

논문

대규모 석유화학산단 대기 중 휘발성유기화합물의 농도분포특성: 대산지역을 대상으로

Occurrence and Distributions of Volatile Organic Compounds in the Ambient Air of Large Petro-chemical Industrial Complexes: Focusing on Daesan Area

백성옥*, 서영교¹⁾, 김종호²⁾

영남대학교 환경공학과, ¹⁾국립환경과학원 대기공학연구과,

²⁾한서대학교 인프라시스템학과

접수일 2019년 11월 26일
수정일 2019년 12월 26일
채택일 2020년 1월 7일

Received 26 November 2019

Revised 26 December 2019

Accepted 7 January 2020

*Corresponding author

Tel : +82-(0)53-810-2544

E-mail : sobaek@yu.ac.kr

Sung-Ok Baek*, Young-Kyo Seo¹⁾, Jong-Ho Kim²⁾

Department of Environmental Engineering, Yeungnam University, Gyeongsan, Republic of Korea

¹⁾Air Pollution Engineering Division, National Institute of Environmental Research,

Incheon, Republic of Korea

²⁾Department of Infra System, Hanseo University, Seosan, Republic of Korea

Abstract Ambient air monitoring was performed during the period of May to December 2011 in Daesan area, where large petrochemical industrial complexes are located. The main objective of this study was to investigate the occurrence, ambient concentrations and seasonal variation of volatile organic compounds (VOC) at two sites in the vicinity of the industrial complexes and at a control site. A total of 72 VOC were determined by adsorption sampling and thermal desorption coupled with GC-MS. BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene, xylenes), and styrene were detected in all the samples (n=336), while 25 VOC were detected more than 50% of the samples. VOC concentrations at industrial sites were significantly higher than those at the residential site (control site). However, there was no specific pattern of seasonal variations in the VOC concentrations. Average levels in the summer was the lowest among the four seasons' averages, being attributed to the South wind during the season. Hexane (1.83 ppb) was the most abundant VOC, followed by toluene (1.50 ppb), ethylacetate (1.11 ppb), benzene (0.77 ppb), styrene (0.66 ppb), *m*-*p*-xylenes (0.58 ppb), and ethylbenzene (0.40 ppb). Analysis of Toxic Release Inventory (TRI) data revealed that VOC, listed as hazardous air pollutants (HAP), emitted from 15 industrial sources, such as petrochemical industries and oil refineries. This study is the first report regarding the comprehensive monitoring of VOC in the ambient air of the Daesan industrial complexes.

Key words: VOC, BTEX, Carbonyls, HAPs, Petrochemical industry

1. 서론

최근 들어 가습기살균제 문제나 미세먼지에 대한 경각심이 대두되면서 주변공기 중 유해물질에 대한 관심이 높아지고 있다. 이는 국민들이 보다 쾌적한 삶을 추구하는 욕구가 커지면서 건강에 직접적인 영향을 미치는 각종 환경유해물질에 대한 우려가 증가하

고 있기 때문이다. 그에 따라 정부, 산업체 및 일반대중은 휘발성유기화합물 (volatile organic compound, VOC), 다환방향족탄화수소 (polycyclic aromatic hydrocarbon, PAH), 중금속 등과 같은 각종 유해성대기오염물질 (hazardous air pollutants, HAP)에 많은 관심을 기울이고 있다(Baek and Jeon, 2013).

HAP에 대한 정의는 아직 그 개념이 명확하게 정립

되어 있지는 않다. 일본 대기오염방지법에서는 HAP을 ‘저농도에서도 장기적인 섭취에 의해 건강에 영향을 미칠 우려가 있는 물질’로 규정하고 있으며 (JMOC, 2016), OECD는 ‘인간 건강과 식물 또는 동물에 위해를 주는 특성(독성 또는 잔류성 등)을 가진 대기 중의 미량의 가스상, 에어로졸 또는 입자상 오염물질’로 규정하고 있다(OECD, 2014). 미국은 1990년 개정된 공기청정법(Clean Air Act)의 112조에서 규정된 191종(이후 187종으로 수정됨)에 대하여 HAP이라는 용어를 법률적 의미로 사용하고 있다(Patrick, 1994).

우리나라에서는 HAP의 개념을 대기환경보전법에서 ‘특정대기유해물질’의 개념으로 도입하였으며, 두 차례의 추가 지정을 통하여 현재는 총 35종이 목록에 등재되어 있다. HAP에 포함된 물질들의 공통점은 역치(threshold values)가 없는 물질이 많아 대기 중에서 낮은 농도로 존재하더라도 불특정다수가 장기간 노출될 경우 건강상 피해가 유발될 수 있다는 점이다(WHO, 2000; Patrick, 1994). 또한, 이들 중에는 발암성을 가진 물질이 많아 그 위해성에 특히 관심이 많이 집중되고 있다(USEPA, 2016; WHO, 2000).

VOC는 HAP 중에서 가장 큰 그룹으로서 국내에서는 휘발성유기화합물에 관한 지정고시를 통하여 37종에 대하여 규제하고 있다. 환경대기 중 VOC는 자연적인 배출원과 인위적인 배출원으로부터 발생한다. 자연적으로 배출되는 VOC는 이소프렌, 모노테르펜, 피넨류, 에스테르 등이 식물에서 발생하는 대표적인 VOC들이며, 이 물질들은 지구온난화에 영향을 미칠 뿐만 아니라 광화학반응을 통한 지표면 오존생성에도 중요한 역할을 한다(Seo *et al.*, 2011). 반면, 인위적인 배출원은 자동차 배기가스, 석유화학산업체에서의 비산배출(fugitive emission) 및 각종 도장공정에서 배출되는 유기용제 등이 대부분을 차지하고 있다(Baek *et al.*, 2003).

일반적으로 환경대기 중 VOC 농도는 대체로 특정된 직업에 관련된 작업장의 농도에 비하여 매우 낮은 수준으로 검출되므로 건강에 직접적으로 영향을 미치지 않는다. 그러나 일부 발암성 VOC는 낮은 농도

에서도 오랜 기간 노출되면 만성 피해를 유발할 수 있다고 알려져 있다(WHO, 2000). 따라서 독성 VOC의 출현특성과 농도 변동 추이를 파악하는 것은 대기질 관리 측면에서 매우 중요한 사안이다. 이런 관점에서 이미 영국과 일본에서는 벤젠과 1,3-부타디엔에 대한 국가대기환경기준을 마련한 바 있다. 우리나라에서는 현재 벤젠, 1,3-부타디엔, 스타이렌, 에틸벤젠 등을 포함하는 35종의 독성물질을 특정대기유해물질로 지정하고 있다. 또한, 벤젠에 대한 대기환경기준(연평균 $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$)을 별도로 마련하여 2010년부터 전국적으로 적용하고 있다.

대산지역은 국가산단인 대죽자원비축산업단지과 대산일반산업단지, 대산제2일반산업단지, 대죽일반산업단지 등 3개의 일반산단이 공존하고 있는 전형적인 공업지역이다. 특히 이 지역에는 정유공장 등 대규모 석유화학산업체가 위치하고 있어 산업단지에서 배출되는 각종 화학물질로 인한 대기오염이 심각할 것으로 예상된다. 정유산업은 철강산업이나 염색산업과는 달리 원유 및 각종 석유류를 취급하므로 탄화수소를 포함한 각종 휘발성 유기오염물질의 배출량이 많은 것으로 알려져 있다(Thang *et al.*, 2019; Nguyen *et al.*, 2018; Seo *et al.*, 2014a). 따라서 대산지역에 조성된 산단의 산업구조상 이 지역에서는 특징적으로 VOC 오염 문제가 대두될 가능성이 높다.

대산지역의 산단에서 배출된 VOC를 포함한 각종 HAPs는 대기 중으로 확산되어 공단 주변의 주거지역으로 유입될 가능성이 있으며, 내륙지방으로 이송된 VOC는 지표면 오존생성의 전구물질이 될 수도 있다(Lee *et al.*, 2007). 그럼에도 불구하고 아직까지 이에 대한 구체적인 현황파악과 그에 따른 대책이 수립되고 있지는 않다. 대산지역보다 이전에 조성된 대규모 석유화학산단이 위치한 울산과 여수지역에서는 VOC에 대한 조사연구사례는 비교적 많은 편이다(Kim *et al.*, 2019; Seo *et al.*, 2014a; Jeon *et al.*, 2003; Na *et al.*, 1999, 1998). 그러나 대산지역에서는 아직까지 VOC에 대한 조사가 수행된 사례가 없었다. 따라서 본 연구는 대산지역 산단의 업종별 HAPs 배출 양상을 조

사하고, 산단에서 배출되는 대기 중 VOC의 농도를 산단 인근의 3개 지점에서 계절별로 측정함으로써 이 지역의 VOC 오염특성을 종합적으로 파악하고자 하였다. 본 연구를 통하여 얻어진 VOC 측정결과는 향후 대규모 산단지역의 유해성 대기오염물질에 대한 관리방안 마련을 위한 기초 정보로 활용될 것으로 기대된다.

2. 재료 및 방법

2.1 조사대상지역 및 VOC 측정지점

본 연구의 조사대상지역인 충남 서산시 대산읍은 1개의 국가산단과 3개의 일반산단이 조성되어 있다(그림 1). 이 지역의 산단은 2000년대에 들어와서 대부분 조성이 시작되었거나 준공되었으며 국내 타 지역 산단에 비해서는 비교적 최근에 조성되었다. 대산 지역 전체산단의 주 업종은 석유정제(3개 업체) 및 석유화학관련산업(6개 업체)이며, 이외에도 기계 및 금속산업관련 업체도 일부 입주해 있다(KICC, 2017).

본 연구의 측정지점은 공업지점이 2군데, 주거(대조지점)지점이 1군데로 총 3곳에서 측정을 수행하였다. 독곶리에 위치한 측정지점 A(지상 8m)와 대죽리에 위치한 B지점(지상 8m)은 인근에 석유정제 및 석

유화학관련 산단에 둘러싸여 있어 산단의 영향을 직접적으로 받는 곳으로 추정된다. 대조지점으로 선정된 측정지점 C(지상 10m)는 산단지역에서 약 7km 떨어진 대산읍에 위치하고 있으며, 읍사무소 및 주거지역이 형성되어 있다. 세 측정지점 모두 인근에 승용차 통행량은 거의 없었으며, 간혹 대형 화물차량의 운행이 관측되었다.

2.2 계절별 측정기간 및 기상개황

본 연구에서는 계절별로 각 측정지점마다 7일간 연속 동시 측정하였다. 측정기간과 당시의 대략적인 기상개황은 표 1에 나타내었다. 계절별 측정기간은 대체로 계절 특성을 대변할 수 있는 기간을 선정하였으며, 일부 기간에서는 강우일이 1~3일 정도 포함되었다. 기상자료는 서산시 대산읍 화곡리 자동기상관측소(Automatic Weather Station, AWS)의 1시간 평균 자료를 이용하였다(Meteorological Office, 2011). 대산 AWS 자료에 의하면 이 지역에는 5월(봄), 10월(가을), 12월(겨울)에는 주로 북풍 혹은 북서풍이 높은 빈도를 나타낸 반면에 8월(여름)에는 남풍이 주풍으로 나타났다. 따라서 봄, 가을, 겨울에는 북풍으로 인해 북쪽 해안가에 위치한 산단지역으로부터 발생한 오염물질이 상대적으로 남쪽에 있는 대산읍 측정지점과 같은 주거지역으로 이송되었을 것으로 판단

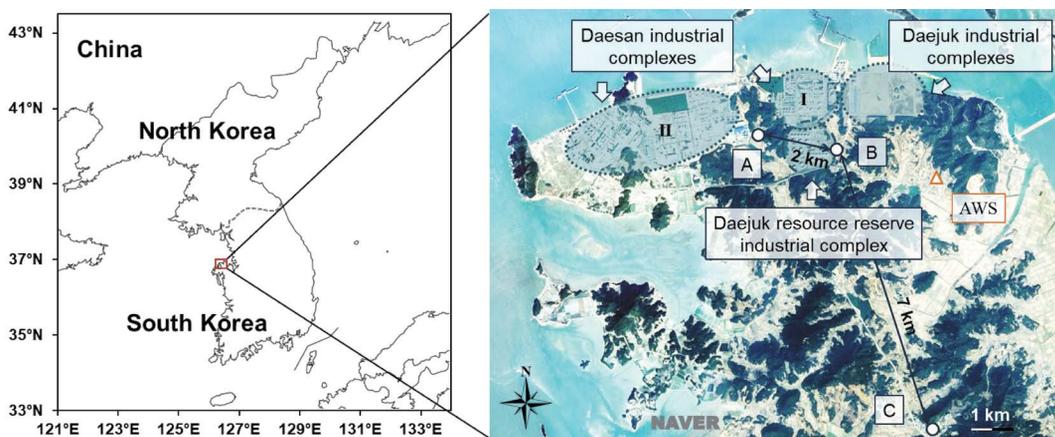


Fig. 1. Location of VOC sampling sites.

Table 1. Seasonal sampling periods and weather conditions in Daesan from 2010 to 2011.

| Date | Temperature ¹⁾ (°C) | | | Wind speed ¹⁾ (m/sec) | | | Rainfall ²⁾ (mm) | Prevailing wind direction |
|--------------------------------|--------------------------------|-------------------|-------------------|----------------------------------|------|-----|-----------------------------|---------------------------|
| | Mean ± SD ³⁾ | Min ⁴⁾ | Max ⁵⁾ | Mean ± SD | Min | Max | | |
| Spring (2011. 5. 24.~5. 30) | 18.6 ± 2.5 | 15.0 | 22.6 | 2.3 ± 1.8 | Calm | 6.1 | 0.5 | N |
| Summer (2011. 8. 9.~8. 15.) | 24.6 ± 1.3 | 23.0 | 27.4 | 2.6 ± 1.2 | 0.5 | 5.2 | 11.0 | S |
| Autumn (2011. 10. 18.~10. 24.) | 14.1 ± 2.0 | 11.3 | 17.4 | 2.6 ± 1.6 | 0.6 | 5.9 | 0.5 | N |
| Winter (2011. 12. 9.~12. 15.) | 2.8 ± 1.6 | 0.2 | 5.5 | 3.2 ± 1.4 | 0.8 | 5.9 | 0.0 | NW |

¹⁾1-hour data were averaged; ²⁾7 days accumulated data; ³⁾Standard deviation; ⁴⁾Minimum; ⁵⁾Maximum.

된다. 반면에 대산지역 여름의 주풍은 남풍으로서 산단지역에서 발생한 오염물질이 주거지역과는 반대방향인 바다 쪽으로 이송되어 상대적으로 다른 계절에 비해 농도가 낮게 나타날 것으로 추정된다.

2.3 VOC 측정방법

VOC의 정성·정량 분석에 사용된 기체상 표준혼합물질은 독성 VOC 62종(아크릴로나이트릴 제외)이 들어 있는 Supelco사의 TO-15용 VOC 표준혼합시료(1 ppm)를 사용하였다. 아크릴로나이트릴의 분석에는 VOC 41종이 함유된 Supelco사의 TO-14용 VOC 표준혼합시료(1 ppm)를 사용하였다. 표준혼합가스에 포함되지 않은 글라이콜에테르류(2-에톡시에틸아세테이트, 2-에톡시에탄올, 2-메톡시에탄올)와 페놀, 아닐린, 에피클로로하이드린, *N,N*-다이메틸폼아마이드, 나이트로벤젠 및 나프탈렌의 정성·정량 분석에는 각각의 개별물질 원액을 메탄올로 희석하여 제조한 표준용액(각 물질별 100 µg/mL 수준)을 사용하였다. 나프탈렌은 VOC 13종이 각 2,000 µg/mL 씩 함유되어 있는 표준혼합액(EPA VOC Mix 2, Supelco Inc., USA)을 메탄올로 희석(100 µg/mL 수준)하여 사용하였다.

VOC 시료채취를 위하여 Carbograph-1TD (40/60 mesh, Markes, UK) 280 mg과 Carbograph-2TD (40/60 mesh, Markes, UK) 120 mg을 이중으로 충전한 스테인레스 스틸 흡착관(1/4" × 9 cm, Perkin Elmer, UK)을 사용하였다(Baek *et al.*, 2016, 2005; Seo *et al.*, 2014a, b). 흡착관은 사용하기 전에 전처리 전용장치인 TC-20 (Thermal Conditioner, Markes Inc., UK)을 이

용하여 고순도 헬륨가스가 60 mL/min으로 흐르는 상태에서 250°C 및 300°C 조건으로 각 2시간 동안 불순물을 제거하였다(Woolfenden, 1997). 전처리를 마친 흡착관은 1/4" Swagelok과 PTFE 패럴로 막고, 다시 50 mL 유리바이알에 넣고 PTFE septum이 달린 마개로 이중 밀봉하였다.

VOC의 현장시료채취는 미국 EPA TO-17 분석방법(USEPA, 1999)의 근본 원리와 절차에 준하는 방법으로 각 계절별 총 7일간의 측정기간 중 매 6시간 간격으로 24시간 연속 시료를 채취하였다. 시료의 연속 채취를 위하여 STS-25 (Sequential Tube Sampler 25, Perkin Elmer Inc., UK) 혹은 MTS-32 (Multiple Tube Sampler 32, Markes Inc., UK)와 질량유량조절기가 부착된 FLEC Air pump 1001 (Chematec Inc., Denmark)을 사용하였다. 흡입유량은 약 100 mL/min로 설정하여 시료당 약 24L의 공기시료를 채취하였다.

VOC의 농도정량을 위하여 표준시료 함침장치(자체 제작)를 이용하여 표준혼합가스를 흡착관에 함침받아 보정용 표준흡착관을 마련하였다. 이때 적절한 농도수준으로 만들기 위하여 유량은 일정하게 유지하면서 함침시간을 조작하여 흡착되는 VOC시료의 양을 조절하였다. 표준시료의 함침 시에는 먼저 dummy 흡착관을 연결한 후에 질량유량조절기를 이용하여 유량을 적정범위(대략 20~30 mL/min 범위)로 조정된 후, 표준흡착관에 총 부피가 26 mL가 되도록(벤젠 기준으로 약 100 ng) 1분간 함침 받았다. 용액상의 표준시료를 흡착관에 함침하기 위해 100°C로 설정된 흡착관가열장치(Adsorbent Tube Injector System, Supelco, USA)에 흡착관을 연결한 후, 액상표

Table 2. Operating conditions of thermal desorptuin and GC/MS for VOC analysis.

| Thermal desorber (Ultra/Unity, Markes, UK) | | GC/MSD (HP6890/5973i, Hewlett Packard, USA) | |
|--|-----------------------|---|---|
| Primary desorption temp. | 300°C | GC column | Rtx-1 (0.32 mm, 105 m, 1.5 µm, Restek, USA) |
| Desorb time | 10 min | Initial temp. | 50°C (10 min) |
| Desorb flow | 50 mL/min | Oven ramp rate | 5°C/min |
| Cold trap holding time | 5 min | Final temp. | 250°C (5 min) |
| Cold trap high temp. | 320°C | Post run | 250°C (5 min) |
| Cold trap low temp. | -10°C | Column flow | 1.12 mL/min |
| Cold trap packing | Tenax TA + Carboxen B | Detector type | Quadropole |
| Min. pressure | 12 psi | Q-pole temp. | 150°C |
| Inlet split | No | MS Source temp. | 230°C |
| Outlet split | 10 mL/min | Mass range | 35~350 amu |
| Valve and line temp. | 180°C | Electron energy | 70 eV |

준용액을 주입하였다. 이때 운반기체 (고순도 N₂ GAS, 순도 99.999%)의 유량은 50~100 mL/min 범위를 유지하였다. 표준시료 및 현장시료에 함유된 VOC의 분석에는 자동열탈착장치 (Unity/Ultra, Markes, UK)가 연결된 GC/MS (HP6890/5973i, Hewlett Packard, USA) 시스템을 사용하였으며 각 시스템의 운전 조건은 표 2에 나타내었다.

2.4 카보닐화합물 측정방법

카보닐화합물이란 알데하이드류와 케톤류를 총칭하는 용어이다. 본 연구에서는 환경대기 중 검출빈도가 높은 폼알데하이드와 아세트알데하이드를 비롯한 총 13종의 카보닐화합물을 측정하였다. 카보닐화합물은 판막식 펌프 (SIBATA Σ100, Japan)를 이용하여 1 cm (i.d.) × 6 cm (length)의 폴리프로필렌튜브에 2,4-DNPH-실리카가 충전된 카트리지가 (Top Trading, Korea)에 흡착되도록 하였다. 시료채취장치는 바닥으로부터 약 1.5 m의 높이에서 약 1 L/min의 유량으로 채취하여 시료당 80 L의 공기시료를 채취하였다. 카보닐화합물은 대기 중 오존에 의하여 시료채취 과정에서 방해가 받게 된다. 따라서 오존의 영향을 배제하기 위하여 1 cm (i.d.) × 2 cm (length)의 테플론 튜브에 약 1.5 g의 KI가 충전된 오존스크러버 (Top Trading, Korea)를 2,4-DNPH 카트리지가 앞에 장착하고, 시료채취 시 빛에 의한 영향을 방지하기 위해 알루미늄 호일로 카트리지를 감싼 후 시료를 채취하였

다. 채취된 시료는 외부공기 및 빛이 차단될 수 있도록 차광봉지에 이중으로 밀봉한 다음 아이스박스에 냉매와 함께 넣어 추출 전까지 냉장보관 (4°C 이하) 하였다. 측정기간 중 오전, 오후로 나누어 하루에 2개씩 채취하였으며, 3개의 측정지점 전체에서 각 계절당 약 42개의 시료가 발생하였다. 시료채취 중 강우가 심하다고 판단되는 날에는 수분의 영향으로 인한 인공생성물 (artifact) 등이 형성될 수 있기 때문에 시료를 채취하지 않았다.

2,4-DNPH와 반응하여 형성된 카보닐-DNPH 유도체는 HPLC 등급의 아세트나이트릴 4 mL 주입하여 DNPH 유도체를 추출하였다. 추출액은 갈색 바이알에 담은 후 테플론 테이프를 밀봉하여 냉장보관하였다. 추출과정에서 오염을 최소화하기 위해 모든 유리 기구는 아세트나이트릴로 세척한 후 70°C에서 건조한 뒤 사용하였으며, 유리 기구 및 추출액은 공기 중 노출을 최소화하였다. 카보닐화합물의 정성·정량을 위해 Carbonyl-2,4-DNPH 혼합표준물질 (Carb-Method 1004 DNPH Mix 2, Supelco, 30 µg/mL)을 적정농도수준으로 희석하여 사용하였다. 이와 같은 카보닐화합물의 분석을 위한 HPLC 운전 조건은 표 3에 나타내었다.

2.5 정도관리

VOC 측정에 사용된 흡착시료채취방법과 열탈착/GC-MS 분석방법의 전반적인 성능을 평가하기 위하

Table 3. Operating conditions of HPLC for carbonyls analysis.

| | |
|-------------------------|---|
| HPLC | Shimadzu HPLC system |
| Detector | UV/VIS 360 nm |
| Analytical column | Supelcosil (C18) column (4.6 mm × 250 mm, 5 μm) |
| Analysis time | 40 min |
| Flow rate | 1.5 mL/min |
| Injection volume | 20 μL |
| Column oven temperature | 40°C |
| Mobile phases | A: Acetonitrile; B: Water; C: Tetrahydrofuran (THF) |
| Mobile phases ratio | A: A mixture of B and C = 32 : 68 (v/v) |
| Pump mode | Gradient |

여 시료의 방법검출한계 (method detection limits, MDL), 재현성 및 현장에서 동시에 채취된 시료에 대한 중복재현성, 검량선의 선형성과 상관성을 평가하였다. MDL의 추정 방법은 기기검출한계의 3~5배 정도 되는 낮은 농도의 표준물질을 대상으로 최소 7회 이상의 반복분석을 수행한 후 각 물질의 측정 농도에 대한 표준편차 (standard deviation, SD)를 이용하여 다음과 같이 계산하였다(USEPA, 1990).

$$\text{방법검출한계 (MDL)} = t_{(n-1, 0.01)} \times \text{SD}$$

여기서 $t_{(n-1, 0.01)}$ 는 자유도 $n-1$, 1% 유의수준에서의 student-t 값($t = 3.14$)이며 n 은 반복분석횟수를 의미한다. 이와 같이 MDL을 추정된 결과, 공기채취량 평균치인 24 L를 가정할 경우 대부분의 VOC에 대하여 0.05~0.37 ppb의 범위로 나타났다. 참고로 USEPA TO-17에 따르면 MDL 값이 0.5 ppb 이내 수준을 유지하도록 권고하고 있다(USEPA, 1997). GC/MS를 이용한 분석방법의 재현성은 표준혼합시료의 감응계수 (response factor, RF)에 대한 상대표준편차 (relative standard deviation, RSD)로 평가하였다. 대부분의 VOC의 분석재현성은 20% 이내로 나타났으며 TO-17에서 제시하고 있는 권고치 (20%)를 만족하는 결과를 보였다. 측정대상 VOC 물질에 대해 선형성과 상관성을 평가하기 위해 표준가스의 경우 함침시간을 다르게 하여 함침하였으며, 표준용액의 경우 희석율을 다르게 하여 제조하였다. 함침량은 벤젠 기준 25 ng, 50

ng, 100 ng, 200 ng으로, 시료 수는 각각 2개씩 함침하여 분석하였으며, 그 결과 R^2 값은 모두 0.99 이상으로서 선형성과 상관성은 매우 양호하였다.

본 연구에서는 VOC 시료의 서로 다른 실험실 간 분석결과를 비교 평가하기 위해 여름철 측정기간 동안 동일한 시간대에 동일한 장소 (독곶리)에서 2대의 시료채취장치를 사용하여 채취한 16개 시료를 독립적으로 (영남대학교와 순천제일대학교) 분석하고 그 결과를 비교하였다. 이때 영남대학교에서는 Carbo-graph 1TD와 Carbograph 2TD를 이중 충전한 흡착관을 사용하였으며 순천제일대에서는 Tenax 흡착관을 사용하였다. 실험실 간 비교평가의 결과는 평균중복재현성 (mean duplicate precision, MDP)으로 평가하였으며 주요 물질 (벤젠, 톨루엔, 자일렌 등)에 대하여 8.8%~29.8%의 범위로 나타나 TO-17에서 권장하는 30% 범위를 충족하는 것으로 파악되었다.

카보닐화합물 분석방법의 재현성 역시 표준시료의 감응계수에 대한 상대표준편차로 평가하였으며, 모든 분석대상물질에 대하여 4% ($n=8$) 이하로 나타나 재현성은 양호한 것으로 나타났다. HPLC 분석방법에 대한 MDL은 0.002~0.005 μg/mL의 범위로 추정되었으며, 이 값은 실제 공기시료 80 L를 가정하여 대기 중 농도로 환산하면 0.04~0.12 ppb 정도에 해당한다. 정확도 평가의 한 방법으로서 여름철 측정기간 중 중복채취한 카보닐화합물 시료 28세트에 대하여 실험실 간 비교평가(영남대학교와 서울시립대학교)를 수행하였다. 그 결과 폼알데하이드와 아세트알데하이드 등 주요 카보닐 화합물의 중복재현성(MDP)은 모두 30% 수준 이내인 것으로 나타났다.

3. 결과 및 고찰

3.1 VOC의 출현특성과 농도분포

본 연구에서는 총 72개의 VOC에 대한 분리와 동정을 시도하였다. 3개 지점에서의 측정 결과는 표 4에 요약하였다. 표 4에는 검출빈도가 높고 고농도로

Table 4. Concentrations of selected VOC in Daesan area.

| Compounds | Annual data including four seasons | | | | | | Three seasons data excluding summer | | | | | |
|----------------------|------------------------------------|-------|----------------------------|-------|-------------------------|------|-------------------------------------|-------|---------------------------|-------|------------------------|-------|
| | Industrial site #A (n=112) | | Industrial site #B (n=112) | | Control site #C (n=112) | | Industrial site #A (n=84) | | Industrial site #B (n=84) | | Control site #C (n=84) | |
| | Mean | Max | Mean | Max | Mean | Max | Mean | Max | Mean | Max | Mean | Max |
| Vinyl chloride | <0.01 | 0.04 | <0.01 | 0.02 | <0.01 | 0.04 | <0.01 | 0.04 | <0.01 | 0.02 | <0.01 | 0.04 |
| 1,3-Butadiene | 0.06 | 0.58 | 0.01 | 0.15 | <0.01 | 0.11 | 0.07 | 0.58 | 0.02 | 0.15 | 0.01 | 0.11 |
| Acrylonitrile | 0.03 | 0.27 | 0.01 | 0.09 | <0.01 | 0.07 | 0.04 | 0.27 | 0.01 | 0.09 | <0.01 | 0.07 |
| 1,1-Dichloroethene | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | 0.04 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 |
| Carbondisulfide | 0.02 | 0.24 | <0.01 | 0.05 | <0.01 | 0.03 | 0.03 | 0.24 | <0.01 | 0.05 | <0.01 | 0.03 |
| MTBE ^{a)} | 0.10 | 0.71 | 0.13 | 1.21 | 0.07 | 0.44 | 0.14 | 0.71 | 0.17 | 1.21 | 0.09 | 0.44 |
| Vinyl acetate | 0.29 | 2.98 | 0.24 | 2.03 | 0.26 | 1.69 | 0.36 | 2.98 | 0.29 | 2.03 | 0.28 | 1.69 |
| Ethyl acetate | 1.76 | 15.87 | 1.08 | 9.94 | 0.49 | 4.71 | 2.31 | 15.87 | 1.41 | 9.94 | 0.63 | 4.71 |
| Hexane | 4.31 | 23.85 | 0.85 | 6.51 | 0.31 | 1.48 | 5.66 | 23.85 | 1.09 | 6.51 | 0.40 | 1.48 |
| Chloroform | 0.02 | 0.21 | 0.01 | 0.13 | <0.01 | 0.04 | 0.03 | 0.21 | 0.01 | 0.13 | 0.01 | 0.04 |
| 1,2-Dichloroethane | 0.19 | 4.14 | 0.10 | 2.05 | 0.05 | 0.58 | 0.24 | 4.14 | 0.12 | 2.05 | 0.06 | 0.58 |
| Benzene | 1.13 | 5.76 | 0.77 | 4.15 | 0.41 | 2.95 | 1.47 | 5.76 | 0.99 | 4.15 | 0.51 | 2.95 |
| Carbontetrachloride | 0.06 | 0.58 | 0.05 | 0.25 | 0.06 | 0.19 | 0.07 | 0.58 | 0.06 | 0.25 | 0.07 | 0.19 |
| Trichloroethylene | 0.05 | 0.54 | 0.05 | 0.58 | 0.03 | 0.48 | 0.07 | 0.54 | 0.07 | 0.58 | 0.04 | 0.48 |
| Toluene | 1.20 | 3.23 | 2.34 | 7.59 | 0.96 | 5.26 | 1.47 | 3.23 | 2.52 | 7.59 | 1.23 | 5.26 |
| Tetrachloroethylene | 0.02 | 0.57 | 0.01 | 0.05 | <0.01 | 0.05 | 0.03 | 0.57 | 0.01 | 0.05 | 0.01 | 0.05 |
| Ethylbenzene | 0.62 | 1.84 | 0.37 | 1.92 | 0.21 | 1.16 | 0.79 | 1.84 | 0.45 | 1.92 | 0.26 | 1.16 |
| <i>m,p</i> -Xylene | 0.94 | 2.96 | 0.51 | 2.14 | 0.28 | 1.85 | 1.19 | 2.96 | 0.58 | 2.14 | 0.35 | 1.85 |
| Styrene | 1.71 | 10.79 | 0.24 | 3.38 | 0.03 | 0.25 | 2.24 | 10.79 | 0.31 | 3.38 | 0.04 | 0.25 |
| <i>o</i> -Xylene | 0.33 | 1.00 | 0.18 | 0.82 | 0.10 | 0.49 | 0.41 | 1.00 | 0.20 | 0.82 | 0.12 | 0.49 |
| 2-Methoxyethanol | <0.01 | 0.14 | <0.01 | 0.06 | <0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.14 | <0.01 | 0.06 | <0.01 | 0.01 |
| 2-Ethoxyethanol | 0.10 | 2.94 | 0.02 | 0.19 | 0.01 | 0.08 | 0.13 | 2.94 | 0.02 | 0.19 | 0.01 | 0.08 |
| DMF ^{b)} | 0.07 | 0.62 | 0.04 | 0.42 | 0.03 | 0.32 | 0.09 | 0.62 | 0.05 | 0.42 | 0.04 | 0.32 |
| 2-Ethoxyethylacetate | 0.05 | 0.30 | 0.03 | 0.17 | 0.01 | 0.08 | 0.06 | 0.30 | 0.03 | 0.17 | 0.01 | 0.08 |
| Phenol | 0.17 | 0.74 | 0.14 | 0.55 | 0.16 | 0.72 | 0.16 | 0.74 | 0.11 | 0.55 | 0.14 | 0.72 |

^{a)}MTBE: Methyl-tert-butyl-ether; ^{b)}DMF: *N,N*-Dimethylformamide.

나타난 VOC를 수록하였으며 4계절 전체자료와 여름철을 제외한 3계절의 자료를 구분하여 나타내었다. 여름철 자료를 별도로 구분한 이유는 표 1에서 나타난 바와 같이 여름철을 제외한 계절의 주풍향은 모두 북풍계열이었으나 여름철만 남풍이 주풍이었다. 따라서 배출원이 풍상측에 배치되는 경우와 풍하측에 배치되는 경우에 따라 측정된 농도에 차이가 있을 수 있으므로 두 그룹을 구분하여 비교하고자 하였다.

4계절을 포함한 전체자료 중에서 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌 (*o*-, *m*-, *p*-), 스타이렌의 경우 100%의 검출빈도를 보여 대산지역 대기 중에 상존하는 물질인 것으로 나타났다. 헥산, 카본테트라클로라이드, 에틸아세테이트 성분들은 90% 이상 검출되었다. 또한,

헵탄, 메틸tert부틸에테르, 페놀, 비닐아세테이트, 1,2,4-트리메틸벤젠 등 5종의 물질이 80% 이상의 검출빈도로 나타났다. 전체 70여 종의 물질 중 25종의 물질이 50% 이상의 검출빈도를 나타냈다. 10% 이하의 검출빈도를 나타낸 물질은 총 24종으로 측정대상 물질 수의 1/3을 차지하였다.

3개 측정지점 전체자료의 연간평균농도 측면에서는 헥산이 1.83 ppb로서 가장 높았으며, 다음으로 톨루엔(1.50 ppb), 에틸아세테이트(1.11 ppb), 벤젠(0.77 ppb), 스타이렌(0.66 ppb), *m,p*-자일렌(0.58 ppb), 에틸벤젠(0.40 ppb) 순으로 나타났다. 국가대기환경기준 항목인 벤젠의 경우 연간 평균농도는 0.77 ppb로서 기준치인 1.5 ppb 이하의 수준으로 나타났다. 벤젠과

Table 5. Concentrations of selected carbonyl compounds in Daesan area.

| Compounds | Annual data including four seasons | | | | | | Three seasons data excluding summer | | | | | |
|-------------------|------------------------------------|-------|-----------------------------|-------|--------------------------|-------|-------------------------------------|-------|-----------------------------|-------|--------------------------|-------|
| | Industrial site #A (n = 48) | | Industrial site #B (n = 48) | | Control site #C (n = 48) | | Industrial site #A (n = 39) | | Industrial site #B (n = 39) | | Control site #C (n = 39) | |
| | Mean | Max | Mean | Max | Mean | Max | Mean | Max | Mean | Max | Mean | Max |
| Formaldehyde | 5.84 | 15.32 | 3.52 | 12.68 | 2.90 | 12.96 | 7.30 | 15.32 | 4.04 | 12.68 | 3.41 | 12.96 |
| Acetaldehyde | 2.84 | 9.55 | 2.32 | 7.19 | 2.21 | 6.93 | 3.38 | 9.55 | 2.72 | 7.19 | 2.66 | 6.93 |
| Acetone | 3.70 | 14.55 | 3.07 | 12.41 | 2.77 | 11.49 | 4.50 | 14.55 | 3.71 | 12.41 | 3.41 | 11.49 |
| Acrolein | 0.01 | 0.22 | <0.01 | 0.04 | <0.01 | 0.08 | 0.01 | 0.22 | <0.01 | 0.04 | <0.01 | 0.08 |
| Propionaldehyde | 0.32 | 1.18 | 0.30 | 1.14 | 0.29 | 1.02 | 0.37 | 1.18 | 0.32 | 1.14 | 0.31 | 1.02 |
| Crotonaldehyde | 0.03 | 0.35 | 0.03 | 0.44 | 0.01 | 0.17 | 0.03 | 0.35 | 0.04 | 0.44 | 0.01 | 0.17 |
| MEK ^{a)} | 1.21 | 7.76 | 1.07 | 8.25 | 0.97 | 6.96 | 1.48 | 7.76 | 1.31 | 8.25 | 1.21 | 6.96 |
| Butyraldehyde | 0.11 | 0.59 | 0.09 | 0.56 | 0.11 | 0.68 | 0.13 | 0.59 | 0.11 | 0.56 | 0.13 | 0.68 |
| Benzaldehyde | 0.52 | 2.93 | 0.31 | 1.34 | 0.28 | 1.29 | 0.56 | 2.93 | 0.31 | 1.34 | 0.31 | 1.29 |
| Valeraldehyde | 0.08 | 0.33 | 0.06 | 0.17 | 0.07 | 0.42 | 0.10 | 0.33 | 0.08 | 0.17 | 0.09 | 0.42 |
| m-Tolualdehyde | 0.13 | 0.42 | 0.09 | 0.43 | 0.23 | 2.10 | 0.17 | 0.42 | 0.11 | 0.43 | 0.29 | 2.10 |

^{a)}MEK: Methyl ethyl ketone

함께 세계보건기구에서 발암성 물질로 분류한 1,3-부타디엔, 아크릴로나이트릴의 경우 검출빈도가 각각 44.4%, 31.3%로 검출되었으며 평균농도 또한 0.03 ppb, 0.02 ppb으로 나타났다. 또한 비닐클로라이드는 검출빈도 2.4%, 평균농도는 0.01 ppb 이하의 저농도였다. 그러나 여름철을 제외한 3계절의 평균 농도는 3개 지점 모두 증가하는 것을 알 수 있는데, 이는 북풍계열의 바람이 불 경우 산업단지에서 배출된 오염물질이 풍하측에 위치한 측정지점과 대조지점으로 이송되면서 농도가 증가하는 현상을 관측할 수 있었다.

대산지역의 카보닐화합물 측정 결과는 표 5에 수록하였다. 여름철을 포함한 연간평균농도는 폼알데하이드가 4.09 ppb, 아세트알데하이드가 2.46 ppb, 메틸에틸케톤은 1.08 ppb로 나타났다. 여름철을 제외한 연간평균농도는 폼알데하이드가 4.90 ppb, 아세트알데하이드가 2.92 ppb, 메틸에틸케톤은 1.33 ppb로 나타나 4계절 전체 평균치보다 상승하는 것을 알 수 있다. 연간자료에 대한 지점별 농도를 살펴보면 폼알데하이드와 아세트알데하이드의 경우 공업지점인 독곳리 (site A)와 대죽리 (site B)가 대조지점인 대산읍 (site C)에 비해 높게 나타나고 있다.

3.2 측정지점별 VOC 농도 비교

대산지역의 각 측정지점에 대한 특성을 비교하기 위해 먼저 독곳리와 대죽리 지점을 공업지역으로 하고, 대산읍사무소를 대조지역으로 하여 전체 4계절 연간자료를 대상으로 측정지점별 농도분포를 그림 2에 나타내었다. 주요 물질 중 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, m,p-자일렌, 1,2-디클로로에탄, 헥산의 경우 공업지역이 대조지역보다 전반적으로 높은 농도분포를 나타내고 있다.

벤젠의 경우, 공업지역과 대조지역에서 평균농도는 각각 0.95 ppb (site A와 B의 평균), 0.41 ppb로 공업지역이 2배 정도 높았다. 환경 중 존재하는 벤젠의 대부분은 일반 도시지역에서는 자동차 배기가스와 유소 등에서 배출되나 (Kim and Lee, 2018; Seo et al., 2013), 산업단지에서의 주요 배출업종으로는 석유정제업이나 화학제품 제조업에서 배출된다 (Kim and Baek, 2019; Thang et al., 2019; Seo et al., 2014a; Jeon et al., 2003). 대산지역의 독곳리 지점은 주변에 석유화학 관련 사업장이 밀집해 있으며, 대죽리 지점은 석유정제시설이 위치하고 있어 이에 따른 영향 등으로 대조지역인 대산읍사무소 지점보다 높은 농도를 보인 것으로 판단된다. 톨루엔의 경우, 연간자료의 평

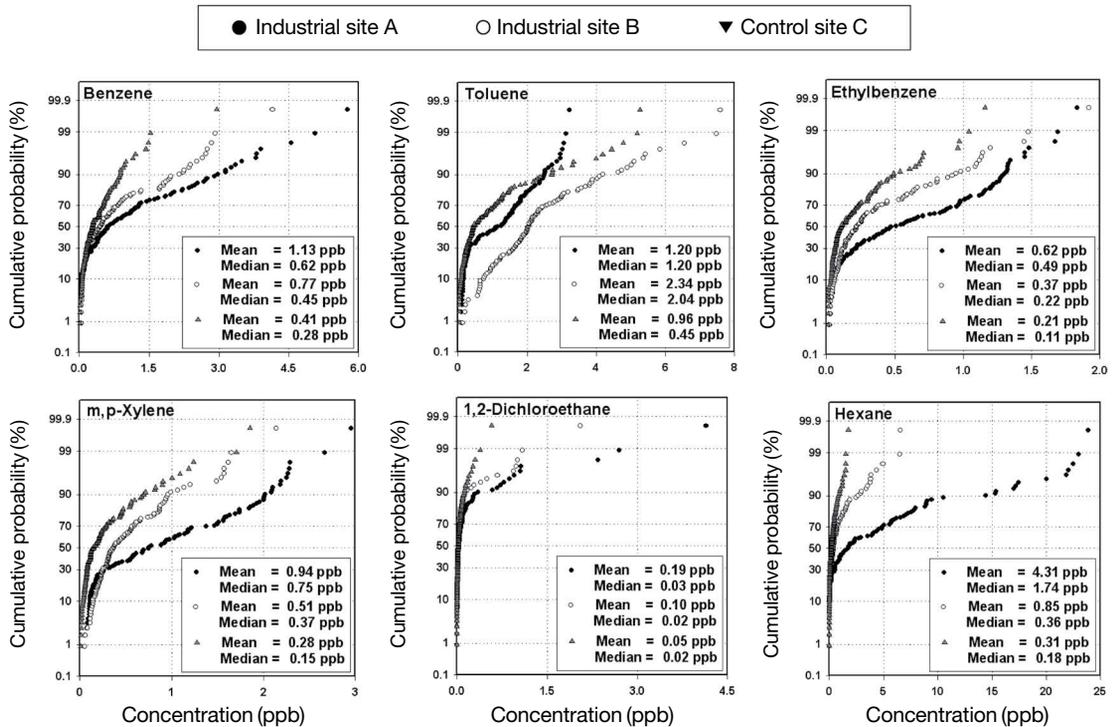


Fig. 2. Comparison of the concentrations of selected VOC between the industrial sites and the control site.

균농도는 공업지역 1.77 ppb, 대조지역 0.96 ppb로 공업지역이 대조지역에 비해 높았으며, 에틸벤젠은 공업지역 0.49 ppb, 대조지역 0.21 ppb로 나타났다. 특정대기유해물질은 아니지만 석유정제업과 밀접한 관련성이 있는 핵산은 공업지역 2.58 ppb, 대조지역 0.31 ppb로 공업지역에서 월등히 높은 농도가 나타났다. 핵산은 유기용매로서 유지 세정 및 추출, 가솔린이나 등유 등에 많이 포함되어 있으며, 자동차용품점에서 브레이크클리너, 전자기판 세정제에도 많이 사용되는 물질이다. 석유화학관련 산업과 비닐클로라이드 모노머 생산공정에서 발생되며, 납을 함유한 가솔린의 첨가제로도 사용되는 1,2-다이클로로에탄의 경우 공업지역의 평균농도는 0.14 ppb이었으나 대조지역에서는 0.05 ppb로 나타나 산단으로부터의 VOC 배출량의 영향이 월등함을 보여주고 있다.

카보닐화합물의 지점별 농도분포 역시 대부분의 물질에서 공업지역의 농도가 대조지역의 농도보다

더 높은 수준을 나타내었다(그림 3). 카보닐 그룹 중 대표적인 폼알데하이드의 경우 공업지역에 위치한 독곶리에서 5.84 ppb, 대죽리에서 3.52 ppb로서 2.90 ppb의 농도를 나타내는 대조지점인 대산읍보다 더 높은 농도를 나타내었다. 아세트알데하이드는 독곶리에서 2.84 ppb, 대죽리에서 2.32 ppb로서 2.21 ppb인 대산읍보다 더 높은 농도를 나타내었다. 아세톤과 메틸에틸케톤은 위의 두 물질에 비해서 차이가 크지는 않았으나 공업지역의 농도가 대조지점보다 여전히 높은 수준으로 나타났다. 2개의 공업지점 중에서도 대죽리에 비하여 독곶리에서의 카보닐화합물 농도가 약 1.5배 정도 더 높은 것으로 나타났다.

3.3 계절별 VOC 농도분포

대산지역의 VOC 농도에 대한 계절별 특성을 비교한 결과는 그림 4에 나타내었다. 그림 4에는 3개 지점에서 측정된 자료 중 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌

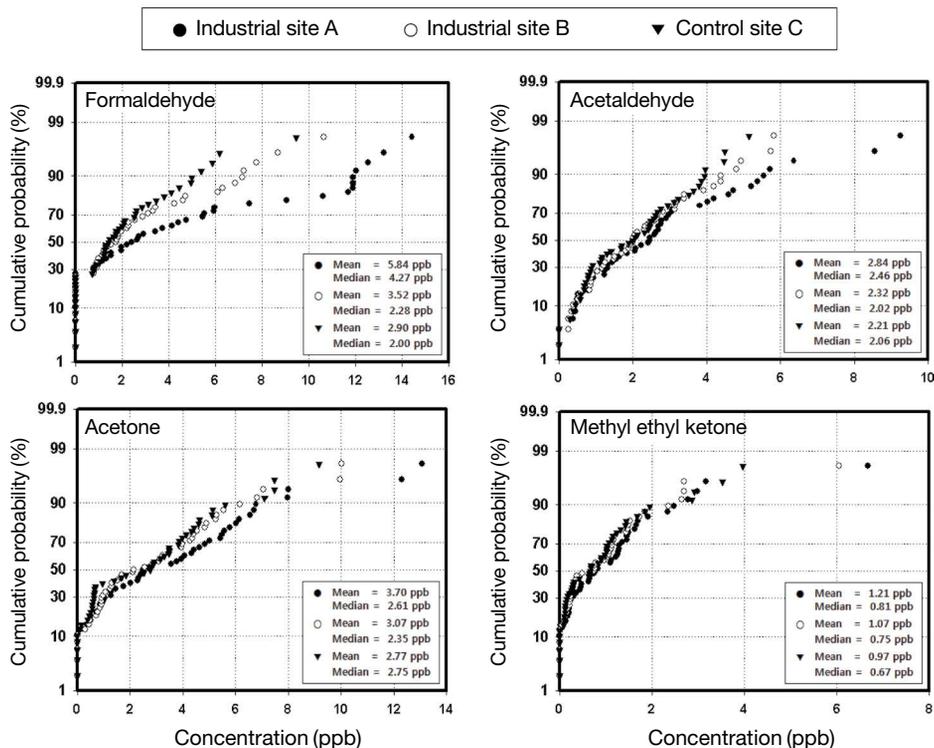


Fig. 3. Comparison of the concentrations of selected carbonyls between the industrial sites and the control site.

등의 BTEX 그룹과 비교적 높은 검출빈도와 평균농도를 보인 물질 중에서 1,2-다이클로로에탄과 헥산을 대표적인 물질로 선정하였다. 대산지역의 주요 VOC 농도의 계절변동성은 동고하저 현상이 뚜렷한 다환방향족탄화수소 그룹과는 달리 물질들마다 그 양상이 다양하게 나타났다. 이와 같이 다양한 계절분포를 보이는 이유는 화석연료의 사용에 따른 계절적인 영향보다는 조사기간 중 주변 배출원으로부터 배출량에 의한 영향이 크다고 할 수 있다. 전체적인 농도변동 양상은 공업지역인 독곶리와 대죽리 지점이 계절에 관계없이 고농도로 나타났다. 특히, 독곶리 지점에서 헥산의 경우 매우 높은 농도 수준을 나타냈으며, 대기가 안정화되는 겨울철에 가장 높은 농도를 보였다. 대체적으로 벤젠의 경우 주로 겨울철이 봄, 가을철에 비해 높은 농도를 나타냈고, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌과 같이 산업체에서 유기용제로 많이 사용되는 물질의 경

우 봄과 가을의 농도가 다른 계절에 비해 높게 나타났다. 전반적으로 여름철이 다른 계절에 비하여 낮은 농도가 나타난 이유는 여름철의 배출량이 적어서라기보다는 풍향(남풍)의 영향이 크게 미친 것으로 보인다.

카보닐화합물의 계절별 농도를 비교한 결과는 폼알데하이드와 아세트알데하이드를 대상으로 그림 5에 나타내었다. 광화학적 이차생성의 기여가 많을 것으로 판단되는 폼알데하이드와 악취물질로 알려진 아세트알데하이드의 경우 전체적으로 봄철에 타 계절보다 높은 농도를 나타내었다. 메틸에틸케톤과 아세톤의 경우도 이들과 유사한 양상을 보여 그림에 포함하지는 않았다. 카보닐화합물은 일차오염물질이자 대기 중 광화학반응을 통해 생성되는 이차오염물질로 분류된다. 따라서 여름철의 농도가 다른 계절에 비하여 증가하는 경향을 보인다고 알려져 있다 (Seo *et al.*, 2014a; Seo and Baek, 2011). 그러나 본 연구에서는 여

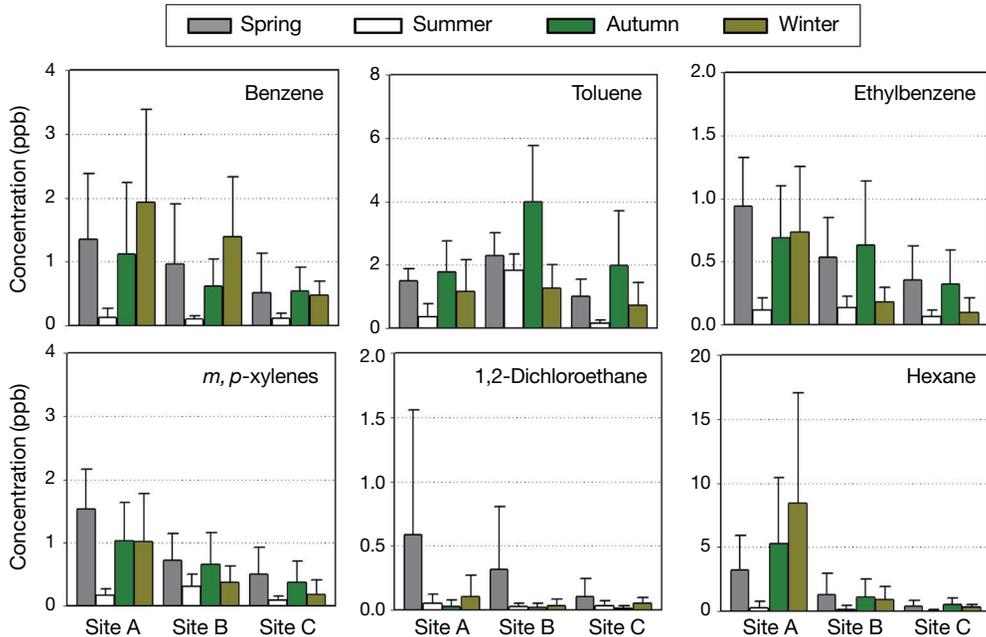


Fig. 4. Comparison of the seasonal average concentrations of selected VOC in the monitoring sites.

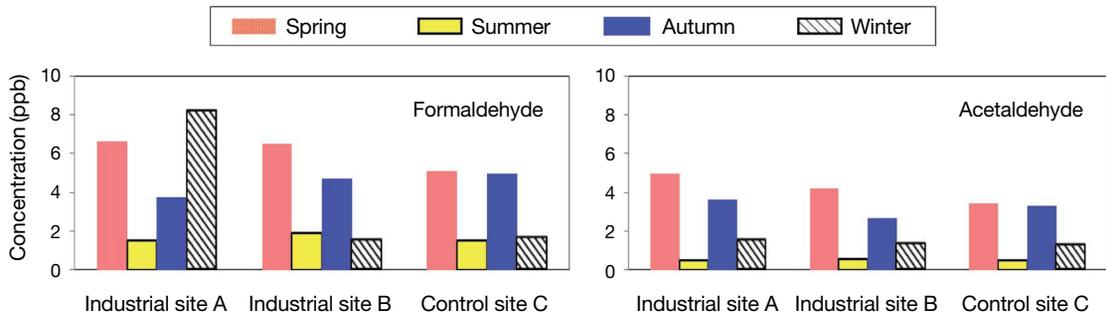


Fig. 5. Comparison of the seasonal average concentrations of selected carbonyls in the monitoring sites.

름철의 농도가 전반적으로 다른 계절에 비해 모두 낮게 나타났다. 이는 앞서 VOC 농도의 계절요인에 대해서 설명한 바와 같이 이 지역의 특이적인 바람 방향의 영향에서 기인한 것으로 추정된다. 폼알데하이드가 독곳리 지점에서 겨울철에 유독 높게 나타난 이유는 현재로서는 명확하게 설명하기 어려우며, 인근 산업에서의 국지적인 배출량이 일시적으로 영향을 미쳤을 것으로 보인다.

3.4 대산지역 유해대기오염물질 배출량 현황

대산지역에서 대기 중으로 배출되는 HAPs 배출원을 파악하기 위해서 유해화학물질 1개 이상을 1톤/년 이상 제조하거나 사용하는 사업장에 대해 조사하는 유해화학물질조사 프로그램 (Toxic Release Inventory (TRI), 현재는 Pollutants Release and Transfer Registers (PRTR)로 명칭이 변경됨)의 2010년도 자료를 이용하여 파악하였다 (PRTR, 2016). “화학물질 배출량조사”

는 한국표준산업분류에 의한 36개 업종에 속한 사업장 가운데, 대기환경보전법 또는 수질환경보전법에 의한 배출시설 설치허가 또는 신고를 한 종업원 수 30인 이상이면서, 메틸알코올, 톨루엔, 자일렌 등 388종의 화학물질 중 하나 이상의 물질을 연간 1톤(I 그룹)~10톤(II 그룹) 이상 제조·사용한 사업장을 대상으로 화학물질의 배출·이동·처리한 양에 대해 조사한다(Kim and Baek, 2019).

2010년도 화학물질 배출량조사 결과의 국가 전체 개요를 살펴보면, 전국적으로 34개 업종의 2,985개 사업장에서 취급한 213종의 화학물질을 조사하였다. 화학물질 취급량은 약 143,014천 톤이며, 환경으로 배출된 양은 약 50,034톤으로 취급량의 약 0.035%이다. 전체 배출량의 99.7%가 대기로 배출되었는데, 운송장비 제조업에서 가장 많은 35.1%를 배출하고 있으며, 고무 및 플라스틱 제조업(10.7%), 화학물질 및 화학제품 제조업(10.4%), 자동차 및 트레일러제조업(9.0%), 전기장비제조업(4.7%) 등 5개 업종에서 전체 배출량의 69.9%인 35,026톤을 배출하였다. 배출공정은 코팅공정(42.4%), 환경오염방지시설(34.1%), 이송·운반·분배·계량시설(5.2%), 혼합공정(4.4%)으로

전체의 99.7%를 차지하며, 대기배출량의 38.7%인 19,283톤이 점오염원(대기오염방지시설, 공정배기구 등)에서, 61.3%인 30,600톤이 비산배출원(밸브, 플랜지 등)에서 배출된 것으로 나타났다. 화학물질 종류별로는 유독물인 자일렌(34.9%), 톨루엔(13.7%), 메틸알코올(6.7%)이 가장 많이 배출되었고, 상위 10개 화학물질이 전체배출량의 85.5%를 차지하였다.

대산지역의 유해화학물질 배출사업장은 총 15개였으며, 총 52개 화학물질을 대기 중으로 배출하고 있는 것으로 파악되었다. 표 6에는 대산지역에서 배출되는 주요 화학물질배출량 중 VOC 관련 물질을 나타내었다. 대산지역에서 배출되는 특정유해대기오염물질은 총 10종이며, 가장 많이 배출되는 것은 2010년 기준으로 벤젠, 1,3-부타디엔, 에틸벤젠, 1,2-디클로로에탄, N,N-디메틸포름아미드로 전체 특정대기유해물질의 93.8%를 차지하는 것으로 파악되었다. 특정대기유해물질을 배출하는 업종은 기초화학물질 제조업, 원유정제처리업, 기타 기초유기화학물질 제조업, 기타 기초무기화학물질 제조업 등 4개 업종이었다.

VOC 배출량 자료 순위를 측정된 농도 순위와 비교한 결과 대체로 일치하는 것을 알 수 있었다. 즉, 측

Table 6. List of VOC with respect to the emission amounts from the sources in Daesan area.

| Rank | Chemical | Emission (kg/yr) | Number of source | Type of industry ^c | Rank | Organic chemical | Emission (kg/yr) | Number of source | Type of industry |
|------|------------------------------------|------------------|------------------|-------------------------------|------|--------------------------------|------------------|------------------|------------------|
| 1 | Propylene | 110,796 | 3 | A | 17 | 1-Butene | 20,582 | 4 | A |
| 2 | Ethylene | 99,551 | 2 | A | 18 | Vinyl acetate | 19,220 | 4 | A |
| 3 | n-Hexane | 89,101 | 4 | A | 19 | Methanol | 17,420 | 7 | A |
| 4 | Butane | 81,423 | 5 | A | 21 | Ethylene oxide ^{a,b} | 5,981 | 5 | A |
| 5 | Methyl-tert-butyl ether | 69,475 | 2 | A | 22 | Cyclohexane | 4,826 | 3 | A |
| 6 | Toluene | 65,594 | 7 | A | 23 | Vinyl chloride ^{a,b} | 4,801 | 1 | A |
| 7 | Xylenes | 65,186 | 6 | A | 25 | Methyl chloride | 1,620 | 2 | A |
| 8 | 2-Propanol | 64,037 | 2 | A | 27 | Methyl disulfide | 606 | 3 | A |
| 9 | Benzene ^{a,b} | 44,135 | 4 | A, B | 30 | Acrylonitrile | 473 | 1 | A |
| 10 | Acetic acid | 40,865 | 2 | A | 33 | 2-Methoxyethanol ^b | 212 | 1 | A |
| 11 | 1,3-Butadiene ^{a,b} | 32,666 | 3 | A | 37 | Isoprene | 60 | 1 | A |
| 12 | Styrene ^{a,b} | 30,665 | 4 | A | 38 | Propylene oxide ^{a,b} | 31 | 1 | A |
| 13 | Ethylbenzene ^{a,b} | 29,303 | 4 | A | 39 | Tributylamine | 24 | 1 | A |
| 14 | 1,2-Dichloroethane ^{a,b} | 26,945 | 1 | A, B | 41 | Nonylphenol | 15 | 1 | A |
| 15 | Naphtha | 23,762 | 4 | A | 43 | Formaldehyde ^{a,b} | 9 | 1 | A |
| 16 | N,N-Dimethylformamide ^b | 22,025 | 3 | A | 46 | Phenol ^{a,b} | 3 | 2 | A |

^aincluded in the 48 priority pollutants; ^bincluded in the 35 HAP; ^cIndustry type A: Petrochemical and basic chemical manufacturing industry; Industry type B: Crude oil refinery industry

정지점 전체자료의 연간평균농도 측면에서 가장 높은 농도로 나타난 물질은 헥산이었으며 배출량 순위는 3위였다(표 6). 배출량 순위 1, 2위를 차지한 프로펠렌과 에틸렌은 본 연구에서 측정하지 않았으므로 직접적인 비교는 어려우나 이들 두 물질을 제외하고는 가장 많은 배출량을 나타내는 물질의 농도 역시 가장 높은 것으로 나타났다. 이와 같이 톨루엔, 자일렌, 벤젠, 스타이렌, 에틸벤젠 등은 약간의 순위 변동은 있으나 모두 측정농도(표 6)에서도 상위권을 나타내고 있어 배출량이 많은 물질이 결국 높은 농도로 나타나고 있다는 사실을 확인할 수 있었다. 그러나 1,3-부타디엔의 경우 배출량은 높은 순위(측정대상 물질 중 6위)인 데 비하여 측정된 농도는 비교적 하위 순위(14위)로 나타났다. 이는 이중 결합을 가진 1,3-부타디엔의 반응성으로 인해 대기 중으로 배출된 후 빠른 시간 내에 분해되는 것으로 추정된다.

유해대기오염물질을 배출하는 여러 공정은 저장시설, 이송·운반·분배·계량시설, 화학반응공정, 분리·정제공정, 대기오염방지시설 등 5가지 공정으로 나타났다. 이들 중 이송·운반·분배·계량시설에서 배출하는 빈도가 가장 높은 것으로 파악되었다. 벤젠의 경우, 4개 사업장에서 배출되고 있으며, 배출업종은 석유화학계 기초화학물질제조업(83.1%), 원유정제 처리업(16.9%)이고, 배출공정은 이송·운반·분배·계량시설(73.6%), 저장시설(17.1%), 화학반응(4.9%), 대기오염방지시설(3.7%)에서 배출되는 것으로 나타났다. 1,3-부타디엔의 경우는 3개 사업장에서 배출되며, 업종은 석유화학계 기초화학물질 제조업, 배출공정은 이송·운반·분배·계량시설(70.9%), 화학반응(27.8%)에서 배출되는 것으로 파악되었다. 에틸벤젠은 4개 사업장에서 배출되며, 주된 업종은 석유화학계 기초화학물질 제조업(63.3%), 원유정제 처리업(36.7%)으로 나타났다. 주된 배출공정은 이송·운반·분배·계량시설(69.8%), 대기오염방지시설(14.6%), 저장시설(11.4%), 분리·정제공정(2.5%), 화학반응공정(1.7%)이었다. 1,2-디클로로에탄은 1개 사업장에서 배출되었으며, 저장시설(75%), 화학반응공정(18.8%)과 대

기오염방지시설(6.2%)이 주된 배출공정이었다. *N,N*-디메틸포름아마이드는 1개 업종의 3개 사업장에서 대부분 이송·운반·분배·계량시설(90.9%)에서 배출되었고 다음으로 저장시설(8.5%), 화학반응공정(0.6%)에서 배출되는 것으로 파악되었다. 염화비닐의 경우는 1개 사업장에서 배출되며, 전량이 화학반응공정에서만 배출되는 것으로 파악되었다. 이황화메틸은 3개 사업장에서 배출되었으며, 이송·운반·분배·계량시설에서 100% 배출되는 것으로 파악되었다. 아크릴로니트릴은 1개 사업장에서 전량이 화학반응공정에서 배출되었다. 포름알데히드의 경우도 1개 사업장에서 배출되고 있으며, 배출공정은 이송·운반·분배·계량시설에서 100% 배출되는 것으로 파악되었다.

4. 결 론

본 연구에서는 석유화학산단이 조성된 대산지역에서 총 72종의 VOC를 분석하였다. 측정결과 대산지역에서는 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌, 스타이렌의 경우 전체 시료에서 100%의 검출빈도를 보였다. 헥산, 카본테트라클로라이드, 에틸아세테이트는 90% 이상의 시료에서 검출되었다. 전체 72종의 VOC 중 25종의 물질이 50% 이상의 검출빈도를 보였으며, 24종의 물질은 10% 이하의 검출빈도를 나타내었다.

평균농도 측면에서는 헥산이 1.83 ppb로서 가장 높았으며, 다음으로 톨루엔(1.50 ppb), 에틸아세테이트(1.11 ppb), 벤젠(0.77 ppb), 스타이렌(0.66 ppb), *m,p*-자일렌(0.58 ppb), 에틸벤젠(0.40 ppb) 순으로 나타났다. 벤젠의 경우 환경기준치(연간 1.5 ppb)를 초과하지는 않은 수준이었다. VOC 배출량 자료 순위를 측정된 농도 순위와 비교한 결과 대체로 일치하는 것을 알 수 있었다. 즉, 헥산, 톨루엔, 자일렌, 벤젠, 스타이렌, 에틸벤젠 등 이 지역에서의 배출량이 많은 물질이 결국 높은 농도로 나타나고 있다는 사실을 확인할 수 있었다. 측정지점별 농도경향을 보면, 전반적으로 공업지역이 대조지역에 비하여 2배 이상의 높은 농

도를 보여 석유화학 관련 사업장의 영향을 반영하고 있었다. 카보닐화합물의 농도 역시 공업지역이 대조 지역에 비해 높게 나타났다.

계절별 평균 농도는 개별물질들마다 그 양상이 다양하게 나타났다. 따라서 대산지역의 VOC 농도는 계절요인보다는 주변 산단에서 배출되는 국지적 오염원에 의한 영향이 크다고 할 수 있다.

특히, 산단에 인접한 독곶리 지점에서 헥산의 경우 매우 높은 농도 수준을 나타냈으며, 겨울철에 가장 높은 농도 경향을 보였다. 대체적으로 벤젠의 경우 주로 겨울철이 봄, 가을철에 비해 높은 농도를 나타냈고, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌과 같이 산업현장에서 용제로 많이 사용되는 물질의 경우 봄, 가을철이 다른 계절에 비해 높게 나타났다. 대산지역의 풍배도를 조사한 결과 여름철을 제외하고는 모두 북풍계열의 바람이 지배적이었으나 여름철에는 대조적으로 남풍이 주풍이었다. 따라서 모든 측정항목에서 여름철에 농도가 낮게 나타난 현상은 남풍계열 풍향의 영향인 것으로 추정된다.

TRI (PRTR) 자료에 의하면 대산지역의 유해화학물질 배출사업장은 총 15개였으며, 총 52개 화학물질을 대기 중으로 배출하고 있는 것으로 파악되었다. 주된 배출업종은 석유화학계 기초화학물질 제조업과 원유정제 처리업이었으며, 배출공정은 주로 이송·운반·분배·계량시설, 저장시설 및 화학반응공정인 것으로 파악되었다.

본 연구의 결과 대산지역은 입주한 사업체의 수는 적지만 모두 대형 사업장이므로 VOC와 질소산화물에 대한 집중관리가 필요한 지역으로 사료된다. 대산지역은 비록 인근에 대규모 주거지역은 존재하지 않지만 이 지역에서 배출된 VOC는 남풍 계열이 강한 하절기에 수도권 등 내륙으로 이송되면서 지표면 오존 생성의 원인자로서의 역할이 클 것으로 추정된다. 따라서 향후 광화학스모그 모델링 연구를 통하여 이 점에 대한 과학적 연구와 조사가 필요할 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 국립환경과학원 연구사업인 ‘대산지역 유해대기오염물질 (HAPs) 조사연구사업’의 일환으로 수행되었으며, 실험실 간 비교평가에 도움을 주신 순천제일대학교 전준민 교수님, 서울시립대학교 김신도 교수님에게 감사의 뜻을 표합니다(이상 소속과 신분은 연구수행 당시의 시점임).

References

- Baek, S.O., Jeon, C.G. (2013) Current Status and Future Directions of Management of Hazardous Air Pollutants in Korea - Focusing on Ambient Air Monitoring Issues, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 29(5), 513-527, (in Korean with English abstract), <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2013.29.5.513>.
- Baek, S.O., Kim, M.H., Seo, Y.K. (2003) Evaluation of Fugitive Emission Characteristics of Airborne Volatile Organic Compounds from Different Source Categories, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 19(4), 363-376 (in Korean with English abstract).
- Baek, S.O., Kim, S.H., Kim, M.H. (2005) Characterization of atmospheric concentrations of volatile organic compounds in industrial areas of Pohang and Gumi cities, *Environmental Health and Toxicology*, 20(2), 167-178 (in Korean with English abstract).
- Baek, S.O., Seo, Y.K., Heo, G.S., Jeon, C.G., Lee, M.D., Han, J.S. (2016) Comparison of Measurement Methods for Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Adsorbent Tubes and Canisters, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 32(3), 305-319, (in Korean with English abstract), <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2016.32.3.305>.
- Japan Ministry of Environment (JMOE) (2016) PRTR information plaza Japan, <https://www.env.go.jp/chemi/prtr/notification/target.html> (accessed on Aug. 11, 2016).
- Jeon, J.M., Heo, D., Kim, D.S. (2003). Trends of Volatile Organic Compounds in the Ambient Air of Yeosu Industrial Complex, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 19(6), 663-677, (in Korean with English abstract), <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2003.19.6.663>.
- Kim, J.Y., Baek, S.O. (2019) Emission Characteristics of Airborne

- Toxic Chemicals in Yeongnam Region - Focusing on Health Risks, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 35(4), 461-475, (in Korean with English abstract), <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2019.35.4.461>.
- Kim, S.J., Kwon, H.O., Lee, M.I., Seo, Y., Choi, S.D. (2019) Spatial and Temporal Variations of Volatile Organic Compounds Using Passive Air Samplers in the Multi-industrial City of Ulsan, Korea, *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 5831-5841, <https://doi.org/10.1007/s11356-018-4032-5>.
- Kim, Y.P., Lee, G. (2018) Trend of Air Quality in Seoul: Policy and Science, *Aerosol and Air Quality Research*, 18, 2141-2136, <https://doi.org/10.4209/aaqr.2018.03.0081>.
- Korean Industrial Complex Cooperation (KICC) (2017) A Statistics of Korean Industrial Complexes for 15 years (2001-2016), 102 p.
- Lee, J.H., Han, J.S., Yun, H.K., Cho, S.Y. (2007) Evaluation of Incremental Reactivity and Ozone Production Contribution of VOCs Using the PAMS Data in Seoul Metropolitan Area, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 23(3), 286-296, (in Korean with English abstract), <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2007.23.3.286>.
- Meteorological Office (2011) AWS Data, 2010.11.1~2011.9.30, <http://www.kma.go.kr> (accessed on Sept. 10, 2011).
- Na, K.S., Kim, Y.P., Jin, H.C., Moon, K.C. (1998) Concentrations of Water-soluble Particulate, Gaseous Ions and Volatile Organic Compounds in the Ambient Air of Ulsan, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 14(4), 281-292 (in Korean with English abstract).
- Na, K.S., Kim, Y.P., Moon, K.C. (1999) Comparison of the Concentrations of Ambient Volatile Organic Compounds at an Ulsan Industrial Site in 1997 and 1998, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 15(5), 567-574 (in Korean with English abstract).
- Nguyen, T.N.T., Jung, K.S., Son, J.M., Kwon, H.O., Choi, S.D. (2018) Seasonal Variation, Phase Distribution, and Source Identification of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons at a Semi-rural Site in Ulsan, South Korea, *Environmental Pollution*, 236, 529-539, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.01.080>.
- Organization for Economic Cooperation and Development (OECD) (2014) Guidance Document on Elements of a PRTR: Part 1, 126 p.
- Patrick, D.R. (1994) The Definition of Toxic Air Pollutants, in Patrick, D.R. (ed), *Toxic Air Pollution Handbook*. Van Nostrand Reinhold, New York, pp. 16-18.
- Pollutant Release and Transfer Register (PRTR) (2016) Pollutant Release and Transfer Register System. <http://ncis.nier.go.kr/tri/> (accessed Aug. 9, 2016).
- Seo, Y.K., Baek, S.O. (2011) Characterization of Carbonyl Compounds in the Ambient Air of an Industrial City in Korea, *Sensors*, 11, 949-963. <https://doi.org/10.3390/s110100949>.
- Seo, Y.K., Chung, S.H., Baek, S.O. (2011) Current Status and Prospective of Hazardous VOC in Ambient Air, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 27(6), 734-745, (in Korean with English abstract), <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2017.27.6.734>.
- Seo, Y.K., Suvarapu, L.N., Baek, S.O. (2013) Characterization of Volatile Organic Compounds at a Heavy Traffic Site in Daegu, South Korea, *Asian Journal of Chemistry*, 25, 2912-2922, <https://doi.org/10.14233/ajchem.2013.14472>.
- Seo, Y.K., Suvarapu, L.N., Baek, S.O. (2014a) Characterization of Odorous Compounds (VOC and carbonyl compounds) in the Ambient Air of Yeosu and Gwangyang, Large Industrial Areas of South Korea, *Scientific World Journal*, Article ID 824301, 18 pages, <https://doi.org/10.1155/2014/824301>.
- Seo, Y.K., Suvarapu, L.N., Cho, B.Y., Baek, S.O. (2014b) A Study on Optimal Combination of Adsorbents for Sampling of C4~C10 Hydrocarbons in Ambient Air and Analysis with Thermal Desorption and Gas Chromatography Coupled with Mass Spectrometry, *Asian Journal of Chemistry*, 26, 5283-5290, <https://doi.org/10.14233/ajchem.2014.17373>.
- Thang, P.Q., Kim, S.J., Lee, S.J., Ye, J., Seo, Y.K., Baek, S.O., Choi, S.D. (2019) Seasonal Characteristics of Particulate Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in a Petrochemical and Oil Refinery Industrial Area on the West Coast of South Korea, *Atmospheric Environment*, 198, 398-406, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.11.008>.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA) (1990) Definition and Procedure for the Determination of the Method Detection Limit, Code of Federal Regulations, Part 136, Appendix B, pp. 537.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA) (1997) Compendium of Methods TO-17. Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air, 2nd Ed., EPA/625/R-96/010b, 51 p.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA) (2016) Integrated Risk Information System, <https://www.epa.gov/iris> (accessed on Aug. 15, 2016).
- Woolfenden, E.A. (1997) Monitoring VOCs in Air Using Pumped Sampling onto Sorbent Tubes Followed by Thermal Desorption-Capillary GC Analysis: Summary of

Reported Data and Practical Guidelines for Successful Application, Journal of Air and Waste Management Association, 47, 20-36, <https://doi.org/10.1080/10473289.1997.10464411>

World Health Organization (WHO) (2000) Guidelines for Air Quality for Europe, WHO Pub., European Ser. No. 91, 273 p.

Authors Information

백성옥 (영남대학교 환경공학과 교수)

서영교 (국립환경과학원 대기공학연구과 환경연구사)

김종호 (한서대학교 인프라시스템학과 교수)