

1A3) 여수석유화학단지에서 CMB 모델에 의한 VOCs의 기여도 산정

Estimation of Source Contribution for VOCs by the Chemical Mass Balance Model in the Yeosu Petrochemical Industrial Complex

전준민 · 허 당 · 황인조¹⁾ · 김동술¹⁾

순천제일대학 그린전남환경종합센터, ¹⁾경희대학교 환경-응용화학대학 및 환경연구센터

1. 서 론

우리나라에서 대규모 석유화학단지인 여수산단은 현재 입주업체의 약 55%인 51개 사업장이 석유화학 관련 업체이며, 울촌공업단지 및 확장 조성될 계획에 있는 공단면적을 포함할 때 초대형 중화학공업 산단으로 발전할 전망이다. 이로 인하여, 업체들의 지속적인 대기오염방지 노력에도 불구하고 일반오염물질 뿐만 아니라 VOCs 물질의 배출로 인하여 주변지역 주민들의 민원이 자주 제기되고 있다. 지금까지 여수산단 내 대기중 VOCs에 대한 조사는 특정 연구목적에 따라 간헐적으로 조사가 되었지만, 대부분 상시적인 관측을 통한 VOCs 농도 변화추이를 파악하는 수준의 자료로서, 모델링과 같은 후속 정밀 분석 연구가 수행되지 않고 있어 오염원에 대한 효율적인 제어와 방지대책 수립 등 체계적인 관리방안이 제시되지 않고 있다. 이러한 개별적 오염원에 대한 평가 및 예측은 수용방법론(receptor methods)을 통하여 수행될 수 있으며, 수용모델 중 CMB 기법은 지금까지 입자상 물질(TSP, PM-10 등)에 대한 배출원 추적에 주로 이용된 바 있다. 하지만 1990년 이후부터는 Scheff(1989) 등에 의해 유기화합물에 대해서도 적용되고 있다.

본 연구에서는 여수산단 지역의 VOCs 관리를 위해 CMB 기법을 적용하여 각 배출원들의 기여도를 추정하고자 하였다. 이는 향후 본 연구지역내 개별 배출시설들에 대한 정량적인 오염원 기여도 평가 뿐만 아니라, 정부에서 추진중인 석유화학단지의 합리적인 대기환경 관리방안을 수립할 때 유용한 자료로 활용될 수 있을 것이다.

2. 연구방법

CMB 모델을 응용할 지점으로는 여수산단의 대기질 평가시 통상적으로 이용되던 서남지역관리공단(SRO) 지점을 선정하여 2000년 9월부터 2002년 8월까지 6일 간격으로 시료를 채취하였다. 배출원 목록표는 여수산단의 VOCs 주요 배출원으로 분류되는 일반 지역 4개 지점과 사업장 8개 지점 등 총 12개 지점을 대상으로 U.S EPA의 TO-14 물질(35개 화합물)을 조사하여 작성하였다. 시료채취 방법 및 자세한 분석조건은 전준민(2001, 2002, 2003)에 기술되어 있다.

수용방법론은 각종 응용통계학을 기초로 계량화학적(chemometrics) 분석기술로서, 일반 대기 중 수용체에서 가스상이나 입자상 오염물질의 물리·화학적 특성을 분석 한 후, 대기질에 영향을 미치는 오염원을 확인하고 기여도를 정량적으로 파악하여 합리적인 대기오염 관리를 수행할 수 있는 통계적 방법이다. CMB 모델은 수용방법론으로서 기본 개념은 분석된 물질들에 대한 물질수지와 질량보존의 법칙이며, 이는 일련의 선형회귀식으로 표현할 수 있다. 배출원 기여도는 총 VOCs에 대한 최소자승 다중회귀 분석법을 이용하여 산정한다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 오염원 목록을 작성한 후 수용모델인 CMB 기법을 통하여 여수산단 내에 거동하는 VOCs의 배출원 기여도를 추정하고자 하였다. 표 1은 SRO 지점에서 측정된 VOCs를 CMB 모델에 적용된 20개 fitting compounds를 전체 100%로 하여 각 성분별 무게비(wt %)로 계산하여 나타낸 것이다. 일반 배출원을 보면 주유소, 자동차는 톨루엔의 구성성분비가 가장 높게 나타났으며, 인체는 자일렌, 도로포장은 1,2,4-트리메틸벤젠 성분이 높았다. 사업장 배출원에서는 전반적으로 톨루엔의 농도가 높았

며, 비료는 에틸벤젠, 폐수처리장에서는 비닐클로라이드가 가장 높은 구성성분비를 가진 것으로 조사되었다. 전체적으로 보면 일반 배출원에서는 비교적 고르게 구성성분비가 나타났으나 사업장 배출원에서는 특정물질의 구성성분비가 높은 것을 알 수 있다.

Table 1. A source profile normalized to the fitting compounds at the SRO site (wt %)

Compounds	gasoline vapor	graphic art	vehicle	road covering	oil refinery	coating	waste water	incinerate facility	petrochemical plant	tank storage	fertilizer plant	iron mill
Vinyl chloride	0.79	0.00	0.00	0.00	0.33	0.00	65.02	0.08	0.00	0.00	0.03	0.67
Dichloromethane	1.43	0.00	8.96	6.13	10.06	0.99	0.28	6.34	0.01	0.25	0.00	2.97
Freon 113	0.94	0.45	10.45	7.75	12.39	0.00	0.03	0.02	0.01	1.15	0.00	0.44
Chloroform	0.49	0.00	4.58	3.49	6.73	0.01	0.79	0.63	0.00	0.13	0.01	0.86
1,2-Dichloroethane	0.59	2.35	4.31	3.85	1.34	0.03	21.73	0.87	0.00	0.00	0.00	0.60
Methyl chloroform	0.59	0.21	5.81	4.38	8.58	0.01	0.02	1.28	0.00	0.43	2.63	0.30
Benzene	1.15	0.32	5.58	5.32	1.45	0.42	10.77	1.23	0.01	29.60	0.08	57.62
Carbon tetrachloride	0.44	0.14	4.02	3.74	8.58	0.01	0.02	0.10	0.00	0.59	0.00	0.66
Trichloroethylene	0.84	0.00	8.70	6.23	10.07	0.00	0.06	9.29	0.01	0.00	0.00	0.25
cis-1,3-Dichloropropene	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4.70	0.00	0.00	0.00	0.01
Toluene	40.79	4.52	12.53	8.41	6.09	31.00	0.13	37.83	99.72	36.59	1.10	25.43
Tetrachloroethylene	0.78	0.00	8.09	7.06	11.53	0.01	0.05	0.08	0.01	0.05	0.00	0.07
Chlorobenzene	0.00	0.41	0.00	1.51	11.01	0.31	0.02	0.19	0.02	0.10	0.00	0.11
Ethylbenzene	2.39	21.52	4.07	5.55	2.77	18.13	0.13	14.41	0.06	3.27	96.10	2.00
m,p-Xylene	6.07	35.06	3.70	5.94	2.99	13.32	0.37	13.42	0.03	4.30	0.02	1.72
o-Xylene	5.75	31.48	5.37	8.40	3.03	18.45	0.26	7.99	0.03	4.02	0.01	1.30
1,3,5-Trimethylbenzene	9.03	0.00	5.66	7.90	1.84	7.46	0.02	1.05	0.00	5.15	0.00	0.79
1,2,4-Trimethylbenzene	27.92	3.55	8.17	14.33	1.19	9.86	0.03	0.39	0.09	14.37	0.00	0.27
m-Dichlorobenzene	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.25
o-Dichlorobenzene	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.28	0.11	0.00	0.00	0.00	0.68
total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
20-NMHC* (% of VOCs)	96.51	99.42	75.98	77.77	90.05	96.98	98.83	95.12	99.98	98.03	99.67	94.73

*20-NMHC, sum of 20 measured ambient compounds

사 사

본 연구의 일부는 전남지역환경기술개발센터(2001년) 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 전준민, 허 당, 김동술 (2002) Canister와 GC/MSD를 이용한 대기 중 VOCs 분석시스템의 정도관리(QC), 한국대기환경학회지, 18(6), 527-538.
- 전준민, 허 당, 김동술 (2003) 석유화학산업 지역에서의 VOC 오염원목록표의 개발, 한국대기환경학회 추계학술대회 논문집, 241-242.
- 전준민, 허 당, 김동술 (2003) 여수산단 대기 중 휘발성유기화합물질 농도 경향, 한국대기환경학회지, 19(6), 663-677.
- Scheff, P.A. and Wadden, R.A. Bates, and P.F. Aronian (1989) Source fingerprints for receptor modeling of volatile organics JAPCA, 39(4), 469-478.
- Scheff, P.A. and Wadden, R.A. (1993) Receptor modeling of volatile organic compounds. 1. emission inventory and validation, Environ. Sci. & Technol., 27(4), 617-625.
- 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.