한국대기환경학회지 제 23 권 제 3 호
J. KOSAE Vol. 23, No. 3 (2007) pp. 332~343
Journal of Korean Society for Atmospheric Environment

피혁산업장의 휘발성유기화합물(VOCs) 배출 특성에 관한 연구

A Study on the VOCs Emission Characteristics in Leather Industries

김 선 태* · 최 일 환[1] · 이 규 성
대전대학교 환경공학과, [1](주)과학기술분석센타 환경분석팀

(2007년 2월 12일 접수, 2007년 6월 8일 채택)

Sun-Tae Kim*, Il-Hwan Choi[1] and Kyu-Sung Lee
Department of Environmental Engineering, Daejeon University, Daejeon 96-3, Korea,
[1]Environment Lab, Scientec Lab Center Co., Ltd.

(Received 12 February 2007, accepted 8 June 2007)

Abstract

The concentrations of major volatile organic compounds (VOCs) were measured using a passive sampler in the leather industries, Shihwa and Banwol industrial complex. The leather industries were classified into four groups in raw materials and main product. The concentrations of total VOCs measured in process for 「manufacture of reconstituted leather and special treated leather」 was highest. The main VOCs measured in the leather industries was found to be toluene with a average concentration of 1,200 ppb. The major group selected in the leather industries was divided into three groups by the fingerprint analysis and the principal component analysis. The major VOCs in the groups classified by fingerprint analysis were found to be dependent on the characteristics of raw materials and main products.

Key words : VOC, Leather industries, Passive sampler, Fingerprint analysis

1. 서 론

대기오염의 원인물질 중 휘발성유기화합물(VOCs, Volatile Organic Compounds)은 그 자체가 보건학적으로 위해성을 지니며, 태양광선이 존재할 때 2차 오염물질을 발생시키는 광화학 반응의 전구물질로 대기오염관리 측면에서 관심이 더욱 집중되고 있다(백성옥 등, 2002; Boundries *et al.*, 1994). VOCs의 화학적 성상은 수십만 종에 이르며 석유화학산업, 도료산업, 피혁산업 등의 발생사업장에서 고농도 수준으로 발생하며, 일상생활에서 접하게 되는 자동차, 주유소, 세탁소 등의 시설을 통해 지속적으로 환경계에 배출되는 것으로 알려져 있다(김학민과 김선태, 2001; 한국대기보전학회 측정분석분과위원회, 1998).

피혁으로 제화 및 의류를 만드는 공정에서 사용되

*Corresponding author.
Tel : +82-(0)42-280-2534, E-mail : envsys@dju.ac.kr

는 톨루엔 (toluene), 메틸에틸케톤 (methyl ethyl ketone), 벤젠 (benzene) 등의 복합유기용제가 발산되고 있으며, 기타 작업과정에서도 에틸아세테이트 (ethylacetate), 노말헥산 (n-hexane), 아세톤 (acetone), 메틸알콜 (methylalcohol), 자일렌 (ortho xylene) 등의 유기용제가 발생하여 작업장내에 근무하는 작업자와 인근지역에 악취 민원을 일으키는 대표적 산업이다 (이종락과 김현욱, 1995).

대기 중 VOCs 배출농도는 기상인자 등의 영향과 함께 각종 배출원에서의 배출 강도에 직접적으로 연관되어지게 된다. 따라서 VOCs의 배출농도 변동을 설명하기 위해서는 먼저 이들 배출원에서의 배출특성을 정량적으로 평가하여야 한다. 그러나 VOCs의 배출원 조사 및 유지관리에 있어서 가장 큰 어려운 점은 이들 물질이 굴뚝이나 환기구와 같은 특정된 점배출원 (point source)에서 배출되는 경우 보다는 가스누출이나 휘발을 통해 공기 중으로 쉽게 유출되는 비점배출원 (nonpoint source)으로부터의 비산배출 (fugitive emission)의 영향이 더 크다는 점이다. 이와 같이 다양한 배출원에 대한 비점배출원의 VOCs 개별물질의 배출양상에 관한 연구는 실험계획 수립과 현장조사에 수반되는 여러 가지 어려움으로 많이 보고되고 있지 않으며, 경제 · 기술적인 면에서 많은 어려움 때문에 상대적으로 다양한 지점을 대상으로 장시간의 시료채취가 요구되는 일반 대기질의 평가에 적용하기에는 다소 어려움이 있는 것으로 판단된다 (백성옥 등, 2003).

최근에는 활성탄소섬유 (Activated Carbon Fiber, ACF) 등의 흡착제에 목적물질의 분자확산 현상에 의해 대기 중의 목적물질이 채취될 수 있도록 고안되어 기존의 방법보다 상대적으로 조작이 쉽고, 저렴한 비용으로 시료를 채취할 수 있는 passive sampler를 이용한 시료채취에 대한 관심이 커지고 있다 (Begerow *et al.*, 1999; Philip and Rein, 1994). Passive sampler는 전원이 필요하지 않기 때문에 공간적 제약 없이 설치가 가능하여 경제적으로 다량의 측정 자료를 확보할 수 있으며, 대상오염물질의 공간적인 분포를 파악하고 해석하는데 용이하다 (임봉빈 등, 2004).

본 연구에서는 passive sampler의 장점을 활용해 악취 및 대기오염물질 배출업소가 대단위로 분포한 시화, 반월산업단지에서 한국표준산업분류 (Korea Standard Industrial Classification, KSIC)에 입각한 가죽제조업 (191)을 연구 대상으로 선정하여, 대기 중에서 인체 유해성이 있는 물질로 분류된 VOCs를 측정하였다. 또한 선정된 사업장에 측정된 결과를 토대로 주생산물질에 따른 그룹으로 분류하여 단순 비교 분석하였고, 그룹에서의 대표그룹을 선정 후 각 그룹간의 오염물질의 배출특성을 Fingerprinting 기법을 통해 확인하고자 하였다.

2. 시료채취 및 연구방법

2.1 시료채취 지점 및 방법

본 연구는 2004년 7월부터 9월에 걸쳐 시화, 반월산업단지를 연구대상으로 하여 악취 조사를 병행하여 이루어졌다. 그림 1에 나타낸 바와 같이 연구대상으로 선정된 지역의 위치 특성을 살펴보면, 경기도의 남 · 서쪽 해안에 위치하여 서울과 인천 및 수원의 수도권 도시를 근접거리로 두고 있다.

본 연구에서는 이 중 생산업체가 수행하는 생산활동을 그 경제적 특성에 따라 분류한 표준산업분류에 입각한 가죽제조업 (191)의 28개 사업장을 연구대상으로 하였다. 이러한 28개의 업체선정 기준은 지역주민인 학생과 시민들의 자발적인 참여로 10그룹의 악취 판정팀이 구성되어 직접 업체를 방문하였고, 직접관능법에 준한 악취강도 (1~5도)를 판단하게 한 후, 악취강도가 3도 이상 감지되는 사업장의 단위공정을 선정대상으로 하였다.

뿐만 아니라 가죽제조업 상위 세 자리의 소분류 (191)를 다시 다섯 자리의 원피가공업 (19101)과 재생 및 특수가공 가죽제조업 (19102)으로 분류하였다. 그러나 28개의 측정자료 중에서 재생 및 특수가공 가죽제조업의 자료 수 (n)는 1개로 전체자료의 3.6%를 차지하는 반면, 원피가공업의 자료 수는 27개로 대부분을 차지하고 있다. 이에 자료해석의 효율성을 높이기 위해 다시 원피가공업의 분류만을 각 사업장별 주생산품목인 피혁가공업 (A그룹, 57.1%), 원피가공업 (B그룹, 25.0%), 기타 원피가공업 (C그룹, 14.3%), 재생 및 특수가공 가죽제조업 (D그룹, 3.6%)의 네 그룹 (A~D)별로 구분하여 표 1에 나타내었다.

2.2 GC analysis

본 연구에서 측정기로 사용된 passive sampler는

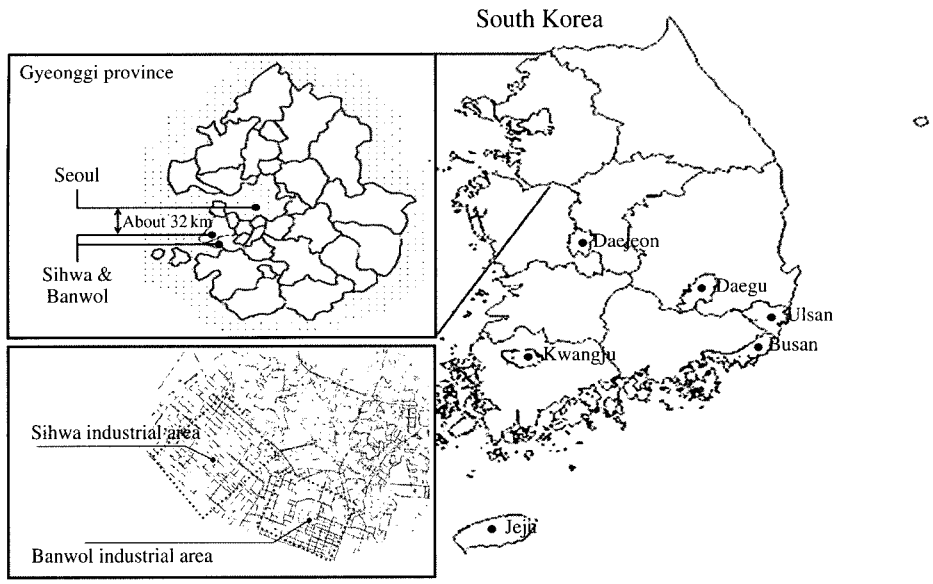

Fig. 1. Sampling site of Sihwa & Banwol industrial area.

Table 1. Main products and the number of samples with standard industrial classification code.

SICC			Industry classification name	Main product	n	%
Group	3SICC	5SICC				
A	191	19101	Treating of raw hides skins	Leather or processing	16	57.1
B			Treating of raw hides skins	Treating of raw hides skins	7	25.0
C			Treating of raw hides skins	Etc. (cowhide, sheepskin, painting, handbag)	4	14.3
				Sum	27	96.4
D		19102	Manufacture of reconstituted leather and special treated leather	Synthetic leather (wearing apparel)	1	3.6
				Sum	1	3.6
				Total	28	100

3M사 제품 Organic Vapor Monitor (OVM), #3500을 사용하여 산업단지 내에서 점 및 비점오염원으로 배출되는 다양한 VOCs를 24시간 동안 시료채취 하여 분석하였다.

또한, Passive sampler에 흡착된 VOCs의 모든 분석에는 FID-80 (Flame ionization detector)이 설치된 GC (FISON instrument, 8340)와 HP-1 capillary column (30 m 0.53 mm I.D., 1.5 μm film thickness; Agilent Technologies, Palo Alto, USA)을 이용하였다. GC oven의 온도를 유지하는 프로그램은 40°C에서 1분간 유지한 후, 140°C까지 분당 4°C씩 증가한 후 마지막으로 240°C까지 분당 30°C씩 증가하여 10분간 유지된다. 표 2에 GC의 온도 프로그램 및 운전분석 조건을 정리하였고, 분석에 따른 시료 채취율과 탈착 효율은 3M사 (3M, 2004)에 제시된 자료를 활용하였다.

Table 2. Temperature program and operating conditions of GC.

G.C model	FISION G.C 8340
Detector	FID
Column	HP-1 (30 m × 0.53 mm × 1.5 μm)
Carrier gas	Nitrogen gas (3.0 mL/min)
Temperature program	40°C (1 min) / 4°C/min / 140°C (2 min) / 30°C/min / 240°C (10 min)
	Injector : 120°C
	Detector : 260°C
	Carrier gas : 99.9999% (N_2)
	Split ratio : 1 : 10

시료분석은 CS_2 (99.9%, Sigma Aldrich) 1.0 mL을 넣어 교반기 (SWB-03, JEIO TECH)에서 30분 동안 일정하게 교반하여 추출한 후, 2.0 mL 용량의 갈색 vial에 옮겼다. 다음으로 갈색 vial 시료를 microliter syringe (HAMILTON)로 정확하게 1.0 μL를 취하고 GC에 주입하여 분석된다. 이에 따라 분석되는 주요한 10가지 VOCs의 물질은 benzene, toluene, chlorobenzene, ethylbenzene, m, p-xylene, o-xylene, styrene 그리고 1, 2-dichlorobenzene, 1, 3-dichlorobenzene, 1, 4-dichlorobenzene으로 일정하게 정량화되어 검출되었고, 나머지 기타 물질들인 경우는 다양한 산업배출원으로 부터 각각의 고유한 배출특성을 표현하는 fingerprint 기법을 사용해 정성화하여 해석하였다.

일반적으로 미지의 물질을 정량하는데 있어 분석과정 중 가장 많은 관심을 갖는 부분은 표준시약을 이용한 검량선 (calibration curves)의 작성이다. 이러한 작업을 정확하게 수행하기 위해서는 표준물질의 주입을 실제 시료와 가장 유사하게 하는 것이 필요하게 된다(김학민과 김선태, 2001).

본 연구에서도 VOCs의 분석을 위해 10가지 물질을 포함하고 있는 표준액 (EPA 8020/8240 Aromatic Volatiles Mix 100.0 μg/mL in methanol, Supelco, Bellefonte, USA)을 CS_2로 희석하였고, 검량선 작성을 위하여 100.0 ppm (μg/mL)의 표준액 CS_2를 이용하여 1.0, 2.0, 5.0, 10.0 및 20.0 ppm의 농도로 희석을 하였다. 또한 각 물질에 대한 검량선 작성은 크로마토그램 (Chromatogram)의 피크면적 (Peak area)을 적분하는 것을 기초로, passive sampler에 흡착된 VOCs 양의 검량선 작성이 결정된다. 마지막으로 3M사 (3M, 2004)에서 주어진 시료채취기간, 회수율, 확산계수, 그리고 확산면적의 인자에 의하여 시료 채취기간 동안의 각 물질의 평균농도가 계산되어진다.

OSHA (Occupational Safety & Health Administration/Begerow *et al.*, 1999) 규정에서 제안하고 있는 대조 blank의 sampler를 5회 반복 분석한 값에 대한 표준편차 (SD, Standard Deviation)의 3배를 물질의 검출한계로 평가하였고, 그 결과 기기검출한계는 일반대기농도에 4주 기간 동안의 시료채취를 하면 benzene과 toluene의 경우 각각 0.28, 0.12 ppb 수준이다. 또한 상대표준편차 (%RSD, Relative Standard Deviation)를 이용하여 체류시간 (Retention time) 및 피크면적에 대한 재현성을 평가한 결과 체류기간의 경우 benzene은 0.58%, toluene은 0.38%를 나타내었고, 피크면적의 경우 benzene 6.99%, toluene 6.66%로 나타났다.

3. 결과 및 고찰

3. 1 사업소별 BTEXS 분석결과

연구의 대상으로 선정된 28개 사업장에서 측정한 VOCs 분석결과를 표 3에 BTEXS 중심으로 분류하여 나타내었고, 분석된 BTEXS 물질의 농도를 모두 합한 ΣVOCs 값을 이용하여 1위부터 28위까지 사업장의 최종순위를 부여함에 따라 주생산물질별 VOCs 배출특성을 확인하고자 하였다.

표 3에 제시된 바와 같이 1순위로 나타난 사업장은 D그룹으로 분류되어 합성 및 인공피혁 (의류용)을 주생산물질로 하는 재생 및 특수가공 가죽제조업 (19102)으로 나타났다. 주요 VOCs 물질로는 benzene 2.6 ppb, toluene 15.8 ppm, m, p-xylene 15.2 ppb, styrene 15.4 ppb의 농도 수준을 이루고 있으며, 나머지 물질인 chlorobenzene과 ethylbenzene 그리고 o-xylene의 검출은 나타나지 않았다.

이하 순위로는 A, B, C 세 그룹에 속하는 원피가공업 (19101)으로 주생산물질별로 그 순위가 다양하게 분포하고 있었고, 주요 VOCs 물질은 4위와 26위 사업장에서 나타난 각각의 o-xylene 농도 4.5 ppb와 10.9 ppb를 포함한 나머지 물질에서도 다양한 VOCs 물질의 농도분포가 나타났다. 또한, 종합 1순위를 차

Table 3. The results of BTEXS in the process of leather tanning and dressing (n=28).

Rank	5SICC	Industry classification name	Group	Main product	Concentration of BTEXS, ppb							
					Benzene	Toluene	Chlorobenzene	Ethylbenzene	m, p-Xylene	o-Xylene	Styrene	ΣVOCs (%)
1	19102	Manufacture of reconstituted leather and special treated leather	D	Synthetic leather	2.6	15,767.7	N.D*	N.D	15.2	N.D	15.4	15,800.9 (41.9)
2			A	Leather	10.0	4,062.4	2.9	229.1	82.0	N.D	123.8	4,510.2 (12.0)
3			C	Handbag	2.0	3,014.0	5.2	65.5	42.5	N.D	57.9	3,187.1 (8.5)
4			B	Treating of raw hides skins	1.0	2,187.5	N.D	18.4	16.0	4.5	N.D	2,227.4 (5.9)
5			A	Leather	25.8	771.6	6.8	333.1	464.3	N.D	621.2	2,222.8 (5.9)
6			A	Leather	N.D	1,553.1	2.3	47.9	23.5	N.D	33.3	1,660.1 (4.4)
7			C	Calfskin	1.3	1,222.2	4.4	23.0	15.8	N.D	19.0	1,285.7 (3.4)
8			A	Leather or processing	2.6	1,163.3	2.1	14.0	20.0	N.D	28.8	1,230.8 (3.3)
9			C	Cowhide	2.2	973.0	5.3	80.5	48.1	N.D	61.6	1,170.7 (3.1)
10			C	Sheepskin	N.D	933.5	3.8	8.7	6.2	N.D	43.2	995.4 (2.6)
11			B	Treating of raw hides skins	N.D	448.2	2.3	38.9	15.3	N.D	21.4	526.1 (1.4)
12			A	Leather	1.4	387.7	1.6	5.6	8.4	N.D	9.7	414.4 (1.1)
13			B	Treating of raw hides skins	5.8	329.4	2.4	8.7	6.9	N.D	12.7	365.9 (1.0)
14	19101	Treating of raw hides skins	A	Leather (dyeing, painting)	N.D	274.7	4.0	7.8	6.5	N.D	44.6	337.6 (1.0)
15			A	Leather	N.D	201.9	3.4	20.4	12.8	N.D	16.6	255.1 (0.7)
16			B	Treating of raw hides skins	N.D	164.9	3.4	4.5	4.7	N.D	59.1	236.6 (0.6)
17			A	Leather	3.5	122.9	2.1	24.6	13.3	N.D	18.8	185.2 (0.5)
18			A	Leather	1.4	135.0	4.9	9.4	8.5	N.D	11.0	170.2 (0.5)
19			A	Leather	1.6	132.1	3.0	6.4	7.6	N.D	10.5	161.2 (0.4)
20			A	Leather	N.D	119.4	2.1	4.2	4.2	N.D	5.5	135.4 (0.4)
21			B	Treating of raw hides skins	N.D	68.8	3.1	27.4	11.9	N.D	9.0	120.2 (0.3)
22			A	Leather	4.4	83.8	2.1	8.4	6.7	N.D	8.9	114.3 (0.3)
23			A	Leather	N.D	48.1	14.4	20.2	16.8	N.D	13.0	112.5 (0.3)
24			A	Leather	N.D	61.0	2.4	6.3	6.9	N.D	3.8	80.4 (0.2)
25			A	Leather (dyeing, painting)	N.D	54.6	7.3	8.6	6.7	N.D	N.D	77.2 (0.2)
26			B	Treating of raw hides skins (cowhide)	N.D	45.3	3.3	3.3	2.5	10.9	N.D	65.3 (0.2)
27			B	Treating of raw hides skins	N.D	27.5	4.2	5.1	6.3	N.D	4.2	47.3 (0.1)
28			A	Leather	N.D	14.2	1.9	3.3	3.8	N.D	4.1	27.3 (0.1)

*N.D: Not Detectable

지한 D 그룹의 사업장과는 다르게 A, B, C그룹에서는 chlorobenzene과 ethylbenzene의 농도가 다양하게 검출된 결과로 원료 및 생산품의 특성에 따라서 배출되는 VOCs 물질의 특성도 다양한 것으로 나타났다.

표 3의 분석결과에서 흥미로운 점은 원피가공업 중에서도 기타 원피가공업에 속하는 C그룹의 모든 사업장이 상위 10위권을 차지하였고, C그룹에서의 생산품목을 확인한 결과 피혁 및 원피가공업을 다루는 A, B그룹과는 다르게 C그룹에서는 1차적으로 가공되어진 동물의 가죽(소가죽, 양가죽)과 핸드백원단의 피혁을 다루어 가공하는 사업장으로 나타났다. 결국, 이러한 사업장에서 주로 사용되는 물질로는 접착작업과 세척작업 등에 주로 사용되어지는 bond와 toluene 그리고 solvent (이종락과 김현욱, 1995) 등으로 나타나 생산품 공정상의 차이가 있음을 유추할 수 있다.

그림 2에는 BTEXS 농도 결과를 Box그래프로 나타내어 농도분포 특성을 확인하고자 하였으나, toluene의 농도분포가 다른 VOCs 물질의 분포특성보다 큰 관계로 그림 2의 상단에 toluene을 제외한 나머지 물질의 농도분포 특성을 다시 나타내었다. Benzene, chlorobenzene 그리고 o-xylene의 경우는 BTEXS 물질 중 가장 낮은 농도의 분포특성을 보이는 것으로, 평균 수ppb 수준의 농도 분포특성을 보였다. 반대로, toluene의 경우는 BTEXS 물질 중 가장 높은 농도 분포특성을 보이는 것이 특징으로, 높게는 수 만ppb에서 낮게는 수십ppb로 평균 수천ppb 수준의 고농도 분포특성이 확인되었다. *Ethylbenzene*, m, p-xylene 그리고 styrene의 농도 분포특성은 평균 수십ppb에서 높게는 수백ppb 수준으로 benzene, chlorobenzene, o-xylene보다는 다소 높은 농도 특성을 보이는 것으로 확인되었다.

3. 2 그룹별 ΣVOCs의 평균농도 분포특성 비교

본 연구에서는 TVOCs (Total VOCs)의 개념을 사용하여 종합적인 VOCs 농도를 평가하고자 하였다. 이러한 TVOCs의 개념은 연구자들에 따라 다소 차이가 있는 것으로, 예를 들어 일본의 벽장재료협회에서 제안한 TVOCs 시험법은 n-헥산에서 n-헥사데칸까지의 범위에서 검출시킨 VOCs를 대상으로 하여 동정(同定)가능한 화합물은 각각에 대한 농도를 산출하고, 동정 불가능한 화합물은 toluene으로 환산시켜 산출하는 방법을 사용하고 있다(신동민과 김창녕, 2002).

그러나 본 연구에서 사용된 TVOCs 개념은 검출되어진 대표적 VOCs 물질인 BTEXS의 농도를 모두 합한 ΣVOCs를 사용하였고, 그림 3과 같이 각각의 그룹에서 ΣVOCs 값을 구한 평균농도 분포특성을 나타내었다. 그 결과 D그룹의 ΣVOCs 농도는 15,800.9 ppb로 가장 높은 결과가 나타났고, 다음으로 C그룹의 ΣVOCs 농도가 1,659.2 ppb로 두그룹에서 높은 결

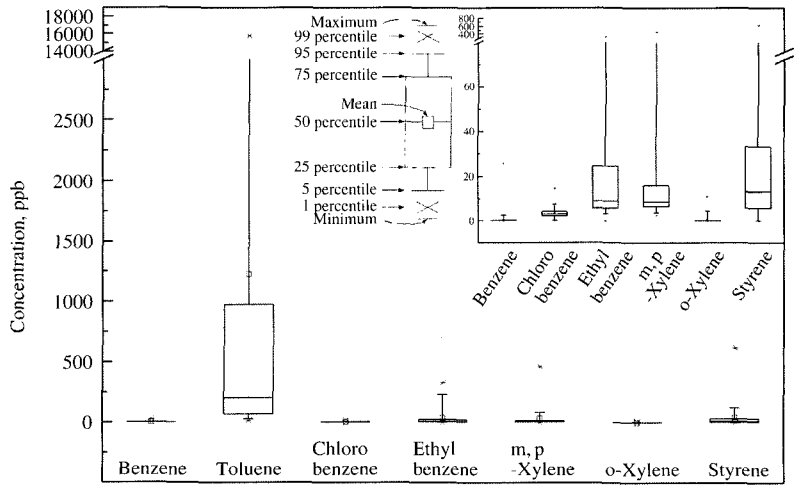

Fig. 2. The box plots of the VOCs concentration in leather industries.

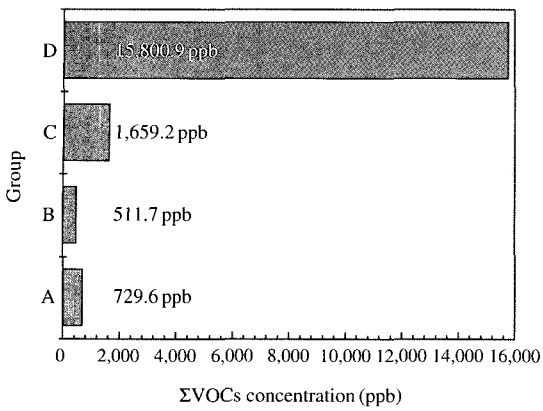

Fig. 3. The characteristic of ΣVOCs concentration with four different kinds of leather industries.

과가 나타났다. 반면, A, B그룹에서의 ΣVOCs 평균농도 수준은 각각 729.6, 511.7 ppb로 분석되어 C그룹과는 약 2.7배 정도의 농도차를, D그룹과는 약 26배 이상의 높은 농도 수준 차이가 나타났다.

3. 3 Fingerprint 분석기법에 의한 해석 결과

사업장별 주생산제품과 관련한 VOCs의 배출특성을 정성적으로 평가하기 위해 각 그룹별 대표적인 사업장을 선택하여 fingerprint 기법으로 분석하였다. 대표사업장의 선정 기준은 표 3에서 ΣVOCs 농도가 가장 높은 사업장을 그 그룹의 대표사업장이 되는 방법으로 즉, A그룹의 대표사업장은 ΣVOCs 농도가 4,500.2 ppb로 종합순위 2위를 차지한 업체가 되며, B그룹의 경우는 ΣVOCs 농도가 2,226.4 ppb로 종합순위 4위를 차지한 업체가 된다. C그룹 또한, ΣVOCs 농도가 3,185.1 ppb로 종합순위 3위를 차지한 업체, 마지막 D그룹의 경우는 ΣVOCs 농도가 15,800.9 ppb로 종합순위 1위를 차지한 업체의 자료를 활용하여 그림 4와 같이 분류된 네 그룹에서의 자료가 fingerprint 기법을 통해 분석되어졌다.

이러한 fingerprint 기법을 대표적으로 활용하는 연구 분야로는 생물학분야 등에서 유전자판별 및 품종분류 연구에 많이 사용되는 방법으로, 즉 사람의 지문(finger mark)과 같이 생물체에서도 유전적 특성을 분석하여 구분할 수 있다는 것이다. 본 연구에서도 이러한 fingerprint 기법을 활용하여 선정된 네 그룹의 대표사업장에서 배출되는 VOCs 물질을 비교 분석하여 그룹별 배출특성을 파악하고자 사용되었다.

Fingerprint 작성은 GC에서 검출되는 크로마토그램의 시작점과 끝점을 연결하는 방법으로 360° 방향의 원형을 이룬다. y축은 GC에서 검출되는 면적으로 자료의 통일성과 낮은 농도로 검출되어 나타나는 검출면적을 모두 표현하기 위해 최대면적 값을 200으로 표준화하였다. 예를들어 1,000이 넘는 toluene 검출면적에 맞춰 최대면적 범위를 1,000으로 할 경우, toluene의 농도보다 상대적으로 낮은 검출면적을 나타내는 물질의 값은 표현되지 않는 이유로 최대면적 값을 200으로 표준화한 것이다.

또한 그림 4의 index와 같이 알고 있는 대표적 VOCs 물질의 검출시간을 고려한 표준 fingerprint을 작성하여 76° 방향에는 benzene을 120° 방향에서는 toluene, 160° 방향 chlorobenzene, 169° 방향 ethylbenzene, 175° 방향 m,p-xylene, 183° 와 186° 각각의 방향에서는 o-xylene과 styrene을 위치 시켰다. 그리고 나머지 물질인 1, 2-dichlorobenzene, 1, 3-dichlorobenzene, 1, 4-dichlorobenzene을 245～261° 방향에 순차적으로 위치시켜 최종적으로 360° 방향을 이루는 동심원으로 나타내어 비교되었다.

그룹별 fingerprint 기법을 비교 분석한 결과, A그룹의 대표사업장인 경우는 VOCs 대표물질인 toluene, chlorobenzene, o-xylene 그리고 styrene의 높은 검출이 확인되었다. A그룹에서 나타난 그 외의 물질로는 60° 방향 이전에서 benzene (C_6H_6=78.11)보다 분자량이 적은 저분자 탄화수소계열 (C_6 이하)의 VOCs 물질이 확인되었으며, 또한 186° (styrene, C_8H_8=104.15) ～245° (1, 2-dichlorobenzene, $C_6H_4Cl_2$=147.00)방향에서 탄소분자수가 C_6～C_8 사이의 탄화수소계열 VOCs 물질이 확인되었다.

B그룹의 대표사업장인 경우는 toluene (C_7H_8= 92.14), chlorobenzene (C_6H_5Cl=112.56), styrene이 검출되었고, A그룹과는 다르게 230～330° 방향에서 styrene의 분자량보다 비교적 적은 탄화수소계열의 VOCs가 다량 확인되었다. C그룹의 경우로는 A그룹과 비슷한 경향을 보이는 것이 특징으로 toluene, chlorobenzene, o-xylene (C_8H_{10}=106.17), styrene의 검출이 확인되었고, 30～60° 방향에서 탄소분자수가 C_6 이하인 저분자 탄화수소계열과 186° (styrene)～245° (1, 2-dichlorobenzene)방향에 존재하는 C_6～C_8 사이의 탄화수소계열 VOCs 물질이 확인되었다.

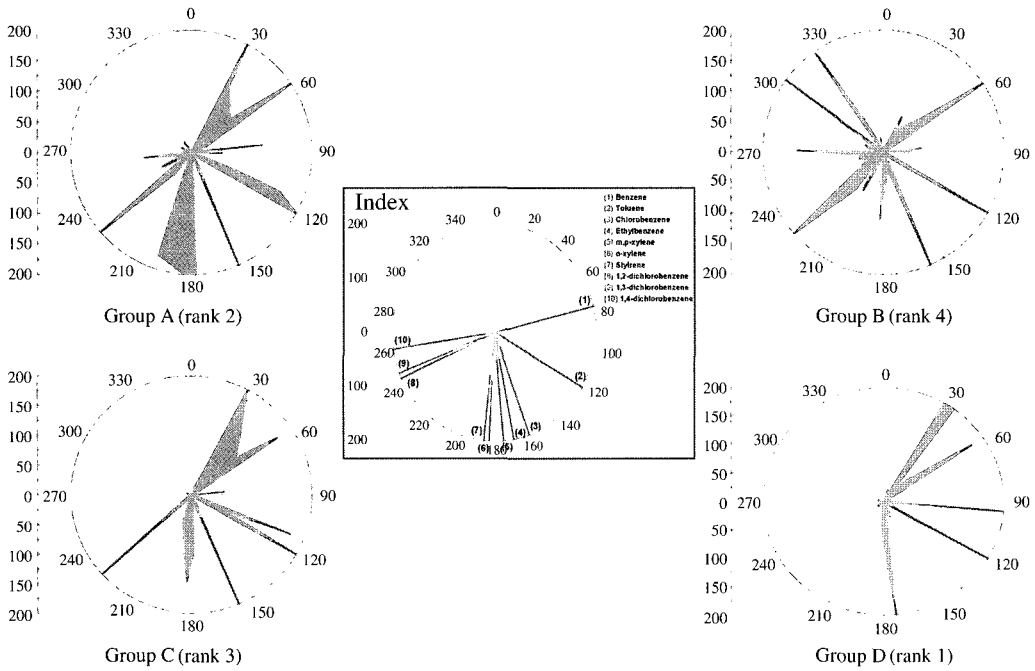

Fig. 4. The fingerprints showing the qualitative VOCs emission characteristics with different kinds of leather industries.

D그룹의 경우 앞선 A, B, C그룹의 대표사업장과는 다르게 186° (styrene)방향 이전에 모든 VOCs 물질이 검출되어진 결과가 확인되어 D그룹만의 특이성을 확인할 수 있었고, 또한 A, B, C그룹과 공통적인 양상으로는 30~60° 방향에서 C_6 이하의 저분자 탄화수소계열이 검출 확인되었다. 결국 A, B, C그룹은 원피가공업 (19101) 분류에 속하는 업종으로 비슷한 VOCs 배출양상이 확인되었으나, 그 중 B그룹의 경우는 A, C그룹과는 다르게 240° 방향 이후에서도 탄소분자수가 C_8 이상인 고분자 탄화수소계열의 VOCs 배출물질이 다양하게 검출되어 A, C그룹과 B그룹 그리고 D그룹으로 최종 분리될 수 있음을 확인하였다.

3. 4 그룹별 BTEXS의 분석 결과 비교

본 연구에서의 자료해석은 주생산물질별로 그룹을 구분하여 그룹간의 BTEXS 배출양상을 확인하고자, 각 그룹별로 BTEXS 배출물질의 평균농도 결과를 표 4에 나타내었다. 그 결과 비교적 낮은 수준의 VOCs 평균농도를 보이는 물질로는 benzene, chlorobenzene 그리고 o-xylene으로 대략적인 평균농도 범위는 각각 N.D~25.8 ppb, N.D~4.7 ppb, N.D~2.2 ppb 수준으로 나타났으며, o-xylene인 경우는 B그룹의 2.2 ppb를 제외한 나머지 그룹에서 나타나지 않았다. 또한, ethylbenzene 및 m, p-xylene 그리고 styrene의 평균농도는 각각 N.D~46.8 ppb, 9.1~43.3 ppb, 15.2~59.6 ppb 수준을 보였으며, m, p-xylene과 styrene의 경우 모든 그룹에서 수십 ppb 수준의 평균농도를 보이는 반면, D그룹에서의 ethylbenzene 검출은 보이지 않았다.

VOCs 물질 중 가장 높은 평균농도 특성을 보이는 toluene의 경우는 그 농도범위가 467.4~15,767.7 ppb 수준으로 A, B그룹은 각각 574.1, 467.4 ppb 수준으로 수백 ppb의 평균농도를 보였고, C그룹과 D그룹에서는 1,535.7 ppb, 15,767.7 ppb 수준의 매우 높은 toluene 평균농도가 확인된다. 이와 같이 toluene의 농도가 다른 VOCs보다 높은 수준을 나타낸 원인으로는, 피혁제품을 가공하는 공정에서는 수지용제를 코팅하는 작업과 용제증발형 접착제를 사용하는데, 사용되는 주원료의 성분은 DMF (dimethylforamide),

Table 4. The range of average concentration of BTEXS with four groups of leather industries.

	Concentration of BTEXS, ppb (average)						
	Benzene	Toluene	Chloro benzene	Ethyl benzene	m, p-Xylene	o-Xylene	Styrene
Range, ppb	N.D*~25.8	467.4~15,767.7	N.D~4.7	N.D~46.8	9.1~43.3	N.D~2.2	15.2~59.6
Group (n)							
A (16)	3.1	574.1	4.0	46.8	43.3	N.D	59.6
B (7)	1.0	467.4	2.7	15.2	9.1	2.2	15.2
C (4)	1.4	1,535.7	4.7	44.4	28.2	N.D	45.4
D (1)	2.6	15,767.7	N.D	N.D	15.2	N.D	15.4

*N.D: Not Detectable

Table 5. The correlation matrix between the measured VOCs.

	Benzene	Toluene	Chloro benzene	Ethyl benzene	m, p-Xylene	o-Xylene	Styrene	ΣVOCs
Benzene	1.00							
Toluene	0.39	1.00						
Chloro benzene	−0.34	−0.89	1.00					
Ethyl benzene	−0.03	−0.75	0.94	1.00				
m, p-Xylene	0.52	−0.37	0.61	0.84	1.00			
o-Xylene	−0.54	−0.37	−0.05	−0.33	−0.65	1.00		
Styrene	0.31	−0.54	0.77	0.94	0.97	−0.56	1.00	
ΣVOCs	0.39	0.99	−0.89	−0.75	−0.37	−0.37	−0.53	1.00

MEK (methyl ethyl ketone) 그리고 toluene 등을 배합한 원료를 다량 사용한다. 그 중 toluene의 배합 비중은 약 51%를 차지하여 높은 toluene 농도가 검출되는 결과로 사료된다.

또한, 2002년 현재 노동부(노동부 산업안전보건법, 2002)에 고시된 1일 8시간작업을 기준으로 하는 작업환경 허용기준인 시간가중평균노출기준 (TWA, Time Weighted Average)에 의하면, benzene은 10 ppm, toluene과 ethylbenzene 그리고 xylene의 경우는 모두 100 ppm이며, chlorobenzene의 경우는 75 ppm으로 명시되어 있다. 이는 시료채취시간을 24시간으로 한 본 연구의 결과로 볼 때 대부분의 측정치가 허용기준치 이내인 것으로 나타났다.

3. 5 선정된 대표그룹에 대한 상관분석과 주성분분석 해석

환경계에서 발생하는 다양한 오염현상은 수많은 요인들의 복합적인 작용에 의하여 발생하는 것으로, 이와 같은 오염현상에 대하여 관련되는 요인들을 가능한 동시에 대입시켜 보다 객관성 있는 해석을 유도하고자 하는 것이 다변량분석 (Multivariate analysis) 기법이다 (Guo *et al.*, 2004).

다변량분석 기법에는 매우 다양한 방법이 있으나, 그 중 주성분분석은 상호간에 관련성을 갖는 다차원 자료가 포함된 정보의 손실을 가능한 한 적게 하면서 서로 무관한 소수개의 주성분으로 요약 설명하는 방법으로, 대기오염과 기상자료에 기초한 대기오염 예측에도 적용되어 왔다 (Statheropoulos *et al.*, 1998). 본 연구에서의 주성분분석은 선정된 A, B, C, D 대표그룹에 대하여 주성분분석을 실시하였고, 또한 대표그룹에서 검출된 VOCs 분석결과는 단순하지 않고 서로 복잡하게 연결되어 있어, 최초요인 추출 작업으로 분석결과 간의 요인관계를 보다 간결하고 명확하게 하기 위한 상관행렬 (Correlation matrix) 분석 결과를 표 5에 나타내었다.

비교적 상관성이 약한 VOCs 물질 중 상관계수가 0.7 이하인 경우를 살펴보게 되면, 피혁산업에서의 benzene의 경우는 모든 VOCs 물질과 상관성이 약한 것으로 나타났다. 또한 o-xylene의 경우도 benzene, toluene, chlorobenzene, ethylbenzene 그리고 m, p-xylene과 상관성이 약한 것으로 나타났다.

주성분분석의 다음 과정은 앞서 상관행렬에서 나타

난 각각의 확정된 수만큼의 요인을 추출하여 변수가 차지하는 요인을 높은 요인부하량(Factor loadings)과 낮은 요인부하량으로 구분한 후 요인의 회전을 통해, 어떤 변수가 어떤 요인과 밀접한 관계가 있는지를 쉽게 판단할 수 있게 한다. 이러한 방법을 Varimax 회전방법 (박광배, 2000)이라 칭하며, 주성분분석에 의한 그룹별 VOCs 분석 결과를 표 6에는 고유치 (Eigen values)에 의한 누적분산 기여율(Cumulative variance, %) 결과를 나타냈으며, 표 7에는 고유벡터 (Eigen vectors)와 인자부하량 결과를 요약하였다. 표 6에서 추출된 각 요인들의 결과를 살펴보면, 고유치는 1.0 기준으로 주성분1 (PC1)과 주성분2 (PC2)의 고유치가 각각 4.784, 2.664로 기준치 이상으로 나타났다. 결국, PC1과 PC2의 분산비율 합인 누적분산 기여율은 93.1% (=59.8+33.3)로 확인되어, 이는 주성분1과 2가 가장 유의한 요인 설명이 되므로 2개의 주성분으로 차원을 줄일 수 있다.

표 6의 주성분1과 주성분2를 VOCs 물질별 대표그룹과의 관계를 보다 정확히 설명하기 위해 표 7의 왼쪽에는 물질별 주성분분석에 의한 고유벡터 값을 나타내었고, 다시 고유벡터 결과를 Varimax법에 의해 회전시켜 나타난 요인부하량 결과를 표 7의 오른쪽에 나타내었다. 요인부하량 결과를 보면, 주성분1의 경우는 chlorobenzene, ethylbenzene, m, p-xylene 그리고 styrene이 강한 양의관계로 나타났으며, 반대로 toluene과 ΣVOCs가 음의관계로 나타났다. 또한 주성분2의 경우 benzene과는 음의관계 o-xyrene과의 관계는 강한 양의 관계로 나타남이 확인되었다.

결국, 대표 그룹으로 선정된 A, B, C, D그룹에서 배출되는 각기 다른 VOCs 물질과 농도간의 특성을 분석한 표 7의 요인부하량 결과를 토대로 그림 5와 같은 VOCs 물질간의 구분이 가능하였다. 표 7의 주성분1에서 강한 양의관계로 나타난 chlorobenzene, ethylbenzene, m, p-xylene 그리고 styrene이 하나의 군집으로 나타났으며, 반대로 주성분1과 2에서 각각 음의관계로 나타난 toluene과 ΣVOCs 그리고 benzene이 음의 면적에 속하여 두 번째 군집을 차지하였다. 주성분2에서 강한 양의관계로 나타난 o-xylene 물질이 세 번째 군집을 차지하여, 총 3종류의 군집으로 구분할 수 있었다.

주성분분석의 최종과정으로 그림 6에서 보는 바와 같은 그룹별 VOCs 물질간의 구분을 확인할 수 있었다. 즉 A, C그룹과 B그룹 그리고 D그룹으로 구분이 가능하였고, 구분되어진 그룹에서 대표적으로 배출되는 VOCs 물질 또한 확인 가능하였다. 그림 6의 결과

Table 6. The result of cumulative variance (%) with eigen values of VOCs factor analysis.

Principal component	Original eigenvalues		
	Eigenvalues	Variance, %	Cumulative variance,%
PC1	4.784	59.8	59.8
PC2	2.664	33.3	93.1
PC3	0.552	6.9	100.0

Table 7. Eigen vector and factor loading component matrix of VOCs compounds by principal component analysis.

BTEXS (VOCs)	Component			
	Eigen vectors		Factor loadings	
	PC1	PC2	PC1	PC2
Benzene	−0.024	−0.518	−0.053	−0.846
Toluene	−0.382	−0.318	−0.836	−0.519
Chlorobenzene	0.438	0.143	0.958	0.233
Ethylbenzene	0.452	−0.063	0.989	−0.102
m, p-Xylene	0.364	−0.366	0.796	−0.597
o-Xylene	−0.092	0.549	−0.200	0.896
Styrene	0.414	−0.260	0.906	−0.424
ΣVOCs	−0.381	−0.321	−0.833	−0.525

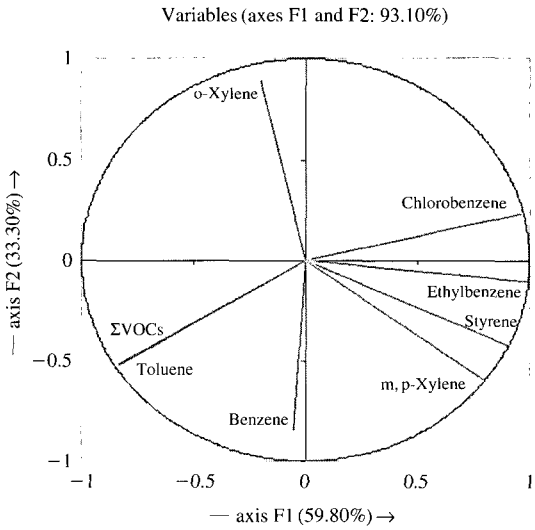

Fig. 5. The classification of VOCs compounds by principal component analysis.

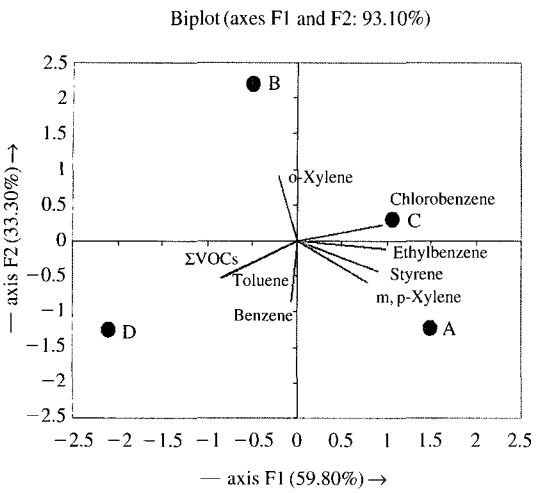

Fig. 6. The classification of VOCs compounds in leather industries by principal component analysis.

를 살펴보면, 우선 A, C그룹에서는 chlorobenzene, ethylbenzene, m, p-xylene 그리고 styrene의 관계를 확인할 수 있었고, B그룹에서는 o-xylene, 마지막 D그룹은 benzene, toluene, ΣVOCs의 관계가 확인되었다.

이와 같이 표준산업분류 코드에서 대분류 191(3SICC)번에 속하는 가죽제조업을 세세분류(5SICC)하면, 원피가공업(19101)과 재생 및 특수 가공가죽 제조업(19102)으로 분류되어진다. 그러나 본 연구에서는 주생산물질별로 그룹을 구분하여 그룹별 VOCs 배출 특성을 분석한 결과, 원피가공업(19101)에서 단순피혁을 생산하는 A, B그룹과 동물가죽 등을 직접 가공하여 생산하는 C그룹인 기타 원피가공업으로 구분하였다. 뿐만 아니라, 재생 및 특수가공 가죽 제조업에 속하여 합성 및 인공피혁을 생산하는 D그룹으로 구분한 최종적인 네그룹으로 분류하였고, 각 그룹에 대한 VOCs 배출 특성을 다양한 방법으로 분석할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구는 악취 및 대기오염물질 배출업소가 대단위로 분포한 시화, 반월산업단지에서 가죽제조업(191)만을 생산하는 28개 사업장에서의 VOCs 배출특성을 passive sampler를 통해 측정 분석한 결과, 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) A, B, C, D 모든 그룹에서 toluene의 농도는 가장 높은 농도 결과로 높게는 약 15.8 ppm 수준이며, 가죽제조업 사업장에서의 주요 VOCs 배출물질로는 toluene으로 확인되었다.

2) 피혁가공업, 기타 원피가공업에 속한 A,C그룹에서는 BTEXS 물질 이외에도 탄소분자수가 C_6 이하인 저분자 탄화수소계열의 물질이 검출되었고, 원피가공업에 속하는 B그룹의 경우는 탄소분자수가 C_8 이하의 탄화수소계열의 VOCs 물질이 다량 확인되었다. 또한, 재생 및 특수가공 가죽 제조업인 D그룹의 경우 또한 탄소분자수가 C_8 이하에서 모든 물질이 검출되었다.

3) 선정된 대표그룹에 대하여 주성분분석기법으로 분석한 결과, 주성분1과 주성분2의 고유치 누적분산 기여율이 93.1%로 확인되어 2개의 주성분으로 유의한 요인설명이 가능하였고, 최종적인 요인부하량 결과에 의하면 chlorobenzene, ethylbenzene, m, p-xylene 그리고 styrene이 주성분1과 강한 양의 관계로 나타나 하나의 군집이 확인되었고, 또한 o-xylene은 주성분2와 강한 양의 관계로 나타나 두 번째 군집이 확인되었다. 반대로 음의 관계를 살펴보면 주성분1과는 toluene과 ΣVOCs가 그리고 주성분2와는 benzene이 강한 양의 관계로 나타나 세 번째 군집을 차지하여 최종적인 3종류의 군집으로 구분할 수 있었다.

4) Fingerprint기법에 의한 VOCs의 배출특성은 보면, A, C그룹(피혁 및 가공업, 동물의 피혁을 직접 다루는 기타 원피가공업)은 chlorobenzene, ethylbenzene, m, p-xylene 그리고 styrene이 B그룹(원피가공업)에서는 o-xylene, 마지막 D그룹(재생 및 특수가공 가죽제조업)에서는 benzene과 toluene 그리고 ΣVOCs 관계가 확인되었다.

참 고 문 헌

김학민, 김선태 (2001) Passive Sampler-GC/FID에 의한 VOC 분석시 기기검출한계 평가와 시료채취시간 산정에 관한 연구, 대한환경공학회지, 23(5), 839-848.

노동부 (2002) 화학물질 및 물리적인자의 노출기준, 산업안전보건법.

박광배 (2000) 다변량분석, 학지사, 107-124.

백성옥, 김미현, 서영교 (2003) 발생원 유형에 따른 공기 중 휘발성 유기화합물의 비산배출 특성 평가, 한국대기환경학회지, 19(4), 363-376.

백성옥, 김성렬, 김배갑 (2002) 도시 대기 중 휘발성 유기화합물의 농도변동 및 영향인자, 대한환경공학회지, 24(8), 1391-1404.

신동민, 김창녕 (2002) 실내 내장재에서 방출되는 휘발성 유기화합물의 측정, 경희대학교 산학협력기술연구논문집, 8, 74-80.

이종락, 김현욱 (1995) 일부 피혁의류 및 제화사업장의 유기용제 사용실태와 국소환기 풍속에 따른 유기용제 농도 비교, 카톨릭대, 한국의산업의학지, 34(1), 8-18.

임봉빈, 정의석, 김선태 (2004) 형광물질을 이용한 대기 중 오존 Passive Sampler의 개발, 한국대기환경학회지, 20(4), 483-491.

한국대기보전학회 측정분석분과위원회 (1998) 대기환경과 휘발성유기화합물질, 한국대기보전학회, 134-158.

Begerow, J., E. Jermann, and T.L. Keles (1999) Dunemann, Performance of two different types of passive sampler for the GC/ECD-FID determination of environmental VOC level in air, Fresenius, J. Anal. Chem., 363, 399-403.

Boundries, H., G. Toupance, and A.L. Dutot (1994) Seasonal variation of atmospheric nonmethane hydrocarbons on the western coast of Brittany, France, Atmos. Environ., 28(6), 1095-1112.

H. Guo, T., I.J. Wang, D.R. Simpson, X.M. Blake, Y.H. Yu, Kwok, and Y.S. Li (2004) Source contributions to ambient VOCs and CO at a rural site in easterm China, Atmospheric Environment, 38, 4551-4560.

Philip, F. and O. Rein (1994) Assessment of the influence of climatic factors on concentration levels of volatile organic compounds (VOCs) in canadian homes, Atmospheric Environment, 28(22), 3581-3586.

Statheropoulos, M., N. Vassiliadis, and A. Pappa (1998) Principal component and canonical correlation analysis for examining air pollution and meteorological data, Atmospheric Environment, 32, 1087-1095.

3M (2004) Technical Data Bulletin, Organic Vapor Monitor sampling and analysis guide, Occupational Health and Safety. Products Division/3M (www.3m.com/occasfety).