



논문

# 생활밀착형 사업장에서 사용되는 유기용제의 오존전구 VOC 물질 목록화 및 오존생성 기여도 평가

## Inventory of Ozone Precursor VOCs from Organic Solvents Used in Residential Workplaces and Assessment of Ozone Formation Contribution

이태정, 이수민, 채정석<sup>1)</sup>, 전준민<sup>1)</sup>, 김동술, 조영민\*  
경희대학교 환경학 및 환경공학과, <sup>1)</sup>그린환경종합센터

Tae-Jung Lee, Su-Min Lee, Jeong-Seok Chae<sup>1)</sup>, Jun-Min Jeon<sup>1)</sup>,  
Dong-Sool Kim, Young Min Jo\*

Department of Environmental Science & Environmental Engineering,  
Kyung Hee University, Yogin, Republic of Korea

<sup>1)</sup>Department of R&D Planning and Research, Green Environmental Complex Center,  
Suncheon, Republic of Korea

접수일 2020년 12월 16일  
수정일 2021년 1월 19일  
채택일 2021년 1월 27일

Received 16 December 2020  
Revised 19 January 2021  
Accepted 27 January 2021

\*Corresponding author  
Tel : +82-(0)31-201-2485  
E-mail : ymjo@khu.ac.kr

**Abstract** Chamber emission tests were performed to evaluate the contribution of volatile organic compounds (VOCs) to ozone formation discharged from organic solvents frequently used in the printing factories, laundry shops, beauty salons, and car-painting garages near residential areas. Analysis of OH loss rate ( $L^{OH}$ ) and ozone formation potential (OFP) in terms of OH loss rate constant ( $k^{OH}$ ) and the maximum incremental reactivity (MIR) revealed the possibility of ozone formation. According to the emission list of organic solvents, 99% out of VOCs generated in printing and car-painting workshops were aromatic compounds. Among them, 60 to 70% of aromatics and 20 to 30% of alkanes evaporated directly from inks and paints. The solvents used in laundry released a large volume of alkanes (more than 93%), and 90% of these are C10~C12 alkane-based precursors that form ozone.

**Key words:** Volatile organic compounds, Ozone precursor, Source profile, MIR, OFP

### 1. 서론

인쇄업 및 자동차 도장업 등에서 유기용제 사용은 대기 중 휘발성유기화합물 (Volatile Organic Compounds; VOCs)의 중요한 배출원으로 인식되어 왔다 (Huang *et al.*, 2011). 유기용제 사용으로 배출되는 VOC 중 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠 및 자일렌 (BTEX)과 같은 방향족 VOCs는 건강에 유해하며 (IARC, 2012, 2002), 호흡기 질환, 천식 유발 및 신경학적 증상의 위험이 증가할 수 있다 (Wei *et al.*, 2008; Rumchev *et al.*, 2004). 또한 유기용제 사용에서 방출되는 대부분

의 VOC 화학종은 광화학 반응을 통해 대류권 오존 및 미세입자 형성에 중요한 역할을 한다 (Seinfeld and Pandis, 2016; Yuan *et al.*, 2013; Gentner *et al.*, 2012; Virtanen *et al.*, 2010).

다양한 산업에서의 유기용제 사용은 대기 중 오존 농도에 영향을 미치는 VOC 배출에 크게 기여하기 때문에 상당한 관심을 받고 있다. 환경부 대기정책시스템 (Clean Air Policy Support System, CAPSS)의 2016년 국가 대기오염물질 배출량자료에 따르면 전국 VOC 총배출량은 1,024 천ton이며, 이 중 유기용제 사용에 의한 배출량이 약 55%로 가장 많은 것으로 보고

되었다(NIER, 2019). 유기용제 사용에 의한 VOC 배출량 중 생활밀착형 업종으로 분류된 인쇄업, 세탁업, 자동차 수리업에서 배출되는 VOC 배출량은 53 천 ton/year으로 약 10%를 차지한다. 그러나 서울지역의 생활밀착형 업종에서 배출되는 VOC 배출량은 23%로 전국 대비 높은 수치를 보여 대도시의 경우 생활밀착형 업종에서 배출되는 VOC 양이 상대적으로 많은 것을 알 수 있다. 이와 같이 도심지역의 생활밀착형 VOC 배출업종은 소규모 배출시설로 규제의 사각지대이거나 시설 수가 많아 VOC 배출총량 측면에서는 중요도가 점차 높아지고 있다.

최근 서울 및 수도권지역의 오존농도 저감과 관련하여 대기 중 VOC 농도를 효과적으로 관리할 수 있는 대책을 마련하고자 수용모델을 이용하여 VOC 배출원별 기여도를 정량적으로 추정하는 연구가 수행되고 있다(Leuchner and Rappengluck, 2010; Na *et al.*, 2007; Han *et al.*, 2006, 2005). 그러나 대부분 적용 대상 지역 내의 다양한 오염원에 대한 VOC 물질별 오염원 분류표(source profile)가 개발되어 있지 않아 결과의 신뢰도가 떨어질 뿐만 아니라 배출량 조사결과와도 차이를 보일 수 있다(Wang *et al.*, 2013; Han *et al.*, 2006). 여러 연구에서 보고된 용제 사용에 의한 VOC 분류표 간의 상당한 차이는 VOC의 오염원 기여도 평가에 큰 불확실성을 초래할 수 있으며, 더 나아가 도시의 대기오염 제어정책을 오도할 수 있다. 따라서 유기용제 사용에 의한 지역별 오염원 분류표를 얻는 것은 해당 지역의 VOC 오염제어를 위해 근본적으로 중요하다.

본 연구에서는 다양한 VOC 배출원 중 도심지역 소규모 생활밀착형 VOC 배출업종인 인쇄업, 세탁업, 미용업, 자동차수리업 등 4개 업종에서 많이 사용하고 있는 유기용제 제품들을 대상으로 챔버실험을 진행하여, 오존전구 VOC 물질별 상대농도를 이용한 배출 목록표(profile)를 개발하였다. 또한 VOC 화학종별로 OH radical과의 반응성 및 오존생성 척도를 고려한 업종별 오존생성 기여도를 분석하였다. 이러한 자료는 생활밀착형 사업장에서 주로 사용되는 유기용제

제품 중 오존생성 기여도가 높은 제품에 대한 사용규제 및 도심지역 대기 중 오존농도 저감을 위한 VOC 물질의 효율적인 관리를 위한 대기환경정책의 기초자료로 활용할 수 있다.

## 2. 연구 방법

### 2.1 시료 채취 및 분석 방법

생활밀착형 VOC 배출업종인 인쇄업, 세탁업, 미용업, 자동차수리업의 유기용제 제품은 관련 사업장에서 주로 사용되는 것으로 조사된 제품을 선정하였다. 인쇄업은 인쇄방식에 따라 달리 사용되는 마스터잉크와 스크린잉크 각각 3종, 읍셋잉크 2종 등 총 8종을 선택하여 분석하였다. 세탁업의 드라이클리닝은 유기용제를 사용하는 세탁방법으로 국내에서 약 95%가 석유계 용제를 사용하고 있으며, 시판 중인 세탁용 석유계 용제 5종을 선택하였다. 미용업은 현재 사용되고 있는 염색제품 4종과 파마제품 2종을 선정하였다. 자동차 수리업은 도장제품 조사를 통해 자동차 도장을 할 때 도료의 점도를 낮추기 위해 사용하는 혼합용제인 시너(thinner) 1종과 도료 6종을 선택하여 분석하였다.

생활밀착형 사업장에서 주로 사용되고 있는 유기용제가 대기환경에 노출되었을 시 방출되는 VOC 성분을 측정하기 위하여 소형챔버를 이용한 제품별 방출성분을 측정하였다. 제품별 방출성분에 대한 측정은 실내공기질 공정시험기준인 건축자재 방출 소형챔버법(ES 02131.1)을 적용하여 VOC 방출실험을 진행하였다(NIER, 2016). 실험 방법으로는 20L 용량의 챔버 내에 일정량의 시료를 고정된 후 99.9%의 질소표준가스를 170 mL/min 유량으로 챔버 내에 유입시켜 정상 상태에 도달한 이후에 시료를 채취하였다. 챔버 내 온도는  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ , 습도는  $50 \pm 5\%$ 로 유지하였다. 방출 소형챔버방법의 구성도는 그림 1과 같으며 소형챔버의 실험조건은 선행논문에서 자세하게 제시하였다(Chae *et al.*, 2019).

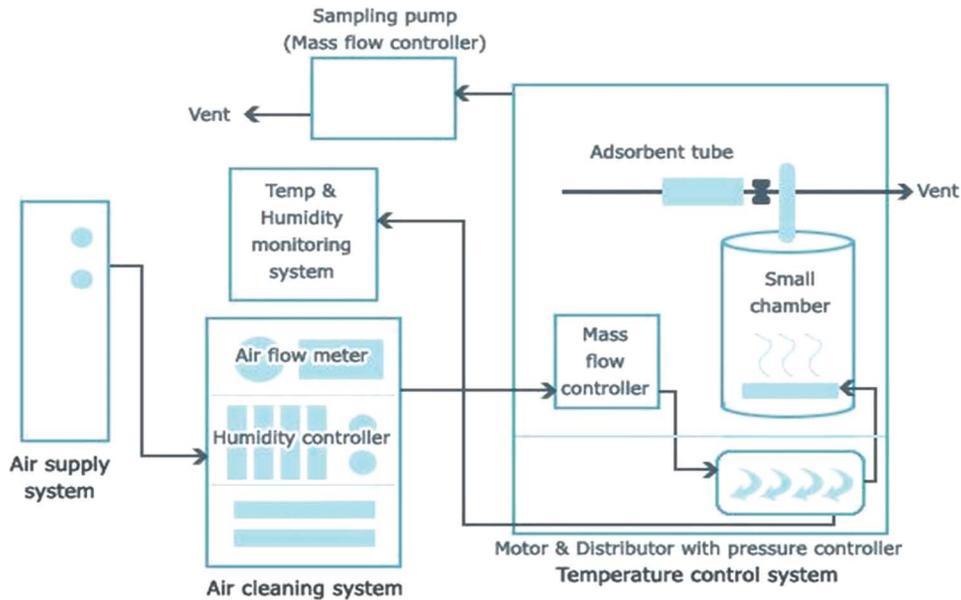


Fig. 1. Schematic diagram of small chamber test for VOC emission.

Table 1. Operation condition of thermal desorption and GC/MS analysis.

Thermal desorption		GC/MS system	
Apparatus	Operation conditions	Apparatus	Operation conditions
Model	Ultra-xr (Markes, USA)	Model	Agilent HP-6890
Flow path temp.	120°C	Column	DB-1 (60 m × 0.32 mm × 3 μm)
Prepurge time	1.0 min	Initial temp.	50°C (10 min)
Desorb temp.	300°C	Final temp.	220°C (10 min)
Desorb time	10 min	Ramp rate	5°C/min
Trap flow	50 mL/min	Column flow	1.2 mL/min
Trap purge time	1 min	Detector type	Quadrupole
Trap purge flow	30 mL/min	Q-pole temp.	150°C
Trap low temp.	-20°C	MS source temp.	230°C
Trap high temp.	300°C		
Trap desorb time	4 min		
Split flow	15 mL/min		
Cold trap	Carbopack b Carboxen 1,000 (1 : 1)		

방출실험을 통해 배출되는 VOC 시료 채취는 Tenax-TA (Supelco, USA) 흡착관에 유량 130 mL/min으로 10 분 동안 채취하였으며, 시료를 채취한 Tenax-TA 튜브는 GC/MSD (Agilent HP-6890, USA)로 분석하였다. 분석에 사용한 열탈착장치(thermal desorption, Ultra-

xr, Markes, USA)와 GC의 분석조건은 표 1과 같다. 각 화합물의 식별은 머무름 시간과 질량 스펙트럼을 기반으로 했으며, 광화학평가 모니터링시스템 (Photochemical Assessment Monitoring System; PAMS) 표준 가스(Spectra, USA)는 오존전구 VOC 50종 화합물의

머무름 시간을 확인하고 화합물을 식별하는 데 사용되었다. 이 연구에서 총 50종의 성분합계는 총 VOC로 정의하였다.

검정곡선을 설정하기 위해 모든 대상 화합물을 포함하는 인증된 가스혼합물을 질량 유량 컨트롤러(mass flow controller, MFC)의 유입부에 연결하고, 흡착관은 그 반대편에 연결하여, 흡착시간의 조정을 통해 단계별 4 point의 검량을 제조하였다. 이때, 표준물질 100 ng을 제조하려면 MFC를 21 mL/min의 유량으로 표준가스를 1분 15초 정도 흡착관에 흡착시켜준다. VOC의 선형성평가결과 검정곡선의 결정계수( $r^2$ )는 0.99 이상이었으며 분석의 재현성을 나타내는 상대표준편차(relative standard deviation, RSD)는 7회 반복 분석한 결과 0.52~4.32% 수준에서 평가되었다.

## 2.2 오존생성 기여도 평가

생활밀착형 사업장에서 주로 사용하는 유기용제품의 업종별 오존생성 기여도는 제품별 방출실험에서 분석한 VOC 조성에 따른 총 VOC 반응성에 대한 각종의 상대적 반응성으로 분석하였다. VOC 반응성은 VOC 화학종별 상온(298 K)에서 OH radical과의 반응성을 나타내는 OH 손실률 상수(OH loss rate constant;  $k^{OH}$ )와 한 시간 동안 생산할 수 있는 최대 오존량을 나타내는 MIR(maximum incremental reactivity) 값을 이용하여 추정하였다. VOC 화학종별로 각 VOC 종의 OH 손실률(OH loss rate;  $L^{OH}$ ) 및 오존생성 잠재력(ozone formation potential; OFP)은 각각 배출 VOC 성분의 질량농도에  $k^{OH}$  및 MIR을 곱하여 계산하였다(Wang *et al.*, 2014). 본 연구에서는 OH 손실률 상수는 Atkinson and Arey (2003)가 제시한 값을 사용하였으며, MIR은 Carter (2008)가 제시한 값을 사용하였다.

각 업종별 유기용제 제품 사용으로 인한 총 VOC 평균반응성을 나타내는 avg- $K^{OH}$ 와 avg-MIR는 각 VOC 성분의  $K^{OH}$ 와 MIR의 가중 평균값으로 각 업종별 VOC 조성에 따른 총  $L^{OH}$ 와 OFP를 VOC 총 질량농도로 나누어 계산하였다(Wang *et al.*, 2014).

## 3. 결과 및 고찰

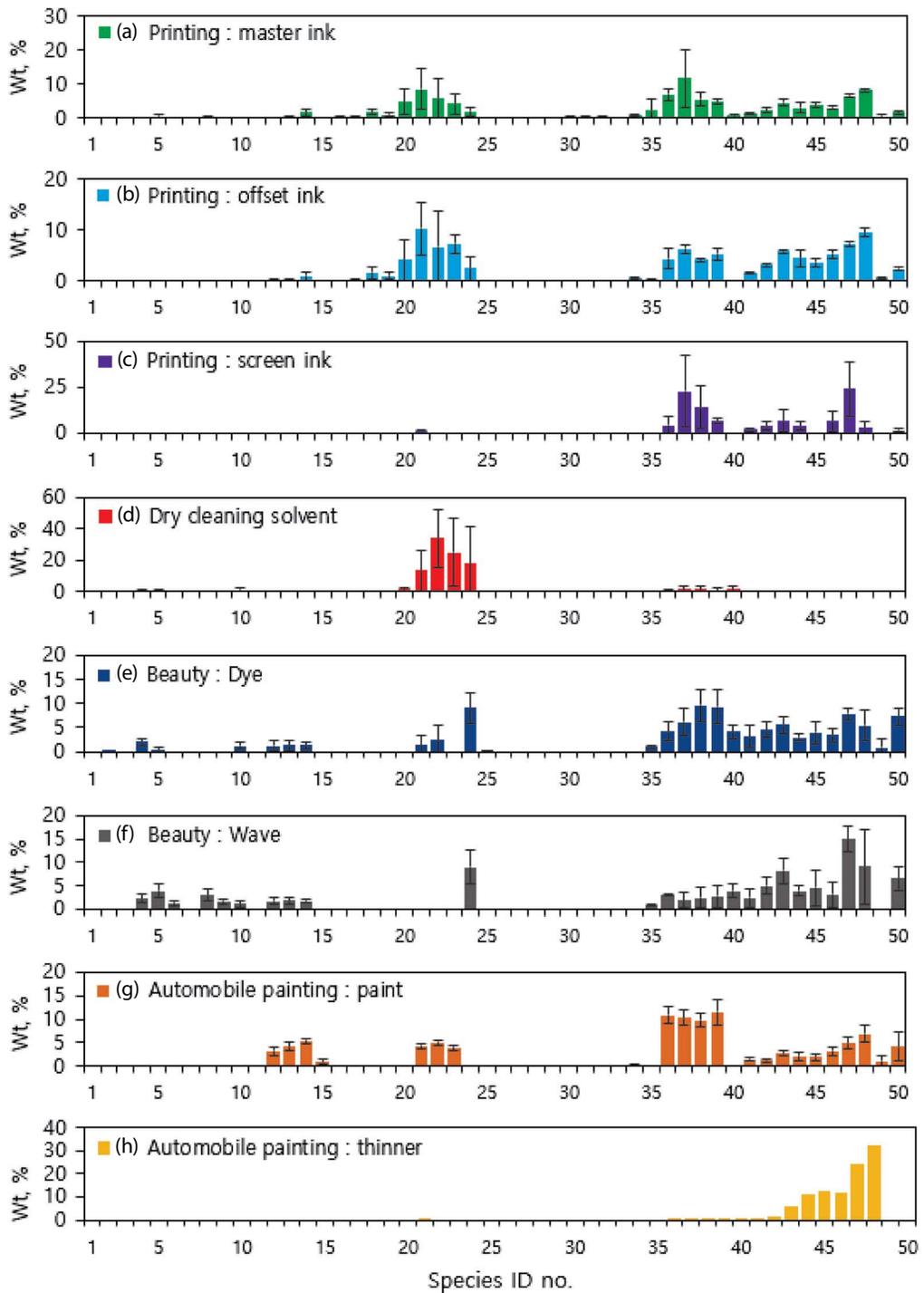
### 3.1 업종별 용제 사용에 따른 VOC 배출 목록화

본 연구에서는 위에서 설명한 바와 같이 다양한 업종에서 주로 사용되고 있는 유기용제 제품의 VOC 배출특성을 분석하기 위하여 소형챔버 방법으로 시료를 채취하여 50종의 오존전구 VOC를 분석하였다. 배출 성분을 특성화하기 위해서는 각 배출원의 VOC 상대적인 비율이 VOC의 절대농도 값보다 더 중요하다. 배출농도는 사용되는 제품의 양에 의해 크게 영향을 받기 때문이다. 따라서 본 연구에서는 VOC 농도 대신 용제 사용에서 배출되는 총 VOC 중 각 VOC 종의 상대적인 양에 초점을 맞추어 표 2와 같이 각 VOC 종의 질량 백분율(%)을 계산하였다.

인쇄업에서 일반적으로 사용하고 있는 마스터잉크, 옵셋잉크의 VOC 프로파일은 그림 2(a), (b)와 같다. 마스터잉크와 옵셋잉크는 각각 aromatic 계열이 66.4%, 63.7%였으며, alkane 계열이 32%, 35.7%, alkene 계열이 1.6%, 0.6%로 마스터잉크와 옵셋잉크의 VOC 배출조성이 유사했다. 마스터잉크는 ethylbenzene (11.7%)과 trimethylbenzene (TMB) (8.2%), 1,2,3-TMB (6.5%)이 가장 높은 기여를 하는 aromatic 계열이며, nonane (8.5%), decane (5.7%)이 가장 풍부한 alkane 계열이었다. 옵셋잉크는 aromatic 계열이 TMB류 (16.7%), ethylbenzene (6.3%) 순으로 많았으며, alkane 계열은 마스터잉크와 동일하게 nonane (10.3%)으로 가장 많았다. 그러나 스크린잉크(그림 2(c))는 마스터잉크와 옵셋잉크와는 VOC 구성에 큰 차이가 있었으며, 측정된 총 VOC 질량농도에서 aromatic 계열이 99.2%로 월등히 많았다. 스크린잉크는 표 2에 열거된 바와 같이 TMB류 (23.9%), ethylbenzene (22.6%), m,p-xylene (14.1%)로 대부분 방향족이 배출되는 것으로 확인되었다. Kim *et al.* (2001) 옵셋잉크 분석에서는 온도에 따른 배출특성을 분석하였으며, 본 연구와 유사한 온도인 20~30°C에서는 toluene (70~83%)이 주로 배출되었으나, 본 연구에서는 TMB류가 가장 많이 배출되었다. 이러한 차이는 선행연구는 C8 이하 성분만

**Table 2.** Chemical composition of VOCs depending on the used solvents (wt. %).

ID	Species	Printing			Laundry	Beauty		Automobile painting	
		Master ink	Offset ink	Screen ink	Dry cleaning solvent	Dye	Wave	Thinner	Paint
1	Isobutane	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0	0.0 ± 0.0
2	Butane	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0	0.0 ± 0.0
3	Cyclopentane	0.0 ± 0.1	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0	0.0 ± 0.0
4	Isopentane	0.1 ± 0.2	0.1 ± 0.1	0.0 ± 0.0	0.5 ± 0.7	2.1 ± 0.7	2.3 ± 0.8	0.0	0.0 ± 0.0
5	Pentane	0.5 ± 0.4	0.1 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.4 ± 1.1	0.3 ± 0.7	3.9 ± 1.5	0.0	0.0 ± 0.0
6	Methylcyclopentane	0.2 ± 0.1	0.1 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.1 ± 0.4	0.0 ± 0.0	1.3 ± 0.5	0.0	0.0 ± 0.0
7	2,2-Dimethylbutane	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0	0.0 ± 0.0
8	2-Methylpentane	0.2 ± 0.2	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	3.0 ± 1.2	0.0	0.0 ± 0.0
9	3-Methylpentane	0.2 ± 0.1	0.1 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	1.6 ± 0.6	0.0	0.0 ± 0.0
10	Hexane	0.0 ± 0.0	0.1 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.8 ± 1.9	1.1 ± 0.7	1.1 ± 0.6	0.0	0.0 ± 0.0
11	2,4-Dimethylpentane	0.1 ± 0.1	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0	0.0 ± 0.0
12	2-Methylhexane	0.2 ± 0.1	0.2 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	1.2 ± 0.9	1.6 ± 0.7	0.0	3.2 ± 0.9
13	3-Methylhexane	0.5 ± 0.3	0.2 ± 0.1	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	1.4 ± 1.1	1.8 ± 0.7	0.0	4.2 ± 0.9
14	Heptane	1.6 ± 1.0	1.0 ± 0.8	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	1.3 ± 0.6	1.7 ± 0.2	0.0	5.4 ± 0.6
15	2,3-Dimethylpentane	0.2 ± 0.1	0.1 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0	0.9 ± 0.5
16	2,2,4-Trimethylpentane	0.2 ± 0.4	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0	0.0 ± 0.0
17	2,3,4-Trimethylpentane	0.3 ± 0.2	0.2 ± 0.1	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0	0.0 ± 0.0
18	2-Methylheptane	1.7 ± 0.8	1.7 ± 1.2	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.1	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0	0.0 ± 0.0
19	3-Methylheptane	0.9 ± 0.5	1.0 ± 0.7	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0	0.0 ± 0.0
20	Octane	4.8 ± 3.7	4.1 ± 4.0	0.0 ± 0.0	1.7 ± 1.1	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0	0.0 ± 0.0
21	Nonane	8.5 ± 6.1	10.3 ± 5.1	0.8 ± 0.6	13.6 ± 13.2	1.4 ± 2.1	0.0 ± 0.0	0.1	4.3 ± 0.5
22	Decane	5.7 ± 5.7	6.7 ± 6.8	0.0 ± 0.0	34.0 ± 22.2	2.4 ± 2.9	0.0 ± 0.0	0.0	5.0 ± 0.6
23	n-Undecane	4.1 ± 2.9	7.4 ± 1.8	0.0 ± 0.0	24.9 ± 21.7	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0	3.9 ± 0.6
24	n-Dodecane	2.0 ± 1.2	2.5 ± 2.3	0.0 ± 0.0	17.8 ± 23.2	9.1 ± 3.1	9.0 ± 3.7	0.0	0.1 ± 0.1
25	1-Butene	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0	0.0 ± 0.0
26	trans-2-Butene	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0	0.0 ± 0.0
27	cis-2-Butene	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0	0.0 ± 0.0
28	Isoprene	0.1 ± 0.1	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0	0.0 ± 0.0
29	1-Pentene	0.1 ± 0.2	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0	0.0 ± 0.0
30	trans-2-Pentene	0.2 ± 0.2	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0	0.0 ± 0.0
31	cis-2-Pentene	0.2 ± 0.2	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0	0.0 ± 0.0
32	Hexene	0.2 ± 0.2	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0	0.0 ± 0.0
33	Cyclohexane	0.1 ± 0.1	0.1 ± 0.1	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0	0.0 ± 0.0
34	Methylcyclohexane	0.8 ± 0.3	0.5 ± 0.2	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0	0.2 ± 0.1
35	Benzene	2.3 ± 3.2	0.2 ± 0.2	0.0 ± 0.0	0.4 ± 0.4	1.0 ± 0.4	0.9 ± 0.3	0.0	0.1 ± 0.1
36	Toluene	6.9 ± 1.7	4.2 ± 2.0	4.1 ± 4.7	0.5 ± 0.7	4.2 ± 1.9	3.2 ± 0.2	0.1	10.9 ± 1.7
37	Ethylbenzene	11.7 ± 8.5	6.3 ± 0.7	22.6 ± 19.4	1.5 ± 1.6	6.2 ± 2.8	1.9 ± 1.6	0.2	10.4 ± 1.8
38	m,p-Xylene	5.5 ± 2.0	4.1 ± 0.4	14.1 ± 11.5	1.5 ± 1.5	9.6 ± 3.4	2.5 ± 2.1	0.5	9.8 ± 1.3
39	o-Xylene	4.7 ± 0.8	5.3 ± 1.1	6.7 ± 1.4	0.8 ± 1.1	9.4 ± 3.4	2.7 ± 2.4	0.3	11.5 ± 2.6
40	Styrene	0.6 ± 0.5	0.1 ± 0.1	0.0 ± 0.0	1.5 ± 1.7	4.1 ± 1.4	3.9 ± 1.5	0.1	0.1 ± 0.0
41	Isopropylbenzene	1.4 ± 0.3	1.6 ± 0.2	2. ± 1.0	0.0 ± 0.0	3.1 ± 2.3	2.3 ± 2.0	0.1	1.5 ± 0.4
42	n-Propylbenzene	2.2 ± 0.7	3.1 ± 0.3	3.9 ± 2.4	0.0 ± 0.0	4.5 ± 1.5	5.0 ± 1.8	1.6	1.2 ± 0.4
43	m-Ethyltoluene	4.5 ± 0.8	5.7 ± 0.4	6.7 ± 5.7	0.0 ± 0.0	5.5 ± 1.7	8.1 ± 2.7	5.7	2.7 ± 0.6
44	o-Ethyltoluene	3.0 ± 1.6	4.5 ± 1.6	3.8 ± 2.4	0.0 ± 0.0	3.0 ± 0.8	3.8 ± 1.1	11.3	2.2 ± 0.9
45	p-Ethyltoluene	3.8 ± 0.9	3.6 ± 0.7	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	4.0 ± 2.3	4.5 ± 3.9	12.2	1.9 ± 0.8
46	1,3,5-Trimethylbenzene	3.1 ± 0.7	5.2 ± 0.7	6.7 ± 5.5	0.0 ± 0.0	3.4 ± 1.4	3.1 ± 2.7	11.4	3.2 ± 0.8
47	1,2,3-Trimethylbenzene	6.5 ± 0.5	7.2 ± 0.6	23.9 ± 15.1	0.0 ± 0.0	7.8 ± 1.3	15.0 ± 2.6	24.3	4.9 ± 1.1
48	1,2,4-Trimethylbenzene	8.2 ± 0.6	9.5 ± 0.9	3.1 ± 3.1	0.0 ± 0.0	5.5 ± 3.1	9.1 ± 7.9	32.1	6.9 ± 1.9
49	m-Diethylbenzene	0.5 ± 0.4	0.7 ± 0.2	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.9 ± 1.6	0.0 ± 0.0	0.0	1.1 ± 1.0
50	p-Diethylbenzene	1.6 ± 0.5	2.4 ± 0.3	1.6 ± 1.2	0.0 ± 0.0	7.4 ± 1.8	6.6 ± 2.5	0.0	4.2 ± 3.1
No. of Samples		3	2	3	5	4	2	1	6



**Fig. 2.** VOC source profiles of organic solvents used in field emission sources (The ID numbers of each species are the same as in Table 1).

분석되었기 때문에 절대적인 비교에 한계가 있다.

세탁용 석유계 용제 5종에서 배출되는 VOC 조성은 인쇄잉크와 전혀 달랐으며, 그림 2(d)와 같이 alkane 계열이 93.9%를 차지하였다. Alkane 계열 중 decane (34.0%), n-undecane (24.9%), n-dodecane (17.8%) 순으로 많아 대부분 C9~C12의 alkane 계열이 우세한 종이었다. Kim *et al.* (2001)의 세탁용 석유용제 분석결과는 aromatic 계열이 주로 배출되며, toluene이 약 80% 높은 기여도를 보여 alkane 계열이 93.9%인 본 연구 결과와는 큰 차이를 보였다. 이러한 차이는 Kim *et al.* (2001) 연구에서는 C8개 이상의 고분자 물질의 분석이 이루어지지 않았기 때문에 C10 이상의 물질에서 높은 기여도를 보인 본 연구와 차이가 발생된다.

미용업은 현재 국내 VOC 배출량 산정에서는 제외되어있으며, 국가 총 배출량은 상대적으로 적을 수 있다. 그러나 도심지역에는 다른 VOC 배출업종보다 미용업의 업체수가 많아 도심지역의 VOC 농도에 영향을 미칠 수 있다. 미용실에서 많이 이용되고 있는 염색제품 4종과 펴제품 2종에 대한 VOC 소스 프로파일은 그림 2(e), (f)에 표시되어 있다. 염색제품과 펴제품 모두 alkene 계열은 전혀 배출되지 않았으며, aromatic 계열이 79.6%, 72.7%였으며, alkane 계열이 20.4%, 27.3%로 유사한 VOC 배출조성이 관찰되었다. 그러나 개별 종 구성은 차이를 보였으며, 염색제품은 aromatic 계열인 xylene이 가장 풍부한 종으로 19%를 차지하고 alkane 계열인 n-dodecane (9.1%)이 그 뒤를 차지하였다. 펴제품은 탄소 12개인 aromatic 계열의 TMB류 (24.1%)가 높은 배출 기여도를 보였으며, alkane 계열은 염색제품과 동일하게 C12인 n-dodecane (9.0%)이 뒤를 이었다.

자동차 수리업에서 사용하는 페인트 6종과 도료의 점성을 낮추기 위해 사용하는 혼합용제인 시너 1종의 VOC 소스 프로파일은 그림 2(g), (h)와 같다. 페인트와 시너의 배출 성분조성은 전혀 다르며 그림 2(g)의 페인트 사용에서는 aromatic 계열(72.6%), alkane 계열(27.1%), alkene 계열(0.2%)로 aromatic 계열이 우세했다. Aromatic 계열 중 탄소수 8개인 xylene, toluene,

ethylbenzene 이 각각 21.3%, 10.9%, 10.4%로 높은 배출조성을 보였다. 시너는 aromatic 계열이 99.9%로 C9의 TMB류 (67.8%), ethyltoluene류 (29.3%)가 높은 기여를 보였다. 자동차도료 및 시너제품의 배출 기여도를 다른 연구와 비교해 보면 Kim *et al.* (2001)의 연구에서는 VOC는 대부분 aromatic 계열로 toluene이 80~90%로 대부분을 차지했으며, Na *et al.* (2004)의 배출목록표에는 toluene이 62%로 우세했다. 중국 상하이 지역의 자동차 페인트 도장공정 중에 90% 이상이 aromatic 계열로 분석되었으며, xylene류가 53.9%로 높은 배출기여도를 보였다 (Wang *et al.*, 2014). 그러나 비교 연구 모두 TMB를 분석하지 않아 절대적인 성분 비교는 한계가 있다.

### 3.2 유기용제 사용으로 인한 오존생성 기여도 분석

업종별 용제사용으로 배출되는 VOC 물질에 따라 총 VOC 반응성에 대한 각 VOC종의 상대적 반응성을 분석하였다. 업종별 총 OH기의 손실률( $L^{OH}$ )과 오존생성 잠재력(OPP)의 VOC 성분그룹의 상대적 기여도는 그림 3과 같다.

인쇄업의 잉크 사용으로 인한 VOCs 배출의  $L^{OH}$ 의 주요 원인은 aromatic 계열로 마스터, 옵셋, 스크린잉크 각각 91.3%, 92.6%, 99.9%를 차지했으며, 이 중 TMB류가 37.3%, 42.5%, 36.7%로 높은 기여를 보였다. 인쇄업의 잉크에서 VOC의 OPP는 마스터와 옵셋잉크는 aromatic 계열이 각각 76.7%, 78.5%의 기여를 보였으며, alkane 계열이 21.7%, 20.7%로 그 뒤를 이었다. 스크린잉크의 OPP는 aromatic 계열이 99%를 차지했으며, 이 중 TMB가 99.6%를 차지하는 주요 기여자였다. 인쇄업의 잉크사용에서 VOC 배출에 대한 반응성의 가장 큰 기여성분은 C8~C10의 aromatic 물질이었다.

세탁용 석유계 용제 사용에서 배출되는 VOC 중  $L^{OH}$ 에 가장 많이 기여하는 그룹은 alkane 계열로 80.7%를 차지하고, 두 번째로 큰 것은 aromatic 계열로 19.3%였다. 개별 종으로는 decane류가 70%를 차지하는 주요 오존생성 생성 기여물질이었으며, xylene

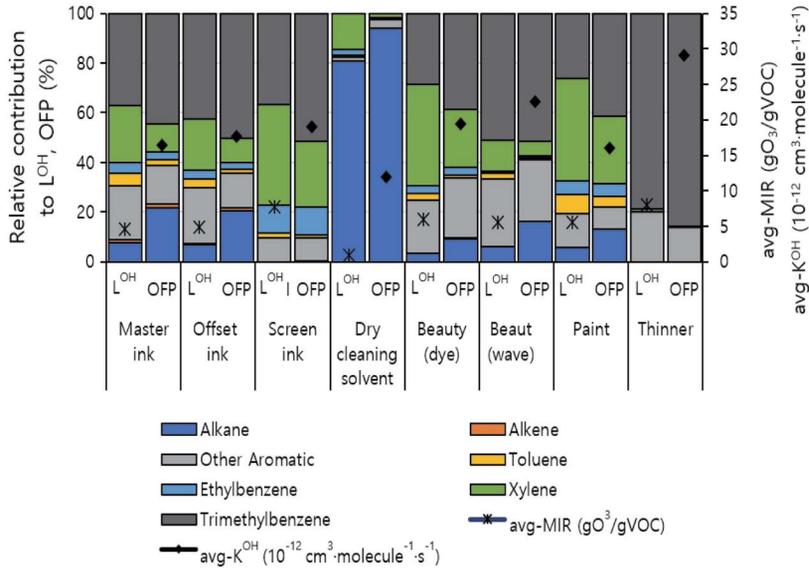


Fig. 3. Contribution by composition to the OH loss rate (LOH) and the ozone formation potential (OFP).

14.5%로 그 뒤를 이었다. OFP도 alkane 계열이 94%로 높은 기여도를 보였으며, 개별 종으로는 C10~C12의 decane류가 86.5%를 차지하는 오존생성 주요 기여물질이었다.

미용업의 LOH 및 OFP에 대한 상대적 기여도는 그림 3과 같이 aromatic 계열이 염색제품의 LOH와 OFP가 각각 96.7%, 90.5%였으며, 펴제품에서는 93.9%, 83.9%로 모두 높은 기여도를 보였다. 염색제품의 LOH는 xylene과 TMB가 각각 40.5%와 28.7%를 차지였으며, 펴제품은 TMB가 51.1%로 높은 기여도를 보였다. 염색제품의 OFP는 TMB와 xylene이 38.6%와 23.5%를, 펴제품은 TMB가 51.7%로 우세하였다.

자동차 도장공정에서 사용되는 도료와 시너에 인한 VOC 배출의 LOH의 주요 원인은 모두 aromatic 계열로 도료는 전체 LOH의 94.2%, 시너는 100%를 차지했다. OFP는 각각 86.8%, 100%로 두 제품 모두 aromatic 계열이 매우 높은 오존생성 기여율을 보였다. 각 성분별로는 페인트 도료의 LOH에 대한 기여율은 xylene과 TMB가 각각 41.5%와 26.1%를 차지하였으며, OFP에 대한 기여율은 TMB와 xylene이 각각 41.5%와 27.1%

를 차지하였다. 시너는 LOH와 OFP 모두 TMB 78.5%, 85.6%로 절대적으로 우세한 것으로 분석되었다. 요약하면, 자동차 도장공정에서 주로 사용되는 도료와 시너는 aromatic 계열, 특히 C8~C9 aromatic 화학종이 자동차 도장에서 나오는 VOC의 반응성에 가장 중요한 기여를 한다.

각 업종별 유기용제 사용에서 방출된 VOC의 평균 반응성을 나타내는 avg-kOH와 avg-MIR는 그림 3의 보조 y축에 제시하였다. 총 VOC의 OH radical의 평균 손실율 avg-kOH는 자동차 도장업에서 시너제품이  $29.0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 으로 가장 컸으며, 도장용 페인트가  $16.0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 으로 자동차 도장업에서는 시너의 영향이 큰 것을 알 수 있다. 다음으로 미용업의 펴제품 avg-kOH는  $22.6 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 로 자동차 도장업의 시너 다음으로 큰 값을 보였다. 염색제품은  $19.5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 으로 미용업에서 사용하는 VOC 제품의 avg-kOH가 비교적 큰 것을 알 수 있다. 인쇄업에서 사용하는 스크린, 옵셋, 마스터잉크가 각각 19.1, 17.7,  $16.4 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 였으며, 세탁용 세제

가 가장 작은  $\text{avg-k}^{\text{OH}}$  ( $12 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )를 보였다.

각 업종별 유기용제 사용에 따른 avg-MIR의 경향은  $\text{avg-k}^{\text{OH}}$ 와 유사했다. 자동차 도장용 시너사용에서 배출되는 VOC의 avg-MIR가 8.1 g ( $\text{O}_3$ )/g (VOC)로 가장 높았으며, 인쇄용 스크린잉크 7.7 g ( $\text{O}_3$ )/g (VOC), 미용업의 염색제품 6.0 g ( $\text{O}_3$ )/g (VOC) 순이었다. 세탁업의 세제 사용이 1.0 g ( $\text{O}_3$ )/g (VOC)으로 가장 작은 avg-MIR 값을 보였다. 세탁용 세제의 낮은 avg-MIR는 세탁업에서 가장 많이 배출되는 VOCs 성분인 n-undecane과 decane의 MIR 값이 0.74, 0.83으로 작은 값을 가지기 때문이다. 자동차 페인트의 avg-MIR는 5.5 g ( $\text{O}_3$ )/g (VOC)로 중국 상하이에서 측정한 값 ( $5.5 \pm 0.02 \text{ g } (\text{O}_3)/\text{g } (\text{VOC})$ )과 유사하였다(Wang *et al.*, 2014).

### 3. 결 론

본 연구에서는 생활밀착형 VOC 배출사업장인 인쇄업, 세탁업, 미용업, 도장업에서 사용하는 유기용제 제품에서 배출되는 VOC 성분을 챔버를 이용한 방출 시험을 통해 분석하였으며, 상대적인 배출비율을 이용하여 VOC 성분 목록표를 개발하였다. 또한 업종별 유기용제 사용으로 인한 오존생성 기여도를 VOC 화학종별 반응상수인 OH 손실률,  $k^{\text{OH}}$ 와 MIR를 이용한  $L^{\text{OH}}$ 와 OFP를 분석하였으며, 각 업종별 유기용제 제품 사용으로 인한 총 VOCs 평균반응성을 비교하였다.

각 업종별 제품 사용에 의한 VOC 성분목록표는 사용되는 유기용제 원료에 따라 다양하게 특성화되었다. 생활밀착형 사업장에서 사용하는 유기용제에 배출목록을 요약하면 인쇄업의 스크린잉크와 도장업의 시너의 사용은 99% 이상이 aromatic 계열의 화학종이 우세했다. 인쇄용 잉크, 도장용 페인트 제품은 aromatic 계열이 60~70% 주로 배출되며, alkane 계열이 20~30% 배출되었다. 세탁용제의 VOCs는 93%가

alkane 계열로 배출되었다. Alkene 계열은 인쇄업의 마스터잉크를 제외하고 거의 확인되지 않았다. 세부종의 경우, 세탁용제를 제외하고 인쇄 잉크, 자동차 도장, 미용 제품은 C8~C9 aromatic종이 가장 풍부한 VOC종으로 70% 이상 비율을 차지했다. 세탁용제는 C10~C12의 alkane 계열의 종이 90% 이상으로 우세하였다. 본 연구의 다양한 업종에서의 유기용제 VOCs의 성분조성은 기존 국내연구 결과와 차이가 있다(Na *et al.*, 2004; Kim *et al.*, 2001). 이러한 용제사용에 대한 VOC 소스 프로파일의 차이는 장소와 시간에 따라 크게 달라지므로 각 지역에 대해 VOC 물질의 오염기여도 평가를 위해서는 업종별 VOC 목록표의 지속적인 업데이트가 필요하다.

각 업종별 유기용제 제품의 사용으로 인한 VOCs의 평균반응성은 도장용 시너가 가장 높았으며, 이는 자동차 도장업에서 사용하는 혼합용제인 시너 사용으로 도장업의 오존생성 기여도가 높아지는 것으로 확인할 수 있다. 미용업의 펴 제품들은 시너 다음으로 VOC의 평균반응성이 큰 물질로 분석되었다. 현재 미용업에서 발생하는 VOC는 국가배출량 산정에 포함되지 않고 있지만 미용업에서 사용하는 제품의 오존생성의 평균반응성이 비교적 큰 것으로 분석되었으므로 추후 미용업에서의 배출량 실측조사 등을 통해 배출량이 증가한다면 오존생성 반응성을 고려한 미용업의 관리가 필요할 것이다. 본 연구의 결과는 도심지역의 오존의 생성에 영향을 미치는 업종별 제품에 대한 기초자료로 이용하여 도심지역 오존생성 기여도가 높게 평가되는 업종 및 제품에 대한 적절한 사용 규제를 위해 활용할 수 있을 것이다.

### 감사의 글

이 논문은 2020년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단 기후변화대응기술개발사업의 지원을 받아 수행된 연구임(2017M1A2A2086819).

## References

- Atkinson, R., Arey, J. (2003) Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds, *Chemical Review*, 103, 4605-4638. <https://doi.org/10.1021/cr0206420>
- Carter, W.P.L. (2008) Reactivity Estimates for Selected Consumer Product Compounds, Air Resources Board, California, Contract No. 06-408. <https://intra.engr.ucr.edu/~carter/pubs/aminrep.pdf>
- Chae, J.S., Jeon, J.M., Lee, T.J., Jo, Y.M. (2019) Emission Listing of Volatile Organic Compounds (VOCs) Containing Ozone Precursors from Emission Sources in Printing Industries, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 18, 156-166, (in Korean with English abstract). <http://joie.or.kr/journal/article.php?code=67652>
- Gentner, D.R., Isaacman, G., Worton, D.R., Chan, A.W.H., Dallmann, T.R., Davis, L., Liu, S., Day, D.A., Russell, L.M., Wilson, K.R., Weber, R., Guha, A., Harley, R.A., Goldstein, A.H. (2012) Elucidating Secondary Organic Aerosol from Diesel and Gasoline Vehicles through Detailed Characterization of Organic Carbon Emissions, *Proceeding of National Academy Sciences of the United States of America*, 109, 18318-18323. <https://www.pnas.org/content/109/45/18318>
- Han, J.S., Hong, Y.D., Shin, S.A., Lee, S.U., Lee, S.J. (2005) Receptor Model (CMB) and Source Apportionments of VOCs in Seoul Metropolitan Area, *Journal of Environ Impact Assess*, 14(4), 227-235. <https://scienceon.kisti.re.kr/commons/util/originalView.do?cn=JAKO200529741631394&oCn=JAKO200529741631394&dbt=JAKO&journal=NJOU00291409>
- Han, J.S., Moon, K.J., Kim, R.H., Shin, S.A., Hong, Y.D., Jung, I.R. (2006) Preliminary Source Apportionment of Ambient VOCs Measured in Seoul Metropolitan Area by Positive Matrix Factorization, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 22, 85-97, (in Korean with English abstract). <https://www.koreascience.or.kr/article/JAKO200614223004499.page>
- Huang, C., Chen, C.H., Li, L., Cheng, Z., Wang, H.L., Huang, H.Y., Streets, D.G., Wang, Y.J., Zhang, G.F., Chen, Y.R. (2011) Emission Inventory of Anthropogenic air Pollutants and VOC Species in the Yangtze River Delta Region, China, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 4105-4120. <https://acp.copernicus.org/articles/11/4105/2011/>
- International Agency for Research on Cancer (IARC) (2002) Some Traditional Herbal Medicines, Some Mycotoxins, Naphthalene and Styrene, World Health Organization, International Agency for Research on Cancer, Lyon.
- International Agency for Research on Cancer (IARC) (2012) A Review of Human Carcinogens: Chemical Agents and Related Occu-pations, World Health Organization, International Agency for Research on Cancer, Lyon.
- Kim, S.Y., Han, J.S., Kim, H.K. (2001) A Study on the Source Profile of VOCs from Major Emission Sources, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 17, 233-240, (in Korean with English abstract). <http://www.dbpia.co.kr/journal/articleDetail?nodeId=NODE00195141>
- Leuchner, M., Rappengluck, B. (2010) VOC source-receptor relationships in Houston during TexAQ5-II, *Atmospheric Environment*, 44, 4056-4067. [http://easds.geosc.uh.edu/rappenglueck/pdf/2010/2010\\_leuchner\\_TRAMP.pdf](http://easds.geosc.uh.edu/rappenglueck/pdf/2010/2010_leuchner_TRAMP.pdf)
- Na, K.S., Kim, Y.P. (2007) Chemical Mass Balance Receptor Model Applied to Ambient C2-C9 VOC Concentration in Seoul, Korea: Effect of Chemical Reaction Losses, *Atmospheric Environment* 41, 6715-6728. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231007004141>
- Na, K.S., Kim, Y.P., Moon, I., Moon, K.C. (2004) Chemical Composition of VOC Major Emission Sources in the Seoul Atmosphere, *Chemosphere*, 55, 585-594. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653504000402>
- National Institute of Environmental Research (NIER) (2016) Improvement study on estimation method of emission factor for small-scale VOCs emission facilities.
- National Institute of Environmental Research (NIER) (2019) 2015 National Air Pollutants Emission. NIER-GP2017-210.
- Rumchev, K., Spickett, J., Bulsara, M., Phillips, M., Stick, S. (2004) Association of Domestic Exposure to Volatile Organic Compounds with Asthma in Young Children, *Thorax*, 59, 746-751. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/15333849/>
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N. (2016) Atmospheric Chemistry and Physics from Air Pollution to Climate Change, John Wiley Sons Inc., New York. <https://pubs.acs.org/doi/pdfplus/10.1021/ja985605y>
- Virtanen, A., Joutsensaari, J., Koop, T., Kannosto, J., Yli-Pirilä, P., Leskinen, J., Mäkelä, J., Holopainen, J., Pöschl, U., Kulmala, M., Worsnop, D., Laaksonen, A. (2010) An Amorphous Solid State of Biogenic Secondary Organic Aerosol, *Nature*, 467, 824-827. <https://www.nature.com/articles/nature09455>
- Wang, H.L., Qiao, Y., Chen, C., Lu, J., Dai, H., Qiao, L., Lou, S.,

- Huang, C., Li, L., Jing, S., Wu, J. (2014) Source Profiles and Chemical Reactivity of Volatile Organic Compounds from Solvent Use in Shanghai, China, *Aerosol and Air Quality Research*, 14, 301-310. <https://aaqr.org/articles/aaqr-13-03-0a-0064.pdf>
- Wang, H.L., Chen, C.H., Wang, Q., Huang, C., Su, L.Y., Huang, H.Y., Lou, S.R., Zhou, M., Li, L., Qiao, L.P., Wang, Y.H. (2013) Chemical Loss of Volatile Organic Compounds and Its Impact on the Source Analysis through a Two-Year Continuous Measurement in the Urban Area of Shanghai, China, *Atmospheric Environment*, 80, 488-498. [http://apollo.eas.gatech.edu/yhw/publications/Wang\\_H\\_etal\\_2013.pdf](http://apollo.eas.gatech.edu/yhw/publications/Wang_H_etal_2013.pdf)
- Wei, W., Wang, S.X., Chatani, S., Klimont, Z., Cofala, J., Hao, J.M. (2008) Emission and Speciation of Non-Methane Volatile Organic Compounds from Anthropogenic Sources in China. *Atmospheric Environment*, 42, 4976-4988. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S135223100800160X>
- Yuan, B., Hu, W., Shao, M., Wang, M., Chen, W., Lu, S., Zeng, L., Hu, M. (2013) VOC emissions, evolutions and contributions to SOA formation at a receptor site in eastern China, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, 8815-8832. <https://doi.org/10.5194/acp-13-8815-2013>

## Authors Information

이태정 (경희대학교 환경학 및 환경공학과 연구교수)  
 이수민 (경희대학교 환경학 및 환경공학과 석사연구원)  
 채정석 (그린환경종합센터 차장)  
 전준민 (그린환경종합센터 대표)  
 김동술 (경희대학교 환경학 및 환경공학과 교수)  
 조영민 (경희대학교 환경학 및 환경공학과 교수)