

도장시설 배출가스 중 THC와 VOCs 상관관계 연구

김시영, 정경원, 김광환, 조완철, 정현철

대기환경연구부 산업환경팀

A Study on the Correlation between THC and VOCs in Exhaust Gas from Painting Facilities

Kim Si-young, Jeong Kyung-won, Kim Kwang-hwan, Jo Wan-cheol and Jeong Hyun-chel

Industrial Environment Team

Abstract

In order to investigate the correlation between total hydrocarbon(THC) and Volatile Organic Compounds(VOCs) targeting 21 workplaces with painting facilities in Busan area, VOCs were analyzed using SIFT-MS after measuring THC on site and taking the sample at the outlet. Its results said that the average concentration of THC was 39.1 ppm, its maximum value is 131.7 ppm and the average concentration of THC at automobile painting facilities was 58.5 ppm (max 131.7 ppm), the average concentration at metal product manufacturing facilities was 33.5 ppm (max 73.8 ppm) and the average concentration at Other workplaces was 6.0 ppm. The average concentration of VOCs showed the sequence of xylenes_ethylbenzene >toluene >butyl acetate, but the Odor contribution rate showed the sequence of butyl acetate (average 59.2%) and xylenes_ethylbenzene (average 37.5%). The correlation between THC and VOCs was high as it showed 0.843 of butyl acetate and 0.749 of toluene, and that of xylenes_ethylbenzene showed the ordinary level as it showed 0.542. The correlation between individual materials of VOCs showed the high level at 0.729 of benzene and MIBK, and it showed the sequence of 0.552 at toluene and butyl acetate, 0.525 at benzene and xylenes_ethylbenzene and 0.506 at butyl acetate and MEK. The influence on the concentration of THC showed the sequence of butyl_acetate 0.520, toluene 0.412 and xylenes_ethylbenzene 0.327, and it showed 91.1% of explanatory power. The results of inducing predictive model equation through multiple regression analysis about THC showed $THC = 8.436 + 4.696 \times xylenes_ethylbenzene + 6.439 \times toluene + 7.085 \times butyl\ acetate$.

Key words : THC, VOCs, correlation, SIFT-MS, odor intensity, multiple linear regression

1. 서론

우리나라는 경제 개발 계획 시행 이후 경제 규모 확대와 산업의 급격한 발달 과정에서 많은 공업단지가 조성되었으며, 다양한 대기오염물질이 환경으로 배출되고 있다. 이러한 오염물질로서는 질소산화물, 일산화탄소, 미세먼지 등과 함께 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds, VOCs) 등이 포함된다.¹⁾ 한·미 협력 국내대기질 공동조사(KORUS-AQ) 결과 미세먼지(PM1) 중 4분의 3 이상이 가스상 물질에 의한 2차 생성된 미세먼지인 것으로 나타났으며 2차 생성 미세먼지는 질소산화물, 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds, VOCs), 블랙카본(BC) 등의 전구체가 대기 중에서 화학반응을 거쳐 입자 형태로 형성이 되는 것으로 전구물질의 제어가 미세먼지를 줄일 수 있는 중요한 요소이다.²⁾ 또한 휘발성유기화합물은 기후 변화와 대기질에 영향을 줄 수 있고 인간의 건강과 생산에 해를 끼칠 수 있는 오존 및 2차 유기에어로졸의 형성에 있어 중요한 역할 때문에 점점 더 주목을 받고 있다.^{3), 4), 5), 6)} 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds, VOCs)은 공기 중으로 쉽게 증발되는 탄화수소류나 유기용제를 말하며 석유화학산업, 의약품, 전자산업, 목재가공산업, 도장산업 등 각종 산업체 뿐 만 아니라, 세탁업, 인쇄업, 음식업, 자동차정비업, 자동차 내부 등과 같이 우리의 일상생활과 밀접하게 연관된 곳에서 배출되고 있다.^{7), 8), 9)} 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds, VOCs) 배출원 중 하나인 도장시설의 경우 산업단지 내에만 있는 것이 아니라 생활 주변에 흔히 볼 수 있는 자동차정비공방에도 존재하고 있지만 도장시설의 경우 주로 총탄화수소(Total hydrocarbon, THC)로 관리를 하고 있는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 도장시설에서 배출되는 총탄화수소(Total hydrocarbon, THC)와 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds, VOCs)을 조사하고 주요 악취 원인 물질과 THC와 VOCs의 상관관계 등을 연구하여 도장시설에서 배출되는 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds, VOCs) 관리방안, 대기오염원 관리 및 정책 수립을 위한 기초자료를 마련하고자 한다.

2. 연구방법

2.1. 연구 대상

대기오염 배출시설 중 휘발성유기화합물(Volatile

Organic Compounds, VOCs)의 배출량이 많은 도장시설 중에서 부산시에 설치 신고된 업체로 자동차 정비 8개소(A), 금속제품제조 10개소(B), 합판제조업 등 기타 업종 3개소(C)로 총 21개소를 연구 대상으로 선정하였다. (Table 1.)

Table 1. Number of workplace subject to research in painting facilities

Type of industry	Numbers
A automobile painting facilities	8
B metal product manufacturing facilities	10
C etc	3

2.2. 분석방법

본 연구는 2021년 4월 ~ 11월 동안 각 사업장의 배출시설 21개소의 최종 배출구에서 사업장의 정상 가동하는 기간에 대기오염공정시험기준(2021)¹⁰⁾에 따라 약 2 L/min의 흡입 유량으로 진공용기를 이용하여 시료채취 주머니(10 L-bag sampler, supelco, USA)에 시료를 포집하였다.

채취된 시료는 상온 및 차광을 유지하여 실험실로 운반 후 즉시 SIFT-MS를 이용하여 악취물질 6개 항목 및 대기오염물질 2개 항목을 총 VOCs 물질 8개 항목을 분석하였다.(Table 2.) 분석된 8개 항목의 물질을 악취방지법¹¹⁾에 의한 지정악취물질 6개 항목과 대기환경보전법¹²⁾ 및 Chah *et al.*(2003)¹³⁾에 의한 주요 대기오염물질 2개 항목이다. 시료를 포집하여 실험실로 운반한 후 24시간 이내에 SIFT-MS를 이용하여 물질을 분석하였다. 또한 사업장 배출구에서 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds, VOCs) 중 주요 악취원인물질을 규명하고자 악취활성값, 악취기여도 및 악취강도를 조사하였다.

2.2.1. SIFT-MS 분석

SIFT-MS는 미량가스를 정량·정성할 수 있는 질량분석기로 대기 중의 수분, 질소, 산소를 microwave plasma로 이온화시킨 3가지의 반응 양이온(H_3O^+ , NO^+ , O_2^+)을 선택적으로 quadrupole mass filter에서 flow tube에 순차적으로 흘려준다. 운반가스(N_2)와 충돌한 후 안정화된 반응이온은 가스상 시료와 화학적

Table 2. Target compounds for SIFT-MS analysis

	compound	CAS no.	Molecular formula	
1	styrene	100-42-5	C ₈ H ₈	
2	toluene	108-88-3	C ₇ H ₈	
3	VOCs	xylenes_ethylbenzene*	C ₈ H ₁₀	Malodor ⁶⁾
4		methylethylketone(MEK)	C ₄ H ₈ O	
5		methyl-i-butylketone(MIBK)	C ₆ H ₁₂ O	
6		butyl acetate	C ₆ H ₁₂ O ₂	
7		acetone	C ₃ H ₆ O	Clean air conservation Act ¹⁷⁾
8		benzene	C ₆ H ₆	Chah. <i>et al.</i> (2003) ¹⁸⁾

* They are not separated in SIFT-MS and are marked together.

특성에 따라 5가지 메카니즘(proton transfer, electron transfer, dissociative electron transfer, association, hydride abstraction)으로 진행된다. 유량, 온도, 압력이 일정하게 유지되는 flow tube 내에서 시료와 반응 후 생성된 생성이온은 선택적으로 분석하고자 하는 물질을 검출기로 흘려주어 절대농도를 계산하게 된다. 분석물질의 정량은 GC의 상대정량법과 달리 표준물질없이 특정 반응이온과 생성이온을 선택한 후 각 양과 화합물의 고유반응 속도 상수를 이용하여 다음의 농도식으로 계산한다.^{14) 15)}

$$[A] = y \frac{[P^+]}{[R^+]k}$$

여기서, A : 농도(pptv)

y : 기기보정계수(Instrument Calibration Function; ICF)

[P⁺] : 생성이온량

[R⁺] : 반응이온량

k : 반응 속도 상수

본 연구에 사용된 SIFT-MS(Voice 200 ultra, Syft Technologies Ltd.)는 분석 전 8종의 VOCs tuning standard (benzene, ethylbenzene, ethylene, hexafluorobenzene, isobutane, octafluorotoluene, tetrafluorobenzene, toluene)로 성능 확인한 후 시료 채취한 시료를 table 3의 운전조건으로 분석하였다.

Table 3. Operating condition of SIFT-MS analysis for air samples.

Parameters		Value
temperature	Sample plate	120 °C
	Flow tube	120 °C
	Hex heater	120 °C
Pressure	Wet source	850 mTorr
	Dry source	3.50 Torr
	Flow tube	110 mTorr
	Upstream	2.5e ^{-0.4} Torr
	Downstream	50 mTorr

2.2.2. THC 분석

도장시설에서 배출되는 총탄화수소(Total hydrocarbon, THC)는 대기오염공전시험기준의 주 시험법인 불꽃이온화검출기법(Flame Ionization Detector Method, FID)을 이용하여 휴대용 가스분석기인 TVA-2020 (Thermo, USA)를 사용하였으며, 측정 전 실험실에서 제로가스(고순도공기)와 스판가스(메탄)로 측정기를 교정한 후 현장에서 분석하였다.

2.2.3. 악취활성값, 악취강도

개별 악취물질에 대해 사람이 느끼는 최소감지농도(Odor Threshold Values, OTV)가 다르기 때문에 분석한 각 물질의 농도와 사람이 느끼는 악취가 일정하게 일치하기 어렵다. 즉, 악취 성분에 따라 농도가 높게 분석되었으나 악취는 낮게 평가되기도 하기 때문에 각 악취물질별 상대적인 악취강도가 정의될 필요가 있다.^{16) 17)}

Table 4. Correlation between the concentration of malodor compounds and odor intensity (unit: ppmv)

Compound	Odor Threshold Value	Odor intensity						
		1	2	2.5	3	3.5	4	5
		Threshold	Moderate		Strong		Very strong	Over strong
styrene	0.03	0.03	0.2	0.4	0.8	2	4	200
toluene	0.9	0.9	5	10	30	60	100	700
xylenes_ethylbenzene	0.041	0.1	0.5	1	2	5	10	50
methylethylketone (MEK)	0.44	2.9	10	13	35	64	120	410
methyl-i-butylketone (MIBK)	0.2	0.2	0.7	1	3	6	10	50
butyl acetate	0.008	0.3	1	3	7	20	40	2000
acetone	40	-	-	-	-	-	-	-
benzene	2.7	-	-	-	-	-	-	-

악취활성값(Odor Activity Value, OAV)은 분석된 악취물질의 농도를 악취물질의 최소감지농도로 나눈 것이고 총 악취활성값(Sum of Odor Activity Value, SOVA)은 개별 악취물질의 OAV를 더한 값이다. 악취물질의 기여도(Odor Concentration, OC)는 SOVA에 대한 각 악취물질의 OAV의 비율로 각 악취물질이 악취 발생에 미친 영향을 평가할 때 이용할 수 있다.

악취강도(Odor intensity, OI)는 대기 중 냄새의 정도를 수치화한 것으로 분석된 악취물질의 농도를 관련식에 따라 정의하며 악취물질의 농도에 따라 0(무취)~5도(참기 어려운 취기)의 6단계 취기강도로 나타낸다.¹⁸⁾(Table 4)

본 연구는 도장시설에서 VOCs 중 악취 원인물질을 규명하고자 SIFT-MS로 분석된 물질들에 대하여 OAV, SOVA 및 OC를 조사하였다. 또한, OI 산정은 Nagata and Takeuchi(1980), Han and Park(2010, 2013)^{19), 20)} 등을 참고하여 물질별 악취강도 환산식을 적용하였으며 배출구의 악취강도의 합(Sum of odor intensity, SOI)은 OI의 로그 합으로 정의하였다.²¹⁾

$$\text{Odor Activity Value}(OAV_n) = \frac{\text{Odor concentration}_n(\text{ppm})}{OTV_n(\text{ppm})}$$

$$\text{Sum of Odor Activity Value}(SOVA) = \sum_{n=1}^n \text{OAV}_n$$

$$\text{Odor Contribution}(OC) = \frac{OAV}{SOVA} \times 100$$

$$\text{Sum of Odor Intensity}(SOI) = \log(10^{OI_1} + 10^{OI_2} + \dots + 10^{OI_n})$$

2.2.4. 상관분석 및 THC 농도 예측식 도출을 위한 다중회귀분석

도장시설의 배출구에서의 THC 농도와 VOCs 개별 물질 농도 자료를 통계프로그램인 SPSS (ver. 20.0 for window)를 이용하여 항목별 상관분석(Correlation Analysis)을 실시하였다. 상관분석은 두 변수 간에 선형적인 상관관계를 파악하는 것으로 상관관계의 정도를 파악하기 위한 척도로 상관계수(Correlation Coefficient, r)가 이용되고 있다. 상관계수는 한 변수가 증가할 때 다른 변수의 증가, 감소 또는 변화가 없는지를 밝히고 그 정도를 추정하며 변수들 간의 관계 정도와 방향을 나타내는 것으로 보편적으로 피어슨 상관계수(Pearson's Correlation Coefficient)를 많이 이용한다.²²⁾

또한 도장시설의 배출구에서 THC 농도를 예측하기 위한 다중회귀분석은 종속변수로 THC 농도, 휘발성유기화합물 개별 항목을 다중회귀분석의 독립변수로 적용하였다. 다중회귀분석은 SPSS (ver. 20.0 for window)를 이용하여 후진법으로 수행하였으며 도출된 회귀식은 F-test의 p-value 값, VIF (Variance Inflation Factor) 및 Adjusted R-square(Ad.R²) 값으로 회귀식의 적합성에 대해 진단하여 가장 적합한 THC 농도 예측식을 도출하였다.

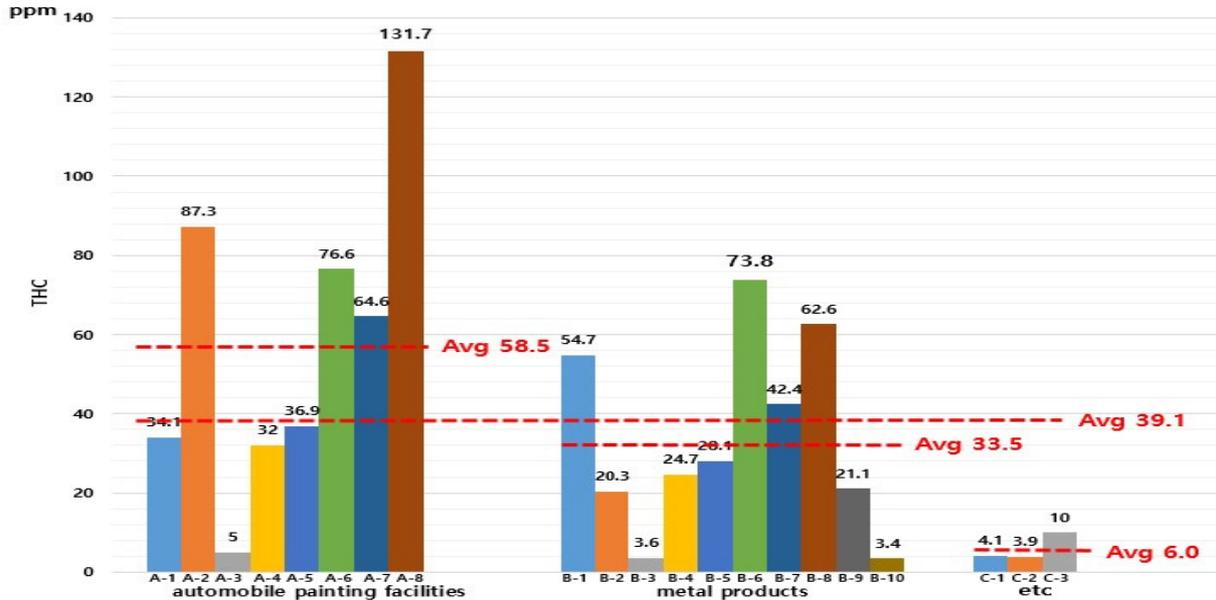


Fig. 1. THC concentration of painting facilities.

3. 연구결과

3.1. 사업장 배출구별 총탄화수소 측정 결과

도장시설 배출구에서 현장 측정된 THC 평균 농도는 39.1 ppm이며 최대 농도는 자동차정비 사업장인 A-8(131.7 ppm)으로 나타났으며 최소 농도는 금속제품제조 사업장인 B-9(3.4 ppm)으로 나타났다. 자동차정비 사업장의 평균 THC 농도는 58.5 ppm(최대 131.7 ppm, 최소 5.0 ppm)이며 금속제품제조 사업장의 평균 THC 농도 33.5 ppm(최대 73.8 ppm, 최소 3.4 ppm)이며 기타 사업장의 평균 THC 농도 6.0 ppm(최대 10.0 ppm, 최소 3.9 ppm)으로 조사되었다.(Fig. 1.)

3.2. 도장시설의 VOCs 분석 결과

도장시설 배출구에서 시료를 채취하여 SIFT-MS를 이용하여 분석한 VOCs 물질에 대한 농도를 Table 5.와 같이 나타내었다. VOCs 중 xylenes_ethylbenzene의 평균 농도 1.909 ± 2.366 ppm로써 가장 높은 농도를 보였으며 다음은 toluene (1.718 ± 2.174 ppm), butyl acetate (1.500 ± 2.491 ppm), acetone(0.978 ± 2.004 ppm), MEK (0.241 ± 0.519 ppm), MIBK (0.075 ± 0.094 ppm), styrene (0.013 ± 0.015 ppm), benzene (0.004 ± 0.004 ppm) 순으로 나타났으며 도장시설에서

배출되는 VOCs 주요 화합물은 xylenes_ethylbenzene, toluene, butyl acetate, acetone으로 나타났으며 도장시설에 VOCs를 연구한 Kim *et al.*(2020)²³과 유사한 결과를 나타내고 있다. 배출허용기준이 6 ppm인 benzene은 평균 농도 0.004 ppm으로 배출허용기준에 비해 매우 낮은 농도를 나타내고 있으며 배출허용기준이 23 ppm인 styrene은 평균 농도 0.013 ppm으로 배출허용기준에 비해 매우 낮은 농도를 나타내고 있다.

도장시설 중 금속제품제조 사업장인 B-7이 benzene (0.011 ppm), xylenes_ethylbenzene (10.598 ppm)의 농도가 가장 높았으며 styrene은 자동차정비 사업장인 A-1(0.054 ppm)이 가장 높으며, toluene은 금속제품제조사업장인 B-5(7.171 ppm)가 가장 높으며, acetone은 A-2(7.503 ppm), MEK는 A-7(1.899 ppm), MIBK는 B-1(0.259 ppm), butyl acetate는 A-8(9.217 ppm)사업장이 높게 나타났다. VOCs 중 가장 높은 농도를 나타낸 항목이 일부 사업장에 집중되지 않고 사업장 별로 나누어져 나타나고 있는데 이는 각 사업장별로 도장 작업시 최종제품의 특성에 맞게 각기 다른 종류의 도료와 희석제(신너)를 사용하여 나온 결과로 사료된다. 그리고 주요 사업장에서 사용하는 도료와 희석제의 물질안전보건자료(Material Safety Data Sheets, MSDS)를 확보하여 Table 6.와 같이 백분율로 나타내었다.

Table 5. VOCs analysis result by workplaces

(unit : ppm)

No.	benzene	xylenes_ethylbenzene	styrene	toluene	acetone	MEK	MIBK	butyl acetate
A-1	0.002	1.364	0.054	0.310	0.070	0.010	0.017	0.626
A-2	0.002	2.953	0.017	2.230	7.503	0.675	0.011	5.892
A-3	0.000	0.146	0.001	0.097	0.042	0.026	0.007	0.168
A-4	0.000	0.295	0.002	0.223	0.750	0.067	0.001	0.589
A-5	0.003	2.519	0.017	2.829	2.352	0.118	0.010	1.088
A-6	0.003	2.789	0.015	4.458	0.014	1.533	0.010	4.234
A-7	0.003	3.751	0.021	4.409	0.068	1.899	0.186	4.894
A-8	0.002	3.457	0.005	5.051	0.018	0.036	0.044	9.217
B-1	0.011	3.459	0.050	2.215	5.632	0.099	0.259	2.499
B-2	0.003	0.063	0.002	0.076	0.037	0.006	0.003	0.020
B-3	0.002	1.343	0.013	0.478	0.031	0.007	0.041	0.862
B-4	0.005	2.256	0.006	0.734	0.366	0.071	0.232	0.119
B-5	0.009	0.990	0.005	7.171	0.000	0.004	0.040	0.023
B-6	0.008	0.898	0.009	4.546	2.294	0.044	0.092	0.867
B-7	0.011	10.598	0.031	0.186	0.298	0.030	0.173	0.032
B-8	0.007	2.055	0.001	0.100	0.908	0.005	0.232	0.010
B-9	0.001	0.010	0.000	0.005	0.008	0.001	0.004	0.002
B-10	0.008	0.613	0.010	0.863	0.024	0.402	0.195	0.264
C-1	0.002	0.021	0.001	0.007	0.013	0.001	0.002	0.015
C-2	0.001	0.311	0.006	0.061	0.100	0.018	0.005	0.072
C-3	0.000	0.203	0.001	0.027	0.014	0.003	0.003	0.005
Avg	0.004	1.909	0.013	1.718	0.978	0.241	0.075	1.500
Max	0.011	10.598	0.054	7.171	7.503	1.899	0.259	9.217
Min	0.000	0.010	0.000	0.005	0.000	0.001	0.001	0.002
STD	0.004	2.366	0.015	2.174	2.004	0.519	0.094	2.491

Table 6. Material Safety Data Sheets for each representative facility.

(unit : %)

No.	paint	thinner
C-1	butyl acetate	34~38
	MIBK	11~15
B-10	toluene	6.1
	MIBK	4.8
	butyl acetate	1.59
	xylenes_ethylbenzene	19.9
B-6	butyl acetate	20~20.3
	toluene	10~14.8
	xylenes_ethylbenzene	2~5.9
B-8	xylenes_ethylbenzene	15~60
	MIBK	1~10
	toluene	10~20
B-3	butyl acetate	10~20
	xylenes	2~20
	ethylbenzene	1~10
	butyl acetate	4~11
A-2	butyl acetate	29~39
	xylenes	6~16
	acetone	4~14
	ethylbenzene	1~10
A-5	toluene	30~40
	xylenes	20~30
	butyl acetate	10~20
	MEK	1~10
	ethylbenzene	1~10

3.3. 사업장 배출구의 악취기여율 및 악취강도

SIFT-MS를 이용하여 측정된 사업장 배출구의 악취 물질 농도를 기준으로 악취활성값을 활용한 사업장별 악취물질의 악취기여율을 Fig. 2.에 나타냈다. butyl acetate가 자동차정비사업장인 A-8에서 92.7%, xylenes_ethylbenzene이 금속제품제조사업장인 B-7에서 97.6%, toluene이 금속제품사업장인 B-5 22.5%로 가장 높은 악취 기여율을 보였다. 도장시설 배출구에서 측정된 악취물질 농도는 xylenes_ethylbenzene >toluene >butyl acetate의 순으로 높게 나타났으나, 악취기여율은 Butyl acetate(평균 59.2%)> xylenes_ethylbenzene(평균 37.5%)> toluene(평균 1.9%) 순으로 대부분이 butyl acetate, xylenes_ethylbenzene이 차지하고 있다.

특히 butyl acetate가 높은 이유는 매우 낮은 0.008 ppmv의 최소감지농도로 인하여 악취기여율이 상대적으로 높게 나타난 것으로 판단되며 따라서 악취저감대책 수립 시 개별 항목의 농도가 아닌 악취지수를 반드시 고려해야 한다는 것을 의미한다. 도료 및 희석제에 사용되는 유기용제의 경우 도료의 용해성, 희석제의 휘발성과 경제성이 우선시 되어 악취발생에 여부와 상관없이 사용되는 경우가 있다. 이로 인해 이번 결과의 Butyl acetate 처럼 낮은 최소감지농도를 갖는 물질이 사용될 경우에는 낮은 농도에서도 악취 발생의 원인이 될 수 있다. 따라서 도장시설에서 사용되는 도료와 희석제는 유사한 성질을 가지고 있는 경우에는 최소감지 농도를 확인 후 악취강도가 낮은 도료와 희석제를 사용하는 등 각 물질의 특성을 고려하여 사용할 경우에는 악취발생을 감소시킬 수 있다고 판단된다.

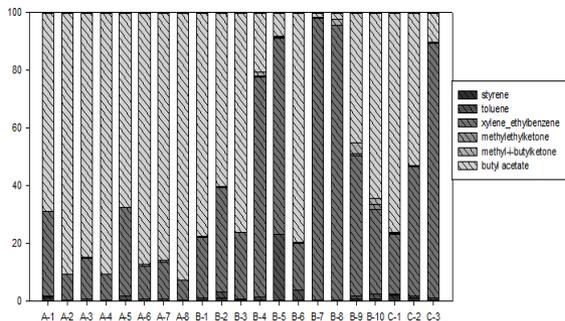


Fig. 2. Odor contribution rate of VOCs by each workplaces.

분석된 VOCs 농도를 기준으로 한 악취활성값 및 악취기여율은 악취물질의 최소감지농도를 초과한 상대적인 비율을 평가하는 데에는 용이 하나 취기도를 판단할 때 적용하기는 어렵다.¹⁷⁾ 이에 SIFT-MS를 이용하여 분석한 VOCs 농도를 악취강도 환산식에 적용하여 개별 VOCs 물질별 악취강도(OI) 및 배출구의 악취강도의 합(SOI)으로 나타내었다.

악취강도 정도는 0에서 5까지로 각각 ‘무취(None)’, ‘감지취기(Threshold)’, ‘보통취기(Moderate)’, ‘강한취기(Strong)’, ‘극심한 취기(Very strong)’, ‘참기 어려운 취기(Over strong)’의 악취강도를 의미한다. 악취강도 2도 이상에서 일반적으로 악취가 감지된다.²¹⁾ 조사된 사업장 배출구에서의 개별 물질별 OI를 Fig 3. 및 Table 7.에 나타내었다. xylenes_ethylbenzene은 B-7에서 3.9, butyl acetate는 A-8에서 3.4, toluene은 A-6,7,8 및 B-5,6에서 2.0으로 높게 나타났다. 각 배출구에서의 악취강도의 합(SOI)은 Fig 4.와 같이 B-7에서 3.9로 가장 높으며 A-8 3.6, A-7에서 3.5, A-6 3.4 순으로 나타났다. Table 7.과 같이 악취강도 2 이상인 물질은 사업장 전체에서 xylenes_ethylbenzene 14개소, butyl acetate 10개소, toluene 5개소 순으로 나타났다. 이로 미루어 볼 때 악취 발생의 주원인 물질은 butyl acetate, xylenes_ethylbenzene, toluene인 것을 알 수 있다. 따라서 대기오염물질 중 배출허용기준이 있는 benzene, ethyl benzene, styrene 항목 이외에도 기준이 없는 butyl acetate, toluene 등 악취물질로 지정된 물질도 배출구에서 배출 시 악취유발과 대기민원을 야기하므로 이들 물질도 휘발성유기화합물의 저감을 위해 대기 배출허용기준을 신설하여 관리할 필요성이 있을 것으로 사료된다.

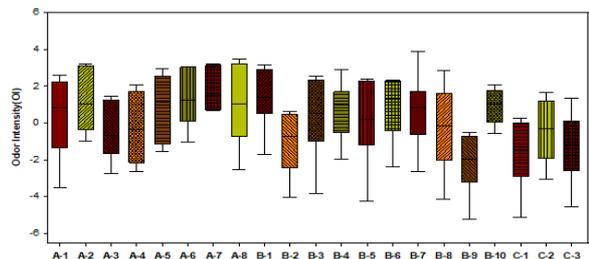


Fig. 3. Odor intensity box plot of VOCs by each workplaces.

Table 7. Odor intensity of VOCs by each workplaces.

	styrene	toluene	xylenes_ethylbenzene	MEK	MIBK	butyl acetate
A-1	1.3	0.3	2.6	-3.5	-0.6	2.1
A-2	0.6	1.5	3.1	-0.2	-1.0	3.2
A-3	-1.0	-0.4	1.2	-2.8	-1.3	1.5
A-4	-0.8	0.1	1.6	-2.0	-2.6	2.1
A-5	0.6	1.7	3.0	-1.6	-1.0	2.4
A-6	0.5	2.0	3.0	0.5	-1.1	3.1
A-7	0.7	2.0	3.2	0.7	1.1	3.1
A-8	-0.2	2.0	3.2	-2.5	0.0	3.4
B-1	1.2	1.5	3.2	-1.7	1.3	2.8
B-2	-0.9	-0.5	0.6	-4.0	-1.9	0.4
B-3	0.4	0.6	2.6	-3.9	0.0	2.3
B-4	0.0	0.9	2.9	-2.0	1.2	1.3
B-5	-0.2	2.2	2.4	-4.3	0.0	0.5
B-6	0.2	2.0	2.3	-2.4	0.6	2.3
B-7	1.0	0.0	3.9	-2.7	1.0	0.6
B-8	-1.3	-0.4	2.8	-4.1	1.2	0.0
B-9	-2.6	-2.2	-0.5	-5.2	-1.7	-0.8
B-10	0.2	1.0	2.1	-0.6	1.1	1.7
C-1	-0.9	-2.0	-0.1	-5.1	-2.2	0.3
C-2	0.0	-0.7	1.6	-3.1	-1.5	1.0
C-3	-1.3	-1.1	1.4	-4.5	-2.0	-0.3

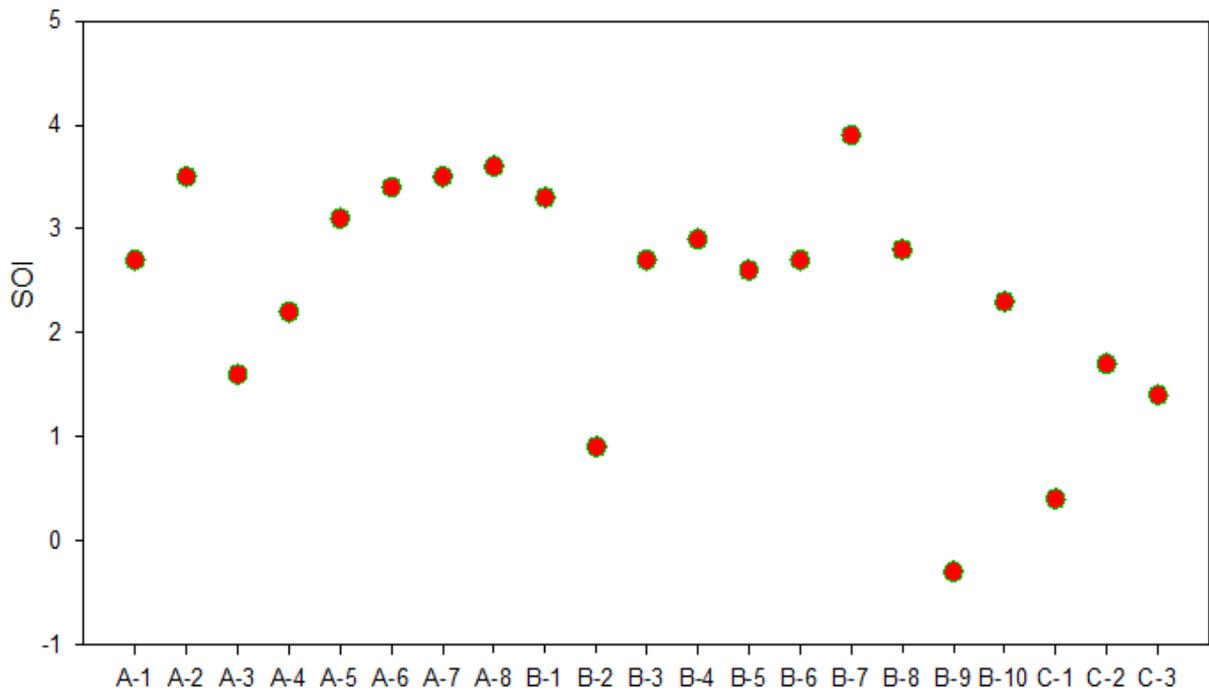


Fig. 4. SOI for each workplaces.

3.4 THC 농도와 VOCs 상관관계

도장시설에서 배출되는 THC 농도와 VOCs 개별 물질과의 상관관계는 Table 8.과 같이 buty acetate 0.843, toluene 0.749로 나타나 상관관계가 높음으로 나타났으며 xylenes_ethylbenzene은 0.542로 상관관계가 보통으로 나타났다. VOCs 개별 물질 상호간의 상관관계는 benzene과 MIBK 0.729로 높은 상관관계를 나타내었고 toluene과 butyl acetate 0.552, benzene과 xylenes_ethylbenzene 0.525, butyl acetate와 MEK 0.506순으로 나타났다. 대체적으로 THC 농도와 개별 물질과의 상관관계, 개별 물질 상호간의 상관관계는 낮게 나타났는데 이는 Table 6에서 나타낸 것과 같이 각 사업장별로 도장 작업 시 최종제품의 특성에 맞게 다른 종류의 도료와 희석제(신너)를 사용하여 나온 결과로 생각된다.

3.5 THC 농도에 대한 회귀모형

Table 9.는 VOCs 항목에 대한 자료를 이용하여 THC 농도를 종속변수로 하는 다중선형회귀분석을 실시하였다. 분석과정에서 THC 농도를 제외한 VOCs 항

목을 독립변수로 하여 실시하였으며 통계적 기준에 따라서 중요도가 가장 낮은 독립변수부터 하나씩 제거해 나가는 후진법을 사용하였다. F-test의 p-value값이 0.05보다 작을 경우 다중회귀식이 유의하다고 평가되며, Ad.R²가 1에 가까울수록 선형성이 우수한 것으로 평가된다. VIF값이 10 이상일 경우 다중회귀식에서 다중공선성이 의심되며, 다중공선성이 존재할 경우 독립변수들 간에 강한 상관관계가 존재하여 독립변수의 독립성이 상실되므로 다중공선성이 존재하는 변수가 제거되어야 한다.

회귀분석의 기본 가정 사항 중 잔차의 독립성이 있다. 잔차가 다른 잔차에 영향을 미치게 되는 경우를 자기 상관이라고 하는데 자기 상관이 높으면 분석의 신뢰성을 잃게 되며 잔차의 독립성은 Durbin-Watson 값으로 판단하게 되는데 0에 가까울수록 양의 자기상관, 4에 가까울수록 음의 자기상관이 있다고 판단하며, 2에 가까울수록 자기 상관이 없다고 판단한다.²⁴⁾

따라서, THC 농도 예측식에 대한 적합성을 진단하기 위해 회귀식의 유의성을 검정하는 F-test의 p-value값과 회귀식의 선형성을 검정 하는 Ad.R²값

Table 8. Correlation analysis result between THC and VOCs.

	benzene	xylenes_ethylbenzene	styrene	toluene	acetone	MEK	MIBK	butyl acetate	THC
benzene	1								
xylenes_ethylbenzene	.525*	1							
styrene	.384	.484*	1						
toluene	.306	.152	.064	1					
acetone	.234	.179	.373	.139	1				
MEK	-.065	.217	.150	.417	.063	1			
MIBK	.729**	.451*	.318	.036	.163	.137	1		
butylacetate	-.128	.293	.150	.552**	.332	.506*	-.011	1	
THC	.254	.542*	.281	.749**	.315	.378	.120	.843**	1

* : p<0.05, ** : p<0.01

Table 9. Result of the selected multiple linear regression model of THC concentration

Parameters	Coefficient	Std. Error	Beta coefficient	p-value	VIF	Durbin-Watson	F	R2*
Constant	8.436	3.246						
xylenes_ethylbenzene	4.696	1.000	.327	.000	1.094	2.298	69.477**	0.911
toluene	6.439	1.248	.412	.000	1.439			
butyl acetate	7.085	1.126	.520	.000	1.538			

** P<0.01

및 독립변수간 다중공선성 여부를 확인하기 위한 VIF 값을 Table 9에 나타내었다. Table 9에 도출된 THC 농도 예측식들은 F-Test의 p-value가 0.05보다 작고, VIF값이 10이하이며, $Ad.R^2$ 는 0.911이며 Durbin-Watson 값은 2에 가까우므로 모두 유의한 식으로 판단된다.

Table 9에서와 같이 표준화 계수 베타 즉 THC 농도에 미치는 영향력은 butyl acetate 0.520, toluene 0.412, xylenes_ethylbenzene 0.327으로 butyl acetate, toluene, xylenes_ethylbenzene 순으로 영향력이 큰 것으로 나타났으며 이에 대한 설명력은 91.1%로 나타났으며 도장시설의 THC 농도에 대한 다중회귀분석을 통한 예측 모델식을 유도한 결과는 $THC = 8.436 + 4.696 \times xylenes_ethylbenzene + 6.439 \times toluene + 7.085 \times butyl\ acetate$ 으로 나타났다.

4. 결론

부산지역 도장시설 21개 사업장을 대상으로 THC와 VOCs 상관관계를 연구하기 위하여 사업장별 배출구에서 총탄화수소(THC) 현장 측정 결과와 시료채취 주머니로 시료채취 후 SIFT-MS를 이용하여 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 조사대상 사업장의 총탄화수소 평균 농도는 39.1 ppm, 최대 131.7 ppm이며 자동차정비 사업장의 평균 THC 농도 58.5 ppm(최대 131.7 ppm), 금속 제품제조 사업장의 평균 THC 농도 33.5 ppm(최대 73.8 ppm)이며 기타 사업장의 평균 THC 농도 6.0 ppm으로 조사되었다.
2. 도장시설 배출구에서 시료를 채취하여 SIFT-MS로 분석한 VOCs 중 xylenes_ethylbenzene의 평균 농도는 1.909 ppm으로 가장 높은 농도를 보였으며 다음은 toluene(1.718 ppm), butyl acetate(1.500 ppm), acetone(0.978 ppm) 순으로 나타났다.
3. VOCs 농도는 xylene_ethyl benzene >toluene> butyl acetate의 순으로 높게 나타났으나, 악취기여율은 butyl acetate(평균 59.2%)>xylenes_ethylbenzene(평균 37.5%) >toluene(평균 1.9%) 순으로 대부분이 butyl acetate, xylenes_ethylbenzene이 차지하고 있다. 또한 악취강도 2 이상인 물질은 21개 사업장 전체에서 xylenes_ethylbenzene이 14개소, butyl acetate이 10개소,

toluene이 5개소 순으로 나타났다. 특히 butyl acetate가 높은 이유는 매우 낮은최소감지농도로 (0.008 ppmv) 인하여 악취기여율과 악취강도가 상대적으로 높게 나타난 것으로 판단되었다.

4. THC와 VOCs 개별물질과의 상관관계는 butyl acetate 0.843, toluene 0.749로 나타나 상관관계가 높음으로 나타났으며 xylenes_ethylbenzene은 0.542로 상관관계가 보통으로 나타났으며 VOCs 개별물질 상호간의 상관관계는 benzene과 MIBK 0.729로 높은 상관관계를 나타내었고 toluene과 butylacetate 0.552, benzene과 xylenes_ethylbenzene 0.525, butylacetate와 MEK 0.506 순으로 나타났다
5. THC 농도에 미치는 영향력은 butyl acetate 0.520, toluene 0.412, xylenes_ethylbenzene 0.327로 butyl acetate, toluene, xylenes_ethylbenzene 순으로 영향력이 큰 것으로 나타났으며 이에 대한 설명력은 91.1%로 나타났다. THC 농도에 대한 다중회귀분석을 통한 예측 모델식을 유도한 결과는 $THC = 8.436 + 4.696 \times xylenes_ethylbenzene + 6.439 \times toluene + 7.085 \times butyl\ acetate$ 으로 나타났다.
6. 악취 발생의 주원인 물질은 최소감지농도가 낮은 butyl acetate, xylenes_ethylbenzene, toluene이며 악취 저감을 위하여 대기오염물질 중 배출허용기준이 있는 benzene, ethyl benzene, styrene 항목 이외에도 기준이 없는 butyl acetate, toluene 등 악취물질로 지정된 물질도 대기 배출허용기준을 신설하여 관리할 필요성이 있으며 도장작업 시 최소감지농도를 확인 후 악취강도가 낮은 도료와 희석제를 사용하는 등 각 물질의 특성을 고려할 경우에는 악취발생을 감소시킬 수 있다고 판단된다.

사 사

본 연구는 “환경분야 시험검사의 국제적 적합성 기반구축 사업”에 따른 예산 지원을 받아 수행함.

5. 참고문헌

1. Jang, Y. C., Lee, S. W., Shin, Y. S., Kim, H. K., Lee, J. H., 2011, Human health risk assessment of benzene from industrial

- complexes of Chungcheong and Jeonla province, *J. Environ. Impact Assess.*, 20(4), 497-507.
2. 환경부 보도자료 2017. 7.19. 한·미 공동연구 결과, 미세먼지 국내영향 52%···국외보다 높아
 3. Atkinson, R., 2000, Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x, *Atmos. Environ.* 34(12-14), 2063-2101.
 4. Kroll, J. H., Ng, N. L., Murphy, S. M., Flagan, R. C., Seinfeld, J. H., 2006, Secondary organic aerosol formation from isoprene photooxidation, *Environ. Sci. Technol.*, 40(6), 1869-1877.
 5. An, T., Huang, Y., Li, G., He, Z., Chen, J., Zhang, C., 2014, Pollution profiles and health risk assessment of VOCs emitted during e-waste dismantling processes associated with different dismantling methods, *Environ. Int.*, 73(1), 186-194.)
 6. Wu, X., Lu, Y., Zhou, S., Chen, L., Xu, B., 2016, Impact of climate change on human infectious diseases: empirical evidence and human adaptation, *Environ. Int.*, 86(1), 14-23.
 7. Lee, Y. Y., Choi, H., Yun, J. H., Ryu, H. W., Cho, J. R., Seong, K. M., Cho, K. S., 2017, Characterization of odor-associated bacterial community in automobile HVAC (heating, ventilation and air conditioning) systems, *J. Odor Indoor Environ.*, 16(1), 34-41
 8. Zhang, X., Gao, B., Creamer, A. E., Cao, C., Li, Y., 2017, Adsorption of VOCs onto engineered carbon materials: a review, *J. Hazard. Mater.*, 338(15), 102-123.
 9. Yang, C., Qian, H., Li, X., Cheng, Y., He, H., Zeng, G., Xi, Y., 2018, Simultaneous removal of multicomponent VOCs in biofilters, *Trends Biotechnol.*, 36(7), 673-685.
 10. 국립환경과학원, 대기오염공정시험기준(2021), 배출가스 중 휘발성유기화합물(VOCs) 시료채취방법 ES01113.6
 11. Ministry of Environment (ME), "Malodor Prevention Act"(2018)
 12. Ministry of Environment (ME), "Clean air Conservation Act"(2019)
 13. Chah S. W., Joo C. K., Park H. S., Park S. J., Kim P. J., Lee S. M., Choi K. H. and Lee J. H., "Methodology to determine the order of priority for environmental pollutants and selection of major pollutants for metropolitan and industrial areas", *HWAHAK KONGHAK*, 41(3), 357-367(2003)
 14. Son H. D., An J. G., Ha S. Y., Kim G.B. and Yim U. H., "Development of real-time and simultaneous quantification of volatile organic compounds in ambient with SIFT-MS(selected ion flow tube-mass spectrometry)", 34(3), 393-405(2018)
 15. Philippe M. H., Katrijin V. H., Jo D. and Herman V. L., "SIFT-MS for livestock emission characterization: application of similarity coefficients", *Chemical Engineering Transactions*, 30, 157-162(2012)
 16. Guadagni D. G., Buttery R. G., Okano S. and Burr H. K., "Additive effect of subthreshold concentrations of some organic compounds associated with food aromas", *Nature*, 200, 1288-1289(1963)
 17. Nagata Y. and Takeuchi N., "Relationship between concentration of odorants and odor intensity", *Bulletin of Japan Environmental Sanitation Center*, 7, 75-86(1980)
 18. Ministry of Environment (ME), "Malodor Management Handbook"(2012)
 19. Han J. S. and Park S. J., "A study of the correlation between odor intensity and dilution factor of NH₃, TMA and styrene", *Korean journal of odor research and engineering*, 9(4), 196-202(2010)
 20. Han J. S. and Park S. J., "A study on the correlation between odor intensity and the Korean and the concentration of aldehyde compounds and styrene", *Journal of Korean society of odor research and engineering*, 12(1), 8-16(2013)
 21. Lee H. D., Jeon S. B., Choi W. J., Lee S. S., Lee M. H. and Oh K. J., "A novel assessment of odor sources using instrumental analysis

- combined with resident monitoring records for an industrial area in Korea”, Atmospheric Environment, 74, 277-290(2013)
22. Park, J.H., Moon. M.J., Lee, H.J. and Kim, K.S. A Study on Characteristics of Water Quality using Multivariate Analysis in Sumjin River Basin, Journal of Korean Society on Water Environment, 30(2): 119-127(2014)
23. Kim S. H., Seo D. J., Kim H. R., Park J. H., Lee K. W., Bae S. J. and Song H. M., Estimation and Analysis of VOCs Emissions from Painting and Printing Facilities in Industrial Complexes of Gwangju, Journal of Environmental Science International, 29(5): 479-494; May 2020
24. Lee J. H., Lee W. H. and Choi H. S., Morphometric Characteristics and Correlation Analysis with Rainfall-runoff in the Han River Basin, Journal of the Korean Society of Civil Engineers, Vol. 38, No. 2: 237-247/ April, 2018.