

서울시내 자동차 도장시설에서의 휘발성유기화합물 배출특성

대기화학팀

김은숙 · 김창모 · 문병진 · 성시홍 · 김영일
김상수 · 전병모 · 김영두 · 윤중섭 · 어수미

The Emission Characteristics of Volatile Organic Compounds from Automobile Painting Facilities in Seoul

Air Chemistry Team

**Eun-sook Kim, Chang-mo Kim, Byeong-jin Moon,
Si-hong Sung, Young-il Kim, Sang-soo Kim, Byung-mo Jeon,
Young-doo Kim, Joong-seop Yun and Soo-mi Eo**

Abstract

This study investigated the emission of volatile organic compounds(VOCs), and the emission characteristics of malodorous substances at automobile painting facilities in downtown Seoul. With a view to their reduction and effective management, the study examined airborne total hydrocarbon(THC) from 2013 to 2017 and found that the average THC level was 64.8ppm, the proportion of results exceeding air quality standards increased somewhat relative to the number of measurements. The study then checked the ratio of VOC components emitted at painting facilities. Differences were observed among the facilities but toluene, butyl acetate, and xylene had a high percentage across all the facilities. Methyl ethyl ketone and ethyl benzene also recorded a high percentage under some processes. The study finally analyzed the odor-causing compounds in the painting processes according to the odor quotient and found that toluene, xylene, and ethyl benzene had high concentrations. Butyl acetate and xylene, however, contributed 80% or more of the odor, and are clearly the major odor-causing compounds.

Key words : VOCs, automobile coating facilities, odor

서론

휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds : VOCs)은 상온, 상압에서 기체 상태로 존재하는 탄화수소(HC)로서 오존과 같은 광화학산화제를 생성하는 원인물질로 알려져 있으며, 악취와도 밀접한 관계가 있는 물질이다. VOCs의 환경학적 중요성은 일반적으로 두 가지 측면에서 요약할 수 있는데, 첫째는 방향족 탄화수소나 할로겐화 탄화수소류와 같이 그 자체가 직접적으로 인체에 유해한 측면에서 중요하며, 둘째로 aliphatic 탄화수소류(특히 올레핀계)와 같이 그 자체로는 인체에 대한 직접적인 유해성은 크지 않으나 대기 중에서 질소산화물의 광분해 반응에 관여하여 이차적으로 오존과 같은 산화성 물질의 생성을 유발하는 소위 광화학 스모그의 전구물질(precursors)로서의 역할이다. VOCs 주요 배출원으로는 유기용제사용시설, 도장시설, 세탁소, 저유소, 주유소 및 각종 운송수단의 배출가스 등의 인위적 배출원과 나무와 같은 자연적 배출원이 있다. 이중 자동차 정비 보수 도장과정에서의 VOCs 배출량은 비율은 크지 않지만 일반 주거지역과 인접하여 있으므로 그 영향이 크다 할 수 있다(1). 특히 서울시내 자동차 도장시설은 주택가에 밀집한 경우가 많아 실생활에서의 악취 민원 등을 유발시키는 요인으로 작용하기도 한다. 2017년 말 현재 서울시내에서 운영되고 있는 자동차 정비업 관련 도장시설은 500여 업체가 있는 것으로 나타났는데 서울시 통계자료에 따르면 자동차 종합 정비 업소는 감소하는 반면 소형자동차 정비 업소는 증가하는 추세를 타나내고 있다(2). 자동차 도장시설에서 배출되는 VOCs는 배출허용기준을 만족하기 위하여 방지시설이 필요하며, 이를 위하여 현재 사업장에서는

활성탄 흡착탑을 대부분 사용하고 있다. 하지만 대부분의 사업장의 담당자들이 각자의 사업장에서 사용하고 있는 활성탄의 종류 및 특성, 파괴시간 등을 제대로 파악하지 못하는 관계로 대기배출허용기준 준수를 위한 적절한 방지시설 운영에 어려움을 겪고 있다(3). 일반적으로 자동차 도장시설의 보수도장공정은 전처리공정, 하도공정, 중도공정, 상도공정(유색, 투명)으로 이루어지는데, 상도공정은 페인트 및 유기용제의 휘발성유기화합물이 대부분 포함되어 있어 VOCs가 대용량으로 배출되고, 다양한 물질이 복합물질 형태로 배출된다. 또한, 농도의 변화 및 배출 패턴 변화가 다양하고, 수분 및 불순물이 많은 양 포함되어 있으므로 적절한 방지대책을 세우는데 많은 한계점과 어려움이 있다(4). 이런 도장 정비업체에서 발생하는 오염물질을 대기환경보전법에서는 총탄화수소(Total Hydrocarbon : THC) 발생량으로, 악취방지법에서는 복합악취로 규제하고 있다.

이에 본 연구에서는 2013년부터 2017년까지의 서울지역 자동차 정비업체의 총탄화수소 분석 데이터를 활용하여 총탄화수소의 배출특성을 파악하고 악취물질 배출 실태를 조사하여 도장시설에서 배출되는 휘발성유기화합물의 저감 및 관리방안을 위한 기초자료로 제공하고자 한다.

시료채취 및 분석방법

1. 조사대상 사업장

본 연구는 대기오염 배출시설 중 VOCs의 배출량이 많은 시설로 THC 배출허용기준의 적용을 받는 서울지역에 소재한 자동차 정비업체를 대상으로 시료를 채취하였다. 표 1과 같이 2018년 10,

Table 1. Information of automobile painting facilities

Facility	Control System	Elapsed period of activated carbon exchange day
Color coating	Activated carbon filtration(250~430 m ³ /min)	1 ~ 25
Clear coating	Activated carbon filtration(250~580 m ³ /min)	1 ~ 14

11월에 32개 사업장을 중심으로 조사하였으며 각각의 사업장은 4종 또는 5종 사업장에 속하는 소형시설이었다. 서울시내 배출시설에서 사용하는 방지시설은 흡착법과 촉매산화법, 미생물산화법이 주종을 이루는 것으로 나타났으며 본 연구에서는 그림 1과 같이 활성탄 흡착법 방지시설을 이용하는 시설의 후단부 배출구에서 총탄화수소 측정 및 VOCs 분석을 위한 시료를 채취하였다. 총탄화수소 측정에는 THC 측정분석장비 Thermo TVA2020(FID)을 사용하였으며 개별물질 분석을 위해 Bag sampler를 이용 테들러 백에 포집하여 햇빛을 차단하여 실험실로 이동한 후 VOCs 측정용 시료로 하였다.

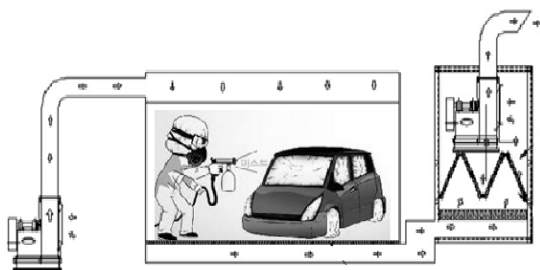


Fig. 1. Schematic diagram of the automobile painting facility with activated carbon filtration.

2. 분석방법

총탄화수소는 대기오염공정시험기준(5)의 주 시험법인 FID(Flame Ionization Detector) 분석기로 휴대용 가스분석기인 TVA2020(FID)을 사용하였으며, 실험실에서 미리 제로가스(고순도질소)와 스펠가스(메탄)를 이용하여 장비를 교정한 후

현장에서 10분 이상 예열하고 15분 간격으로 모니터링하여 평균값을 산정하였다. 테들러 백에 포집된 VOCs 용 시료는 320℃에서 2시간 열탈착시켜 안정화 시킨 고체흡착관(Tenax TA, Supelco)에 0.1 L/min의 유속으로 흡착, 채취한 다음 열탈착장치(TD)로 전처리하고 GC/MS(QP2010, Shimadzu)로 분석하였다. 표준시료는 1ppm 농도의 표준가스(Restek, USA)로 약취공정시험기준(6)에 준하여 분석을 하였다. 위의 휘발성유기화합물 분석에 따른 기기분석조건은 표 2와 같다.

3. 악취물질 기여도 평가 및 악취저감 효과 분석

감각공해인 악취물질은 인간이 감지할 수 있는 최소감지농도가 원인물질에 따라 서로 다르게 나타나며 최소 감지값이 낮은 물질일수록 저농도에서 냄새를 강하게 유발하여 더욱 강한 냄새를 낸다고 할 수 있다(7). 따라서 사람의 후각이 개별 악취물질마다 반응하는 농도가 다르기 때문에 검출된 악취물질의 농도를 기준으로 악취 물질의 기여도를 파악하기에는 어려움이 있다. 악취기여도는 기기분석에 의해서 검출된 개별 악취물질의 농도를 그 물질의 최소감지농도(Odor Threshold)로 나누어 준 값인 악취농도지수(Odor Quotient)를 이용하여 주요 악취원인물질과 악취기여도를 평가하였다(8).

$$\begin{aligned} & \text{각 악취물질별 기여도(Contribution : \%)} \\ & = [\text{측정한 악취의 농도지수(Odor Quotient)} / \\ & \quad \text{계산된 악취농도지수의 합} \\ & \quad (\text{Sum of Odor Quotient : SOQ})] \times 100 \end{aligned}$$

Table 2. The analytical conditions of TD/GC-MS

TD(Turbo Matrix 650)	GC-MS(QP2010, Shimadzu)
Transfer : 220℃	Column DB-1(60 m, 0.32 mm, 1 μm)
Low temp -30℃	Oven 40℃(4 min) → 7℃/min → 110℃ → 10℃/min → 250℃
High temp 310℃	Ion Mode : EI, 70 eV
Tube 280℃	Ion Temp : 250℃
Valve 250℃	Ion Source Temp : 250℃

결과 및 고찰

1. 배출구에서의 VOCs 배출특성

2013년부터 2017년까지 서울시내 자동차 정비업체에서 배출되는 THC 농도를 조사한 결과 연도별 THC 평균배출농도는 비슷한 추세를 나타냈으나 검사건수 대비 부적합 비율은 증가하는 경향을 나타냈다(표 3). 그림 2와 같이 조사기간 동안 도장시설에 대한 검사 건수가 가장 많았던 곳은 성동구, 금천구 순으로 나타났으며, 년 평균 10건 이상의 검사를 수행한 구는 모두 11곳으로 5년간 평균 THC 배출 농도를 비교하면 구로구가 가장 높게 나타났고 다음은 영등포구로 나타나 검사 건수가 THC 배출 농도와 비례관계를 나타내지는 않았다. 또한 조사기간 동안 25개 구청별 THC 평균 배출농도를 살펴보면 절반에 못 미치는 12개 구청

에서만 THC 평균 배출농도가 감소하는 추세를 나타내 전반적으로 자동차 정비업체에서 운영하고 있는 대기오염물질 방지시설의 효과가 좋아지고 있지는 않은 것으로 생각되며 이는 서울시 전체 업소에 대한 검사건수 대비 부적합 비율이 계속 증가하는 현상과도 연관이 있는 것으로 생각된다. 현재 소규모 자동차 도장 사업장은 별도의 자동차 도장시설을 설치하지 않고 근린생활 시설 및 주거 지역, 상가 지역의 점포에 입점하여 도장 설비를 설치하고 운영하고 있다. 이들 사업장은 일정한 여과장치가 있음에도 불구하고 작동하지 않거나, 여과지(필터), 활성탄을 제거하거나 교환하지 않고 사용하고 있어 각종 대기배출물질 및 특정대기 유해물질을 직접 또는 간접적으로 외부로 배출하고 있으며(9), 이는 THC의 비정상 배출로 이어져 주택가 주변의 정비 업소에 대해서 악취 등의 민원

Table 3. THC concentration at painting facilities by the year

Year	2013	2014	2015	2016	2017	Average
Annual average THC(ppm)	65.9	63.4	62.2	67.2	65.1	64.8
Number of measurements	444	423	506	430	453	451
Excess of standards(%)	6.7	6.1	7.5	8.6	8.4	7.5

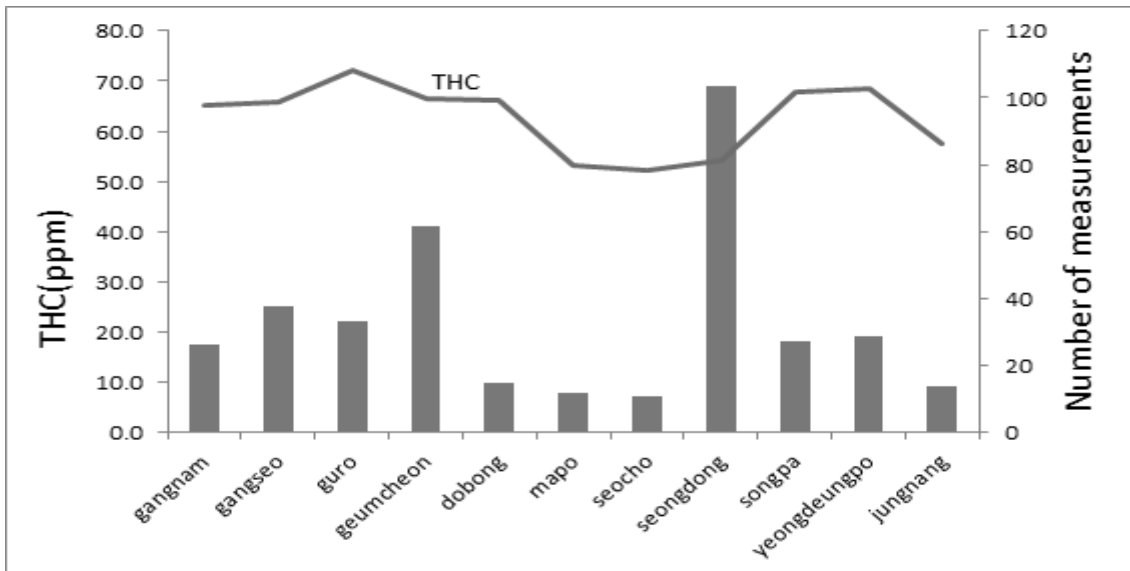


Fig. 2. THC emissions for the number of examinations by the area.

발생 문제가 되고 있는 실정으로 대기배출시설 관리 측정 개선방안, 업소 규모에 맞는 현실적이고 효율적인 방지시설의 개발 등 소규모 도장업체의 대기배출물질 관리 및 저감 방안을 위한 노력이 필요할 것으로 생각된다.

도장시설의 배출가스 구성성분은 어떤 종류의 도료를 사용하는가, 어떤 공정인가에 따라 다르다. 자동차 도장공정의 마지막 단계인 상도(유색+투명)공정은 도료와 대부분이 VOCs 물질인 희석제를 혼합하여 스프레이 하는 것이 주 작업이어서 VOCs가 가장 많이 배출되는 공정이다.

도장시설 배출가스의 VOCs 배출특성을 파악하기 위하여 도료회사의 MSDS 자료 등을 참고하여 페인트 구성성분에 포함된 물질을 중심으로 BTEX 포함 9개 항목을 분석하였다. 시료의 분석 결과는 전체 농도에 대한 개별 VOCs 농도 %로 나타내었다(그림 3). 상도(유색)공정은 Toluene 54.5%, Xylene 11.9%, Butyl Acetate 11.4 %, Methyl ethyl ketone 9.8% 순으로 나타났다. 투명공정은 Xylene 33.6%, Toluene 26.4%, Butyl acetate 17.8%, Ethyl benzene 15.7%의 분포 비율을 나타냈다. 도장시설에서 배출되는 VOCs의 물질구성비를 확인한 결과 시설마다 구성성분의 차지 비율은 다르지만 공통적으로 Toluene, Butyl acetate, Xylene이 높게 나타났으며, 공정에 따라 Methyl ethyl ketone, Ethyl benzene도 높은 비율을 차지하고 있음을 알 수 있다. 데이터로 제시하지는 않았지만 이번에 분석한 VOCs의 일부인 9개 항목과 동시 분석한 THC와의 상관관계는 낮게 나타났다. 따라서, 휘발성유

기화합물 배출 저감을 위해서는 현재 배출허용기준이 있는 THC 이외에도 이들 개별 항목의 배출 실태를 조사하여 관리할 필요성이 있다.

2. 도장 공정별 악취물질 발생특성 및 기여도

도장공정은 제품세척, 도포 및 건조공정으로 구성되며, toluene 등의 휘발성유기화합물로 구성된 희석제에 용해된 후 도포된다. 도장 원료 자체의 높은 휘발성으로 인하여 도포/분사 및 건조 공정에서 주로 악취가 발생되며, 원료 자체가 악취 발생원이므로 작업장에서 원료의 이송, 사용 및 보관에 대한 체계적인 관리가 필요하다. 도장 공정에서 발생하는 악취는 작업장 밀폐를 통하여 외부 확산을 방지하거나, 각 시설 상부 국소포집장치를 통하여 악취를 포집한 후 악취방지시설을 이용하여 처리하고 있다(10).

표 4에 도장 공정 중 상도공정의 악취물질 농도와 악취기여도를 나타냈다. 유색공정의 배출구에서 측정된 악취물질 농도는 Toluene > Xylene > Butyl acetate의 순으로 높게 나타났으며, 악취 기여도는 Butyl acetate > Xylene > i-Butyl alcohol 순으로 나타나 Butyl acetate의 악취 기여도가 가장 높게 나타났다. 투명공정에서의 악취 물질 농도는 Xylene, Toluene, Ethyl benzene 순으로 나타났으며 악취기여도는 Butyl acetate > Xylene > Ethyl benzene의 분포를 나타내었다. 단순농도만 비교했을 때 Toluene, Xylene 등의 농도가 높게 나타났지만 악취기여도는 Butyl acetate가 높게 나타났다. 이는 최소감지농도의 차이 때문으로 악취저감대책 수립 시 개별성분의

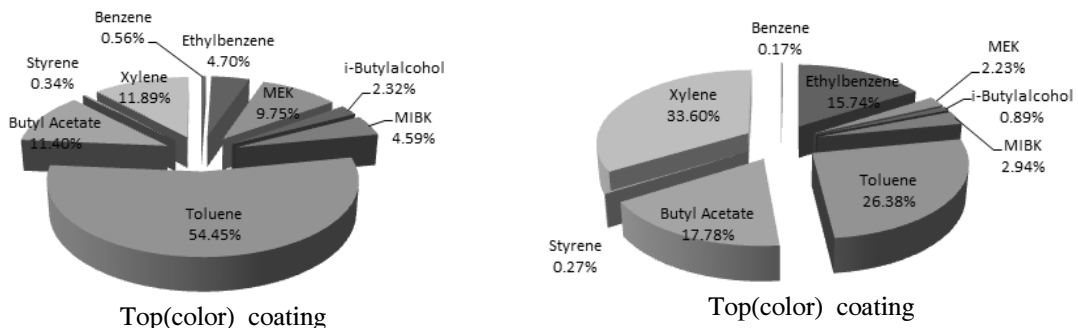


Fig. 3. Composition ratio of Individual VOC substance in THC.

Table 4. Contribution ratio of odorous compounds at the automobile painting facility

Compound	Threshold (ppm)	Color coating		Clear coating	
		Concentration (ppm)	Contribution ratio(%)	Concentration (ppm)	Contribution ratio(%)
Methyl ethyl ketone	0.44	0.061	1.30	0.024	0.26
i-Butyl alcohol	0.011	0.013	10.75	0.008	3.62
Benzene	2.7	0.042	2.29	0.002	0.00
Methyl isobutyl ketone	0.17	0.041	2.24	0.031	0.87
Toluene	0.33	0.303	8.57	0.273	3.95
Butyl acetate	0.016	0.096	55.77	0.174	52.15
Ethyl benzene	0.17	0.042	2.29	0.177	4.97
Styrene	0.035	0.001	0.34	0.002	0.31
Xylene	0.049	0.098	18.74	0.347	33.86

단순농도가 아닌 악취지수를 반드시 고려해야 한다는 것을 의미한다. 도료 및 희석제에 사용되는 유기용제의 경우 도료의 용해성, 용제의 휘발성 및 경제성이 기준이 되므로 악취발생에 관계없이 사용된다. 이로 인해 이번 결과의 Butyl acetate 처럼 낮은 취소 감지값을 갖는 유기용제가 사용될 경우 낮은 농도의 발생 시에도 악취발생의 문제가 될 수 있다. 따라서 도장시설에서 사용되는 유기용제는 유사물성을 가진 유기용제가 있는 경우 최소 감지값을 확인 후 취기강도가 낮은 유기용제를 사용하는 등 각 물질들의 특성을 고려하여 사용할 경우 악취발생을 감소시킬 수 있다.

결론

서울 도심에 위치한 자동차 도장시설에 대한 휘발성유기화합물의 저감 및 관리방안을 위해 배출실태 및 악취물질 배출특성에 대해 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 2013년부터 2017년까지 5년간 자동차 도장 부스에서 배출되는 THC 평균 농도는 64.8 ppm으로 대체적으로 비슷한 추세를 나타냈으나 대기환경오염도 측정 건수 대비 부적합 비율은

다소 증가하고 있는 추세를 나타내고 있다.

2. 도장시설에서 배출되는 VOCs의 물질구성비를 확인한 결과 시설마다 구성성분의 차지 비율은 다르지만 공통적으로 Toluene, Butyl acetate, Xylene이 높게 나타났으며, 공정에 따라 Methyl ethyl ketone, Ethyl benzene도 높은 비율을 차지하고 있어 휘발성유기화합물 배출 저감을 위해서는 현재 배출허용기준이 있는 THC 이외에도 이들 개별 항목의 배출실태를 조사하여 관리할 필요성이 있다.
3. 도장 공정에서의 악취농도지수에 의한 악취원 인물질 분석한 결과 농도로는 Toluene, Xylene, Ethyl benzene 등이 높게 나타났지만, 악취기여도에서는 Butyl acetate, Xylene이 80% 이상을 나타내어 주요 악취원인 물질로 나타났다. 따라서 악취관리를 위해서는 이들 물질의 특성을 고려한 저감 방안의 수립이 필요할 것으로 판단된다.

참고문헌

1. 환경부 : 자동차 정비 도장시설 VOC 환경관리지침, p.5, 2005.
2. 서울통계, 자동차 관리(정비)업소 현황,

- <http://stat.seoul.go.kr/>
3. 김성중, 한대회, 우인성 : 활성탄집진시설의 시간변화에 따른 총탄화수소의 집진효율성 및 경제성에 관한 연구. 대한안전경영과학회지, 16(2):231~236, 2014.
 4. 국립환경과학원 : 중소형 도장시설에 적합한 VOC 저감기술 개발(I). p.52, 2008.
 5. 국립환경과학원 : 대기오염공정시험기준. ES 01602 배출가스 중 총탄화수소, 2018.
 6. 국립환경과학원 : 악취공정시험기준. p.204~218, 2018.
 7. 박신영, 김기현, 홍윤정 : 공기희석관능법과 기기분석법의 연계성 평가를 통한 악취성분들의 악취기여도 연구. 한국냄새환경학회지, 6(2):96~105, 2007.
 8. Nagata, Y : Odor intensity and odor threshold value, Bulletin of Japan, Environmental Sanitation Center, p.17~25, 2003.
 9. (사)한국대기환경학회 : 소규모 자동차 수리업체의 도장으로 인한 대기오염물질관리 및 저감 방안, p.19~23, 2013.
 10. 한국환경공단 : 업종별 악취개선사례(도장시설), 2011.