

여수산단 대기 중 휘발성유기화합물질 농도 경향 Trends of Volatile Organic Compounds in the Ambient Air of Yeosu Industrial Complex

전 준 민* · 허 당 · 김 동 술¹⁾

순천제일대학 환경과,

¹⁾경희대학교 환경응용화학부 대기오염연구실

(2003년 8월 22일 접수, 2003년 10월 29일 채택)

Jun-Min Jeon*, Dang Hur and Dong-Sul Kim¹⁾

Dept. of Environmental Engineering, Suncheon First College

¹⁾*Air Pollution Lab., School of Environment & Applied Chemistry*

Kyung Hee University

(Received 22 August 2003, accepted 29 October 2003)

Abstract

The concentrations of volatile organic compounds (VOCs) in the ambient air were measured at three sites (Samil-dong, SRO and EFMC) in Yeosu industrial complex during September 2000 to August 2001. Air samples were collected for 24 hours in Silicocan canister (6 l) with constant flow samplers every 6 days and analyzed using a cryogenic preconcentration system and a GC/MS. At each site, we identified 35 species known as on both the carcinogenic and mutagenicity by the EPA US (TO-14 manual).

No relationship was found between VOCs concentration at three sampling points. Furthermore, the result shows that there appears to be a variety distribution of the concentration. BTX, vinyl chloride and high concentrations of 1, 2-dichloroethane were observed at the sampling sites. Especially, high concentration of toxic VOCs, such as vinyl chloride, chloroform, 1, 2-dichloroethane and benzene were shown at environmental facilities management cooperation (EMFC) site. They seem to be emitted from the facility of wastewater treatment in Yeosu industrial complex.

It was difficult to tell the seasonal variation of total VOCs concentration. Nevertheless, the concentration in winter was typically higher than in summer. The concentrations of toxic VOCs contents in Yeosu industrial complex were generally lower than those in Ulsan complex, although those were similar or less than in Seoul and Daegu. Whereas, toluene and styrene emitted from Yeosu industrial complex were higher than those of Edmonton industrial complex in Canada. Especially, toluene was third times higher than those observed from Texas, USA.

Key words : VOCs, Canister, GC-MSD, O₃ precursor, Yeosu industrial area

* Corresponding author

Tel : +82-(0)61-740-1306, E-mail : jmjeon@suncheon.ac.kr

1. 서 론

미국 환경청 (EPA)에서는 휘발성유기화합물질 (volatile organic compounds; 이하 VOCs)를 오존(O₃) 생성물질로서 질소산화물(NOx)과 함께 관리하고 있으며, 또한 benzene, 1,3-butadiene 등의 위해성 성분들은 다른 유해대기오염물질 (hazardous air pollutants; 이하 HAPs)로서 관리하는 등 2가지 측면을 모두 고려하고 있고, 유럽 및 OECD 등 선진국에서도 VOCs에 대한 관리가 대기 질 (air quality) 관리의 주요 정책수단으로 이용되고 있다 (Harley and Cass, 1995; Singh *et al.*, 1992).

현재, 국내 · 외 대도시 지역의 VOCs 물질은 차량 증가 및 난방연료 사용 등 여러 요인에 의해 증가 추세에 있기 때문에 광화학 탄응성을 고려한 오존 전구물질 (precursor)에 대한 연구가 주 관심의 대상이나 (Na *et al.*, 2001; Parrish and Fehsenfeld, 2000), 여수산단과 같이 VOCs 배출이 지속적으로 발생되고 성분 조성의 변화가 빈번한 석유화학 공단지역에서는 광화학 반응의 관점보다는 인체 유해성 물질의 저감 차원에서 유해대기오염물질 (HAP)로 분류된 VOCs 물질 관리에 중점을 두어 (김영성, 1999; US EPA, 1999), 이에 따른 VOCs 배출원에 대한 원인 규명과 함께 효율적인 관리방안 마련이 시급하다.

본 연구지역인 여수산단은 1969년 종합적인 석유화학단지조 조성되기 시작하여 현재 93개 업체가 입주하여 가동중에 있으며, 숲촌공업단지 및 확장 조성될 계획에 있는 공단면적을 포함하면 대규모 중화학산단으로 발전할 전망이다 (한국산업단지공단, 2001). 또한 여수산단은 다른 지역 산단과는 달리 대부분 석유화학 산업시설이기 때문에 일반 대기오염물질 뿐만 아니라 VOCs (악취 포함) 물질 배출로 인하여 주변지역 주민들의 불만과 함께 민원이 자주 제기됨에 따라 산단내 입주 산업체에서는 VOCs 물질의 저감 및 방지관리에 매우 고심 중에 있다. 여수산단은 대기오염물질 (VOCs 포함)과 관련하여 1996년 9월 “대기보전특별대책지역”과, 1999년 12월 “대기보전 규제지역”으로 지정됨에 따라 VOCs 물질에 대해서는 엄격한 배출억제 및 방시설비를 요구하고 있고, 산단내 산업체에서는 VOCs 배출시설 기준의 강화로 대상시설에 대한 투자와 관리에 많은 관심을 가지고

있으며 향후 대기관리정책 변화에 민감한 편이다. 지금까지 여수산단의 대기 중 VOCs 물질에 대한 조사는 여러 연구기관 (김영성 등, 1998; 김용표 등, 1997; NIER, 1997; KIST, 1996)에서 특정 연구목적에 따라 일부 기간에 조사된 사례는 있었으나, 이러한 연구들도 상시적인 관측을 통한 연간 농도 변화추이를 파악하는 데는 다소 미흡한 자료들이며, 이후에는 이와 관련한 연구는 진행되지 않아 여수산단 지역의 VOCs 농도경향은 알 수 없다. 지금도 여수산단과 관련하여 VOCs 물질 저감을 위해 정부나 산업체에서 다각적인 노력은 하고 있으나, 필수적인 기초자료 부족으로 VOCs 물질에 대한 체계적인 관리방안 마련에는 미진한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 여수산단내 대기 중 US EPA (1997)에서 인체 유해성이 있는 물질로 분류된 VOCs를 대상으로 2000년 9월부터 2001년 8월까지 관측하여, 1996년 대기보전특별대책지역 지정 이후의 VOCs 농도분포를 비교 평가함으로써, 향후 정부에서 추진중인 석유화학 공단지역의 유해대기오염물질 (HAPs)에 대한 정책 및 관리방안 마련 시 참고자료로 활용코자 한다.

2. 조사 및 분석

2.1 시료 채취지점

전남 여수시에 위치한 여수산단의 지리적 특성을 보면, 앞쪽인 북쪽으로는 광양만과 바다 건너편에는 대규모의 광양제철소가 있고, 뒤쪽인 남쪽으로는 400 m 이상의 영취산으로 둘러 쌓여 있으며, 대각선 좌측인 북서쪽으로는 현대강관 및 현대자동차가 입주예정인, 숲촌공업단지가 조성 중에 있다. 한국산업단지공단 서남지역본부 (2001)에 의하면, 여수산단내 총 입주업체는 93개사이며, 이 중 현재 78개사가 가동중에 있고 15개사는 건설중이거나 휴업상태에 있다. 업종별로 구분하면 석유화학 관련 사업장이 50개사, 기계 관련이 25개사, 비금속 및 비제조업 등 기타 18개사가 입주하고 있으며, VOCs 배출과 관련하여 영산강유역관리청 (2001)의 보고대상 사업장은 51개 업체가 해당된다.

본 연구에서 VOCs 물질의 시료채취는 2000년 9월부터 2001년 8월까지 1년 (호란날 제외)에 걸쳐 6

일 간격으로 Silicocan canister를 이용하여 지상으로 부터 약 10~15 m 높이에서 24시간 포집하였으며, 조사지점은 삼일동 (samil-dong), 서남지역본부 (SRO, KICOX), 환경시설관리공사 (EFMC) 3곳을 대상으로 하였다. 그림 1과 같이 조사지점은 그간 NIER (1997)을 비롯하여 여러 연구기관에서 여수산단 대기 중의 VOCs 측정시 조사하였던 지점으로서, 본 연구에서도 대기 중 VOCs 거동특성 변화를 기존자료와 비교 평가하기 위해, 그리고 시료채취기의 보관 용이성 등을 고려하여 선정하였다. 조사지점들을 간략히 살펴보면, 삼일동 지점은 여수산단 중 주민들이 가장 많이 거주하는 인구 밀집지역으로서 왼쪽으로 약 150m 떨어진 곳에 4차선의 도로가 있고, 도로 건너편에는 대규모 석유화학공장들이 있으며, 이 지점에서 약 50m내에 일반 대기오염물질을 연속 측정하는 자동측정소가 위치해 있다. 중흥동 한국산업단지공단 서남지역본부 지점은 오른쪽으로 약 100m 떨어진 곳에 4차선 도로가 인접해 있고, 전방 및 왼쪽으로는 석유화학공장으로 둘러싸여 있으며, 뒤편으로는 석유화학공장과의 사이에 낮은 동산이 있다. 추가 조사지점인 월내동 환경시설관리공사 지점은 2001년 3월부터 시료를 채취하였는데, 이 지점은 여수산단내에서 북동쪽 지역의 대기 질을 대표할 수 있는 지점이며, 여수산단내 각 사업장에서 발생하는 산업폐수를 위탁처리해 주는 시설로서 산업폐수에는 VOCs 성분이 다량 함유되어 있기 때문에 폐수처리시 VOCs 성분이 대기 중으로 다량 배출될 것으로 예상되어 조사지점으로 추가 선정하였다.

표 1은 본 조사기간 동안 여수지역의 기상특성 (여수화력, 2002)을 나타낸 것으로, 공인된 자료를 이용해야 하나 여수기상대 자료는 여수산단 지역에서 우선 거리가 멀며, 방위도 다르고 지형적인 차이가 있기 때문에 직접적인 여수산단 지역의 기상현상을 대표하기 어렵다. 따라서 기상현상의 오차를 최소화하기 위해 본 연구에서는 시료채취 조사지점에서 가장 인접한 지역에 있는 여수화력 (2002)의 시간대별 관측 자료를 활용하였다. 표와 같이 대체적으로 여수산단 지역의 VOCs 조사기간내 연평균 기온은 17.5°C이며, 습도는 70.1%, 풍속은 1.4 m/s으로 일반적인 해안성 기상현상을 나타냈으며, 시간대별 풍향은 북서 (NW)풍이 연간 16.0% 빈도를 보이면서 주 풍향을 이루었고, 무풍 (calm)도 5.6%로 나타났다. 측정기간

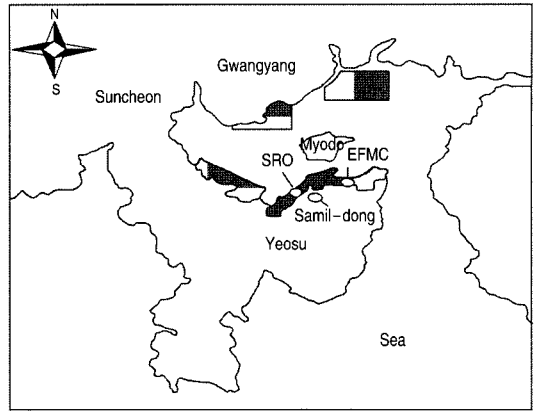


Fig. 1. Location of measurement sites in Yeosu industrial complex.

Table 1. Seasonal meteorological conditions during sampling period in Yeosu industrial complex.

	Autumn (Sep. '00 ~ Nov. '00)	Winter (Dec. '00 ~ Feb. '01)	Spring (Mar. '01 ~ May '01)	Summer (Jun. '01 ~ Aug. '01)	Avg. (Sep. '00 ~ Aug. '01)
Temp. (°C)	19.9	4.0	14.9	25.6	17.5
W.S. (m/sec)	1.7	1.5	1.4	1.2	1.4
R.H (%)	76.6	59.2	61.3	79.7	70.1
W.D.	NE	NW	NW	SSW	NW

동안 여수산단의 일반적인 기상현황 및 계절별 기상현황은 표 1, 풍배도는 그림 2와 같다.

2.2 시료채취 및 분석

본 연구지역인 여수산단의 VOCs 물질에 대한 대기 중 농도변화를 고찰함에 있어 측정물질로는 발암성 (carcinogenic)과 돌연변이성 (mutagenicity) 등 미국 EPA에서 인체 유해성 측면을 고려하여 주요 물질로 관리하고 있는 TO-14 성분 중 35개 물질을 조사하였다 (US EPA, 1999). VOCs 물질의 시료채취는 용기 (canister) 채취법으로서, 본 실험에 사용된 canister는 미국 Restek사의 silicocan으로 용량은 6l, 재질은 SS, 내면과 밸브는 VOCs 성분 흡착을 방지하기 위해 비활성 silica로 코팅되어 있다. 또한 유속조절기를 이용하여 시료를 24시간 채취하였으며, 유속 조절기는 완제품으로 시판되고 있고, 조절기 앞에는

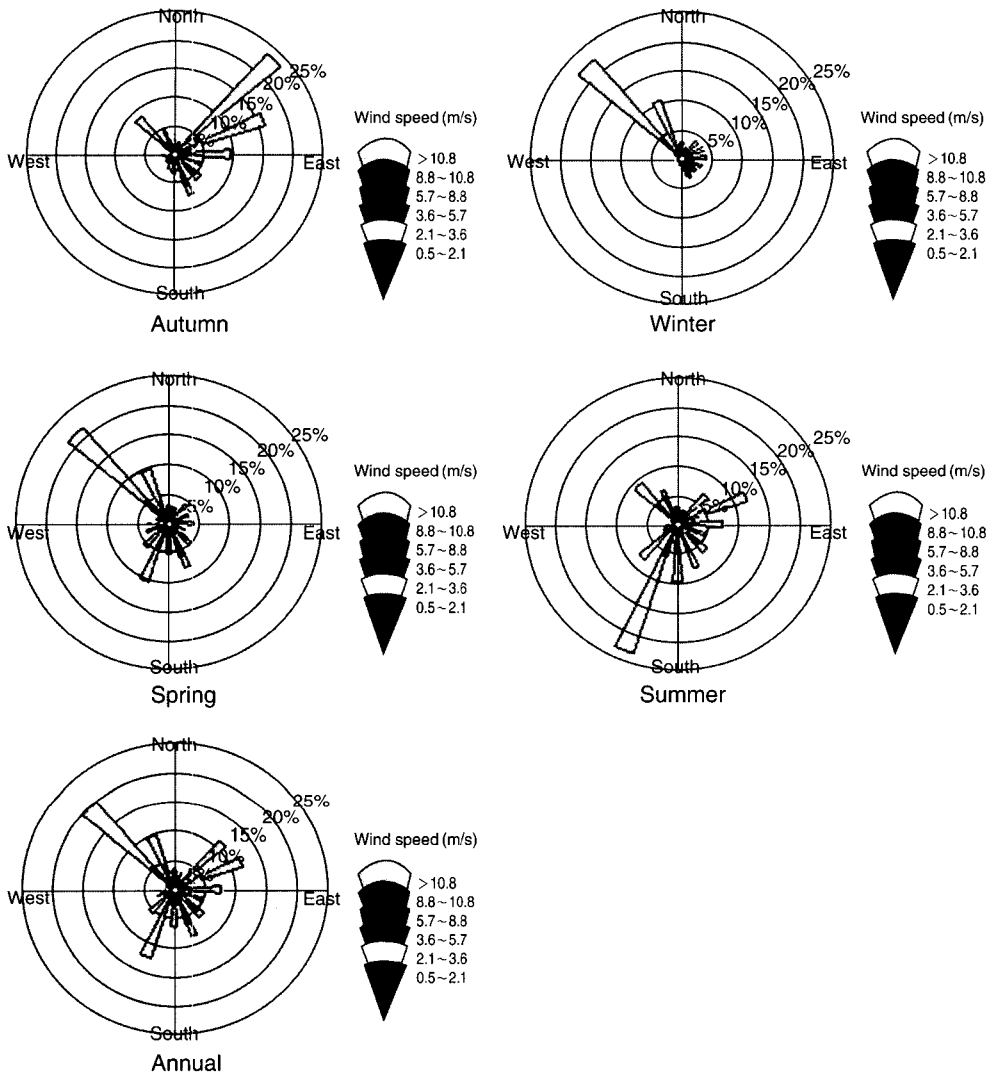


Fig. 2. Wind rose during the sampling period in Yeosu industrial complex.

필터가 부착되어 있어 일차적으로 입자상 물질을 걸러주기 때문에 분진에 대한 오염영향은 거의 없다. 이에 관한 내용은 전준민 등(2002)에 자세히 기술되어 있다. 포집된 시료는 실험실로 옮겨와 전처리장치(preconcentrator)에서 농축된 다음 GC/MSD으로 분석하였으며, 자세한 분석조건은 표 2, 분석조건에 의한 크로마토그램은 그림 3과 같다. 각각의 VOCs 물질에 대한 γ^2 값은 일부 성분을 제외하곤 대부분의 물질들은 모두 0.99 이상을 보여 다른 연구자들의

검량선과 비교했을 때 우수한 결과를 보이고 있으나, 일부 성분(1, 2, 4-TMB, 1, 3, 5-TMB)에 있어서는 0.98 정도를 보였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 여수산단의 연평균 VOCs 농도

표 3은 2000년 9월부터 2001년 8월까지 6일 간격

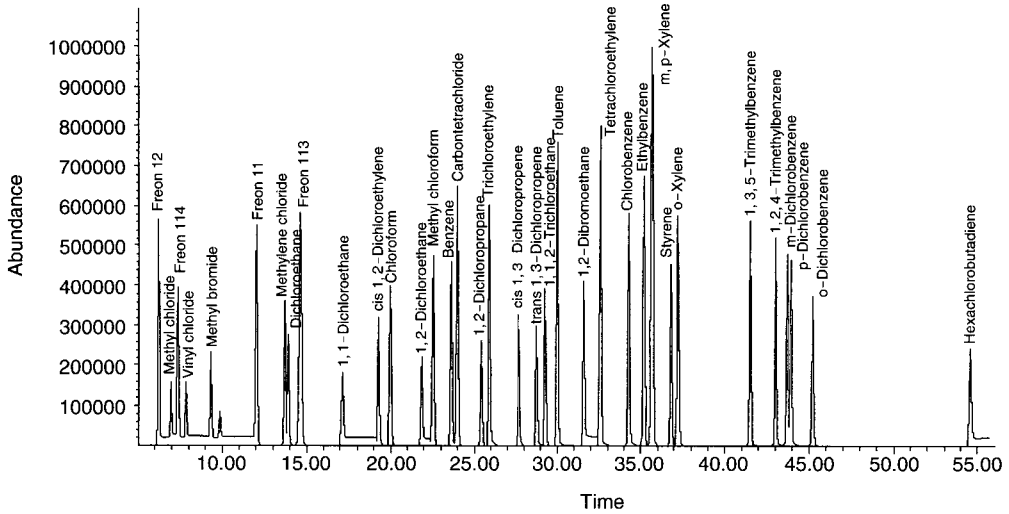


Fig. 3. A typical chromatograms of VOCs standard gases analyzed by GC/MSD.

Table 2. Summary of instrumental and analytical condition of GC/MSD.

Instrument	Instrumental model and conditions
Preconcentrator	Entech, 7100 • Module 1 : Tenex & Glass bead trap (cryo : -150°C, dsorb : 20°C) • Module 2 : Tenex Trap (cryo : -10°C, dsorb : 180°C) • Forcuser : (cryo : -160°C, dsorb : 80°C)
Diluter	Entech, 4600
Cleaning system	Entech, 3100
GC/MSD	HP-6890 / HP-5973N • Column : HP-1 capillary column (60 m × 0.32 mm × 5 μm) • Column temp : 40°C (5 min) → 70°C (5min) → 150°C (5min) → 200°C (5min) → 220°C (5min) • Ramp rate : 5°C/min to 200°C, 10°C/min to 220°C • Column flow : 1 ml/min • MS ion source temp. : 230°C

으로 여수산단내 VOCs 물질의 3개 측정지점에서 조사한 연평균 VOCs 농도를 나타낸 것이다. 여수산단내 대기 중 연평균 VOCs 농도는 시료채취 지점과 관계 없이 조사대상 물질에 따라 매우 다양한 농도 분포를 보이고 있었으며, BTX, 염화비닐 및 1,2-디클로로에탄 성분들은 고농도로 조사되었다. 전체적

으로 여수산단내 3개 조사지점에서 보인 유해성 VOCs 성분들의 농도는 1994~1995년 KIST (1996)에서 조사한 시기보다 다소 낮아졌는데, 이는 1996년 9월 여수산단이 “대기보전특별대책지역”으로 지정됨에 따라 VOCs의 배출규제 강화로 각 사업체에서 VOCs 배출시설들에 대한 투자 증가와 방지시설 관리에 많은 관심을 갖은 결과로 이해된다. 그러나 일부 VOCs 물질들에 있어서는 국내·외 도시지역에 비해 고농도 경향을 보였다(Na *et al.*, 2001; Derwent *et al.*, 2000; Cheng *et al.*, 1997).

조사지점별 VOCs 농도를 보면, 여수산단의 대표적인 주거지역이면서 인구밀도가 가장 높은 삼일동(samil-dong) 지점에서 톨루엔 성분의 연평균 농도는 1.85 ppb로서 조사대상 성분 중 가장 높은 농도를 보였으며, 벤젠 (1.16 ppb), 염화비닐 (0.89 ppb), 할로겐화합물, 에틸벤젠 및 자일렌 성분 순으로 검출되었다. 사업장과 인접한 중흥동 서남지역본부(SRO) 지점에서는 톨루엔 성분의 연평균 농도는 4.19 ppb로서 삼일동 지점보다 연평균으로 약 2.3배 높았으며, 염화비닐 (2.25 ppb), 스티렌 (0.99 ppb), 벤젠 (0.96 ppb), 할로겐화합물 및 자일렌 순으로, 일반지역과는 다소 특이한 사업장인 환경시설관리공사(EFMC) 지점에서는 삼일동이나 서남지역본부 지점에서 높게 검출된 톨루엔 성분 농도(연평균 1.68 ppb)는 낮게 조사된 반면, 미국 캘리포니아주나 EPA의 IRIS

Table 3. Summary of annual mean concentrations of VOCs in Yeosu industrial complex.

(unit : ppbv)

Species	Samil-dong (n=48)			SRO ¹⁾ (n=47)			EFMC ²⁾ (n=20)		
	Mean ± s.d.	Median	Range	Mean ± s.d.	Median	Range	Mean ± s.d.	Median	Range
Freon 12	0.53 ± 0.37	0.50	0.08 ~ 2.14	0.50 ± 0.39	0.46	ND ~ 2.04	0.52 ± 0.51	0.41	0.07 ~ 2.09
Methyl chloride	0.47 ± 0.35	0.54	ND ³⁾ ~ 1.27	0.40 ± 0.29	0.50	ND ~ 1.15	0.45 ± 0.31	0.43	0.06 ~ 1.04
Freon 114	0.05 ± 0.09	0.02	ND ~ 0.36	0.07 ± 0.10	0.02	ND ~ 0.37	0.02 ± 0.02	0.02	ND ~ 0.06
Vinyl chloride	0.89 ± 1.54	0.21	ND ~ 5.46	2.25 ± 4.65	0.25	ND ~ 24.8	4.05 ± 7.44	1.30	0.15 ~ 32.6
Methyl bromide	0.03 ± 0.06	0.00	ND ~ 0.35	0.03 ± 0.05	0.00	ND ~ 0.28	0.10 ± 0.08	0.07	ND ~ 0.25
Freon 11	0.24 ± 0.11	0.25	ND ~ 0.53	0.24 ± 0.12	0.24	0.03 ~ 0.67	0.19 ± 0.12	0.17	0.03 ~ 0.42
1, 1-Dichloroethene	0.01 ± 0.01	0.01	ND ~ 0.02	0.01 ± 0.01	0.01	ND ~ 0.03	0.06 ± 0.12	0.01	0.01 ~ 0.50
Methylene chloride	0.21 ± 0.14	0.16	0.03 ~ 0.60	0.16 ± 0.12	0.13	0.03 ~ 0.56	0.32 ± 0.24	0.27	0.07 ~ 0.95
Freon 113	0.15 ± 0.12	0.11	0.03 ~ 0.53	0.14 ± 0.11	0.10	0.03 ~ 0.40	0.09 ± 0.05	0.07	0.03 ~ 0.22
1, 1-Dichloroethane	0.06 ± 0.13	0.00	ND ~ 0.59	0.03 ± 0.07	0.00	ND ~ 0.36	0.13 ± 0.21	0.03	ND ~ 0.78
cis-1, 2-Dichloroethylene	0.08 ± 0.15	0.00	ND ~ 0.60	0.03 ± 0.08	0.00	ND ~ 0.47	0.03 ± 0.06	0.00	ND ~ 0.11
Chloroform	0.18 ± 0.26	0.07	0.02 ~ 1.60	0.13 ± 0.16	0.06	0.02 ~ 0.87	0.33 ± 0.59	0.09	0.02 ~ 2.32
1, 2-Dichloroethane	0.30 ± 0.38	0.15	0.02 ~ 1.90	0.35 ± 0.41	0.16	0.02 ~ 1.63	11.9 ± 29.2	1.06	0.18 ~ 126
Methyl chloroform	0.15 ± 0.14	0.09	0.02 ~ 0.55	0.20 ± 0.18	0.17	0.02 ~ 1.15	0.10 ± 0.07	0.08	0.03 ~ 0.23
Benzene	1.16 ± 1.39	0.67	0.09 ~ 7.42	0.96 ± 0.80	0.77	0.03 ~ 3.93	2.27 ± 2.55	1.34	0.05 ~ 10.2
Carbon tetrachloride	0.19 ± 0.17	0.14	0.02 ~ 0.94	0.18 ± 0.12	0.16	0.01 ~ 0.53	0.16 ± 0.14	0.12	0.02 ~ 0.56
1, 2-Dichloropropane	0.06 ± 0.11	0.02	ND ~ 0.51	0.12 ± 0.26	0.03	ND ~ 1.32	0.02 ± 0.02	0.01	ND ~ 0.08
Trichloroethylene	0.11 ± 0.10	0.06	ND ~ 0.38	0.10 ± 0.10	0.06	ND ~ 0.39	0.07 ± 0.03	0.06	0.02 ~ 0.15
cis-1, 3-Dichloropropene	0.06 ± 0.15	0.00	ND ~ 0.61	0.05 ± 0.19	0.00	ND ~ 1.19	ND ± 0.00	0.00	ND ~ ND
trans-1, 3-Dichloropropene	0.03 ± 0.10	0.00	ND ~ 0.49	0.02 ± 0.08	0.00	ND ~ 0.40	ND ± 0.00	0.00	ND ~ ND
1, 1, 2-Trichloroethane	0.10 ± 0.15	0.02	ND ~ 0.55	0.10 ± 0.13	0.05	ND ~ 0.46	0.15 ± 0.16	0.09	ND ~ 0.52
Toluene	1.85 ± 2.04	1.33	0.16 ~ 11.8	4.19 ± 5.26	2.15	0.06 ~ 25.7	1.68 ± 2.01	0.90	0.06 ~ 6.63
1, 2-Dibromoethane	0.05 ± 0.10	0.00	ND ~ 0.34	0.05 ± 0.12	0.00	ND ~ 0.44	ND ± 0.00	0.00	ND ~ ND
Tetrachloroethylene	0.11 ± 0.11	0.05	ND ~ 0.34	0.11 ± 0.11	0.05	ND ~ 0.32	0.06 ± 0.05	0.04	ND ~ 0.21
Chlorobenzene	0.10 ± 0.14	0.02	ND ~ 0.41	0.12 ± 0.15	0.04	ND ~ 0.42	0.04 ± 0.03	0.04	ND ~ 0.09
Ethylbenzene	0.46 ± 0.48	0.27	0.04 ~ 2.45	0.33 ± 0.29	0.24	0.02 ~ 0.96	0.30 ± 0.41	0.12	0.02 ~ 1.59
m,p-Xylene	0.33 ± 0.31	0.22	0.01 ~ 1.11	0.29 ± 0.31	0.15	0.01 ~ 1.26	0.30 ± 0.34	0.16	0.02 ~ 1.25
Styrene	0.36 ± 0.39	0.26	ND ~ 1.65	0.99 ± 1.41	0.45	ND ~ 5.61	0.16 ± 0.15	0.12	0.03 ~ 0.55
o-Xylene	0.33 ± 0.32	0.19	ND ~ 1.15	0.33 ± 0.34	0.18	ND ~ 1.24	0.32 ± 0.34	0.18	0.03 ~ 1.15
1, 3, 5-Trimethylbenzene	0.08 ± 0.12	0.04	ND ~ 0.63	0.08 ± 0.12	0.06	ND ~ 0.51	0.09 ± 0.10	0.06	ND ~ 0.35
1, 2, 4-Trimethylbenzene	0.10 ± 0.12	0.06	ND ~ 0.52	0.08 ± 0.09	0.06	ND ~ 0.36	0.18 ± 0.18	0.11	0.03 ~ 0.67
m-Dichlorobenzene	0.01 ± 0.02	0.00	ND ~ 0.11	0.01 ± 0.01	0.00	ND ~ 0.04	0.01 ± 0.00	0.00	ND ~ 0.01
o-Dichlorobenzene	0.03 ± 0.07	0.00	ND ~ 0.30	0.03 ± 0.06	0.00	ND ~ 0.30	0.04 ± 0.04	0.03	ND ~ 0.15
p-Dichlorobenzene	0.01 ± 0.02	0.00	ND ~ 0.12	0.01 ± 0.01	0.00	ND ~ 0.05	0.01 ± 0.00	0.00	ND ~ 0.02
Hexachlorobutadiene	0.07 ± 0.16	0.00	ND ~ 0.77	0.02 ± 0.04	0.00	ND ~ 0.22	0.03 ± 0.05	0.00	ND ~ 0.13

¹⁾Southwest Regional Office, KICCOX ²⁾EMFC (environmental facilities management cooperation) ³⁾Not detected (less than 0.01 ppb)

(Integrated Risk Information System)에서 유해성 물질로 알려진 성분들인 염화비닐, 클로로포름, 1,2-디클로로에탄 및 벤젠 성분들은 매우 높게 관측되었다 (USEPA, 1996; CARB, 1991). 특히, 1,2-디클로로에탄 성분은 연평균 11.89 ppb으로 매우 고농도였으며, 염화비닐 4.05 ppb, 벤젠 2.27 ppb 및 클로로포름 성분은 0.33 ppb으로 앞의 두 조사지점과는 다른 농도경향을 보였다. 이는 여수산단내 사업장 중 약 85% 이상이 석유화학 및 관련산업으로서 석유화학 사업장의 산업폐수에는 다량의 VOCs 물질이 함유되어

있기 때문에 (양성봉, 1998), 이 시설에 유입된 폐수를 위탁처리시 폐수처리공정 (폭기조, 균등조, 농축조 등) 시설에서 배출되는 VOCs에 의한 영향으로 보여진다. 이의 상관성을 보기 위해 이 시설의 폐수처리장 폭기조 및 균등조 상부의 대기시료를 채취하여 분석한 결과, 염화비닐, 1,2-디클로로에탄 및 BTX 성분들은 고농도로 검출되고 있었고, 또한, 현재 여수산단내 1,2-디클로로에탄 성분은 석유화학 관련 산업과 VCM 공장에서도, 염화비닐 성분은 염화비닐 제조 및 폴리염화비닐 (PVC) 합성공장 사업장에서

발생되고 있으며, BTX 성분들은 거의 대부분 석유화학관련 사업장에서 취급하고 있기 때문에 이 지점에서 높게 관측된 것으로 판단된다.

위와 같이 여수산단내의 VOCs 물질 중 고농도 경향을 보인 성분들을 보면, 벤젠 성분은 발암성 이외에 중추 신경쇠약, 피부자극 뿐만 아니라 (WHO, 1987), 대기중의 오존(O₃) 형성을 증진시키는 등 환경과 인체의 두 가지 측면에서 관심이 되는 성분이다 (Harley and Cass, 1990). 벤젠의 배출원은 다양하며 도심의 경우 주로 자동차 배출가스, 가솔린 증발(주유소 등)의 형태로 배출되고, 공단지역은 석유정제 및 석유화학 공장 등에서 저장탱크나 밸브, 플랜지 등에서 비산 배출되고 있다 (Schaich, 1991). 국내의 경우 아직 VOCs 물질에 대한 대기환경기준치는 없으나, 영국의 경우 1994년 일반 대기 중 벤젠과 1,3-부타디엔 농도를 각각 5ppb와 1ppb로 설정한 이후 벤젠 성분은 2001년부터 1ppb로 강화한 바 있으며, 일본에서는 1997년 벤젠 성분은 3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (약 0.9ppb), 트리클로로에틸렌과 테트라클로로에틸렌 성분을 각각 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 설정하여 관리하고 있다 (백성욱, 2000; UK DOE, 1994b). 따라서 본 조사결과 나타난 여수산단내 3개 지점의 연평균 벤젠 농도 수준은 일본의 대기기준치에 비해 모두 초과하고 있으며, 영국의 기준에 비해 서남지역본부 지점에서는 거의 근접한 수준이고 그 외 두 지점의 연평균 농도는 초과되는 것을 알 수 있다. 또한 일별 벤젠 농도 수준으로는 3개 지점에서 42~65%가 외국 대기기준치를 초과하고 있었다. 물론 본 연구지역인 여수산단은 대규모 석유화학 공단이므로 외국의 대기기준치를 가지고 직접적으로 비교하기에는 다소 무리가 있으나 벤젠 성분의 유해성을 감안할 때 여수산단 지역의 벤젠 성분에 대한 지속적인 관리는 필요할 것으로 보인다. 톨루엔 성분은 벤젠과 같이 독성은 강하지는 않으나 사업장 등과 같은 환경에서 100ppm 이상의 고농도로 폭로되면 눈, 목, 기도 및 피부의 자극현상과 함께 마취에 이르기 전 단계의 전구증상이 나타나고, 중독시 뇌파 이상으로 비가역적인 신경장애가 올 수 있으며, 간장과 신장장애가 초래된다고 알려져 있다. 톨루엔의 주 배출원은 벤젠과 마찬가지로 자동차 배출가스, 연소, 석유정제 및 석유화학 공장 등의 저장탱크, 코크스 오븐공정, 페인트 및 접착제 등에서 환경 중으로 배출된다 (Singh *et al.*, 1992;

Schaich, 1991). 톨루엔 성분의 배경농도의 상한값은 0.75 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (약 0.2ppb)이고, 도시거주자는 이 농도보다 높은 농도로 노출될 것이 예상되며 일반적인 배경농도는 0.0005~1.31 mg/m^3 (0.13~342.3ppb)으로 보고되고 있다 (US EPA, 1983). 또한 캐나다 온타리오주는 공단지역 일평균 기준치로 627ppb를 설정하여 관리하고 있으며 기준치를 강화시킬 예정에 있다 (MOEE, 1996). 본 연구결과 여수산단내 톨루엔 성분의 연평균 농도범위는 1.68~4.19ppb으로 서남지역본부 지점이 타 조사지점보다 높게 검출되었으며, 이러한 농도범위들은 국내외 도심지역 및 산업지역에서 관측되는 (Na *et al.*, 2001; Derwent *et al.*, 2000; Mohan *et al.*, 1997) 수준이다. 특히, 서남지역본부 지점에서 2000년 12월 26일과 2001년 1월 18일에 측정된 톨루엔 농도는 각각 20.17ppb, 25.73ppb으로 다소 높은 경향을 보였는데, 본 조사지점이 주거지역인 삼일동 보다는 석유화학 관련 사업장(톨루엔 저장시설)과 매우 근거리에 위치하고 있고, 조사 당일의 주 풍향도 북(N)풍으로 주변사업장의 영향에 의한 것으로 판단된다.

또한, 1,2-디클로로에탄 성분은 인간활동에 의해 생성되며 전 지구적인 배경농도는 북위 40°에서 약 0.04ppb으로 보고되고 있으며, 이 성분은 납을 함유한 가솔린의 첨가제와 화학물질 제조 특히, 염화비닐의 생산에 제일 많이 사용되며, 1,2-디클로로에탄의 80~90%가 여기에 사용된다 (Singh *et al.*, 1992). CARB (1991) 보고에 의하면 이 성분은 발암물질로 분류되어 있고, 미국 7대도시에서 0.5~6.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.12~1.48ppb), 스웨덴 대기 중에서는 약 4.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 농도로 조사되고 있으며, 특히 주유소 주위에서 높게 검출되는 것으로 알려져 있다 (NCI, 1978). 또한 캐나다 온타리오주는 공단지역 일평균 기준치로 117ppb를 설정하여 관리하고 있다 (MOEE, 1996). 여수산단내 1,2-디클로로에탄 성분의 대기 중 농도는 대략 0.02~1.90ppb 범위로 조사되고 있으나, 환경시설관리공사 지점에서는 연평균 11.89ppb (0.18~125.8ppb)으로 조사대상 지점 중 가장 높은 농도 분포를 보였으며, 특히 폐수처리시설 (폭기조, 균등조 및 농축조) 공정에서 고농도로 배출되고 있었다. 염화비닐 성분의 주요 배출원으로는 염화비닐 제조공장, 석유화학 공장에서 폴리염화비닐 (PVC) 합성공장이며, 쓰레기 매립장 등을 들 수 있다. 하지만 배출오

염원이 명확하게 규명된 것은 아니며 체계적인 조사 자료도 아직 없는 실정이다. 염화비닐은 폐를 통하여 급속히 흡수되며 혈류를 타고 모든 기관으로 분포되며, 대사체는 간, 신장, 비장 등에서 고농도를 나타낸다. 대사체는 간에서 극성화합물(glutathione, cysteine)과 결합되어 소변으로 배출되며 체내에서의 축적은 거의 없고 생물학적 반감기는 20분 정도이다. 염화비닐은 인체 발암성이 매우 강하며 모든 동물종에 대해 종양을 유발시키고, 흡입, 섭취 및 주사투여에 의해서도 발암성을 보이고 있는 것으로 보고되고 있다(WHO, 1987; Maltoni *et al.*, 1981). 유럽의 조사보고에 의하면 대기 중 배경농도는 $0.1 \sim 0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($0.04 \sim 0.18 \text{ ppb}$)이며, 이러한 범위는 일반적인 검출한계 ($0.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$)보다 낮은 수준이다(WHO, 1987). 또한, 미국에서는 1970년 중반에 염화비닐, 폴리염화비닐 공장 주위에서 $1 \text{ mg}/\text{m}^3$ 이상으로 검출된 바 있으며(Maltoni *et al.*, 1981), 캐나다 온타리오주에서는 공단지역 일평균 기준치로 0.464 ppb를 설정하여 관리하고 있다(MOEE, 1996). 여수산단에서 조사한 염화비닐 성분의 대기 중 연평균 농도분포는 0.89~2.25 ppb으로, 이 성분도 1,2-디클로로에탄과 같이 환경시설관리공사 지점에서 가장 높은 연평균 4.05 ppb ($0.15 \sim 32.58 \text{ ppb}$)으로 측정되고 있었으며, 캐나다 온타리오주 공단지역 기준치 적용시 50%가 상회하고 있었다. 환경시설관리공사 지점의 염화비닐 고농도 현상은 염화비닐 제조와 관련한 석유화학 사업장의 폐수가 다량으로 유입으로 폐수처리시 배출에 의해 기인한 것으로 추정된다.

그림 4는 여수산단내 3개 조사지점에서 인체 유해성이 강한 VOCs 성분들의 연평균 농도를 나타낸 것이다.

3.2 여수산단의 계절별 VOCs 농도

표 4는 여수산단내 대기 중 계절별 VOCs 농도 분포경향을 살펴보고자 삼일동과 서남지역본부 지점의 계절별 VOCs 평균 농도를 나타낸 것이며, 표 4에서는 6개월간 조사한 환경시설관리공사 지점은 제외하였다. 본 연구에서 조사대상 물질 중 계절별 총량적인 VOCs 농도는 전반적으로 겨울철에 높고 봄철에 낮았으며, 조사지점별 전체 VOCs 농도는 미비한 차이지만 삼일동 지점에서 가을, 여름, 겨울, 봄철 순으로, 서남지역본부 지점에서는 겨울, 가을 및 여름, 봄

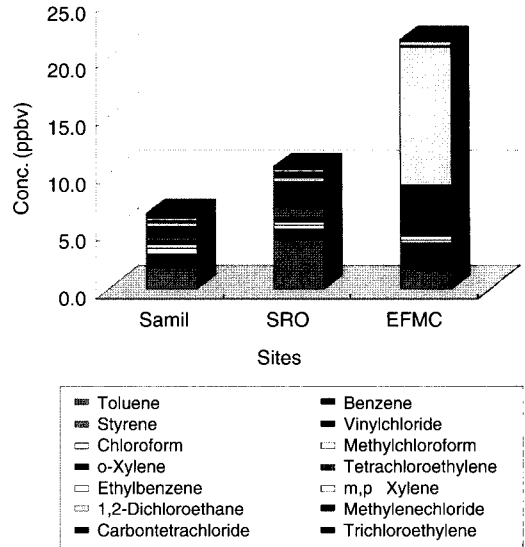


Fig. 4. Annual mean concentrations of VOCs measured at 3 sites in Yeosu industrial complex.

철 순으로 나타났다. 위의 2개 지점에서 산출된 계절별 평균농도가 다른 양상을 보인 것은 성분별에 따른 농도경향이 다르기 때문이다. 성분별 농도경향을 보면 2개 조사지점 모두 분석대상 물질 중 고농도로 관측된 성분들은 톨루엔, 벤젠, 염화비닐, 스티렌 성분들로서 전체 VOCs 농도 중 48~66%를 차지하고 있었다.

조사지점별로는 삼일동 지점에서는 VOCs 총량 중 톨루엔 성분이 21.3% 비율을 차지하였고 벤젠 (13.6%), 염화비닐 (9.23%) 성분들이 고농도로 관측되었다. 계절별로는 가장 높은 비율을 차지하는 톨루엔과 벤젠 성분이 여름철에 각각 40.1%, 47.1%의 비율로 타 계절보다 매우 높았으며, 염화비닐 성분은 겨울철에 41.2%로 관측되었다. 이 지점은 대규모 석유화학 관련 사업장들이 50~100 m 이내에 있고, 일반 가정에서 유기용제 사용으로 인한 배출도 있으나, 이 보다 여름철 고농도 현상은 그림 2의 기상조건에서와 같이 삼일동 지점의 여름철 주 풍향은 남남서(SSW) 풍으로 인근 석유화학 사업장의 톨루엔 및 벤젠 저장시설의 증발 및 누출에 의한 영향이 클 가능성이 있다(Cheng *et al.*, 1997; TNRCC, 1994). 따라서 삼일동 지점은 이들 외의 성분들이 가을철에 높은 농도

Table 4. Summary of seasonal mean concentration of VOCs in Yeosu industrial complex. (unit : ppbv)

Species	Spring		Summer		Autumn		Winter	
	SD ¹⁾ (n = 15)	SRO ²⁾ (n = 15)	SD (n = 8)	SRO (n = 8)	SD (n = 11)	SRO (n = 10)	SD (n = 14)	SRO (n = 14)
Freon 12	0.37	0.36	0.74	0.71	0.62	0.54	0.52	0.51
Methyl chloride	0.47	0.39	0.48	0.48	0.16	0.16	0.69	0.55
Freon 114	0.03	0.05	0.02	0.02	0.06	0.06	0.07	0.12
Vinyl chloride	0.88	2.74	1.03	4.78	0.13	0.11	1.43	1.80
Methyl bromide	0.05	0.05	0.03	0.04	ND	ND	0.04	0.01
Freon 11	0.20	0.19	0.18	0.18	0.35	0.33	0.25	0.27
1, 1-Dichloroethene	0.01	0.01	0.01	0.02	ND	ND	0.01	0.01
Methylene chloride	0.17	0.13	0.20	0.22	0.36	0.24	0.14	0.11
Freon 113	0.09	0.08	0.10	0.11	0.32	0.30	0.10	0.09
1, 1-Dichloroethane	0.01	0.01	ND	0.02	0.21	0.07	0.02	0.03
cis-1, 2-Dichloroethylene	0.01	0.01	ND	ND	0.28	0.09	0.39	0.03
Chloroform	0.08	0.06	0.06	0.10	0.48	0.32	0.12	0.10
1, 2-Dichloroethane	0.15	0.38	0.17	0.31	0.75	0.52	0.20	0.22
Methyl chloroform	0.07	0.13	0.09	0.10	0.36	0.29	0.11	0.25
Benzene	0.87	0.78	2.41	1.10	0.79	0.88	1.05	1.12
Carbon tetrachloride	0.10	0.12	0.14	0.16	0.41	0.30	0.16	0.17
1, 2-Dichloropropane	0.03	0.06	ND	0.02	0.19	0.40	0.02	0.03
Trichloroethylene	0.04	0.04	0.07	0.05	0.22	0.26	0.10	0.09
cis-1, 3-Dichloropropene	ND	ND	ND	ND	0.24	0.22	0.01	0.01
trans-1, 3-Dichloropropene	ND	ND	ND	ND	0.14	0.08	ND	0.01
1, 1, 2-Trichloroethane	0.02	0.06	0.02	0.05	0.27	0.22	0.08	0.08
Toluene	1.37	3.24	3.25	3.19	1.68	4.59	1.71	5.49
1, 2-Dibromoethane	0.01	0.01	ND	0.01	0.19	0.22	0.01	0.00
Tetrachloroethylene	0.04	0.04	0.04	0.04	0.24	0.25	0.12	0.12
Chlorobenzene	0.02	0.03	0.02	0.05	0.27	0.32	0.11	0.12
Ethylbenzene	0.34	0.20	0.76	0.22	0.54	0.63	0.36	0.33
m, p-Xylene	0.15	0.14	0.28	0.12	0.55	0.55	0.38	0.36
Styrene	0.29	0.82	0.35	1.15	0.35	0.67	0.44	1.32
o-Xylene	0.19	0.16	0.23	0.14	0.51	0.64	0.40	0.40
1, 3, 5-Trimethylbenzene	0.09	0.07	0.03	0.03	0.09	0.16	0.09	0.08
1, 2, 4-Trimethylbenzene	0.11	0.08	0.11	0.09	ND	ND	0.15	0.12
m-Dichlorobenzene	0.01	ND	ND	ND	0.03	0.01	0.01	ND
o-Dichlorobenzene	0.02	0.05	ND	ND	0.09	0.07	0.01	ND
p-Dichlorobenzene	0.01	ND	ND	ND	0.03	0.01	0.01	0.01
Hexachlorobutadiene	0.05	0.03	ND	ND	0.11	ND	0.08	0.02

¹⁾Samil-dong. ²⁾Southwest Regional Office, KICOX

로 나타났기 때문에 분석대상 총 VOCs 농도는 가을철에 가장 높았다. 서남지역본부 지점에서는 VOCs 총량 중 톨루엔 성분비율은 삼일동 보다 더욱 높은 32%를 보이면서 염화비닐 (18.3%), 스티렌 (7.7%) 및 벤젠 (7.5%) 성분 순으로 관측되었고, 염화비닐 (여름철에 높음) 성분을 제외한 겨울철이 다른 계절에 비해 높았다. 또한 이 조사지점은 주거지역인 삼일동 지점과는 다르게 약 50 m 이내에 대규모 석유화학 사업장들로 둘러 쌓여 있는 지점으로서 이러한 주변 여건의 영향으로 고농도 경향을 보인 성분들의 농도

가 삼일동 보다 높게 관측된 것으로 보인다. 에어컨 냉매제로 사용되는 성분인 Freon 12 성분은 2지점 모두 여름철에 높게 관측되었다 (WMO, 1985).

한편, 이러한 고농도를 보인 톨루엔 및 벤젠 성분들은 국내·외 도심지역에서는 주로 자동차 배출가스, 가솔린 증발(주유소 등), 가정의 유기용제 사용시 발생되는 성분들로서 (Wadden *et al.*, 1994; Schaich, 1991), 여수산단 지역의 석유화학 관련 사업장에서 이러한 성분들은 화학제품 제조시 원료로 사용되기 때문에 도심지역과는 달리 대규모 원유정제, 저장탱

크 시설의 증발 등 산업적인 배출 특성에 기인한 것으로 예상되며 (Cheng *et al.*, 1997) 각 사업장내의 대기 중 및 공정별에서 조사한 결과, 2개 지점에서 고농도 경향을 보인 톨루엔, 벤젠, 염화비닐 성분들은 매우 높은 농도로 검출되고 있었다. 따라서 일반대기 오염물질은 겨울철에 높고 여름철에 낮은 동고하저와 같은 계절유형과는 달리 VOCs 물질들은 조사지점의 특성과 국지기상 요인에 따라 국내 도심지역에서도 계절별 변동양상이 다르게 나타나기 때문에 (김미현, 2002; 백성욱, 2002; 김기현, 2001), 본 연구지역인 여수산단은 석유화학 관련 산업특성이 강한 지역으로서 BTX 물질들이 원료로 일정하게 취급되는 산업시설 이므로 Cheng *et al.* (1997)의 보고와 같이 도심지역 보다 더욱 더 계절적 변화는 없을 것으로 생각된다.

김용표 (1997) 등은 1996년 봄철 (4월 16일~22일) 과 여름철 (8월 7일~14일)에 여수산단내 서남지역 본부에서 170여 종의 VOCs를 조사한 결과, 본 연구와는 달리 총 탄화수소량은 봄철 (평균 2,662 ppb)이 여름철 (평균 902 ppb)보다 다소 높게 관측되었는데, 조사 당시 여수산단의 유기물 농도 특징으로는 일변화가 심하기 때문에 유기화합물의 성분별 농도는 다르게 나타났으며, 여수산단의 VOCs 물질 농도 변화는 기상조건보다는 공장의 조업 변화에 따른 VOCs

배출량의 일시적인 변화에 기인한 것으로 보고하고 있다. 그러나 본 연구에서는 표 4의 자료에는 없지만 환경시설공사 지점을 포함한 조사대상 3개 지점 모두 여름철이 봄철 보다 높았다. 이러한 계절별 농도 경향은 김용표 (1997) 및 김영성 (1998) 등이 조사한 시기에는 전국적으로 석유화학 산단지역의 VOCs 물질들에 있어 체계적인 관리가 이루어지지 못하였으며, KIST (1996) 조사 이후인 1996년 9월 여수산단 지역은 “대기보전특별대책지역”으로 지정되어 VOCs 물질에 대해 엄격한 배출억제 및 방지시설비가 요구됨에 따라 여수산단내 각 사업장에서는 VOCs 배출시설 기준 강화로 대상시설에 대한 투자와 관리에 관심을 기울인 결과 VOCs 농도가 전반적으로 낮아졌으며 미비한 차이의 계절적 변화를 보인 것으로 판단된다.

그림 5와 그림 6은 삼일동과 서남지역본부 지점에서 인체 유해성이 강한 성분들의 계절별 농도경향을 나타낸 것이다.

3.3 국내 · 외 대기 중 VOCs 농도 비교

표 5는 과거 여수산단내 삼일동 지점에서 인체 유해성이 강한 VOCs 성분들을 대상으로 조사한 결과를 비교한 표이다. KIST (1996)에서 1994~1995년에 조사한 삼일동 지점의 대기 중 VOCs 성분들의 농도

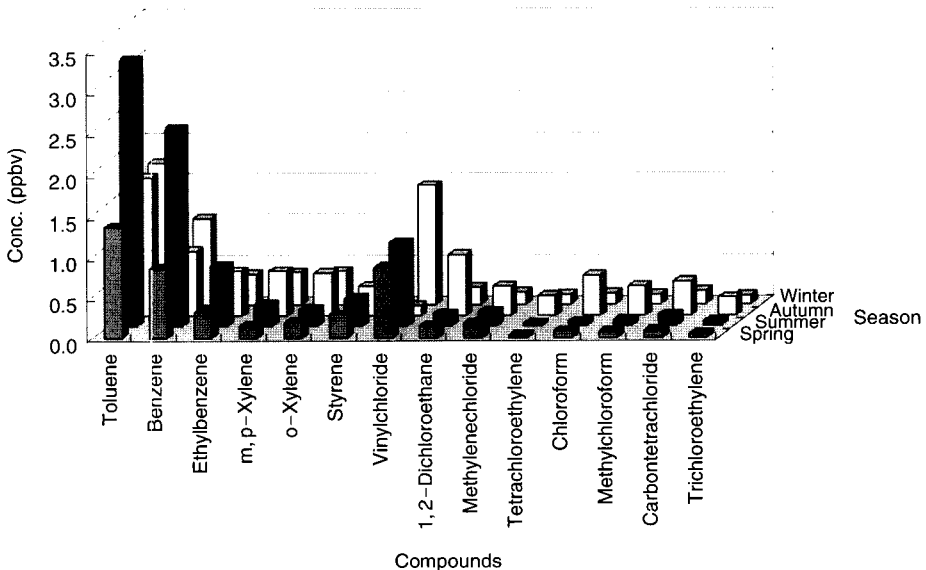


Fig. 5. Seasonal mean concentrations of VOCs measured at Samil-dong site.

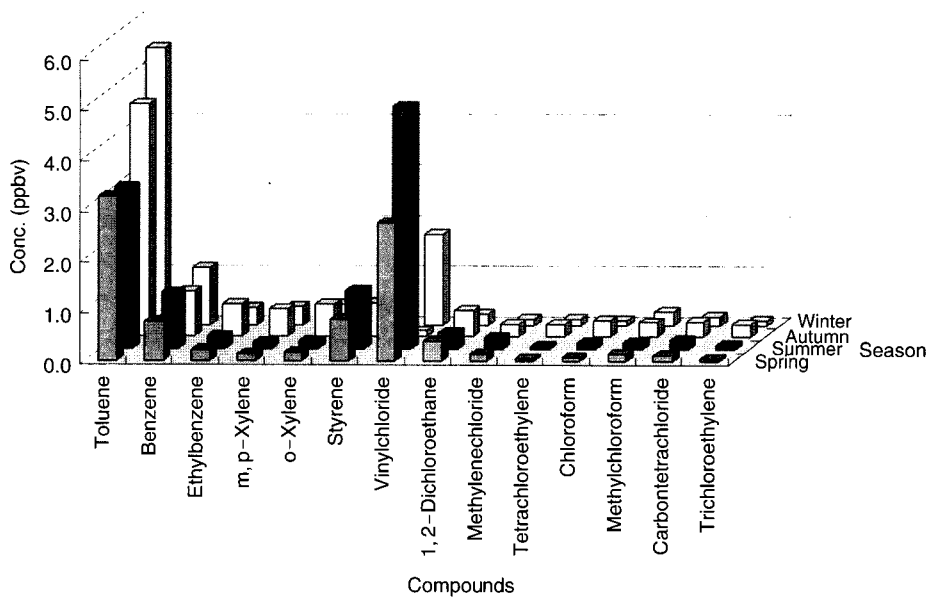


Fig. 6. Seasonal mean concentrations of VOCs measured at SRO site.

는 전반적으로 매우 높았으나, NIER (1997)에서 1996~1997년까지 동일 지점을 재조사한 결과 클로로포름 성분을 제외한 나머지 모든 성분에서 낮은 경향을 보였다. 특히, 벤젠, 스티렌, 톨루엔, 자일렌 성분들에서는 매우 낮아졌다. 본 조사결과와 NIER (1997)에서 조사한 자료를 비교해 보면, BTX 성분들은 본 조사에서 다소 낮거나 전반적으로 비슷한 농도경향을 보였고, 대조지역인 내륙의 황진면과 해안가인 소호동 지점보다는 다소 높은 경향을 보이고 있었다. 비록, 과거 KIST와 NIER에서는 VOCs 물질 측정시 순간 포집(2분 정도)이나 당일 포집을 실시한 반면, 본 조사에서는 6일 간격으로 24시간 포집하였기 때문에 시료채취 기간 및 분석방법 등에 따른 다소의 차이로 볼 수도 있겠으나, 이보다는 이 지역이 1996년 대기보전특별대책지역으로 지정된 후 그동안 각 사업체에서 VOCs 배출시설에 대한 투자 증가와 방지시설 관리에 많은 관심을 가진 결과로 이해된다.

표 6은 국내의 도심 및 산업지역의 대기 중 유해성 VOCs 농도분포를 비교하기 위해 1998년 울산공단과 1998~1999년 대도시인 서울지역, 그리고 1999~2000년 대구지역에서 조사된 VOCs 평균농도를

Table 5. Comparison of mean VOCs concentrations measured in Samil-dong site. (unit : ppbv)

Species	KIST ¹⁾	NIER ²⁾	This study	
	Apr. '95 ~ May '95 (n=2)	Oct. '96 ~ Apr. '97 (n=23)	Sep. '00~Aug. '01 Samil-dong (n=48)	Hwang-jeon ³⁾ (n=5)
Toluene	7.29	2.06	1.85	0.50
Benzene	10.6	2.14	1.16	0.25
Ethylbenzene	1.64	0.30	0.46	0.09
m, p-Xylene	1.94	0.66	0.33	0.10
o-Xylene	0.95	1.30	0.33	0.12
Styrene	0.27	1.09	0.36	0.04
Vinylchloride	-	3.00	0.89	0.04
1,2-Dichloroethane	-	-	0.30	0.04
Methylene chloride	-	-	0.21	0.12
Tetrachloroethylene	0.05	0.05	0.11	0.04
Chloroform	0.03	0.07	0.18	0.05
Methylchloroform	-	-	0.15	0.09
Carbontetrachloride	0.18	0.12	0.19	0.16
Trichloroethylene	0.12	0.06	0.11	0.09

¹⁾KIST (1996) ²⁾National Institute of Environmental Research (1997) ³⁾Contrast site in this study

여수산단내 서남지역본부 지점과 비교하기 위해 나타났다. 여수산단과 유사한 산업특성을 가지고 있는 울산공단과 비교해 보면, 유해성이 높은 VOCs 물질

Table 6. Concentrations of VOCs measured in Ulsan, Seoul, Taegu and SRO site. (unit : ppbv)

Species	Ulsan ¹⁾ 1998 (n = 17)	Seoul ²⁾ 1998~ 1999 (n = 55)	Taegu ³⁾ 1998~ 1999 (n = 55)	This study ⁴⁾ 2000~ 2001 (n = 47)
Toluene	3.80	6.40	18.4	3.01
Benzene	1.80	1.00	1.82	1.06
Ethylbenzene	0.60	0.70	1.79	0.40
m,p-Xylene	1.70	2.30	3.77	0.31
o-Xylene	0.60	0.80	1.29	0.33
Styrene	0.40	0.30	0.20	0.67
Vinylchloride	5.90	-	-	1.56
1,2-Dichloroethane	0.20	0.30	-	0.33
Methylene chloride	0.60	0.40	-	0.20
Tetrachloroethylene	ND ⁵⁾	0.10	-	0.11
Chloroform	0.20	0.10	-	0.16
Methylchloroform	0.30	0.20	-	0.17
Carbontetrachloride	0.20	0.10	-	0.19
Trichloroethylene	0.20	0.20	-	0.11

¹⁾Na (1999) ²⁾Na (2001) ³⁾Kim (2001)
⁴⁾Southwest Regional Office, KICOX.
⁵⁾Not detected (less than 0.1 ppb)

인 BTEX 및 염화비닐 성분들에서는 울산공단 지역이 여수산단에 비해 높은 농도경향을 보였다. 또한, 대도시인 서울지역에서는 VOCs 성분에 따라 약간의 차이는 있으나 대부분 유사한 경향을 보였으며, 톨루엔과 m, p-자일렌 성분들은 서울지역이 여수산단과 울산공단 보다 높은 것으로 나타났는데, 이는 대도시 지역에서 흔히 나타나는 현상으로 자동차 배출가스 및 기타 난방 연소가 많은 도시지역 고유 특성에 기인한 것으로 보여진다(백성욱, 2002; 김기현, 2001). 이러한 경향은 대구지역의 자료에서도 알 수 있는데, 도심지역에서 자동차 통행량이 많은 지점에서 시료를 채취한 경우 특별한 성분을 제외하곤 대부분의 BTEX 성분에서 공단지역과 서울지역보다 월등히 높은 것을 알 수 있다. 그러나 이들 자료들을 비교함에 있어서 측정지점과 시료채취 및 분석방법 등이 서로 달라 직접 비교에는 다소 문제가 있을 수 있으나, 이들 자료와의 비교를 통해 대략 국내 도심지역의 대기 중 VOCs 농도와 석유화학 산업단지간의 농도경향을 파악하는데 비교자료로 활용 가능할 것이다.

표 7도 앞서 서술한 바와 같이 각 산업단지의 특성과 측정방법 및 지리적, 기상조건 등이 다르기 때

Table 7. Comparison of some hazardous VOCs concentrations. (unit : ppbv)

Species	Industrial area				
	Mohedick, Netherland ¹⁾	London, UK ²⁾	Texas, USA ³⁾	Edmonton, Canada ⁴⁾	This study, SRO ⁵⁾
Benzene	2.10	1.87	1.00	0.75	0.96
Toluene	3.70	3.62	1.32	1.11	4.19
Ethylbenzene	1.20	0.73	0.66	-	0.33
m, p-Xylene	1.60	2.14	-	0.60	0.29
o-Xylene	0.60	0.80	0.74	-	0.33
1, 3, 5-TMB	0.20	-	-	-	0.08
1, 2, 4-TMB	0.50	-	-	0.20	0.08
Styrene	0.10	-	0.77	0.03	0.99
Trichloroethane	0.20	-	0.60	0.01	0.10
Tetrachloroethane	0.40	-	0.61	0.02	0.11

¹⁾Thijse (1999), ²⁾Derwent (2000), ³⁾TNRCC (1994)
⁴⁾Cheng (1997), ⁵⁾Southwest Regional Office, KICOX.

문에 직접적인 비교는 어렵지만, 산단이라는 공통적인 특성과 측정방법(24시간 시료포집)이 이번 조사 방법과 유사한 측정성분을 가지고 있어 여수산단과의 VOCs 평균농도 결과를 비교한 표이다. 우선 여수산단내 서남지역본부 지점의 VOCs 농도와 비교해 보면, 캐나다 에드몬톤 지역은 원료저장 및 석유정제 시설, 제련소와 석유화학시설이 위치한 산단으로서 이 지역의 VOCs 농도가 서남지역본부 지점의 농도보다 m, p-자일렌과 1, 2, 4-TMB 성분을 제외한 나머지 성분 모두 낮았다. 또한 대규모 석유화학시설이 밀집한 미국 텍사스 지역의 VOCs 농도는 톨루엔, 스티렌을 제외하곤 여수산단의 서남지역본부 지점 보다 높았으며, 에틸벤젠 성분은 2배, 트리클로로에탄과 테트라클로로에탄 성분은 약 6배까지 높은 농도를 보였다. 한편, 여수산단과 외국 도시지역과의 VOCs 평균농도를 비교해 보면, 네덜란드 모헤딕 지역의 평균농도가 톨루엔, 스티렌을 제외한 성분에서, 그리고 영국 런던 지역에서는 톨루엔 외에는 대부분 성분들에서 여수산단 보다 높게 관측되었다. 따라서 이상과 같이 여수산단내 서남지역본부 지점의 유해성 VOCs 성분들은 외국의 도시 및 산단지역에 비해 성분에 따라 다소 낮거나 높게 관측되고 있었으며, 특히 톨루엔, 스티렌 성분들에 있어서는 다소 높게 나타났는데, 이는 여수산단내 석유화학 정제 및 저장시설로부터 배출되기 때문에 이에 대한 적절한 관리방안이 필요할 것으로 보여진다.

4. 결 론

본 연구에서는 여수산단 지역이 VOCs 물질로 인하여 1996년 대기보전특별대책지역으로 지정됨에 따라, 그 이후의 VOCs 농도분포를 비교 평가함으로써 향후 정부에서 추진중인 석유화학 공단지역의 VOCs 물질에 대한 정책 및 관리방안 마련시 기초자료를 확보하고자 하였다. 특히, 일반 도심지역에서는 오존(O₃) 문제 해결을 위해 VOCs 물질 중 오존 전구물질을 대상으로 많은 연구가 진행되고 있으나, 본 연구에서는 석유화학산단 지역의 특성에 맞는 발압성과 돌연변이성 등 미국 EPA에서 인체 유해성 측면을 고려하여 유해대기오염물질로 관리하는 TO-14 성분들을 대상으로 관측하였다. 연구결과를 요약해 보면,

첫째, 연평균 유해성 VOCs 농도는 시료채취 지점과 상관없이 조사대상 물질에 따라 매우 다양한 농도분포를 보이고 있었으며, BTX, 염화비닐 및 1,2-디클로로에탄 성분들은 다른 성분들에 비해 다소 높은 농도로 관측되었다. 조사지점별 성분별 농도는 삼일동과 서남지역본부 지점에서 톨루엔, 벤젠, 염화비닐 및 스티렌 성분들이, 환경시설관리공사 지점에서는 염화비닐, 클로로포름, 1,2-디클로로에탄 및 벤젠 성분 순으로 고농도 경향을 보였다. 또한 여수산단내 3개 지점의 연평균 벤젠 농도 수준은 아직 국내 대기환경기준치는 없지만, 일본의 대기기준치(약 0.9 ppb)에 비해서는 모두 초과하고 있었고, 영국의 기준치(1 ppb)에 비해 거의 근접하거나 초과되는 수준이며, 일별 벤젠 농도 수치는 3개 지점에서 약 42~65%가 외국의 기준치를 초과하고 있었다.

둘째, 분석대상 물질 중 계절별 총량적인 VOCs 농도는 미비한 차이지만 전반적으로 겨울철에 높고 봄철에 낮았으며, 조사지점별 총 VOCs 농도는 삼일동 지점에서는 가을, 여름, 겨울, 봄철 순으로, 서남지역본부 지점에서는 겨울, 가을 및 여름, 봄철 순으로 나타났다. 2개 지점의 계절별 농도가 다른 양상은 성분별에 따른 계절별 농도경향이 다르기 때문으로 보여진다. 또한 고농도로 관측된 성분들 중 톨루엔, 벤젠, 염화비닐, 스티렌 성분들은 총 VOCs 농도 중 48~66%를 차지하고 있었으며, 삼일동 지점에서는 40.1%, 47.1%의 비율로, 서남지역본부 지점에서는 염화

비닐(여름철에 높음) 성분을 제외한 톨루엔, 벤젠, 스티렌 성분 모두 겨울철에 높은 경향을 보였다. 이는 여수산단 지역의 석유화학 관련 사업장에는 이러한 성분들이 대부분 화학제품 제조시 원료로 사용되기 때문에 도심지역과는 달리 대규모 원유정제, 저장탱크 시설의 증발 등 산업적인 배출 특성에 기인한 것으로 추정되며, 따라서 계절적 분포경향은 일반대기 오염물질과 같이 동고하저와 같은 뚜렷한 계절적 변동양상없이 유사한 경향을 보였다.

셋째, 국내·외 도심 및 산업지역과 비교시, 유해성이 높은 VOCs 물질인 BTEX 및 염화비닐 성분들은 서남지역본부 지점은 울산공단보다는 낮았으나, 대도시인 서울지역과는 성분에 따라 대부분 유사한 경향을 보였으며, 차량 통행량이 많은 대구지역에 비해 낮은 농도를 보였다. 또한 외국 도시지역인 네덜란드 및 영국 보다는 톨루엔 및 스티렌 성분에서, 그리고 여수산단과 유사한 지역인 캐나다 에드몬톤 산단지역과는 일부 성분들에 있어 높았으며, 미국 텍사스 지역과는 톨루엔 성분에 있어 3배 이상 높은 농도를 보였다.

이상과 같이 여수산단 지역의 대기 중 VOCs 농도는 1996년 여수산단이 “대기보전특별대책지역” 지정 이전에 KIST(1996)와 NIER(1997)에서 조사한 시기보다 다소 낮아졌는데, 이는 정부의 VOCs 물질에 대한 배출규제 강화와 각 사업장에서 VOCs 배출시설들에 대한 투자 증가와 방지시설 관리에 많은 관심을 갖은 결과로 보여진다. 그러나 아직도 인체 유해성이 강한 일부 VOCs 성분들(염화비닐, 1,2-디클로로에탄, 카본테트라클로라이드, 톨루엔 및 스티렌)은 국내·외 도시지역에 비해 고농도 경향을 보이고 있기 때문에 이에 대한 집중적인 대책마련이 필요하다.

참 고 문 헌

김기현, 김민영, 오상인, 윤중섭, 이강용(2001) 난지도를 중심으로 한 대기 중 BTEX 성분의 농도분포 특성에 대한 연구, 한국대기환경학회지, 17(6), 463-474.
 김미현, 박상곤, 백성욱(2002) 대도시 교통밀집지역 도로변 대기 중 휘발성유기화합물의 농도분포 특성, 한국대기환경학회지, 18(2), 113-126.
 김용표, 이종훈, 진현철, 문길주(1997) 여천공단 대기 중의

- 입자상 및 기체상 이온성분과 유기화합물의 농도, 한국대기보전학회지, 13(4), 269-284.
- 김영성, 송철한, 심상규, 김용표, 문길주 (1998) 여천공업단지 봄, 가을 대기 중 휘발성 유기화합물 농도 비교 연구, 한국대기보전학회지, 14(2), 153-160.
- 김영성 (1999) 산업단지 대기질 관리, HAP인가 VOC인가?, 한국대기환경학회지, 15(4), 513-517.
- 나광삼, 김용표, 진현철, 문길주 (1998) 울산대기 중의 입자상, 기체상 물질의 수용성 이온성 분과 휘발성 유기화합물의 농도, 한국대기보전학회지, 14(4), 281-292.
- 백성욱 (2000) 특정대기유해물질의 대기오염실태 조사연구, 한국대기환경학회 보고서.
- 백성욱, 김성렬, 김배갑 (2002) 도시 대기 중 휘발성 유기화합물의 농도변동 및 영향인자, 대한환경공학회지, 24(8), 1391-1404.
- 양성봉 (1998) 화학공장 VOCs진단 및 저감기술연구, 울산 지역환경기술센터 보고서.
- 여수화력발전처 (2002) 자동기상측정망 자료.
- 전준민, 허 당, 김동술 (2002) Canister와 GC/MSD를 이용한 대기 중 VOCs 분석시스템의 정도관리 (QC), 한국대기환경학회지, 18(6), 527-538.
- 한국산업단지공단 (2001), 통계자료.
- KIST (1996) 여천공단 주변마을 환경영향 및 대책에 관한 연구, 단행본.
- NIER (1997) 여천공단 환경오염대책 마련을 위한 오염실태 정밀조사 사업, 단행본.
- CARB (1991) Ambient toxics air contaminant monitoring program, California Air Resources Board, P.O. Box 2815, Sacramento, CA 95812.
- Cheng, L. *et al.* (1997) Seasonal variations of volatile organic compounds in Edmonton, Alberta, Atmos. Environ., 31(2), 239-246.
- Derwent, R.G. *et al.* (2000) Analysis and Interpretation of Continuous Hourly Monitoring Data for 26 C₂-C₈ Hydrocarbons at 12 United Kingdom Sites During 1996, Atmos. Environ., 34, 297-312.
- Harley, R.A. and G.R. Cass (1995) Modeling the atmospheric concentrations of individual volatile organic compounds, Atmos. Environ., 29, 905-922.
- Maltoni, C. *et al.* (1981) Carcinogenicity bioassays of vinyl chloride monomer; A model of risk assessment on an experimental basis, Environ. Heal. Perspec., 41, 3-29.
- MOEE (1996) 1995 Air Quality Data Summary, City of Nanticoke, Ontario, Canada.
- Mohan Rao, A.M., G.G. Paridit, P. Sain, S. Sharma, T.M. Krishnamoorthy, and K.S.V. Nambi (1997) Non-methane hydrocarbons in industrial locations of Bombay, Atmos. Environ., 31(7), 1077-1085.
- Na, K.S. and Y.P. Kim (2001) Seasonal characteristics of ambient volatile organic compounds in Seoul, Korea, Atmos. Environ., 35, 2603-2614.
- NCI (1978) Bioassay of 1, 2-dichloroethane for possible carcinogenicity, NCI-TR-55, DEHW (NIH), 78-1361.
- Parrish, D.D. and F.C. Fehsenfeld (2000) Methods for gas-phase measurements of ozone, ozone precursors and aerosol precursors, Atmos. Environ., 34, 1921-1957.
- Schaich, J.R. (1991) Estimate fugitive emissions from process equipment, Chemical Engineering Progress, 31-35.
- Singh, H.B., L. Salas, W. Viezee, B. Sitton, and R. Ferek (1992) "Measurement of Volatile Organic Chemicals at Selected Sites in California", Atmos. Environ., 26A(16), 2929-2946,
- Thijssse, T.R., M.G.M. Roemer, and R.F. van Oss (1999) Trends in large-scale VOC concentrations in the Southern Netherlands between 1991 and 1997, Atmos. Environ., 33(23), 3803-3812.
- TNRCC (1994) Community Air Toxics Monitoring Program Report, U.S Texas Natural Resource Conservation Commission, USA.
- UK DOE (1994b) Expert Panel on Air Quality Standards Benzene, HMSO, London.
- US EPA (1983) Health assessment document for toluene, EPA-600/8-82-008F.
- US EPA (1996) Integrated Risk Information System (IRIS).
- US EPA (1997) Compendium Method TO-14A-Determination of Volatile Organic Compounds (VOCs) in Ambient Air Using Specially Prepared Canisters With Subsequent Analysis By Gas Chromatography, Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air, 2nd ed., EPA/625/R-96/010b.
- US EPA (1999) Compendium method TO-15-Determination of Volatile Organic Compounds (VOCs) in Air Collected in Specially-Prepared Canisters And Analyzed By Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS), Compendium method for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air, 2nd ed., EPA/625/R-96/010b.
- US EPA (1999) National Air Toxics Program.

Wadden, R.A. and P.A. Scheff (1994) Receptor Modeling of VOCs; II. Development of VOC Control Functions for Ambient Ozone, *Atmos. Environ.*, 28(15), 2507-2521.

WHO (1987) Air Quality Guidelines for Europe, WHO Tub,

European Series. 23.

WMO (1985) Atmospheric ozone 1985 World Meteorological Organization, Global Ozone Research and Monitoring Project-report No. 20.