한국대기환경학회지 제 19 권 제 4 호
J. KOSAE Vol. 19, No. 4 (2003) pp. 363~376
Journal of Korean Society for Atmospheric Environment

발생원 유형에 따른 공기 중 휘발성 유기화합물의 비산배출 특성 평가

Evaluation of Fugitive Emission Characteristics of Airborne Volatile Organic Compounds from Different Source Categories

백 성 옥* · 김 미 현 · 서 영 교
영남대학교 토목도시환경공학부

(2003년 4월 7일 접수, 2003년 7월 9일 채택)

Sung-Ok Baek*, Mi-Hyun Kim and Young-Kyo Seo
School of Civil, urban and Environmental Engineering, Yeungnam University

(Received 7 April 2003, accepted 9 July 2003)

Abstract

In this study, the fugitive emission characteristics of airborne volatile organic compounds from different source categories were evaluated with respect to the concentrations measured in the vicinity of the sources. A total of 22 different sources were investigated, including gasoline storage and filling stations, painting spray booth, laundry, printing offices, textile industries, and a number of environmental sanitary facilities such as landfill, wastewater treatment and incineration plants. The target VOCs included 83 individual compounds, which were determined by adsorption sampling and thermal desorption coupled with GC/MS analysis. Overall, the aliphatic compounds appeared to be the most abundant class of compounds in terms of their concentrations, followed by aromatic, and halogenated hydrocarbons. As a single compound, however, toluene was the most abundant one, explaining 11% of the total VOC concentrations as an average of all the dataset. Among source categories, petroleum associated sources such as gasoline storage/filling stations, and laundry factory were identified as the most significant sources of aliphatic hydrocarbons, while aromatic VOCs were dominantly emitted from the sources handling organic solvents, such as painting booth, printing offices, and textile dyeing processes. However, there was no apparent pattern in terms of the contributions of each group to the total VOCs concentrations in environmental sanitary facilities. It was also found that the activated carbon adsorption tower installed for the VOC emission control in some facilities do not show any effective performances, which may result in the increased VOC levels in the ambient atmosphere.

Key words : VOC, Fugitive emission, Textile industry, Gasoline station, Landfill, Incinerator

* Corresponding author
Tel : +82-(0)53-810-2544, E-mail : sobaek@yu.ac.kr

1. 서 론

최근 들어 하절기 중 대도시 지표면 대기의 오존 농도가 증가하고, 발암성 혹은 돌연변이원성에 관련된 환경요인의 영향이 커짐에 따라 대기환경에서 검출되는 각종 휘발성유기화합물질(volatile organic compounds, 이하 VOC)에 많은 관심이 모아지고 있다(Field *et al.*, 1992). 대기 중 VOC의 환경학적 중요성은 인체에의 유해성과 광화학스모그의 원인물질이라는 두 가지 측면으로 요약할 수 있다. 이들 VOC는 그 종류가 매우 많을 뿐만 아니라 배출원의 종류 역시 복잡·다양하여 일관성 있는 관리에 어려움이 많았으며, 특히 측정기술상의 문제로 인하여 다른 일반적인 대기오염물질에 비해 상대적으로 연구가 미진한 항목으로 남아있다. 현재 국내의 VOC 규제물질은 레이드 증기압, 오존생성잠재력, 인체유해성, 측정가능여부 등을 고려하여 총 37개 물질이 규제대상물질 및 제품으로 고시되어있으나 향후 미국 등 선진국 수준을 감안하여 점차 확대해 나갈 것으로 예상된다(환경부, 2001; 정은해와 노부호, 1999).

일반적으로 대기 중 VOC 농도는 기상인자 등의 영향과 함께 궁극적으로는 각종 배출원에서의 배출강도에 직접적으로 연관되어지게 된다. 따라서 대기 중 VOC의 농도변동을 설명하기 위해서는 먼저 이들 배출원에서의 배출특성을 정량적으로 평가하여야 한다. 그러나 현실적으로 VOC의 배출원 조사 및 유지관리에 있어서 가장 큰 어려운 점은 이들 물질들이 연돌이나 환기구와 같은 특정된 점배출원(point source)에서 배출되는 경우보다는 누기나 휘발을 통해 공기 중으로 유출되는 비점배출원(non-point source)으로부터의 비산배출(fugitive emission)의 영향이 더 크다는 점이다. 국내의 경우 아직까지 정확하게 추정한 자료는 없으나 대부분의 도시지역에서 급증하고 있는 자동차와 주유소, 저유소, 매립장 및 각종 유기용제의 사용량 증가로 인하여 휘발로 인한 VOC의 비산배출량은 상당할 것으로 예상된다(한화진, 1996).

국내에서의 대기 중 VOC 측정은 오염이 심한 석유화학공단지역 등이나 터널내부와 같은 일부지역에 대해서는 비교적 많은 연구 사례(허귀석 등, 1999; 나광삼 등, 1998a)가 있으며, 일반대중이 빈번히 노출되는 대도시 도로변에서의 측정사례도 여러 연구자에 의해 보고되고 있다(백성옥 등, 2002; 나광삼 등, 1998b). 반면에, 각종 다양한 배출원에 대한 VOC 배출특성에 관련된 연구는 극히 일부 연구자들에 의해 연구가 수행되었을 뿐이다(심용철과 이광용, 1999; 이병규와 정혁용; 1999; 한화진, 1996; 정일록과 최덕일, 1995, 1996). 이와 같이 다양한 배출원에 대한 VOC 개별물질의 배출양상에 관한 연구는 실험계획 수립과 현장조사에 수반되는 여러 가지 어려움으로 인하여 그리 많지 않은 실정이다. 매우 최근에 들어서야 차세대 핵심환경기술개발 사업의 일환으로 "도시 및 산단지역에서의 VOC 배출계수개발 및 배출목록 작성과 배출량 산정"에 관한 연구가 시작되어 현재 진행 중에 있다. 따라서 기존의 연구와 조사가 빈약한 상황에서 빠른 시일 내에 VOC에 대한 효과적인 관리지침이 마련되기를 기대하기는 어려운 실정으로 판단된다.

이러한 측면에서 본 연구에서는 광화학적 대기오염의 주 원인물질이며, 유해성 대기오염물질 목록의 대부분을 차지하고 있는 VOC를 대상으로 현행 대기환경보전법에서 규정하고 있는 각종 유형의 VOC 배출원 중 일반 도시지역에서 쉽게 찾아 볼 수 있는 시설을 대상으로 이들 물질들의 출현양상 및 인접지역의 대기 중 농도분포특성을 조사함으로써 각종 VOC 발생원에 대한 비산배출 특성에 관한 필수적이고도 기본적인 정보를 제공하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1 시료채취 지점 및 기간

본 연구에서는 대구광역시 내 산재된 대기환경보전법에 규정되어있는 휘발성 유기화합물 배출시설 중 저유소, 주유소, 세탁소, 인쇄시설, 주정공장, 섬유업체, 자동차 정비시설과 환경기초시설인 매립장, 쓰레기 소각장, 폐수처리장 등 총 15개의 서로 다른 유형의 배출원을 선정하였다. 특히 섬유업체는 대구시의 공장 등록업체 중 30% 이상이 섬유제조시설임을 감안하여 제조공정(염색, 표백, 날염, 코팅, 텐타)별로 집중 조사하였다. 조사 대상업체 중 일부 시설에서는 작업장의 규모와 특성을 고려하여 한

시설 내에서도 다시 측정지점을 공정에 따라 복수 이상으로 구분하였으며, 결과적으로 총 25개 지점에서 각각 시료를 채취하였다. 조사대상지점으로 선정된 대부분의 작업장 혹은 시설물들이 특정된 배기구를 파악하기 어려운 경우가 많았으며, 이 경우 현장시료는 각 시설의 배출구가 아니라 작업장이나 대기 중으로 VOC가 자연적으로 휘발되어 분산된 주변 공기를 채취하였다. 또한 일부 시설의 경우 VOC 제거 목적으로 세정식 흡수 및 활성탄 흡착시설이 설치되어 있었으며, 이러한 시설에 대해서는 작업장 내부의 시료와 국소배기시설에 연결된 방지시설 배기구에서의 시료를 별도로 채취하였다.

시료채취기간은 사계절 중 VOC 휘발 정도가 가장 강한 여름철을 선택하여 2001년 8월에서 9월 기간 중 실시하였다. 각 측정지점에서의 시료는 모두 4회 반복하여 중복채취(1회당 2개의 시료 동시 채

Table 1. Summary of source categories and sampling sites investigated in this study.

Source category	Sampling site	Temp. (°C)	R.H. (%)	Area located	Remarks
Petroleum handling	Storage tank station	32	58	Industrial	· gasoline, diesel, and kerosene · 300 tank lorries per day · sampling at the lorry filling station
	Fuel filling station	34	39	Sub-urban	· 12 gasoline and 8 diesel feeders
Painting process	Spray booth Inside / Outside*	36	39	Industrial	· a large car-repairing center · a VOC removal facility installed
Printing house	Small-scale	29	39	Commercial	· one off-set printing press was in -use · air conditioned, but limited ventilation
	Large-scale	29	39	Commercial	· four off-set presses were in-use · air conditioned, but limited ventilation
Laundry factory	Indoor	33	58	Residential	· 100 kg per day and 200 m^2 · mechanically and naturally ventilated
Alcoholic industry	Alcoholic process	33	42	Industrial	· 95% alcoholization process
Textile/dyeing industry	Dyeing process	35	42	Industrial	· mechanically ventilated · a large amount of solvent used
	Bleach process	33	46	Industrial	· NaOH and H_2O_2 used · four bleaching machines operated
	Plating process	35	46	Industrial	· PVC and acetone mixtures used · limited ventilation at a very small area
	Printing process	35	46	Industrial	· trichloroethylene used · mechanically ventilated
	Coating process Inside / Outside*	36	40	Industrial	· a local exhaust system operated · VOC removal facilities installed
	Ironing process Inside / Outside*	35	53	Industrial	· the process was a closed system · VOC removal facilities installed
Municipal waste landfill	Surface ambient Slope side ambient Gas vent	37 40 40	38 39 39	Sub-urban	· 1,900 ton per day · landfill started from May 1990 · about 80% of the capacity used
Wastewater treatment plant	Collection tank Sludge dryer Reaction tank	37 32 35	57 45 30	Industrial	· dyeing wastewater (BOD 1,200~1,600 ppm) · average 65,000 m^3 per day treated · two-stage biological treatment process
Municipal waste incineration plant	Storage pit Inside the plant Outdoor ambient	34 34 35	50 42 34	Industrial	· 3 incinerators (100 ton per day each) · stoker type incinerator · only one incinerator was in-use during the sampling

* All the outside samples were collected at the exhaust vent of VOC removal facilities (wet scrubbing followed by activated carbon adsorption).

취)를 원칙으로 하였으며, 각각을 별도로 분석하여 그 산술 평균치를 대표치로 사용하였다. 표 1에는 각 측정지점별 특성과 측정당일 온도 및 습도를 나타내었다. 측정지점의 온도는 대체로 30~40°C를 나타내었으며 습도는 40~60%를 나타내었다.

2.2 시료채취 및 분석방법

본 연구에서의 측정대상 VOC는 원칙적으로 환경대기 중 출현빈도가 높거나 환경학적 관심사가 높은 VOC를 선정하였다. 결과적으로 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠 및 크실렌 등 방향족 계통과 올레핀과 파라핀계를 포함하는 C_3~C_{12} 영역의 탄화수소 및 독성이 강한 할로겐화 탄화수소 등을 포함하여 총 83개의 개별물질을 포함하고 있다. 이들 물질들을 그룹별로 분류하여 표 2에 나타내었다.

VOC시료의 채취를 위하여 0.6×9 cm stainless steel 칼럼에 흡착제로서 전단에 약 100 mg의 Carbotrap-C (혹은 Tenax)를 충전하고 이어서 약 300 mg의 Carbotrap을 충전한 흡착관을 사용하였다. 공기시료의 채취는 Double take sampler (SKC, USA)를 이용하여 약 150~300 ml/min의 유량으로 현장 상황에 따라 10~40분 정도 지속하였다. 채취유량은 초정밀 전자식 유량계 (Electronic UltraFlow Calibrator, SKC Inc., USA)를 이용하여 시료채취 전·후에 각각 측정하였다. 이와 같은 시료채취 전·후의 유량에 대한 상대표준편차는 약 3% 이내로 나타났으며, 전·후의 평균유량을 이용하여 채취공기량을 산정하였다. VOC 흡착관은 시료채취 전에 흡착관 전처리장치인 TC-20 (Tube conditioner, Markers, UK)을 사용하여 고순도 질소 기체가 흐르는 조건하에서 250°C에서 1시간, 300°C에서 1시간, 그리고 350°C에서 30분씩 3단계로 연속하여 전처리 (cleaning and conditioning)를 하였다. 전처리 된 흡착관은 PTFE 페럴이 부착된 Swagelok 마개로 막은 후 다시 50 ml의 Vial에 넣은 후 Septum이 부착된 마개로 밀봉하여 보관하였다. 이와 같은 VOC 시료채취

Table 2. List of target VOCs determined in this study.

Paraffins	Olefins	Aromatics	Hallogenated
Propane	Propene	Benzene	Vinyl chloride
Isobutane	1,3-Butadiene	Toluene	1,1-Dichloroethene
n-Butane	1-Butene	Ethylbenzene	trans-1,2-Dichloroethylene
Isopentane	trans-2-Butene	m-Xylene	cis-1,2-Dichloroethylene
n-Pentane	cis-2-Butene	p-Xylene	Chloroform
2,2-Dimethylbutane	1-Pentene	o-Xylene	1,1,1-Trichloroethane
2,3-Dimethylbutane	trans-2-Pentene	Styrene	Carbon tetrachloride
2-Methylpentane	cis-2-Pentene	Isopropylbenzene	1,2-Dichloroethane
3-Methylpentane	Isoprene	n-Propylbenzene	Trichloroethylene
Cyclopentane	1-Hexene	m-Ethyltoluene	1,2-Dichloropropane
n-Hexane		p-Ethyltoluene	Bromodichloromethane
2,4-Dimethylpentane		1,3,5-Trimethylbenzene	Tetrachloroethylene
Methylcyclopentane		o-Ethyltoluene	Dibromochloromethane
2-Methylhexane		1,2,4-Trimethylbenzene	Chlorobenzene
2,3-Dimethylpentane		1,2,3-Trimethylbenzene	Bromoform
3-Methylhexane		m-Diethylbenzene	Bromobenzene
Cyclohexane		p-Diethylbenzene	2-Chlorotoluene
2,2,4-Trimethylpenatane		tert-Butylbenzene	4-Chlorotoluene
n-Heptane		sec-Butylbenzene	1,3-Dichlorobenzene
Methylcyclohexane		p-Isopropyltoluene	1,4-Dichlorobenzene
2,3,4-Trimethylpentane		n-Butylbenzene	1,2-Dichlorobenzene
2-Methylheptane		Naphthalene	1,2,4-Trichlorobenzene
3-Methylheptane		1,2,3-Trichlorobenzene	
n-Octane			
n-Nonane			
n-Decane			
n-Undecane			
n-Dodecane			

Table 3. Operating Conditions for the VOC analytical system.

Instrument	Parameter	Operating condition
Thermal desorption system	Model	PE ATD400
	Desorption	300°C for 10 min at 90 ml/min
	Line/valve setting	200°C at 20 psi
	Cold Trap	5 min holding, high 350°C, low 25°C
	Trap packing	Tenax (5 mg)/Carbotrap (20 mg)/Carboxen1000 (50 mg)
	Split	Inlet no split, outlet 20 ml/min
GC/MSD system	Model	HP 6890 GC with 5973 MSD
	Column	Rtx-502.2 (105 m, 0.32 mm, 1.8 μm)
	Temp. program	50°C (10 min), 5°C/min to 250°C (30 min)
	Flow Rate	c.a 1.5 ml/min
	Detector	MSD (70 eV, EM voltage 1800)

용 흡착관의 저장 운송 및 전처리 과정에 대한 성능평가에 관한 자세한 내용은 이미 별도의 논문에서 상세히 보고한 바 있다(백성옥 등, 1999).

VOC 시료의 분석은 400°C까지 승온 가능한 자동열탈착장치(Perkin Elmer ATD 400) 및 GC칼럼(Rtx-502.2, 0.32 mm × 105 m × 1.80 μm)으로 직접 연결된 GC/MS (HP6890/5973)시스템을 이용하여 정성·정량하였다. VOC 표준물질은 시판되는 ozone precursor 혼합표준가스(Restek, USA)와 혼합표준용액(VOC Mix 1, 2, 7, 8, Supelco, USA)을 병용하여 사용하였다. 자동열탈착 장치와 GC/MSD의 상용적인 운전조건은 표 3에 상세히 나타내었다.

2.3 측정 정도관리 (QC/QA)

본 연구에서는 열탈착/GC/MSD를 이용한 VOC 분석방법의 전반적인 성능을 평가하기 위하여 표준시료를 각각 5번 반복 분석하여 재현성을 평가하였다. 또한 시료채취과정을 포함하는 측정 전반적인 과정의 불확도를 평가하기 위하여, 실험실내에서의 분석 정밀도 평가와는 별도로 실제 현장시료를 대상으로 측정재현성을 평가하였다. 측정재현성은 동일 유량으로 채취된 두 시료에 대한 중복 정밀도(duplicate precision)와, 동일한 장소에서 서로 다른 유량으로 채취한 두 시료에 대한 측정 정밀도(distributed volume precision)를 아울러 평가하였다. 이와 같은 현장 시료의 재현성 평가에 사용된 자료수는 각 50쌍이었다. 본 연구에서는 정도관리상 불확도 목표치를 USEPA TO-17에 준하여 대략 30% 수준으로 설정하였다(USEPA, 1977).

총 83개의 VOC 표준물질에 대한 분석재현성은 상대표준편차로 평가했을 때 가장 고분자 물질인 n-도디케인(약 34%)을 제외하고는 8~19% 범위에 드는 것으로 나타나 비교적 양호한 것으로 평가되었다. 본 연구에서의 중복정밀도 값은 검출빈도가 낮은 할로겐화 탄화수소의 경우 10% 정도로 나타났으며, BTEX를 포함하는 방향족 물질은 15~30% 정도의 값을 나타내었다. 한편, C_4~C_6의 지방족 탄화수소의 경우 중복정밀도 값이 앞의 두 그룹보다는 다소 높게 나타나 약 30%를 상회하였다. TO-17에서는 공기 중에서 발생빈도가 빈번한 일반적인 VOC를 분석하는 경우 약 25% 이내를 중복정밀도의 권장기준으로 설정하고 있다. 본 연구의 83개 VOC 물질에 대한 총괄 평균중복정밀도는 20% 이하로 나타나 동일유량에 대한 중복정밀도는 양호한 것으로 나타났다.

서로 다른 유량으로 채취한 두 시료 군에 대한 정밀도를 평가한 결과 VOC 종류에 따라 불확도가 매우 다양한 범위로 나타났다. 할로겐화 탄화수소의 경우 약 17% 정도, 방향족 그룹은 약 40% 전후의 값을 나타내었다. 전체 자료에 대한 평균 정밀도는 약 30% 정도 수준으로 나타나 동일한 유량에서의 정밀도보다는 불확도가 커지는 것을 알 수 있다. 그 주된 요인은 VOC 물질에 따라 농도가 매우 다양하게 분포하고 있어 고정된 시료채취량에 따른 흡착되는 양과 GC/MS 분석재현성이 물질마다 다르게 나타날 수 있다는 점과 관련지을 수 있다. 이외에도 배출원 유형에 따라 다양한 주변 여건으로 인하여 동일한 장소라 하더라도 측정지점에 따라 VOC 배출변동폭이 매우 클 수 있다는 점도 하나의 요인으로 들 수 있다.

3. 결과 및 고찰

현행 대기환경보전법에서는 석유류 및 유기용제의 저장과 사용에 관련된 10여종의 VOC 배출시설을 유형별로 구분하여 시설의 종류와 규모에 따라 적절한 방지시설을 설치하도록 규정하고 있다. 이 같은 시설을 유형별로 모두 조사한다는 것은 사실

상 불가능한 일이다. 따라서 본 연구에서는 조사대상시설을 크게 세 그룹으로 나누어 VOC 배출특성을 평가하고자 하였다. 첫 번째 그룹은 유류 및 유기용제의 저장과 취급에 관련된 시설로서 저유소, 주유소, 도장시설, 인쇄 및 세탁공장 등이 포함된다. 두 번 째 그룹은 대구광역시의 지역 특성상 산업체 VOC 배출의 주된 오염원으로 파악되고 있는 섬유염색산업의 여러 공정을 조사하였다. 세 번째 그룹은 지역 환경관리상 필수적인 시설이나 최근 들어 이로 인한 이차적인 환경오염문제가 중요한 관심사로 대두되고 있는 대규모 환경위생시설로서 도시쓰레기 매립장, 폐수처리장 및 도시 쓰레기 소각장 등이 포함된다.

3.1 유류 및 유기용제 취급 시설의 VOC 농도 분포

표 4에는 석유류 및 유기용제 관련 VOC 배출시설 중 주유소와 저유소, 도장공정, 인쇄 및 세탁공정에 대한 측정결과를 대비하여 나타내었다. 주정공정의 경우 배출되는 VOC의 발생원이 유류나 유기용제 사용과는 무관하나 다른 배출원과의 비교 목적으로 측정결과를 표 4에 함께 수록하였다. 총 83개의 측정대상 VOC 중 표 4에 포함된 측정지점 어디에서도 검출되지 않은 물질들이 약 30여종에 이르렀으며 이들 자료는 표에서 제외하였다. 한편, 본 연구에서 측정한 각종 배출원에서의 VOC 농도의 상대적 강도를 비교 · 평가하기 위하여 같은 하절기(7월) 중 대구지역에서 측정한 환경대기 중 VOC 농도를 표 5에 요약하였다(한국종합기술개발공사, 2002).

표 4에서 볼 수 있는 바와 같이 VOC 농도는 발생원의 유형에 따라 매우 넓은 범위로 분포하는 것으로 나타났다. 가장 농도가 높게 나타난 곳은 저유소로서 석유류의 주성분인 C_5~C_6 파라핀계 탄화수소의 농도가 수 ppm 수준으로 나타났으며, BTEX 등과 같은 C_6~C_8 방향족화합물의 농도 역시 수 백 ppb 수준으로 나타났다. 주유소의 경우 전반적인 농도 수준은 저유소보다는 낮으나 농도분포 profile은 저유소와 유사한 양상을 보이고 있다. 발암물질인 벤젠의 경우 저유소와 주유소에서 각각 322, 105 ppb로 나타나 일반 도시지역 환경대기 농도(약 1~3 ppb 수준)보다 약 100배 정도 높은 수준을 보였다. 벤젠보다 단위 발암위해도가 높은 1, 3-뷰타디엔은 저유소와 주유소에서 각각 검출되었으며, 저유소의 경우 울산 산단지역에서 검출된 3.2 ppb (백성옥, 2000) 보다 높은 농도인 5.5 ppb를 나타내었다.

도장공정의 경우 석유류 취급 시설과는 매우 다른 양상을 보이고 있는데, 파라핀계 및 올레핀계 탄화수소의 농도는 낮은 반면 페인트의 주성분인 톨루엔과 자일렌류의 농도가 가장 높게 나타나고 있음을 알 수 있다. 방지시설을 거친 배기가스의 VOC 농도는 예상과는 달리 크게 저감된 효과를 보이지는 않은 것으로 조사되었다. 활성탄 흡착탑의 VOC 제거성능에 관한 고찰은 다른 공정의 경우와 함께 3.4장에서 별도로 다루고 있다.

인쇄 공정의 경우 본 연구에서는 대형 인쇄소와 소형 인쇄소 두 곳으로 나누어 조사하였다. 대형 인쇄소의 VOC 농도가 소형인쇄소에 비해 월등히 높은 것으로 나타났는데, 그 주된 이유는 대형인쇄소의 경우 비록 설치된 인쇄기의 숫자가 많은 원인도 있으나 내부 공간 용적에 비해 너무 많은 기계들이 배치되어 있어 공기 유통이 잘되지 않는 매우 열악한 상황에서 작업이 진행 중이었으므로 배출된 VOC가 공기 중에서 희석될 여지가 거의 없었을 것으로 추정된다. 농도의 절대적인 차이이외에도 두 지점간에는 농도분포 profile도 매우 다른 양상을 보이고 있는데, 소규모 인쇄소의 경우 도장공정에서와 유사하게 방향족 물질의 농도가 다른 물질들에 비해 매우 높게 나타난 반면, 대형 인쇄소의 경우는 방향족 화합물의 농도 뿐만 아니라 파라핀계 탄화수소의 농도도 매우 높은 것으로 나타났다. 소규모 인쇄소에서는 특수인쇄(정밀인쇄)를 전문으로 하는 곳으로서 비교적 공정이 단순하였으나, 대형 인쇄소의 경우 여러 종류의 윤전기가 같이 사용되고 있어 인쇄용 잉크 이외에도 윤전기 유지관리에 필요한 윤활유 등이 VOC 발생원인 것으로 파악된다. 또한 대규모 인쇄소에서는 트리클로로에틸렌이 85.7 ppb의 높은 농도로 나타나 업종별 규모에 따른 특별관리의 필요성이 인정된다(한국페인트잉크공업협동조합, 1996).

또 다른 유기용제 사용 공정으로서 세탁시설을 들 수 있는데, 흥미로운 점은 방향족이나 할로겐화 탄화수소와는 달리 노네인, 디케인, 언디케인 등 고분자 파라핀계 탄화수소의 농도가 매우 높게 나타났다는 점이다. 최근 들어 대형 세탁업소에서는 환

Table 4. Mean ambient concentrations (in ppb) of VOCs in the emission sources associated with petroleum and organic solvents.

VOC	Gasoline/Diesel station		Painting spray booth		Priniting house		Laundry factory	Alcoholic process[c]
	Storage	Filling	Inside[a]	Outside[b]	Small	Large		
Propene/Propane	15	336	35	23	3	455	8	21
1,3-Butadiene	6	<1	n.d[d]	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
Isobutane	33	3	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
1-Butene	894	143	8	5	1	92	1	n.d
n-Butane	324	57	n.d	n.d	1	n.d	n.d	n.d
trans-2-Butene	260	73	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
cis-2-Butene	198	44	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
Isopentane	2,207	261	4	3	3	4	n.d	n.d
1-Pentene	609	90	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
n-Pentane	1,930	359	5	3	2	14	n.d	n.d
trans-2-Pentene	1,183	189	1	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
cis-2-Pentene	666	99	<1	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
Isopentane	252	47	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
2,2-Dimethylbutane (DMB)	232	42	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
2,3-DMB/2-Methylpentane	1,920	624	11	9	2	384	<1	7
3-Methylpentane	1,586	474	9	7	2	145	1	3
1-Hexene	489	135	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
n-Hexane	1,127	368	11	11	2	175	4	4
2,4-Dimethylpentane	261	111	n.d	n.d	n.d	14	n.d	n.d
Methylcyclopentane	531	54	13	12	1	107	3	1
2-Methylhexane	614	254	n.d	n.d	<1	1,227	n.d	n.d
2,3-Dimethylpentane	329	128	n.d	n.d	n.d	187	n.d	n.d
3-Methylhexane	660	270	n.d	n.d	1	1,416	n.d	n.d
Cyclohexane	49	11	24	28	3	210	n.d	n.d
2,2,4-Trimethylpenatane	92	83	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
n-Heptane	407	332	n.d	n.d	2	n.d	n.d	n.d
Benzene	322	105	4	3	2	39	1	1
Trichloroethylene	n.d	3	n.d	n.d	n.d	86	n.d	2
Methylcyclohexane	298	320	1	<1	1	2,316	n.d	n.d
2,3,4-Trimethylpentane	31	36	n.d	n.d	n.d	n.d	<1	n.d
2-Methylheptane	90	81	<1	<1	3	404	1	n.d
3-Methylheptane	98	76	n.d	n.d	3	392	1	n.d
n-Octane	47	112	1	1	10	576	9	n.d
Toluene	333	201	102	87	479	388	22	37
n-Nonane	8	62	3	3	32	295	257	<1
Ethylbenzene	71	40	99	75	7	178	3	2
m-/p-Xylene	168	84	236	234	14	212	7	5
o-Xylene	67	48	146	113	7	224	4	2
Styrene	7	2	21	15	n.d	n.d	1	1
Isopropylbenzene	5	15	1	2	1	177	1	1
n-Decane	4	50	4	4	45	236	403	2
n-Propylbenzene	16	25	4	3	3	212	3	1
m-/p-Ethyltoluene	87	140	21	19	14	183	7	11
1,3,5-Trimethylbenzene	32	65	7	6	3	243	2	5
o-Ethyltoluene	19	42	6	5	7	153	2	4
1,2,4-Trimethylbenzene	75	122	25	24	13	210	7	22
sec-Butylbenzene	<1	3	<1	<1	1	25	1	<1
n-Undecane	2	26	2	2	32	125	210	4
1,2,3-Trimethylbenzene	16	38	7	7	5	275	2	6
p-Isopropyltoluene	<1	2	1	1	1	16	n.d	n.d
m-Diethylbenzene	2	7	1	1	2	172	<1	1
p-Diethylbenzene	6	15	3	3	5	214	n.d	2
n-Butylbenzene	1	3	<1	<1	2	32	n.d	<1
Naphthalene	2	3	1	1	1	17	1	<1
n-Dodecane	1	13	1	1	23	79	48	3

[a]Sampling was undertaken inside the booth
[b]Sampling was undertaken outside the booth at a point of the vent of an adsorption tower for VOC control
[c]The alcoholic process was included in this table as a control site for comparision purposes
[d]not detected

Table 5. Summary of ambient levels of VOCs in Daegu city during the summer of 2001.

VOC (ppb)	Sampling site (July 7~9, 2001)				
	Heavy-traffic	Industrial	Commercial	Residential	Sub-urban
Chloroform	0.06	1.47	0.08	0.03	0.04
Carbon Tetrachloride	0.12	0.45	0.18	0.11	0.15
1,2-Dichloroethane	n.d*	0.09	n.d	n.d	n.d
Benzene	1.09	0.67	0.71	0.58	0.58
Trichloroethylene	0.17	0.70	0.29	0.10	0.05
Toluene	4.29	7.65	7.38	2.80	1.33
Tetrachloroethene	0.06	0.03	0.02	0.02	0.01
Ethylbenzene	0.85	0.64	0.72	0.25	0.29
m,p-Xylenes	1.48	1.19	1.37	0.43	0.46
o-Xylene	0.59	0.42	0.57	0.19	0.22
Styrene	0.17	0.14	0.15	0.07	0.06
1,3,5-Trimethylbenzene	0.10	0.06	0.09	0.03	0.02
1,2,4-Trimethylbenzene	0.37	0.19	0.33	0.08	0.07

*n.d: not detected

경유해성으로 인한 논란 때문에 종래에 많이 쓰이던 트리클로로에틸렌이나 테트라클로로에틸렌과 같은 독성이 강한 용제 보다는 석유계(주로 등유 계통) 유기용제를 많이 사용하고 있다(환경부, 2002). 실제 조사대상 세탁공장에서도 석유계 용제를 사용하는 것으로 파악되었다. 한편, 비교 지점으로 선정된 주정공정의 경우 알코올 성분을 제외한 다른 VOC의 농도는 그리 높지 않은 것으로 나타나 앞서 언급한 유류 혹은 유기용제 사용 시설과는 매우 대조적인 양상을 보여주고 있다.

3.2 섬유염색산업의 VOC 배출공정 평가

대구광역시 북구에 위치한 대규모 섬유염색공단 내에 입주한 여러 업체를 대상으로 주요 공정별 VOC 배출양상을 조사하였으며, 그 결과를 표 6에 요약하였다. 이 지역은 악취로 인한 민원이 상존한 재래식 공단지역으로서 제한된 부지에 많은 업소가 입주해 있어 주변 환경상황이 매우 열악한 곳으로 알려져 있다.

표 6에서 볼 수 있는 바와 같이 염색산업에 필수적인 각 공정별 VOC 농도분포에서 한가지 뚜렷한 특징은 톨루엔과 자일렌 등 두 종류의 물질의 농도가 다른 VOC에 비하여 월등히 높게 나타나고 있다는 점이다. 따라서 섬유염색산업에서는 염료의 희석과 혼합에 사용되는 유기용제의 사용이 가장 주된 VOC 발생요인임을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 공단 인근 주거지역에서의 대기 중 톨루엔의 농도가 다른 지역에 비하여 매우 높게 나타난다고 보고한 바 있는 최근의 한 연구조사(한국종합기술개발공사, 2002)를 뒷받침하는 것으로서 자동차 배기가스와 함께 염색공단이 대구지역에서 주된 VOC 배출원의 하나임을 입증하고 있다.

본 연구에서는 총 6개의 공정에 대하여 별도로 VOC 농도를 측정하였으나 각 공정별 VOC 농도 profile은 매우 유사하게 나타나 공정에 따른 특징적인 차이점을 파악하기는 어려워 보인다. 단지 날염공정에서는 다른 공정과는 달리 표백제로 사용되는 클로르포름의 농도가 높게 나타났으며, 트리클로로에틸렌의 농도 역시 타 공정에 비해 높게 나타났다. 코팅공정과 텐타공정(ironing process)에서는 방지시설이 설치되어 있음에도 불구하고 앞에서 설명한 도장공정에서와 같이 VOC 저감에 전혀 큰 효과를 보이고 있지 않은 것으로 나타났다. 이에 대한 고찰 역시 3.4장에서 별도로 다루고 있다.

3.3 환경위생시설에서의 VOC 배출특성

도시쓰레기 매립장, 폐수처리장 및 소각장 등 환경위생시설에서 배출되는 VOC의 측정결과는 표 7에 측정지점별로 요약하였다. 도시쓰레기 매립장의 경우 경사면과 지표면 부근의 공기 중 VOC 농도에 비해 가스 배출공에서의 농도가 월등히 높으며, 검출된 VOC의 종류 역시 가장 다양하게 많은 것으로 나타났다. 따라서 매립이 종료되어 안정화되는 동안에도 가스배출공을 통하여 매우 많은 량의 VOC가 대기 중으로 계속 배출됨을 알 수 있다. 지표면과 경사면 등 대기 중으로 직접 노출된 곳에서의 VOC 농도가 낮은 이유는 위생매립이 제대로 시공된 매립장에서는 가스배출공이 지하 토양 공극을 채우고 있는 휘발성 기체들에 대해서 연통역할을 하기 때문인 것으로 보아진다. 또한 저분자 탄화수소보다는 비교적 고분자 물질들의 농도가 높은 것으로 나타났는데, 이는 본 매립장이 이미 매립이 종료되어 수 차례의 복토 과정을 거친 관계로 휘발성이 강한 물질들이 대기 중으로 먼저 방출되고 휘발성이 약한 물질들은 서서히 방출되고 있기 때문인 것으로 파악된다. 한가지 흥미로운 사실은 벤젠의 농도(252 ppb)가 톨루엔의 농도(767 ppb)에 비해 절

Table 6. Mean ambient concentrations (in ppb) of VOCs in the emission sources in textile industry.

VOC	Dyeing process	Bleach process	Plating process	Printing process	Coating process		Ironing process	
					Inside[a]	Outside[b]	Inside	Outside
Propene/Propane	13	2	42	25	16	3	n.d	6
1-Butene	n.d[c]	n.d	12	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
n-Butane	n.d	n.d	n.d	n.d	2	5	n.d	n.d
trans-2-Butene	< 1	2	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	1
Isopentane	n.d	5	n.d	n.d	n.d	n.d	2	2
1-Pentene	n.d	1	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	1
n-Pentane	n.d	4	n.d	n.d	2	n.d	2	3
trans-2-Pentene	n.d	2	n.d	n.d	1	n.d	< 1	< 1
cis-2-Pentene	n.d	1	n.d	n.d	1	n.d	n.d	n.d
Chloroform	< 1	n.d	3	51	n.d	n.d	n.d	n.d
2-Methylpentane	1	3	4	2	2	n.d	2	2
3-Methylpentane	1	5	1	2	3	1	1	1
1-Hexene	n.d	n.d	1	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
n-Hexane	2	4	3	7	5	3	2	3
Methylcyclopentane	1	2	1	2	1	n.d	1	1
Cyclohexane	n.d	n.d	n.d	2	n.d	n.d	n.d	n.d
1,2-Dichloroethane	n.d	n.d	n.d	3	n.d	n.d	n.d	n.d
n-Heptane	< 1	n.d	1	4	n.d	n.d	n.d	< 1
Benzene	1	1	3	2	2	6	1	4
Carbon tetrachloride	n.d	n.d	< 1	16	n.d	n.d	n.d	n.d
Methylcyclohexane	n.d	n.d	1	4	n.d	n.d	n.d	n.d
Trichloroethylene	n.d	n.d	6	11	n.d	n.d	n.d	n.d
2-Methylheptane	< 1	n.d	< 1	2	n.d	< 1	n.d	n.d
n-Octane	1	n.d	2	8	2	7	n.d	n.d
Toluene	175	105	362	215	545	1,486	77	91
Tetrachloroethylene	2	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	< 1	< 1
n-Nonane	4	n.d	3	18	1	5	< 1	< 1
Ethylbenzene	3	2	75	18	2	19	162	55
m-/p-Xylene	10	5	224	57	2	18	132	34
o-Xylene	4	2	84	18	1	4	45	11
Styrene	< 1	< 1	12	1	< 1	2	3	2
Isopropylbenzene	< 1	n.d	1	2	n.d	< 1	1	< 1
n-Decane	3	< 1	4	29	1	9	1	4
n-Propylbenzene	1	n.d	1	3	n.d	1	< 1	< 1
m-/p-Ethyltoluene	4	< 1	4	18	< 1	3	1	2
1,3,5-Trimethylbenzene	2	n.d	1	7	< 1	2	< 1	1
o-Ethyltoluene	1	n.d	2	9	n.d	1	< 1	< 1
1,2,4-Trimethylbenzene	5	< 1	5	24	< 1	4	1	3
sec-Butylbenzene	< 1	n.d	< 1	1	n.d	< 1	n.d	n.d
n-Undecane	2	< 1	4	27	< 1	4	1	1
1,2,3-Trimethylbenzene	1	n.d	2	10	n.d	2	< 1	< 1
p-Isopropyltoluene	< 1	n.d	< 1	1	n.d	< 1	n.d	< 1
m-Diethylbenzene	< 1	n.d	< 1	3	n.d	< 1	n.d	n.d
p-Diethylbenzene	1	n.d	1	7	n.d	1	< 1	n.d
n-Butylbenzene	< 1	n.d	< 1	2	n.d	< 1	n.d	n.d
1,2,4-Trichlorobenzene	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	1	1
Naphthalene	< 1	< 1	< 1	1	< 1	< 1	< 1	< 1
n-Dodecane	2	< 1	5	30	< 1	2	2	1

[a]Sampling was undertaken inside the plant

[b]Sampling was undertaken outside the plant at a point of the vent of an adsorption tower for VOC control

[c]not detected

Table 7. Mean ambient concentrations (in ppb) of VOCs in environmental sanitary facilities.

VOC	Municipal landfill site			Wastewater treatment plant			Municipal incineration plant		
	Surface	Slope	Gas vent	Collection tank	Reaction tank	Sludge dryer	Storage pit	Indoor	Outdoor
Propene/Propane	9	2	380	19	n.d[a)]	n.d	122	114	13
Isobutane	n.d	< 1	n.d	n.d	n.d	n.d	95	n.d	n.d
1-Butene	n.d	44	49	1	n.d	n.d	43	1	n.d
n-Butane	1	3	65	n.d	n.d	n.d	268	n.d	< 1
trans-2-Butene	7	2	40	n.d	n.d	n.d	36	n.d	n.d
cis-2-Butene	n.d	1	25	n.d	n.d	n.d	32	n.d	n.d
Isopentane	2	71	31	4	n.d	2	84	n.d	1
1-Pentene	n.d	6	4	n.d	n.d	n.d	5	n.d	n.d
n-Pentane	2	49	13	2	n.d	1	48	< 1	< 1
trans-2-Pentene	< 1	14	6	< 1	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
cis-2-Pentene	< 1	10	1	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
Isoprene	n.d	4	7	n.d	1	n.d	< 1	n.d	n.d
2, 2-Dimethylbutane (DMB)	n.d	7	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
2, 3-DMB/2-Methylpentane	2	45	27	2	< 1	1	43	1	< 1
cis 1, 2-Dichloroethylene	n.d	n.d	23	n.d	n.d	n.d	3	n.d	n.d
Chloroform	n.d	n.d	n.d	1	n.d	n.d	34	n.d	n.d
3-Methylpentane	n.d	17	12	2	1	1	9	2	< 1
1-Hexene	n.d	3	6	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
n-Hexane	3	15	64	3	1	2	20	4	1
2, 4-Dimethylpentane	n.d	2	7	n.d	n.d	n.d	1	n.d	n.d
1, 1, 1-Trichloroethane	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	2	n.d	n.d
Methylcyclopentane	1	8	6	1	n.d	1	43	5	1
2-Methylhexane	1	5	52	n.d	n.d	n.d	10	n.d	n.d
2, 3-Dimethylpentane	n.d	2	10	n.d	n.d	n.d	3	n.d	n.d
3-Methylhexane	1	5	55	n.d	n.d	n.d	11	n.d	n.d
Cyclohexane	4	4	44	8	n.d	n.d	33	n.d	n.d
2, 2, 4-Trimethylpenatane	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	4	n.d	n.d
n-Heptane	< 1	2	463	2	n.d	n.d	24	1	n.d
Benzene	2	2	252	2	< 1	< 1	6	1	< 1
Carbon tetrachloride	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	6	n.d	n.d
Methylcyclohexane	n.d	1	192	2	n.d	n.d	21	1	n.d
1, 2-Dichloroethane	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	12	n.d	n.d
Trichloroethylene	n.d	n.d	5	3	n.d	n.d	8	5	4
2-Methylheptane	n.d	< 1	95	3	n.d	n.d	11	n.d	n.d
3-Methylheptane	< 1	< 1	88	3	n.d	n.d	7	n.d	n.d
n-Octane	< 1	< 1	70	10	n.d	n.d	39	< 1	< 1
Toluene	17	9	767	258	6	3	255	157	23
Tetrachloroethylene	n.d	n.d	n.d	2	n.d	n.d	4	n.d	n.d
n-Nonane	7	< 1	610	51	1	1	33	2	< 1
Ethylbenzene	3	1	306	17	9	1	60	1	1
m-/p-Xylene	9	4	576	34	6	2	132	2	1
o-Xylene	3	2	351	15	2	1	46	1	1
Styrene	< 1	< 1	171	n.d	n.d	n.d	15	< 1	< 1
Isopropylbenzene	1	< 1	167	3	n.d	n.d	3	1	< 1
n-Decane	2	< 1	561	62	1	2	47	5	1
n-Propylbenzene	n.d	< 1	123	8	n.d	n.d	6	4	< 1
m-/p-Ethyltoluene	3	2	248	37	< 1	< 1	39	32	4
1, 3, 5-Trimethylbenzene	2	1	168	15	< 1	n.d	15	14	2
o-Ethyltoluene	1	1	162	16	< 1	n.d	12	10	1
1, 2, 4-Trimethylbenzene	3	2	220	42	1	< 1	56	53	7
sec-Butylbenzene	n.d	n.d	55	3	n.d	n.d	1	< 1	n.d
n-Undecane	1	< 1	483	17	1	3	17	5	1
1, 2, 3-Trimethylbenzene	2	1	195	16	< 1	n.d	13	11	2
p-Isopropyltoluene	27	1	235	2	n.d	n.d	2	< 1	n.d
m-Diethylbenzene	< 1	< 1	103	4	n.d	n.d	3	2	< 1
p-Diethylbenzene	1	< 1	257	14	n.d	n.d	5	3	< 1
n-Butylbenzene	n.d	n.d	70	3	n.d	n.d	1	< 1	n.d
1, 2-Dichlorobenzene	n.d	n.d	20	1	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
Naphthalene	< 1	< 1	119	1	< 1	n.d	3	< 1	< 1
n-Dodecane	< 1	< 1	454	13	1	6	12	2	1

[a)]not detected

대적으로는 적으나 그 비율(약 1:3)의 측면에서는 일반 도시 대기 중의 양자간의 비율(약 1:6)에 비해서는 상대적으로 높은 것으로 나타났다. 이로 미루어 볼 때 매립토양 중에서 톨루엔이나 자일렌 등과 같은 메틸기를 가진 방향족 화합물들이 안정화되는 과정에서 분해되어 벤젠의 형태로 배출되는 것으로 추정된다.

폐수처리장의 경우 반응조(폭기조)와 슬러지 탈수장에서 보다는 집수조에서 가장 높은 농도를 나타내었다. 원 폐수(혹은 하수)에 함유된 많은 VOC들이 포기과정을 통하면서 공기 중으로 stripping 되거나 산화되어 안정한 물질로 변환되면서 VOC 배출농도는 급격히 줄어들고 있음을 알 수 있다. 따라서 슬러지 탈수와 건조과정에서 발생하는 심한 악취는 유기물질 보다는 암모니아나 황화수소와 같은 무기물질이 주된 원인인 것으로 보아진다. 본 폐수처리장은 염색공단 폐수를 주로 처리하는 곳으로서 결과적으로 집수조에서의 톨루엔과 자일렌의 농도가 다른 물질들에 비해 높은 농도를 나타내고 있다.

도시쓰레기 소각장의 경우 소각장 내부에서 가장 심한 악취가 나는 곳이 저장 피트(쓰레기 투입구와 연결되어 있음)였으며, 측정된 VOC 농도와 종류도 역시 저장 피트에서 가장 높고 많은 것으로 나타났다. 표 6에 나타낸 소각장 실내는 건물내부의 소각로 인근 공간에서 측정한 결과로서 소각로 내부의 농도를 뜻하는 것은 아니다. 본 소각장의 경우 악취방지의 목적으로 저장 피트에 공기차폐막과 에어커텐이 설치되어 있었으며, 대부분의 내부 공기는 외부와 단절되어 별도의 배기장치를 통하여 활성탄 흡착탑을 통해 대기 중으로 배출되고 있었다. 소각장 실내와는 달리 옥외에서 측정한 VOC 농도는 일반 도시지역 대기환경농도 수준과 큰 차이가 없는 상태를 나타내었다. 따라서 소각장 저장 피트의 경우 비록 측정된 농도는 높다 하더라도 대기 중으로 직접 노출된 매립장이나 폐수처리장과는 달리 그 물질들이 그대로 대기 중으로 방출되지는 않는 것으로 파악된다.

3.4 VOC 제거시설의 성능 평가

본 연구에서 조사한 여러 시설 중 VOC 제거를 목적으로 활성탄 흡착탑을 설치한 곳이 세 곳 있었다. 이들 방지시설의 성능 평가를 위하여 주요 물질에 대한 제거효율을 요약하여 표 8에 나타내었다. 표에서 나타난 바와 같이 일부 물질들의 경우 전혀 처리가 되지 않았거나 오히려 출구 측의 농도가 입구 측보다도 더 높게 나타난 곳도 있었다. 따라서 설치된 흡착탑의 효능은 거의 없다는 것을 알 수 있다. 각 측정치의 변동폭이 매우 크므로 일의적인 판단을 하기에는 어려운 점도 없지 않으나 그 주된 이유로는 첫째, 대부분의 VOC 비산배출 공정의 경우 특정된 배기구를 파악하기 힘들 정도로 다방면으로 무작위하게 오염물질이 방출되고 있다는 점을 들 수 있다. 따라서 일부 공기가 흡착탑으로 유입되기도 하나 다른 경로로 내부 공기가 외부로 방출되므로 결과적으로 실내·외 구분없이 작업장 인근지역 전체가 심하게 오염되어 있어 제한된 용량의 흡착탑이 현실적으로는 제 기능을 발휘하지 못하는 것으로 판단된다. 또 다른 하나의 이유는 아직 VOC 제거시설에 대한 법적 시설 기준령이 마련되지 못한 관계로 흡착탑의 유지관리에 대한 특별한 지침이 없다는 점이다. 이러한 상황에서 장기간 재생을 하지 않은 활성탄을 그대로 사용할 경우 VOC 제거효과는 기대하기 어려울 것이며, 실제 현장에서의 탐문조사 결과 설치 후 한번도 활성탄을 교체하지 않은 경우가 거의 대부분인 것으로 파악되었다. 따라서 향후 VOC 관리를 위하여 VOC 방지시설에 대한 설계와 유지관리에 관한 행정 및 기술적 지침이 조속히 마련되어야 할 것으로 사료된다.

3.5 총 VOC 농도에 대한 함량성분의 기여도 평가

이상과 같은 측정결과를 종합하여 각 배출유형별로 측정된 VOC 농도 총합에 대한 VOC 그룹별 함량성분의 기여도를 추정하였으며 그 결과는 표 9에 요약하였다. 본 연구에서는 VOC 그룹을 화학적 특성을 고려하여 파라핀계, 올레핀계, 방향족 및 할로겐화 VOC의 네 그룹으로 구분하였다. 표 8에는 각 개별 물질의 부피농도를 질량농도(20°C, 1기압 기준)로 환산한 후 중량 측면에서의 각 성분별 기여도도 함께 나타내었다.

총 22개 유형의 VOC 배출원 중 주유소, 저유소 대형 세탁소 등과 같이 석유류를 취급하는 시설에서는 파라핀계 탄화수소의 기여도가 70% 이상 나타난 반면, 도장공정, 염색공정 등 유기용제를 많이

사용하는 배출원에서는 방향족 화합물의 기여도가 70% 이상을 차지하는 매우 대조적인 양상을 보였다. 이와 같은 결과는 일본의 한 연구 사례와도 유사한 것으로 나타났다(鵜野伊津志와 光本茂記, 1994). 인쇄소의 경우 규모와 특성에 따라 방향족과 지방족의 성분함량이 다르게 나타났으며, 환경위생시설의 경우 역시 일관된 패턴 없이 매우 다양한 분포를 나타내고 있다. 할로겐화 VOC의 경우 전반적으로 10% 이하의 낮은 기여도를 보이고 있으나, 염색산업의 날염공정에서는 클로르포름의 다량 사용으로 인하여 10% 이상의 기여도를 나타내었다. 그러나 할로겐화 VOC의 경우 배출농도는 낮으나 대부분이 저 농도에서도 인체독성이 강한 물질들이므로 그 중요성을 과소 평가할 수는 없다고 보아진다.

VOC의 환경학적 중요성은 유해성뿐만 아니라 대류층에서의 오존생성에 관여하는 정도로서도 평가할 수 있는데, 오존생성 잠재력 측면에서는 동일한 농도에서도 올레핀계 탄화수소의 영향이 가장 크다고 알려져 있다(Derwent and Jenkin, 1991). 표 9에 의하면 저유소와 주유소 및 쓰레기 매립장이 올레핀계 탄화수소의 배출량이 가장 심각한 배출원으로 파악된다. 따라서 일반 도시지역에서의 이들 배출원의 공간적 규모와 분포를 고려해 볼 때 향후 대도시 광화학 스모그 제어 대책 수립에 있어서 이동 배출원인 자동차와 함께 이들 고정 배출원에 대해서도 적절한 관리대책이 마련되어야 할 것으로 사료된다.

마지막으로, 본 연구에서는 GC/MS로 분석된 모

Table 8. Removal efficiencies (%) of selected VOCs in the adsorption towers installed at some emission sources.

VOC	Paint spray booth	Textile industrial process	
		Coating	Ironing
n-Pentane	32	100	−17
n-Hexane	−1	34	−18
Benzene	24	−203	−160
Toluene	14	−173	−17
m-/p-Xylene	1	−726	74
o-Xylene	23	−516	76
Naphthalene	−31	28	−2

Table 9. Relative contributions of each functional group to the total VOC concentrations in various emission sources.

Site	ΣVOC	% based on volume				ΣVOC	% based on weight			
	(ppb)	P	O	A	H	(μg/m^3)	P	O	A	H
Gasoline storage station	18,684	69	24	7	0	62,888	72	20	8	0
Gasoline filling station	6,328	69	16	15	0	23,423	71	11	18	0
Painting spray booth	822	13	3	83	0	3,438	11	2	87	0
Printing house (small)	740	23	0	76	0	3,220	30	0	70	0
Printing house (large)	11,912	59	15	25	1	54,858	60	9	30	1
Laundry factory	1,009	93	1	6	0	5,826	95	0	5	0
Alcoholic process	147	23	7	69	1	611	21	3	74	2
Textile dyeing process	242	10	3	86	1	958	11	1	86	1
Textile bleach process	146	17	4	79	0	543	16	3	82	0
Textile plating process	871	6	4	89	1	3,533	5	2	91	1
Textile printing process	644	23	2	62	12	2,959	28	1	57	14
Textile coating process	590	5	2	94	0	2,222	4	1	95	0
Textile ironing process	443	3	0	96	0	1,909	3	0	96	1
Landfill-surface	117	25	10	64	0	499	23	5	72	0
Landfill-slope	351	68	25	7	0	1,127	70	20	10	0
Landfill-gas vent	8,517	42	4	53	1	40,406	46	2	52	1
WTP-collection tank	702	28	2	70	1	3,202	32	1	66	1
WTP-sludge dryer	30	73	0	27	0	148	77	0	23	0
WTP-reactiom tank	32	20	4	76	0	146	26	2	72	0
Incineration-storage/pit	440	19	13	67	1	1,644	14	6	78	2
Incineration-indoor	1,868	51	10	36	4	6,789	46	6	43	5
Incineration-outdoor	69	21	9	64	6	272	18	4	70	8

Note: P = paraffins; O = olefins; A = aromatics; H = halogenated VOCs; WTP = wastewater treatment plant

든 시료를 대상으로 집중적인 정성작업을 통해 배출시설 유형별로 검출되는 VOC의 종류를 검색하였다. 정성작업은 미국표준기술연구소(NIST)에서 제공하는 Library를 이용하였으며, 결과적으로 약 400여종 이상의 물질들을 확인하였다. 조사대상 배출원 중에서 매립장 가스배출공에서 채취한 시료의 경우 약 181가지의 휘발성 유기화합물이 조사되었으며, 그 다음으로 소각장, 저유소, 주유소, 대규모인쇄소, 세탁소의 순으로 다양한 물질들이 조사되었다. 섬유제조의 경우 날염공정에서 가장 많은 물질 종류가 나타났으며 그 외 코팅, 제판, 표백, 염색, 텐타 공정에서는 유기용매로 사용되는 톨루엔과 자일렌 계통의 물질이 주를 이루고 있었다. 톨루엔과 자일렌 이외에도 유기용매 사용으로 검출될 수 있는 아세톤, 아세트알데히드, 에탄올, 이소프로필 알코올, 아세토니트릴, 아세트산, 2-부타논, 에틸 아세테이트, 1-부타놀 등은 전 시료채취지점에서 골고루 검출되었으며, 총 400여종의 VOC 중에서 검출빈도 측면에서 볼 때 C_6~C_{12}의 영역에 속하는 지방족 탄화수소가 차지하는 비율이 가장 높았다.

4. 결 론

본 연구에서는 대도시지역에서 VOC 농도에 큰 영향을 줄 수 있는 고정 배출원 중 비산배출시설(혹은 공정)을 대상으로 사계절 중 VOC 휘발 정도가 가장 강한 여름철을 선택하여 시료를 채취·분석하였다. 본 연구의 결과 아래와 같은 결론을 얻을 수 있었다.

첫째, 각 배출원별로 측정된 VOC의 농도 총합에 대한 기여도 측면에서 볼 때 전체적으로는 파라핀계 탄화수소, 방향족 탄화수소, 올레핀계 탄화수소, 할로겐화 탄화수소의 순으로 나타났으며, 개별물질로서는 톨루엔이 11.2%의 높은 배출율을 나타내었다. 검출빈도 측면에서는 방향족 탄화수소, 지방족 탄화수소, 할로겐화 탄화수소 순으로 나타나 할로겐화 탄화수소는 다른 VOC 그룹에 비해 배출율과 검출빈도 면에서 낮은 수치를 나타내었다.

둘째, 석유류를 취급하는 시설에서는 파라핀계 탄화수소가 전체 농도의 70% 이상을 차지한 반면, 유기용제를 많이 사용하는 배출원에서는 방향족 화합물이 70% 이상을 차지하는 것으로 나타났다. 환경위생시설의 경우 특징적인 패턴없이 그룹별로 매우 다양한 분포를 나타내었다. 오존생성 잠재력 측면에서 중요한 올레핀계 탄화수소의 경우 저유소와 주유소 및 쓰레기 매립장에서의 배출량이 다른 시설보다 상대적으로 많은 것으로 나타났다. 따라서 도시지역에서의 이들 배출원의 공간적 규모와 분포를 고려해 볼 때 향후 광화학 스모그 제어 대책 수립에 있어서 자동차 배기가스와 함께 이들 고정 배출원에 대해서도 적절한 관리대책이 마련되어야 할 것으로 사료된다.

세째, 본 연구에서 조사한 몇몇 시설에 설치된 VOC 제거용 흡착탑은 실제 거의 성능을 발휘하지 못하고 있는 것으로 나타났다. 따라서 향후 VOC 관리를 위하여 VOC 방지시설에 대한 설계와 유지관리에 관한 행정 및 기술적 지침이 조속히 마련되어야 할 것으로 사료된다.

네째, 주요 배출원에서 발생되는 많은 종류의 VOC에 대한 지속적인 관측을 통해 각 물질의 검출빈도와 배출율에 따라 향후 배출원 규제시 획일적인 기준을 적용하는 것보다는 배출원 특성에 따라 우선 취급물질을 선정하여 관리하는 것이 더 효과적일 수 있다고 사료된다.

마지막으로, 본 연구에서는 여러 가지 제약요인으로 인하여 몇몇 측정지점을 제외하고는 배출구에서의 직접적인 측정이 아니라 온도와 증기압의 차이로 인하여 주변 공기로 자연적으로 휘발·비산하는 VOC의 농도를 측정하여 그 배출 특성을 간접적으로 파악하고자 하였다. 따라서 본 연구결과로는 각 공정별 VOC 배출 flux를 추정하기는 어려우며, 원료사용량과 연계한 배출계수 개발을 위해서는 지속적인 연구가 계속 수행되어야 할 것으로 사료된다.

사 사

이 논문은 2001년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음(KRF 2001-041-E00390).

참 고 문 헌

나광삼, 김용표, 김영성 (1998a) 서울 대기 중에서 C_2~C_9

휘발성유기화합물의 농도, 한국대기보전학회지, 14(2), 95-105.

나광삼, 김용표, 진현철, 문길주 (1998b) 울산 대기중 입자상, 기체상물질의 수용성이온성분과 휘발성유기화합물의 농도, 한국대기보전학회지, 14(4), 281-292.

백성옥, 박상곤, 김미현 (2002) 대도시 교통밀집지역 도로변 대기 중 휘발성유기화합물의 농도 분포특성. 한국대기환경학회지, 18(2), 113-126.

백성옥 (2000) 특정대기유해물질의 대기오염실태조사연구, 환경부보고서, 155p.

백성옥, 황승만, 박상곤, 전선주, 김병주, 허귀석 (1999) 흡착포집 및 열탈착/GC분석에 의한 공기 중 휘발성유기화합물의 측정방법론 평가, 한국대기환경회지, 15(2), 121-138.

신용철, 이광용 (1999) 조선업의 도장작업시 취급하는 도료 중 유해물질성분에 관한 연구, 한국산업위생학회지, 9(1), 156-172.

이병규, 정혁용 (1999) 화학공장에서 휘발성 유기화합물에 대한 배출처확인 및 배출감소 기술개발 연구, 1999년도 한국대기환경학회 춘계학술대회논문집, pp. 263-265.

정은해, 노부호 (1999) 정부의 휘발성유기화합물 규제방향. 1999년도 한국대기환경학회 춘계학술대회논문집, pp. 45-46.

정일록, 최덕일 (1995) 유해가스 배출량 산정에 관한 조사연구 (I), 국립환경연구원보, 17, 83-94.

정일록, 최덕일 (1996) 유해가스 배출량 산정에 관한 조사연구 (II), 국립환경연구원보, 18, 93-102.

한국종합기술개발공사 (2002) 대기환경규제지역 지정에 따른 실천계획 최종보고서, 대구광역시, 525p.

한국페인트잉크공업협동조합 (1996) VOC 배출원별 배출량 산정 및 저감기술연구, 페인트와 잉크, 102, 69-81.

환경부 (2001) 환경부고시 제200-36호.

환경부 (2002) 석유계 세탁용제의 관리방안에 관한 연구용역 과업지시서, 환경부 내부자료.

한화진 (1996) VOC 배출원별 배출량 산정, 1996년도 한국대기보전학회 추계학술대회요지집, pp. 100-102.

허귀석, 김달호, 전선주, 전준민 (1999) 광양만 지역 대기중 휘발성유기화합물 측정, 1999년도 한국대기환경학회 춘계학술대회논문집, pp. 300-301.

鵜野伊津志, 光本茂記 (1994) 大氣汚染の數値 simulation, 日本大氣汚染學會紙, 29(3), A43-A54.

Field, R., M. Goldstone, P.W.W. Kirk, and R. Perry (1992) The sources and behaviour of tropospheric anthropogenic volatile hydrocarbons, Atmos. Environ., 26A, 2983-2996.

USEPA (1997) Compendium of methods TO-17 determination of toxic organic compounds in ambient air, 2nd Ed., 1-51.

Derwent, R.G. and M.E. Jenkin (1991) Hydrocarbons and the long-range transport of ozone and PAN across Europe, Atmos. Environ., 25A, 1661-1678.