

ORIGINAL ARTICLE

## 조선소 블록 도장시설에서의 휘발성 유기화합물과 총 탄화수소 농도측정 사례

양성봉 · 유미선\* · 우경빈

울산대학교 자연과학대학 화학과

### A Case Study on the Measurement Volatile Organic Compounds and Total Hydrocarbon Concentrations in Block Paint-Shops at a Shipyard

Sung-Bong Yang, Mee Seon Yu\*, Kyung-Bin Woo

Department of Chemistry, University of Ulsan, Ulsan 44610, Korea

#### Abstract

In order to prepare the information needed to construct a reduction system for volatile organic compounds (VOCs) exhausted from ship-block paint-booths in a giant shipyard, VOCs in paint-shop airs were analyzed and compared to the components in paint thinners. Aromatic hydrocarbons containing eight and nine carbon atoms are known to be major VOC compounds found in shipyard paint-shops. The total hydrocarbon (THC(C7)) concentrations calibrated using toluene gas, were measured in block paint-shops with two photo-ionization detector (PID) meters, and the resulting THC(C7) data were converted to THC(C1) concentrations according to the Standard Methods for the Measurements of Air Pollution in South Korea. THC(C1) concentrations near the spray site ranged from 10 to 2,000 ppm, but they were less than 400 ppm near the walls of the paint-booth. The measurements of THC concentrations, based on the height of the monitoring sites, were related to the height of the target to which the spray paints were applied. The maximum concentrations occurred at almost the same height as the spray targets. When painted blocks had been dried-by warming with no spraying, the THC concentrations were 80~100 ppm.

**Key words** : THC concentration, Block paint-shop, Shipyard, Photoionization detector

#### 1. 서론

2015년에 발간된 우리나라의 화학물질 배출량 조사 결과보고서 (MOE, 2015)에 따르면 2013년 환경 중으로 배출된 화합물은 총 50,767톤 205종에 달하며, 이중 자일렌(xylene) 16,397톤(32.3%), 톨루엔(toluene)

7,070톤(13.9%), 에틸아세테이트(ethyl acetate) 3,669톤(7.2%), 메틸알코올(methanol) 3,050톤(6.0%), 메틸에틸케톤(methyl ethyl ketone) 2,877톤(5.7%), 다이클로로메탄(dichloromethane) 2,598톤(5.0%), 에틸벤젠(ethylbenzene) 2,559톤(5.0%) 순으로의 배출량이 보고되어 있다. 이러한 물질은 선박건조, 자동차산업,

Received 27 June, 2016; Revised 17 July, 2016;

Accepted 17 July, 2016

\*Corresponding author : Mee Seon Yu, Department of Chemistry,

University of Ulsan, Ulsan 44610, Korea

Phone : +82-52-259-2340

E-mail : msyuuou@ulsan.ac.kr

© The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.

© This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

금속가공 등의 도장 공정이나 고무, 인쇄, 식료품 등의 용매나 첨가물로 이용되는 과정에서 대기 중으로 배출되는 것으로 알려져 있다. 이와 같은 휘발성 유기화합물(volatile organic compounds, VOCs)은 악취를 유발하거나(Chung et al., 2011) 도시지역의 오존농도를 증가시키고(Atkinson, 2000) 미세먼지의 원인이 되는 것(Davis et al., 2007)으로 알려져 있다.

환경부에서는 도장과정에서 발생하는 VOCs의 대기배출을 억제하기 위해 내부 공간부피가 5 m<sup>3</sup> 이상이거나 동력이 2.25 kW 이상인 도장시설(분무·분체·침지도장시설, 건조시설을 포함)에 대해 대기오염물질 배출시설(대기환경보전법 시행규칙 별표 3)로 규정하고 대기오염방지시설(시행규칙 별표 4)을 설치·운영하도록 하고 있다. 그러나 내부공간이 5만 m<sup>3</sup> 이상의 도장시설에 대해서는 예외 조항으로 두어 실제 우리나라 조선소에 흔히 있는 5만 m<sup>3</sup> 이상의 선박 블록(block)용 도장시설은 대기배출시설로 간주되지 않았다. 아울러 우리나라 대기환경보전법 제2장 제16조(시행규칙 제15조 별표 8)에 5만 m<sup>3</sup> 미만의 도장시설 중 조선소 블록 도장시설은 비연속식 도장시설에 해당되어, 배출구에서 메탄가스를 기준으로 한 총 탄화수소(total hydrocarbon, THC) 농도를 200 ppm 이하(Suh et al., 2009)로 유지하도록 하고 있다.

최근 환경부는 지속적으로 증가하는 대기 중 오존 농도를 줄이기 위해 VOCs 배출억제를 위한 여러 시

책을 발표하였으며, 그 중에서도 조선소의 5만 m<sup>3</sup> 이상 블록 도장시설에 대해 예외로 두었던 규정을 없애고 이를 대기오염물질 배출시설로 간주하여 2018년부터는 VOCs 저감장치를 설치하도록 의무화하였다. 2018년 배출구에서의 VOCs 농도는 C1을 기준으로 한 THC 농도로 100 ppm 미만이 되도록 규정되었으며, 이에 따라 조선소는 이 규정을 만족할 수 있는 VOCs 저감장치를 의무적으로 점차 늘려 나가게 되었다. 일반적으로 VOCs 배출을 줄일 수 있는 장치로는 흡착, 연소, 미생물 등 다양한 장치가 알려져 있지만, 이들 중 조선소 도장공장에 적합한 VOCs 저감장치의 선택(Yang et al., 2014) 및 제작을 위해서는 도장시설 내 VOCs의 배출농도, 풍량 등의 정보가 필수적이라 할 수 있다. 따라서 본 연구에서 국내 대형 A조선소를 예로 들어, 조선소에서 배출되는 화합물 배출량 자료를 조사하고 블록 도장공장 내에서의 관측되는 VOCs의 성분농도, 도장작업의 유무 혹은 높이에 따른 THC 농도의 차이를 측정하여 도장시설에서 발생하는 VOCs의 THC 농도 경향을 알아보았다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. A 조선소의 VOCs 배출량과 블록도장시설의 규모

본 연구에서는 “화학물질 배출 이동량(PRTR) 정보 시스템”(MOE, 2015)에서 제공하고 있는 최근 5년

**Table 1.** Annual emission amounts of VOCs from A shipyard (kg/yr)

VOCs	CAS No.	b.p. (°C)	Emission amounts (kg/yr)				
			2009	2010	2011	2012	2013
Ethylene	000074-85-1	-169.2	50,815	43,150	43,003	44,309	33,845
Ethyl acetate	000108-88-3	77.1	0	0	0	6,501	4,896
2-Propanol	000067-63-0	82.6	103,064	56,953	174,239	12,056	98,221
Toluene	000078-93-3	111	78,852	81,501	144,075	49,347	107,641
Ethyl benzene	000100-41-4	136	289,457	279,086	323,826	329,087	580,330
Xylene (Mixture of o-,m-,p-isomers)	001330-20-7	138.5	2,746,013	2,338,977	2,849,119	2,732,369	2,261,558
Styrene	000100-42-5	145	0	0	4,511	3,738	4,694
Total			3,268,201	2,799,667	3,538,773	3,177,407	3,091,185

(2009 ~2013년)간의 성분별 배출량 정보로부터 우리나라 조선소 중 규모가 큰 A사의 화학물질 배출량을 정리하여 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 알 수 있듯이 A 조선소에서 배출되는 휘발성 유기화합물은 에틸렌(ethylene), 2-프로판올(2-propanol), 에틸아세테이트, 톨루엔, 자일렌(o-, m-, p- 이성질체의 혼합물), 스타이렌(styrene)이며, 2013년의 경우 총 3,091톤 중 자일렌이 2,262톤으로 73%를 차지하였다. 이러한 VOCs 중 자일렌, 에틸벤젠, 톨루엔과 같은 방향족 탄화수소는 주로 대형 선박 건조과정에서 선박 블록(block)을 도장하는 과정 중 발생하는 것으로 알려져 있다. 여기서 블록이란 Fig. 1에 나타난 바와 같이 선체의 일부로서 길이, 높이, 폭이 수십 m에 달하며, 따라서 이를 수용하게 되는 도장시설 역시 대단히 거대한 구조물이라 할 수 있다. 이러한 조선 블록용 도장시설의 규모는 A사의 경우 Table 2에서 보는 바와 같이 최소 43,120 m<sup>3</sup>에서 최대 211,140 m<sup>3</sup>의 규모로 16개 도장시설에 달한다. PRTR로부터 조사된 A 조선소에서의 화학물질 배출량은 전체 조선소에서 배출되는 모든 화학물질의 배출량을 의미하는 것은 아니지만, 도장 시설 내에서 사용되는 유기용제와 공장 시설내 공기 중 VOCs의 분석 결과를 함께 검토한다면 대기 중에 배출되는 총 VOCs의 배출량을 예측하는데 이용

될 수 있을 것이다. 또한 이러한 자료는 각 도장시설 규모와 환기량부터 최적의 VOCs 저감장치를 설계하기 위한 유용한 자료로 사용될 수 있다.



Fig. 1. Paint-shop containing ship-blocks.

## 2.2. 블록 도장시설 내 VOCs 성분별 농도측정

A 조선소 블록 도장공장 내의 공기 중 VOCs의 성분 측정을 위해 Table 2의 도장시설 중 가장 규모가 큰 22만 m<sup>3</sup>의 도장시설과 중간 정도인 13만 m<sup>3</sup> 그리고 5만9천 m<sup>3</sup>의 3가지 시설 내에서 2016년 3월 18일 도장 분무가 실시되기 전과 분무가 진행 중에 공기

Table 2. Quantity of paint-shops as to volume size in A shipyard

Quantity	Volume called	Width (m)	Length (m)	Hight (m)	Real Volume (m <sup>3</sup> )
1	4.3E+4 m <sup>3</sup>	35	77	16	43,120
1	5.3E+4 m <sup>3</sup>	33	98	17	53,361
1	5.9E+4 m <sup>3</sup>	35	105	16	58,800
1	6.0E+4 m <sup>3</sup>	57	88	12	60,192
1	6.9E+4 m <sup>3</sup>	50	60	23	69,000
1	8.5E+4 m <sup>3</sup>	48	114	16	84,816
2	9.3E+4 m <sup>3</sup>	30	144	22	92,880
2	9.4E+4 m <sup>3</sup>	37	140	18	93,240
1	10E+4 m <sup>3</sup>	45	150	15	101,250
1	12E+4 m <sup>3</sup>	50	144	17	118,800
2	13E+4 m <sup>3</sup>	50	130	20	130,000
1	20E+4 m <sup>3</sup>	47	264	16	198,528
1	22E+4 m <sup>3</sup>	54	170	23	211,140
Total 16			Total volume		1,631,247

시료를 채취하였다. 공기시료는 휴대용 흡인펌프(Flek pump, OMI, Japan)를 사용하여 블록 공장 내 페인트 분무 지점에서 약 10~30 m 떨어진 3곳 또한 도장이 끝난 후 건조과정에 있는 도장시설 내 한 곳에서 10 L 폴리에스터 봉지(Fleks sampler, OMI, Japan)에 각각 채취되었다. 채취된 공기 시료는 당일 실험실로 운반되어, 각 시료 봉지 중 일부공기를 Tenax-TA 흡착관(1/4"×9 cm, Perkin Elmer, UK)에 흡착시켜 열탈착장치인 ATD (automatic thermal desorber, TurboMatrix 350, Perkin Elmer사)와 GC/MSD(HP 5890 II/5971, Hewlett Packard사)에 의해 분석하였다. 그리고 VOCs 성분의 시료의 정성 및 정량을 위하여 VOCs 혼합 표준가스(TO-14A Calibration Mix, Spectra Gases)가 사용되었으며, GC/MSD의 분석조건은 Baek and Moon(2004)의 문헌을 참고하여 설정하였다. 아울러 블록 도장공장에서 사용되고 있는 조선사의 희석제(thinner)를 입수하여 구성성분의 상대량을 측정하였으며, 도장공장 내 공기 중에서 검출된 VOCs 성분과 비교하였다.

### 2.3. THC 농도 측정기의 보정

총 탄화수소(THC) 농도의 측정법은 우리나라의 경우 대기환경오염 공정시험법의 굴뚝 배출가스 중 탄화수소(ES 01602.1)에 나타나 있으며, 배출구에서 배출되는 메테인(methane)을 포함하여 알케인(alkane), 알켄(alkene) 및 방향족 탄화수소류(aromatic hydrocarbon)의 총량을 표현(USEPA, 1991)하는 방식을 사용하고 있다. 현재 우리나라 국립환경과학원에서는 총 탄화수소(THC) 농도의 측정을 위한 THC의 측정기기를 불꽃이온화 분석기(flame ionization analyzer, MicroFID)와 비분산 적외선 분석기(non-dispersive infrared analyzer, NDIR)로만 인정하고 있으며, 측정 농도는 프로판(또는 알칸계 표준물질) 또는 탄소 등가 농도로 환산하여 표시하도록 명시하고 있다. 그러나 실제 국내에서는 프로판을 표준가스로 사용한 두 형태의 MicroFID와 GC/FID와의 상관관계를 통해 THC 측정기의 성능을 비교한 사례(Jung et al., 2006; Kim and Pal, 2008)는 있지만, 실제 배출구에서 측정된 사례는 찾아볼 수 없었다. 또한, 실제 배출구에서의 THC 측정에 메테인을 표준가스로 한 활성탄 집진시

설의 측정사례(Kang, 2013)가 문헌에 알려져 있지만 실제 조선소에서의 측정사례는 거의 없는 실정이며, NDIR를 이용한 측정 사례도 자동차 배출가스에 대한 예(Seo et al., 2004)가 알려져 있을 뿐이다.

본 연구에서는 조선소 내에 위치한 블록도장 시설 내부에서 시시각각으로 변하는 THC 농도변화를 알아보기 위해 휴대용 THC 측정기인 Micro-FID(Photovac., USA)를 검토하였으나, 사업장 측의 안전상 규정으로 화기를 도장시설 내에 반입할 수 없어 불꽃이 없는 광이온화 검출기(photo-ionization detector, PID)를 이용한 THC 측정기(ToxiRAE Pro, RAE Systems by Honeywell)(Dong et al., 2013)를 사용하였다. 사용된 THC 측정기의 측정범위는 0.1에서 2,000 ppm, 감도(resolution)는 0.1 ppm이었다.

휴대용 PID 측정기를 조선소 블록공장 내에서 사용하기 위해 각 측정기로 나타나는 숫자에 대한 톨루엔 농도 보정계수를 구하였다. 본 연구에 사용된 2대의 PID 측정기는 새로 구입한 것으로, 제조사의 설명에 따르면 출고 시 이소부틸렌(isobutylene) 표준가스로 교정한 것으로 되어 있으며, 비록 동일한 표준가스로 교정을 해주었지만 측정기기마다 차이를 보일 수 있어 측정대상의 가스에 의해 습도 45~55%, 온도 20~23°C에서 보정을 하도록 권유하고 있다. 따라서 본 연구에서도 시중에서 구할 수 있는 표준가스 중 도장공장 내에서 검출되는 성분 중 검출 빈도가 높은 성분인 톨루엔 표준가스(1,000 µmol/mol, toluene in N<sub>2</sub>, 불확도±2%, RIGAS, Korea)를 검량용 표준가스(span gas)로 이용하였다. 톨루엔 표준 가스 중 일부를 고순도 공기(Airzero, Praxair Korea)로 채운 10 L 폴리에스터 봉지(Flek sampler, OMI Japan)에 주입하여 적정 농도로 희석시켜 작업용 표준가스(Kitagawa detection tube, 10-500 ppm, tube no. 124SA, Japan)를 제조한 후, 두 PID 측정기에 노출시켜 몇 가지 톨루엔 농도에 대한 응답 값을 측정하였다. 이로부터 두 PID 측정기의 톨루엔 농도에 대한 검량선과 직선성을 검토하였다.

### 2.4. 블록도장시설 내 THC 농도 측정

THC 측정은 2016년 5월 18일 A 조선소의 블록도장공장 내에서 실시하였으며, 연속측정이 가능한 두대의 PID 검출기는 도장시설 입구에서 전원을 켜고

도장시설 밖으로 나오게 되면 측정기를 끄도록 하였다. 기록된 측정 자료는 제조사로부터 공급된 software (ProRAE Studio II, RAE System by Honeywell, USA)에 의해 측정시간 대비 측정치를 그래프로 기록하였다. 이들 측정기에 의해 도장분무가 실시되고 있을 경우와 이미 도장이 끝난 블록 공장 내의 건조과정에서의 THC 농도, 분무가 이루지고 있는 지점에서 일정한 이격 거리 그리고 사다리차를 동원하여 동일 지점 높이별로 THC 농도를 측정하였다. 향후 저감시설의 설치가 의무화되는 조선소 도장시설의 규제기준은 메테인(methane)을 기준으로 한 THC 농도로 표시하도록 되어져 있으므로, 톨루엔을 검량용 표준 가스로 사용한 측정 결과에 대해서는 다음 식에서 나타낸 바와 같이 탄소 등가 교정계수 7을 곱해야(Kim, 2010)한다. 따라서 본 연구에서 측정된 THC 농도는 모두 톨루엔으로 교정한 측정기의 측정치이므로 이를 구별하기 위해 톨루엔으로 교정된 THC 농도를 THC(C7)로 표시하였으며, 또한 THC 규제치와 비교하기 위한 농도를 THC(C1)으로 나타내었다.

$$\begin{aligned} \text{THC(C1)} &= K \times \text{THC(compound)} \\ &= 7 \times \text{THC(C7)} \end{aligned} \quad (1)$$

여기서, THC(C1) = 공정시험법 상의 총 탄화수소 농도(ppm)

K = 탄소 등가 교정계수이며, 측정대상 유기 화합물(교정가스)의 분자식 중 탄소 수  
 THC(C7) = 톨루엔을 표준가스로 하여 교정한 THC 측정기의 측정농도.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 블록 도장공장 내 VOCs 성분 농도

Table 3에 A 조선소에서 관측된 블록공장 내 VOCs 성분과 농도를 나타내었다. 아울러 참고로 Lee et al. (2015)의 문헌에 나타난 또 다른 조선소인 B 조선소의 도장시설 내 VOCs 성분의 농도를 참고로 함께 제시하였다. 이 표의 휘발성 유기화합물 중에서 2-프로판올(2-propanol), 톨루엔(toluene), 자일렌(xylene), 에틸벤젠(ethyl benzene) 이외의 물질은 화학물질 배출량보고제도(PRTR)에서 보고의 대상이

아닌 물질이며. 그러한 물질 중 n-부탄올(n-butanol), 메틸사이클로헥세인(methyl cyclohexane), 프로필벤젠(propylbenzene), 트라이메틸벤젠(trimethylbenzene) 등은 수십 ppb에서 수 ppm에 이를 정도로 높은 농도로 검출되었다. 이들 성분까지 포함하여 대기 중 VOCs의 배출량을 추정한다면 PRTR 상의 배출량보다 많아질 것으로 예상된다.

Table 3에서 22만 m<sup>3</sup> 블록 도장공장의 분무 시작 전 총 VOCs의 농도는 5.5 ppm이었으나, 도장작업을 시작하여 분무하는 동안 환기장 근처에서의 VOCs 농도는 평균 27.8 ppm까지 증가됨을 알 수 있었다. 또한 5만9천 m<sup>3</sup>의 도장공장이나 13만 m<sup>3</sup>의 도장공장에서도 페인트를 분무하는 동안에는 에틸벤젠, 자일렌 프로필벤젠 및 트라이메틸벤젠과 같은 방향족 탄화수소의 농도가 급증함을 확인할 수 있었다. 22만 m<sup>3</sup> 블록 도장공장의 페인트 분무전 VOCs 농도가 약 6 ppm인 것은 평소 도장 시설내에 잔류하는 유기용제의 농도로 볼 수 있으며, 페인트 분무가 시작되면 분무로 휘발되는 유기용제로 인해 VOCs의 농도가 약 20 ppm 수준까지 상승함을 알 수 있었다.

참고로 제시된 Lee et al.(2015)의 논문에 소개된 B 조선소 도장시설 내 VOCs 성분은 A사의 성분과 유사하며, 그 농도는 A 조선소에서 페인트 분무가 이루어지지 않은 상태에서 측정된 농도와 비슷한 수준인 3.4 ppm을 나타내었다. 이는 아마도 B 조선소에서의 측정이 분무가 진행되지 않은 상태에서 시료가 채취되었을 것으로 추정된다.

Table 3에 나타난 조선소 블록 도장시설내 VOCs 농도로부터 산정된 검출물질의 상대적인 구성비와 A 조선소와 B 조선소의 블록 도장용 희석제(thinner)를 성분 분석하여 희석제 중 VOCs의 상대적인 구성비를 Table 4에 나타내었다.

두 조선소에서 사용되고 있는 희석제의 40%는 자일렌이며, 에틸벤젠, 프로필벤젠 및 트라이메틸벤젠의 함유율은 A조선사가 37.4%, B 조선사는 28.2%을 나타내었으나, n-부탄올의 경우 A조선사는 1.6%가 포함된 반면, B 조선사는 19.3%를 차지하여 조선사마다 사용하는 희석제의 조성이 각기 다르다는 것을 알 수 있었다. 그리고 실제 도장공장내에서 채취된 공기 중의 에틸벤젠이나 트라이메틸벤젠과 같은 방향족

**Table 3.** Concentrations of volatile organic compounds in ship-block painting shops

(unit : ppb)

Volatile Organic Compounds <sup>1)</sup>	Average concentrations in A shipyard				B shipyard <sup>4)</sup>
	2.2E+5 m <sup>3</sup>		5.9E+4 m <sup>3</sup>		
	No spray <sup>2)</sup>	In spray <sup>3)</sup>	1.3E+5 m <sup>3</sup>		
Acetone	0.0	0.0	0.0	0.0	4.4
<b>2-Propanol</b>	30.7	221.8	0.0	0.0	272.4
n-Butanol	264.1	3,014.1	644.7	714.7	660.9
n-Butyl acetate	11.7	241.3	45.9	31.0	-
Methyl i-butyl ketone	10.6	109.8	212.7	169.2	70.3
Hexane	1.3	21.9	8.2	13.2	25.7
Methyl cyclopentane	24.1	271.1	86.8	151.6	-
Heptane	2.1	18.6	5.0	4.1	-
Dimethyl cyclopentane	43.3	374.7	99.6	224.7	-
Ethyl cyclopentane	0.0	13.8	33.4	23.8	-
Methyl cyclohexane	82.3	999.6	460.2	520.8	-
Octane	21.1	337.5	136.5	183.0	-
Trimethyl cyclopentane	0.0	17.4	0.0	0.0	-
Ethyl cyclohexane	7.7	84.6	28.7	26.3	-
Dimethyl cyclohexane	0.0	3.9	0.0	27.1	-
Nonane	7.1	36.9	24.6	36.6	3.4
Decane	18.7	151.5	98.7	62.7	4.9
Undecane	20.3	136.5	69.3	62.1	2.6
Tetradecane	10.9	87.3	23.6	9.6	-
<b>Toluene</b>	26.4	138.6	45.2	32.7	5.3
<b>Ethyl benzene</b>	1,107.5	3,445.8	3,114.4	3,776.4	528.0
<b>m,p-Xylene</b>	1,046.6	5,104.7	4,146.0	5,088.0	856.2
<b>o-Xylene</b>	855.1	4,255.8	3,207.0	3,925.0	545.5
Propyl benzene	1,012.2	3,805.5	2,835.0	2,090.1	118.9
Trimethyl benzene	824.4	4,196.6	3,894.9	4,239.9	291.0
Tetramethyl benzene	21.9	310.2	314.6	314.2	16.0
Methyl propyl benzene	54.2	412.4	345.0	415.7	-
Total concentration	5,504.3	27,811.9	19,880	22,142.5	3,405.5

1) Compounds listed in the PRTR system are expressed in boldface

2) Measured at the site 10 m away from the exhaust window when paints had not been sprayed in a paint-shop

3) Measured at the site 10 m away from the exhaust window when the paints had been sprayed

4) B shipyard means the concentrations measured at B shipyard and published by Lee et al.(2015)

탄화수소의 비와 n-부탄올의 함유비가 희석제에 함유된 비율보다 높은 수준으로 검출되었다.

이처럼 도장공장 내 공기 중 VOCs 성분 농도비와 두 사업장에서 제시한 희석제 성분의 조성이 다른 이유로는 또 다른 조성이 다른 희석제가 사용되고 있거나 페인트에 사용되는 유기용제의 성분이 다를 수 있을 것으로 추정되었다. 이 외에 미량으로 검출되는 파라핀(paraffin, 포화탄화수소) 등은 차량의 배기가스에서 유래된 것으로 추정되었다.

### 3.2. THC 측정기의 검량선 작성

본 연구에서 사용된 두 THC 측정기(PID(a) 및 PID(b)로 표시)의 작업 표준가스(Working Standard Gases)에 대한 응답(제조사 측에서 이소부틸렌으로 교정한 THC 농도) 결과를 평균(Aver.), 최소치(Min.), 최대치(Max.), 중앙치(Med.), 표준편차(SD) 그리고 상대 표준편차(RDS)를 Table 5에 나타내었다. 아울러 이들 자료부터 두 측정기의 톨루엔 농도(0 ppm에서 500 ppm까지)에 대한 PID 신호(평균값, Aver.)의

**Table 4.** Relative amounts of VOCs in thinners and paint-shop indoor airs

VOCs	Shipyards A					Shipyards B	
	Thinner A <sup>1)</sup>	2.2E+5 m <sup>3</sup>			1.3E+5 m <sup>3</sup>	Thinner B <sup>2)</sup>	Ref. Lee <sup>3)</sup>
		No spray		In Spray			
Acetone	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1
2-Propanol	0.0	0.6	0.8	0.0	0.0	0.0	7.9
n-Butanol	1.6	4.8	10.8	3.2	3.3	11.3	19.3
n-Butyl acetate	0.0	0.2	0.9	0.2	0.1	0.0	0.0
Methyl i-butyl ketone	8.7	0.2	0.4	1.1	0.8	0.0	2.0
Hexane(C6H14)	0.4	0.0	0.1	0.0	0.0	1.3	0.7
Hexene(C6H12)	1.0	0.4	1.0	0.4	0.7	2.8	0.0
Heptene(C7H14)	2.9	2.3	5.1	3.0	3.5	1.4	0.0
n-Octane	0.0	0.4	1.2	0.7	0.8	0.0	0.0
Octene(C8H16)	0.0	0.1	0.4	0.1	0.2	0.0	0.0
n-Nonane	0.0	0.1	0.1	0.1	0.2	0.0	0.1
n-Decane	0.0	0.3	0.5	0.5	0.3	0.0	0.1
n-Undecane	0.0	0.4	0.5	0.3	0.3	0.0	0.1
Tetradecane	0.0	0.2	0.3	0.1	0.0	0.0	0.0
Toluene	0.4	0.5	0.5	0.2	0.1	1.7	0.2
Ethyl benzene	9.2	20.1	12.4	15.7	17.1	3.6	15.4
o,m,p-Xylene	40.3	34.6	33.6	37.2	40.7	59.3	40.8
C3H7-benzene	16.7	18.4	13.7	14.3	9.5	4.1	4.3
Trimethyl benzene	11.5	15.0	15.1	19.6	19.1	0.0	8.5
Tetramethyl benzene	0.1	0.4	1.1	1.6	1.4	0.6	0.5
Methyl propyl benzene	0.2	1.0	1.5	1.7	1.9	2.4	0.0
Unknowns	7.0	0.0	0.0	0.0	0.0	11.5	0.0

<sup>1)</sup> Thinner used in A shipyard

<sup>2)</sup> Thinner used in B shipyard

<sup>3)</sup> Concentrations measured by Lee et al.(2015)

Table 5. PID responses according to working standard gases

S.G. Conc.	PID (a)						PID (b)					
	Aver.	Min.	Max	Med.	SD	RDS	Aver.	Min.	Max	Med.	SD	RDS
0.0	1.3	1.2	1.4	1.3	0.1	6.5	0.0	0.0	0.2	0.0	0.1	-
10.0	15.4	14.8	16.1	15.5	0.5	3.2	15.7	15.1	16.5	15.8	0.5	3.3
28.0	38.6	37.5	39.9	38.4	1.0	2.5	45.4	44.3	46.5	45.3	0.9	1.9
40.0	57.7	56.4	59.0	57.7	1.0	1.8	77.7	75.9	79.5	77.6	1.4	1.8
50.0	69.0	66.3	71.9	68.6	2.3	3.3	94.1	91.6	97.0	93.9	2.1	2.3
110.0	120.8	113.5	128.8	120.4	6.0	5.0	201.3	189.0	213.5	201.3	9.6	4.8
150.0	193.6	171.9	216.5	197.4	18.2	9.4	297.5	267.4	340.9	292.3	29.5	9.9
176.0	218.8	212.3	225.3	218.4	5.0	2.3	327.1	318.4	336.1	327.5	7.1	2.2
257.5	316.6	307.7	325.8	316.3	7.3	2.3	457.9	445.5	471.0	457.8	10.0	2.2
300.0	381.1	369.2	395.2	380	10.3	2.7	576.4	558.3	594.1	576.9	13.9	2.4
384.0	507.4	468.3	574.4	494.8	42.3	8.3	885.6	822.4	993.8	857.2	67.9	7.7
500.0	695.4	653.8	746.2	692.4	35.6	5.1	1113.1	1000.2	1218.9	1097.7	95.7	8.6

S.G. Conc. : Concentrations (ppm) of working standard gases

직선성을 Fig. 2에 나타내었으며, 상관계수(R<sup>2</sup>)는 PID(a)의 경우 0.9866, PID(b)는 0.9951로 신뢰성이 우수한 검량선을 얻을 수 있었다.

3.3. 도장시설 내 THC 농도

PID 측정기에 의한 A 조선소의 블록 도장시설 내

거의 중앙에 위치한 분무기에서 5 m 떨어진 곳에서 관측된 THC(C1) 농도의 측정사례를 Fig. 3에 나타내었으며, 그래프의 Y 축은 THC(C1) 농도를, X축에는 분당 시간경과를 나타내었다.

Fig. 3의 영역 I 은 분무 시작 전 6분 동안의 측정치를 나타낸 것으로 90 ppm 정도 수준을 나타내었는데,

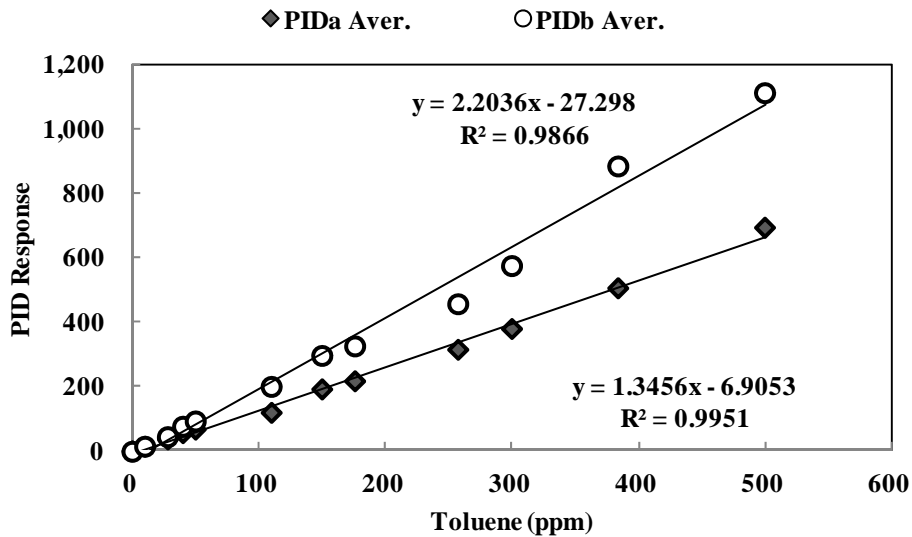


Fig. 2. PID responses according to toluene working standards gases.



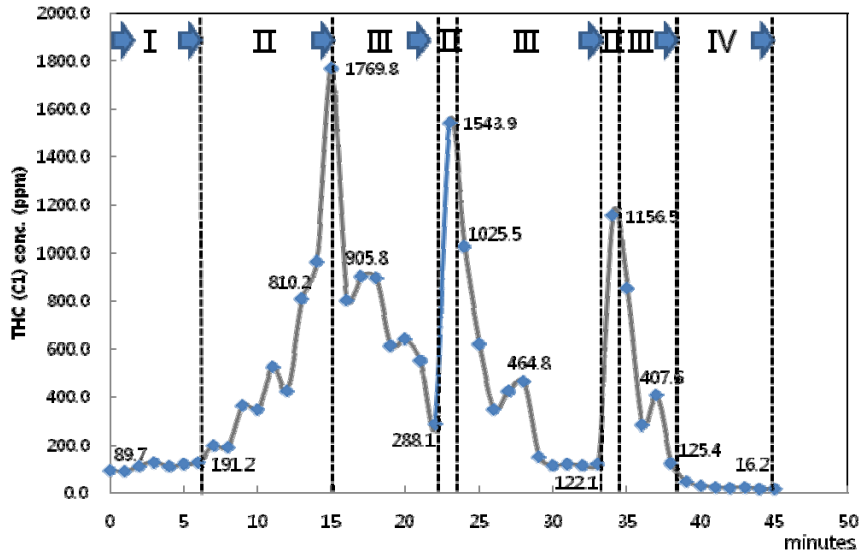


Fig. 3. THC(C1) monitoring example in a block paint-shop (10E+4 m<sup>3</sup>).

- I : Indoor air of a block painting shop before spraying
- II : Air 5 m away from the spraying site since spraying started
- III : Air 5 m away from the spraying site after spraying stopped
- IV : Outdoor air near an entrance of the paint-shop

이는 분무기 근처에 뚜껑이 열린 페인트 통이나 희석제 통이 놓여 있기 때문이었다. 영역 II는 페인트 분무가 시작된 6분부터 분무가 멈춘 15분까지 THC(C1) 농도를 1분 단위로 나타낸 것으로 THC(C1) 농도가 급격히 증가되었음을 알 수 있었다. 영역 III은 분무를 멈추고 다시 분무가 시작되는 시점(22분)을, 또한 다시 영역 II는 분무를 2분정도 다시 시작하였음을 나타낸 것이다. 결국 분무 여부에 따라 도장시설 내 THC(C1) 농도는 큰 차이를 보이게 되며 분무 지점 근처에서는 2,000 ppm에 육박할 정도로 높은 농도로 상승하고, 분무 종료 10분 후에는 수 백 ppm까지 떨어짐으로 보아 분무된 유기용제가 신속히 도장시설 내 공간에 확산됨을 의미한다고 생각되었다. 그리고 영역 IV는 측정기가 출입문 밖으로 나갔을 때 THC(C1) 농도를 나타낸 것으로 도장시설의 밀폐화로 도장시설 내에서는 수십 ppm 이상의 농도를 나타내는 반면, 도장시설 밖에서의 THC(C1) 농도는 매우 낮은 수준임을 알 수 있었다.

Table 6은 조선 블록(block)에 분무도장이 진행되

는 동안 도색의 대상이 되는 선박블록 인근(분무기에서 10 m 이격지점)에서 높이별 THC(C1) 측정 농도를 나타낸 것이다. 도장대상이 되는 블록의 크기에 따라 페인트의 분무 목표지점이나 페인트 분무량이 달라지므로, 표에서 보는 바와 같이 3 가지 블록에 대한 도색과정에서 높이별 공기 중 농도를 관측하였다. 블록 I의 경우는 지면에서 8 m에 위치한 블록의 한 면을 목표로 분무하고 있을 때 지면으로부터 5, 10, 15, 20 m의 높이에서 10분씩 측정한 결과를 평균(Aver.) 표준편차(SD.), 최대치(Max.) 및 최소치(Min.)로 정리하여 나타낸 것이며, 아울러 블록 II 및 III은 지면으로부터 13 m 및 15 m에 위치한 블록 표면에 페인트 분무하는 공정에서 측정된 농도를 나타낸 것이다. 세 가지 블록에 대한 분무공정 중 15 m의 높은 곳을 향해 분무하는 경우가 8 m 혹은 13 m의 낮은 곳을 향해 분무하는 경우보다 높은 THC(C1) 농도를 나타내었는데, 이는 높은 곳에 분무할 경우 낮은 곳을 향해 때보다 더 많은 양의 도료를 분무하기 때문인 것으로 예상되었다. 따라서 분무가 진행될 때 가장 높은

**Table 6.** THC(C1) concentrations according to heights in paint-shops during spraying paint (2.2E+5 m<sup>3</sup>)

Block No.	Spraying height (m)	Monitoring time (min)	Monitoring heights (m)	Aver.	SD.	Max.	Min.
Block I	8	10	5	175	39.4	235	131
			10	194	32.0	256	151
			15	96	35.9	172	63
			20	22	13.1	50	13
Block II	13	10	5	109	57.7	223	29
			10	157	59.5	277	100
			15	176	48.9	285	117
Block III	15	10	20	78	41.2	191	42
			5	883	53.6	938	830
			10	736	20.7	764	705
			15	930	39.5	958	877
			20	883	44.6	935	842

THC(C1) 농도는 페인트 분무의 목표지점의 높이와 비슷한 것으로 확인되었다. 그러나 각 공정에 대해 높은 곳보다 낮은 곳에서의 THC(C1) 농도가 대체로 높게 관측되었는데 이것은 일단 분무되어 기화된 희석제 즉, VOCs가 공기보다 무거운 시간이 지나면서 지면으로 내려가기 때문인 것으로 추정되었다.

본 연구에서는 1시간 이내의 관측시간에 이루어진 결과를 정리한 것으로, 도장시설 내에서의 1일 변화 혹은 더 긴 시간의 변화 등을 알아보기 위해서는 좀 더 많은 측정이 필요할 것으로 사료되었다.

### 3.4. 도장시설 내 환기구 인근 THC 농도

앞서 서론에서 설명한 바와 같이 2018년부터 조선소 분무도장시설의 배출구는 THC(C1) 농도로 100 ppm 미만을 유지하여야 한다. 현재 A 조선사 블록용 도장시설의 벽면을 따라 환기시설이 설치되어 있고 환기시설의 최대 환기량은 3.5회/시간으로 설계되어 있으며, 도장시설 내부는 도장 공정관리를 위해 시설 내부의 습도를 60% 이하 또한 수분이 얼지 않도록 5°C 이상이 되도록 필요에 따라 공장 내부에 온풍과 환기량을 조절하여 외부공기를 공급하고 있다. 따라서 조선소 도장시설의 벽면에는 수많은 온도관리가

된 공기 공급장치와 도장 시설 내부의 공기를 외부로 배출할 수 있는 환기 장치가 무수히 설치되어 있다고 볼 수 있다. 이러한 온풍 및 환기를 위한 공조용 환기구(exhaust window)는 도장시설의 규모에 따라 개수가 다양하며 풍량 역시 도장시설 내의 온·습도에 따라 수시로 달라질 수 있도록 관리하고 있는 것으로 알려졌다. 이러한 환기율에 따른 실내 공기 중 THC(C1) 농도에 대한 정보는 도장시설의 규모 등 다양한 변수가 있어서 향후 연구과제로 하고 여기서는 이러한 환기량을 고려하지 않는 측정결과만 제시하는 것으로 하였다. 2018년 이후 설치하게 될 VOCs 저감장치는 일반적인 도장시설 경우처럼 환기시설의 환기용 배관을 이용하거나 도장시설의 벽면에 설치될 것으로 예상되므로, THC(C1) 측정은 분무가 진행되고 있는 지점 근처에서 측정하는 것보다 도장시설의 벽면 혹은 환기용 배출구(exhaust window) 근처에서 측정이 타당할 것으로 사료되어, 본 연구에서는 도장공장 내 벽면 근처에서의 측정 결과를 나타내었다.

Fig. 4는 22만 m<sup>3</sup> 및 5.9만 m<sup>3</sup> 도장시설의 측정지점 인근(이격거리 약 15 m)에서 분무가 진행되고 있는 상황에서 환기장치가 작동되고 있는 동안 벽면에 있는 환기창으로부터 10 m, 5 m 및 1 m 정도 떨어진

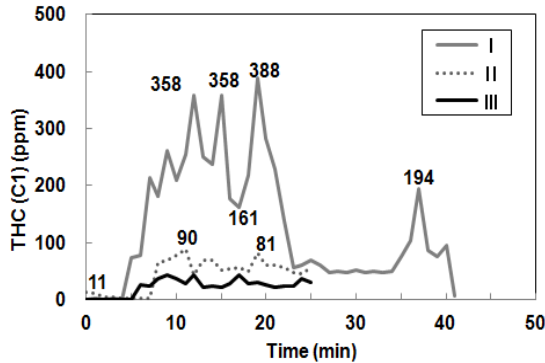


Fig. 4. THC(C1) concentrations during spraying the paints (22E+4 m<sup>3</sup>).

- ( I ) : 10 away from wall of the shop
- ( II ) : 5 m away from an exhaust window
- ( III ) : 1 m away from an exit of the shop

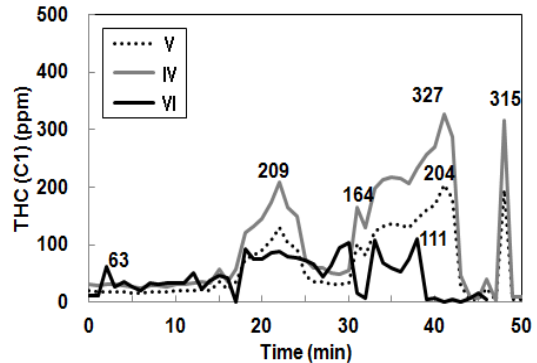


Fig. 5. THC(C1) concentrations during spraying the paints (5.9E+4 m<sup>3</sup>).

- ( IV ) : 10 away from wall of the shop
- ( V ) : 5 m away from an exhaust window
- ( VI ) : 1 m away from an exit of the shop

곳에서 관측된 THC(C1) 농도변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 분무가 진행되고 있는 경우 벽면에서 내부 쪽으로 10 m 지점에서는 도장시설의 규모와 관계없이 300 ppm 이상을 나타내고 있음을 알 수 있고 또한 환기창에 가까워질수록 공기 희석에 의해 THC(C1) 농도가 급격히 낮아짐을 확인할 수 있었다. 결국 이들 두 그래프를 면밀히 살펴보면 이러한 상황에서 이루지는 도장의 경우 도장시설의 실내공기를 흡입하여도 2018년부터 적용될 도장시설 실내에서 배출되는 THC(C1) 규제농도인 100 ppm을 초과하는 시간은 매우 짧을 것으로 예상되었다.

Fig. 6은 13만 m<sup>3</sup> 도장시설에서 분무도장 직후 도색된 블록을 건조시키는 과정에 있는 시설의 벽면으로

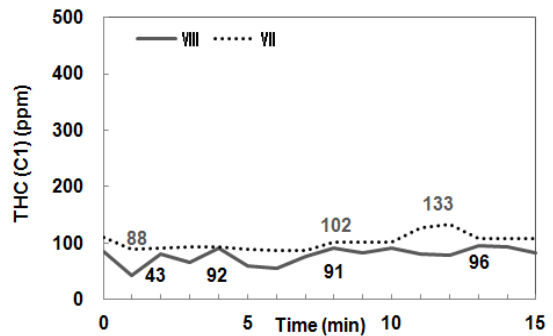


Fig. 6. THC(C1) concentrations during drying a painted block (13E+4 m<sup>3</sup>).

- ( VII ) : 10 away from wall of the shop
- ( VIII ) : 5 m away from an exhaust window

Table 7. THC(C1) concentrations near the walls of paint-shops in A shipyard

Spray or dry Shop volume	In Spraying paints						In drying	
	22E+4 m <sup>3</sup>			5.9E+4 m <sup>3</sup>			13E+4 m <sup>3</sup>	
Distance from wall	10	5	1	10	5	1	10	5
Line in Graph 3, 4, 5	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Average	127.3	44.2	23.2	102.1	63.6	45.2	101.6	78.2
Standard Deviation	108.2	28.5	14.4	93.7	58.4	32.9	15.2	13.7
Maxim value	388	90	44	327	204	111	133	96
Minimum value	0	2	0	3	2	0	87	43

부터 10 m 및 5 m 떨어진 지점에서의 THC 농도를 측정하는 것으로, Fig. 4와 Fig. 5에 비해 THC 농도 변동 폭이 크지 않고, 비록 두 지점에서의 측정결과에 지나지 않지만 규제기준인 100 ppm에 육박하고 있는 시간이 지속되는 경향을 보이고 있어, 향후 설치하게 될 VOCs 저감장치 역시 지속적인 작동이 요구되었다.

#### 4. 결론

2018년도부터 시행되는 5만 m<sup>3</sup> 이상의 조선 블록용 도장시설에 설치할 휘발성 유기화합물 저감장치의 설계를 위한 기초자료로 사용하기 위해 도장시설 내 VOCs 성분과 농도를 측정하였다. 선박 블록의 도색에 사용되는 희석제(thinner) 성분과 도장시설 내에 관측된 VOCs 성분과 비교한 결과, 희석제는 2-프로판올, n-부탄올과 같은 저비점 알코올과 탄소수가 8개 및 9개인 방향족 탄화수소로 구성되고 있었으며 이들 성분이 조선소 도장시설에서도 높은 농도로 검출되었다. 이 외에도 도장시설 내 공기 중에는 미량의 연료유로 추정되는 지방족 탄화수소(paraffin)류가 함께 검출되었다.

5만 m<sup>3</sup>이상의 거대한 조선 블록용 도장시설에 대해서는 2018년부터 배출구에서 메탄을 기준으로 한 총 탄화수소(THC(C1)) 농도로 100 ppm 미만을 유지하여야 하는 새로운 규제제도가 발표되어 현재 조선소 블록 도장시설 내 및 환기구에서의 THC 농도를 확인할 필요가 있어 도장시설 내에서 도장 분무에 따른 위치별, 높이별 또한 환기장치 근처에서의 THC 농도 수준을 측정하였다.

THC의 측정에 따른 국내 대기오염물 공정시험법으로 불꽃이온화검출기(FID)에 의한 방법이 명시되어 있지만, 본 연구에서는 도장시설 내에 화기를 사용할 수 없는 규정으로 인해 광이온화 검출기(PID)를 이용한 측정 장비와 톨루엔을 표준가스로 사용하여 검출기에 대한 검량선을 작성하였다. 또한, 블록 도장시설 내에서 페인트 분무여부에 따른 측정 농도도 PID 측정기를 이용하였으며, 측정된 THC(C7) 측정 결과에 7을 곱하여 THC(C1) 농도로 산정하여 나타내었다.

지표면으로부터 10 m 떨어진 지점에서의 분무시작

10분 후 THC(C1) 농도는 최대 1770 ppm까지 상승하여, 분무 종료 10분 후에는 수 100 ppm로 감소됨을 확인할 수 있었다. 높이에 따른 THC(C1) 농도는 도료가 분무지점 높이에서 가장 높은 수준을 나타내었으며, 전반적으로 높은 곳보다 낮은 곳에서의 THC 농도가 높은 경향을 나타내었다.

도장시설의 벽면에 부착된 환기용 흡인창과의 거리에 따른 THC(C1) 농도를 측정하는 결과, 페인트 분무가 진행되는 동안에도 벽면에 가까운 곳일수록 농도가 낮아졌으며, 벽면 바로 옆 1 m 지점에서는 순간적으로 100 ppm의 농도수준을 나타내는 경우도 있었지만, 평균 100 ppm을 훨씬 밑도는 수준을 나타내었다. 비록 측정 사례가 아직 많지는 않지만 본 연구에서 이루어진 몇 차례 측정의 결과에 의하면 배출구에서의 평균 농도는 향후 규제기준이 될 100 ppm을 평균적으로는 초과하지 않을 것으로 예상되며, 다만 순간적으로 규제기준을 만족하지 못하는 경우가 있음을 확인하였다. 그러나 도장공정이 종료된 블록의 건조과정 중인 도장시설 내부에서는 벽면으로부터 5 m 떨어진 곳에서의 THC(C1) 평균농도가 78 ppm, 10 m 떨어진 곳에서 102 ppm을 나타내었으며, 도장 분무가 진행되고 있는 경우보다 평균농도가 높고 편차도 크지 않아 도장시설에서 배출 공기의 THC(C1)은 규제기준을 초과할 빈도가 높을 것이라 예상되었다.

일반적으로 도장 분무의 위치로부터 환기창까지의 거리, 희석제의 시간당 분무량 등이 환기창에서의 THC(C1) 농도에 큰 영향을 줄 수 있을 것으로 예상된다. 본 연구에서의 몇 차례 측정사례로 각 조선소 도장시설 배출구에서의 THC(C1) 농도를 단언하기에는 무리가 따르며, 정확한 THC(C1) 농도를 예측하기 위해서는 많은 측정사례가 필요하다고 사료된다. 따라서 각 도장시설별로 분무조건이나 분무 및 측정지점을 면밀히 검토하여 측정계획을 수립함으로써 각 시설에 대한 THC(C1) 농도 경향을 얻을 수 있으므로 향후 이에 대한 보완이 필요할 것으로 여겨진다.

#### 감사의 글

본 연구는 2015년도 한국환경산업기술원 환경산업 선진화기술개발사업(과제명 : 흡착, 농축 및 플라즈마

화학공정기술을 이용한 대규모 도장공정 VOC 및 HAP 저감용 하이브리드 장치 개발)의 지원으로 수행 되었으며, 이에 감사드립니다.

#### REFERENCES

- Atkinson, R., 2000, Atmospheric chemistry of VOCs and NO<sub>x</sub>, *Atmospheric Environment*, 34, 2063-2101.
- Baek, S. O., Moon, Y. H., 2004, Evaluation of adsorbent sampling methods for volatile organic compounds in indoor and outdoor air, *Analytical Science & Technology*, 17(6), 496-513.
- Chung, J. W., Lee, M. E., Lee, H. D., 2011, Characteristics of environmental pollution related with public complaints in an industrial shipbuilding complex, Korea, *Environmental Monitoring and Assessment*, 177, 73-84.
- Davis, M. E., Blicharz, A. P., Hart, J. E., Laden, F., Garshick, E., Smith, T. J., 2007, Occupational exposure to volatile organic compounds and aldehydes in the U. S. trucking industry, *Environmental Science & Technology*, 41(20), 7152-7158.
- Dong, X., Zhang, P., Zhao, Z., Wang, H., Chai, S., 2013, Design of the photo-ionization detector of total hydrocarbon, *International Conference on Optoelectronics and Microelectronics (ICOM)*, IEEE, 98-100.
- Jung, K. Y., Kim, K. H., Im, M. S., 2006, Comparative analysis on the relative performance of total hydrocarbon (THC) analyzer: A case study on TVA-1000 vs. MicroFID, *J. of the Korean Society of Environmental Analysis*, 9(4), 250-254.
- Kang, S. K., 2013, A study on collection efficiency on total hydrocarbons in accordance with time changes at activated carbon collection facility, Master's Thesis, Department of safety engineering, Graduate School, University of Incheon, Incheon, Korea, 30-34.
- Kim, K. H., 2010, The analytical bias of total hydrocarbon (THC) measurements in relation to the selection of standard gas compound, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 26(4), 449-452.
- Kim, K. H., Pal, R., 2008, Performance test of portable analyzers for total hydrocarbons (THC) through a cross-calibration against gas chromatograph, *Sensors and Actuators B*, 134, 832-838.
- Lee, M. E., Park, E. O., Chung, J. W., 2015, Concentration distribution of volatile organic compounds in the ambient air of an industrial shipbuilding complex : A case study, *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 37(6), 380-386.
- Ministry of Environment (MOE), 2015, 2013 Annual report of PRTR (pollutant release and transfer register) system of chemical substances, Korea.
- Seo, D. K., Kim, D. J., Lee, H. K., Lee, C. B., Chung, C. H., Oh, S. W., 2004, Evaluation and characterization of a NDIR exhaust gas analyzer used for THC emission measurement, *Proceeding of 2004 KSAE Annual Spring Conference*, The Korean Society of Automotive Engineers, 10-15.
- Suh, J. H., Sunwoo, Y., Mah, Y. I., Oh, J. J., Woo, J. H., Hong, J. H., 2009, Comparison of VOCs emission control limits between Korea and other countries, *Proceeding of the 48th Meeting of KOSAE*, Korean Society for Atmospheric Environment, 486-488.
- USEPA, 1991, Manual for coordination of VOC emissions testing using EPA methods 18, 25, and 25A, EPA 340/1-91-008.
- Yang, S. B., Park, J. H., Park, D. R., Yu, M. S., 2014, Final report of the study on countermeasure to reduce the fugitive emissions of hazardous air pollutants from shipyards, *The Korean Environmental Sciences Society*.