

NES 713에 의한 내장재료의 연소가스독성평가

박 영 근 / 방재설비부 선임연구원

1. 서 론

건축구조 및 용도 등의 다변화에 따라서 각종 내장재료의 사용이 증가되고 있는 추세로서 목재, 플라스틱류 등 그 종류도 상당히 다양하다.

실제로 건물내에서 사용되고 있는 각종 내장재료가 화재로 연소하는 경우 발생하는 연소생성물 중에서 유독가스(CO, CO₂, HCl, HCN, SO₂, NO_x 등), 불포화탄화수소류, 포화탄화수소류 등 인체에 유해한 각종 성분이 다량 함유되어 있으며 이들 성분이 일정농도를 초과할 경우 두통, 의식불명, 중독 등을 초래하여 사망하게 된다.

최근에 화성 씨랜드 수련원 화재 및 인천 인현동 호프집 화재에서 나타난 바와 같이 내장재료의 연소시 유독성가스 등에 의해 대형 인명피해를 발생시켰다. 화재로 인한 사망 원인중 우리나라의 경우 '95년에 질식사가 48.6 %¹⁾, 일본의 경우 최근5년('93~'97년)에 CO가스 중독 또는 질식사가 약 37.4 %²⁾, 미국의 경우 '92년에 유독성연기가 72.2 %³⁾를 차지하고 있는 것으로 조사되었다.

이와 같이 건물내의 내장재료는 화재시에 인명피해를 야기시키는 주된 요인은 유독성가스의 발생원인을 알 수 있다. 본 실험에서는 경질폴리우레탄폼 등 내장재료로 사용되는 8종의 제품에 대하여 화재시 발생하는 연소가스 중 일산화탄소(CO), 이산화탄소(CO₂), 염화수소(HCl), 시안화수소(HCN), 이산화황(SO₂), 질소산화물(NO_x), 브롬화수소(HBr), 불화수소(HF)가스를 NES 713(British-Naval Engineering Standard) 기준에

의하여 평가하였다.

2. 각국 재료의 연소가스독성 실험방법 현황 및 적용

재료의 연소가스독성 실험방법은 미국에서 70년대 중반 고분자산업 위주로 연방무역위원회의 추진하에 최초로 개발되었고, 초기에 가장 폭넓게 사용된 실험방법은 NBS(U.S.- National Bureau of Standards) 및 UPITT(U.S.-University of Pittsburgh)이었으며 그 후 U.S.-Rad(Ridiant Furnace Test) 실험방법이 개발되었다. 거의 같은 시기에 일본에서 JGBR(Japanese Government Building Regulation Toxicity Test) 및 독일에서 DIN 53436(Deutsches Institut fuer Normung)⁴⁾의 연소가스독성 실험 방법이 개발되었다.

재료의 연소가스독성 평가를 위한 대부분의 실험방법은 동물노출을 이용한 방법이었으나 몇몇 정부기관 및 생산회사가 재료의 선택을 위하여 개발된 실험방법 중의 하나인 가스검지관을 이용한 NES 713(British-Naval Engineering Standard)을 채택하였다.⁵⁾

이 후 재료의 연소가스독성 실험방법으로 86년에 프랑스에서 NF X 70-100⁶⁾로, 국제표준화기구(ISO)에서 89년에 ISO TR 9122⁷⁾로, 영국에서 BSI(영국표준협회)DD 180⁸⁾로, 국제해사기구(IMO)에서 96년에 IMO MSC 61,Part2⁹⁾ 등이 제정되었다.

이 들 각국 연소가스독성 실험방법을 표1에 정

[표 1] 각국 연소가스독성 실험방법의 현황

시험기준 구분	NES 713	ISO TR 9122	DIN 53436	NF X 70-100	IMO MSC 61, Part 2.	BSI DD 180
연소장치	연소챔버 최소용적 0.7m ³ 이상	DIN, CAMI, NBS U.S.- Rad, UPITT, USF, JGBR중 에서 선택	이동가능한 Tube Furnace	Tube Furnace	연소챔버 (914(L)x 914(H) x610(D) mm	NES 713, DIN 53436중에서 선택
로온도	Bunsen burner에서의 불꽃 온도 1,150 °C		고정, 200 ~ 600 °C	400, 600, 800 °C	복사열	
시 편	일정질량		고정, 동일 부피(질량)	1±0.05 g	75x75x25 (1.0) mm	
전처리	23±2 °C, 상대습도 50±5 %에서 24 h		-	23±2 °C, 상대습도 50±5 %에서 24 h	23±2 °C, 상대습도 50±5 %에서 48 h 이상	
화 원	Bunsen burner, 메탄가스		전기	전기	전기	
공기흐름	동적		동적	동적	동적	
노출시간	완전연소시		30분	20분	10분	
측정가스	CO, CO ₂ , HCHO, NO _x , HCN, SO ₂ , HCl, NH ₃ , HF, HBr, CH ₂ CHCN	CO, CO ₂ , O ₂ , HCHO, NO _x , HCN, HCl, HF, HBr	CO, CO ₂ , O ₂ 선택가스	CO, CO ₂ , SO ₂ , HCN, HCl, HF, HBr	CO, NO _x , HCN, HCl, HF, HBr, SO ₂	
분석방법	가스검지관	각 가스별로 측정방법을 규정함 (예 CO, CO ₂ : 가스크로마토 그래프)	규정되지않음	각 가스별로 측정방법을 규정함 (예 HCN : 비색법)	규정되지 않음 (가스검지관, 이온크로마토그래프, 이온선택전극, 적외선분석기, 가스크로마토그래프, NDIR분석기, FTIR분석기 ⁽¹⁰⁾)	

리하였다. 본 실험에서는 가스검지관(Colorimetric gas detector tubes)을 이용한 실험방법인 NES 713⁽¹⁰⁾을 적용하였다.

3. 실험체선정

실험체는 국내에서 생산되는 유기 내장재료중

비드발포폴리스티렌폼, 압출발포폴리스티렌폼, 연질폴리우레탄폼, 경질폴리우레탄폼, 경질PVC과 이프, 비닐장판, 폴리에틸렌폼(비난연), 폴리에틸렌폼(난연) 8종을 임의로 선정하여 구입하였다.

각 실험체의 밀도는 IEC 811-1-3⁽¹²⁾의 8절에 따라서 측정하였으며 그 결과는 가장 낮은값과 가장 높은값의 평균값으로 표2와 같다.

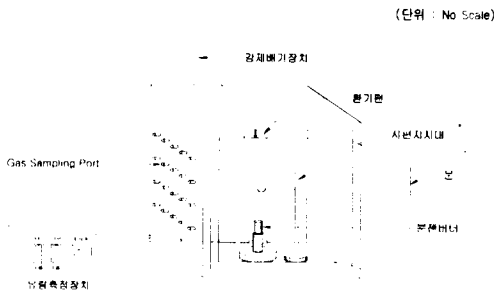
[표 2] 대상 실험체의 종류

구분	재료명	밀도(kg/m ³)	구분	재료명	밀도(kg/m ³)
1	비드발포폴리스티렌폼	26	5	경질PVC파이프	1,450
2	압출발포폴리스티렌폼	25	6	비닐장판	450
3	연질폴리우레탄폼	67	7	폴리에틸렌폼(비난연)	47
4	경질폴리우레탄폼	50	8	폴리에틸렌폼(난연)	46

4. 실험방법

가. 실험장치

실험장치는 체적 0.96 m³인 연소챔버, 분젠버너(높이 125 mm, 구경 11 mm), 연소챔버 벽면에 가스검지관 삽입구, 강제배출장치, 혼합팬, 메탄가스 및 공기를 조절하는 유량조정장치, 시편지지대, 시간측정장치, 가스검지관 등으로 구성된 연소가스독성분석장치를 사용하였다. 이 장치의 구조는 그림1과 같다.



[그림 1] 연소가스독성분석장치 구조도

나. 실험준비

실험체로부터 1~3 g 크기의 시편 3개씩을 절취하여 23±2 °C, 상대습도 50±5 %의 조건에서 24시간 보존하였으며, 연소챔버 바닥의 중앙에 버너를 설치하고 메탄가스를 10 L/min, 공기를 15 L/min로 조정하여 불꽃높이를 약 100 mm로 유지 가장 뜨거운 지점에서의 온도가 1,150±50 °C가 되도록 하였다.

다. 실험절차

연소챔버 바닥 중앙에 위치한 시편지지대에 시편을 올려놓고 버너의 불꽃을 1,150±50 °C로 하여 시편에 노출시켰으며, 녹거나 용융되기 쉬운

재료에 대해서는 시편을 와이어메쉬 시편지지대에 놓은 글라스올판에 올려 놓고 연소로 인하여 시편이 손실되는 것을 방지하였다.

연소챔버의 밀폐를 확인하고 강제배출장치가 꺼져 있는지 확인한 다음, 연소챔버 벽면에 가스검지관 삽입구를 통하여 가스검지관을 삽입하고 연소챔버의 문을 닫고 버너에 연료를 공급과 동시에 점화시킨 다음 시간을 측정하였다. 연소시간은 시편이 완전 연소될 수 있는 충분한 시간 동안 하며, 이 시간을 기록하고 버너를 끈 후 30초동안 혼합팬을 작동시킨 후 즉시 연소챔버로부터 각각의 가스검지관을 통하여 차례로 가스를 뽑아내는 가스샘플링을 개시하였다.

가스분석이 끝나면 즉시 문을 열고 강제배출장치를 통하여 연소챔버내의 잔류 연소생성물들을 배출시키고 강제배출은 3분이상 계속하였다.

시편 모두 연소 되었는지 확인하기 위해 시편의 잔량을 확인한 다음, 만약 타지 않은 부분이 있는 것은 새로운 시편을 사용하여 전체 실험을 다시 실시하였다.

아래의 주어진 식을 사용하여 재료 100 g이 연소하여 발생된 각각의 가스농도와 체적 1 m³중의 공기중에 확산된 각각의 가스농도를 계산하였다.

$$C_0 = \frac{C \cdot 100 \cdot V}{m}$$

여기서 C_0 : 분석된 가스농도(ppm)

C : 연소챔버내의 가스농도 (ppm)

m : 시편 질량 (g)

V : 연소챔버의 체적 (m³)

실험결과는 3회의 C_0 값을 평균한 값으로 한다.

단, CO, CO₂, NO_x 가스농도는 실험전 연소챔버 내에서 버너의 불꽃을 1,150±50℃로 조정한다 음 점화하고 1분동안 자유 연소시킨후 연료를 차단하고 30초동안 혼합팬을 작동시킨후 CO, CO₂, NO_x 가스 농도를 분석(보정값)하고, 최종결과값은 C₉에서 CO, CO₂, NO_x 보정값을 제외한 값으로 하였다.

라. 독성가스의 위험성기준

각 독성가스에 인간이 가벼운 활동시의 연소가스독성 노출시간과 농도에 따른 위험성 기준은 표 3과 같다.

마. 실험결과 및 분석

(1) 실험결과

각 실험체에 대하여 NES 713¹⁰⁰ 연소가스독성분석장치를 이용하여 과잉공기 상태에서 재료의 소형 시편 1~3 g을 불꽃온도 1,150±50℃로 1 m

인 연소챔버내에서 완전 연소시켜 발생된 각각의 연소가스를 가스검지관((Colorimetric gas detector tubes)을 사용하여 분석하였으며, 실험결과는 표4, 그림2~그림9에 나타내었다.

(2) 실험결과분석

표4, 그림2~그림9에서와 같이 비드발포폴리스치렌폼 등 8종의 실험체중 일산화탄소(CO), 이산화탄소(CO₂), 염화수소(HCl), 시안화수소(HCN), 이산화황(SO₂), 질소산화물(NO_x), 브롬화수소(HBr), 불화수소(HF)가스가 분석된 재료는 경질 폴리우레탄폼, 경질PVC파이프 및 비닐장판이었으며 그 중 경질PVC파이프가 가장 많은 독성가스를 방출되는 것으로 나타났으며, 재료별 및 독성가스별로 분석하면 다음과 같다.

(가) 재료별 분석

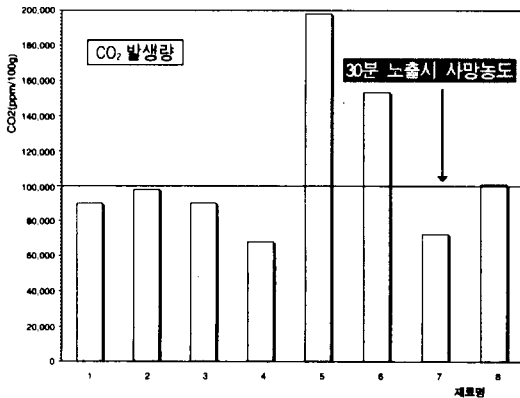
- 발포제를 함유한 폴리스치렌비드를 원료로 하여 가열 성형하여 만든 비드발포폴리스

[표 3] 주요 독성가스농도에서의 위험성

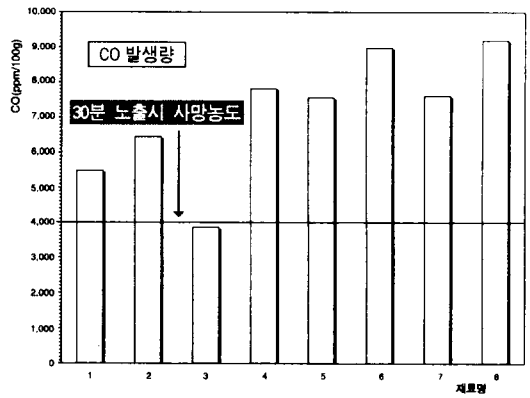
기준	가스명 (ppm/100g)	노출시간			
		5분		30분	
		의식장해	사망	의식장해	사망
NES 713	CO ₂	-	-	-	100,000
	CO	-	-	-	4,000
	HCl	-	-	-	500
	SO ₂	-	-	-	400
	NO _x	-	-	-	250
	HCN	-	-	-	150
	HBr	-	-	-	150
	HF	-	-	-	100
BSI DD 180	CO ₂	70,000(7%)	100,000(10%)	60,000(6%)	100,000(10%)
	CO	5,000	16,000	1,000	3,000
	HCl	1,000	16,000	200	3,000
	HCN	150	300	50	100
ISO TR 9122	CO ₂	70,000~80,000 (7~8%)	100,000이상 (10%이상)	60,000~70,000 (6~7%)	90,000이상 (9%이상)
	CO	6,000~8,000	12,000~16,000	1,400~1,700	3,500~4,000
	HCN	150~200	250~400	90~120	170~230

[표 4] 재료별 연소가스독성 발생량

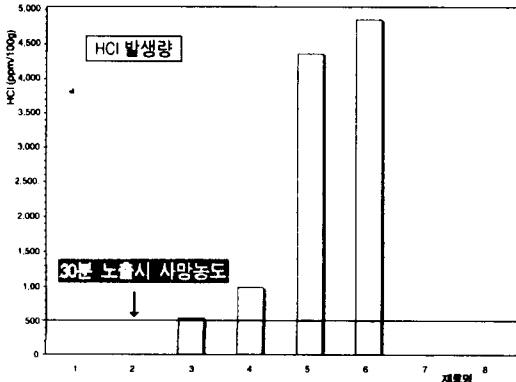
재료명 \ 가스명 (ppp/100g)	CO ₂	CO	HCl	SO ₂	NO _x	HCN	HBr	HF
비드발포폴리스치렌폼	90,640	5,490	-	345	138	-	-	48
압출발포폴리스치렌폼	98,450	6,480	-	650	188	41	140	242
연질폴리우레탄폼	91,250	3,880	540	-	1,610	310	-	-
경질폴리우레탄폼	67,940	7,850	980	440	1,090	420	1,200	2,670
경질PVC파이프	198,930	7,590	4,340	1,720	433	432	6,510	11,410
비닐장판	153,980	8,990	4,830	1,450	398	449	3,540	9,710
폴리에틸렌폼(비난연)	68,580	7,660	-	1,330	570	-	-	-
폴리에틸렌폼(난연)	101,780	9,250	-	710	510	220	-	-



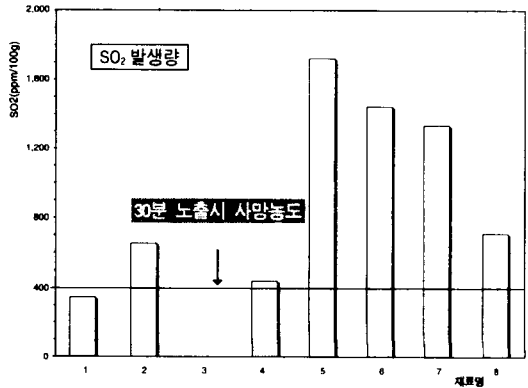
[그림 2] 재료별(1: 비드발포폴리스치렌폼, 2: 압출발포폴리스치렌폼, 3: 연질폴리우레탄폼, 4: 경질폴리우레탄폼, 5: 경질 PVC파이프, 6: 비닐장판, 7: 폴리에틸렌폼(비난연), 8: 폴리에틸렌폼(난연)) CO₂ 발생량



[그림 3] 재료별(1: 비드발포폴리스치렌폼, 2: 압출발포폴리스치렌폼, 3: 연질폴리우레탄폼, 4: 경질폴리우레탄폼, 5: 경질 PVC파이프, 6: 비닐장판, 7: 폴리에틸렌폼(비난연), 8: 폴리에틸렌폼(난연)) CO 발생량



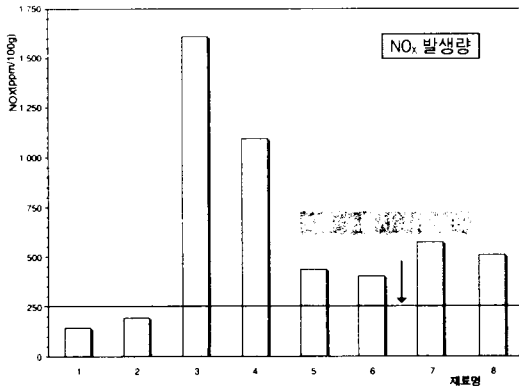
[그림 4] 재료별(1: 비드발포폴리스치렌폼, 2: 압출발포폴리스치렌폼, 3: 연질폴리우레탄폼, 4: 경질폴리우레탄폼, 5: 경질 PVC파이프, 6: 비닐장판, 7: 폴리에틸렌폼(비난연), 8: 폴리에틸렌폼(난연)) HCl 발생량



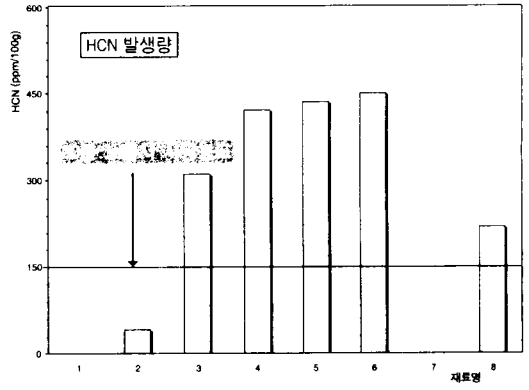
[그림 5] 재료별(1: 비드발포폴리스치렌폼, 2: 압출발포폴리스치렌폼, 3: 연질폴리우레탄폼, 4: 경질폴리우레탄폼, 5: 경질 PVC파이프, 6: 비닐장판, 7: 폴리에틸렌폼(비난연), 8: 폴리에틸렌폼(난연)) SO₂ 발생량

치렌폼에서 분석되지 않은 시안화수소(HCN), 브롬화수소(HBr)가스가 발포제를 압출기 내에서 압출하여 만든 압출발포폴리스치렌폼에서는 분석되었다.

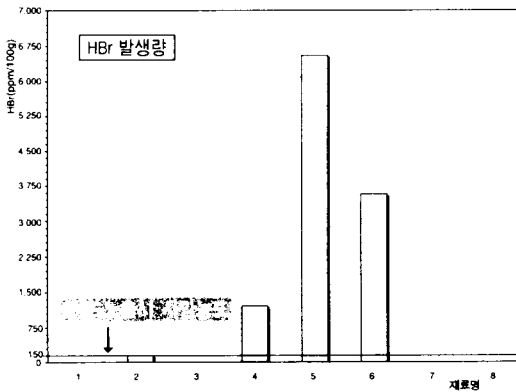
- 연질폴리우레탄폼에서 분석되지 않은 이산화황(SO₂), 브롬화수소(HBr), 불화수소(HF)가스는 경질폴리우레탄폼에서 분석되었으며, 질소산화물(NO_x), 이산화탄소(CO₂)가스는 경



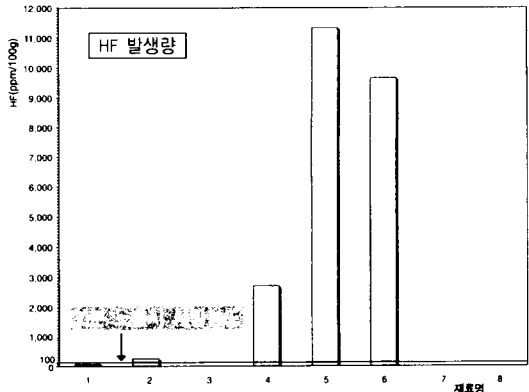
(그림 6) 재료별(1: 비드발포폴리스치렌폼, 2: 암출발포폴리스치렌폼, 3: 연질폴리우레탄폼, 4: 경질폴리우레탄폼, 5: 경질 PVC파이프, 6: 비닐장판, 7: 폴리에틸렌폼(비난연), 8: 폴리에틸렌폼(난연)) NO_x 발생량



(그림 7) 재료별(1: 비드발포폴리스치렌폼, 2: 암출발포폴리스치렌폼, 3: 연질폴리우레탄폼, 4: 경질폴리우레탄폼, 5: 경질 PVC파이프, 6: 비닐장판, 7: 폴리에틸렌폼(비난연), 8: 폴리에틸렌폼(난연)) HCN 발생량



(그림 8) 재료별(1: 비드발포폴리스치렌폼, 2: 암출발포폴리스치렌폼, 3: 연질폴리우레탄폼, 4: 경질폴리우레탄폼, 5: 경질 PVC파이프, 6: 비닐장판, 7: 폴리에틸렌폼(비난연), 8: 폴리에틸렌폼(난연)) HBr 발생량



(그림 9) 재료별(1: 비드발포폴리스치렌폼, 2: 암출발포폴리스치렌폼, 3: 연질폴리우레탄폼, 4: 경질폴리우레탄폼, 5: 경질 PVC파이프, 6: 비닐장판, 7: 폴리에틸렌폼(비난연), 8: 폴리에틸렌폼(난연)) HF 발생량

질폴리우레탄폼에 비하여 연질폴리우레탄폼에서 더 많은 양이 분석되었다.

- 경질PVC파이프와 비닐장판은 일산화탄소(CO), 이산화탄소(CO₂), 염화수소(HCl), 시안화수소(HCN), 이산화황(SO₂), 질소산화물(NO_x), 브롬화수소(HBr), 불화수소(HF)가스가 모두 비슷하게 분석되었으며, 그 중 이산화탄소(CO₂), 브롬화수소(HBr) 및 불화수소(HF)가스는 경질PVC파이프에서 더 많은 양이 분석되었다.

- 폴리에틸렌폼(난연)이 폴리에틸렌폼(비난연)에 비하여 일산화탄소(CO), 이산화탄소

(CO₂)가스는 더 많이 분석되었으며, 이산화황(SO₂), 질소산화물(NO_x)은 폴리에틸렌폼(난연)이 폴리에틸렌폼(비난연)에 비하여 적게 분석되었고, 폴리에틸렌폼(비난연)에서 분석되지 않은 시안화수소(HCN)가 폴리에틸렌폼(난연)에서는 분석되었다.

(나) 독성가스별 분석

- 일산화탄소(CO), 이산화탄소(CO₂) 및 질소산화물(NO_x)가스는 8종 모든 시험체에서 분석되었으며, 일산화탄소(CO)는 폴리에틸렌폼(난연)에서 이산화탄소(CO₂)는 경질 PVC

파이프에서 질소산화물(NO_x)은 연질폴리우레탄폼에서 가장 많은 양이 분석되었다.

- 염화수소(HCl)가스는 비닐장판에서 가장 많은 양이 분석된 반면, 비드발포폴리스티렌폼, 압출발포폴리스티렌폼 및 폴리에틸렌폼(비난연, 난연)에서는 분석되지 않았다.

- 이산화황(SO_2)가스는 경질PVC파이프에서 가장 많은 양이 분석되었으며, 연질폴리우레탄폼에서는 분석되지 않았다

- 시안화수소(HCN)가스는 경질폴리우레탄폼, 경질PVC파이프 및 비닐장판에서 비슷하게 분석되었고, 비드발포폴리스티렌폼 및 폴리에틸렌폼(비난연)에서는 분석되지 않았다.


- 브롬화수소(HBr)가스는 경질PVC파이프에서 가장 많은 양이 분석 되었으며, 비드발포폴리스티렌폼, 연질폴리우레탄폼 및 폴리에틸렌폼(비난연, 난연)에서는 분석되지 않았다.

- 불화수소(HF)가스는 경질PVC파이프에서 가장 많은 양이 분석 되었으며, 연질폴리우레탄폼 및 폴리에틸렌폼(비난연, 난연)에서는 분석되지 않았다.

5. 결 론

압출발포폴리스티렌폼, 경질폴리우레탄폼 및 비닐장판 등 8종의 유기 내장재료에 대한 연소가스 독성을 정량적으로 평가하기 위하여 NES 713¹⁰⁾의 실험방법에 의한 가스검지관(Colorimetric gas detector tubes)을 이용하여 실시한 실험결과 다음과같은 결론을 얻었다.

경질폴리우레탄폼, 경질PVC파이프 및 비닐장판의 연소시 발생하는 독성가스 중 불화수소(HF), 브롬화수소(HBr), 염화수소(HCl) 및 시안화수소(HCN)가스 발생량은 NES 713¹⁰⁾기준 위험농도의 26.7~114.1배, 8.0~43.4배, 2.0~9.7배 및 2.8~3.0배를 초과하여 발생되었으며, 경질폴리우레탄폼 등 8종의 실험결과를 표3의 기준에 비교하여 평가하면 연소시 발생하는 일산화탄소(CO)가

스 등에 인간이 5분동안 가벼운 활동에 노출될 때 의식장해를 이르킬 수 있는 위험성에 있는 것으로 나타나, 유기 내장재료의 화재시 5분이내에 대피하여야 인명피해를 최소화 할 수 있을 것이다. 재료의 연소시 발생하는 독성가스농도 자료는 포괄적인 화재위험분석 또는 일반적인 위험성을 고려하는데 하나의 기본적인 자료로 활용될 수 있을 것이다. 

참고문헌

1. '95화재통계연보, 내무부소방국, p.37, 1996
2. 소방백서, 소방청편, pp.46~50, 1998
3. NFPA analysis of data from U.S. death certificates coded E890~E897
4. DIN 53436, Generation of thermal products materials in air and their toxicological evaluation, DIN, 1981
5. Gordon E. Hartzell, Advances in Combustion Toxicology, Vol. 3, Technomic Publishing Co., Inc., PA, pp.8~18, 1989
6. NF X 70-100, Fire tests- Analysis of combustion and pyrolysis gases-Tube furnace method, AFNOR, 1986
7. ISO TR 9122, Toxicity testing of fire effluents, ISO, 1989
8. BSI DD 180, Draft for Development Guide for the assessment of toxic hazards in fire buildings and transport, BSI, 1989
9. IMO MSC 61, Adoption of the international code for application of fire test procedures, Part 2. Smoke and toxicity test, 1996
10. NES 713, Determination of the toxicity index of the products of combustion from small specimens of materials. Issue 03, 1985.
11. FIRE AND MATERIALS'99 6th International Conference, Trends in evaluating toxicity of fire effluents, A. Leigh Orvis and Marc L. Janssens, Southwest Research Institute, Interscience USA, pp.95~107, 1989
12. IEC 811-1-3, Insulation and sheathing materials of electric cables - Common test methods - Part 1: General application - Section 3: Methods for determining the density - Water absorption tests - Shrinkage test, IEC, 1993