

여수석유화학공단 내 VOCs에 대한 오염원 분류표의 개발 및 CMB 모델에 의한 기여도 산정

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

전 준 민 · 허 당 · 김 동 술^{1)*}

순천제일대학 환경과

¹⁾경희대학교 환경·응용화학대학 대기오염연구실 및 환경연구센터

(2004년 10월 5일 접수, 2005년 1월 17일 채택)

Jun-Min Jeon, Dang Hur and Dong-Sul Kim^{1)*}

Dept. of Environmental Science, Suncheon First College

¹⁾College of Environment & Applied Chemistry and Center for Environmental Studies, Kyung Hee University

(Received 5 October 2004, accepted 17 January 2005)

Abstract

The purposes of this study were to characterize the local levels of VOCs (volatile organic compounds), to develop source profiles of VOCs, and to quantify the source contribution of VOCs using the CMB (chemical mass balance) model.

The concentration of VOCs had been measured every 6-day duration in the SRO monitoring site in the Yeosu Petrochemical Industrial Complex from September 2000 to August 2002. The total of 35 target VOCs, which were included in the TO-14 designated from the U.S. EPA, was selected to be monitored in the study area. During a 24-h period, the ambient VOCs were sampled by using canisters placing about 10~15 m above the ground level. The collected canisters were then analyzed by a GC-MS in the laboratory. Aside from ambient sampling at the SRO site, the VOCs had been intensively and massively measured from 8 direct sources and 4 general sources in the study area.

The results obtained in the study were as follows; first, the annual mean concentrations of the target VOCs were widely distributed regardless of monitoring sites in the Yeosu Petrochemical Industrial Complex. In particular, the concentrations of BTX (Benzene, Toluene, Xylene), vinyl chloride were higher than other target compounds. Second, based on these source sample data, source profiles for VOCs were developed to apply a receptor model, the CMB model. Third, the results of source apportionment study for the VOCs in the SRO Site were as follows; The source of petrochemical plant was apportioned by 31.3% in terms of VOCs mass. The site was also affected by 16.7% from wastewater treatment plant, 14.0% from iron mills, 8.4% from refineries, 4.4% from oil storage, 3.8% from automobiles, 2.3% from fertilizer, 2.3% from painting, 2.2% from waste incinerator, 0.6% from graphic art, and 0.4% from gasoline vapor sources.

Key words : VOCs, CMB model, Source profile, Receptor model, Source apportionment, Emission factor

*Corresponding author

Tel : +82-(0)31-201-2430, E-mail : atmos@khu.ac.kr

1. 서 론

국내·외 대도시 지역에서 VOCs 배출량은 증가 추세에 있으며, VOCs의 오존 전구물질로서의 광화학적 역할이 주요 연구대상이 되고 있다(Na *et al.*, 2001; Parrish and Fehsenfeld, 2000). 한편, 여수산단과 같은 대규모 석유화학단지의 경우, VOCs가 지속적으로 또한, 지역적으로 방출되고 있어 인체 유해성 차원에서 VOCs 관리가 진행되고 있다(김영성, 1999; US EPA, 1999). 이에 따라 이 지역에서는 VOCs 배출원에 대한 정량적 원인규명과 효율적인 관리방안이 요구되고 있다.

본 연구 대상지역인 여수산단은 1969년 종합적인 석유화학단지조 조성되기 시작하여 현재 93개 업체가 입주하여 운영 중에 있다(한국산업단지공단, 2001). 여수산단은 다른 산단과는 달리 대부분 석유화학 관련 산업시설이 입주해 있기 때문에, 일반 대기오염물질 뿐만 아니라 VOCs(악취 포함) 배출로 인한 지역주민들의 불만과 민원이 빈번히 제기되고 있다. 여수산단은 1996년 9월 “대기보전특별대책지역”으로 지정되었으며, 1999년 12월에는 오존(O₃)규제 강화로 인하여 “대기보전규제지역”으로 재지정됨에 따라 VOCs에 대한 엄격한 배출제어 및 방지설비가 요구되고 있다. 그러나 VOCs에 대한 통상적인 방지설비를 갖추더라도 현재와 같이 개별 오염배출물에 대한 물리·화학적 특성 정보를 갖지 못한 상태에서는 산단 전체에 대한 통합관리가 이루어질 수 없다. 이러한 대기환경 관리는 개별 오염원에 대한 정량적 기여도 산정을 통해서 합리적으로 해결될 수 있다.

개별 오염원에 대한 평가 및 예측은 수용체(receptor)에서 특정 오염물질의 물리·화학적 특성을 분석한 후 오염원의 기여도(source contribution)를 추정하는 수용방법론(receptor methods)을 통하여 수행될 수 있다. 수용모델(receptor model)을 이용한 이러한 정량적 추정방법은 Blifford and Meeker (1967)에 의해 처음 시도되었으며, 많은 수용모델 중 CMB 모델은 초기에 주로 입자상 물질인 분진 중의 금속성분에 적용하여 Miller and Friedlander (1972)에 의해 응용되었다. 이후 Watson (1979)에 의해 CMB 모델의 이론적인 체계가 확립되었다. 최근까지 CMB 모델은 입자상 물질(TSP, PM-10, PM-2.5)에 대한 배출원

의 확인 및 기여도 추정에 주로 이용되었으나, 1990년 이후부터는 유기화합물에 대해서도 적용되기 시작하였다. 이와 관련하여 Scheff *et al.* (1989)은 도시 지역의 VOCs 오염원 분류표를 개발한 바 있으며, 각종 오염원 평가에 활용되고 있다(Chung *et al.*, 1996; Scheff *et al.*, 1996, 1993; Wadden *et al.*, 1994).

본 연구는 대규모 국가석유화학단지인 여수산단을 대상으로 미국 EPA (1997)가 인체 유해성 물질로 분류한 TO-14 물질을 대상으로, 2000년 9월부터 2002년 8월까지 6일 간격으로 24시간 동안 대기환경시료를 채취하고 분석하였으며, 오염원에 대한 배출원 조사도 병행하여 수행하였다. 본 연구는 이들 자료를 바탕으로 VOCs의 오염원 분류표(source profile)를 개발하고, 이를 CMB 모델에 적용하여 각 오염원에 대한 정량적인 오염원의 기여도를 추정하고자 하였다. 한편, 본 연구는 모델링의 결과와 배출계수에 입각하여 추정된 배출량 결과와 상호 비교검토를 수행하였다.

2. 시료의 채취 및 분석

2.1 산단내 대기환경 시료의 채취

2.1.1 조사지점의 선정

전남 여수시에 위치한 여수산단의 지리적 특성을 살펴보면, 북쪽으로는 광양만과 바다 건너편에는 대규모의 광양제철소가 있고, 남쪽으로는 고도 400m 이상인 영취산으로 둘러싸여 있으며, 북서쪽으로는 현대관광 및 현대자동차가 입주예정인 율촌공업단지가 조성 중에 있다. 한국산업단지공단 서남지역본부(2001)에 의하면, 여수산단 내 총 입주업체의 수는 93개이었으며, 이중 현재 78개가 가동 중에 있었고 15개는 건설 중이거나 휴업상태에 있었다. 업종별로 구분하면 석유화학 관련 사업장이 50개, 기계 관련이 25개, 비금속 및 비제조업 등 기타 18개가 입주하고 있었으며, VOCs 배출과 관련하여 환경부의 보고대상 사업장은 51개이었다. 영산강유역관리청(2001)에 보고된 자료에 의하면, 여수산단 내 보고대상 51개 사업장의 2000년 총 VOCs 배출량은 약 2,100 톤으로서, 정유관련 사업장이 66%, 석유화학 관련 사업장이 28%, 저장 관련 시설 3%, 소각, 비료, 도장시설이 각각 1%의 비율을 차지하고 있었다.

본 연구에서 산단 내 VOCs 조사지점은 한국산업

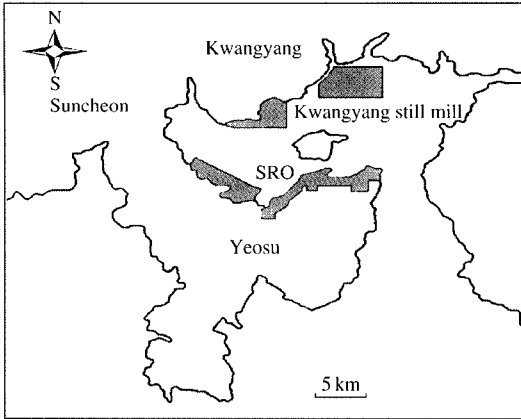


Fig. 1. The Location of sampling sites for VOCs in the Yeosu Industrial Complex.

단지공단 서남지역본부(South Regional Office, 이하 SRO)를 대상으로 하였다. 이 지역은 그 동안 국립환경연구원(1997)을 비롯하여 각종 연구기관에서 일반 대기오염물질 뿐만 아니라, VOCs에 대한 시료를 채취할 때 대표지점으로 선정하였던 지점이다. 본 연구에서도 대기 중 VOCs 농도분포 변화를 기존 자료와 비교 평가하기 위해, 그리고 시료채취기의 보관 용이성 등을 고려하여 SRO를 시료채취 지점으로 선정하였다. 구체적으로 중흥동에 위치한 SRO 지점은 남쪽으로 약 100 m 떨어진 곳에 4차선 도로가 인접해 있고, 북쪽과 서쪽으로는 석유화학공장으로 둘러싸여 있으며, 동쪽으로는 석유화학공장과의 사이에 낮은 언덕이 있다.

2.1.2 일반 대기환경시료의 채취기간 및 기상상태

여수산단 내 대기 중 VOCs의 시료채취는 2000년 9월부터 2002년 8월까지 2년(호린날 제외)에 걸쳐 6일 간격으로 수행되었다. 시료채취를 위해 캐니스터(canister)를 이용하였으며, 지상으로로부터 약 10~15 m 높이에서 24시간동안 채취하였다. 본 실험에서는 일별로 VOCs의 농도변화도를 관측하기 위해, 24시간 유속조절기를 사용하여 대기 중 VOCs 시료를 채취하였다. 표 1은 본 연구기간 동안의 기상특성을 요약한 것이다. 본 연구지역과 인근 기상대와의 거리가 멀고, 방위도 다르며 지형적인 차이가 많기 때문에, 본 연구에서는 기상정보의 오류를 최소화하기 위해, 시료채취 지점에서 가장 인접한 여수화력발전처의

Table 1. Seasonal meteorological conditions during the sampling periods in the Yeosu Industrial Complex.

	Spring	Summer	Autumn	Winter	Average
Temperature (°C)	15.4	25.2	18.6	4.9	16.8
Relative humidity (%)	56.9	79.9	71.8	60.7	67.7
Wind speed (m/s)	2.5	2.2	2.7	2.5	2.5
Wind direction	NW	SSW	ENE	NW	NW
Precipitation (mm)*	282.0	794.1	223.4	91.7	1,391.2

*Total precipitation per each season.

시간대별 기상자료(2003)를 입수하여 활용하였다. 표 1과 같이 VOCs의 조사기간 내 전체 연평균 기온은 16.8°C이었으며, 습도는 67.7%, 풍속은 2.5 m/s, 강수량은 1,391 mm으로 일반적인 해안성 기상현상을 나타내고 있었다. 시간대별 풍향은 북서풍(NW)이 연간 19.3% 빈도를 보이면서 주풍향을 이루었고, 무풍(calm)의 빈도도 3.2%로 나타났다. 그림 2는 연구기간 동안의 계절별 평균풍속과 풍향을 바람장미(wind rose)로 도식한 것이다.

2.2 오염원의 선정 및 시료채취

여수산단에서 VOCs 오염원분류표를 개발하기 위해서는 VOCs 오염원의 특성과 오염원의 종류와 수를 결정하고, 선정된 오염원에서 배출되는 화합물의 성분비를 정확하게 실측 조사해야 한다. 본 연구에서는 표 2와 같이 VOCs 오염원을 선정하였다. 일단, 일반 면오염원(area source)으로는 주유소, 인쇄소, 차량 배출 및 도로포장 등 4개 오염원을 선정하였다. 사업장 오염원으로는 총 14개 사업장을 조사하고 이를 업종에 따라 정유, 도장, 폐수처리, 소각, 비료, 원유저장, 석유화학 관련 및 제련시설 등 8개 오염원으로 분류하여, 총 12개 오염원을 연구대상으로 선정하였다.

2.2.1 일반 면오염원 조사

일반적으로 VOCs의 면오염원으로 세탁소를 연구 조사하는 경향이 있다. 하지만, 본 연구지역 내에는 세탁소가 단 2곳에서 영업 중이었으며, 운영시간과 세탁물량이 일반 도시 세탁소와 비교하여 극히 영세하기 때문에, 본 연구에서는 면오염원 목록에서 제외시켰다. 인쇄시설(복사기 포함)의 경우, 영업차원을

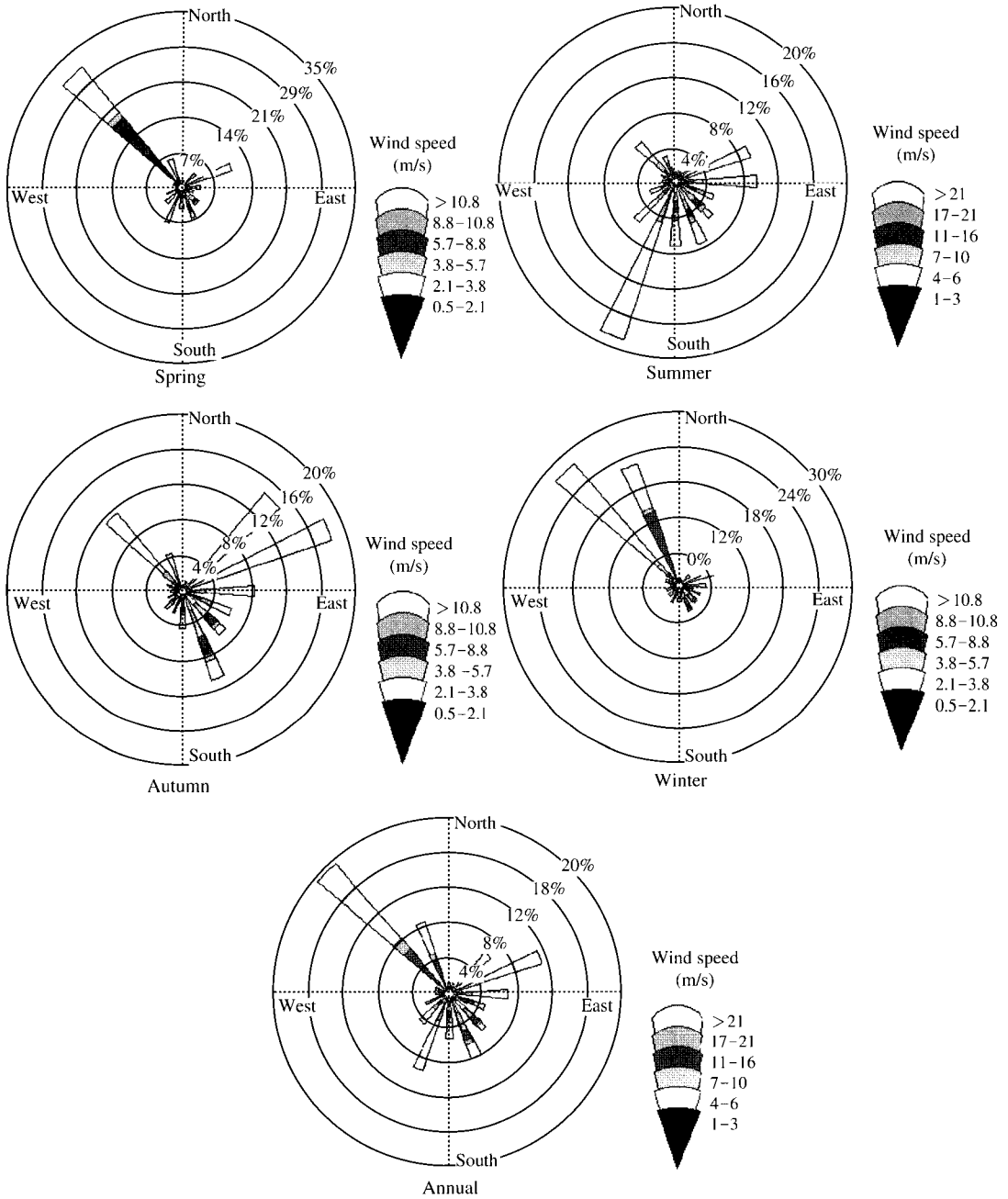


Fig. 2. Wind roses during sampling period in the Yeosu Industrial Complex.

벗어나 각 사업장내 관리본부에서도 운영되고 있기 때문에 배출량 추정 가능성이 높을 것으로 사료되어 조사 대상에 포함시켰다.

1) 주유소
 주유소에서의 시료채취는 전남 순천시에 소재하는 J 주유소에서 2001년 6월과 10월에 각각 2회씩 캐니

Table 2. The VOCs sources and sampling sites studied in this study.

Source category	Sampling periods	Sources	Sampling sites
General area source	Jun. '01 ~ Oct. '01	Gasoline vapor emission Graphic art activity Vehicle emission (in tunnel) Asphalt paving activity	J gasoline station in Suncheon city S printing office in Suncheon city The Suncheon 1st tunnel on the Namhae highway A road near the J chemical company's in the Yeosu Industrial Complex
Direct emission source	Oct. '01 ~ Aug. '02	Storage facilities Wastewater treatment plans. Pump facilities Shipping facilities	Various petrochemical processing facilities in the Yeosu Industrial Complex

스터 법으로 순간 채취하였다. J 주유소는 연간 휘발유 2,000톤, 경유 3,200톤, 등유 20톤을 취급하는 중 규모의 주유소 설비를 갖추고 있었다. 주유소에서의 시료채취는 주유기(휘발유+경유) 상단 2m 지점 높이에서 수행하였으며, 시료채취시 기온은 6월에 23°C 이었으며 10월에는 24°C이었다. 측정시 풍속은 0.9~1.2m/s로 약하게 불었다.

2) 인쇄소

인쇄소에서의 시료채취를 위해 순천시 소재 S 인쇄소를 선정하였다. 이 인쇄소는 주로 옵셋 방식으로 인쇄잉크를 사용하여 칼라인쇄, 명함, 출판물 등을 인쇄하는 설비를 갖추고 있었다. 시료는 2001년 6월과 10월에 각각 2회씩 캐니스터로 순간 채취하였으며, 인쇄소 내부(약 15평 규모) 중앙지점 1.5m 높이에서 수행하였다. 시료채취시 실내온도는 6월에 24°C, 10월에 26°C이었다.

3) 자동차(터널)

일반적으로 차량으로부터의 오염배출물을 연구할 때, 도로상 또는 터널 내부에서 시료를 채취하고 있다. 특히 도심지역에서의 차량 배출물에 대한 성분비를 얻고자 할 때 교차로나 통행량이 많은 도로변 지역에서 시료를 채취한다. 최근에는 차량과 관련한 VOCs의 배출량을 측정할 때 여타 VOCs 농도에 영향을 줄일 수 있는 터널을 주요 채취지점으로 활용하고 있다(백성욱 등, 1998; Gertler *et al.*, 1996; Pierson *et al.*, 1996).

본 연구에서도 자동차에서의 시료채취를 위해 순천시 인근에 위치한 터널을 선정하였다. 조사대상 터널은 남해고속도로(순천-광주)상의 순천 제1터널(전남 순천시 승주읍 소재)로서, 편도 3차선이며 총 터

널길이는 약 0.8 km이다. 일일 통행량은 18,030대이고, 대부분 차량의 주행속도는 90~100 km/hr이었다(건설교통부, 2001). 시료는 2001년 6월과 10월에 캐니스터 법으로 순간 채취하였으며, 조사 지점은 터널 내부 상·하행선 방향에서 각각 깊이 50m인 2 곳을 선정하였다. 이 지점에서 지면 높이 2m에서 각각 시료를 채취하였다. 조사 당시 터널 내부의 기온은 6월에 21°C, 10월에 24°C이었다.

4) 도로포장

아스팔트 도로를 포장할 때 방출되는 VOCs를 측정하였다. 시료채취는 여수산단 내 J 화학사업장 건너편에서 아스콘과 콘크리트를 혼합하여 도로포장이 진행될 때, 도로포장면으로부터 약 0.1~0.15m 높이에서 캐니스터를 이용하여 2회 순간 채취하였다. 2001년 6월 시료를 채취당시 기온은 25°C이었으며, 풍속은 0.9 m/s로 약하게 불었다.

2.2.2 사업장 오염원 조사

여수산단 내 사업장에서 배출되는 VOCs 양은 면 오염원과 비교하여 다량이며, 다양한 배출시설에서 여러 형태로 대기 중에 배출된다. 여수산단은 1996년 9월 “대기보전특별대책지역” 지정으로 산단 내 모든 사업장들은 매년 VOCs 배출량을 환경부에 보고해야 하며, 보고양식상 VOCs 배출시설은 저장시설, 폐수처리시설, 펌프시설, 출하시설 및 기타 시설로 분류되어 있다.

본 연구에서는 각 사업장의 VOCs 오염원 조사를 수행하기 위해, 우선 환경부 보고기준에 입각하여 오염원을 표 3에서와 같이 재분류 하였다. 본 연구의 조사대상 사업장은 총 14개이었으며, 각 사업장은 각기 저장시설, 폐수처리시설, 펌프시설 및 출하시설을

Table 3. Classification of emission sources selected for this study in the Yeosu Industrial Complexes.

Classification	Specific sampling sites
Storage facilities	Storage tanks
Wastewater treatment plants	Activated sludge tank, Precipitation, Aeration tank, Flow control tank
Pumping facilities	Vent, Separation, Distillation, Extraction
Shipping facilities	Products' shipping (solid, powder and liquid, etc.)

갖추고 있다. 사업장에서의 측정은 규모에 따라 2001년 10월부터 2002년 8월까지 2~3회씩 실시하였으며, 시료를 채취할 때 기상측정은 일반 오염원에서와 동일한 조건에서 수행하였다.

1) 저장시설

여수산단에 위치한 각 사업장내 저장시설 용도는 제품의 제조특성에 따라 다르며 규모도 다르다. 따라서 저장시설에서의 시료채취는 각 사업장 별로 주요 사용물질을 저장하고 있는 탱크시설을 대상으로 하였다. 본 연구에서는 사업장 별로 1~2개소의 저장시설을 선정하였으며, 각 저장시설에서는 두 곳에서 시료를 채취하였다. 즉, 탱크 하부 측면과 탱크 상부 배기공(vent hole)에서 시료를 채취하였으며, 이 두 곳의 농도를 평균하여 원자료(raw data)로 사용하였다.

2) 폐수처리시설

폐수처리시설에서의 시료채취는 각 사업장 종합폐수처리장 내 2~3곳에서 수행되었다. 시료는 밀폐시설인 경우 뚜껑을 닫은 후 내부에 튜브로 삽입하여 채취하였으며, 개방시설인 경우 상부에서 순간 채취하였다.

3) 펌프시설

펌프시설은 각 사업장마다 공정별로 커다란 차이가 있다. VOCs 다량배출 설비 중 하나인 펌프시설은 산단 내에서도 엄격히 규제되고 있다. 본 연구에서는 사업장에 따라 다소 차이는 있으나, 펌프시설에서 vent되는 부분을 중심으로 시료를 채취하였다. 시료는 vent되는 방향의 상부 또는 측면부에서 순간 채취하였다.

4) 출하시설

출하시설은 각 사업장마다 최종 생산품의 유형에

따라 다양하다. 정유사의 출하제품으로는 납사, 가솔린, 경유, 등유, LNG, LPG 등이 있다. 또한 석유화학 및 석유제조업사에서는 고체(solid), 분말(powder), 수지(resin) 형태로 제품이 출하되기 때문에 출하시설 및 저장시설도 탱크, 송유관 및 창고 등 형태로 다양하게 분류된다. 본 연구에서는 각 사업장에서 출하시설로 간주되는 지점에서 시료를 채취하였다. 창고일 경우 지면 1.5 m 높이에서, 탱크일 경우 누출되는 부분의 상부 및 측면부에서 순간 채취하였다.

2.3 시료의 분석방법

상기 서술한 시료채취법에 의거하여 채취된 시료는 진처리장치(preconcentrator)에서 농축한 다음, GC/MSD로 분석하였다. 본 연구에서는 TO-14 물질 35종의 VOCs를 측정변수로 선정하고 분석하였다. 자세한 기기분석조건 및 크로마토그램 분석은 전준민 등(2002, 2003)의 자료를 참조할 수 있다.

2.4 CMB 모델

CMB (chemical mass balance) 모델은 수용방법론으로써 수용체에서 농도와 오염원에서 배출되는 화학종 특성간의 상관을 이용하여 오염원으로부터 기여도를 산정하는 방법이다. CMB 모델의 기본 개념은 분석된 물질들에 대한 물질수지와 질량보존의 법칙이며, 이는 일련의 선형회귀식으로 표현할 수 있다 (Vega *et al.*, 2000; Gorden, 1988; Hopke, 1985). 오염원 기여도는 식(1)에 나타난 바와 같이 총 VOCs에 대한 최소자승 다중회귀분석법을 이용하여 산정한다.

$$X_{ij} = A_{ik} F_{kj} \tag{1}$$

여기서, X_{ij} 는 j번째 시료에서 측정된 i번째 화학종의 농도를, A_{ik} 는 k번째 배출원으로부터 배출된 i번째 화학종의 중량분율(중량농도)을, F_{kj} 는 j번째 시료에 대한 k번째 오염원의 기여도를 질량농도 또는 질량 기여도를 나타낸다.

CMB 모델의 기본 가정은 다음과 같다. 첫째, 시료 채취 기간동안 배출원에서의 화학물질 구성은 일정하다. 둘째, 화학물질은 서로 반응하지 않는다. 셋째, 수용체에 영향을 미칠 수 있는 모든 배출원을 분류할 수 있으며, 오염원에 따라 고유한 배출특성을 갖는다. 넷째, 오염원 분류표는 수학적으로 서로 독립이어야 한다. 다섯째, 오염원 수는 분석된 화학물질의

Table 4. CMB8 performance measures.

Parameter	Target
R square	0.8 to 1.0
Standard error	< SCE
Chi square	< 4.0
Percent mass	80 to 120
Degree of freedom	> 5
T-statistic	> 2.0
Ratio (Calculated/Measured)	0.5 to 2.0
Ratio (Residuals/Uncertainties)	-2.0 to 2.0

수와 같거나 적다. 여섯째, 측정값에 대한 불확실도는 임의적이고 서로 상관이 없으며 정규분포 형태를 취한다(Parrish *et al.*, 2000; Chan *et al.*, 1996; Scheff *et al.*, 1996, 1993, 1989; Fujita *et al.*, 1995).

CMB 모델의 응용은 미국의 EPA/Desert Research Institute에서 개발한 CMB8 프로그램을 이용하였다. CMB 모델의 수행 정도를 평가할 수 있는 척도로는 표 4와 같은 통계학적 변수들의 조건을 만족하여야 한다(Watson *et al.*, 1998). 이중 χ^2 와 R^2 가 CMB 모델의 수행 정도를 검증하기 위해 기본적으로 이용되고 있는 불확실도로서, χ^2 는 측정값에 의해 산출된 결과가 오염원 자료로서의 적합도를 의미하며, 적합할 경우 χ^2 는 0에 가깝고, 4보다 클 경우에는 부적합함을 의미한다. R^2 는 0에서 1까지의 값을 갖는데 1에 가까울수록 측정된 값을 잘 설명하고 있음을 의미한다. % mass 값은 측정값과 CMB에서의 추정치와의 비율로 100%가 가장 완벽한 경우이나 80~120% 범위에 있어야 한다(Thijssse *et al.*, 1999; Watson *et al.*, 1998). 이 CMB 모델을 응용할 때 모든 측정변수에 대한 불확실도(uncertainty)를 함께 고려해야 하는데, 본 연구에서 불확실도는 각 VOCs 농도의 표준편차를 이용하였으며, 표준편차를 산정하기 어려운 경우 측정값의 10%, 검출농도가 검출한계에 근접하는 경우에는 측정기의 검출한계를 불확실도 자료로 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 SRO 지점에서의 대기 중 연평균 VOCs의 농도

표 5는 산단 내 SRO 지점 옥상에서 2000년 9월부터 2002년 8월까지 2년간 6일 간격으로 캐니스터를

이용하여 분석한 연평균 VOCs 농도를 나타낸 것이다. 대상물질에 따라 매우 다양한 농도분포를 보이고 있었다. 전체적으로 SRO 지점에서 보인 VOCs 농도는 '94~'95년 한국과학기술연구원(1996)에서 조사한 시기의 농도보다는 다소 낮게 조사되었다. 이는 '96년 9월 여수산단 지역이 “대기보전특별대책지역”으로 지정됨에 따라, VOCs의 배출규제 강화로 각 사업체에서 VOCs 배출시설들에 대한 투자증가와 방지시설 관리에 많은 노력을 했기 때문으로 사료된다.

Table 5. A summary of mean concentrations of VOCs at the Southwest Regional Office (SRO) site during Sep. 2000 ~ Aug. 2002. (unit : ppbv)

VOCs	SRO (n = 79)		
	mean \pm s.d.	median	range
Freon 12	0.57 \pm 0.33	0.54	N.D ~ 2.04
Methyl chloride	0.46 \pm 0.26	0.50	N.D ~ 1.15
Freon 114	0.06 \pm 0.08	0.03	N.D ~ 0.37
Vinyl chloride	2.07 \pm 4.12	0.42	N.D ~ 24.8
Methyl bromide	0.06 \pm 0.08	0.04	N.D ~ 0.36
Freon 11	0.19 \pm 0.12	0.17	0.03 ~ 0.67
1, 1-Dichloroethene	0.01 \pm 0.02	0.01	N.D ~ 0.20
Methylene chloride	0.20 \pm 0.32	0.13	0.03 ~ 2.79
Freon 113	0.12 \pm 0.10	0.10	0.03 ~ 0.60
1, 1-Dichloroethane	0.03 \pm 0.06	N.D	N.D ~ 0.36
cis-1, 2-Dichloroethylene	0.02 \pm 0.07	N.D	N.D ~ 0.47
Chloroform	0.10 \pm 0.13	0.06	0.01 ~ 0.87
1, 2-Dichloroethane	0.26 \pm 0.34	0.12	0.02 ~ 1.63
Methyl chloroform	0.17 \pm 0.16	0.13	0.02 ~ 1.15
Benzene	1.32 \pm 0.71	1.20	0.17 ~ 3.93
Carbon tetrachloride	0.14 \pm 0.10	0.11	0.01 ~ 0.53
1, 2-Dichloropropane	0.08 \pm 0.21	0.02	N.D ~ 1.32
Trichloroethylene	0.08 \pm 0.08	0.04	N.D ~ 0.39
cis-1, 3-Dichloropropene	0.03 \pm 0.15	N.D	N.D ~ 1.19
trans-1, 3-Dichloropropene	0.01 \pm 0.07	N.D	N.D ~ 0.40
1, 1, 2-Trichloroethane	0.07 \pm 0.11	0.04	N.D ~ 0.46
Toluene	4.55 \pm 4.10	3.61	0.33 ~ 25.7
1, 2-Dibromoethane	0.03 \pm 0.09	N.D	N.D ~ 0.44
Tetrachloroethylene	0.09 \pm 0.11	0.05	N.D ~ 0.67
Chlorobenzene	0.09 \pm 0.13	0.04	N.D ~ 0.42
Ethylbenzene	0.27 \pm 0.25	0.16	0.02 ~ 0.96
m,p-Xylene	0.27 \pm 0.26	0.20	0.01 ~ 1.26
Styrene	0.89 \pm 1.26	0.45	N.D ~ 5.75
o-Xylene	0.25 \pm 0.29	0.14	N.D ~ 1.24
1, 3, 5-Trimethylbenzene	0.07 \pm 0.10	0.04	N.D ~ 0.51
1, 2, 4-Trimethylbenzene	0.08 \pm 0.09	0.06	N.D ~ 0.45
m-Dichlorobenzene	0.01 \pm 0.01	N.D	N.D ~ 0.04
o-Dichlorobenzene	0.03 \pm 0.05	N.D	N.D ~ 0.30
p-Dichlorobenzene	0.01 \pm 0.02	N.D	N.D ~ 0.14
Hexachlorobutadiene	0.01 \pm 0.04	N.D	N.D ~ 0.22

*ND : not detected (less than 0.01 ppb)

Table 6. VOCs' source profile matrix including general and industrial emission sources for CMB calculations (wt%).

Compounds	Gasoline vapor	Graphic art	Vehicle	Road covering	Oil refinery	Iron painting	Waste-water	Incinerate facility	Fertilizer plant	Oil storage	Petrochemical plant	Iron mill
Freon 12	1.37	0.28	10.89	9.50	1.32	0.00	0.01	0.02	0.00	0.55	0.00	1.64
Methyl chloride	0.79	0.12	6.42	7.21	3.13	0.00	0.62	0.00	0.00	0.81	0.01	1.89
Vinyl 114	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.15	0.00	0.04
Vinyl chloride	0.76	0.00	0.00	0.00	0.30	0.00	64.25	0.08	0.03	0.00	0.00	0.63
Methyl bromide	0.52	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.17
Freon 11	0.35	0.09	2.82	2.44	4.78	0.00	0.01	0.01	0.01	0.46	0.00	0.39
Vinylidene chloride	0.16	0.09	1.27	0.91	0.00	0.01	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04
Dichloromethane	1.38	0.00	6.80	4.77	9.06	0.96	0.27	6.03	0.00	0.24	0.01	2.82
Freon 113	0.91	0.45	7.94	6.03	11.16	0.00	0.03	0.02	0.00	1.13	0.01	0.42
1, 1-Dichloroethane	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.11	0.11	0.00	0.00	0.00	0.10
cis-1, 2-Dichloroethylene	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.55	0.04	0.01	0.00	0.00	0.00	0.17
Chloroform	0.47	0.00	3.48	2.71	6.06	0.01	0.78	0.60	0.01	0.13	0.00	0.82
1, 2-Dichloroethane	0.57	2.33	3.28	3.00	1.20	0.03	21.47	0.82	0.00	0.00	0.00	0.57
Methyl chloroform	0.57	0.21	4.42	3.41	7.73	0.01	0.02	1.21	2.62	0.42	0.00	0.28
Benzene	1.11	0.32	4.24	4.14	1.31	0.41	10.65	1.17	0.08	29.02	0.01	56.48
Carbon tetrachloride	0.43	0.14	3.06	2.91	7.73	0.01	0.02	0.09	0.00	0.58	0.00	0.62
1, 2-Dichloropropane	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.19	0.07	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00
Trichloroethylene	0.81	0.00	6.61	4.84	9.07	0.00	0.06	8.83	0.00	0.00	0.01	0.23
cis-1, 3-Dichloropropene	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4.47	0.00	0.00	0.00	0.01
trans-1, 3-Dichloropropene	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00
1, 1, 2-Trichloroethane	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.19	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04
Toluene	39.37	4.49	9.52	6.54	5.49	30.06	0.13	35.98	1.10	35.87	99.70	24.09
1, 2-Dibromoethane	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
Tetrachloroethylene	0.75	0.00	6.15	5.49	10.38	0.01	0.05	0.07	0.00	0.05	0.01	0.06
Chlorobenzene	0.00	0.40	0.00	1.17	9.92	0.30	0.02	0.18	0.00	0.10	0.02	0.10
Ethylbenzene	2.31	21.40	3.09	4.32	2.50	17.58	0.13	13.71	95.78	3.20	0.06	1.89
m,p-Xylene	5.86	34.86	2.81	4.62	2.69	12.92	0.36	12.77	0.02	4.22	0.03	1.63
Styrene	0.31	0.00	2.62	2.17	0.73	1.23	0.06	4.57	0.32	0.00	0.00	0.67
o-Xylene	5.55	31.30	4.08	6.53	2.73	17.89	0.25	7.60	0.01	3.94	0.03	1.23
1, 3, 5-Trimethylbenzene	8.72	0.00	4.30	6.14	1.66	7.23	0.02	1.00	0.00	5.05	0.00	0.75
1, 2, 4-Trimethylbenzene	26.95	3.52	6.21	11.15	1.07	9.56	0.03	0.37	0.00	14.09	0.09	0.26
m-Dichlorobenzene	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.19
o-Dichlorobenzene	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.27	0.11	0.00	0.00	0.00	0.65
p-Dichlorobenzene	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.11
Hexachlorobutadiene	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

그러나 일부 VOCs에 있어서는 아직도 국내·외 도시지역에 비해 고농도 경향을 보였다(Na *et al.*, 2001; Derwent *et al.*, 2000; Cheng *et al.*, 1997). 사업장과 인접한 SRO 지점에서 최고 농도를 보인 성분은 톨루엔으로서 연평균 4.55 ppb이었으며, 다음으로 염화비닐 2.07 ppb, 벤젠 1.32 ppb, 스티렌 및 할로젠화합물 순으로 조사되었다.

3.2 VOCs 오염원의 분류 및 오염원 분류표 작성

본 연구에서는 VOCs의 일반 면오염원으로 주유소, 인쇄소, 자동차, 도로포장 등 4개 오염원으로 분

류하였다. 사업장 오염원으로는 총 14개 사업장을 조사하고 이를 업종에 따라 정유, 도장, 폐수처리, 소각, 비료, 원유저장, 석유화학 관련 및 제련시설 등 8개 오염원으로 분류하여, 총 12개 오염원을 연구대상 오염원으로 분류하였다. 이는 각 사업장이 서로 유사한 공정을 가지고 있지만, 사업장마다의 특성, 즉, 사용 원료, 생산제품에 따라 공정과 배출성분이 매우 다르기 때문이다. 또한, 유사한 여러 사업장의 오염원을 하나의 오염원 자료로 통합 정리하였다. 이를 위해, 먼저 유사 사업장을 분류한 다음, 사업장마다 물질농도를 질량농도로 환산하였으며, 각 사업장 농도에 가

중치를 적용한 후 각 물질농도 총합에 대한 분율을 계산하였다. 측정오차는 분석시의 기본적인 오차인 10%를 가정하였고, 이 값을 CMB 계산시 가중인자 (weighting factor)로 사용하였다.

표 6은 여수산업의 VOCs 오염원 분류표로서 사업 장내 공정별 배출원에서 직접 시료를 채취하여 성분

별 농도인 부피비 (v/v) 농도를 무게비 (w/v)로 변환시킨 후, 무게 백분율 (wt%)로 환산한 자료이다. 표에서 보는 바와 같이, 주유소 오염원에서는 톨루엔 (39.4%) 및 1, 2, 4-TMA (27.0%)이 다른 성분들과 비교하여 높은 분율을 보이고 있었으며, 인쇄소에서는 자일렌 (66.2%)이, 자동차(터널)에서는 톨루엔과 프레온-113

Table 7. A reconstructed source profile matrix at the SRO site after CMB application depending on fitting variables.

Compounds	Gasoline vapor	Graphic art	Vehicle	Road covering	Refinery	Painting	Waste-water plant	Incinerator	Petro-chemical plant	Oil storage	Fertilizer	Iron mill
Fitting compounds												
Vinyl chloride	0.76	0.00	0.00	0.00	0.30	0.00	64.25	0.08	0.00	0.00	0.03	0.63
Dichloromethane	1.38	0.00	6.80	4.77	9.06	0.96	0.27	6.03	0.01	0.24	0.00	2.82
Freon 113	0.91	0.45	7.94	6.03	11.16	0.00	0.03	0.02	0.01	1.13	0.00	0.42
Chloroform	0.47	0.00	3.48	2.71	6.06	0.01	0.78	0.60	0.00	0.13	0.01	0.82
1, 2-Dichloroethane	0.57	2.33	3.28	3.00	1.20	0.03	21.47	0.82	0.00	0.00	0.00	0.57
Methyl chloroform	0.57	0.21	4.42	3.41	7.73	0.01	0.02	1.21	0.00	0.42	2.62	0.28
Benzene	1.11	0.32	4.24	4.14	1.31	0.41	10.65	1.17	0.01	29.02	0.08	56.48
Carbon tetrachloride	0.43	0.14	3.06	2.91	7.73	0.01	0.02	0.09	0.00	0.58	0.00	0.62
Trichloroethylene	0.81	0.00	6.61	4.84	9.07	0.00	0.06	8.83	0.01	0.00	0.00	0.23
cis-1, 3-Dichloropropene	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4.47	0.00	0.00	0.00	0.01
Toluene	39.37	4.49	9.52	6.54	5.49	30.06	0.13	35.98	99.70	35.87	1.10	24.09
Tetrachloroethylene	0.75	0.00	6.15	5.49	10.38	0.01	0.05	0.07	0.01	0.05	0.00	0.06
Chlorobenzene	0.00	0.40	0.00	1.17	9.92	0.30	0.02	0.18	0.02	0.10	0.00	0.10
Ethylbenzene	2.31	21.40	3.09	4.32	2.50	17.58	0.13	13.71	0.06	3.20	95.78	1.89
m,p-Xylene	5.86	34.86	2.81	4.62	2.69	12.92	0.36	12.77	0.03	4.22	0.02	1.63
o-Xylene	5.55	31.30	4.08	6.53	2.73	17.89	0.25	7.60	0.03	3.94	0.01	1.23
1, 3, 5-Trimethylbenzene	8.72	0.00	4.30	6.14	1.66	7.23	0.02	1.00	0.00	5.05	0.00	0.75
1, 2, 4-Trimethylbenzene	26.95	3.52	6.21	11.15	1.07	9.56	0.03	0.37	0.09	14.09	0.00	0.26
m-Dichlorobenzene	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.19
o-Dichlorobenzene	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.27	0.11	0.00	0.00	0.00	0.65
Sub total	96.51	99.42	75.98	77.77	90.05	96.98	98.83	95.12	99.98	98.03	99.67	94.73
Non-fitting compounds												
Freon 12	1.37	0.28	10.89	9.50	1.32	0.00	0.01	0.02	0.00	0.55	0.00	1.64
Methyl chloride	0.79	0.12	6.42	7.21	3.13	0.00	0.62	0.00	0.01	0.81	0.00	1.89
Freon 114	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.15	0.00	0.04
Methyl bromide	0.52	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.17
Freon 11	0.35	0.09	2.82	2.44	4.78	0.00	0.01	0.01	0.00	0.46	0.01	0.39
Vinylidene chloride	0.16	0.09	1.27	0.91	0.00	0.01	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04
1, 1-Dichloroethane	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.11	0.11	0.00	0.00	0.00	0.10
cis-1, 2-Dichloroethylene	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.55	0.04	0.01	0.00	0.00	0.00	0.17
1, 2-Dichloropropane	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.19	0.07	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00
trans-1, 3-Dichloropropene	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00
1, 1, 2-Trichloroethane	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.19	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04
1, 2-Dibromoethane	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
Styrene	0.31	0.00	2.62	2.17	0.73	1.23	0.06	4.57	0.00	0.00	0.32	0.67
p-Dichlorobenzene	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.11
Hexachlorobutadiene	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Sub total	3.49	0.58	24.02	22.23	9.95	3.02	1.17	4.88	0.02	1.97	0.33	5.27
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

이, 도로포장에서는 1, 2, 4,-TMA과 톨루엔 등 화합물들이 주요 화합물로 나타났다. 사업장 오염원에서는 전반적으로 톨루엔, 벤젠, 에틸벤젠 성분들이 높은 비율을 보였으며, 특히 산업특성에 따라 차이가 있지만 염화비닐(폐수처리장), 벤젠(제철), 에틸벤젠(비료) 및 프레온 113(정유시설) 성분들이 높은 분율을 보였다.

3. 3 CMB 모델링 과정과 유효성 검증

표 7은 SRO 지점에서 모델링을 수행하고 각 측정 변수의 fitting 여부에 따라, 표 6의 오염원분류표를 재구성한 것이다. 입력자료로서, 표 5의 SRO 지점에서 채취한 대기환경 자료 [수식(1)의 X_{ij}]와 표 6의 12개 VOCs 오염원 자료 [수식(1)의 F_{ij}]를 CMB 모델에 적용하였다. 모델적용에 앞서 오염원 자료와 대기환경 자료는 모두 VOCs의 각 성분을 질량 백분율로 환산한 것이다. 여기서 fitting 성분은 오염원의 기여도 추정시 참여한 변수로서, 수용체 농도에 영향을 주는 오염원의 형태에 따라 달라지는 주요 성분 또는 고유한 추적자 성분들을 의미한다. 그리고 non-fitting 성분은 오염원의 기여도 추정시 제외된 성분으로서 미량 또는 추적자 역할이 미진한 일반적 성분들을 의미한다.

CMB 모델에 응용하기 위해 SRO 지점에서 2년간 측정된 농도를 각 물질별 질량농도($\mu\text{g}/\text{m}^3$)로 환산한 다음, 각각의 물질마다 불확실도를 고려하여 CMB 모델링을 위한 입력파일을 작성하였다. 입력파일 자료인 오염원 분류표와 SRO 지점의 측정자료를

CMB 모델에 적용한 결과, 다음과 같이 유효자료를 얻었다. CMB 모델에 의해 추정된 통계학적 변수를 보면, 회귀 결정계수인 R^2 는 평균 0.98로 나타났으며, CMB 적용범위인 0.96~0.99에 모두 있었다. χ^2 는 평균 2.51, 범위는 0.96~3.95, % mass는 평균 88.7%로서 범위는 79.7~116%이었으며, 측정 농도는 질량 농도로서 평균 $50.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 계산농도는 평균 $44.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 추정되어 입력자료가 오염원 분류표로서 양호한 것으로 파악되었다.

3. 4 SRO 지점에서의 대기 중 연평균 VOCs 기여도 산정

여수산단 내 SRO 지점에서 2년간 대기환경에서 측정된 VOCs 농도자료를 CMB 모델에 적용하여 연평균 배출원 기여도를 산정하였다. 모델링을 수행한 결과는 그림 3과 같으며, 측정기간 전체의 평균, 표준편차, 최대 및 최소 기여도는 표 8과 같다. 총 VOCs에 대한 각각의 오염원 기여도를 살펴보면, 석유화학시설이 27.3~37.1% 범위이고 평균 31.3%로 가장 높은 비율을 보였으며, 폐수처리시설은 평균 16.7%, 제철시설 14.0%, 정유시설 8.4%, 석유저장 4.4%, 자동차 3.8%, 비료 2.3%, 도장 2.3%, 소각 2.2%, 인쇄 0.6% 및 주유소시설 0.4% 순으로 추정되었다. 이는 SRO 지점의 위치가 3개 면(서쪽, 북쪽, 동쪽)이 석유화학시설로 둘러싸여 있으며, 주풍향도 연간 29% 이상이 북서풍(NW) 또는 북북서풍(NNW)으로서 주변 사업장에 의한 영향으로 보여진다. 또한 미지오염원(unknown source)의 기여도는 평균 13.6%로서 배출

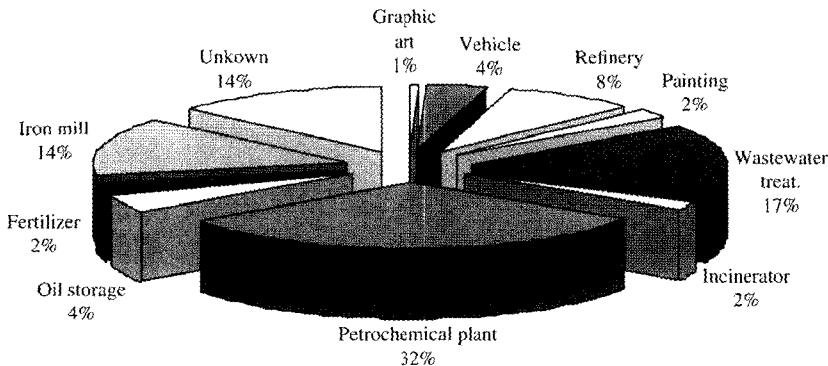


Fig. 3. Average source contribution from Sep. 2000 to Aug. 2002 using the CMB model at the SRO site in the Yeosu Petrochemical Industrial Complex.

Table 8. Average source contribution calculated by the CMB at the SRO site in the Yeosu Industrial Complex (%).

Source	Min.	Max.	Average
Gasoline vapor	0	8.4	0.4±1.5
Graphic art	0	11.5	0.6±2.3
Vehicle	0	22.6	3.8±6.1
Road covering	0	0	0
Refinery	0	72.6	8.4±15.0
Painting	0	23.6	2.3±4.6
Wastewater treat. plant	0	75.1	16.7±21.3
Incinerator	0	31.8	2.2±6.6
Petrochemical plant	0	83.0	31.3±23.6
Oil storage	0	31.3	4.4±8.2
Fertilizer	0	36.8	2.3±6.7
Iron mill	0	80.0	14.0±19.6
Unknown	1.4	54.4	13.6±10.1

원 입력 자료인 12개 배출원 이외의 다른 배출원이 존재함을 의미하며, 도로포장 배출원의 기여율은 0%로서 이 지점에서 전혀 영향을 미치지 않는 것으로 조사되었다. 특히, 석유화학시설은 두 번째로 높은 기여도를 보인 폐수처리장 시설보다 약 2배 정도, 일반 배출원으로 분류한 주유소, 인쇄, 자동차 오염원의 합인 4.8% 보다는 약 8배 높은 기여도를 보였다. 이러한 수치는 도심지역의 VOCs 기여도를 추정한 멕시코시티(Vega *et al.*, 2000)나 시카고 지역(Scheff *et al.*, 1993), 그리고 국내의 광주지역(이영재, 2001)에서 추정된 기여율과는 큰 차이를 보였다. 예를 들어, 도심지역의 VOCs 농도에 가장 큰 영향을 미치는 배출원은 자동차 오염원으로서 이들 3개 연구들에 의하면 자동차의 평균 기여도는 각각 52.0%, 21.0%, 17.3%를 나타내고 있었으나, 본 연구에서는 불과 3.8%로 석유화학산단 특성을 잘 반영하였다고 생각된다.

한편, 단일 배출원으로서 측정기간 중 특정일에 대해 최대 영향을 미친 배출원은 2001년 1월 18일 석유화학시설의 기여도로서 83.0%로 추정되었고, 제철시설은 2002년 12월 4일의 80.0%, 폐수처리시설은 2002년 6월 13일의 75.1%로 나타났다. 표준편차 역시 석유화학시설이 23.6%, 폐수처리시설 21.3%, 제철시설이 19.6%로 나타나 높은 기여도를 나타낼수록 기여도의 변동 폭이 클 수 있었다. 이는 SRO 지점에 각 배출시설들이 당일 기상조건에 따라 간헐적인 영향을 미친 것으로 사료된다.

3.5 여수산단지역에서 배출계수에 입각한 VOCs 배출량의 산정결과

그림 4는 여수산단지역의 2002년도 VOCs 오염원으로 분류되는 배출원별 연간 추정 배출량이다. 각 배출원별에 대한 VOCs 배출량은 본 연구자가 참여하여 작성한 보고서인 전라남도(2003) “광양만권 대기환경규제지역 지정에 따른 실천계획 수립” 자료의 일부이며, 배출량 산정 근거는 다음과 같다.

주유소의 경우, 여수시 주유소에서 연간 총 VOCs 배출량을 계산한 후, 여수국가산단내의 주유소 시설 수로 환산하여 산정하였으며, 인쇄시설의 경우 여수시 총 인쇄시설의 배출량 중 여수시 인구 대비 여수산단 종업원수의 비율을 적용하여 산출하였다. 차량에서의 배출량은 순천-여수간 국도 17호선의 차종별 일일 통행량(도로교통 통계연보, 2001)을 이용하여 여수산단지역의 자동차 통행 대수를 계산한 후 산단 내 도로길이와 차종별 VOCs 배출계수(국립환경연구원, 2001)를 곱하여 계산하였다. 도로포장 배출량은 전국 커트백 아스팔트 소비량을 구한 후, 전국 포장도로 길이 대비 여수산단 포장도로 길이 비를 대입하여 산정하였다. 또한, 사업장 VOCs 배출량은 영산강유역 환경관리청(2001) 자료를 참고하여 직접 설문 및 방문조사를 통하여 습득한 자료를 업종별로 구분하여 재산정하고 배출량 자료로 이용하였다. 산단 내에서 배출계수에 입각한 실제 VOCs 배출량을 보면, 정유시설이 1,020.4톤으로 가장 많이 배출되고 있었으며, 석유화학시설이 763.6톤>폐수처리시설 193.3톤>자동차 87.9톤>석유저장시설 66.9톤>제철시설 37톤>소각 29.9톤>주유소 7톤>비료시설 6톤>인쇄 4.83톤 및 도장시설 4.2톤 순으로 계산되었다.

3.6 CMB 모델링 결과와의 비교 평가

표 9는 여수산단 내 SRO 지점에서 2000년 9월부터 2002년 8월까지 2년에 걸쳐 6일 간격으로 VOCs 물질에 대해 CMB 모델 결과를 2002년도 배출계수에 입각하여 추정된 배출량 자료와 비교한 것이다. 표와 같이 산단 내 VOCs 추정 배출량 비율은 정유시설 45.9%, 석유화학시설 34.4%, 폐수처리시설 8.7%, 자동차 4.0%, 석유저장시설 3.0%, 제철시설 1.7%, 소각시설 1.3%, 비료시설 및 주유소시설이 0.3%, 인쇄 및 도장시설이 0.2% 순으로 나타났다. 반

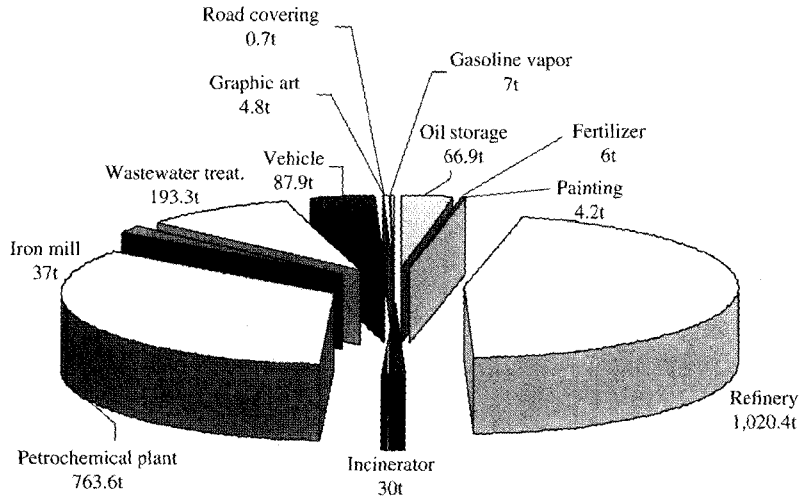


Fig. 4. The emission rates were calculated based on emission inventories obtained from the Jeollanamdo report.

면, CMB 모델링 결과는 연평균 기준으로 석유화학 시설이 36.2%, 폐수처리시설 19.3%, 제철시설 16.2%, 정유시설 9.7%, 석유저장시설 5.1%, 자동차 4.4%, 도장 및 비료시설 2.7%, 소각시설 2.5%, 인쇄시설 0.7% 및 주유소시설에서 0.5% 순으로 추정되었다.

이러한 결과로 볼 때, 오염원분류표로 이용된 12개 배출원 중 주유소, 인쇄, 자동차, 도로포장, 소각, 석유화학 및 석유저장시설 등 7개 시설에서는 산단 내 추정 배출량과 CMB 모델링 결과와 비교적 잘 일치하고 있었다. 그러나, 산단 내 배출계수에 입각하여 추정한 VOCs 배출량 중 정유시설은 45.9%를 차지 하였으나, CMB 모델링 결과는 9.7%로 추정되어 커다란 차이를 보였다. 이에 반해 폐수처리시설(추정 배출량: 8.4%, CMB 결과: 19.3%)과 제철시설(추정 배출량: 1.7%, CMB 결과: 16.2%) 및 비료시설(추정 배출량: 0.3%, CMB 결과: 2.7%)와 같이 배출계수에 입각한 추정결과보다 CMB 결과가 월등히 높았다.

이러한 차이는 다음과 같은 원인이 있었을 것으로 사료된다. 첫째, 최근까지 국내여건에 적합한 배출계수의 연구 미진, 둘째, 사업장 배출량은 총 추정 배출량의 95.5%를 차지하지만, 사업장에 대한 VOCs 배출량 산정기법의 불완전성, 셋째, 사업장으로부터의 정확한 배출량 자료의 확보 어려움, 넷째, 환경부 보고대상에서 제외된 사업장들에서의 배출량 추정 누락, 다섯째, 이로 인한, 정유시설에서의 배출량이 실

Table 9. Comparison of emission rates between a result based on MOE informaton and a result based on CMB modeling.

Source	Emission inventory from MOE ^(a)		CMB modeling result ^(b)
	(ton/yr)	(%)	
Gasoline vapor	7.0	0.3	0.5
Graphic art	4.8	0.2	0.7
Vehicle	87.9	4.0	4.4
Road covering	0.7	0	0
Refinery	1,020.4	45.9	9.7
Painting	4.2	0.2	2.7
Wastewater treat. plant	193.3	8.7	19.3
Incinerator	29.9	1.3	2.5
Petrochemical plant	763.6	34.4	36.2
Oil storage	66.9	3.0	5.1
Fertilizer	6.0	0.3	2.7
Iron mill	37.0	1.7	16.2
Total	2,221.8	100.0	100.0

^(a)Emission rate calculated by the MOE in Korea.

^(b)Weight percentage, determined from the average CMB coefficients, normalized to the total VOCs emissions.

제보다 과대평가되어 상대적으로 다른 배출원의 기여도가 하향되었을 가능성 등을 생각할 수 있다. 따라서 현재 국내·외적으로 비교 검토 할 연구결과물들이 없기 때문에, 이러한 비교분석을 통해 상기 두 평가방법에 대한 정확도의 우열을 가릴 수는 없다. 따라서, 차후 사업장내 공정 및 업종별에 대한 국가

차원의 배출원 조사가 정밀하게 수행되어 합리적인 관리방안을 도출해야 할 것으로 사료된다.

4. 결 론

여수 국가석유화학산단 내에서 2000년 9월부터 2002년 8월까지 2년에 걸쳐 일반 대기환경에서 VOCs 시료를 6일 간격으로 채취하였다. 또한 같은 기간 12개 오염배출원에서 시료를 채취하여 총 35종의 VOCs에 대해 GC/MS를 이용하여 분석하였다. 이 분석자료들을 이용하여 산단 내 대기 중의 VOCs 농도 경향을 파악하였으며, 오염원에 대한 오염원 분류표를 작성하였다. 또한, CMB 모델링을 수행하여 오염원에 대한 기여도를 정량적으로 추정하고 이를 배출계수에 입각한 환경부의 추정 배출량과 비교 검토하였다. 본 연구를 통해 도출된 결론은 다음과 같다.

첫째, SRO 지점에서 조사된 VOCs 연평균 농도는 조사지점과 관계없이 대상 물질에 따라 매우 다양한 농도분포를 보이고 있었다. 특히, BTX, 염화비닐 성분들이 다른 성분들에 비해 고농도로 나타났다. 전체적으로 유해성 VOCs(BTX, 염화비닐 및 1, 2-디클로로에탄)들의 농도는 '94~'95년 KIST(1996)에서 조사한 농도 보다는 다소 낮게 나타났다. 둘째, CMB 모델링 결과, SRO 지점에서의 대기 중 연평균 총 VOCs에 대한 오염원 기여도는, 석유화학시설이 평균 31.3%로 가장 높았으며, 폐수처리시설 16.7%, 제철시설 14.0%, 정유시설 8.4%, 석유저장 4.4%, 자동차 3.8%, 비료 2.3%, 도장 2.3%, 소각 2.2%, 인쇄 0.6% 및 주유소시설이 0.4% 순으로 추정되었다. 셋째, 여수산단 내 VOCs 물질에 대해 CMB 모델링 결과를 환경부의 배출량 추정자료와 비교 평가한 결과, 일부 오염원의 기여도에서 커다란 차이가 있었다. 즉, 모델링 결과에 입각한, 정유시설의 기여도는 단지 9.7%이었으나, 배출계수에 입각한 추정 기여도는 45.9%였다.

본 연구대상 지역과 같은 대규모 국가석유화학산단을 대상으로 한 VOCs 오염원 분류표 개발 및 오염원 기여도 산정 결과들은 아직 국·내외에서 연구가 매우 미진한 실정이다. 따라서 향후, 유해대기오염 물질인 TO-14 VOCs에 대해서는 특히, 대규모 석유

화학산단 지역에서의 대기 중 농도분포 특성 파악과 함께 더욱 효과적인 오염원 확인과 정량적인 기여도 산정에 대한 연구들이 체계적으로 수행되어야 할 것이다.

참 고 문 헌

건설교통부(2001), 도로교통통계연보.
 국립환경연구원(2001) 2000년 대기오염물질배출량.
 국립환경연구원(1997) 여천공단 환경오염대책 마련을 위한 오염실태정밀조사 사업, 단행본.
 김영성(1999) 산업단지 대기질 관리, HAP인가 VOC인가?, 한국대기환경학회지, 15(4), 513-517.
 백성욱, 김영민, 황승만(1998) 고속도로 터널내부 공기 중 휘발성유기화합물의 농도 측정, 한국대기보전학회지, 14(1), 73-77.
 여수화력발전처(2003) 자동기상측정망 자료.
 이영재(2001) 광주지역 대기 중 휘발성유기화합물의 농도 및 배출원 특성에 관한 연구, 조선대학교 박사학위논문.
 전라남도(2003) 광양만권 대기환경규제지역 지정에 따른 실천계획 수립, 단행본.
 전준민, 허 당, 김동술(2003) 여수산단 대기 중 휘발성유기화합물질 농도 경향, 한국대기환경학회지, 19(6), 663-677.
 전준민, 허 당, 김동술(2002) Canister와 GC/MSD를 이용한 대기 중 VOCs 분석시스템의 정도관리(QC), 한국대기환경학회지, 18(6), 527-538.
 영산강유역환경관리청(2001) 국감자료.
 한국과학기술연구원(1996) 여천공단 주변마을 환경영향 및 대책에 관한 연구, 단행본.
 한국산업단지공단(2001) 통계자료.
 Blifford, I.H. and G.O. Meeker(1967) A factor analysis model large scale pollution, Atmos. Environ., 1, 147-157.
 Chan, C.C., C.K. Nien, and J.S. Hwang (1996) Receptor modeling of VOCs, CO, NOx and THC in Taipei, Atmos. Environ., 30(1), 25-33.
 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.
 Chung, J., R.A. Wadden, and P.A. Scheff (1996) Development of ozone-precursor relationships using VOC receptor modeling, Atmos. Environ., 30(18), 3167-3179.
 Derwent, R.G., T.J. Davies, M. Delaney, G.J. Dollard, R.A. Field, P. Dumitrescu, P.D. Nason, B.M.R. Jones,

- and S.A. Pepler (2000) Analysis and interpretation of continuous hourly monitoring data for 26 C₂~C₈ hydrocarbons at 12 United Kingdom sites during 1996, *Atmos. Environ.*, 34, 297-312.
- Fujita, E.M., J.G. Watson, J.C. Chow, and K.L. Magliano (1995) Receptor model and emissions inventory source apportionments of nonmethane organic gases in California's San Joaquin Valley and San Francisco Bay area, *Atmos. Environ.*, 29(21), 3019-3035.
- Gertler, A.W., E.M. Fujita, W.R. Pierson, and D.N. Wittorff (1996) Apportionment of NMHC tailpipe vs non-tailpipe emissions in the Fort McHenry and Tuscarora Mountain tunnels, *Atmos. Environ.*, 30(12), 2297-2305.
- Gorden, G.E. (1988) Receptor models, *Environ. Sci. & Technol.*, 22(10), 1132-1142.
- Hopke, P.K. (1985) *Receptor Modeling in Environmental Chemistry*, John Willy & Sons.
- Miller, M.S., S.K. Friedlander, and G.M. Hidy (1972) A chemical element balance for the Pasadena aerosol, *J. Colloid and Inter. Science*, 39(1), 165-176.
- Na, K.S. and Y.P. Kim (2001) Seasonal characteristics of ambient volatile organic compounds in Seoul, Korea, *Atmos. Environ.*, 35, 2603-2614.
- Parrish, D.D. and F.C. Fehsenfeld (2000) Methods for gas-phase measurements of ozone, ozone precursors and aerosol precursors, *Atmos. Environ.*, 34, 1921-1957.
- Pierson, W.R., A.W. Gertler, N.F. Robinson, J.C. Sagebiel, B. Zielinska, G.A. Bishop, D.H. Stedman, R.B. Zweidinger, and W.D. Ray (1996) Real-world automotive emissions-summary of studies in the Fort Mchency and Tuscarora Mountain tunnels, *Atmos. Environ.*, 30, 2233-2256.
- Scheff, P.A., R.A. Wadden, D.M. Kenski, and J. Chung (1996) Receptor model evaluation of the Southeast Michigan ozone study ambient NMOC measurements, *AWMA*, 46(11), 1048-1057.
- Scheff, P.A. and R.A. Wadden (1993) Receptor modeling of volatile organic compounds. I. emission inventory and validation, *Environ. Sci. & Technol.*, 27(4), 617-625.
- Scheff, P.A., R.A. Wadden, B.A. Bates, and P.F. Aronian (1989) Source fingerprints for receptor modeling of volatile organics, *JAPCA*, 39(4), 469-478.
- Thijssse, T.R., R.F. van Oss, and P. Lenschow (1999) Determination of source contributions to ambient volatile organic compound concentrations in Berlin, *AWMA*, 49(12), 1394-1404.
- US EPA (1999) *Compendium Method TO-15 Determination of Volatile Organic Compounds(VOCs) in Air Collected in Specially-Prepared Canisters and Analyzed by Gas Chromatography/mass spectrometry (GC/MS), Compendium Method for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air*, 2nd ed., EPA/625/R-96/010b.
- US EPA (1997) *Compendium Method TO-14A Determination of Volatile Organic Compounds(VOCs) in Ambient Air Using Specially Prepared Canisters with Subsequent Analysis By Gas Chromatography, Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air*, 2nd ed., EPA/625/R-96/010b.
- 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.
- Wadden, R.A. and P.A. Scheff (1994) Receptor modeling of VOCs; II. Development of VOC control functions for ambient ozone, *Atmos. Environ.*, 28(15), 2507-2521.
- Watson, J.G., N.F. Robinson, C. Lewis, and T. Coulter (1998) *Chemical Mass Balance Receptor Model version 8 (CMB8) User's Manual*, Desert Research Institute Document No. 1808.1D1, USA.
- Watson, J.G. (1979) *Chemical Element Balance Receptor Model Methodology for Assessing the Source of Fine and Total Particulate Matter in Portland, Oregon*, Ph.D. Oregon Graduate Center, Beaverton, OR.