

국내 유통 페인트 제품 중 주요 VOC 성분의 함량분포 특성 연구

정수연 · 김기현* · 강경희¹ · 김대곤¹ · 홍지형¹

세종대학교 지구환경과학과, ¹국립환경과학원

The Analysis on the VOC Contents of Paint Products on the Domestic Market in Korea

Su-Yeon Jung, Ki-Hyun Kim, Kyounghee Kang¹, Daigon Kim¹, and Jihyung Hong¹

Atmospheric Environment Laboratory, Department of Earth & Environmental Sciences, Sejong University

¹National Institute of Environmental Research

The emission of VOC from paint products constitutes a significant fraction of their emissions into the air (e.g., approximately 78% in the case of Korea). In this study, we attempted to investigate the major individual VOC components of paint products (e.g., out of 37 target compounds) using GC/FID method. Based on the analysis of 31 paint products currently available on the market, two types of TVOC were measured along with individual components. TVOC was measured as the paint plus thinner (TVOC(T)) and paint only (TVOC(P)). These TVOC concept was compared against the sum of individual VOC (such as Σ VOC). The concentrations of TVOC(T) and Σ VOC ranged between approximately 500~700 and 400~600 g L⁻¹, respectively. Our results indicated that quantifiable VOC mainly consisted of toluene, ethylbenzene, and xylene. It was also found that 15 out of 31 paint products had the VOC contents exceeding the regulation limits. Moreover, the major fractions of TVOC in paint products were dominated by unidentified components. To reduce emission of VOC effectively, it is important to acquire a better knowledge on paint solvents through extended studies.

Key words: Paint solvents, VOC, TVOC, regulation

1. 서 론

지난 수년간 수도권의 대기오염도를 살펴보면, 오염 물질별 오염의 정도가 양극화하는 현상을 발견할 수 있다. 예를 들어, SO₂, CO 등 1차 대기오염 물질들은 점차 줄어드는 추세를 보이지만, NO₂, O₃ 등과 같은 2차 오염물질들은 반대로 증가하는 경향을 보이고 있다¹⁾. 이는 청정연료의 보급 등과 같은 저감정책의 효과가 일부 오염물질에 더 민감하게 나타난 결과로 여겨진다. 따라서 2차 오염물질의 농도저감을 위해서는 휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compounds) 등과 같이 질소산화물과 반응하여 O₃의 생성에 직접적으로 기여하는 물질에 대한 관리가 필요하다.

EU나 미국 등 선진 외국의 경우, 약간의 차이는 있

으나, 일반적으로 VOC를 대기 중 질소산화물과 광화학반응을 일으키는 물질로 정의하고 있다^{2,3)}. 이러한 VOC는 일반적으로 상온, 상압에서 가스형태로 대기 중에 배출되는 탄소와 수소의 혼합체를 의미한다. 그 물질 자체가 독성 및 발암성을 지니기도 하며, 악취 및 오존 생성의 원인물질로 작용하기도 한다⁴⁾. 우리나라에서는 환경부 고시 제 2004-141(2004.9.18)호를 통해, 37종의 VOC를 규제대상으로 고시하고 있다.

VOC의 인위적 배출은 유기용제와 연관된 도장시설, 세정시설, 세탁시설, 기타 유기용제 사용, 에너지 수송 및 저장과정 등으로 그 발생원을 구분할 수 있다. 이중 도장시설 부분이 전체 유기용제 사용의 73%를 차지하고 있다⁵⁾. 특히, Clean Air Policy Support System (CAPSS)의 배출량 자료에 의하면, 1999년부터 2002년

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: khkim@sejong.ac.kr

까지 도장시설에서 배출되는 VOC의 약 42%가 수도권 지역에 의한 것이다. 이처럼 도장과정 중 VOC 배출관리의 중요성을 감안하여, 이미 다수의 국가에서 이들의 배출을 법으로 규제하고 있다⁶⁾. 이렇듯 도장시설에서 사용하는 유기용제의 VOC 함유량을 줄여 나가는 것도 대기질 개선에 기여할 수 있는 하나의 조치로 사료된다. 이러한 점을 감안하여, 환경부에서는 수도권 특별

법을 통해, '도료에 대한 VOC 함유기준'을 2005년 7월부터 관리하고 있다. 그리고 2007년부터 좀 더 강화된 기준을 적용하게 되었다. 본 연구에서는 현재 시중에 유통 중인 다양한 용도의 도료제품을 확보하여 Gas Chromatography(GC)의 불꽃이온화검출기(Flame Ionization Detector: FID)를 사용해 개별 VOC 성분에 대한 분석을 하였다. 이러한 분석자료를 근거로 도료 중

Table 1. A Category of paint products and their VOC content limit (g L⁻¹: in Table 8 of the Special Measures for Metropolitan Air Quality Improvement in Korea)⁷⁾.

Large classification	Medium classification	Small classification	VOC content limit values (after Jan. 2007)	Number of products	Thinner	
Construction paint	Concrete Cement Mortar	water-based flat coatings	65	1	0	
		water-based nonflat coatings	100			
		water-based primer	40			
		water-based putty	40			
		oil-based exterior (other than fluorine)	500			
		oil-based exterior (including fluorine)	530			
		oil-based interior	500	2		
		oil-based primer	550			
		oil-based putty	100	1		
		Coating of Metal Parts and Products	finishing coats (other than lacquer)	530		2
	finishing coats (including lacquer)		650	1	0	
	rust preventative coatings (other than lacquer)		500	1	0	
	rust preventative coatings (including lacquer)		650			
	undercoat (other than lacquer)		530			
	undercoat (including lacquer)		650			
	Wood Products		topcoat (other than lacquer)	530	1	0
			topcoat (including Lacquer)	650	2	0
	Waterproofing Floor coatings	stains	680	2	0	
		oil-based topcoat	530	1		
		oil-based sanding sealers	150	2		
	oil-based primer	600				
	Home use	water-based	40	1	0	
		oil-based	400			
Specialty coatings		multi-color coatings	300			2
Vehicle refinishing products	pretreatment wash primers	780	1	0		
	primers/surfaces	580				
	single basecoat	580				
	topcoat	620				
	specialty coatings	620				
		840	1			
		Traffic Marking Coatings	450	2	0	
		Total		31		

에 함유된 VOC 성분의 구성특성을 파악하고자 하였다. 또한 TVOC를 기준으로 규제기준의 만족여부를 평가하고, 규제에 따른 효과를 직접적으로 확인 및 평가하고자 하였다. 본 연구에서는 우선적으로 도료의 용도 분류에 따라 각 분류군의 대표적인 제품을 선별적인 기준으로 평가하였다. 그러나 향후 연구에서는 보다 많은 시료를 확보하여, 분류군을 포괄적으로 대표할 수 있는 연구결과를 제시하고자 하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 우선적으로 현재 도료시장에 유통 중인 도료제품의 VOC 함유량을 분석하고자 하였다. 이를 위하여 Table 1에 제시한 도료의 용도별 분류기준에 따라 각 용도를 대표하는 도료를 1~3개씩 선정하였다(Table 1). 각각의 도료는 국내 6대 도료업체의 제품 중에서 비교적 판매량 (또는 생산량)이 많은 제품으로 선별하였다. 본 연구에 사용한 도료는 Table 1에 제시한 대분류 기준에 따라 건축용 6종 25개, 자동차 보수용 4종 4개, 도료 표지용 2개 제품으로 총 31개의 제품을 포함한다. 위의 제품 중 신나로 희석하여 사용할 것을 권장하는 경우도 모두 19개에 달한다. 일반적으로 도료 중에는 원하는 도장 두께에 따라 알맞게 점도를 조절할 수 있도록 희석제(신나)의 사용을 권장하는 경우가 많다. 따라서 이렇게 신나의 사용을 권장하는 도료의 TVOC를 분석할 때에는 도료용기에 표기된 신나의 최대희석비로 희석한 경우 (TVOC(T): T=total (thinner + paint)에 함유된 총VOC)와 그렇지 않은 경우(TVOC(P): paint 에 함유된 총 VOC))로 구분하여 두 차례 분석하였다.

선정한 도료는 각각 수분, 불휘발분, 개별 VOC 등의 항목들을 중심으로 분석하였다. 수분과 불휘발분의 함량을 측정하는 것은 TVOC를 알아보기 위한 절차에 해당한다. 이에 반해, 개별 VOC의 분석은 환경부가 규제대상으로 제시한 VOC성분들을 평가하기 위함이다.

본 연구에서는 TVOC 외에 환경부가 고시한 위의 37종(Table 2) 중 GC/FID를 이용하여 총 13종에 해당하는 VOC를 분석하고자 하였다. 이는 GC분석이 어려운 가스상 물질, 휘발유와 같은 제품의 함유성분, 아민류, 유기산 등의 악취물질을 제외한 조건에서 실질적으로 도료에서 가장 많이 사용하는 용제의 주요 성분들을 대부분 포함한다(Table 2). 선정한 13종 VOC 물질의 표준시료를 직접 제조하기 위해, 모든 제품은 순도

Table 2. A List of regulated VOC by the Korean Ministry of Environment Notification (No. 2004-141)⁸⁾.

No.	Name of compounds	Molecular formula
1	Acetaldehyde	C ₂ H ₄ O[CH ₃ CHO]
2	Acetylene	C ₂ H ₂
3	Acetylene Dichloride	C ₂ H ₂ Cl ₂
4	Acrolein	C ₃ H ₄ O
5	Acrylonitrile	C ₃ H ₃ N
6*	Benzene	C ₆ H ₆
7	1,3-Butadiene	C ₄ H ₆
8	Butane	C ₄ H ₁₀
9	1-Butene, 2-Butene	C ₄ H ₈ [CH ₃ CH ₂ CHCH ₂], C ₄ H ₈ [CH ₃ (CH) ₂ CH ₃]
10	Carbon Tetrachloride	CCl ₄
11*	Chloroform	CHCl ₃
12	Cyclohexane	C ₆ H ₁₂
13	1,2-Dichloroethane	C ₂ H ₄ Cl ₂ [Cl(CH ₂) ₂ Cl]
14	Diethylamine	C ₄ H ₁₁ N[(C ₂ H ₅) ₂ NH]
15	Dimethylamine	C ₂ H ₇ N
16	Ethylene	C ₂ H ₄
17	Formaldehyde	CH ₂ O[HCHO]
18*	n-Hexane	C ₆ H ₁₄
19*	Isopropyl Alcohol	C ₃ H ₈ O[(CH ₃)CHOHCH ₃]
20	Methanol	CH ₄ O[CH ₃ OH]
21*	Methyl Ethyl Ketone	C ₄ H ₈ O[CH ₃ COCH ₂ CH ₃]
22*	Methylene Chloride	CH ₂ Cl ₂
23	Methyl Tertiary Butyl Ether	C ₅ H ₁₂ O[CH ₃ OC(CH ₃) ₂ CH ₃]
24	Propylene	C ₃ H ₆
25	Propylene Oxide	C ₃ H ₆ O
26*	1,1,1-Trichloroethane	C ₂ H ₃ Cl ₃
27*	Trichloroethylene	C ₂ HCl ₃
28	Gasoline	-
29	Naphtha	-
30	Crude Oil	-
31	Acetic Acid	C ₂ H ₄ O ₂
32*	Ethylbenzene	C ₈ H ₁₀
33	Nitrobenzene	C ₆ H ₅ NO ₂
34*	Toluene	C ₇ H ₈
35*	Tetrachloroethylene	C ₂ Cl ₄
36*	Xylene	C ₈ H ₁₀
37	Styrene	C ₈ H ₈

*A list of target compounds investigated in this study

99% 이상의 조건으로 구입하였다. 40 ml의 바이알에 각 물질을 약 0.6 g씩 취한 후, 아세톤을 채워 30 g (2%대의 표준물질)의 표준시료를 제조하였다. 이 용액은 다시 검량선 작성을 위해 1/2, 1/4, 1/20, 1/40로 희석하여, 각각 1, 0.5, 0.1, 0.05%의 4가지 농도대를 대표하는 작업용 표준시료로 만들어 분석에 사용하였

다. GC/FID를 이용한 개별 VOC 항목의 분석은 적정 농도수준을 맞추기 위해, 각 도료제품을 별도로 희석하였다(수성과 유성 또는 각 분류별로 VOC 함유정도가 다르다. 따라서 각기 다른 희석률을 적용하였다. 예로 수성의 경우 10~15배, 방수바닥재류 같은 경우는 60배의 희석비를 적용하였다.). 이 희석비는 본 연구에 앞서 동일한 방식으로 도료 분석을 해왔던 경험을 토대로 제품별로 다르게 적용하였다(적게는 약 20배부터 크게는 약 80배까지 아세톤으로 희석하여 분석에 사용하였다.). 또한 제품별 희석제(신나)가 있을 경우, 신나의 최대희석비로 먼저 도료를 희석한 후, 다시 아세톤으로 희석하였다.

GC/FID는 Younglin Instrument사의 M600D 모델, 분석컬럼은 SPB 624를 사용하였다. 운반가스의 유속은 1 mL min⁻¹로 유지하였다. GC 오븐의 온도는 50°C에서 7분간 유지 후, 6°C min⁻¹으로 150°C까지 올려 주었다. 이를 3분간 유지 후 다시 10°C min⁻¹으로 230°C까지 승온시켜 5분간 유지하였다. 각 VOC 물질들의 정밀도를 평가하기 위해서 앞서 검량선 작성에 사용했던 농도와 같은 0.05% 와 1% 농도의 표준시료를 3회 반복 분석하였다. 위의 분석결과를 토대로 상대표준오차 값을 산출하였다. 그 결과 0.05%와 1% 농도대의 표준물질에서 각각 0.48~6.28%, 3.17~4.11%으로 나타났다. GC/FID의 분석결과로 확인할 수 있는 Signal/Noise의 비(S/N=3)를 통해 검출한계를 구하였다. 각 VOC 성분별 최소 검출한계는 다음과 같다.

- IPA = 0.16 ng, M.C. = 0.78 ng,
- n-Hexane = 0.14 ng, MEK = 0.20 ng,
- Chloroform = 1.63 ng, 1,1,1-TCE = 0.88 ng,
- Benzene = 0.14 ng, TCE = 0.86 ng,
- Toluene = 0.16 ng,
- Tetrachloroethylene = 1.26 ng,
- Ethylbenzene = 0.17 ng, P-xylene = 0.17 ng,
- O-xylene = 0.06 ng.

본 연구에서는 TVOC의 함량을 구하기 위해 도료 및 관련제품의 VOC 함유기준에 대한 측정방법인 KS M ISO 3251/KS M 5000 시험방법2113(불휘발분), KS M ISO 760/KS M 0034 Karl Fischer적정방법(수분량), KS M ISO 11890-2/KS M 5983 가스크로마토그래피 방법(VOC)을 따랐다⁴⁾. 불휘발분은 위의 시험방법에 따라 시료를 105°C의 오븐온도에서 48시간이상 건조시켜 측정하였다. 수분함량도 Karl Fischer 적

정방법을 적용한 수분분석기를 사용하여 측정하였다. 위와 같이 측정한 불휘발분과 수분함량은 국립환경과학원 고시 제 2005-11호 제 3조 함유량 산정방법식에 적용하였다. 이 함유량 계산방법은 TVOC에서 규제대상 이외의 물질을 감해 주는 방법과 처음부터 규제물질만을 분석하는 방법 등 두가지로 구분이 가능하다. 자세한 함량 계산 방법은 아래와 같다⁹⁾.

- ① TVOC에서 면제물질을 제외하는 경우
VOC 함유량 (g/L)

$$= \frac{\left[(100 - NV - M_{wt} - \Sigma E_s) \times \rho_s \times 10 + \text{최대희석비} \times \frac{100 - M_{wt} - \Sigma E_{st}}{100} \times \rho_d \times 10 \right]}{(100 + \text{최대희석비}) / 100}$$

- NV : 불휘발분 함량(W%)
- M_w : 수분함량(W%)
- M_{wt} : 희석용제의 수분함량(W%)
- ΣE_s : 대기환경보전법의 규제대상이의 유기화합물 총량(W%),
- ΣE_{st} : 희석용제 중 대기환경보전법의 규제대상이의 유기화합물 총량 (W%)
- ρ_s : 23°C에서의 도료밀도(g/ml)
- ρ_d : 23°C에서의 희석용 용제밀도(g/ml)

- ② 규제 VOC만을 분석하여 산정시 VOC함유량(g/L)

$$= \frac{\Sigma V \times \rho_s + 1,000 \times \text{최대희석비} \times \Sigma V_t \times \rho_d \times 10}{(100 + \text{최대희석비}) / 100}$$

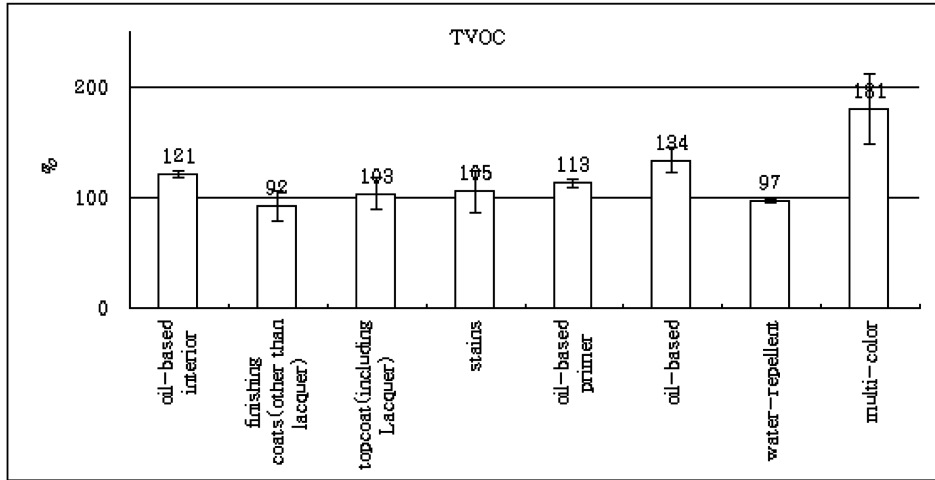
- ΣV : 단위시료(1g)당 대기환경보전법에서 정하고 있는 규제대상 화합물의 총질량(g)
- ΣV_t : 희석용제의 단위시료(1g)당 대기환경보전법에서 정하고 있는 규제대상화합물의 총질량(g)

3. 결과 및 고찰

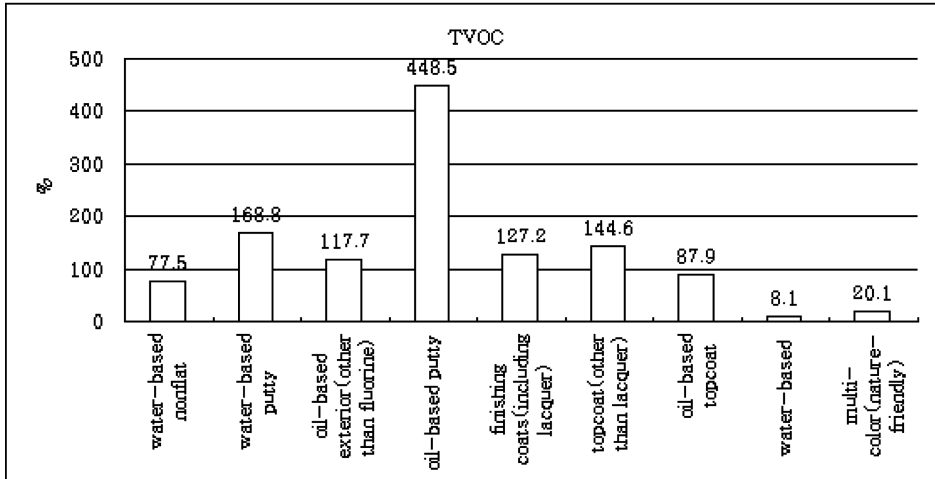
3.1. TVOC 결과의 비교

Fig. 1은 조사대상 페인트 제품들에 대한 조사 결과를 TVOC와 ΣVOC(g/l) 값으로 나타낸 것이다. Fig. 2는 현재 시행 중인 도료에 대한 VOC의 규제기준에 대비하여, 제품별 TVOC 함량의 초과 정도를 기준대비 % 농도로 나타내었다. 현재 시행 규제기준은 분석 제품 수, 신나의 사용 여부 등과 함께 Table 1에 제시하

[A] Construction- plural



[B] Construction- singular



[C] Vehicle refinishing and Traffic Marking Coatings

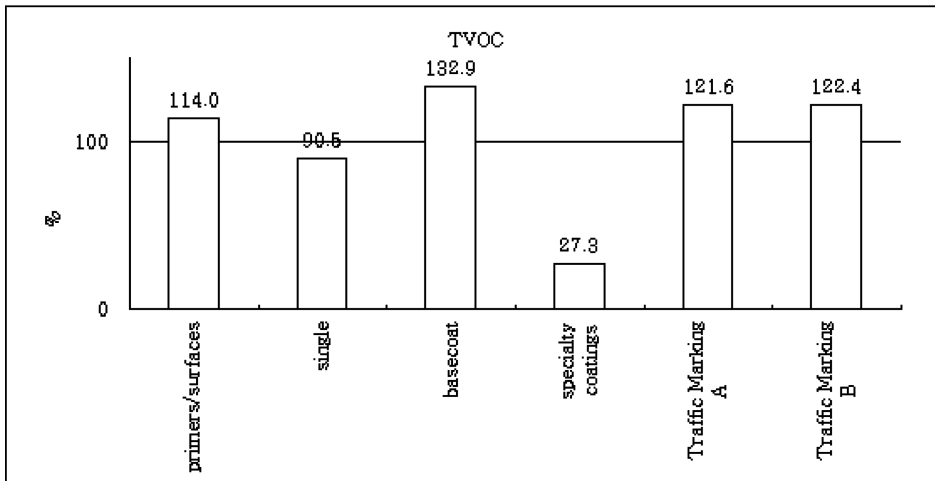
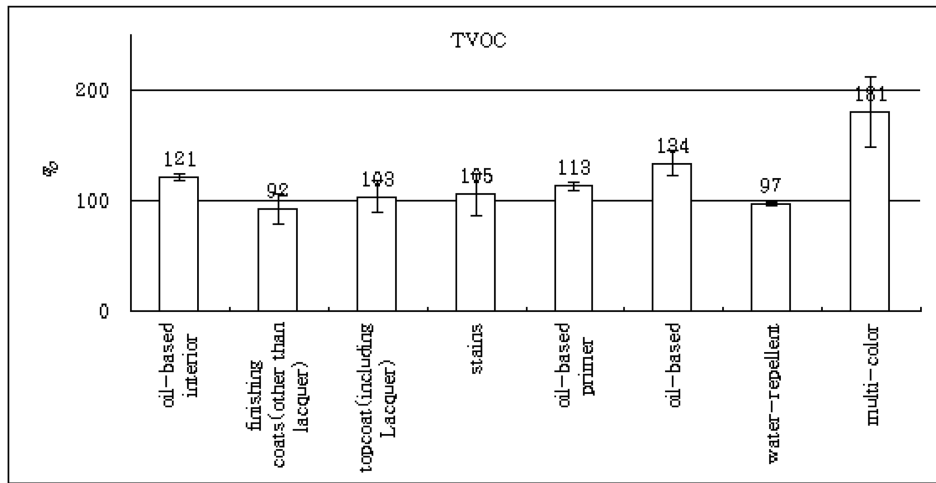
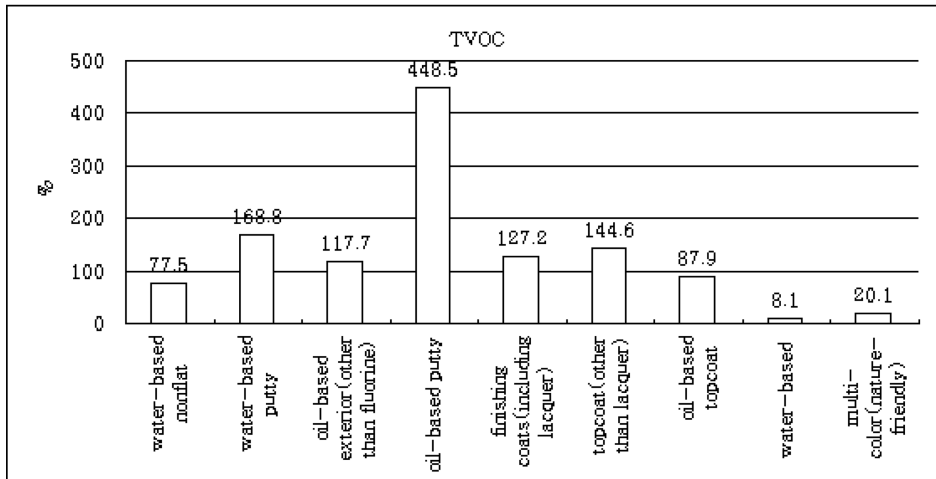


Fig. 1. Comparison of VOC content in paint products in terms of TVOC(T) and Σ VOC.

[A] Construction- plural



[B] Construction- singular



[C] Vehicular refinishing and Traffic Marking Coatings

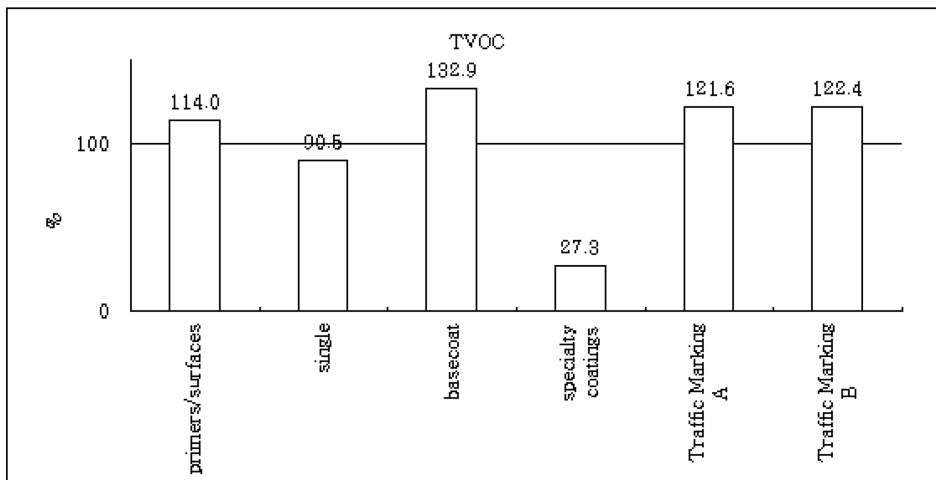


Fig. 2. The excess ratio of TVOC(T) in reference to the regulation limits

Table 3. The contents of VOC determined from paint products investigated in this study criterion.

	specific gravity	non-volatile (%)	water (%)	Sum Quantity (g L ⁻¹)		
				TVOC (p)	TVOC (T)	Σ VOC
A. High classification						
Construction paint N=25	1.09±0.19 (1.09) ^{a)} 0.79~1.51 ^{b)}	41.7±21.2 (46.9) 3.14~80	10.1±20.5 (0.13) 0~76.7	499±238 (549) 5.28~841	532±245 (589) 5.28~841	315±210 (397) 15.9~609
Vehicle refinishing N=4	1.20±0.27 (1.14) 0.97~1.55	53.5±24.7 (54.3) 23.8~81.7	0.20±0.11 (0.21) 0.07~0.34	554±252 (576) 230~836	560±252 (593) 230~824	352±191 (330) 117~569
Traffic Marking N=2	1.42±0.01 (1.42) 1.41~1.42	65.3±1.41 (65.3) 64.3~66.3	0.07±0.09 (0.07) 0~0.13	495±9.05 (495) 489~502	549±2.57 (549) 547~551	454±218 (454) 300~608
B. Middle classification (Construction paint)						
ConcreteCement Mortar N=6	1.27±0.19 (1.20) 1.09~1.51	60±13.4 (52.9) 49.3~80	9.76±17.3 (0.11) 0.06~42.7	364±235 (461) 68~567	399±260 (519) 68~623	448±92 (476) 319~522
Coating of Metal Parts and Products N=3	1.09±0.06 (1.10) 1.03~1.15	51.7±17.8 (53.3) 33.2~68.7	0.19±0.22 (0.14) 0~0.44	560±221 (523) 358~797	602±207 (559) 419~827	255±309 (119) 38~609
Wood Products Coatings N=5	1±0.14 (1.01) 0.85~1.18	31±16.6 (33.8) 3.27~46.9	0.27±0.21 (0.29) 0.03~0.55	679±106 (670) 580~841	708±116 (763) 580~841	377±214 (409) 16~563
Waterproofing Floor coatings N=3	1.04±0.10 (1.00) 0.96~1.15	46.6±16.9 (37.6) 36.1~66	0.09±0.1 (0.06) 0.01~0.2	548±133 (613) 395~636	607±124 (657) 466~699	494±73.6 (501) 418~564
Home use N=3	1.12±0.22 (1.08) 0.92~1.35	53.6±3.56 (54.7) 49.6~56.4	16.8±28.8 (1.11) 0.1~50.1	301±260 (400) 5.28~497	359±309 (490) 5.28~581	56±26.1 (56) 37.5~74.5
Specialty coatings N=5	0.99±0.23 (1.00) 0.79~1.36	14.1±9.1 (17.3) 3.14~25	28.4±31.8 (26.5) 0~76.7	532±296 (659) 60.2~765	532±296 (659) 60.2~765	177±108 (150) 55.4~413

a) Mean±SD (Med); b) Min~Max

Table 3. Continued

C. Low classification							
classification	small classification	specific gravity	non-volatile (%)	water (%)	Sum Quantity (g L ⁻¹)		
					TVOC (p)	TVOC (T)	ΣVOC
[1] Construction paint - singular (N=1) and plural (N=2) classification							
Concrete Cement Mortar N=6	oil-based interior N=2	1.15±0.07 (1.15) ^{al} 1.10~1.20 ^{bl}	51.7±3.41 (51.7) 49.3~54.1	0.09±0.05 (0.09) 0.06~0.13	558±12.9 (558) 549~567	606±23.4 (606) 590~623	476±38.3 (476) 449~503
	water-based nonflat N=1	1.2 -	50.9 -	42.7 -	77.5 -	77.5 -	not detected -
	water-based putty N=1	1.5 -	80.0 -	15.5 -	67.5 -	67.5 -	not detected -
	oil-based exterior (other than fluorine) N=1	1.1 -	51.7 -	0.1 -	534 -	589 -	522 -
	oil-based putty N=1	1.50 -	74.1 -	0.10 -	387 -	448 -	319 -
	finishing coats (other than lacquer) N=2	1.13±0.04 (1.13) 1.10~1.15	61.0±10.9 (61.0) 53.3~68.7	0.07±0.10 (0.07) 0~0.14	441±117 (441) 358~523	489±99.6 (489) 419~559	78.6±57.0 (79) 38.2~119
	finishing coats (including lacquer) N=1	1.03 -	33.2 -	0.44 -	797 -	827 -	609 -
	topcoat (including Lacquer) N=2	1.06±0.06 (1.06) 1.01~1.10	40.3±9.29 (40.3) 33.8~46.9	0.48±0.09 (0.48) 0.41~0.55	625±64.0 (625) 580~670	671±130 (671) 580~763	459±71.0 (459) 409~509
Wood Products Coatings N=5	stains N=2	0.86±0.01 (0.86) 0.85~0.87	17.6±20.24 (17.6) 3.27~31.9	0.06±0.05 (0.06) 0.03~0.10	716±176 (716) 592~841	716±176 (716) 592~841	290±387 (290) 15.9~563
	topcoat (other than lacquer) N=1	1.18 -	39.2 -	0.29 -	714 -	766 -	385 -

Table 3. Continued

classification	small classification	specific gravity	non-volatile (%)	water (%)	Sum Quantity (g L ⁻¹)		
					TVOC (p)	TVOC (T)	ΣVOC
Waterproofing Floor coatings	oil-based primer N=2	0.98 ± 0.03 (0.98) 0.96~1.00	36.8 ± 1.04 (36.8) 36.1~37.6	0.03 ± 0.04 (0.03) 0.01~0.06	625 ± 16.2 (625) 613~636	678 ± 29.9 (678) 657~699	533 ± 44.8 (533) 501~564
	oil-based topcoat N=3	1.15 -	66.0 -	0.20 -	395 -	466 -	418 -
Home use N=3	oil-based N=2	1.00 ± 0.11 (1.00) 0.92~1.08	55.6 ± 1.17 (55.6) 54.7~56.4	0.10 ± 0 (0.10) 0.10~0.11	448 ± 68.3 (448) 400~497	535 ± 64.0 (535) 490~581	56 ± 26.1 (56.0) 37.5~74.5
	water-based N=1	1.35 -	49.6 -	50.1 -	5.28 -	5.28 -	not detected -
Specialty coatings N=5	multi-color coatings N=3	1.12 ± 0.21 (1.00) 1.00~1.36	20.4 ± 4.09 (18.8) 17.3~25.0	47.3 ± 26.2 (38.7) 26.5~76.7	382 ± 302 (425) 60.2~659	382 ± 302 (425) 60.2~659	235 ± 179 (237) 55.4~413
	water-repellent N=2	0.80 ± 0.01 (0.80) 0.79~0.80	4.77 ± 2.31 (4.77) 3.14~6.40	0.01 ± 0.01 (0.01) 0.00~0.02	757 ± 11.7 (757) 748~765	757 ± 11.7 (757) 749~765	89.9 ± 26.3 (89.9) 71.2~108
[2] Vehicle refinishing products							
N=4	primers/surfaces N=1	1.55 -	63.1 -	0.07 -	626 -	661 -	569 -
	single N=1	0.97 -	45.6 -	0.34 -	525 -	525 -	177 -
	basecoat N=1	1.00 -	23.8 -	0.18 -	836 -	824 -	454 -
	Specialty coatings N=1	1.27 -	81.7 -	0.24 -	230 -	230 -	207 -
[3] Traffic Marking Coatings							
N=2		1.42 ± 0.01 (1.42) 1.41~1.42	65.3 ± 1.41 (65.3) 64.3~66.3	0.07 ± 0.09 (0.07) 0~0.13	495 ± 9.05 (495) 489~502	549 ± 2.57 (549) 547~551	420 ± 170 (420) 300~540

a) Mean ± SD (Med); b) Min~Max

였다. 분석에 사용한 전체 도료 제품의 불휘발분, 수분, TVOC, ΣVOC 함량 등의 분석 결과값과 기타 통계자료는 대분류, 중분류, 소분류로 나누어 Table 3에 제시하였다. 그리고 건축용 제품의 경우 각각의 소분류에 속하는 제품이 두 개 이상일 경우(복수), 소분류별 평균을 적용하여 제시하였다. 반면, 분류기준에 해당하는 제품이 하나뿐인 경우, 별도로 분리하여 제시하였다. 또한 복수제품의 경우 평균과 함께 표준편차(SD)를 제시하여, 같은 분류내 제품별 VOC의 농도차이를 제시하였다. 단수와 복수의 분류와 분석 결과도 Table 3의 건축용 소분류에 함께 제시하였다.

Table 3에 의하면, 전체 31개의 도료 중에서 TVOC 함유량이 500~700 g L⁻¹ 사이인 제품이 총 14개로 약 45%를 차지하였다. 700 g L⁻¹ 이상 고농도의 VOC를 함유한 제품도 7개나 있었다. 제품별로 보면, 같은 상도용 제품 중에서도 락카계 제품이 비락카계 제품에 비해 100 g L⁻¹ 이상 높게 나타났다. 스테인, 발수제, 상도용 제품들이 모두 700 g L⁻¹ 이상으로 TVOC함유량이 가장 높게 나타났다. 수성도료의 경우, TVOC 함량이 100 g L⁻¹ 이하로 다른 제품들에 비하여 VOC가 상당히 낮게 함유되었다. 그리고 같은 다채무늬 제품 중에서도 친환경제품의 경우 TVOC량이 60 g L⁻¹로 일반적인 다채무늬 도료(542 g L⁻¹)보다 1/9 수준으로 나타났다. 이들 제품의 경우, 수분과 불휘발분의 함량이 전체 질량의 93%이상을 차지하므로, 실제적으로 VOC성분의 함유량이 미미한 편이다(참고로 친환경 다채무늬도료의 경우 수분함량이 전체질량의 76.7%를 차지하였다.). 이 중에는 같은 분류에 속한 제품이라도 TVOC의 함량이 제품에 따라 크게 차이가 나는 경우도 있었다. 상도용 락카계, 스테인, 다채무늬 도료의 경우, 제품별 TVOC의 함유량 편차가 32~55%(184~248 g L⁻¹)로 나타났다(Table 3. Small classification).

환경부 규제기준에 대비해 보면, 규제를 초과하는 제품이 15개로 약 50%를 차지하였다(Fig. 2). 이 중 유성페인트의 경우, 기준을 4배 이상 초과하였다. 그러나 이는 37종 물질에 대한 규제 기준이기 때문에 실제적으로 규제 초과여부를 단정지을 수는 없다. 그러나, 그만큼 VOC를 다량으로 함유한 제품이 많다는 것을 알 수 있다. 2개 제품(가정용 수성, 자보용 특수기능)을 제외한 나머지 제품들도 기준을 초과하진 않았지만, 상당히 기준에 근접할 정도로 VOC를 함유하였음을 알 수 있다.

3.2 GC/FID분석을 통한 개별성분의 분석 결과 비교

Fig. 3은 VOC 규제물질로 고시한 37종 중에서 도료에 가장 널리 사용 중인 13종을 대상으로 GC/FID 분석 결과를 제시하였다. Table 2에 개별 성분으로 제시한 물질 중, 앞서 말한 13종의 물질은 ΣVOC 형태로 합한 값을 제시하였다(Fig. 1). ΣVOC 값은 TVOC와는 달리 개별 물질의 분석결과를 합한 것이기 때문에, 13종 외의 성분은 제외하였다. (따라서 TVOC보다 낮은 농도로 나타난다.) ΣVOC의 전반적인 경향은 VOC 함량 400~600 g L⁻¹ 사이가 12개로 약 40%를 차지하였다. 반면, 600 g L⁻¹ 이상은 2개로서, 그 대부분이 600 g L⁻¹ 이하로 존재하였다. 120 g L⁻¹ 이하의 제품들도 10개(32%)를 차지하며, 나머지는 모두 200~300 g L⁻¹ 범위의 ΣVOC를 포함하였다.

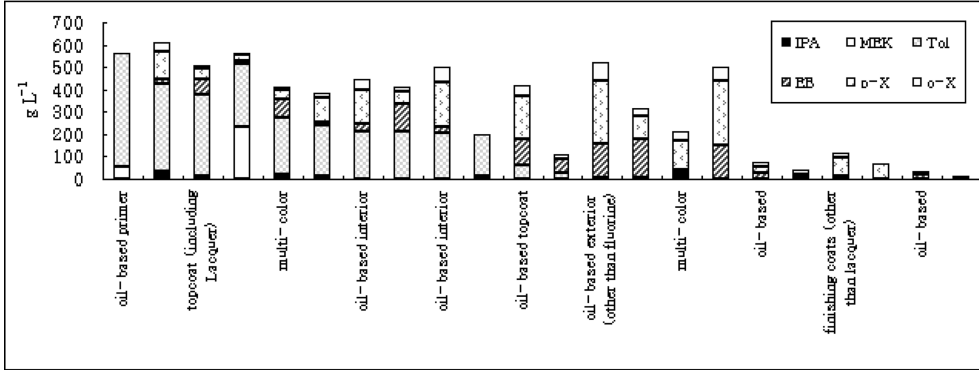
GC/FID 결과만을 비교했을 때 기준을 초과한 제품이 5개에 해당한다. 수성의 경우, VOC 성분이 검출되지 않았고, 락카계 상도마감용 제품에서 609 g L⁻¹로 가장 높은 ΣVOC 농도를 보였다. 그러나 TVOC와 달리 스테인과 발수제 제품의 경우, 그 농도가 평균 이하로 나타났다. 이들이 TVOC와 이렇게 큰 차이를 보이는 것으로 보아, 이들 제품의 경우 규제VOC 외에 다른 용제의 사용 가능성이 있다고 여겨진다.

GC/FID를 이용한 개별성분들에 대한 분석결과를 성분별 구성비로 제시하였다(Fig. 3). 그 결과 13종 중에서도 toluene, ethylbenzene, p-xylene, o-xylene, isopropyl alcohol, MEK 등 6가지만이 도료에서 검출되었다. 특히, toluene, xylene, ethylbenzene은 거의 모든 도료에서 검출되었다. 선행연구에서 제시한 페인트용제의 화학구성을 보면, 우리나라에서는 toluene이 63%로 가장 많이 사용하는 것으로 보고하고 있다. 그 다음으로 m,p-xylene(19%), o-xylene(8%), ethylbenzene(6%) 순으로 나타났다. 또한 일본의 경우, ethylbenzene, m,p-xylene, toluene이 각각 33, 30, 26%로 비교적 고르게 사용 중이나, 미국의 경우 Toluene을 78%로 절대적으로 많이 사용하고 있었다¹⁰⁾. 따라서 도료에 사용하는 용제는 혼합비의 차이는 있지만, 사용물질은 거의 비슷하다는 것을 추측할 수 있다.

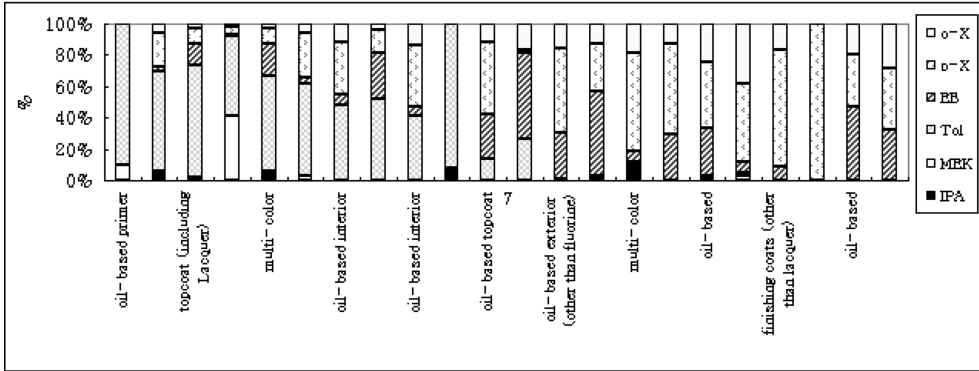
Fig. 3A의 분류 결과에 의하면, 스테인, 유성하도, 발수제 용도의 경우, 동일한 분류임에도 불구하고 VOC 구성물질이 상당히 다르게 나타났다. 그 외의 제품에서는 도로표지용 도료와 같이 분류가 같은 제품은 VOC 구성물질들도 유사하게 나타났다. 따라서 용도별로 용

[A] Construction

a. individual VOC component in TVOC(T) ($g L^{-1}$)

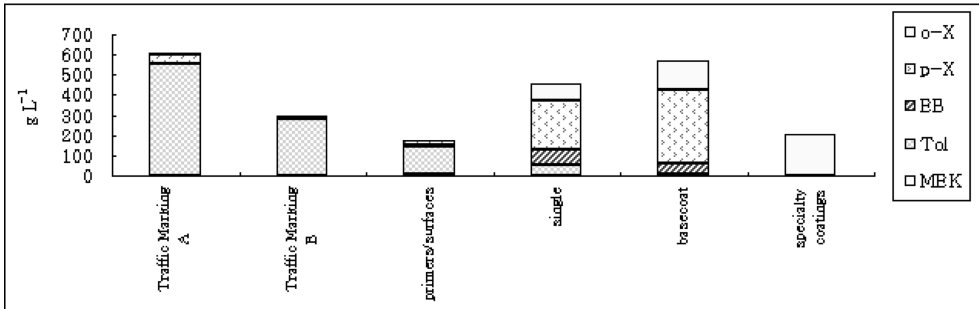


b. individual VOC contents ratio in TVOC(T) (%)



[B] Vehicular refinishing and Traffic Marking Coatings

a. individual VOC component in TVOC(T) ($g L^{-1}$)



b. individual VOC contents ratio in TVOC(T) (%)

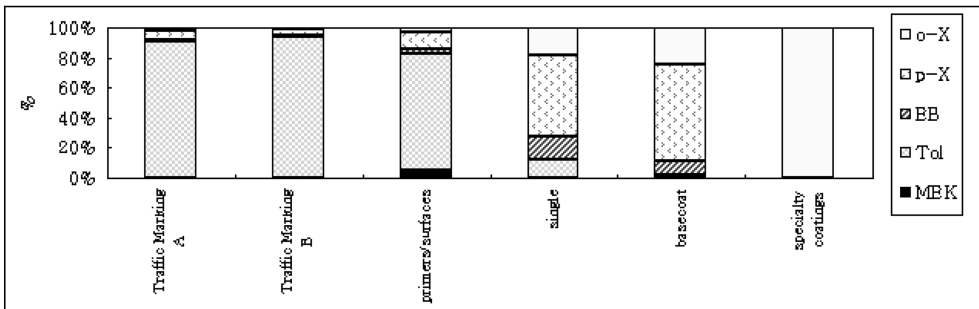
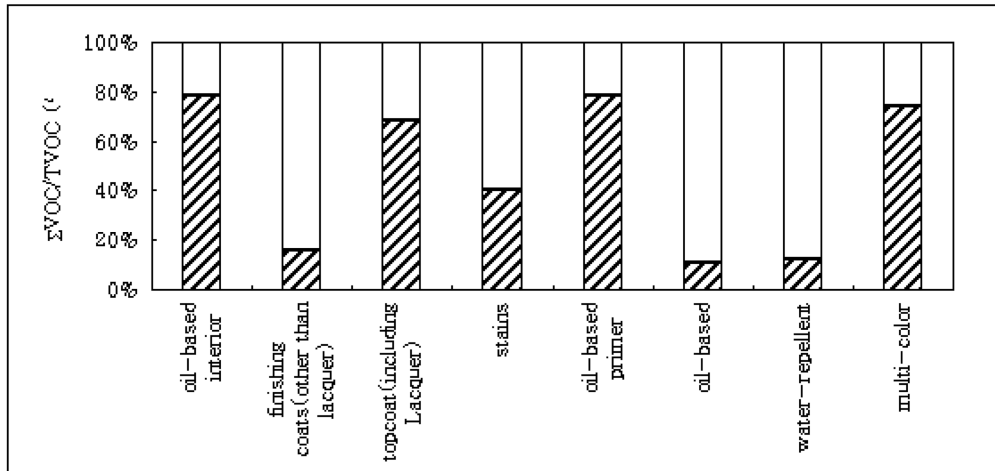
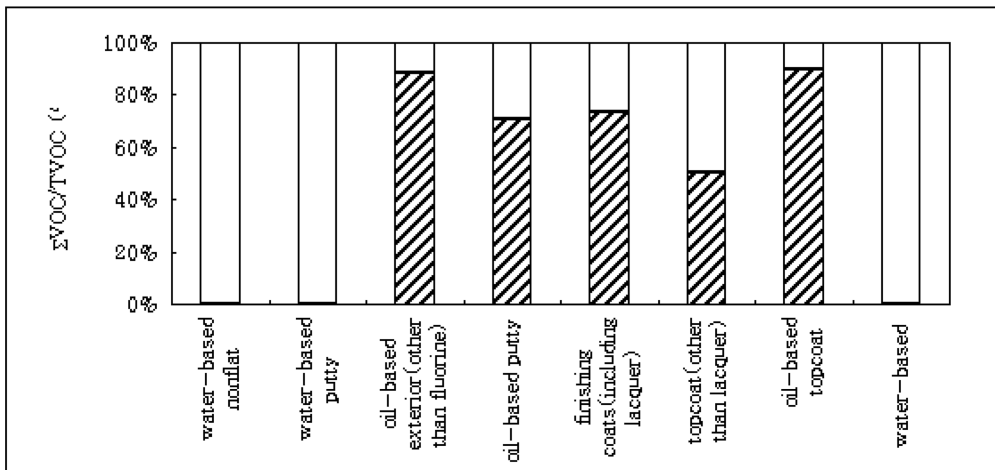


Fig. 3. The extent of individual VOC component in TVOC(T) for of each paint product (Tol=Toluene, EB=Ethylbenzene, p-X=p-Xylene, o-X=o-Xylene, IPA=Isopropyl alcohol, and MEK=Methyl Ethyl Ketone)

[A] Construction (plural)



[B] Construction (singular)



[C] Vehicular Refinishing and Traffic Marking Coatings

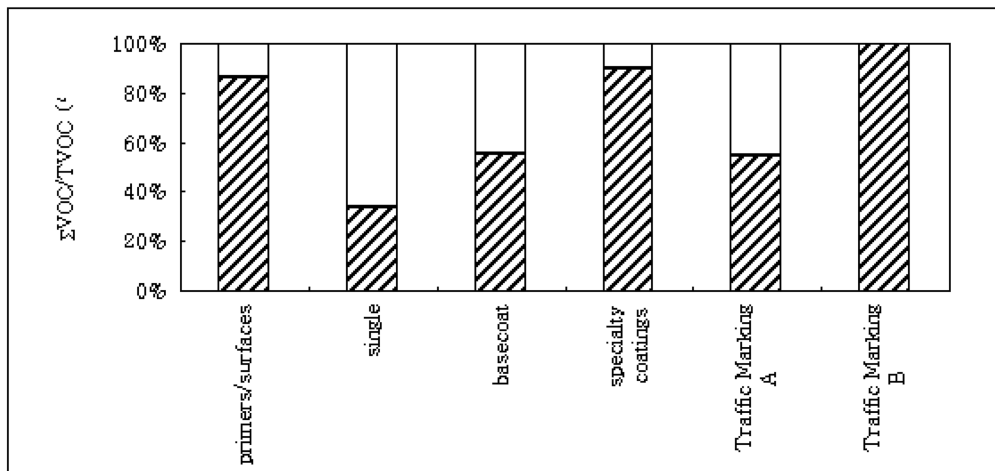
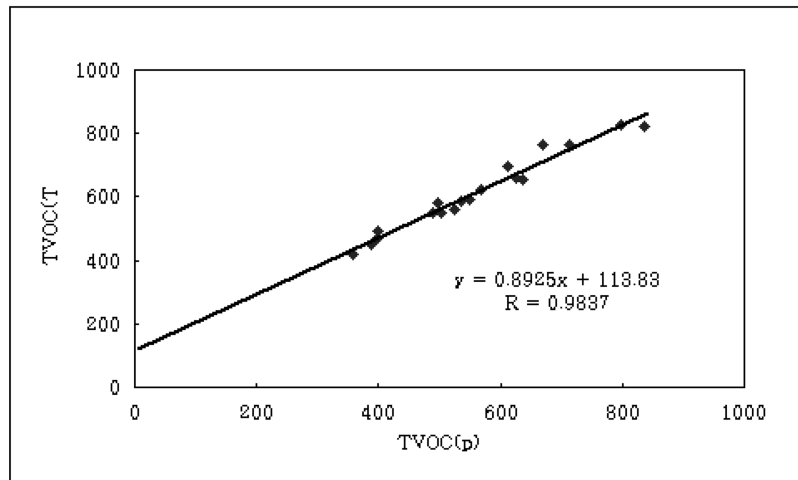
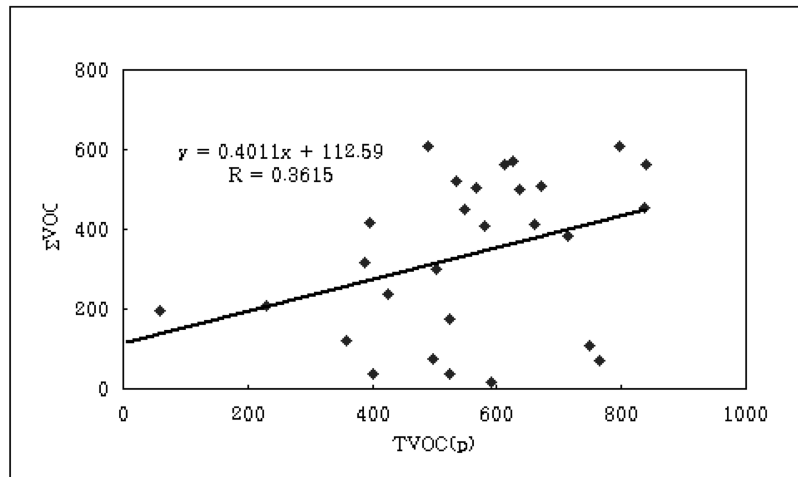


Fig. 4. The ratio between ΣVOC and TVOC(T).

[A] TVOC(P) vs TVOC(T)



[B] TVOC(P) vs ΣVOC



[C] TVOC(T) vs ΣVOC

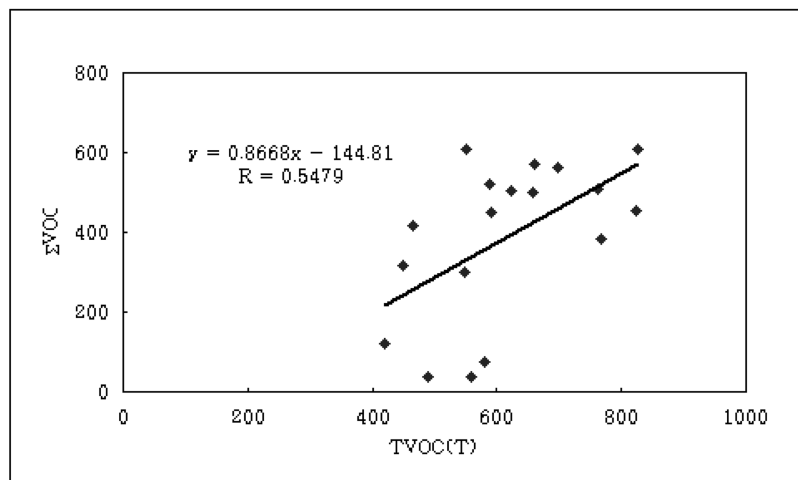


Fig. 5. Relationship between different terms: TVOC(T) (=paint + thinner), TVOC(P) (=paint only), and ΣVOC.

제의 재료가 비교적 유사함을 알 수 있다. 본 연구와 유사하게 Srivastava et al.¹¹⁾는 도료 도장시 발생하는 VOC의 농도를 분석하였다⁹⁾. 이들의 연구결과는 본 연구의 결과와 잘 일치한다. 예를 들어, 유성의 경우 toluene과 ethylbenzene, xylene의 농도가 매우 높게 나타난 반면(각각 910, 470, 500 ppbv), 목재용 도료에서는 benzene과 hexane이 높게 나타났다(각각 4040, 470 ppbv). 이에 반해, 수성도료는 VOC의 농도가 전반적으로 낮게 나타났다.

3.3. TVOC와 ΣVOC의 비교

Fig. 4는 GC/FID로 검출한 6종 VOC의 합에 해당하는 ΣVOC와 TVOC(T)를 대비한 결과를 상대함량(%)의 형태로 제시한 것이다. 6종 VOC만으로 TVOC(T)의 80%를 차지하는 도료는 8개, 50% 이상 차지하는 제품은 20개로 전체의 65%에 달한다. 이 외에 35%의 도료가 규제물질 이외의 다른 VOC를 주성분으로 제조했다는 것을 간접적으로 확인할 수 있다(락카제를 제외한 상도마감제품, 유성, 발수제, 자보용의 상도 single 제품 등이 이에 해당한다).

Fig. 5는 두 가지의 총VOC 농도를 상관분석에 기초하여 비교한 것이다. TVOC의 경우, 제품에 따라 신나의 사용이 권장되는 경우가 존재한다. 따라서 도료와 신나(thinner)를 권장 희석비로 희석해 분석한 것 TVOC(T)와 도료만의 TVOC(P)로 분석한 것을 구분하였다(단, TVOC와 ΣVOC의 단순비교에서는 TVOC(T)만을 이용하여 ΣVOC와 비교하였다(Table 3, Fig. 1,3,4)). 그 비교 결과를 보면, 신나를 사용한 경우, 그 사용량만큼 TVOC양이 일정하게 증가하여 $r=0.984$ ($p=5.86 \times 10^{-14}$)로 상관성이 높았다. 그러나 TVOC(P)와 개별 VOC합 (ΣVOC)의 비교에서는 상대적으로 상관성의 강도가 약하게 나타났다($r=0.362$, $p=0.059$). 이러한 결과를 보면, TVOC가 높다 하더라도 반드시 규제대상물질을 많이 포함한다고 단정짓기는 어려운 것으로 보인다. 따라서 규제기준을 만족시키기 위하여 실질적으로 제품에 함유된 용제사용을 줄이는 경우도 있겠지만, 규제물질 이외의 대체용제를 사용함으로써 규제기준을 만족시키는 가능성도 배제할 수 없다.

4. 결 론

실질적으로 도료에 사용하는 VOC의 함유량을 알아 보기 위해, TVOC와 도료에서 가장 많이 사용하는 물

질 13종을 분석하였다. 그 결과, 도료의 TVOC(T)는 함유량 500~700 g L⁻¹ 사이의 제품이 약 45%로 주를 이루었다. 또한 ΣVOC는 400~600 g L⁻¹ 사이가 약 40%로 ΣVOC가 조금 낮은 농도를 보였다. TVOC(T)에서는 수성과 친환경도료 만이 100 g L⁻¹ 이하의 농도를 보였으며(총 4개 제품, 12.9%), 이들은 수분과 불휘발분의 함량이 전체의 93% 이상을 차지하였다. 반면, ΣVOC를 기준으로 볼 때, 120 g/l 이하의 제품이 10개로 32%에 달했다.

GC/FID로 분석한 결과, 분석대상 13종 중 toluene, ethylbenzene, p-xylene, o-xylene, isopropyl alcohol, MEK 등 6개 성분 위주로 검출이 이루어졌다. 본 연구에 의하면, 선진 외국의 제품과 같이 국내에서도 도료에 사용하는 용제의 종류가 비교적 제한적이란 것을 추정할 수 있다(그 대부분이 toluene, ethylbenzene, xylene류에 해당한다).

환경부에서 제시한 도료중 VOC의 함량기준을 초과한 제품은 전체 31개 중에서 TVOC항목에서 15개, ΣVOC기준으로 5개 제품으로 나타났다. TVOC(T)와 ΣVOC의 상관분석 결과($r=0.362$, $p=0.059$), 두 분석방법 간에 어느 정도 상관성이 존재하는 것을 알 수 있다. 양자의 비교결과에서도 일정 수준 이상으로 농도의 차이가 나타나는 것을 알 수 있었다. 이 중 ΣVOC가 TVOC(T)의 80% 이상을 차지하는 제품은 8개, 50% 이상 차지하는 경우는 20개였다. 이러한 결과를 감안하면, ΣVOC로는 규제기준을 초과하지 않아도 TVOC의 농도가 규제기준 이상인 경우가 많다는 것을 알 수 있다. 따라서 규제대상물질을 제한적으로 규정하는 현재의 규제방식으로는 실제 VOC함유량을 저감하는 데 어느 정도 한계가 있음을 확인할 수 있다. 따라서 보다 효과적으로 VOC저감을 유도하기 위해서는, 제품 용제 사용을 줄일 수 있는 방법을 체계적으로 확보하기 위한 노력이 필요하다.

참고문헌

1. 권오상, 안동환, 김원희. 대기오염도의 공간적 분포변화 분석, 자원환경경제연구, 2004, 13(1), 83~117.
2. 일본 환경성. Air Pollution Control Law.
3. EPA. "40CFR Part59. 100 VOC Definition", 2000.
4. 환경부. 수도권대기환경청 "환경친화형도료의 보급 및 사용에 관한 지침" 2005.
5. 국립환경과학원. 대기정책지원시스템(CAPSS), 2004.
6. Clark L., Kaldon S., Reid E. and Ellicks D. Putting

- solvent back in paint legally*, 『Metal Finishing』 **1999**.
Volume 97(4), 24+26-28(5).
7. 환경부, 수도권 대기환경 개선에 대한 특별법, 2005.
8. 환경부 고시 제 2004-141호, 2004.
9. 국립환경과학원 고시 제 2005-11호, 2005.
10. Na K.S., Kim Y. P., Moon I., Moon K. C., *Chemical composition of major VOC emission sources in the Seoul atmosphere*, Chemosphere, **2004**. 55, 585-594.
11. Srivastava P.K., Pandit G.G., Sharma S. and Mohan Rao A.M., *Volatile organic compounds in indoor environments in Mumbai, India*, The Science of the Total Environment, **2000**. 255, 161-168.