

여수석유화학산단의 공선성 시험을 이용한 VOC 오염원 분류표 개발

Development of the VOC Source Profile using Collinearity Test in the Yeosu Petrochemical Complex

전준민 · 허 당 · 황인조¹⁾ · 김동술^{2)*}

순천제일대학 환경과, ¹⁾경희대학교 산학협력기술연구원,
²⁾경희대학교 환경응용화학대학 대기오염연구실 및 환경연구센터
(2005년 1월 17일 접수, 2005년 5월 20일 채택)

Jun-Min Jeon, Dang Hur, In Jo Hwang¹⁾ and Dong-Sul Kim^{2)*}

Department of Environmental Engineering, Suncheon First College

¹⁾*Industrial Liaison Research Institute, Kyung Hee University*

²⁾*College of Environment & Applied Chemistry and Center for Environmental Studies,
Kyung Hee University*

(Received 17 January 2005, accepted 20 May 2005)

Abstract

The total of 35 target VOCs (volatile organic compounds), which were included in the TO-14, was selected to develop a VOCs' source profile matrix of the Yeosu Petrochemical Complex and to test its collinearity by singular value decomposition(SVD) technique. The VOCs collected in canisters were sampled from 12 different sources such as 8 direct emission sources (refinery, painting, wastewater treatment plant, incinerator, petrochemical processing, oil storage, fertilizer plant, and iron mill) and 4 general area sources (gasoline vapor emission, graphic art activity, vehicle emission, and asphalt paving activity) in this study area, and then those samples were analyzed by GC/MS. Initially the resulting raw data for each profile were scaled and normalized through several data treatment steps, and then specific VOCs showing major weight fractions were intensively reviewed and compared by introducing many other related studies. Next, all of the source profiles were tested in terms of degree of collinearity by SVD technique. The study finally could provide a proper VOCs' source profile in the study area, which can give opportunities to apply various receptor models properly including chemical mass balance (CMB).

Key words : SVD, VOCs, Yeosu, Source profile, Receptor model

1. 서 론

* Corresponding author
Tel : +82-(0)31-201-2430, E-mail: atmos@khu.ac.kr

본 연구대상 지역인 여수산단은 종합적인 석유화

학단지로서 1969년에 조성되기 시작하였다. 이 지역은 일반 대기오염물질 뿐만 아니라, VOCs(악취 포함) 배출이 심각한 지역으로 1996년 9월 “대기보전특별 대책지역”, 1999년 12월 “대기환경규제지역”으로 지정된 바 있다. 특히 VOCs에 대해서는 엄격한 배출 규제 및 방지설비를 요구하고 있기 때문에, 산단 내 업체들은 방지설비에 대한 투자와 배출관리에 각별히 신경 쓰고 있으며, 향후 예견되는 대기관리정책 변화에 주의를 기울이고 있다.

최근까지 여수산단 내 대기 중 VOCs에 대한 조사는 연구 목적에 따라 특정기간동안 한정된 범위에서 연구된 사례들은 있었으나, 대부분 VOCs의 농도 경향 정도를 일시적으로 조사하는 수준이었다. 따라서 대기환경의 상시감시체제를 위한 기초자료가 부족하였으며, 특히 개별 오염원에 대한 정량·정성적인 기여도 평가 연구가 미비하여, VOCs 오염원에 대한 효율적인 제어와 방지대책 수립 등 체계적인 관리방안이 마련될 수 없었다.

이러한 개별 오염원에 대한 평가 및 예측은 수용체에서 특정 오염물질의 물리·화학적 특성을 분석한 후 오염원의 기여도(source contribution)를 추정하는 수용방법(receptor method)을 통하여 해결될 수 있다. 대표적인 수용방법으로는 CMB(chemical mass balance) 모델을 들 수 있다. 이 모델은 최근까지 입자상 물질(TSP, PM-10, PM-2.5)에 대한 오염원 추적에 주로 응용되었으나, 1990년 이후부터는 유기화합물에 대해서도 응용되기 시작하였다. 이와 관련하여 Scheff 등(1989)은 도시지역의 VOCs에 대한 오염원분류표를 개발하고, 이를 오염원의 정량적 기여도 평가와 오염원의 정성적 확인에 응용한 바 있다(Chung *et al.*, 1996; Scheff *et al.*, 1996, 1993; Wadden

et al., 1994). 이러한 CMB모델의 기초 입력자료로는 해당 오염원분류표가 필요한데, 이 분류표를 이용하여 특이값 분해법(singular value decomposition, SVD)과 같은 통계적 방법으로 오염원 간의 독립성을 검증할 수 있으며, 오염원 간에 상호 독립성이 확보되지 않았을 때, 선형회귀 분석 시 커다란 오류를 야기시킬 수 있다. 공선성(collinearity)은 CMB 등 모델 적용시 오염원 상호간에 서로 영향을 끼치는 것을 의미하며, 독립성과 반대되는 개념이다. Belsley 등(1980)은 공선성의 존재와 확인을 위한 경험적인 방법을 개발한 바 있으며, Kim and Hopke(1988)는 SVD 기법을 적용하여 텍사스 El Paso aerosol의 오염원분류표를 개발하고 공선성 여부를 확인한 바 있다. 한편, 국내에서는 장거리 이동하는 황사의 기여도를 bulk analysis에 입각하여 추정할 때, 그 부적합성을 SVD 기법을 이용하여 검증하였다(김동술, 1990). 최근에는 SVD기법을 이용하여 비선형 모델을 적용하고 공간분포를 분류하거나, 다중회귀 모델을 적용하고 분석하는 연구도 보고되고 있다(Quarder *et al.*, 2001; Martens *et al.*, 2001).

따라서 본 연구에서는 대규모 국가석유화학단지인 여수산단 대기 중 VOCs 농도에 영향을 미칠 수 있는 다수의 오염원을 대상으로 오염원분류표를 작성하였다. 미국 EPA(1997)에서는 인체 유해성이 큰 VOCs 물질을 TO-14 물질로 분류하고 있으며, 여수석유화학산단에서는 오존전구(ozone precursor) 물질보다는 TO-14 물질이 많이 배출되고 있기 때문에 이러한 물질을 조사한 후, 분석자료를 바탕으로 오염원분류표를 작성 외국문헌과 비교 논의하였다. 또한, 대표적 수용모델 중 하나인 CMB 모델의 입력자료로서의 활용 가능성 여부를 SVD 기법을 통해 검증하였다.

Table 1. VOCs sources and sampling sites studied in this study.

Source category	Sources	Sampling periods	Sampling sites
General area source	Gasoline vapor emission	Jun. '01	J Gasoline station in Suncheon city
	Graphic art activity		S Printing office in Suncheon city
	Vehicle emission (in tunnel)	~	The Suncheon 1st Tunnel on the Namhae Highway
	Asphalt paving activity	Oct. '01	A Road near the J Chemical Company's in the Yeosu Industrial Complex
Direct emission source	Storage facility	Oct. '01	Various petrochemical processing facilities in the Yeosu Industrial Complex
	Wastewater treatment plants		
	Pumping facilities	~	
	Shipping facilities	Aug. '02	

Table 2. A 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 (100 m × 0.32 mm × 5 μm) • Column temp : 40°C (5 min) → 70°C (5 min) → 150°C (5 min) → 200°C (5 min) → 220°C (5 min) • 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 • MS scan range : 45 ~ 350 amu

2. 실험 및 분석

2.1 실험대상 오염원 및 시료채취 장소

여수산단에서 VOCs 오염원분류표를 개발하기 위해서는, VOCs 오염원의 특성과 오염원의 종류 및 수를 결정하고, 선정된 오염원에서 배출되는 화합물의 성분비를 정확하게 실측 조사해야 한다. 본 연구에서는 표 1과 같이 VOCs 오염원을 선정하였다. 일반 면오염원 (area source)으로는 주유소, 인쇄소, 차량 배출 및 도로 포장 등 4개 오염원으로 구분하였고, 사업장 오염원은 14개 사업장을 각각 저장시설, 폐수처리시설, 펌프시설, 출하시설로 구분하여 조사한 다음 업종에 따라 정유, 도장, 폐수처리, 소각, 비료, 원유저장, 석유화학 관련, 제련시설 등 8개 오염원으로 분류, 총 12개 오염원을 연구대상으로 선정하였다.

2.2 시료채취 및 분석

면오염원과 사업장 오염원에 대한 VOCs 시료는 캐니스터 (canister)를 이용하여 채취하였으며, 전처리 장치 (preconcentrator)에서 농축한 다음 GC/MSD로 분석하였다. 본 연구에서는 TO-14 물질 35종의 VOCs를 측정변수로 선정하고 분석하였다. 분석조건

은 표 2와 같으며, 각 오염원들에 대한 구체적인 시료 채취내용 및 분석방법은 다음과 같으며, 전준민 등 (2005, 2003, 2002)의 연구결과를 참조할 수 있다.

2.2.1 일반 면오염원 조사

일반적으로 VOCs의 면오염원으로 세탁소를 연구 조사하는 경향이 있다. 하지만, 본 연구지역 내에는 세탁소가 단 2곳에서 영업 중이었으며, 운영시간과 세탁물량이 일반 도시 세탁소와 비교하여 극히 영세하기 때문에, 본 연구에서는 면오염원 목록에서 제외시켰다. 인쇄시설 (복사기 포함)의 경우, 영업차원을 벗어나 각 사업장내 관리본부에서도 운영되고 있기 때문에 배출량 추정이 가능할 것으로 사료되어 조사 대상에 포함시켰다.

1) 주유소

주유소에서의 시료채취는 전남 순천시에 소재하는 J 주유소에서 2001년 6월과 10월에 각각 2회씩 캐니스터 법으로 순간 채취하였다. J 주유소는 연간 휘발유 2,000톤, 경유 3,200톤, 동유 20톤을 취급하는 중규모의 주유소 설비를 갖추고 있었다. 주유소에서의 시료채취는 주유기 (휘발유+경유) 상단 2m 지점 높이에서 수행하였으며, 시료채취시 기온은 6월에 23°C 이었으며 10월에는 24°C이었다. 측정시 풍속은 0.9~1.2m/s로 약하게 불었다.

2) 인쇄소

인쇄소에서의 시료채취를 위해 순천시 소재 S 인쇄소를 선정하였다. 이 인쇄소는 주로 옵셋 방식으로 인쇄잉크를 사용하여 칼라인쇄, 명함, 출판물 등을 인쇄하는 설비를 갖추고 있었다. 시료는 2001년 6월과 10월에 각각 2회씩 캐니스터로 순간 채취하였으며, 인쇄소 내부 (약 15평 규모) 중앙지점 1.5m 높이에서 수행하였다. 시료채취시 실내온도는 6월에 24°C, 10월에 26°C이었다. 한편, 인쇄소는 옵셋, 그라비아, 그라비아와 후렉소 등 사용용제에 따라 배출성분이 다소 다를 수 있기 때문에, 본 조사결과가 인쇄소의 대표적 배출원이라고는 할 수 없다.

3) 자동차 (터널)

일반적으로 차량으로부터의 오염배출물을 연구할 때, 도로상 또는 터널 내부에서 시료를 채취하고 있다. 특히 도심지역에서의 차량 배출물에 대한 성분비를 얻고자 할 때 교차로나 통행량이 많은 도로변 지역에서 시료를 채취한다. 그러나 최근에는 차량과 관

련한 VOCs의 배출량을 측정할 때 여타 VOCs 농도에 영향을 줄일 수 있는 터널을 주요 채취지점으로 활용하고 있다(백성욱 등, 1998; Gertler *et al.*, 1996; Pierson *et al.*, 1996).

본 연구에서도 자동차에서의 시료채취를 위해 순천시 인근에 위치한 터널을 선정하였다. 조사대상 터널은 남해고속도로(순천-광주)상의 순천 제1터널(전남 순천시 승주읍 소재)로서, 편도 3차선이며 총 터널길이는 약 0.8 km이다. 일일 통행량은 18,030대이고, 대부분 차량의 주행속도는 90~100 km/hr이었다(건설교통부, 2001). 시료는 2001년 6월과 10월에 캐니스터 법으로 순간 채취하였으며, 조사 지점은 터널내부 상·하행선 방향에서 각각 깊이 50m인 2곳을 선정하였다. 이 지점에서 지면 높이 2m에서 각각 시료를 채취하였다. 조사 당시 터널 내부의 기온은 6월에 21°C, 10월에 24°C이었다.

4) 도로포장

아스팔트 도로를 포장할 때 방출되는 VOCs를 측정하였다. 시료채취는 여수산단 내 J 화학사업장 건너편에서 아스콘과 콘크리트를 혼합하여 도로포장이 진행될 때, 도로포장면으로부터 약 0.1~0.15 m 높이에서 캐니스터를 이용하여 2회 순간 채취하였다. 2001년 6월 시료를 채취당시 기온은 25°C이었으며, 풍속은 0.9 m/s로 약하게 불었다.

2.2.2 사업장 오염원 조사

여수산단 내 사업장에서 배출되는 VOCs 양은 먼 오염원과 비교하여 다량이며, 다양한 배출시설에서 여러 형태로 대기 중에 배출된다. 여수산단은 1996년 9월 “대기보전특별대책지역” 지정으로 산단 내 모든 사업장들은 매년 VOCs 배출량을 환경부에 보고해야 하며, 보고양식상 VOCs 배출시설은 저장시설, 폐수처리시설, 펌프시설, 출하시설 및 기타 시설로 분류되어 있다(영산강환경청, 2000). 본 연구에서는 각 사업장의 VOCs 오염원 조사를 수행하기 위해, 우선 환경부 보고기준에 입각하여 오염원을 표 3과 같이 재분류하였다. 본 연구의 조사대상 사업장은 총 14 개이었으며, 각 사업장은 자기 저장시설, 폐수처리시설, 펌프시설 및 출하시설을 갖추고 있다. 사업장에서의 측정은 규모에 따라 2001년 10월부터 2002년 8월까지 2~3회씩 실시하였으며, 시료를 채취할 때 기상측정은 일반 오염원에서와 동일한 조건에서 수

Table 3. Classification of emission sources selected for this study in the Yeosu Industrial Complexes.

Classification	Specific sampling sites
Storage facilities	Storage tanks
Wastewater treatment plants	Activated sludge tank, Precipitation, Aeration tank, Flow control tank
Pumping facilities	Vent, Separation, Distillation, Extraction
Shipping facilities	Products' shipping (solid, powder and liquid, etc.)

행하였다. 한편, 2회 측정된 자료를 가지고 배출원 자료로 사용할 시 다소 오차를 유발 할 수 있다. 그러나 측정조사를 위해 여수산단 사업장내 출입은 매우 까다롭기 때문에 측정횟수에 있어 많은 제한을 받는 것이 현실이며, 다만, 본 연구자의 실험자료들은 그간 국내의 공인기관들과 정도관리 측면에서 비교 및 교차시험을 수차례 실시하여 검증된 바 있기 때문에, 비록 2회 측정자료지만 자료에 대한 신뢰성에 있어서는 오차가 적을 것으로 판단된다.

1) 저장시설

여수산단에 위치한 각 사업장내 저장시설 용도는 제품의 제조특성에 따라 다르며 규모도 다르다. 따라서 저장시설에서의 시료채취는 각 사업장 별로 주요 사용물질을 저장하고 있는 탱크시설을 대상으로 하였다. 본 연구에서는 사업장 별로 1~2개소의 저장시설을 선정하였으며, 각 저장시설에서는 두 곳에서 시료를 채취하였다. 즉, 탱크 하부 측면과 탱크 상부 배기공(vent hole)에서 시료를 채취하였으며, 이 두 곳의 농도를 평균하여 원자료(raw data)로 사용하였다.

2) 폐수처리시설

폐수처리시설에서의 시료채취는 각 사업장 종합폐수처리장 내 2~3곳에서 수행되었다. 시료는 밀폐시설인 경우 뚜껑을 닫은 후 내부에 튜브로 삽입하여 채취하였으며, 개방시설인 경우 상부에서 순간 채취하였다.

3) 펌프시설

펌프시설은 각 사업장마다 공정별로 커다란 차이가 있다. VOCs 다량배출 설비 중 하나인 펌프시설은 여수산단 내에서도 엄격히 규제되고 있다. 본 연구에서는 사업장에 따라 다소 차이는 있으나, 펌프시설에서 vent되는 부분을 중심으로 시료를 채취하였다. 시료는 vent되는 방향의 상부 또는 측면부에서 순간

채취하였다.

4) 출하시설

출하시설은 각 사업장마다 최종 생산품의 유형에 따라 다양하다. 정유사의 출하제품으로는 납사, 가솔린, 경유, 등유, LNG, LPG 등이 있다. 또한 석유화학 및 석유제조업사에서는 고체 (solid), 분말 (powder), 수지 (resin) 형태로 제품이 출하되기 때문에 출하시설 및 저장시설도 탱크, 송유관 및 창고 등 형태로 다양하게 분류된다. 본 연구에서는 각 사업장에서 출하시설로 간주되는 지점에서 시료를 채취하였다. 창

고일 경우 지면 1.5 m 높이에서, 탱크일 경우 누출되는 부분의 상부 및 측면부에서 순간 채취하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 VOCs 오염원분류표의 개발

표 4에 제시된 오염원 행렬자료는 백분율(wt%)로 환산할 때 오차를 줄이기 위해 다음과 같은 단계별 작업을 수행하여 계산한 것이다. 첫째, 각 오염원에서

Table 4. A source profile matrix for the general and industrial emission sources studied in the Yeosu Industrial Complex (wt%).

Compounds	Gasoline vapor	Graphic art	Vehicle	Road covering	Refinery	Painting	Waste water treat.	Incinerator	Petrochem. plant	Oil storage	Fertilizer	Iron mill
Freon-12	1.37	0.28	10.89	9.50	1.33	0.00	0.04	0.03	0.02	0.77	0.00	2.68
Methyl chloride	0.79	0.12	6.42	7.21	3.14	0.00	0.65	0.03	0.02	1.21	0.02	3.69
Freon-114	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.17	0.31	0.10
Vinyl chloride	0.76	0.00	0.00	0.00	0.23	0.00	58.14	0.22	0.01	0.00	0.25	1.35
Methyl bromide	0.52	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.00	0.02	0.00	0.00	0.34
Freon-11	0.35	0.09	2.82	2.44	5.28	0.00	0.04	0.03	0.01	0.65	0.01	0.65
Vinylidene chloride	0.16	0.09	1.27	0.91	0.00	0.01	0.11	0.04	0.01	0.00	0.00	0.13
Dichloromethane	1.38	0.00	6.80	4.77	9.08	0.96	0.34	5.63	0.15	0.49	0.01	4.36
Freon-113	0.91	0.45	7.94	6.03	11.17	0.00	0.15	0.05	0.04	1.68	0.01	0.68
1, 1-Dichloroethane	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.17	0.11	0.00	0.00	0.00	0.13
cis-1, 2-Dichloroethylene	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.55	0.05	0.01	0.00	0.00	0.00	0.26
Chloroform	0.47	0.00	3.48	2.71	5.83	0.01	0.88	0.58	0.24	0.12	0.01	1.22
1, 2-Dichloroethane	0.57	2.33	3.28	3.00	1.85	0.03	22.01	1.03	0.02	0.00	0.02	0.92
Methyl chloroform	0.57	0.21	4.42	3.41	8.89	0.01	0.12	1.14	0.01	0.62	11.13	0.47
Benzene	1.11	0.32	4.24	4.14	1.27	0.41	12.07	1.22	0.17	23.02	0.10	37.33
Carbon tetrachloride	0.43	0.14	3.06	2.91	7.60	0.01	0.08	0.10	0.14	0.78	0.02	1.11
1, 2-Dichloropropane	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.19	0.11	0.08	0.05	0.00	0.00	0.01
Trichloroethylene	0.81	0.00	6.60	4.84	8.45	0.00	0.14	8.22	0.02	0.00	0.00	0.36
cis-1, 3-Dichloropropene	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4.14	0.00	0.00	0.00	0.02
trans-1, 3-Dichloropropene	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00
1, 1, 2-Trichloroethane	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.58	0.02	0.00	0.00	0.00	0.06
Toluene	39.37	4.49	9.52	6.54	5.49	30.06	0.48	39.25	97.63	32.23	4.82	30.65
1, 2-Dibromoethane	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03
Tetrachloroethylene	0.75	0.00	6.15	5.49	10.84	0.01	0.15	0.08	0.02	0.09	0.00	0.10
Chlorobenzene	0.00	0.40	0.00	1.17	7.77	0.30	0.03	0.17	0.99	0.19	0.00	0.14
Ethylbenzene	2.31	21.40	3.09	4.32	2.61	17.58	0.34	12.76	0.09	3.43	81.54	2.87
m, p-Xylene	5.86	34.86	2.81	4.62	2.84	12.92	1.33	11.87	0.05	4.58	0.12	2.48
Styrene	0.31	0.00	2.62	2.17	0.70	1.23	0.24	4.25	0.02	0.00	1.48	1.37
o-Xylene	5.55	31.30	4.08	6.53	2.84	17.89	1.06	7.09	0.05	4.37	0.09	2.00
1, 3, 5-Trimethylbenzene	8.72	0.00	4.30	6.14	1.70	7.23	0.12	0.98	0.04	6.44	0.01	1.16
1, 2, 4-Trimethylbenzene	26.95	3.52	6.21	11.15	1.11	9.56	0.13	0.70	0.17	19.15	0.03	0.40
m-Dichlorobenzene	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.65
o-Dichlorobenzene	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.34	0.10	0.00	0.00	0.00	1.09
p-Dichlorobenzene	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.20
Hexachlorobutadiene	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Table 5. Comparisons of VOC's source fingerprints from gasoline vapor emission (wt%).

Compounds	Chicago, USA ¹⁾	Atlanta, USA ²⁾	Mexico City, Mexico ³⁾	20 Urban Areas, USA ⁴⁾	Seoul, Korea ⁵⁾	This study
Chloroform	0.00					0.47
Benzene	0.50	0.86	2.57	1.2	0.51	1.11
Carbon tetrachloride	0.00					0.43
Trichloroethylene	0.00					0.81
Toluene	0.90	1.26	5.42	7.7	0.93	39.37
Ethylbenzene	0.04	0.11	1.41	1.3	0.04	2.31
m, p-Xylene	0.04	0.32	5.04	5.7	0.12	5.86
Styrene		0.01	0.32	0.1	0.00	0.31
o-Xylene	0.04	0.12	1.80	2.0	0.05	5.55
1, 3, 5-Trimethylbenzene		0.04	0.97	0.6	0.02	8.72
1, 2, 4-Trimethylbenzene		0.11	2.35	1.9	0.06	26.95

¹⁾Scheff and Wadden (1993), ²⁾Conner *et al.* (1995), ³⁾Vega *et al.* (2000) ⁴⁾Watson *et al.* (2001), ⁵⁾Na (2002)

성분별로 계산된 부피비 (v/v) 농도를 무게비 (w/v) 농도로 변환하였다. 둘째, 모든 오염원 시료의 농도를 모든 35개 성분별로 합산하고 총 무게 농도를 계산하였다. 셋째, 오염원별로 계산된 무게농도를 총무게 농도로 나누어 농도비를 백분율 (wt%)로 나타냈다. 각 오염원의 VOCs 질량백분율 (wt%)을 비교한 결과, 주유소에서는 toluene과 1, 2, 4-TMB의 배출이 39.4%와 27.0%로 많은 부분을 차지하고 있었으며, 1, 3, 5-TMB, m, p-xylene, o-xylene 및 ethylbenzene 이 각각 8.7, 5.9, 5.6% 및 2.3% 분율로 배출되는 것으로 조사되었다.

표 5는 주유소에서 실측한 자료로서 서울지역과 미국의 시카고 및 애틀랜타 그리고 멕시코의 멕시코 시티에서 조사한 결과를 본 연구와 비교한 것이다. 표 5에서 보는 바와 같이 주유소는 조사대상지역에 관계없이 toluene 성분이 가장 높았으며, 다른 VOCs 들은 다소 차이를 보였다. 예를 들면, 같은 미국지역에서도 시카고와 애틀랜타 지역에서는 benzene 성분이, 그리고 20개 도시를 대상으로 조사한 자료에서는 m, p-xylene 성분이 toluene 성분 다음으로 높은 분율을 보였다. 국내에서도 지역에 따라 차이가 있었는데, 서울지역은 benzene이, 본 연구지역에서는 toluene 다음으로 1, 2, 4-TMB 성분이 높은 농도를 보였다.

인쇄소는 2.2.1절 2)에서 설명한 바와 같이, 사용하는 용제와 인쇄방식에 따라 배출성분이 다소 다를 수 있으며, 본 연구에서는 순천시에 소재하는 읍쇄방식의 인쇄인크를 사용하는 시설에 대해 조사한 배출원 자료를 이용한 것이다. 인쇄소의 경우, 표 4와

같이 m, p-xylene, o-xylene, ethylbenzene 및 toluene 성분이 각각 34.9, 31.3, 21.4% 및 4.5%로 전체 VOCs의 90% 이상을 차지하고 있었다. 표 6은 외국 인쇄소에서 실측한 자료로서, Watson 등 (2001)이 20개 도시를 대상으로 조사한 결과에 의하면 m, p-xylene이 15.5%를 차지하여 본 연구결과 (34.9%)와 같이 최고율을 보였다. 그러나 Scheff 등 (1993)에 의하면, 시카고에서는 toluene이 93.1%를 보인 바 있다. 따라서 인쇄소에서의 VOCs 배출량은 사용 원료와 인쇄방식에 따라 차이가 크다는 것을 알 수 있다.

표 4에 의하면, 차량에서의 VOCs 배출은 freon-12, toluene 및 freon-113이 각각 10.9, 9.5% 및 7.9%를 차지하였으며, 조사대상 VOCs 물질들이 다양한 비율로 배출되고 있었다. 표 7과 같이 차량 (터널)에서는 본 연구와 외국의 연구결과가 유사한 경향을 보였는데, 특히, toluene 성분이 다른 물질들에 비해 상대적으로 큰 분율을 차지하고 있었다. 미국 (볼티모어와 펜실바니아)에서 조사된 BTEX 성분의 분율은 1.00 : 1.75 : 0.39 : 1.89의 비율로서 배출되고 있었으며 (Gertler *et al.*, 1996), 호주 시드니에서는 1.00 : 1.79 : 0.25 : 1.28, 독일 베를린에서는 1.00 : 2.65 : 0.50 : 1.96 (Duffy and Nelson, 1996)으로, 국내 서울의 상도터널 (Na, 2002)에서는 1.00 : 2.17 : 0.26 : 1.28의 분율로 배출되는 것으로 보고되었다. 본 연구지역인 순천 제1터널에서는 BTEX 성분의 분율은 1.00 : 2.25 : 0.73 : 1.52으로 위의 연구결과들과 유사한 경향을 나타냈으며, toluene 성분이 대체로 높은 분율을 보였다. 기타 성분들은 조사대상 국가 및 지역에 따라서 다소

Table 6. Comparisons of VOC's source fingerprints from graphic arts activities (wt%).

Compounds	Scheff <i>et al.</i> (1989)			Chicago, USA ¹⁾	20 urban areas, USA ²⁾	This study
	Flexographic	Rotogravure	Composite			
Chloroform				0.0		0.00
Methyl chloroform				0.0		0.21
Benzene	6.48	24.90	11.05	0.0	0.0	0.32
Carbon tetrachloride				0.0		0.14
Trichloroethylene				0.0		0.00
Toluene				93.1	0.4	4.49
Tetrachloroethylene				0.0		0.00
Ethylbenzene				0.0	4.3	21.40
<i>m, p</i> -Xylene	0.00	2.00	0.82	6.9	15.5	34.86
Styrene					0.0	0.00
<i>o</i> -Xylene				0.0	6.2	31.30
1, 3, 5-Trimethylbenzene					7.8	0.00
1, 2, 4-Trimethylbenzene					14.2	3.52

¹⁾ Scheff and Wadden (1993), ²⁾ Watson *et al.* (2001)

차이가 있었다. 특히, 외국의 경우 두 번째로 높은 성분은 benzene이나 *m, p*-xylene으로, 본 연구지역과 서울의 상도터널의 경우에는 주유소에서 배출분율과 마찬가지로 1, 2, 4-TMB이 두 번째로 높게 조사되었다.

도로포장에 대한 배출목록은 앞의 표 4와 같이 1, 2, 4-TMB이 11.2%로 가장 높았으며, freon-12, methyl chloride 및 toluene이 각각 9.5, 7.2, 6.5%로 나타났다. 표 8은 국내·외 도로포장 실측자료를 비교한 것으로서, 이영재 (2001)에 의해 광주지역에서 조사된 자료에서는 toluene 성분이 30%로 가장 큰 분율을 보였으나, 멕시코시티에서는 (Vega *et al.*, 2000) *m, p*-xylene이 14.2%, 본 연구지역에서는 1, 2, 4-TMB가 11.2%로 가장 높게 조사되었다. Toluene 성분을 비교해 보면, 멕시코시티와 본 연구결과는 각각 6.8%와 6.5%를 보여 서로 비슷한 경향을 보였으나, 광주지역에서는 30%로 높게 나타났다. 또한, benzene은 우리나라보다 멕시코시티에서 0.7%로 매우 낮게 배출되고 있었다. 국내의 도로포장시 사용되는 아스팔트는 반고체 아스팔트 시멘트와 액화 아스팔트로 구분되며, 주로 액화 아스팔트(아스팔트 컷백과 아스팔트 현탁액으로 구성 됨)가 사용되고, VOCs 배출은 혼합·포장하는 과정에서 아스팔트 컷백에 포함된 희석제가 증발되면서 발생된다(국립환경연구원, 1996). 따라서 본 연구결과와 광주 및 멕시코시티 지역에서 다소 다른 결과를 보인 것은 정확히는 알

수 없으나, 사용한 아스팔트 원료의 함유성분비, 시료 채취 시 도로포장 작업상태 및 기상조건 등에 따른 차이로 추정된다.

현재까지 VOCs 배출을 업종별로 구분하여 발표한 국내·외 연구논문은 없기 때문에, 본 연구에서는 우선 사업장을 업종별로 구분하고, 측정결과를 공정별로 비교하여 제시하였다. 표 9는 사업장 오염원에서 발생하는 VOCs 배출목록을 공정별로 구분하고 외국 자료와 비교하여 제시한 것이다. 저장시설의 경우 toluene이 전체 배출되는 VOCs 중 99.3%를 차지하여 가장 높았으며, 다른 성분의 배출분율은 매우 낮게 조사되었다. 일본 석유화학단지인 가와사키시 (Scheff *et al.*, 1989)의 경우 benzene과 toluene이 각각 2.6%, 1.5% 분율로 조사되어 본 연구결과와는 커다란 차이를 보였다. 이러한 결과는 석유화학산단인 여수산단의 사업장 특성으로서 대부분 저장시설이 톨루엔이나 벤젠 성분을 저장하는 시설이 많으며, 톨루엔 및 벤젠 성분들은 화학제품 제조 시 원료로 사용되고 있기 때문이다.

폐수처리시설에서는 ethylbenzene이 전체의 95.8%로 가장 많이 배출되었으며, methyl chloroform은 2.6%로 조사되었다. 사업장내 ethylbenzene 성분은 스티렌 제조공정 및 유기용제로 사용하는 과정에서 대기 중 방출과 폐기물로의 누출이 있을 수 있다. 그 외에도 석유정제시, 휘발유의 사용으로 인한 휘발과 연소시에 발생하는 배출가스, 주유소의 휘발유와 등

Table 7. Comparisons of VOC's source fingerprints from vehicle emission in tunnel (wt%).

Compounds	Fort-McHenry, Baltimore, USA ¹⁾	Tuscarora, Pennsylv., USA ¹⁾	Harbour, Sydney, Australia ²⁾	Tegel, Berlin, Germany ³⁾	Sangdo, Seoul, Korea ⁴⁾	This study
Benzene	5.5	7.1	5.2	4.0	4.6	4.2
Toluene	10.7	11.0	9.3	10.6	10.0	9.5
Ethylbenzene	2.6	2.2	1.3	2.0	1.2	3.1
m, p-Xylene	8.8	8.2	4.9	5.7	4.1	2.8
Styrene				0.5	0.1	2.6
o-Xylene	3.2	3.1	1.8	2.1	1.8	4.1
1, 3, 5-Trimethylbenzene	1.5	1.3	0.4	0.9	1.0	4.3
1, 2, 4-Trimethylbenzene	5.6	4.1	1.1	3.1	5.5	6.2

¹⁾ Gertler *et al.* (1996), ²⁾ Duffy and Nelson (1996), ³⁾ Thijssse *et al.* (1999), ⁴⁾ Na (2002)

Table 8. Comparisons of VOCs' source fingerprints from road covering activities (wt%).

Compounds	Mexico City, Mexico ¹⁾	Kwangju, Korea ²⁾	This study
Dichloromethane		0.09	4.77
Chloroform		0.46	2.71
Benzene	0.69	7.84	4.14
Carbon tetrachloride		0.00	2.91
Toluene	6.76	30.0	6.54
Ethylbenzene	3.68	2.18	4.32
m, p-Xylene	14.15	4.07	4.62
Styrene	0.26	0.10	2.17
o-Xylene	4.38	3.12	6.53
1, 3, 5-Trimethylbenzene	1.05	1.66	6.14
1, 2, 4-Trimethylbenzene	1.57	7.07	11.15

¹⁾ Vega *et al.* (2000), ²⁾ Lee (2001)

유에 의한 휘발 및 누출, 저유지에서의 보관 및 수송하는 동안 휘발 및 누출로 대기 중으로 방출된다. 그리고 수산기(OH)에 의해 광화학 반응과 일부 수용성 성분에 의해 폐수로도 배출된다(환경부, 1997; US EPA, 1989). 따라서 여수산단내 석유화학관련 사업장내 폐수에는 ethylbenzene 성분이 고농도로 함유되어 있으며, 본 연구자가 여수산단내 폐수를 종합적으로 위탁처리하는 시설의 폐수처리공정(폭기조, 균등조 및 농축조)에서도 확인한 바 있다(전준민, 2003)

펌프시설에서는 styrene, freon-114 및 toluene 배출분율이 각각 54.8, 21.3% 및 7.3%로 전체의 83% 이상을 차지하고 있었으며, 출하시설 경우는 toluene, ethylbenzene 및 m, p-xylene이 각각 30.0, 11.7, 10.9%를 차지하였다. 이러한 결과는 석유화학관련 사업장에서는 대부분 유사한 경향을 보이는 현상으로서, 사업장의 제조시설 특성에 따라 그리고 유사한

펌프 및 출하시설이지만 사업장내 조사지점에 따라서 다른 결과를 보일 수 있을 것으로 사료된다.

그러나 사업장 오염원과 관련한 VOCs 오염원 목록자료는 국내·외 모두 현재까지 기초자료가 매우 미진하기 때문에, 본 연구를 포함하여 측정지점별에 대한 측정변수를 직접적으로 상호비교하기에는 다소 무리가 있을 것으로 판단된다.

3.2 SVD기법에 의한 VOCs 오염원분류표 검증

CMB 모델을 응용하기 위해서는 모든 오염원들은 선형적으로 독립하여야 한다. 본 연구에서는 각 오염원 벡터(vector)의 독립성을 시험하기 위해서 특이값 분해법(singular value decomposition, SVD)을 응용하였다. SVD 기법은 설명변수 간의 공선성(collinearity)의 존재와 독립성 확인을 위한 한 방법이다. 만약 VOCs의 오염원 벡터로 구성된 오염원분류표를 행렬(matrix) A로 표현한다면, 행렬 A는 다음과 같이 분해할 수 있다.

$$A = UDV^T$$

여기서, U는 $n \times n$ 직교행렬이고, V는 $p \times p$ 직교행렬이며, D는 $n \times p$ 행렬로서 대각요소(diagonal elements)를 가진다. 이들 대각요소, $d(k)$, $k=1, \dots, p$ 는 A 행렬의 특이값(singular value)으로 불린다. 일반적으로 특이값 $d(k)$ 가 작은 때, 공선성이 존재할 가능성이 있다. Belsley 등(1980)은 최대 특이값, $d(\max)$ 와 각 특이값, $d(k)$ 의 상대 비(ratio)로서 조건지수(condition index, C.I.)라는 경험적 기준을 제시하고 선형 종속의 정도를 결정할 수 있게 했다.

Table 9. Comparisons of VOC's source fingerprints from major processing facilities in the Yeosu Industrial Complex (wt%).

Compounds	Oil storage		Wastewater plant			Pump seals		Shipping
	Kawasaki city, Japan ¹⁾	This study	New Jersey, USA ²⁾	Cincinnati, USA ³⁾	This study	Kawasaki city, Japan ¹⁾	This study	This study
Freon-12		0.00			0.00		0.13	0.02
methyl chloride		0.02			0.00		0.90	0.10
Freon-114		0.05			0.00		21.32	0.00
Vinyl chloride		0.05			0.03		4.79	10.11
Methyl bromide		0.00			0.00		0.01	0.00
Freon-11		0.01			0.01		0.30	0.03
Vinylidene chloride		0.00			0.00		0.04	0.01
Dichloromethane		0.02	8.65		0.00		0.59	5.09
Freon-113		0.02			0.00		0.85	0.04
1, 1-Dichloroethane		0.00			0.00		0.00	0.11
cis-1, 2-Dichloroethylene		0.00			0.00		0.00	0.04
Chloroform	0.00	0.01	9.73		0.01	0.00	0.60	0.62
1, 2-Dichloroethane		0.01	0.66		0.00		1.45	3.98
Methyl chloroform	0.00	0.02	14.81		2.62	0.00	0.78	1.03
Benzene	2.63	0.02	1.15	1.87	0.08	0.52	1.63	2.57
Carbon tetrachloride	0.00	0.02	4.56		0.00	0.00	0.83	0.09
1, 2-Dichloropropane		0.00			0.00		0.00	0.09
Trichloroethylene	0.00	0.01	1.14	8.91	0.00	0.00	0.45	7.37
cis-1, 3-Dichloropropene		0.00			0.00		0.00	3.72
trans-1, 3-Dichloropropene		0.00			0.00		0.00	0.06
1, 1, 2-Trichloroethane		0.00			0.00		0.10	0.02
Toluene	1.53	99.34	4.65	1.80	1.10	3.10	7.31	30.02
1, 2-Dibromoethane		0.00			0.00		0.00	0.00
Tetrachloroethylene		0.01			0.00		0.49	0.08
Chlorobenzene		0.03		0.28	0.00		0.00	0.20
Ethylbenzene	0.00	0.07	0.78		95.79	0.00	0.19	11.70
m, p-Xylene	0.00	0.03			0.02	1.34	0.37	10.86
Styrene		0.10			0.31		54.78	3.91
o-Xylene	0.00	0.03			0.01	0.00	0.78	6.61
1, 3, 5-Trimethylbenzene		0.01			0.00		0.44	0.94
1, 2, 4-Trimethylbenzene		0.10			0.00		0.86	0.44
m-Dichlorobenzene		0.00			0.00		0.00	0.00
o-Dichlorobenzene		0.00			0.00		0.00	0.13
p-Dichlorobenzene		0.00			0.00		0.00	0.00
Hexachlorobutadiene		0.00			0.00		0.00	0.00

¹⁾Scheff *et al.* (1989), ²⁾Harkov *et al.* (1987), ³⁾Dunovant *et al.* (1986).

$$C.I. = d(\max)/d(k) \quad k = 1, \dots, p$$

즉, C.I. 값이 5에서 10 사이에 있을 때 약한 종속이고, 30에서 100 사이에 있을 때, 비교적 강한 종속, 즉 공선성이 심할 때이다. 또한 Belsley 등(1980)은 공선성의 정도가 약할 때, 이들을 분리 결정하기 위해서 분산분해비율 (variance-decomposition proportion)이라는 개념을 소개한 바 있다. 하지만, 이 개념을 SVD개념과 함께 사용했을 때, 분산분해비율이

0.5보다 큰 값을 갖는 지 여부에 따라, 해당 오염원 간의 공선성 여부를 결정할 수 있다.

표 10-14는 12개 오염원을 SVD 기법을 이용하여 최적의 오염원분류표로 구축하는 과정을 보여주고 있다. 구체적으로 처음에는 모든 오염원이 참여한 행렬을 SVD 기법으로 분석한 후, C.I. 값과 분산분해비율을 확인하고 공선성이 가장 큰(즉, 종속성이 가장 큰) 오염원 벡터를 제거하였다. 여기서 제거된 오염원 벡터를 제외한 나머지 오염원으로 구성된 행렬을

Table 10. Condition indexes and Pi matrix for VOC's.

ID	C. I.	Refin.	Paint.	Waste.	Inciner.	Petroche	Oil sto.	Fertil.	Iron.	Gasol.	Graphic	Vehicle	Road
Refinery	1.00	0.0024	0.0005	0.0002	0.0008	0.0004	0.0001	0.0008	0.0001	0.0001	0.0005	0.0002	0.0002
Painting	1.91	0.0414	0.0000	0.0007	0.0005	0.0024	0.0001	0.0116	0.0003	0.0001	0.0038	0.0010	0.0009
Wastewater treatment plant	2.05	0.0206	0.0018	0.0159	0.0008	0.0000	0.0000	0.0583	0.0002	0.0000	0.0135	0.0008	0.0003
Incinerator	2.43	0.0059	0.0000	0.6505	0.0001	0.0003	0.0000	0.0050	0.0004	0.0001	0.0010	0.0001	0.0000
Petrochemical processing	3.04	0.0277	0.0010	0.0051	0.0005	0.0008	0.0000	0.2062	0.0010	0.0004	0.0299	0.0000	0.0005
Oil storage	3.32	0.0705	0.0003	0.1104	0.0074	0.0075	0.0013	0.0073	0.0047	0.0001	0.0015	0.0000	0.0008
Fertilizer	3.82	0.1000	0.0001	0.0209	0.0039	0.0002	0.0001	0.0659	0.0049	0.0029	0.0294	0.0003	0.0022
Iron mill	6.04	0.5991	0.0006	0.0003	0.0162	0.0059	0.0038	0.0038	0.0004	0.0037	0.0003	0.0204	0.0023
Gasoline vapor	13.20	0.0163	0.1277	0.0011	0.5063	0.1681	0.0025	0.0011	0.0020	0.0060	0.0003	0.0001	0.0009
Graphic art	19.60	0.0100	0.6969	0.0018	0.1084	0.2817	0.0039	0.4688	0.0044	0.0126	0.8564	0.0145	0.0052
Vehicle emission	46.70	0.0907	0.0012	0.1883	0.2526	0.3595	0.7499	0.1544	0.8521	0.9118	0.0619	0.0156	0.0913
Road covering	64.20	0.0154	0.7698	0.0048	0.1026	0.1733	0.0382	0.0169	0.0293	0.0022	0.0016	0.9469	0.8953

Table 11. Condition indexes and Pi matrix for VOC's (except road covering).

ID	C. I.	Refin.	Paint.	Waste.	Inciner.	prtroche.	Oil sto.	Fertil.	Iron.	Gasol.	Graphic	Vehicle
Refinery	1.00	0.0023	0.0007	0.0002	0.0013	0.0008	0.0001	0.0009	0.0002	0.0002	0.0006	0.0025
Painting	1.91	0.0080	0.0008	0.0018	0.0000	0.0020	0.0002	0.0623	0.0005	0.0001	0.0165	0.0008
Wastewater treatment plant	2.09	0.1160	0.0011	0.0457	0.0007	0.0010	0.0000	0.0060	0.0000	0.0001	0.0016	0.0347
Incinerator	2.33	0.0186	0.0000	0.6210	0.0001	0.0003	0.0000	0.0046	0.0004	0.0000	0.0012	0.0035
prtrochemical	2.95	0.0002	0.0012	0.0159	0.0000	0.0002	0.0000	0.2393	0.0017	0.0004	0.0333	0.0002
Oil storage	3.25	0.0155	0.0002	0.1194	0.0072	0.0125	0.0012	0.0079	0.0060	0.0003	0.0167	0.0021
Fertilizer	4.03	0.0503	0.0004	0.0031	0.0192	0.0096	0.0011	0.0367	0.0038	0.0057	0.0109	0.0349
Iron mill	6.03	0.6696	0.0003	0.0004	0.0109	0.0020	0.0026	0.0018	0.0001	0.0018	0.0001	0.5070
Gasoline vapor	12.60	0.0123	0.1434	0.0010	0.6670	0.2293	0.0022	0.0015	0.0017	0.0058	0.0008	0.0255
Graphic art	52.50	0.1002	0.0224	0.1894	0.1841	0.2922	0.9895	0.1626	0.9820	0.9735	0.0454	0.3656
Vehicle emission	18.80	0.0070	0.8295	0.0020	0.1094	0.4500	0.0030	0.4763	0.0037	0.0120	0.8730	0.0232

다시 SVD 기법을 이용하여 최종적으로 모든 벡터가 완전 독립될 때까지 이 과정을 반복 수행하였다.

표 10은 상술한 모든 VOCs 오염원 벡터들에 대한 C.I. 값과 분산분해비율을 계산한 결과이다. 각 오염원에 대한 최대 C.I. 값이 30 이상을 나타낸 도로포장(64.2)과 자동차(46.7) 오염원은 12개 오염원 벡터 중 일부와 비교적 높은 종속관계를 가지고 있음을 알 수 있었다. 이는 오염원분류표를 CMB 모델에 입력자료로 활용할 경우 높은 종속관계로 인하여 특정 오염원이 CMB 모델 적용 시 제외되거나, CMB 모델 변수(parameter)가 좋지 않게 되는 원인이 되는 등 심각한 계산상 오류를 범할 수 있다는 의미이다. 표 11은 표 10에서 C.I. 값이 가장 높았던 도로포장을 제외하고 재계산한 결과이다. 전체 오염원별 C.I. 값을 보면, 인쇄시설이 52.5로서 가장 높았으며, 분산분

해비율을 검토한 결과 인쇄시설이 석유저장시설, 제련시설, 주유소와 각각 0.99, 0.98, 0.97로서 높은 공선성을 보였다. 표 12는 표 11에서 C.I. 값이 가장 높은 인쇄시설을 제외하고 재계산한 분류표로서, 자동차 오염원의 C.I. 값이 50.6으로 가장 높게 조사되었다. 특히, 자동차는 분산분해비율로서 석유저장시설(0.99), 제련시설(0.98), 주유소(0.98) 시설들과 높은 공선성을 보였다. 또한, 표 13은 표 12에서 C.I. 값이 가장 높은 자동차 오염원을 제외하고 작성된 분류표로서 주유소 시설에서 C.I. 값이 38.2로 가장 높게 나타났다. 특히, 주유소에서는 분산분해비율로 볼 때 석유저장 및 제련시설과 높은 collinearity가 있는 것으로 분석되었다. 표 14는 주유소 오염원을 제외시킨 분류표로서 전체적으로 볼 때, 모든 C.I. 값이 10 이하에 있었다. 이러한 결과는 오염원 벡터간 종속성이

Table 12. Condition indexes and Pi matrix for VOC's (except graphic art).

ID	C. I.	Refi.	Paint.	Waste.	Inciner.	prtroche.	Oil sto.	Fertil.	Iron.	Gasol.	Vehicle
Refinery	1.00	0.0025	0.0027	0.0003	0.0016	0.0012	0.0001	0.0014	0.0002	0.0002	0.0027
Paint	2.03	0.1188	0.0003	0.0100	0.0002	0.0032	0.0001	0.0260	0.0001	0.0002	0.0308
Wastewater treatment plant	2.16	0.0031	0.0077	0.1931	0.0015	0.0000	0.0001	0.2004	0.0007	0.0000	0.0030
Incinerator	2.32	0.0189	0.0014	0.4780	0.0001	0.0005	0.0000	0.1296	0.0001	0.0001	0.0051
Petrochemical processing	3.10	0.0048	0.0084	0.1398	0.0050	0.0056	0.0009	0.0608	0.0085	0.0009	0.0004
Oil storage	3.80	0.0634	0.0125	0.0000	0.0221	0.0315	0.0014	0.0000	0.0019	0.0041	0.0312
Fertilizer	5.90	0.5498	0.0246	0.0015	0.0270	0.0020	0.0028	0.0914	0.0005	0.0048	0.3795
Iron mill	6.12	0.1204	0.2730	0.0013	0.0116	0.0710	0.0000	0.3665	0.0013	0.0027	0.1409
Gasoline vapor	12.40	0.0130	0.6639	0.0011	0.7847	0.2812	0.0024	0.0002	0.0019	0.0073	0.0236
Vehicle emission	50.60	0.1053	0.0056	0.1749	0.1463	0.6039	0.9921	0.1237	0.9846	0.9798	0.3828

Table 13. Condition indexes and Pi matrix for VOC's (except vehicle emission).

ID	C. I.	Refi.	Paint.	Waste.	Inciner.	prtroche.	Oil sto.	Fertil.	Iron.	Gasol.
Refinery	1.00	0.0044	0.0033	0.0003	0.0020	0.0023	0.0002	0.0017	0.0004	0.0004
Painting	2.05	0.0362	0.0056	0.0675	0.0009	0.0014	0.0003	0.2683	0.0011	0.0001
Wastewater treatment plant	2.16	0.0689	0.0002	0.5923	0.0001	0.0028	0.0000	0.0321	0.0003	0.0003
Incinerator	2.40	0.6589	0.0028	0.0590	0.0000	0.0001	0.0000	0.0726	0.0000	0.0000
Petrochemical processing	2.97	0.0008	0.0091	0.1502	0.0046	0.0081	0.0014	0.0594	0.0141	0.0017
Oil storage	3.80	0.0013	0.0148	0.0003	0.0276	0.0647	0.0034	0.0003	0.0025	0.0088
Fertilizer	5.80	0.0160	0.2785	0.0028	0.0317	0.1008	0.0007	0.4729	0.0029	0.0105
Iron mill	11.70	0.1504	0.6768	0.0019	0.7764	0.4099	0.0015	0.0000	0.0022	0.0129
Gasoline vapor	38.20	0.0632	0.0090	0.1257	0.1567	0.4100	0.9924	0.0926	0.9765	0.9653

Table 14. Condition indexes and Pi matrix for VOC's (except gasoline vapor).

ID	C. I.	Refi.	Paint.	Waste.	Inciner.	prtroche.	Oil sto.	Fertil.	Iron.
Refinery	1.00	0.0075	0.0046	0.0006	0.0032	0.0060	0.0050	0.0037	0.0063
Painting	1.89	0.0239	0.0053	0.1426	0.0008	0.0024	0.0051	0.2705	0.0164
Wastewater treatment plant	2.01	0.0839	0.0000	0.6380	0.0003	0.0090	0.0005	0.0703	0.0002
Incinerator.	2.20	0.7201	0.0028	0.0624	0.0000	0.0002	0.0002	0.0809	0.0000
Petrochemical processing	9.60	0.1121	0.6597	0.0006	0.7347	0.4793	0.4592	0.0017	0.4442
Oil storage	6.66	0.0525	0.0516	0.0155	0.1396	0.3131	0.3276	0.2803	0.3524
Fertilizer	4.18	0.0001	0.1657	0.0005	0.0073	0.1457	0.0748	0.1940	0.0624
Iron mill	2.82	0.0000	0.0103	0.1398	0.0141	0.0442	0.0276	0.0986	0.1180

약한 것을 나타내며, 각 오염원들이 독립적으로 존재한다는 것을 의미한다.

SVD 기법을 이용한 결과, 본 연구에서 여수산단내 VOCs 오염원으로 분류한 주유소, 인쇄시설, 자동차, 도로포장 등 일반 면오염원들은 모두 사업장 오염원과 종속성이 커서 제외되었다. 이는 일반 오염원이 사업장 오염원에서 취급하는 연료를 사용하거나 또는 생산하는 원자재를 사용함으로써 배출성분비가

서로 유사하게 나타난 결과로 생각해 볼 수 있으며, 국내·외 연구에서도 추정하고 있다(김동술, 1990; Kim and Hopke, 1988; Belsley *et al.*, 1980). 한편, 본 연구에서 SVD기법으로 최종 작성된 VOCs 오염원 분류표는 CMB 모델 등에 입력자료로서 활용이 가능할 것으로 판단되며, 이들 자료를 활용하여 오염원 기여도 예측 및 산정 시 더욱 신뢰성 있는 자료 산출이 가능할 것이다.

4. 결 론

본 연구에서는 대규모 국가석유화학단지인 여수산단에서 대기 중 VOCs 오염원(4개 일반 오염원과 8개 사업장 오염원)을 대상으로 35종의 TO-14물질을 분석한 후, 이 분석자료에 따라 일차적으로 오염원별 VOCs의 농도경향을 외국문헌과 비교 검토하였다. 그리고 작성된 오염원분류표가 수용모델 입력자료로서 활용 가능성 여부를 SVD 기법을 통하여 검증하였으며, 여수산단 지역에 적합한 오염원분류표를 개발하고 제시하였다.

우선, 각 오염원별로 VOCs 질량백분율(wt%)을 비교한 결과, 주유소에서는 toluene과 1, 2, 4-TMB의 배출이 39.4%와 27.0%로 많은 부분을 차지하고 있었으며, 인쇄소의 경우, m, p-xylene과 o-xylene, ethylbenzene 및 toluene이 각각 34.9, 31.3, 21.4% 및 4.5%로 전체 VOCs 배출량의 90% 이상을 차지하고 있었다. 자동차에서의 VOCs 배출은 freon-12와 toluene, freon-113이 각각 10.9, 9.5, 7.9%로 큰 비율을 차지하고 있었고, 도로포장 오염원은 1, 2, 4-TMB이 11.2%로 가장 높았다.

한편, 사업장 오염원에서 발생하는 VOCs 배출목록에서 저장시설의 경우, toluene이 전체 배출되는 VOCs 중 가장 높은 99.3%를 차지하였고, 다른 물질들의 비율은 매우 낮게 조사되었다. 이는 여수산단의 사업장 특성으로서 대부분 저장시설이 톨루엔 성분을 저장하는 시설이고, 톨루엔 성분은 1, 2차 화학제품 제조시 원료로 사용되고 있다. 폐수처리시설에서는 ethylbenzene의 배출분율이 전체의 95.8%로 가장 높았으며 methyl chloroform이 2.6%이었다. 사업장내 ethylbenzene 성분은 스티렌 제조, 유기용제 공정 그리고 석유정제 시 휘발 및 누출에 의해 대기 중으로 방출되며, 수산기(OH)에 의해 광화학 반응과 일부 수용성 성분에 의해 폐수로 배출된다. 따라서 여수산단내 사업장의 폐수에는 ethylbenzene 성분이 고농도로 함유되어 있으며, 또한, 본 연구자가 여수산단내 폐수를 종합적으로 위탁처리하는 시설의 폐수처리공정을 조사한 결과에서도 확인한 바 있다. 펌프시설에서는 styrene, freon-114 및 toluene의 배출분율이 각각 54.8, 21.3% 및 7.3%으로 전체의 83% 이상을 차지하고 있었고, 출하시설 경우는 toluene, ethylben-

zene 및 m, p-xylene이 각각 30.0, 11.7, 10.8%를 차지하였다. 이러한 결과는 석유화학관련 사업장에서는 대부분 경향을 보이는 현상이지만, 사업장 제조시설 특성 그리고 유사한 펌프 및 출하시설이지만 조사지점에 따라서는 다른 결과가 나타날 수 있다. 그러나 석유화학관련 사업장 오염원과 관련한 VOCs 오염원 목록자료는 현재까지 국내·외 모두 기초자료가 매우 미진한 실정이며, 본 연구결과 자료를 상호 비교하기에는 다소 무리가 있을 것으로 판단된다.

SVD 기법에 의한 공선성 검사결과, 4개 모든 일반 오염원(도로포장, 인쇄, 자동차, 주유소) 벡터의 C.I. 값이 매우 높게 계산되어 초기 개발된 오염원분류표가 서로 큰 종속성을 보였다. 이에 따라 VOCs 오염원으로 분류한 일반 오염원들은 모두 오염원분류표에서 제외되었다. 이는 일반 오염원이 사업장 오염원의 사용연료나 생산품 등 비슷한 원자재를 사용한 결과 배출성분비가 서로 유사하여 나타난 결과로 추정된다. 본 연구에서 SVD 기법으로 최종 작성된 VOCs 오염원분류표는 오염원 상호간에 종속성이 약하기 때문에 CMB 모델 등에 입력자료로서 활용이 가능할 것으로 판단되며, 오염원 기여도 예측 및 산정 시 신뢰성 있는 결과를 제공할 것이다. 따라서 향후, SVD 기법은 국내 가스상 및 입자상 물질에 대한 오염원분류표를 개발하고 대기 질을 평가할 때, 유사오염배출원에 대한 독립성 검증 시 유용한 방법론으로 사료된다.

참 고 문 헌

- 건설교통부(2001) 도로교통통계연보.
- 국립환경연구원(1996) 유해가스 배출량 산정에 관한 연구(III), 제18권, 93-102.
- 김동술(1990) 황사의 양적추정을 위한 기초연구, 한국대기보전학회지, 6(1), 11-12.
- 백성욱, 김영민, 황승만(1998) 고속도로 터널내부 공기 중 휘발성유기화합물의 농도 측정, 한국대기보전학회지, 14(1), 73-77.
- 이영재(2001) 광주지역 대기 중 휘발성유기화합물의 농도 및 오염원 특성에 관한 연구, 박사학위논문.
- 영산강환경청(2000) 여수산단 VOCs 배출량 보고자료.
- 전준민, 허 당, 김동술(2005) 여수석유화학산단내 VOCs에 대한 오염원 분류표의 개발 및 CMB 모델에 의한 기여도 산정, 한국대기환경학회지, 21(1), 83-96.

- 전준민, 허 당, 김동술(2003) 여수산단 대기 중 휘발성유기 화합물질 농도 경향, 한국대기환경학회지, 19(6), 663-677.
- 전준민, 허 당, 김동술(2002) Canister와 GC/MSD를 이용한 대기 중 VOCs 분석시스템의 정도관리(QC), 한국 대기환경학회지, 18(6), 527-538.
- 환경부(1997) 대기오염물질 위해성평가 및 관리기술, 제2단계 1차년보고서, 284-288.
- Belsley, D.A., E. Kuh, and R.E. Welsch (1980) *Regression Diagnostics*, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Chung, J., R.A. Wadden, and P.A. Scheff (1996) Development of ozone-precursor relationships using VOC receptor modeling, *Atmos. Environ.*, 30(18), 3167-3179.
- Conner, T.L., W.A. Lonneman, and R.L. Seila (1995) Transportation-related volatile hydrocarbon source profiles measured in Atlanta, *AWMA*, 45, 383-394.
- Duffy, B.L. and P.F. Nelson (1996) Non-methane exhaust composition in the Sydney Harbour tunnel: A focus on benzene and 1, 3-butadiene, *Atmos. Environ.*, 30, 557-566.
- Dunovant, V.S., C.S. Clark, S.S. Que Hee, V.S. Hertzberg, and J.H. Trapp (1986) Volatile organics in the wastewater and air-spaces of three wastewater treatment plants, *J. Water Pollut. Control Fed.*, 58, 886.
- Gertler, A.W., E.M. Fujita, W.R. Pierson, and D.N. Wittorff (1996) Apportionment of NMHC tailpipe vs. non-tailpipe emissions in the Fort McHenry and Tuscarora Mountain Tunnels, *Atmos. Environ.*, 30(12), 2297-2305.
- Harkov, R., J. Jenks, and C. Ruggeri (1987) Volatile organic compounds in the ambient air near a large regional sewage plant in New Jersey, paper 87-95.1, presented at the 80th annual meeting of the JAPCA, New York.
- Kim, D.S. and P.K. Hopke (1988) Source apportionment of the El Paso aerosol by particle class balance analysis, *Aerosol Sci. and Technol.*, 9, 221-235.
- Martens, H., M. Høy, F. Westad, D. Folkenberg, and M. Martens (2001) Analysis of designed experiments by stabilized PLS regression and jack-knifing, *Chemometrics and Intelligent Laboratory System*, 58, 151-170.
- Na, K.S. (2002) Characteristics of atmospheric volatile organic compounds in Seoul; measurements and chemical mass balance receptor modeling, Ph.D. Dissertation, Yonsei University, Seoul, Korea.
- Pierson, W.R., A.W. Gertler, N.F. Robinson, J.C. Sagebiel, B. Zielinska, G.A. Bishop, D.H. Stedman, R.B. Zweidinger, and W.D. Ray (1996) Real-world automotive emissions-summary of studies in the Fort Mchency and Tuscarora Mountain tunnels, *Atmos. Environ.*, 30, 2233-2256.
- Quarder, S., U. Claussnitzer, and M. Otto (2001) Using singular value decompositions to classify spatial patterns generated by a nonlinear dynamic model of the olfactory system, *Chemometrics and Intelligent Laboratory System*, 59, 45-51.
- Scheff, P.A., R.A. Wadden, D.M. Kenski, and J. Chung (1996) Receptor model evaluation of the Southeast Michigan ozone study ambient NMOC measurements, *AWMA*, 46(11), 1048-1057.
- Scheff, P.A. and R.A. Wadden (1993) Receptor modeling of volatile organic compounds. 1. emission inventory and validation, *Environ. Sci. & Technol.*, 27(4), 617-625.
- Scheff, P.A., R.A. Wadden, B.A. Bates, and P.F. Aronian (1989) Source fingerprints for receptor modeling of volatile organics, *JAPCA*, 39(4),
- Thijssse, T.R., R.F. van Oss, and P. Lenschow (1999) Determination of source contributions to ambient volatile organic compound concentrations in Berlin, *AWMA*, 49(12), 1394-1404.
- US EPA (1989) Ethylbenzene, CASRN 100-41-4, IRIS (1/189).
- 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.
- Vega, E., V. Mugica, R. Carmona, and E. Valencia (2000) Hydrocarbon source apportionment in Mexico City using the chemical mass balance receptor model, *Atmos. Environ.*, 34, 4121-4129.
- 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.
- Watson, J.G., J.C. Chow, and E.M. Fujita (2001) Review of volatile organic compound source apportionment by chemical mass balance, *Atmos. Environ.*, 35, 1567-1584.