D., "Determination of volatile organic compounds emitted from household products: the case of velvet carpets (Moquettes)," *Fresen. Environ. Bull.*, **7**, 943~949(2006).