

구미산업단지 대기중 휘발성유기화합물(VOCs)의 농도특성

최우건·배상호·박덕신·정연구·김태오
금오공과대학교 토목환경공학부 환경공학전공
*한국철도기술연구원 철도환경연구그룹
(2003년 5월 20일 접수; 2004년 2월 27일 채택)

Characterization of Volatile Organic Compounds concentrations in the ambient air of the Kumi industrial complex

Woo-Gun Choi, Sang-Ho Bae*, Duck-Shin Park*, Yeon-Koo Jeong and Tae-Oh Kim
Dept. of Environmental Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Gumi 730-701, Korea
*Railroad Environmental Research Group, Korea Railroad Research Institute, Uiwang 437-050, Korea
(Manuscript received 20 May, 2003; accepted 27 February, 2004)

This study focuses on the measurement of airborne Volatile Organic Compounds (VOCs) in the Kumi electronic industrial complex during the time periods of August and September, 2002 and January and February, 2003. This study was based on the US-EPA method TO-14 while the VOCs were analyzed with GC/MSD. The toluene level revealed high concentration at all measurement sites. The areal rank of average concentrations of VOCs is as follows : industry1>industry2>urban>middle>residential. Concentrations of VOCs in Kumi electronic industrial ones were generally higher than at Yeochon and Ulsan industrial complexes. Dichloromethane and trichloroethylene, which are used as a cleaner in the process of electronic industries, were observed 4 to 8 times higher than those of other areas. Among the aromatic compounds, toluene showed the highest level, while the concentrations of dichloromethane and trichloroethylene were higher than those of other halogen compounds. In Kumi, toluene, trichloroethylene, and dichloromethane were confirmed as the major compounds of VOCs by this research.

Key Words : Electronic Industrial Complex, VOCs, Dichloromethane, Trichloroethylene, Halogen Compounds

1. 서론

산업화와 고도성장의 부산물이라 할 수 있는 대기오염 물질이나 최근에 문제가 되고 있는 독성 화합 물질들은 모두 인간의 건강상에 커다란 위협을 끼치고 있다는 공통점을 지니고 있다. 특히 휘발성 유기화합물(이하 VOCs)은 독성 물질 중의 하나로 그 발암성과 인체 유해성에 대해서 많은 연구가 이루어지고 있다¹⁾. 최근의 연구에 따르면 일부 VOCs 물질은 신경계통의 문제를 야기할 수 있다고 발표된 바 있으며, 이들 중 방향족과 염소계 유기화합물

은 발암성 등 인체 유독성을 내포하고 있다는 점 때문에 특별한 관리와 조사가 이루어지고 있다²⁾.

일반적으로 VOCs 물질 중 독성화합물질은 방향족 탄화수소와 할로겐족 탄화수소로 분류하고, olefin 류 탄화수소는 그 자체의 독성보다는 태양 광선에 의한 광화학 반응성이 큰 특징 때문에 대기권 내 오존을 생성하는 전구물질의 역할을 한다^{3,17)}. 또한 방향족 화합물과 할로겐족 화합물은³⁾ 그 자체가 강한 독성을 가지고 있어 발암성과 신경쇠약, 피부자극 등의 인체 장애를 일으킬 수 있는 것으로 밝혀져 있다⁴⁾. 할로겐화 탄화수소류는 염소와 플루오르, 브롬, 요오드 등의 성분을 함유한 화합물을 말하며, 이들 중 플루오르 계열인 프레온 가스의 경우 성층권의 오존층을 파괴시키는 물질로 알려져 있다³⁾. 특히 할

Corresponding Author : Tae-Oh Kim, Dept. of Environmental Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Gumi 730-701, Korea
Phone : +82-54-467-4367
E-mail : tokim@kumoh.ac.kr

로젠화 탄화수소 중 염소계 화합물은 간, 신장 및 심장 등에 질병을 일으킬 수 있다고 보고된 바 있다⁵⁾. VOCs 물질의 이러한 유해성이 대두됨에 따라 우리나라에서도 활발한 연구가 진행 중에 있으며, 현재 여천과 울산의 석유화학단지를 중심으로 배출원 규제와 관리가 이루어지고 있다^{13,14)}. 그러나 방향족 물질이 배출물질의 주가 되는 석유화학단지 이외의 산업단지의 연구는 미미한 실정으로 이러한 지역에 대한 VOCs 물질의 농도 분포와 배출 특성에 관한 연구도 병행되어야 한다.

일반적으로 대기환경의 VOCs 측정에서는 주로 O₃ 전구물질과 TO-14 물질이 조사되는데, 국내의 대부분의 연구는 도시의 O₃ 전구물질을 위주로 진행되고 있다. 이러한 VOCs 물질의 선택은 조사대상 지역의 특성을 반영하여야 한다. 구미지역의 산업단지는 반도체, LCD, 브라운관, 정보통신기기 등 첨단 전자 정보통신산업을 위주로 형성되어 있으며, 섬유와 기타 합성수지 산업도 위치하고 있다⁷⁾. 이러한 산업적 구조로 인하여 2002년도 현재 톨루엔은 연간 1029.4톤 이상을 사용하고 있으며, 배출량이 연간 200톤 이상으로 나타나 있다. 그리고 자일렌은 연간 1274.646톤의 사용량을 기록하고 있으며, 40톤 이상을 배출하고 있다⁸⁾. 또한 전국 주요 공단별 폐유기용제 발생량에 따르면, 구미공단이 연간 13,599톤으로 전체 152개 공단 중 시화 68,126, 울산 59,167, 반월 38,185, 여천 32,994에 이어 다섯번째로 많은 것으로 보고되어 있다²¹⁾. 따라서 구미지역 산업단지의 VOCs 연구는 구조적 특징을 고려하여 독성 VOCs 물질(TO-14)을 측정하는 미국 EPA의 TO-14 Method (US EPA, 1988)을 사용하였다⁶⁾.

본 연구는 전자산업과 합성수지 산업이 전체 산업의 50% 이상⁷⁾을 차지하는 구미지역 산업단지의 VOCs 물질에 대한 여름 및 겨울철의 계절별 농도 특성을 파악하고 주요 물질의 배출특성에 관하여 연구하였다.

2. 실험방법

2.1. 시료채취 장소 및 기간

VOCs 물질의 채취는 구미시와 산업단지의 일반 대기를 대상으로 여름철과 겨울철로 나누어 총 5개 지점에서 측정하였다. 시료채취 장소의 선정은 산업단지와 생활지역으로 크게 나눈 후 다시 산업단지는 공단1과 공단2, 생활지역은 도심과 주거지역으로 구별했으며, 이 두 지역과의 상관관계를 알아보기 위해 공단지역과 생활지역의 중간지점에 중간지역을 선정하였다. Fig. 1은 시료채취 장소를 지도에 나타낸 것이다. 아래 지도에서 보는 바와 같이 산업단



Fig. 1. Location of measurement site in Kumi industrial complex.

지는, 낙동강을 기점으로 동쪽과 서쪽에 한 지점씩 공단1과 공단2 지점을 선정하여, 서쪽에 위치한 구미시 대기환경측정망이 설치되어 있는 동국방직 부설여고(이하 공단1) 옥상(지상 10m)과 동쪽에 위치한 삼성 그린센터(이하 공단2) 옥상(지상 20m)에서 측정하였다. 생활지역의 경우 도심지역은 원평3동 동사무소(이하 도심지역) 옥상(지상 12m)에서 채취하였는데, 이 지역은 구미역에서 200m전방에 위치하고 차량통행이 가장 많으며 상가가 밀집되어 있는 곳이다. 주거지역은 아파트 단지가 밀집되어 있고 구미시 대기환경측정망이 설치되어 있는 구미시립도서관(이하 주거지역) 옥상(지상 15m)에서 포집하였다. 그리고 생활지역과 산업단지의 중간지점인 금오공과대학교 본관동(이하 중간지역) 옥상(지상 20m)을 중간지역으로 선정하였다. 각 채취지점별 특이사항을 살펴보면, 공단1은 악취를 자주 느꼈으며, 주위에 소규모 업체들이 많이 밀집되어 있었다. 공단2의 경우 주변에 폐기물처리업체가 위치해 있었고, 중간지역은 주위에 고층 건물이 없는 개방된 지형이다. 주거지역은 주위에 아파트 단지가 많아 유동인구가 많은 편이고, 맞은편에 대형할인매장과 주차장이 위치해 있었다. 도심지역은 구미시 중심가에 위치해 있어 유동인구와 차량통행이 많은 지점이다.

시료의 채취기간은 여름철과 겨울철로 나누어 실시하였으며, 여름철은 2002년 8월부터 2002년 9월까지 총 25개 시료를, 겨울철은 2003년 2월부터 2003년 3월까지 총 25개 시료를 대상으로 포집하였고, 주간(10:00~18:00, 8시간)에 각 지점당 5회씩 채취하였다. 대기중 기상자료는 대구기상대 구미출장소에서 매시 풍향 및 풍속에 대하여 기후자료관리시스템으로 제공받아 사용하였다. Fig. 2는 측정 지점과 측정 기간 동안의 바람장미를 나타낸 것이다. 여름철 측

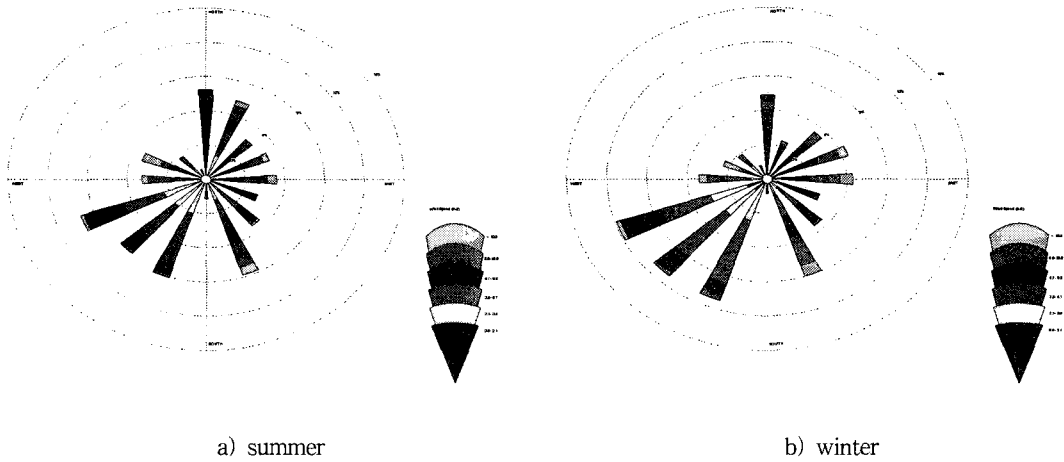


Fig. 2. Windrose in summer and winter.

정기간의 평균풍속은 0.99m/s 이었고 평균기온은 24.7℃, 상대습도는 69.6% 이었다. 겨울철 측정기간의 평균풍속은 0.825m/s 이었고 평균기온은 1.0℃, 상대습도는 56.6% 이었다.

2.2. 시료채취 장비 및 방법

본 연구에서 VOCs 물질은 용기포집법으로 이용되는 canister를 사용하여 시료를 채취하였다. Canister법은 미국 일반 대기환경 중 VOCs 포집방법인 EPA의 TO-14에서 권하고 있으며, 미국의 TAMS (Toxic Air Monitoring System) network와 같은 VOCs의 전국 측정망에 사용되고 있다.^{9,10)} 일반적인 canister법을 이용했을 때 극성 물질이나, 질소 또는 황산화물을 함유한 유기화합물을 포집할 경우 용기 내부의 표면과 반응하여, artifact의 생성과 손실이 있는 것으로 지적되고 있다^{10,11)}. 이러한 결점을 해결하기 위해 내부에 불활성 물질인 니켈과 크롬의 산화물로 처리된 SUMMA canister와 용융된 실리카로 코팅된 silonite canister가 개발되어 있으며^{10,18)}, 본 연구에서는 silonite canister를 사용하였다. Silonite canister의 경우 대부분의 물질이 30일간은 안정한 것으로 보고되고 있으며^{12,18)}, 시료 채취시 오차범위를 최소화하였기 때문에 일반적으로 널리 사용되고 있다. Canister의 용량은 6L이며, 8시간용 restrictor (CS 1200, Entech)를 부착하여 사용하였다. Restrictor는 1시간, 3시간, 8시간, 24시간 그리고 1주일간 흡입할 수 있게 만들어져 시판되고 있으며, restrictor의 내부에는 필터가 내장되어 있어 입자상 물질을 제거시켜 준다. Restrictor는 sapphire 오리피스에 평균 흡입유속이 11.8ml/min가 되도록 조절하여 진공상태의 canister에 장착하고 밸브를 열면

이때부터 시료채취가 시작되고 시료 6L가 채취되면 작동이 정지된다.

본 연구에서 각 지점의 채취 위치는 주위가 280° 이상 개방되고 오염원의 직접적인 영향이 없으며 수분 흡인의 오염원이 없는 곳을 선정하였다. 시료의 채취는 높이 약 1.2m의 canister 받침대를 이용하여 수행하였다. 시료채취가 끝난 canister는 분석실로 옮겨와 24시간 동안 방치하여 안정화시킨 후 분석하였으며, 분석 후에는 cleaning system(3100, Entech)을 이용하여 용기를 세정한 후 재사용 하였다.

2.3. 분석기기 및 방법

VOCs의 분석은 전처리장치(Entech 7100)가 연결된 GC(HP6890N)/ MSD(HP5973)를 사용하여 분석하였다. Table 1은 분석 및 실험 과정에서 사용된 장비의 분석조건을 나타내었다. 시료는 전처리장치에 통과시켜 수분과 CO₂등을 제거한 후 GC칼럼을 통과하는 동안 성분별로 분리하며, 다시 MSD(Mass Selective Detector)로 들어가서 검출된다. GC/MSD의 검량선은 TO-14 표준가스(Scott, 1 ppm)를 1, 5, 10, 100 ppb로 희석하여 작성하였다. Column temp는 40℃, 70℃, 150℃, 200℃, 220℃에서 각 5min이었고, Column flow는 1ml/min이었다. 분석은 전처리장치에 캐니스터를 연결하여 cryogenic trap에서 200ml의 시료를 저온·농축한 다음 GC의 컬럼(HP-VOC; 90m× 0.32 mm×5 μm)을 거쳐 MSD의 SIM mode에서 검출하였다. 상관계수는 톨루엔, 디클로로메탄, 벤젠의 0.97~0.98을 제외한 대부분의 성분이 0.99 이상으로 나타났다. 주요 VOC의 BDL은 다음과 같다. Toluene은 0.0396ppbv, Benzene은 0.0231 ppbv로 대부분의 물질들에 대해 상당히 좋은 감도

Table 1. The instrumental conditions of analysis systems

Instrument	Instrumental Model and Conditions
Preconcentrator	Entech, 7100 · Module 1 : Tenex & Glass bead trap (cryo : -150℃, dsorb : 20℃) · Module 2 : Tenex & Trap (cryo : -10℃, dsorb : 180℃) · Focuser : (cryo : -160℃, dsorb : 80℃)
Diluter	Entech, 4600
Cleaning System	Entech, 3100
GC/MSD	HP-6890 / HP-5973N · Column : HP-VOC; 90m×0.32 mm×5 μm · Column temp : 40℃(5min)→70℃(5min)→150℃(5min) → 200℃(5min)→220℃(5min) · Ramp rate : 5℃/min to 200℃, 10℃/min to 220℃ · Column flow : 1ml/min · MS ion source temp : 230℃

를 보이고 있다.

3. 결과 및 고찰

3.1. VOCs의 농도 특성

본 연구를 통하여 측정된 결과를 Table 2에 나타내었다. 산업단지가 생활지역보다 높은 농도를 보였고, 주거지역과 도심지역은 비슷한 농도로 검출되었다. VOCs 물질의 평균농도는 공단1, 공단2, 도심지역, 주거지역, 중간지역 순으로 조사되었으며, 공단1지역과 2지역 모두 톨루엔이 가장 높은 농도를 나타내었고, 트리클로로에틸렌과 디클로로메탄이 각각 공단 1지역과 2지역에서 높은 농도로 검출되었다. 측정 결과 중 여름, 겨울철 측정지점별로 높은 농도를 나타낸 물질의 평균농도를 살펴보면 산업단지의 공단1의 경우 톨루엔이 6.34~15.47 ppb, 트리클로로에틸렌이 2.39~6.39 ppb, 디클로로메탄이 1.18~1.83 ppb로 조사되었고, 공단2의 경우 톨루엔이 13.34~14.00 ppb, 트리클로로에틸렌이 0.75~1.65 ppb, 디클로로메탄이 2.36~2.81 ppb로 측정되었다. 반면 생활지역 중 도심지역의 경우 톨루엔이 5.43~5.58 ppb, m,p 자일렌이 1.05~1.29 ppb로 조사되었으며, 주거지역은 톨루엔이 5.38~5.69 ppb, m,p 자일렌이 1.29~1.81 ppb로 나타났다. 생활지역의 경우 산업단지에서 높은 농도를 나타낸 디클로로메탄과 트리클로로에틸렌은 비교적 낮은 농도를 보인 반면, 자동차 오염원인 방향족 물질들이 높은 농도를 나타내어, 산업단지의 직접적인 영향은 받지 않은 것을 알 수 있었다. 특히 이 지역은 경부고속도로가 도심을 관통하고 있고, 또한 상습 정체 구간으로 다른 오염원보다 자동차에 의한 영향을 많이 받은 것으로 사

료된다. 중간지역으로 선정된 학교 옥상의 경우 톨루엔이 4.32~6.03 ppb, 벤젠이 1.22~1.34 ppb로 조사되어 대기중 농도는 생활지역과 비슷한 양상을 보이고 있는데, 이러한 현상은 앞의 기상조건에서 나타난 바와 같이 평균 풍속이 매우 작으며, 산업단지에서 생활지역으로 향하는 바람이 거의 없어, 생활지역이 산업단지에서 배출되는 VOCs 물질의 직접적인 영향을 받지 않았음을 나타내 준다.

Table 3은 본 연구의 측정결과와 국내 산업단지의 대기중에서 측정된 VOCs 물질중 대표적인 성분들의 농도를 비교한 것으로 측정결과와 비교자료는 여름철 혹은 측정치의 평균값을 대상으로 하였으며, 나광삼(1998) 등의 울산과 여천 산업단지의 농도를 비교한 것이다. 여천과 울산 산업단지는 현재 VOCs 물질의 배출원 규제가 시행 중인 곳으로 본 연구 결과와의 단순 비교에는 어려움이 있으나 유형별 산업단지의 농도 분포 특성 및 오염도 비교에 적합하다고 사료된다. Table 3의 비교 자료를 살펴보면 톨루엔을 제외한 자동차 및 석유화학계 배출원인 벤젠, m,p 자일렌, o 자일렌은 석유화학단지의 연구결과에서 높게 나타난 반면, 톨루엔의 경우는 본 연구에서 더 높은 농도를 나타내고 있다. 이와 같은 원인은 구미시의 연간 톨루엔 배출량이 200톤 이상으로 단일 물질로는 가장 많은 양을 배출하는데 기인한다고 보여진다⁸⁾. 또한 디클로로메탄과 트리클로로에틸렌 성분의 경우는 전기·전자 공정에서 세정제로, 그리고 기타 금속 세정공정에서도 이용되고 있으며²⁰⁾, 특히 트리클로로에틸렌의 경우 반도체의 웨이퍼 세정공정에도 사용되고 있다²²⁾. 현재(2002년) 구미 산업단지에서 세정제로 사용되는 디클로로메

구미산업단지 대기중 휘발성유기화합물(VOCs)의 농도특성

Table 2. Concentrations of VOCs compared between summer and winter measurements (unit : ppb)

compounds	summer(N=25)				
	ind1	ind2	urb	resid	middle
Toluene	15.47±6.02 (8.93~20.78)	13.34±11.75 (2.91~33.43)	5.58±2.73 (2.79~9.48)	5.69±2.93 (1.96~9.39)	6.03±3.78 (2.26~10.97)
Trichloroethylene	6.39±1.69 (4.64~8.65)	0.75±0.57 (0.07~1.34)	0.47±0.35 (0.07~0.94)	0.32±0.20 (0.06~0.52)	0.34±0.29 (0.09~0.67)
Dichloromethane	1.83±0.94 (1.07~2.92)	2.36±2.81 (0.42~7.38)	0.47±0.27 (0.11~0.75)	0.29±0.15 (0.08~0.41)	0.84±0.52 (0.22~1.29)
m,p-Xylene	1.62±0.36 (1.16~1.86)	1.52±0.52 (0.66~1.93)	1.05±0.54 (0.45~1.90)	1.81±1.21 (0.50~3.61)	0.58±0.25 (0.25~0.90)
Ethylbenzene	1.25±0.31 (0.88~1.19)	1.14±0.45 (0.44~1.57)	0.84±0.44 (0.33~1.53)	1.39±0.70 (0.44~2.06)	0.49±0.16 (0.29~0.72)
o-Xylene	1.06±0.30 (0.74~1.34)	1.02±0.30 (0.58~1.33)	0.74±0.39 (0.34~1.35)	1.15±0.64 (0.41~2.11)	0.45±0.17 (0.23~0.64)
Styrene	1.04±0.48 (0.50~1.51)	0.59±0.24 (0.24~0.85)	0.29±0.17 (0.16~0.59)	0.28±0.13 (0.13~0.47)	0.40±0.11 (0.26~0.56)
Benzene	1.02±0.34 (0.82~1.43)	0.93±0.42 (0.49~1.43)	0.98±0.63 (0.48~2.03)	0.78±0.39 (0.43~1.38)	1.34±0.83 (0.55~2.64)
cis-1,2-Dichloroethylene	0.85±0.53 (0.27~1.32)	0.39±0.24 (0.08~0.63)	0.22±0.12 (0.08~0.39)	0.17±0.09 (0.05~0.29)	0.21±0.21 (0.03~0.55)
Chloroform	0.60±0.77 (0.21~1.61)	1.69±3.01 (0.15~7.23)	0.17±0.07 (0.10~0.28)	0.68±1.09 (0.08~2.63)	0.46±0.42 (0.19~1.20)
1,3,5-Trimethylbenzene	0.55±0.15 (0.41~0.70)	0.84±0.52 (0.51~1.77)	0.49±0.28 (0.26~0.96)	0.51±0.29 (0.19~0.95)	0.38±0.16 (0.17~0.61)
Freon 11	0.49±0.16 (0.28~0.61)	0.40±0.17 (0.22~0.67)	0.44±0.24 (0.19~0.75)	0.39±0.24 (0.20~0.74)	0.43±0.19 (0.25~0.74)
1,2,4-Trimethylbenzene	0.22±0.11 (0.15~0.35)	0.31±0.18 (0.19~0.63)	0.26±0.23 (0.10~0.65)	0.20±0.16 (0~0.41)	0.14±0.07 (0.07~0.26)
Freon 12	0.16±0.18 (0.04~0.36)	0.18±0.14 (0.06~0.37)	0.26±0.08 (0.18~0.39)	0.29±0.10 (0.13~0.39)	0.18±0.19 (0.02~0.51)
1,2-Dichloropropane	0.10±0.05 (0~0.19)	0.12±0.09 (0~0.20)	0.04±0.05 (0~0.08)	0.03±0.05 (0~0.12)	0.03±0.04 (0~0.07)
Freon114	0.08±0.03 (0.06~0.11)	0.10±0.02 (0.06~0.12)	0.06±0.01 (0.05~0.08)	0.07±0.02 (0.05~0.11)	0.10±0.13 (0~0.32)
Chlorobenzene	0.05±0.08 (0~0.16)	0.05±0.08 (0~0.19)	0.03±0.05 (0~0.11)	0.02±0.04 (0~0.08)	0.11±0.12 (0~0.32)
1,2-Dichloroethane	0.05±0.02 (0~0.09)	0.03±0.04 (0~0.08)	0.04±0.05 (0~0.11)	0.04±0.05 (0~0.12)	0.03±0.03 (0~0.07)
Ethylchloride	0.03±0.04 (0~0.07)	0.03±0.04 (0~0.08)	0.04±0.04 (0~0.07)	0.02±0.03 (0~0.06)	0.04±0.06 (0~0.12)
o-Dichlorobenzene	ND	ND ^{a)}	0.03±0.03 (0~0.07)	ND	0.01±0.02 (0~0.05)
1,2-Dibromoethane	ND	- ^{b)}	-	-	0.01±0.03 (0~0.06)

a) Not detected resid : residential area ind1,2 : industrial complex 1,2

b) Not analyzed middle : middle area urb : urban area

Table 2. Continued

(unit : ppb)

compounds	winter(N=25)				
	ind1	ind2	urb	resid	middle
Toluene	6.34±4.60 (3.37~11.65)	14.00±11.90 (2.73~29.96)	5.43±3.08 (2.27~8.06)	5.38±3.18 (1.97~8.46)	4.32±2.28 (2.51~7.46)
Trichloroethylene	2.39±0.60 (1.99~3.08)	1.65±1.06 (0.46~3.00)	0.73±0.62 (0.14~1.60)	0.89±0.86 (0.11~2.13)	0.27±0.11 (0.13~0.40)
Dichloromethane	1.18±0.85 (0.62~2.15)	2.81±1.82 (1.06~5.34)	0.53±0.23 (0.27~0.76)	0.58±0.29 (0.30~0.90)	1.64±1.23 (0.62~3.30)
m,p-Xylene	1.24±1.05 (0.58~2.46)	1.78±1.06 (0.59~3.04)	1.29±0.79 (0.52~2.23)	1.29±0.91 (0.42~2.51)	0.96±0.41 (0.60~1.53)
Ethylbenzene	0.62±0.45 (0.36~1.14)	0.90±0.48 (0.34~1.32)	0.66±0.34 (0.32~1.04)	0.64±0.34 (0.28~1.02)	0.52±0.12 (0.42~0.69)
o-Xylene	0.65±0.43 (0.35~1.15)	0.93±0.44 (0.43~1.32)	0.78±0.38 (0.43~1.12)	0.71±0.35 (0.35~1.11)	0.57±0.22 (0.39~0.86)
Styrene	0.54±0.38 (0.23~0.95)	0.37±0.15 (0.19~0.50)	0.33±0.16 (0.13~0.49)	0.29±0.16 (0.11~0.49)	0.26±0.18 (0.14~0.53)
Benzene	0.96±0.45 (0.45~1.23)	1.22±0.29 (0.84~1.50)	1.53±0.43 (1.11~2.14)	1.31±0.30 (1.10~1.74)	1.22±0.16 (1.03~1.41)
cis-1,2-Dichloroethylene	1.82±1.30 (0.49~3.10)	0.79±0.58 (0.31~1.53)	0.46±0.39 (0.11~0.97)	0.61±0.46 (0.14~1.19)	0.27±0.17 (0.11~0.51)
Chloroform	0.13±0.06 (0.06~0.19)	0.13±0.07 (0.06~0.22)	0.10±0.04 (0.07~0.14)	0.13±0.09 (0.08~0.26)	0.44±0.26 (0.20~0.67)
1,3,5-Trimethylbenzene	0.76±0.41 (0.48~1.23)	1.33±0.41 (0.86~1.81)	1.28±0.42 (0.79~1.81)	1.29±0.37 (0.91~1.80)	1.37±1.04 (0.72~2.93)
Freon 11	0.88±0.47 (0.44~1.38)	0.88±0.32 (0.43~1.15)	0.65±0.16 (0.46~0.85)	0.67±0.06 (0.60~0.73)	0.56±0.28 (0.33~0.97)
1,2,4-Trimethylbenzene	0.25±0.10 (0.16~0.36)	0.37±0.11 (0.28~0.53)	0.34±0.06 (0.26~0.40)	0.36±0.07 (0.32~0.46)	0.63±0.58 (0.21~1.48)
Freon 12	0.11±0.03 (0.07~0.13)	0.11±0.03 (0.07~0.13)	0.10±0.07 (0~0.14)	0.12±0.01 (0.11~0.13)	0.09±0.03 (0.06~0.13)
1,2-Dichloropropane	0.04±0.02 (0.03~0.07)	0.46±0.54 (0.03~1.25)	0.04±0.02 (0.03~0.07)	0.04±0.02 (0.03~0.06)	0.04±0.01 (0.03~0.05)
Freon114	0.04±0.01 (0.02~0.05)	0.04±0.01 (0.03~0.06)	0.04±0.00 (0.03~0.04)	0.03±0.02 (0~0.04)	0.03±0.01 (0.02~0.04)
Chlorobenzene	ND ^{a)}	ND	0.02±0.04 (0~0.09)	ND	ND
1,2-Dichloroethane	0.05±0.03 (0.02~0.08)	0.05±0.02 (0.02~0.08)	0.05±0.01 (0.04~0.06)	0.04±0.01 (0.03~0.05)	0.06±0.02 (0.04~0.09)
Ethylchloride	0.12±0.07 (0.05~0.18)	0.15±0.11 (0.04~0.27)	0.10±0.04 (0.07~0.13)	0.10±0.02 (0.07~0.13)	0.09±0.03 (0.07~0.14)
o-Dichlorobenzene	0.10±0.13 (0~0.24)	0.08±0.11 (0.01~0.25)	0.17±0.23 (0.03~0.52)	0.02±0.01 (0~0.03)	0.07±0.07 (0.03~0.18)
1,2-Dibromoethane	0.02±0.03 (0~0.05)	0.02±0.03 (0~0.06)	0.01±0.04 (0~0.08)	^{b)}	ND

^{a)}Not detected resid : residential area ind1,2 : industrial complex 1,2^{b)}Not analyzed middle : middle area urb : urban area

구미산업단지 대기중 휘발성유기화합물(VOCs)의 농도특성

Table 3. Comparison about VOCs concentrations in Kumi and other industrial complex (unit : ppb)

	This study		Yocheon ⁽¹⁾	Ulsan ⁽¹⁾
	ind 1	ind 2		
Toluene	15.47±6.02	13.34±11.75	2.04	3.87
Benzene	1.02±0.34	0.93±0.42	2.10	2.08
m,p-Xylene	1.62±0.36	1.52±0.52	0.66	3.80
o-Xylene	1.06±0.30	1.02±0.30	1.37	1.14
Dichloromethane	1.83±0.94	2.36±2.81	0.15	0.62
Trichloroethylene	6.39±1.69	0.76±0.57	-	0.77

⁽¹⁾K. S. Na. et al, 1998

탄과 트리클로로에틸렌 성분은 전기·전자, 반도체 및 금속 세정공정에서 배출되고 있기 때문에 이러한 공정이 전체의 60% 이상을 차지하고 있는 구미 공단이 국내의 타 산업지역보다 대기중 농도가 높게 조사되었다고 추정된다⁷⁾.

3.2. 여름, 겨울철 계절별 영향

Fig. 3은 계절별 주요 물질의 농도를 각 지점별로 나타낸 것이다. 아래에서 보는 바와 같이 벤젠, m,p 자일렌, 에틸벤젠 성분 등 방향족 물질들은 계절별 그리고 각 측정 지점별 높낮이의 차이가 거의 없었

다. 이들 물질들은 주로 석유화학적 물질들로 주 오염원이 자동차 배출가스로 보고되어 있다¹⁾. 이 물질들의 농도변화 추이는 구미지역 전역에 오염원이 산재해 있어 특별한 다른 오염원이 없음을 보여 주고 있다. 반면에 트리클로로에틸렌과 디클로로메탄 등은 각 지점별 기복이 커서 특정 지점에 그 오염원이 존재함을 알 수 있으며, 트리클로로에틸렌의 경우 겨울철에 비해 여름철에 3배 가량 높게 측정되었다. 또한 여름철과 겨울철 모두 남서풍과 남동풍이 주 풍향이었으며, 풍속 또한 1m/s로 약해서 생활지역이 산단지역의 오염원으로부터 직접적인 영향을 받지 않았음을 알 수 있다. 이러한 이유로 전체적으로 특별한 계절 및 기상 요인에 의한 농도 차는 확인할 수 없었으며, 일부물질(트리클로로에틸렌, 디클로로메탄)에서 측정 지점의 특성에 따른 농도의 변화가 추정된다.

Fig. 4는 Fig. 3에서 농도 편차가 가장 컸던 트리클로로에틸렌과 디클로로메탄 성분만을 대상으로 농도를 비교한 것이다. 측정 지점 중 공단1과 공단2 지역을 제외한 지점은 비슷한 농도를 보이고 있지만, 두 측정지점은 모두 높은 농도를 보이고 있다. 공단1지역은 트리클로로에틸렌이 2.39~6.39 ppb, 디클로로메탄이 1.18~1.83 ppb로 측정되었고, 공단2지역은 트리클로로에틸렌이 0.75~1.65 ppb, 디클로로메탄

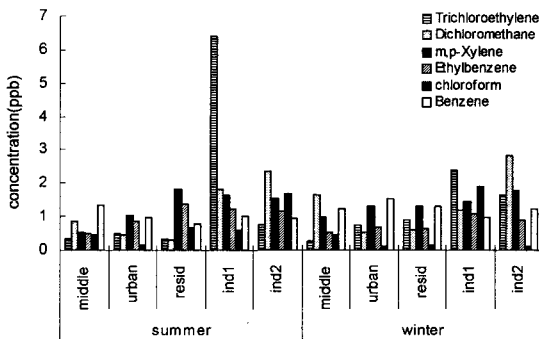


Fig. 3. Seasonal variations of major VOC concentrations.

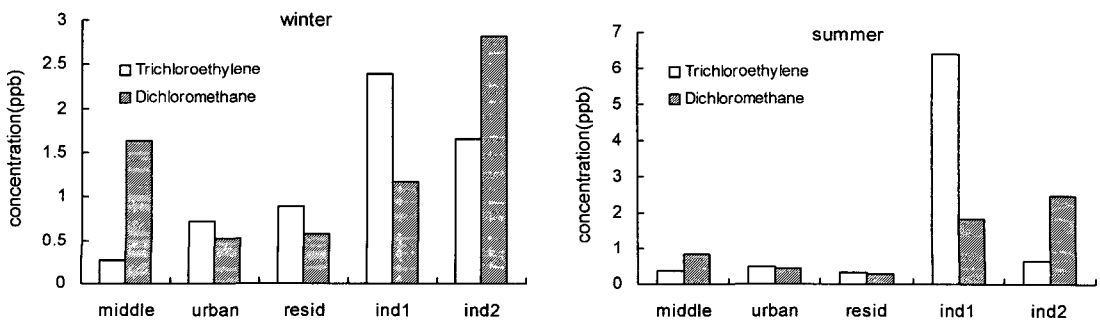


Fig. 4. Comparison of Trichloroethylene and Dichloromethane concentrations from each site.

이 2.36~2.81 ppb로 측정되었다. 도심과 주거지역의 경우 두 성분 모두 0.5 ppb 이하로 조사되었다. 이러한 원인은 구미산업단지내에서 공단1지역에 트리클로로에틸렌을 배출하는 반도체 부품 생산업체의 약 70%가 위치해 있어, 생산작업중 대기중 배출로 높은 농도를 나타낸 것으로 추정된다. 또한 공단2지역은 전기·전자 및 기계·금속 공정이 50% 이상을 차지해 디클로로메탄이 높은 농도를 나타낸 것으로 사료된다⁷⁾.

트리클로로에틸렌과 디클로로메탄은 인간에 의해서 만들어진 화학물질로서 자연적인 발생원은 없는 것으로 알려져 있다⁵⁾. 트리클로로에틸렌은 무색의 휘발성 용액으로 반도체 웨이퍼 세정, 탈지, 세척등의 여러 공정에서 사염화탄소의 대체물질로서 널리 사용되고 있으며, 디클로로메탄은 프린트 기판세정제, 금속탈지세척제, 우레탄발포조제로 주로 사용되고 있어^{5,22)}, 구미 산업단지는 이러한 공정을 포함하는 업체가 높은 비율을 차지하고 있어 고농도로 검출되었다고 사료된다.

3.3. 각 화합물별 농도 비교

Fig. 5는 할로겐화 화합물과 방향족 화합물의 여름과 겨울철 농도를 나타낸 것이다. 산업단지의 경우 방향족 화합물 중 톨루엔의 농도가 높게 나타난 반면 그 외의 지역은 낮은 농도를 나타내고 있다. 톨루엔을 제외한 다른 방향족 물질들은 산업단지와 생활지역이 거의 비슷한 농도 분포를 나타내고 있

다. 톨루엔의 주 배출원은 벤젠과 마찬가지로 자동차 배출가스, 연소, 석유정제 및 석유화학 공장 등으로, 저장탱크나 밸브, 플랜지 등에서 배출되는데, 구미 산업단지의 경우 전자산업, 합성수지, 우레탄 제조업, 섬유 및 기타 제조업 등 거의 전반적인 산업 공정에 사용되고 있어 그 오염원이 전체 산업지역에 산재해 있다. 할로겐화 화합물은 대부분의 물질들이 산업단지에서 높게 측정되었다. 상대적으로 생활지역은 여름과 겨울철 모두 저농도로 나타났다. 트리클로로에틸렌은 공단1 지역에서 디클로로메탄은 공단2 지역에서 높게 측정되었고, 클로로포름은 여름철에 공단2에서 높게 측정되었다. 본 측정과 타 산업단지의 주요 할로겐화 화합물의 농도를 Table 4에 나타내었다. 모든 비교 물질들은 본 연구에서 높게 측정되었으며, 특히 트리클로로에틸렌은 구미 산업단지의 공단1 지역이 울산 산업단지에 비해 8배나 높은 농도를 나타냈다. 이러한 결과는 울산과 여천 석유화학산업단지는 산업 구조의 특징상 방향족 화합물이 주 오염물질인 반면 구미 산업단지는 전자 및 기타 산업용으로 사용되는 유기용제인 트리클로로에틸렌과 디클로로메탄 등 할로겐화 화합물이 높은 농도를 나타내는 물질로 추정된다.

4. 결론

본 연구는 구미 산업단지의 VOCs 농도 특성을 여름과 겨울철을 대상으로 측정하였다. 대기 중 VOCs 농도 조사의 범위는 일반대기 5개 지점을 대

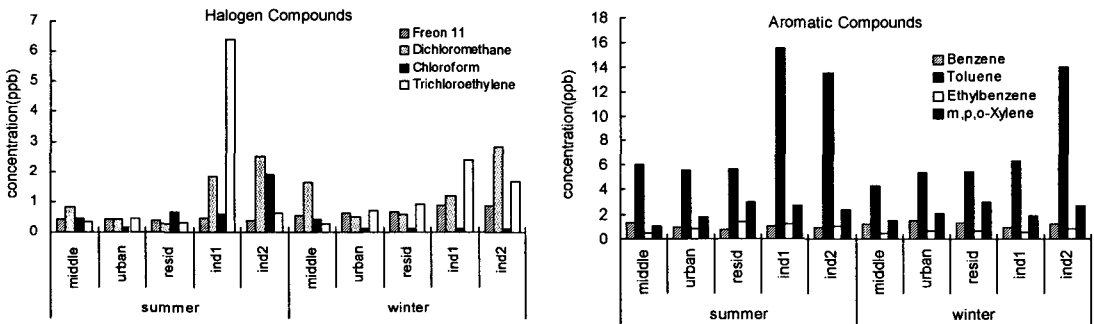


Fig. 5. Characterization of Distribution with Halogen and Aromatic compounds.

Table 4. Comparison about halogen compound concentrations in Kumi and other industrial complex (unit : ppb)

	Kumi		Yocheon ⁽¹⁾	Ulsan ⁽¹⁾
	This study(ind 1)	This study(ind 2)		
Chloroform	0.60±0.77	1.91±3.01	0.23	-
Dichloromethane	1.83±0.94	2.49±2.81	0.62	0.15
Trichloroethylene	6.39±1.69	0.66±0.57	0.77	BDL

⁽¹⁾K. S. Na. et al, 1998

상으로 시료를 채취하였다. 시료채취는 높이 약 1.2m의 canister 받침대를 설치하여 수행하였으며, canister는 6L, 8시간용 restrictor(CS 1200, Entech)가 부착된 것을 사용하였다. 시료의 분석은 GC/MSD를 이용하여 수행하였다. 구미지역 일반대기중의 전체 VOCs의 농도는 여름과 겨울철 모두 산업단지가 생활지역보다 높게 나타났고, 생활지역 중 주거지역과 도심지역은 비슷한 농도를 나타내었다. 톨루엔의 경우 전체 지점에서 높게 측정되었으며, 특히 공단1의 경우 트리클로로에틸렌이, 공단2의 경우 디클로로메탄이 높게 측정되었다. 생활지역의 경우에는 가솔린이나 석유화학공단에서 많이 배출되는 BTEX 등 방향족 물질들이 높게 조사되었다. 금오공대 옥상인 중간지역의 경우 생활지역과 비슷한 농도 분포를 보여, 산업단지의 오염원이 이들 지역에 직접적인 영향을 주지는 않았음을 알 수 있다. 전체 VOCs 농도는 구미 산업단지가 여천과 울산의 석유화학공단에 비해 전반적으로 높은 농도를 나타내었고, 특히 디클로로메탄과 트리클로로에틸렌의 경우는 각각 4배와 8배 이상 높은 농도를 나타냈다. 측정 대상 물질인 TO-14 물질의 방향족 화합물 중 톨루엔이 높은 농도를 나타냈으며, 할로젠화 화합물 중에는 트리클로로에틸렌과 디클로로메탄이 높은 농도를 나타냈다. 트리클로로에틸렌은 공단1 지역에서 디클로로메탄은 공단2 지역에서 높게 측정되었고, 결론적으로 구미산업단지의 VOCs 농도분포는 단지내의 업종별로 사용하는 산업용 용매와 관계가 있다. 또한 이러한 연구결과는 현재 여천과 울산석유화학단지를 중심으로 수립되어 규제되고 있는 우리나라 공단지역에서의 VOCs관리방안의 수정이 필요할 것으로 사료되며, 향후 구미산업단지의 VOCs를 저감하기 위한 보다 상세하고 다각적인 조사가 필요하다.

감사의 글

본 연구는 2001년 한국학술진흥재단의 지방대학육성지원사업(KRF-2001-002-E00165)에 의해서 진행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- 1) Sweet, C. W. and S. J. Vermette, 1992, Toxic Volatile Organic Compounds in Urban Air in Illinois. *Environ. Sci. Technol.*, 26(1), 165-173.
- 2) Lee, S. C., M. Y. Chiu, K. F. Ho, S. C. Zou and X. Wang, 2002, Volatile organic compounds (VOCs) in urban atmosphere of Hong Kong. *Chemosphere*, 48, 375-382.
- 3) 한국대기보전학회 측정분석위원회(백성욱), 1988, 대기환경과 휘발성유기화합물질, 제 6장 실내·외 환경에서의 휘발성 유기화합물의 농도분포와 관리방안, 한국대기보전학회, 134-158pp.
- 4) WHO, 1987, Air quality guidelines for Europe. WHO regional publication(Copenhagen), European series, 23, 45-48.
- 5) 한국대기보전학회 측정분석위원회(조수현, 강대회, 주영수, 성주현), 1998, 대기환경과 휘발성유기화합물질, 제7장 휘발성유기화합물의 독성, 한국대기보전학회, 159-188pp.
- 6) US EPA, 1988, Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air, Research Triangle Park, EPA/600/4-89/017, USA.
- 7) 구미시통계연보, 2002, 구미시.
- 8) 대구지방환경청, 2003, 2002 연도 업체별 유기용제 사용 및 배출 현황.
- 9) Evans, G. F., T. A. Lumpkin, D. L. Smith and M. C. Somerville, 1992, Measurements of VOCs from the TAMS Network, *J. Air Waste Manage Assoc.*, 42, 1319-1323.
- 10) 나광삼, 김용표, 문길주, 백성욱, 황승만, 김성렬, K. Fung, 이강봉, 박현미, 1998, 대기중 휘발성 유기화합물의 채취 및 분석 방법 비교, *한국대기보전학회지*, 14(5), 507-518.
- 11) 나광삼, 김용표, 문길주, 1999, 울산 공단 대기에서 측정된 휘발성 유기화합물의 1997년과 1998년 결과 비교, *한국대기환경학회지*, 15(5), 567-574.
- 12) Brymer, D., L. D. Ogle, C. J. Johnes and D. L. Lewis, 1996, Viability of using SUMMA polished canisters for the collection and storage of parts per billion by volume organics, *Environ. Sci. Technol.*, 30, 188-195.
- 13) 김영성, 송철한, 심상규, 김용표, 문길주, 1998, 여천 공업단지 봄, 가을 대기 중 휘발성 유기화합물 농도 비교 연구, *한국대기보전학회지*, 14(2), 153-160.
- 14) 나광삼, 김용표, 진현철, 문길주, 1998, 울산 대기 중의 입자상, 기체상 물질의 수용성 이온성 분과 휘발성 유기화합물의 농도, *한국대기보전학회지*, 14(4), 281-292.
- 15) Cheng, L., L. Fu, R. P. Angle and H. S. Sandhu, 1997, Seasonal Variations of Volatile Organic Compounds in Edmonton, Alberta, *Atmos. Environ.*, 31(2), 239-246.
- 16) Mohan Rao, A. M., G. G. Pandit, 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.
- 17) 한국대기보전학회 측정분석위원회(백성욱, 김기현, 송동헌), 1998, 대기환경과 휘발성유기화합물질, 제 1장 대기중 휘발성 유기화합물의 정의와 환경학적 중요성, 한국대기보전학회, 1-7pp.
- 18) 한국대기보전학회 측정분석위원회(허귀석, 백성욱), 1998, 대기환경과 휘발성유기화합물질, 제 5장 휘발성유기화합물의 채취와 분석, 한국대기보전학회, 107-131pp.
- 19) 대구지방환경청, 2003, 2002 대기오염도.
- 20) 배재흠, 신민철, 이철호, 1999, 대체 세정시스템의 선정 방법 및 수계/준수계 세정기술의 적용 사례 연구, 17(2), 161-171.
- 21) 환경부, 2001, 2000 지정폐기물 발생 및 처리현황.
- 22) 이현주, 이종협, 1998, 반도체 제조 공정에서의 환경 유해성 배출물 절감 기술 동향, *청정기술*, 4(1), 6-23.
- 23) 최여진, 오상인, 김기현, 2003, 방향족 휘발성 유기화합물의 겨울철 연속 관측 연구, *한국대기환경학회지*, 19(5), 491-502.
- 24) Hodgson, A. T., D. Faulkner, D. P. Sullivan, D. L. Dibartolomeo, M. L. Russell and W. J. Fisk, 2003, Effect of outside air ventilation rate on volatile organic compound concentrations in a call center, *Atmos. Environ.*, 37, 5517-5527.