

원유유출 모의시험 챔버를 이용한 휘발성유기화합물(VOCs)의 농도변화에 관한 연구

An Experimental Study on the VOCs Concentration Variation using a Petroleum Spill Imitation Trial Test Chamber

정진도[†] · 이동현*
Jin-Do Chung[†] · Dong-Hyun Lee*

호서대학교 환경공학과, *호서대학교 벤처전문대학원
Department of Environmental Engineering, Hoseo University
*Graduate School of Venture, Hoseo University

(2009년 7월 17일 접수, 2010년 4월 15일 채택)

ABSTRACT : This study prepared and utilized an imitation trial test chamber for a petroleum spill to predict the concentration of discharged Volatile Organic Compounds in the air at the time of Tae-An peninsula's petroleum spill, which happened in December, 2007.

The petroleum spill imitation trial test chamber measured and analyzed the concentration variation of total VOCs. As the ambient air velocity increased, so the concentration of VOCs decreased; and as the water temperature rose, the concentration of VOCs increased. Furthermore, it appears that total concentration of VOCs decrease by more than 90% 6 days after the initial petroleum spill compared to the initial concentration of VOCs.

Key Words : VOCs, HEBEI SPIRIT, Petroleum Spill, Chamber, Temperature

요약 : 본 연구에서는 2007년 12월 태안반도의 원유유출 사고 당시 대기중 방출된 휘발성유기화합물의 농도를 추정하고자 원유유출 모의시험 챔버를 제작하였다. 이 챔버를 이용하여 온도와 기류를 변수로 두고, 시간에 따른 총 VOCs 농도와 개별 VOCs 농도의 변화를 측정 분석 하였다. 기류가 강할수록 VOCs의 농도가 낮고 온도가 높을수록 VOCs의 농도가 높다는 것을 알 수 있었다. 또한, 총 휘발성유기화합물(TVOCs)은 원유가 유출된 직후 6일이 지나면서 초기농도 대비 90% 이상이 감소하는 것으로 나타났다.

주제어 : 휘발성유기화합물, 허베이 스피리트호, 기름유출, 챔버, 온도

1. 서론

2007년 12월 7일 아침 7시 6분경 서해안 만리포 북서쪽 10 km 해상에서 크레인을 적재한 1만 1800 t급 바지선이 정박 중인 홍콩 선적 유조선 허베이 스피리트호(14만 6000톤급)와 부딪치면서 발생하였다.¹⁾ 이번 사고로 인한 원유 유출량은 국내 최악의 해양오염사고였던 1995년 씨프린스 호 사고의 유출규모 5,035 kL를 2배나 초과하는 규모(12,547 kL)로 추정된다.^{2,3)}

일반적으로 원유유출로 인한 피해 양상을 보면 크게 환경에 미치는 영향과 인체의 건강에 미치는 영향으로 대별할 수 있다. 원유의 유출은 1차적으로 해양환경에 대한 직접적인 오염원으로 작용할 뿐만 아니라, 주변 대기와 토양환경에 대한 2차 오염을 야기한다. 따라서 해수 내에 서식하는 수생물

뿐만 아니라 해양환경을 매개로 서식하는 조류나 사람들에 게까지 여러 가지 영향을 미칠 수 있는 것으로 알려지고 있다.⁴⁾

인체의 건강에 미치는 영향으로는 원유의 성분 중 휘발성 유기화합물(VOCs)인 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌 등과 황화수소, 다환방향족 탄화수소, 중금속(수은, 니켈, 카드뮴, 납 등) 등 다양한 물질이 포함되어있다.^{5,6)}

또한, 인체에 대한 급성중독장애로는 고농도의 VOCs에 노출시 시간, 장소, 사람을 알아보는 정신기능의 장애(지남력 상실), 도취감, 현기증, 혼돈에 이어 노출정도가 점차 증가하면서 의식상실, 마비, 그리고 사망에 이르게 된다. 만성 중독 증상으로는 감각이상, 시각 및 청각장애, 기억력 감퇴, 수면장애, 우울, 불안 등의 정서장애와 사지 무력감, 피로 등의 운동신경장애 등이다. 급성중독과는 달리 신경세포의

[†]Corresponding author : E-mail : jdchug@hoseo.edu Tel : 041-540-5743 Fax : 041-540-5748

병리조직학적 변화에 기인되는 비가역적 현상을 일으킨다.

VOCs는 증기압이 높아 대기중으로 쉽게 증발되고 대기중에서 질소산화물과 공존시 태양광의 영향으로 광화학스모그를 유발하는 물질의 총칭이다.⁷⁾ 이 물질은 대표적인 대기오염물질이며 발암성을 지닌 독성 화학물질로서 광화학산화물의 전구물질이기도 하다. 또한 지구온난화의 원인물질이며 악취를 일으키기도 한다.

국내의 대기환경보전법 시행령 제39조에서는 “휘발성 유기화합물질이라 함은 탄화수소류 중 석유화학제품유기용제 기타 물질로서 환경부장관이 관계 중앙행정기관의 장과 협의하여 고시하는 것을 말한다.” 라고 규정하고 있다.⁸⁾

산업체에서 많이 사용하는 용매에서 화학 및 제약공장이나 플라스틱 건조공정에서 배출되는 유기가스에 이르기까지 매우 다양하며 끓는점이 낮은 액체연료, 파라핀, 올레핀, 방향족화합물 등 생활주변에서 흔히 사용하는 탄화수소류가 거의 해당된다. 환경과 인체에 큰 영향을 끼치므로 대부분의 국가들이 배출을 줄이기 위하여 정책적으로 노력하고 있다.

태안반도 원유유출 사고 직후 막대한 양의 원유증 휘발성 유기화합물이 대기중으로 확산되었고, 지역주민들과 방제작업을 한 자원봉사자들이 고농도의 VOCs에 노출된 것으로 추정된다. 태안반도지역 원유 유출사고가 발생한 초기에는 방제작업에만 주력하였을 뿐 방제작업자들에 대한 보호복, 보호장갑, 호흡용보호구 착용 등 개인 건강보호를 위한 안전보건조치의 지침이 미흡한 상태로 오염지역 현장에 투입되었고 환경오염수준에 대한 환경모니터링도 거의 이루어지지 않았다. 다만 시민환경단체들과 전문가들이 자발적으로 대기중의 VOCs의 농도를 측정하였고 주민들에 대한 임상증상에 관한 설문조사와 소변검사를 실시하여 건강피해의 위험을 경고하였다.

본 연구의 목적은 기름 유출사고 당시의 대기중 휘발성 유기화합물의 농도를 추정하고자, 원유 유출 모의시험 챔버를 제작하고 이 챔버를 이용하여 온도와 기류를 시간의 변화에 따른 TVOCs농도와 개별 VOCs농도의 변화를 측정 평가하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1. 챔버의 제작

충남 태안군에서 발생한 기름유출 사고와 같이 해양의 상황을 고려한 모의시험 챔버를 제작하였다. 단, 해양의 모든 조건 중 온도와 기류를 VOC 증발속도의 변수로 두고 제작하였

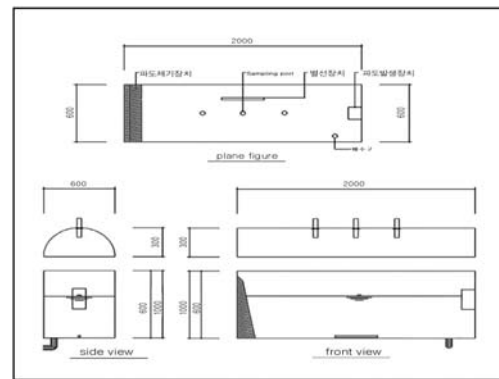


Fig. 1. Schematic diagram of petroleum outflow trial text chamber.

다. 수조안의 환경을 관찰하기 위하여 유리로 된 수조를 제작하였다. 아크릴 재질 수조의 경우 수조내의 인공파도 생성시 압력을 이기지 못하는 단점을 고려하여 유리재질로 제작하였다. 또한, 실험 시 유리의 깨짐을 방지하기 위해 수조 하부는 철재로 마무리하였다. 수조는 가로 2 m, 폭 0.6 m, 높이 1 m이고, 수조의 뚜껑은 지름 0.6 m의 반원통 모형의 장치이다. 유리수조의 뒷개 윗부분 3곳과 측면 1곳에 Sampling port를 만들어 프로브를 설치할 수 있도록 제작하였고, 수조의 뒷개는 VOC의 평형상태를 방지하기 위하여 한쪽은 개방하고 맞은편에는 펜을 설치하여 공기가 한쪽방향으로 흐르도록 유도하였다. 인공파도는 파도 발생기를 이용하였으며, 수조 한쪽에 파도를 흡수하기 위한 판을 설치하여 반대쪽에서 발생하는 파도를 제거하였다. 수조 바닥에는 온도를 조절할 수 있는 열선을 설치하였고, 전체적인 개략도는 Fig. 1에 나타나 있다.

2.2. 실험방법

허베이 스피리트(Hebei Spirit)호의 기름 유출로 원유 약 12,547 kL가 유출되어 약 8,000 ha의 바다가 오염되었다. 따라서 본 실험에서는 바다에 유출된 원유의 양과 오염된 면적, 챔버에 오염시킬 원유의 양과 챔버의 면적을 계산하여 180 mL를 챔버 내에 유출시키기로 결정하였다.

해양의 조건을 맞추기 위해 챔버의 물은 서해 바닷물을 운송하여 사용하였고, 1.5 cm의 일정한 파도를 발생시켰다. Case 1은 기상청 통계 자료를 인용하여 연평균 기온인 14.5℃, 기류는 1.5 m/s를 적용하여 17일간 휘발성유기화합물의 농도를 측정하였다. Case 2는 Case 1에서 풍속을 변수로 하여 0.0 m/sec인 무풍으로 하였고 연평균 기온인 14.5℃로 하였다. Case 3은 Case 1에서 기온을 변수로 하여 겨울철 평균기온인 2℃로 13일간 휘발성유기화합물의 농도를 측정하였으며, 구체적인 실험조건은 Table 1에 나타나 있다.

2.3. 휘발성유기화합물(VOC)의 측정 및 분석방법

시료 채취는 챔버에 원유 180 ml를 유출시키고 10분간 안정화 시킨 후 12시간 간격으로 측정하였다. 이때, 측정지점은 Fig. 1의 평면도에서 sampling port지점중 양 끝 2지점과 팬 설치 반대쪽인 바람이 나가는 지점에서 측정하여 총 3 point에서 측정하였다. 이때, 시료채취용 Pocket Pump에 Tenax tube(충진물질은 Tenax PA이며, 제조사는 PerkinElme Tube를 사용)를 연결하여 시료를 채취 하였으며, Pocket Pump의 흡입 유량은 100 mL/min로 20분간 측정하였다. 유량의 안정성을 파악하기 위해 시료채취 전후의 유량을 비교하여 10% 이내인가를 확인하였고, 만약 채취 후 1시간이 내에 분석하지 못할 경우, 흡착관의 마개를 닫고 알루미늄호일 등으로 밀봉한 후, 분석 시까지 4℃ 냉장 보관하여 분석하였다. 분석방법은 일정량의 흡착제(Tenax TA)가 충전된 흡착관에 시료를 채취하여 열탈착하고, 다시 저온농축관에서 재 농축한 후 기체크로마토그래프에 의해 분석대상물질(휘발성유기화합물)을 분리하고 질량분석계(MS)로 분석하였으며, 분석조건은 Table 2와 같다.

Table 1. Experimental Conditions of Chamber

Environmental conditions	Case 1 (Standard)	Case 2	Case 3
Temperature of atmosphere	14.5℃	14.5℃	2.0℃
Velocity	1.5 m/sec	0 m/sec	1.5 m/sec

Table 2. Analytical Condition of TD & GC/MS

TD(Thermal Desorption)	
Desorption Temperature	325℃
Desorption Flux	30 mL/min, 15 min
Cryofocusing Trap	Liq.N ₂ or Adsorbent
Desorption of Low Temperature Evaporator	40℃/min up to 300℃
GC(Gas Chromatography)	
Injection Temperature	300℃
Carrier Gas	He, 1.8 mL/min
Column	OV-1 Capillary column 0.32 mm i.d.×60 m l., 1 μm ft.)
Temperature Program	50℃(5 min) - 8℃/min - 200℃ (When all the target compounds to the exsolution.)
Mass Spectrometer	
Interface Temperature	250℃
Ion Source Temperature	200℃
Ionized Deposition	Electron ionization (70 eV)
Mass Range	Scan, m/z 35 to m/z 300

3. 실험결과

3.1. 오염시간경과에 따른 TVOC의 평균농도 비교

원유유출 후 시간변화에 따른 총 휘발성유기화합물(TVOC)의 농도를 측정한 결과 Case 1은 초기 농도가 4714.3 μg/m³, Case 2는 5668.0 μg/m³, Case3는 3156.3 μg/m³으로 Case 2가 가장 높았으며, 시간 변화에 따른 휘발성 유기화합물 농도의 감소율은 Case 1의 경우 원유유출 후 12 hr에 60.5%, 48 hr에 94.1%가 감소되었다. 또한, Case 2는 원유유출 후 48hr에 63.1%, 144 hr에 94.2%가 감소되는 것으로 나타났으며, Case 3은 6 hr에 74.6%, 96hr에 94.1%가 감소되었다. 이와 같은 연구 결과는 시간의 변화에 따라 전체적으로 감소하는 증발 현상이 20℃상태에서 기체상 물질의 물세정 시스템의 평형분포 식(1)과¹⁰⁾ 매우 비슷한 경향을 보이고 있다.

$$P_A = Hx_A \quad (1)$$

P_A : Partial pressure of pollutant (Pa)

x_A : Mass ratio of pollutant A in liquid phase

H : Henry's law constant (Pa/mole fraction)

3.2. 오염시간 경과에 따른 Toluene의 평균농도 비교

원유유출 후 시간변화에 따른 Toluene의 농도를 측정한 결과 Case 1은 초기 농도가 7,997.1 μg/m³, Case 2는 10,696.7 μg/m³, Case3는 4,885.7 μg/m³으로 Case2가 가장 높았으며, 시간 변화에 따른 Toluene 농도의 감소율은 Case 1의 경우 원유유출 후 48 hr에 52.1%, 168 hr에 83.4%가 감소되었다. 또한, Case 2는 원유유출 후 72 hr에 94.4%가 감소되는 것으로 나타났으며, Case 3은 12 hr에 64.4%, 24 hr에 87.4%가 감소되었다. 이는 시간의 변화에 따라 향후 추가 발생 시에 재생 시간을 고려한 식(2)¹¹⁾을 적용한 결과 이용 가능성을 보였다.

$$t_x = \frac{L - \delta}{V_{az}} \quad (2)$$

t_x = Breakthrough time for an adsorption bed (s)

δ = Thickness; thickness of a sampler wall (m)

L = Length, characteristic length (m)

V_{az} = Velocity of adsorption zone (m/s)

3.3. 오염시간 경과에 따른 Benzene의 평균농도 비교

원유유출 후 시간변화에 따른 Benzene의 농도를 측정된 결과 Case 1은 초기 농도가 2,650.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, Case 2는 11,967.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, Case 3는 1,095.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 Case 2가 가장 높았으며, 시간 변화에 따른 Benzene 농도의 감소율은 Case 1의 경우 원유유출 후 6 hr에 96.2%가 감소되었고 Case 2는 12 hr에 99.2%, Case 3은 12 hr에 98.9%가 감소되었다. 이와 같은 결과로 비추어 보아 오염사고 후 1일 이내에 고농도의 벤젠은 이미 대기 중으로 확산되어서 방재의 효과가 없다는 것을 알 수 있었다.

3.4. 오염시간경과에 따른 Styrene의 평균농도 비교

원유유출 후 시간변화에 따른 Styrene의 농도를 측정된 결과 Case 1은 12 hr까지 Styrene이 발생하지 않고 24 hr이후부터 미량으로 발생하였다. 또한, Case 2의 경우 6 hr - 48 hr까지 증가하다가 72 hr부터 감소하는 것으로 나타났으며, Case 3은 12 hr 이후부터 조금씩 증가하다가 감소하였다.

3.5. 오염시간경과에 따른 m,p-Xylene의 평균농도 비교

원유유출 후 시간변화에 따른 m,p-Xylene의 농도를 측정된 결과 Case 1은 초기 농도가 2,622.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, Case 2는 807.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 에서 6 hr후에 1216.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 증가하였으며, Case 3은 1,214.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 Case 2가 가장 높았다. 그리고 시간 변화에 따른 m,p-Xylene 농도의 감소율은 Case 1의 경우 원유유출 후 6 hr에 96.7%가 감소되었고 Case 2는 24 hr에 61.1%, 48 hr에 94.7%로 감소되었으며, Case 3은 12 hr에 95.5%가 감소되었다. 또한 이 결과는 기존의 연구자³⁾와는 차이가 없고 유사 경향을 보이고 있었으며, 광범위한 현장 모니터링과의 연계성은 추후 더 확인이 필요 할 것으로 사료 된다.

3.6. 오염시간경과에 따른 o-Xylene의 평균농도 비교

원유유출 후 시간변화에 따른 o-Xylene의 농도를 측정된 결과 Case 1은 초기 농도가 2,600.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, Case 2는 1,939.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 에서 6 hr후에 2,617.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 증가하였으며, Case 3은 1,194.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 Case 2가 가장 높았다. 그리고 시간 변화에 따른 o-Xylene 농도의 감소율은 Case 1의 경우 원유유출 후 6 hr에 98.5%가 감소되었고 Case 2는 12 hr에 53.0%, 48 hr에 97.6%로 감소되었으며, Case 3은 12 hr에 95.1%가 감소되었다.

3.7. 오염시간 경과에 따른 Ethyl-benzene의 평균농도 비교

원유유출 후 시간변화에 따른 Ethyl-benzene의 농도를 측정된 결과 Case 1은 초기 농도가 3,080.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, Case 2는 932.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 에서 6 hr후에 1,746.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 증가하였으며, Case 3은 880.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 Case 2가 가장 높았다. 그리고 시간 변화에 따른 Ethyl-benzene 농도의 감소율은 Case 1의 경우 원유유출 후 6 hr에 97.2%가 감소되었고 Case 2는 24 hr에 78.4%, 48 hr에 96.3%로 감소되었으며, Case 3은 12 hr에 96.1%가 감소되었다. 총 VOCs나, 벤젠, 톨루엔, 자이렌 모두 시간의 결과에 따라 역 등온 흡착 곡선의 형태를 보였으며, 기존의 연구자들인 김기현 등⁴⁾의 결과와 유사한 경향을 보이거나 빠른 대기 확산을 보였다. 이 결과는 대기 중에 방치된 자유 공간에서의 분해 능력이 뛰어난 결과로 해석되어진다.

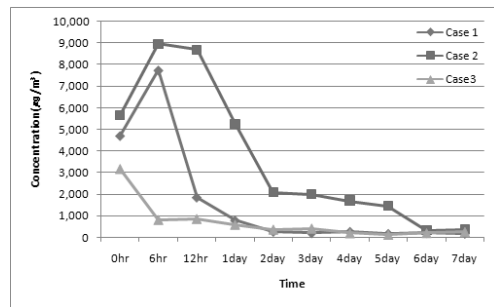


Fig. 5. TVOC concentration as a variation of time.

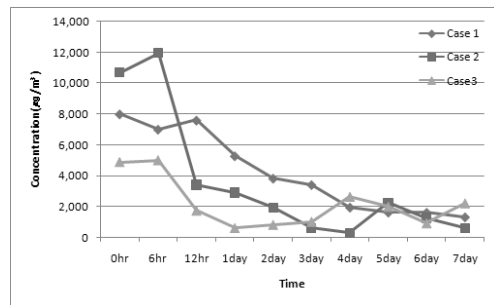


Fig. 6. Toluene concentration as a variation of time.

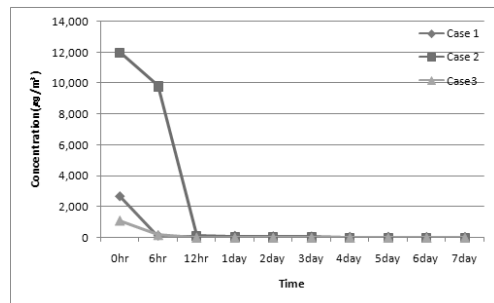


Fig. 7. Benzene concentration as a variation of time.

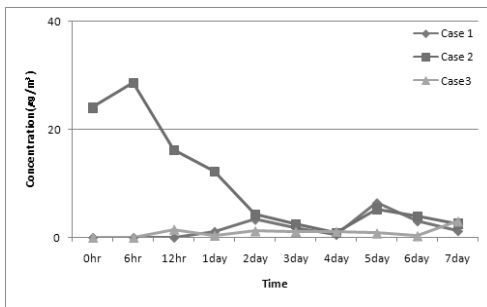


Fig. 8. Styrene concentration as a variation of time.

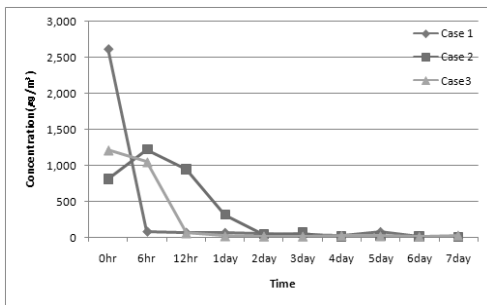


Fig. 9. m,p-Xylene concentration as a variation of time.

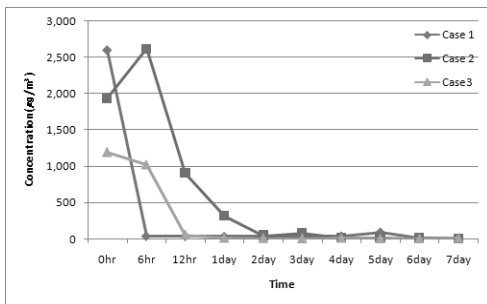


Fig. 10. o-Xylene concentration as a variation of time.

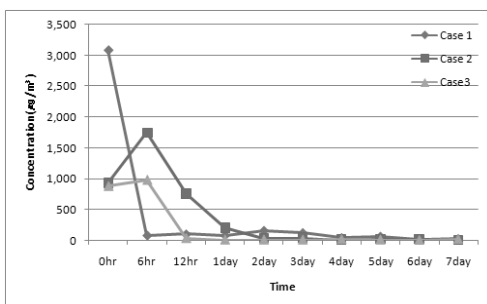


Fig. 11. Ethyl-benzene concentration as a variation of time.

4. 결론

모의 챔버 모사 실험 결과, 휘발성유기화합물(TVOCs)은 원유가 유출된 직후 6일이 지나면 초기 농도 대비 90%이상

이 감소하는 것으로 나타났다. 또한, 원유유출 초기에는 고 농도의 VOC가 발생하고 특히, 독성이 강한 벤젠과 톨루엔이 가장 많이 방출되는 것을 확인할 수 있었다.

표면에 증발 효과가 큰 경우가 초기에 VOCs 발생 농도가 높고 휘발성 유기화합물의 감소 속도도 기존의 헨리 방정식 과 같이 낮은 것으로 나타났다. 즉, 기류가 강할수록 VOC의 농도가 낮고 온도가 높을수록 VOC의 농도가 높다는 것을 알 수 있었다. 따라서 기류와 온도는 휘발성 유기화합물 농도변 화에 큰 변수로 작용한다는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 원 유 유출 사고의 모의실험이 최초라서 기존의 연구 결과와는 직접 비교는 어려웠지만, 원유 유출 후 방제시간은 장시간 필요하나, 실제 대기 중으로 확산되는 VOCs의 90%는 12시 간 이내라는 결론을 얻었다. 이 결과는 기존의 연구자와는 차 이가 없으며, 유사 경향을 보이고 있었으며, 광범위한 현장 모니터링과의 연계성은 추후 더 확인이 필요할 것으로 사료 된다.

사 사

본 연구는 2008년도 충남환경기술개발센터(인센티브 과 제)의 연구비 지원으로 수행되었으며, 관계자 여러분에게 감 사드립니다.

기호설명

- P_A : 오염물질 A의 기체상태의 부분압(Pa)
- x_A : 액상에 용해된 오염물질 A의 몰분율
- H : 주어진 조건에서의 헨리상수(Pa/mole fraction)
- t_x = 흡착상의 파과시간(s)
- L : 흡착상의 가장자리(m)
- V_{az} =흡착상의 속도(m/s)

참고문헌

1. 양찬수, “허베이 스피리트호 유류 유출 탐지 연구”, 해양환경안 전학회 2008년 춘계학술발표회, pp. 125~128(2008)
2. 이기한, 박신영, 안지원, 홍원필, 임운현, 김기현, “태안지역 해양 유류오염사고 후 태안시 만리포 해변의 대기오염-탄화수소류를 중심으로”, 한국내생환경학회지, 7(2), 68~75(2008)
3. 해양경찰백서, 해양경찰청, pp. 12~13(2008)
4. 김기현, 이기한, 안지원, 박신영, 임운현, “2007년 태안 원유유출 사고 주변지역의 지정악취성분들에 대한 예비조사”, 한국환경분 석학회지, 11(1), 39~45(2008)

5. 김상국, 장예림, “활성탄소섬유 흡착bed에서의 톨루엔 흡착특성”, 한국대기환경학회지, **24**(2), 220~228(2008)
6. Sudhir Kumar Pandey, Ki-hyun Kim, Un-Hyuk Yim, Myung-Chae Jung and Chang-hee Kang, “Airborne mercury pollution from a large oil spill accident on the west coast of Korea”, *J. Hazard. Mater.*, **164**(1), 380~384(2009)
7. 한진석, 이민도, 임용재, 이상욱, 김영미, 공부주, 안준영, 홍유덕, “수도권 지역에서 환경대기 중 유해대기오염물질 (VOCs, Aldehydes, PAHs) 농도분포 특성 연구”, 한국대기환경학회지, **22**(5), 574~589(2006)
8. 김창남, 이윤구, “실물실험을 통한 개별 VOC의 농도변화에 관한 연구”, 설비공학논문집, **17**(5), 487~495(2005)
9. 임수영, 정진도, 이동현, “원유유출 모의시험 챔버를 이용한 풍속에 따른 휘발성유기화합물의 농도변화에 관한 연구”, 대한환경공학회 2009년 춘계학술대회논문집, pp. 158~159(2009)
10. J. H. ed., “Chemical Engineer's Handbook”, 5th ed., McGraw-Hill, Newyork, 337, (1973)
11. Y. Zhang, “Indoor Air Quality Engineering” CRC Press, 368-369, (2005)