

포항과 구미의 대규모 산업지역 대기 중 휘발성 유기화합물 농도 분포 특성에 관한 연구

백성옥*, 김수현, 김미현¹

영남대학교 건설환경공학부, ¹국립환경연구원 실내환경사업단

Characterization of Atmospheric Concentrations of Volatile Organic Compounds in Industrial Areas of Pohang and Gumi Cities

Sung-Ok Baek*, Soo-Hyun Kim and Mi-Hyun Kim¹

School of Civil, Urban, and Environmental Engineering, Yeungnam University

¹*Indoor Environment Research Group, National Institute of Environmental Research*

ABSTRACT

This study was carried out to evaluate the temporal, spatial, and seasonal variations of VOC, and to characterize the VOC concentrations in two large industrial complexes located in Pohang and Gumi cities. Twenty-four hours continuous sampling of selected VOC was made with STS 25 sequential tube samplers and double-bed adsorbent tubes. Air samples were collected every three hour interval for 7 consecutive days in each site during summer and winter. VOC were determined by thermal desorption coupled with GC/MS. A total of 27 VOCs of environmental concern were determined, including aliphatic, aromatic and halides. Generally, concentrations of toxic VOC were higher in Gumi than Pohang, and VOC levels in industrial areas were typically several-fold higher than those in residential areas. The most abundant VOC appeared to be toluene for both cities. However, chlorinated VOC were higher in Gumi than Pohang, while aromatic VOC were more abundant in Pohang than in Gumi. Two cities showed relatively different variations of VOC concentrations within a day. It is likely that traffic related sources are major factors affecting the VOC in Pohang, and industrial solvents usages are important sources in Gumi. These results imply that the occurrence and levels of atmospheric VOC are strongly dependent on the type of industries in each city. Therefore, in order to develop any control strategies or to establish the priority rankings for VOC in large industrial complexes, the type of industries and the occurrence of VOC in the atmosphere should be taken into consideration.

Key words : VOC, BTEX, industrial complex, air pollution, vehicle emissions

서 론

*To whom correspondence should be addressed.
Tel: +82-53-810-2544, E-mail: sobaek@yu.ac.kr

최근 들어 국내에서는 환경보건학적 영향과 관련하여 휘발성 유기화합물에 대한 관심이 고조되

고 있다(환경부, 2005). 휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compounds: 이하 VOC)의 배출원은 모든 국가가 유사하겠으나 배출원별 VOC의 종류와 배출량은 각 국의 경제 및 산업구조의 특성에 따라 달라질 수 있다. 예를 들면 유기용제 및 세정제를 많이 소비하는 산업구조에서는 VOC 배출량이 많아지게 된다. 이러한 관점에서 VOC 배출량은 한 국가의 산업 구조와 발달 정도에 따라 다를 수 있다. 일본의 경우 일반적으로 이동배출원인 자동차에서 30~40%, 도장시설 등 용매를 다량 사용하는 시설에서 30~40%, 주유소 및 석유저장 및 출하시설에서 10~20%를 차지하며, 세탁소 및 기타 배출원에서 나머지 10~20% 정도가 배출되고 있다(若松伸司, 1998).

이처럼 다양한 배출원을 가진 VOC가 대기에 영향을 주고 있어 미국, 영국을 비롯한 유럽 국가들은 이미 10년 전부터 향후의 가장 심각한 도시규모의 대기오염물질로서 VOC를 선정하여 연구를 집중 권장하여 왔다(Fisk, 1995, USEPA, 1999). 일본은 이미 1996년에 VOC 4개 항목(벤젠, 트리클로로에틸렌, 테트라클로로에틸렌, 디클로로메탄)에 대한 대기환경기준을 마련한 바 있다(日本環境廳, 2002). 영국은 현재 벤젠과 1,3-뷰타디엔에 대한 환경기준을 설정해 두고 있으며(백성욱과 김기현, 1998), 유럽연합은 벤젠에 대해서만 기준을 채택한 바 있다.

국내에서도 오존오염도가 매년 증가하고 도시지역에서는 단기환경기준을 초과하는 사례가 빈번히 발생함에 따라 VOC에 대한 규제관리가 요망되고 있다(한국대기환경학회, 2004). 특히 VOC 배출량이 많은 산단지역의 경우 환경학적 관심사가 높아 울산과 여천 산단에서는 VOC 측정 관련 조사가 이루어진 바 있다(김용표 등, 1998; 김영성 등, 1999; 환경부, 2000; 전준민, 2004). 그럼에도 불구하고 국내의 경우 전반적인 VOC 농도에 대한 자료축적이 아직은 미비한 실정이며, 특히 산업 유형이 서로 다른 다양한 산단지역에서의 VOC 종류와 농도에 대한 자료가 부족한 실정이다.

경북지역의 대규모 산단이 위치한 포항과 구미 지역은 입주한 산업체의 특성을 고려할 때 매우 대조적인 산업단지이다. 포항은 철강산업이 위주인 관계로 주로 석탄과 석유와 같은 화석연료의 연소 배출량이 많은 반면, 구미는 주로 전자산업이 육성

되어 유기용제 사용량이 많은 지역이다. 이들 지역은 과거에 부유먼지 관련 연구는 이미 수차례 수행된 적(대구지방 환경청, 1990; 최진수 등, 1996)이 있으나 VOC 관련 연구는 미진한 편이어서 현재의 환경오염 상태를 정확히 진단하기는 어려운 실정이다.

본 연구에서는 유해성 대기오염물질인 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠 및 자일렌 등 aromatic 화합물과 C₄~C₁₂ 영역의 aliphatic 탄화수소 및 독성이 강한 C₁~C₂ 할로겐화 탄화수소 등을 대상으로 경북지역 내에 위치한 포항 철강산업단지, 구미 국가산업단지를 조사대상 지점으로 선정하여 두 지역에서 나타나는 VOC의 출현 양상 및 농도 분포를 지역별, 계절별, 시간대별로 구분하여 그 특성을 평가하고자 하였다. 본 연구에서 얻어진 자료와 정보들은 향후 이들 물질에 대한 환경보건학적 영향 평가 및 대기환경관리를 위한 기본적인 근거 자료로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

재료 및 방법

1. 시료채취 장소

시료채취지점은 포항과 구미 산업단지의 특성을 대표할 수 있는 포항 장흥동, 구미 공단동의 대기오염 자동 측정소에 시료채취 장치를 설치하였고, 대조지점으로는 포항, 구미의 주거지역인 포항 죽도동과 구미 원평동 대기오염 자동 측정소에 시료채취 장치를 설치하였다. 이러한 시료 채취지점들은 사방 270도 이상 장애물로 막히지 않은 개방된 지점으로서 안정적인 전원공급이 가능하고 외부인의 현장 출입이 없으며 측정 인력의 접근이 용이한 지점이다.

2. 시료채취 기간

대기 중 VOC 시료는 계절요인을 파악하기 위하여 여름철 중 1주(포항: 2002년 7월 24~30일, 구미: 2002년 8월 1~7일)와 겨울철 중 1주(포항: 2002년 12월 3~9일, 구미: 2002년 12월 12~18일)의 기간에 걸쳐 채취하였다. 시료채취 빈도는 각 지점에서 하루 8개의 시료를 3시간 간격으로 1주일 동안 연속 채취하였다. 한 도시에서 두개의 지

점(주거와 공업지역)을 선정하여 시료를 채취하였으므로 계절 당 시료 수는 총 224개이며 여름과 겨울의 두 계절에 걸쳐 채취된 시료 수는 총 448개였다. 시료채취기간 중 날씨는 겨울철 포항의 강우영향을 제외하면 대체적으로 맑은 날씨를 보였다.

3. 시료채취 방법

본 연구는 대기공정시험법 및 미국 EPA 분석방법의 근본 원리와 특성에 준하는 동일한 방법을 채택하여 VOC 현장 시료 채취를 수행하였다(USEPA, 1997). 시간대별 연속적인 채취를 위해 최대 24개 시료의 연속 채취가 가능한 자동시료채취장치인 STS-25 (Sequential Tube Sampler, Perkin Elmer, UK)를 사용하였으며, VOC 채취용 흡착매체로는 Carbotrap (400 mg)과 Carbotrap-C (100 mg)를 이중으로 충전한 스테인레스 스틸 흡착관 (0.6 cm × 9 cm Perkin Elmer, UK)을 사용하였다. 모든 흡착관은 자동 전처리 장치인 TC-20 (Thermal conditioner, Markers Inc., UK)을 이용하여 고순도 질소 가스가 80 mL/min로 흐르는 조건 하에서 250~350°C의 온도범위에서 여러 단계를 거쳐 불순물을 깨끗하게 탈착 시킨 후, 1/4 인치 swagelok 타입의 마개와 PTFE 패럴로 막고 다시 이중 밀봉을 위해 septum이 달린 마개가 있는 50 mL Vial에 넣어서 각 측정지점별 시료채취에 사용하였다.

시료채취 유량은 70~100 mL/min로 하였으며 각각의 시료채취 지점에 대해 3시간 간격으로 하루 8개의 시료를 채취하였다. 시료채취 시 흡착관을 통과하는 유량은 전자식 미량 유량계 (Ultraflow

Electronic Calibrator, SKC Inc., USA)를 사용하여 현장에서 직접 시료 채취 전·후 각각 3회 이상 측정하여 평균한 값을 실제 현장시료의 농도 결정 시에 적용하였다. 시료채취 전·후 유량에 대한 상대표준편차는 2% 이내의 재현성을 보여 거의 변화가 없었다. 본 연구에서 적용한 시료채취방법의 타당성 검토에 대한 내용은 이전의 논문에 상세히 나타나 있다(백성욱 등, 2003).

4. 시료분석 방법

채취된 VOC 대상물질의 분석에는 자동 열탈착 장치 (ATD-400, Perkin Elmer, UK)가 GC칼럼 (Rtx-502.2, 0.32 mm × 105 m × 1.80 μm)으로 직접 연결된 GC/MSD (HP6890/5973, Hewlett-Packard, USA)시스템을 사용하였다. 흡착관에 채취된 분석 대상 VOC는 일차적으로 320°C에서 90 mL/min의 유량으로 10분간 열탈착 된다. 이렇게 탈착된 시료는 다시 -30°C의 저온응축트랩에서 농축된 후 약 4초 이내에 350°C까지 급속 가열되는 2차 열탈착을 통해 GC의 분석칼럼으로 주입되게 된다. VOCs 분석에 사용된 ATD-400과 GC/MSD의 운전조건은 Table 1에 나타내었다.

본 연구에서는 기본적으로 환경대기 중에서 출현빈도가 높고 환경학적 관심사가 높은 VOC를 대상으로 하였으며 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠 및 자일렌 등의 BTEX 계통과 1,3-뷰타디엔 등 올레핀계 탄화수소 및 클로로포름, 트리클로로에틸렌, 테트라클로로에틸렌 등 halides를 포함하는 총 62종의 VOC를 선정하였다. 본 논문에서는 전체 시료에서 농도

Table 1. Operating conditions for ATD and GC/MS for VOC analysis

ATD 400 (Perkin Elmer, UK)		GC/MSD (HP6890/5973, Hewlett Packard, USA)	
Parameter	Value	Parameter	Value
Cold trap packing	Tenax TA 12 mg + Carbotrap 47 mg	GC Column	Rtx-502.2 (0.32 mm, 105 m, 1.8 μm)
Desorb time and flow	10 min, 90 mL/min	Initial temp.	50°C (10 min)
Cold trap holding time	5 min	Oven ramp rate	5°C/min
Cold trap high temp.	350°C	Final temp.	250°C (20 min)
Cold trap low temp.	-30°C	Column flow	1.8 mL/min
Oven temp.	320°C	Detector type	Quadropole
Min. pressure	20 psi	Q-pole temp.	150°C
Inlet split	No	MS source temp.	230°C
Outlet split	10 mL/min	Mass tange	35~300 amu
Valve and line temp.	200°C	Electron energy	70 eV

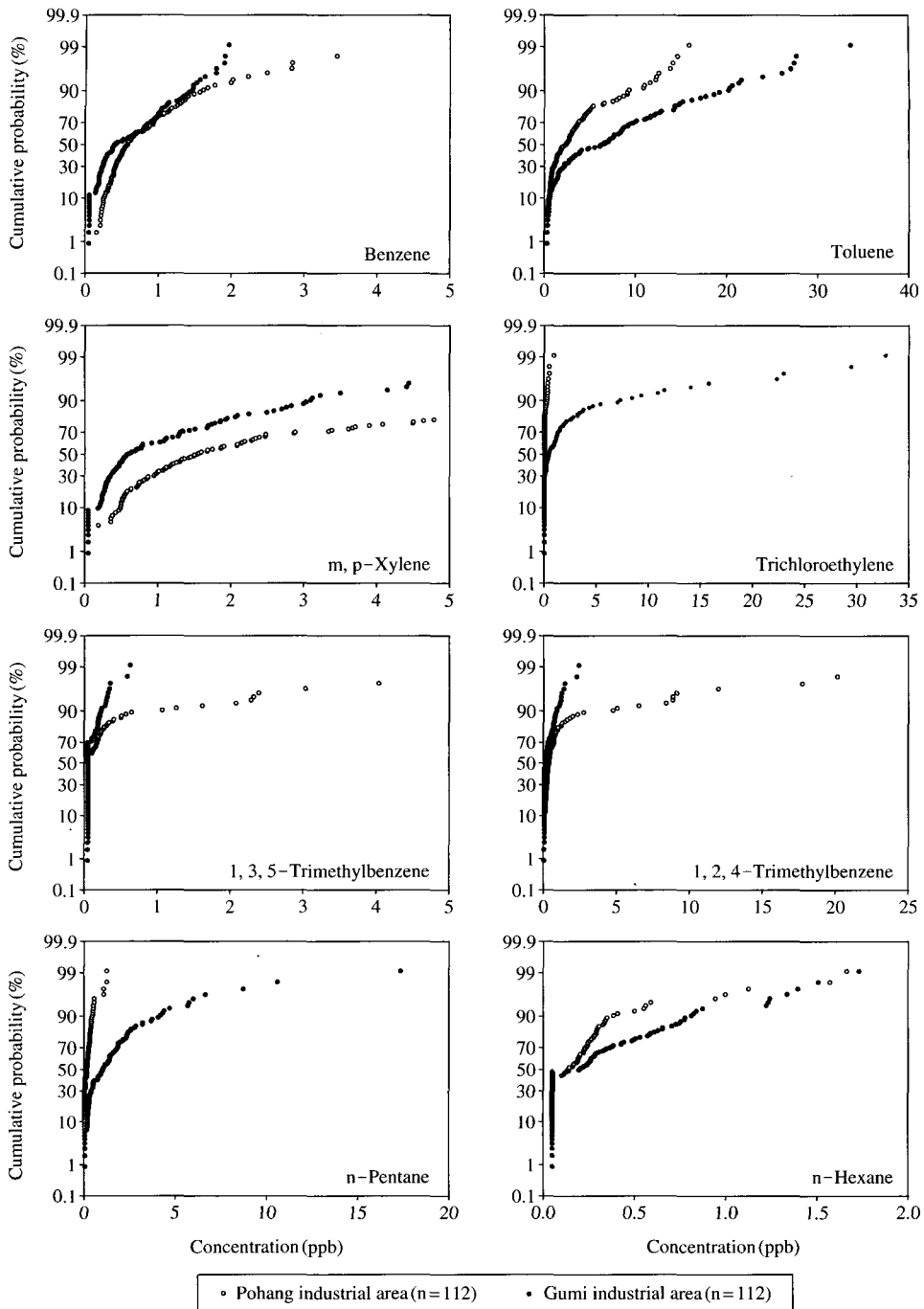


Fig. 1. Cumulative distributions of VOC concentrations in industrial areas of Pohang and Gumi.

가 전혀 검출되지 않은 항목을 제외한 27 항목에 대한 VOC 측정결과를 대상으로 고찰하였다. 정

성·정량분석에 사용된 기체상 표준혼합가스(Toxic Standard gas)는 한국표준과학연구원으로부터 구

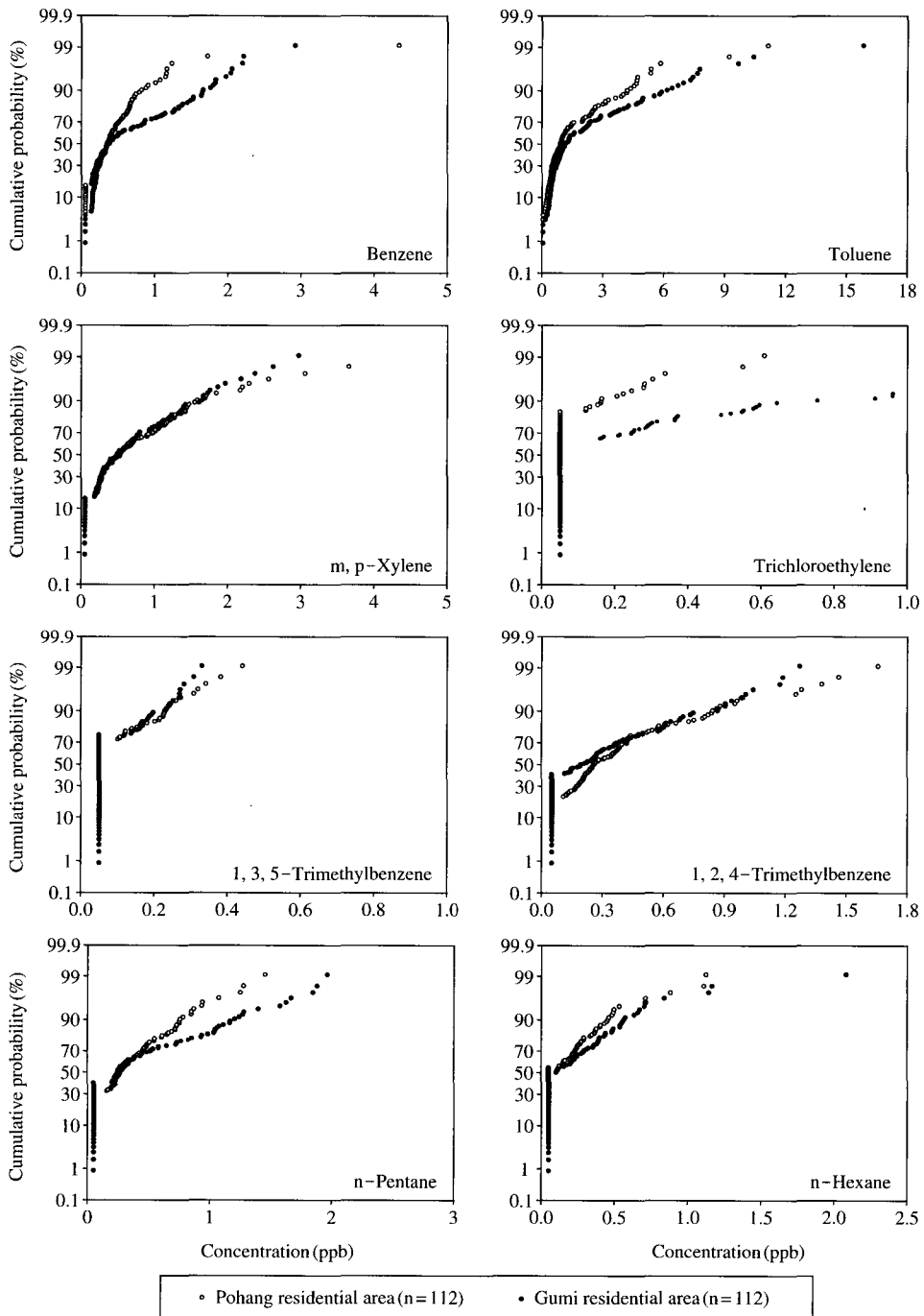


Fig. 2. Cumulative distributions of VOC concentrations in residential areas of Pohang and Gumi.

입한 각 물질의 농도가 공칭 100 ppb 수준인 혼합가스와 Restek사의 오존 전구물질 표준가스(Catalog

#34420, 공칭 1 ppm)를 사용하였다. 분석방법의 정도관리에 대한 상세한 내용은 이미 별도의 논문에

서 상세히 보고한 바 있다(백성욱 등, 2002).

결과 및 고찰

1. 측정지점별 VOC 농도 분포 비교

본 연구에서는 오염물질의 배출양상이 다를 것으로 기대되는 경북 주요 산단지역인 포항 장흥동 및 구미 공단동과 각 도시의 주거지역인 포항 죽도동과 구미 원평동을 측정지점으로 선정하여 여름·겨울 두 계절에 걸쳐 시료를 채취하여 분석하였다.

각 측정지점별 VOC에 대한 측정결과는 SPSS를 이용하여 기초 통계처리 하였으며, 검출한계 이하의 자료에 대해서는 전체 분석대상물질의 검출한계 추정치(각 물질별 0.1 ppb)의 1/2 값을 대입하여 자료의 평균치를 계산하였다. 이 때 계산된 평균치가 0.1 ppb 이하일 경우에는 편의상 평균치 역시 N.D. (not detected)로 표시하였다. Table 2에는 환경학적 관심사가 높고 환경대기 중 빈번히 검출되는 VOC 농도를 나타내었으며, 그 중 주요 물질에 대해서는 Fig. 1과 2에 누적확률분포도로 전체 자료의 분포 양상을 나타내었다. Fig. 1에는 산단지역을 대상으로 포항과 구미 지역 측정 자료를 비교하였으며, Fig. 2에는 주거지역 자료를 대상으로 두 도시의 농도 분포 양상을 비교하였다.

전반적인 VOC 농도 분포를 살펴보면 산단지역이 주거지역에 비해 대체적으로 농도가 높게 나타났으며, BTEX 계통(벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌)은 검출빈도가 90% 이상이었다. 그러나 1, 3, 5-트리메틸벤젠, 1, 2, 4-트리메틸벤젠, 트리클로로에틸렌의 경우 검출빈도가 다소 낮게 나타났다. 또한, 구미산단이 포항산단에 비해 농도의 분포 범위가 넓은 것으로 나타났으며 농도 수준 역시 높게 나타났다. Table 2에 나타난 VOC 중 가장 농도가 높은 물질은 톨루엔이었으며, 다음으로 자일렌류인 것으로 조사되었다. 환경적 관심사가 높은 벤젠을 포함한 BTEX의 경우 비단 산단지역뿐만 아니라 두 도시의 주거지역에서도 모두 검출되어 이들 물질들은 인위적 활동이 밀집된 대기환경에서는 그 출현 정도가 만연한 물질 군임을 알 수 있다.

톨루엔의 경우 포항산단지역은 N.D.~16 ppb의 범위에서, 구미산단지역은 N.D.~34 ppb로 나타났

으며 평균농도 역시 구미가 7.81 ppb, 포항은 3.50 ppb로 2배 이상 농도 차이를 보였다. 트리클로로에틸렌의 경우 포항은 N.D.~1 ppb 이하의 범위에서 검출되었으나 구미는 N.D.~33 ppb의 범위에서 검출되어 구미지역의 경우 포항지역에 비해 전자산업체에서 유기용제로 톨루엔과 트리클로로에틸렌을 다량 사용하고 있음을 알 수 있다. 실제 구미지역의 전자업체에서 사용되고 있는 8가지 종류의 유기용제 중 톨루엔이 점유율 37.7%로 1위였으며 그 뒤를 이어 트리클로로에틸렌은 점유율 34.1%로 2위를 차지하고 있는 것으로 조사된 바 있다(서원주, 2002).

구미지역에서는 석유계 유기용제의 구성성분인 펜탄류와 헥산의 농도도 높게 나타나 유기용제 사용량이 많음을 확인 할 수 있었다. 이와는 대조적으로 포항지역에서는 방향족 탄화수소인 자일렌류, 트리메틸벤젠류, 에틸톨루엔류가 높게 나타나 구미산단과는 다른 지역적 특성이 관측되었다. 이는 포항지역 측정지점이 타 지역보다 철강재료 및 철강제품의 운반을 위한 대형 화물차량의 영향을 많이 받고 있다는 사실과 연관을 지을 수 있다. 벤젠은 두 산단지역에서 유사하게 나타나 산단의 특성을 보여주지는 않았으며 시료채취기간 동안 거의 2 ppb 이하의 낮은 농도수준으로 검출되었다. 한편, 주거지역은 모두 유사한 농도 분포를 보여주었으나 트리클로로에틸렌은 구미 주거지역의 농도가 높게 나타남을 알 수 있다.

벤젠보다 독성이 큰 것으로 알려진 1, 3-뷰타디엔은 포항과 구미지역 모두에서 그 평균값이 검출한계 이하로 나타났다. 포항의 경우 여름철에 지역에 관계없이 1, 3-뷰타디엔이 검출되지 않았으며 겨울철에 산단 지역에서 두 번, 주거지역에서 세 번 검출되었다. 구미의 경우 여름철에 주거지역에서 1, 3-뷰타디엔이 한 번 검출되었으며 겨울철에 산단 지역에서 두 번, 주거지역에서 네 번 검출되었다.

세계보건기구에서 1급 발암성 물질로 지정된 벤젠은 지역에 관계없이 0.44~0.83 ppb 정도의 평균값을 나타내어 두 물질 모두 일본과 영국의 대기환경기준치인 0.85 ppb와 1 ppb를 각각 만족하는 수준인 것으로 나타났다. 반면, 톨루엔의 경우 구미지역이 포항지역에 비해 2배 정도 높게 나타났으며 구미 주거지역과 포항 산단지역의 최대치가 16 ppb로 유사하게 검출되어 산단 특성에 따른 용매

Table 2. Summary of VOC concentrations in Pohang and Gumi

(Unit : ppb)

VOC	Site	Pohang						Gumi					
		Industrial area (n = 112)			Residential area (n = 112)			Industrial area (n = 112)			Residential area (n = 112)		
		Mean	Median	Max*	Mean	Median	Max.	Mean	Median	Max	Mean	Median	Max
Isopentane		0.21	0.15	0.86	0.50	0.32	5.23	0.51	0.41	3.25	0.48	0.39	2.72
1,3-Butadiene		N.D.	N.D.	0.40	N.D.**	N.D.	0.54	N.D.	N.D.	0.494	N.D.	N.D.	0.86
Dichloromethane		N.D.	N.D.	0.40	N.D.	N.D.	0.38	N.D.	N.D.	0.49	N.D.	N.D.	0.27
n-Pentane		0.21	0.15	1.26	0.34	0.26	1.45	1.69	1.00	17.36	0.43	0.25	1.96
3-Methylpentane		N.D.	N.D.	0.37	N.D.	N.D.	0.34	0.15	N.D.	0.87	0.11	N.D.	0.78
n-Hexane		0.21	0.13	1.67	0.19	N.D.	1.12	0.31	0.20	1.73	0.23	N.D.	2.08
Methylcyclopentane		0.10	N.D.	0.66	0.10	N.D.	0.48	0.40	0.22	2.99	0.32	N.D.	4.41
n-Heptane		N.D.	N.D.	0.23	N.D.	N.D.	0.34	0.25	N.D.	1.63	N.D.	N.D.	0.34
Benzene		0.83	0.58	6.29	0.44	0.35	4.34	0.62	0.41	1.96	0.68	0.37	2.92
Trichloroethylene		N.D.	N.D.	0.97	N.D.	N.D.	0.61	2.49	0.46	32.80	0.24	N.D.	2.13
n-Octane		N.D.	N.D.	0.19	N.D.	N.D.	0.29	N.D.	N.D.	0.30	N.D.	N.D.	0.22
Toluene		3.50	2.33	15.91	1.59	0.92	11.11	7.81	6.25	33.65	2.28	1.14	15.81
Tetrachloroethylene		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.11	N.D.	1.72	N.D.	N.D.	1.69
n-Nonane		N.D.	N.D.	0.28	N.D.	N.D.	0.34	0.14	N.D.	1.71	0.10	N.D.	0.33
Ethylbenzene		1.67	0.66	13.70	0.29	0.18	3.15	0.55	0.31	4.56	0.30	0.21	1.21
m,p-Xylene		4.50	1.52	34.60	0.78	0.53	8.13	1.29	0.59	12.63	0.68	0.49	2.97
o-Xylene		1.51	0.51	11.88	0.23	N.D.	2.25	0.38	0.20	3.53	0.23	0.18	1.00
Styrene		0.15	N.D.	2.38	N.D.	N.D.	0.79	0.33	0.22	3.17	0.15	N.D.	1.17
n-Decane		0.15	0.12	0.51	0.13	N.D.	0.66	0.31	0.28	1.67	0.15	N.D.	0.85
n-Propylbenzene		0.11	N.D.	2.20	N.D.	N.D.	0.11	N.D.	N.D.	0.15	N.D.	N.D.	N.D.
m,p-Ethyltoluene		0.48	0.11	13.13	N.D.	N.D.	0.51	0.12	N.D.	0.73	0.10	N.D.	0.43
1,3,5-Trimethylbenzene		0.44	N.D.	12.16	N.D.	N.D.	0.44	0.10	N.D.	0.63	N.D.	N.D.	0.33
o-Ethyltoluene		0.15	N.D.	3.58	N.D.	N.D.	0.15	N.D.	N.D.	0.22	N.D.	N.D.	0.13
1,2,4-Trimethylbenzene		1.71	0.37	41.98	0.36	0.26	1.65	0.34	0.15	2.43	0.30	0.19	1.27
n-Undecane		0.14	N.D.	0.50	0.15	N.D.	1.04	1.29	0.75	9.74	0.20	N.D.	1.17
1,2,3-Trimethylbenzene		0.44	N.D.	8.35	0.10	N.D.	0.46	0.11	N.D.	0.67	N.D.	N.D.	0.38
n-Dodecane		0.31	N.D.	1.59	0.50	N.D.	3.68	3.50	1.03	42.80	0.65	N.D.	4.74

*Maximum, **Not Detected.

사용량이 주거지역에 영향을 주고 있었다.

산업지역과 주거지역에 있어 각 VOC 물질별 최대값은 역시 예상한 대로 산업지역에서 나타났으며, 산업의 특성에 따라 최대값을 나타내는 물질의 종류는 다르게 나타났다. 구미 산업지역의 경우 트리클로로에틸렌이 32.8 ppb, 톨루엔은 33.7 ppb, n-헵타칸 9.74 ppb, n-도데칸 42.8 ppb의 값으로 나타났다. 포항 산업지역의 경우 m,p-자일렌 34.6 ppb, o-자일렌 11.9 ppb, m,p-에틸톨루엔 13.1 ppb, 1,3,5-트리메틸벤젠 12.2 ppb, 1,2,4-트리메틸벤젠 42.0 ppb 등으로 나타났다. 따라서 산업의 특성에 따라 최우선 관리대상물질의 지정을 달리하는 관리방안이 수립되어야 할 것으로 사료된다. 또한, 산

단지역의 경우 주거지역에 비해 평균치와 최대치의 변동 폭이 큰 것으로 미루어 볼 때 측정지점 인근의 배출원과의 풍향배치 관계에 따라 농도 변동이 큰 영향을 받는 것으로 판단된다. Table 2에 나타난 VOC 물질은 모두 농도값과 검출빈도는 차이가 있었지만 산업지역 내 검출된 VOC는 주거지역에서도 빈번히 검출됨을 알 수 있다. 따라서 구미와 포항과 같은 산업도시에서는 공업지역의 VOC 배출 영향이 주거지역에 까지 파급되고 있는 것으로 사료된다.

2. VOC 농도의 계절별 및 일중 변화 특성

VOC 농도의 계절별 분포를 비교한 결과는

Table 3에 나타내었다. 본 연구에서 측정된 결과로 미루어 볼 때 전반적으로 겨울철이 여름철에 비해 농도가 높은 것으로 나타났다. 이는 자외선이 강한 여름철 VOC의 오존전구물질로의 작용과 겨울철 난방을 통한 배출량의 차이가 그 원인으로 판단된다. 또한 겨울철에는 지표면 복사역전층의 발생빈도와 지속시간이 길어짐으로 대기가 안정화되는 경우가 많아 일시적으로 높은 농도가 관측되는 경향이 있는 것으로 보인다. 한편, 포항지역의 경우 겨울철 시료채취기간 동안 날씨가 흐리고 강우의 영향이 있어 몇몇 물질은 여름철에 비해 농도가 낮게 나타났으며, 트리클로로에틸렌은 계절적 특성이 아닌 지역적 특성에 따른 농도변동으로 파악된다. 주거지역의 경우 VOC 물질에 따라 대체로 농도변화는 대동소이하지만 겨울철이 다소 높게 나

타났고, 산단지역은 물질에 따라 농도 차이가 있어 계절적 특성을 뚜렷이 보이지는 않았다. 따라서 주거지역은 계절적인 영향을 받은 것으로 파악되었으며, 산단지역은 계절적 영향보다는 지역적인 특성에 따라 농도변동이 나타나는 것으로 사료된다.

하루 중 시간대별 VOC 농도 변동을 파악하고자 3시간 간격으로 채취한 자료의 일중 변화 양상을 Fig. 3에 나타내었다. 포항과 구미 산단지역에서의 농도변동을 살펴보면, 벤젠은 지역에 관계없이 하루 중 농도변화는 크게 없는 것으로 나타났으며, 다른 VOC의 경우에는 0~3시, 21~24시의 이른 새벽 시간대와 야간 시간대에는 낮은 농도를 보였다. 하루 중 상·공업 활동이 시작되는 시간이라 할 수 있는 9~12시에는 농도가 증가하는 추세를 보이다가 일사량이 가장 강하고 활발한 대류현상

Table 3. Seasonal average concentrations of VOC in Pohang and Gumi

(Unit : ppb)

VOC	Site	Pohang				Gumi			
		Industrial area		Residential area		Industrial area		Residential area	
		Summer	Winter	Summer	Winter	Summer	Winter	Summer	Winter
Isopentane		0.13	0.29	0.42	0.58	0.24	0.78	0.21	0.76
1,3-Butadiene		N.D.*	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Dichloromethane		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.24	N.D.	N.D.
n-Pentane		0.17	0.25	0.28	0.41	0.83	2.56	0.13	0.74
3-Methylpentane		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.25	N.D.	0.16
n-Hexane		0.23	0.18	0.20	0.17	N.D.	0.57	N.D.	0.38
Methylcyclopentane		N.D.	0.13	N.D.	0.11	0.11	0.69	N.D.	0.54
n-Heptane		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.44	N.D.	0.12
Benzene		0.64	1.02	0.39	0.49	0.21	1.03	0.25	1.10
Trichloroethylene		N.D.	0.13	N.D.	N.D.	0.23	4.74	N.D.	0.38
n-Octane		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.10
Toluene		3.99	3.01	1.47	1.71	3.85	11.78	0.91	3.65
Tetrachloroethylene		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.15	N.D.	0.10
n-Nonane		N.D.	N.D.	N.D.	0.12	N.D.	0.24	N.D.	0.16
Ethylbenzene		2.64	0.70	0.34	0.23	0.18	0.93	0.16	0.44
m,p-Xylene		6.72	2.28	0.84	0.71	0.40	2.19	0.41	0.96
o-Xylene		2.24	0.77	0.26	0.21	N.D.	0.67	0.12	0.34
Styrene		0.14	0.15	N.D.	N.D.	0.13	0.53	N.D.	0.22
n-Decane		0.13	0.17	N.D.	0.18	0.16	0.47	N.D.	0.25
n-Propylbenzene		0.12	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
m,p-Ethyltoluene		0.56	0.39	N.D.	0.12	N.D.	0.19	N.D.	0.15
1,3,5-Trimethylbenzene		0.50	0.38	N.D.	0.12	N.D.	0.15	N.D.	0.12
o-Ethyltoluene		0.18	0.13	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,4-Trimethylbenzene		1.89	1.54	0.28	0.44	N.D.	0.60	0.12	0.48
n-Undecane		N.D.	0.19	N.D.	0.25	0.41	2.17	N.D.	0.35
1,2,3-Trimethylbenzene		0.39	0.49	N.D.	0.14	N.D.	0.17	N.D.	0.15
n-Dodecane		N.D.	0.56	N.D.	0.93	0.35	6.64	N.D.	1.24

*Not Detected.

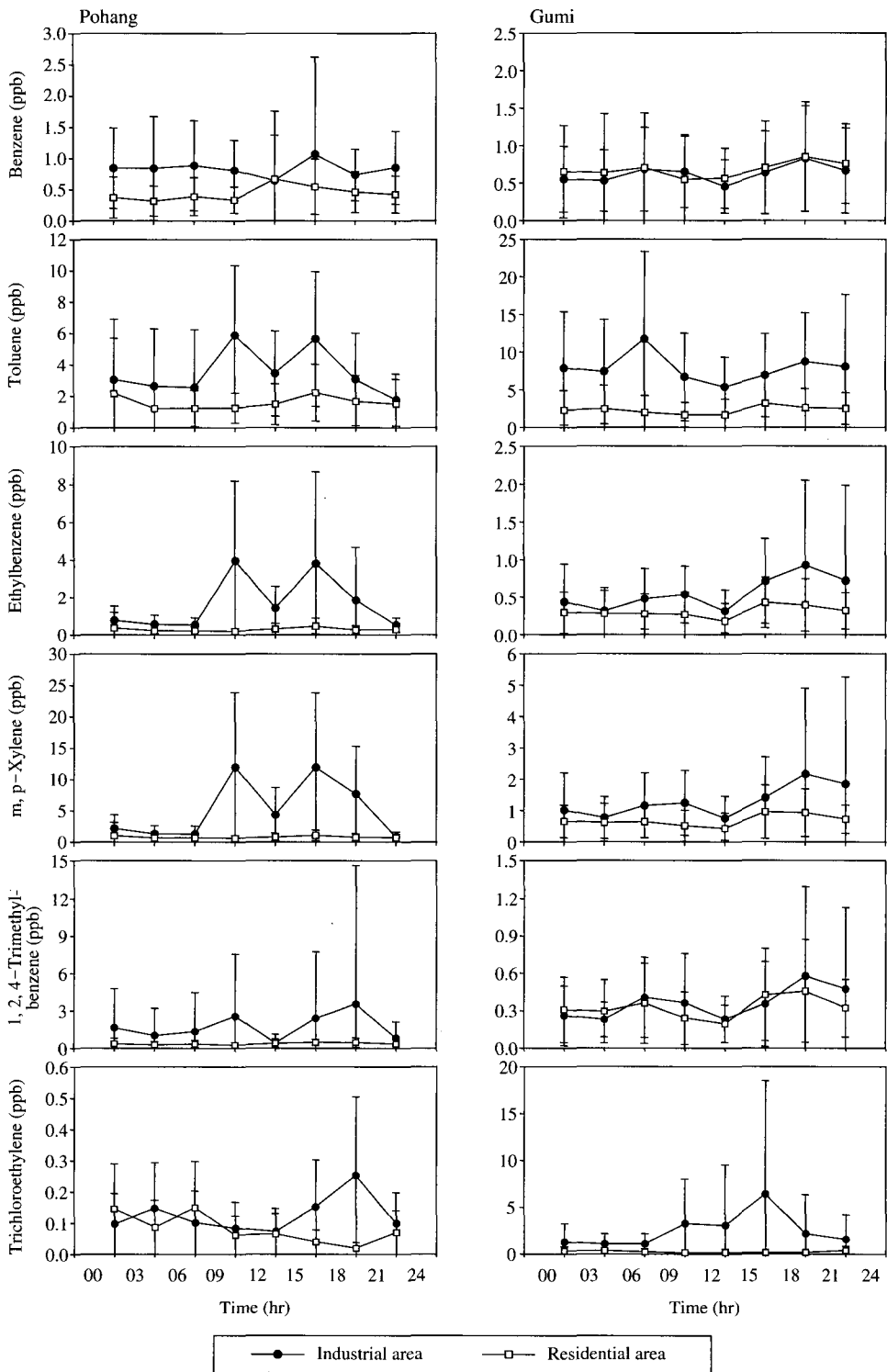


Fig. 3. Variations of VOC concentrations collected every 3 hour interval in Pohang and Gumi.

으로 인하여 대기 혼합층이 발달되는 낮 시간대에는 농도가 상대적으로 감소하는 경향을 나타내었다. 하루 중 최고 농도가 검출된 시간대는 배출시설이 재가동되는 15~18시 또는 퇴근시간대인 18~21시임을 알 수 있었다. 한편, VOC 배출량이 적은 주거지역은 산단지역과 달리 하루 중 농도변화가 거의 없는 것으로 나타났다. 이는 산단지역처럼 시간에 따른 VOC 배출량의 변동이 일정하게 일어나는 것이 아니라 늘 상존하는 배출량에 의한 농도변동으로 단지 기상조건에 따라 좌우되는 것으로 사료된다. 시간대별로 파악한 VOC의 일 중 농도분포에서 포항산단 지역은 주로 자동차 통행량과 관련이 있으며, 구미산단에서 특이하게 높은 농도로 나타난 트리클로로에틸렌은 산업체에서의 유기용제 사용에 따른 배출량의 영향을 받는 것으로 파악된다.

3. 다른 산단지역 VOC 농도와 비교

VOC의 오염원은 매우 다양하며 지역특성에 따라 물질별 서로 다른 농도분포를 하고 있어 산단 특성에 따른 VOC종류와 농도를 파악하고자 본 연구 결과와 울산과 여천 산단에서 다른 연구에서 얻어진 측정 자료를 바탕으로 13종의 VOC 물질을 선정하여 Table 4에 정리하였다(환경부, 2000; 전주민, 2004).

포항 산단지역의 경우 1, 3, 5-트리메틸벤젠과 1,

2, 4-트리메틸벤젠이 다른 산단에 비해 높은 농도로 검출되었고, 구미 산단지역은 할로겐화 탄화수소인 트리클로로에틸렌과 테트라클로로에틸렌의 농도가 높게 나타났다. 울산 석유화학단지에는 전반적으로 농도가 높게 나타났으며, 특히 방향족 탄화수소인 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌류, 스티렌의 농도가 높다는 것을 알 수 있었다. 한편, 여천산단은 다른 산단에서 검출되지 않은 발암성 물질인 염화비닐이 검출되었으며 한 시료채취지점에서는 4.95 ppb로 톨루엔 농도보다 높게 나타났다.

벤젠은 포항·구미지역은 1 ppb 이하로 나타난 반면 울산과 여천의 경우 상대적으로 높은 농도를 보였다. 특히 울산 산단의 경우 11.5 ppb로 일본과 영국의 대기환경 기준치를 상당히 초과하는 수준으로 나타났다. 톨루엔은 대부분 지역에서 가장 높은 농도로 검출되어 산업체의 배출량과 자동차 배기가스의 영향을 동시에 받는 주요 항목인 것을 알 수 있다. 유기염소계 용매인 트리클로로에틸렌은 구미 산단지역에서 평균 2.49 ppb를 보여 울산 석유화학단지 0.18 ppb와 포항 철강산업단지의 0.10 ppb에 비해 10~25배 정도 높게 나타났다. 울산은 벤젠과 스티렌의 농도가 톨루엔에 비해 높게 나타나 석유화학 산단의 특징을 나타내었으며, 또한 다른 지역에서 검출되지 않은 1, 3-부타디엔이 검출되어 독성 VOC의 농도가 심각한 수준인 것으로 사료된다.

Table 4. Comparison of VOC concentrations in large industrial complexes in Korea

(unit: ppb)

VOC	Pohang		Gumi		Ulsan ¹⁾		Yeocheon ²⁾		
	Industrial	Residential	Industrial	Residential	Industrial	Residential	Industrial 1	Industrial 2	Industrial 3
Vinyl chloride	N.A.*	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	0.78	2.07	4.95
1, 3-Butadiene	N.D.**	N.D.	N.D.	N.D.	1.53	N.D.	N.A.	N.A.	N.A.
Chloroform	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.42	0.07	0.13	0.10	0.79
Benzene	0.83	0.44	0.62	0.68	11.46	1.31	1.88	1.32	2.70
Trichloroethylene	0.10	N.D.	2.49	0.24	0.18	0.10	0.08	0.08	0.07
Toluene	3.50	1.59	7.81	2.28	10.09	5.20	2.85	4.55	3.20
Tetrachloroethylene	N.D.	N.D.	0.11	N.D.	0.02	0.03	0.08	0.09	0.05
Ethylbenzene	1.67	0.31	0.56	0.32	2.40	0.49	0.39	0.27	0.48
m, p-Xylene	4.50	0.79	1.30	0.79	10.69	1.51	0.30	0.27	0.71
o-Xylene	1.52	0.27	0.40	0.25	3.39	0.46	0.27	0.25	0.38
Styrene	0.17	N.D.	0.34	0.19	11.59	0.16	0.30	0.89	0.15
1, 3, 5-Trimethylbenzene	0.48	N.D.	N.D.	N.D.	0.17	0.10	0.12	0.07	0.12
1, 2, 4-Trimethylbenzene	1.70	0.35	0.14	0.13	0.52	0.37	0.12	0.08	0.20

*Not available, **Not Detected. ¹⁾환경부(2000), ²⁾전주민(2004)

이처럼 각 산업의 특성상 사용되는 유기용제와 공정상의 세척제로 쓰이는 화학물질에 따라 VOC 종류와 농도가 다르게 나타남을 알 수 있으며, 울산·여천 산업은 포항·구미 산업에 비해 독성이 강한 VOC가 검출되고 있음을 알 수 있다. 또한, 각각의 산업지역에서 높게 나온 VOC가 같은 도시의 주거지역에서도 높게 나오는 경향을 보여 해당 산업지역에서 발생하는 VOC가 그 배후지역까지 영향을 미치는 것으로 판단된다.

결 론

본 연구는 대기 오염양상이 일반 대도시와 다를 것으로 생각되는 경북 주요 산업지역 중 포항 철강 산업단지 지역과 구미 섬유 및 전자 산업단지를 선정하여 측정지점특성에 따른 시간별, 계절별, 측정지점별 휘발성 유기화합물들의 농도분포특성을 알아보고자 하였다. 연구결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

첫째, 분석 대상물질의 농도는 측정지점에 따라 다양한 분포로 나타났으며, 약 30종의 VOC 중 가장 농도가 높은 항목은 톨루엔이었으며, 다음으로 자일렌류인 것으로 조사되었다. 측정지점 중 구미 산업지역의 휘발성 유기화합물의 농도가 대부분 가장 높게 나타났고, 그 다음으로 포항 산업지역, 구미 주거지역, 포항 주거지역 순이었다. 또한, 구미 산업지역은 주로 반도체와 전자제품의 세척용으로 사용되고 있는 트리클로로에틸렌의 농도가 타 지점보다 훨씬 높은 지역 특성을 나타내었다.

둘째, 계절별 농도는 주거지역의 경우 VOC 물질 모두 농도변화는 대동소이하지만 겨울철이 다소 높게 나타났고, 산업지역은 물질에 따라 농도 차이가 있어 계절적 특성을 뚜렷이 보이지는 않았다. 따라서 주거지역은 전반적으로 계절적인 영향을 받은 것으로 조사되었고, 산업지역은 계절적 영향보다는 국지적인 특성에 따라 농도변동이 나타남을 확인 할 수 있었다.

셋째, 시간별로 파악한 VOC의 하루 중 농도분포를 보면 벤젠은 산업지역과 주거지역 모두 하루 중 농도변동이 크게 없는 것으로 나타났으나 대체로 출근시간대인 오전 9~12시에 농도가 증가하는 추세를 보였으며, 일사량이 강한 낮 시간대에 조금

감소하다가 포항 산업지역은 15~18시, 구미 산업지역은 15~21시에 하루 중 최고 농도가 나타났다.

넷째, 산업별 특성을 보면 포항 산업지역의 경우 트리메틸벤젠류가 다른 산업에 비해 높게 검출되었으며, 구미산업지역은 할로겐족 탄화수소인 트리클로로에틸렌의 농도가 특히 높은 것으로 나타났다. 울산 석유화학단지는 다른 산업지역에 비해 방향족탄화수소인 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌류, 스타이렌의 농도가 높게 나타났다. 한편, 1,3-뷰타디엔과 비닐클로라이드는 울산·여천 산업에서 검출되어 포항·구미 산업에 비해 독성 VOC의 농도가 심각한 수준임을 알 수 있었다.

마지막으로, 각 산업지역에서 높은 농도를 보인 VOC가 그 도시의 주거지역에서도 높은 농도로 나타나 대규모 산업이 위치한 도시의 주거지역의 VOC 농도는 산업지역의 영향을 많이 받는 것을 확인 할 수 있었다. 따라서 산업도시의 대기 중 VOC에 대한 적절한 관리방안을 수립할 경우 고농도로 검출되는 VOC와 시간별, 계절별 VOC 농도 분포 양상에 대한 자료를 고려하여야 할 것으로 사료된다.

사 사

본 연구는 2002년도 경북지역환경기술개발센터에서 지원한 연구비로 수행된 과제임.

참 고 문 헌

- 김용표, 나광삼, 문길주. 울산공단지역의 휘발성 유기화합물 농도: 1998년 6월 측정 결과. 한국대기환경학회 추계학술대회 논문집. 1999; 48-49.
- 김영성, 송철한, 심상규, 김용표, 문길주. 여천 공업단지 봄, 가을 대기 중 휘발성 유기화합물 농도 비교, 한국대기보전학회지. 1998; 14(2): 153-160.
- 대구지방환경청. 포항지역 대기환경정책수립을 위한 입자상물질 발생원 조사연구. 대구지방환경청 보고서. 1990; 346 p.
- 백성욱, 김기현. 영국 대기환경관리의 최근 동향. 한국대기환경학회지. 1998; 14(3): 251-260.
- 백성욱, 김미현, 김수현, 박상곤. 국내 대기 중 독성 휘발성 유기화합물의 오염 특성(I)-측정방법론 평가. 한국독성학회지, 2002; 17(2): 95-107.

- 서원주. 구미산업단지의 VOC 사용실태 및 관리방안에 관한 연구, 영남대학교 환경대학원 석사학위논문. 2002; 43p.
- 전준민. 여수석유화학단지 내 VOCs에 대한 오염원 분류표의 개발 및 CMB 모델에 의한 기여도 산정. 경희대학교 대학원 박사학위논문. 2004; 127p.
- 최진수, 전찬준, 백성욱. 구미지역 대기 중 부유분진 농도 측정 및 발생원별 기여도 추정. 대한환경공학회지. 1998; 20(4): 519-532.
- 한국대기환경학회. 대도시 대기질 관리방안 조사 연구-광화학 대기오염 생성과정 규명과 저감대책 수립. 국립환경연구원 최종보고서. 2004; 544p.
- 환경부. 벤젠관련 실태조사 내용 및 저감대책, 환경부 보도자료, 2005. 5. 19일자.
- 환경부. 특정대기유해물질의 대기오염실태 조사연구보고서. 환경부 보고서. 2000; 132p.
- 若松伸司. 都市域におけるVOCの動態解明と大気環境質に及ぼす影響評価. 日本国立環境研究所 ニュース. 1998; 17(5): 127-130.
- 日本環境廳. ヘンゼン等による大気の汚染に係る環境基準について. 日本環境告示 30. 2002.
- Fisk DJ. Volatile organic compounds—a European overview. Proc. of Int'I Conf. on VOC in the Environment, London. 1995, NOV. 7-9: 3-10.
- USEPA. Compendium Method TO17: Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling onto Sorbent Tubes. 1997; EPA/625/R-96/010b.
- USEPA. Category for persistent, bioaccumulative, and toxic new chemical substances, Federal Register, 1999; 64: 60194-60204.