

ORIGINAL ARTICLE

녹산국가산단의 대기질 개선 및 관리방안: 휘발성유기화합물질 위주로

강종민*

부산광역시 보건환경연구원

Improving and Managing Air Quality in Noksan National Industrial Complex: Focus on Volatile Organic Compounds

Jong-min Kang*

Busan Metropolitan City Institute of Health & Environment, Busan 46616, Korea

Abstract

For volatile organic compounds (VOCs) emanating from workplaces within the Noksan national industrial complex, the emission characteristics of pollutants were identified through zone-based measurements using vehicles equipped with selective ion flow tube mass spectrometry(SIFT-MS). The average concentration of total VOCs was higher in zones 2, 4, and 5 than in zones 1, 3, and 6, and was 2.1 to 4.2 times higher than background concentrations. The average concentrations of pollutants investigated were (from highest to lowest) methyl ethyl ketone, formaldehyde, methanol, and n-hexane. However, the pollutants that should be prioritized for reduction to decrease ozone generation were (from highest to lowest) methyl ethyl ketone, n-hexane, for maldehyde, and ethylbenzene+xylene. Benzene, a substance governed by atmospheric environmental standards, exhibited a frequency distribution exceeding the stipulated limits, and concentrations exceeding 100 ppb were identified for methyl ethyl ketone, methanol, toluene, and n-hexane. In certain class 4 and 5 workplace facilities, VOC emissions and emission prevention installations were inadequately managed, necessitating the formulation of management measures for small enterprises. Also, workplaces that emit large amounts of VOCs need to upgrade to VOC-prevention installations with higher processing efficiencies. To efficiently monitor VOCs in a wide range of areas, such as the Noksan national industrial complex, it is considered appropriate to monitor workplaces that emit high concentrations of VOCs using mobile SIFT-MS in real time rather than relying on fixed monitoring methods. A specialized method targeting approximately 10 VOCs is necessary to quickly track emission sources. Furthermore, it is essential to phase in a system for the intensive management of suspected workplaces based on accumulated data from SIFT-MS in areas where high VOC concentrations are measured and to establish a cooperative system for sharing data between relevant institutions.

Key words : Noksan national industrial complex, Photochemical ozone creation potential, Selective ion flow tube mass spectrometry, Volatile organic compounds

1. 서론

부산시의 대기오염물질 배출사업장 관리는 먼지, SO_x, NO_x 등 기본부과금 산정 항목에 편중되어 있으나

매년 구·군에서 의뢰하는 대기배출시설 오염도 검사 결과에 의하면 이러한 기준성 대기오염물질에 대한 배출 허용기준 초과 사업장은 지속적으로 줄어들고 있다. 녹산국가산단에서 대기오염물질 배출 사업장으로 등록된

Received 22 July, 2024; Revised 4 September, 2024;

Accepted 5 September, 2024

*Corresponding author : Jong-min Kang, Busan Metropolitan City Institute of Health & Environment, Busan 46616, Korea
Phone : +82-51-309-2953
E-mail : jongmin1@korea.kr

© The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.
© This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

업체는 441개소이다. 그 중에서 대기배출원관리시스템(Stack emission management system, 이하 SEMS)으로 관리되고 있는 1~3종 사업장이 65개소를 차지하고 있고 나머지 85%에 해당하는 376개소는 4, 5종 사업장으로 구청 인력에 의한 출장, 점검하는 방식으로 관리되고 있다. 그러나 방대한 관할사업장 수에 비해 관리하는 인원은 상대적으로 적어서 불법으로 대기오염물질을 배출하는 사업장을 단속하는 것에는 한계가 있으므로 사업장 관리정책에 대한 패러다임 전환이 요구되는 시점이다. 특히, 금속·기계, 섬유·의복, 석유·화학 등 다양한 업종들이 입주해 있는 녹산국가산단의 경우 기준성 대기오염물질 이외에도 상대적으로 독성이 강한 휘발성 유기화합물질(Volatile organic compounds, 이하 VOCs)이 다수 배출되고 있어 이에 대한 관심과 함께 적극적인 관리가 요구되고 있다(Kim et al., 2019).

VOCs는 초미세먼지와 오존을 생성시키는 원인물질로도 알려져 있으며 자연적인 발생보다 사업장에서 인위적인 요인에 의해 다량으로 발생하고 있어 관리대상 오염물질 중 우선순위가 갈수록 높아지고 있다. 이러한 VOCs는 흡착관, 테들러 백(tedlar bag), 카트리지를 이용하여 시료를 채취한 후 GC/MS (Gas chromatograph/Mass spectrometer)나 HPLC (High performance liquid chromatography)를 이용하여 분석하는 시스템으로 항목에 따라 분석방법이 상이하고 복잡하며 분석시간도 1시간~수시간 이상 걸려 검사하는데 애로가 많았다. 하지만 최근에는 실시간 이동형 질량분석시스템(Selective ion flow tube mass spectrometry, 이하 SIFT-MS)을 이용한 대기질 측정 방법이 새롭게 시도되고 있다.

Youn et al.(2020)은 SIFT-MS를 장착한 이동측정시스템에 의한 산업단지 유해대기오염물질 오염도 측정에 대한 연구를 수행한 바 있다. Choi et al.(2021)은 SIFT-MS를 이용하여 VOCs 84종에 대한 사상공업지역과 신평·장림일반산단 주변 대기오염물질 분포 특성을 조사하였고 Yu et al.(2022)은 SIFT-MS를 이용하여 울산지역의 대기 중 VOCs 농도분포 특성을 연구하였다.

SIFT-MS는 시료의 전처리 과정을 거치지 않아 수십종의 VOCs를 실시간(수초~수십초 간격)으로 연속 측정이 가능하며 별도의 시료 농축 없이 ppt level까지 분석이 가능하다(Syft technologies. Co. Ltd., 2019). 따라서 차량에 탑재하여 이동하면서 산업단지 오염도를 조사하거나 화학물질 누출사고가 발생한 사업장 주

변의 오염물질을 실시간으로 모니터링하는 화학사고 대응 현장조사에 활용되고 있다. 최근에는 국립환경과학원에서 SIFT-MS 운영 가이드 라인(2020)을 제작, 배포하여 유해대기오염물질 배출량이 높은 산단 위주의 배출원 지도점검에 SIFT-MS를 활용하고 있으며, VOCs 발생 우심지역에 대한 오염물질 조사에도 이용되고 있다. 우리원에서는 2022년 구청과 협업하여 녹산국가산단과 신평·장림일반산단을 대상으로 SIFT-MS를 탑재한 차량으로 모니터링하고 SEMS, 화학물질 배출·이동량 정보(Pollutant release and transfer registers, 이하 PRTR), 대기배출시설 설치 허가증 및 신고증명서 자료를 종합 검토하여 VOCs 농도가 높은 지역에 대한 배출의심 업체를 선별, 점검하였다. 그 결과 미신고 대기배출시설에서의 오염물질 불법배출, 방지시설 미비, 배출허용기준 초과 등 대기환경보전법 위반 사업장이 과반을 넘는 성과가 있었다.

따라서 본 연구에서는 부산시를 대표하는 녹산국가산단을 대상으로 SIFT-MS를 탑재한 차량을 이용하여 사업장에서 배출되고 있는 VOCs에 대한 배출특성을 진단하여 산단의 대기질을 보다 더 효율적으로 개선, 관리하는 방안을 모색하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 측정대상 및 기성

녹산국가산단은 부산시의 부족한 공업용지 확보와 부산 소재 공장들의 이전, 재배치를 통한 도시환경을 개선하고자 부산시 강서구 송정동 일대에 6,998천 m^2 의 부지를 조성하여 1990년에 착공, 2008년에 준공하였다(DAUM encyclopedia, 2023). 본 연구는 부산지역 산업단지 중 가장 규모가 큰 녹산국가산단을 대상으로 SIFT-MS를 탑재한 차량을 이용하여 구역별로 이동 조사하는 방식이다. 조사 구역 배치는 산업단지 설계 당시 업종별 배치도(Fig. 1)에서 구분한 1구역(정밀기계), 2구역(조립금속기계), 3구역(정보통신·정밀요업), 4구역(섬유·의복), 5구역(석유·화학), 6구역(기타)으로 분류하였다. 조립금속기계 업종이 산단 중앙과 서쪽에 대규모로 배치되어 있으며 기타 업종이 공단 동쪽과 남쪽 끝단으로 넓게 배치되어 있다. 섬유·의복과 석유·화학 업종이 산단 동서와 남북을 잇는 주도로를 경계로 하여 양쪽으로 입주해 있으며 정밀기계 업종은 산단 서쪽에 입주해 있고 정보통신과 정밀요업 업종이 남북을 잇는 주

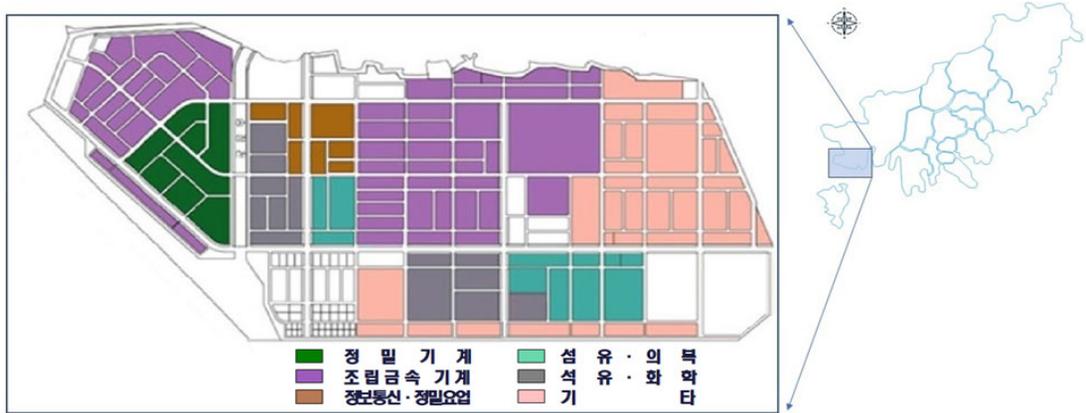


Fig. 1. Location and layout of Noksan national industrial complex.

도로의 북쪽 입구에 배치되어 있다.

녹산국가산단의 2023년 기준으로 입주한 업체수는 1,563개소이다. 대기배출시설 인·허가 업체수는 441개소로 다양한 업종의 사업장이 입주해 있으며 기계 부문이 약 45.1%로 주종을 이루고 있다(DAUM encyclopedia, 2023). 대기배출시설 규모를 살펴보면 1, 2종의 대규모 배출사업장과 3~5종의 중·소형 배출사업장이 혼재되어 있다.

본 연구에서 SIFT-MS로 조사하는 동안에 VOCs 농도에 영향을 미치는 기상인자를 파악하고자 기온측정은 SIFT-MS에 자체 운영 중인 기상장비 데이터를 활용하였다(Table 1). 풍향과 풍속은 SIFT-MS 탑재 차량의 이동방향과 운행속도에 따라 수시로 변하므로 상대습도와 함께 녹산국가산단에 위치한 도시대기측정소의 기상 데이터를 참고하였다. 기온은 겨울인 1분기에는 7.6~13.4℃, 봄, 가을인 2, 4분기에는 19.7~27.5℃, 여름인 3분기에는 25.8~33.1℃로 관측되었으며 습도는 건기인 1, 4분기에는 36~60% 낮고 우기인 2, 3분기에는 51~83%로 높게 조사되었다. 풍속은 조사 당일 기상 상황에 따라서 무풍~1.7 m/s까지 다양하게 관측되었으며 풍향은 겨울, 봄, 여름인 1~3분기에는 남남서, 남서풍이 높은 빈도를 보였고 가을철인 4분기에는 북동, 동풍이 주풍향으로 나타났다.

2.2. 측정방법

2.2.1. 측정대상 VOCs

SIFT-MS를 이용한 질량분석 Method는 국립환경과

학원에 제공한 미세먼지 계절관리제 Method를 사용하였다(National Institute of Environmental Research, 2021).

미세먼지 계절관리제 Method는 배출허용기준과 특정대기유해물질 등을 참고하여 법적으로 지정된 관리대상물질 중 SIFT-MS로 측정이 가능한 31종의 VOCs로 구성되어 있다(Table 2). 다만 SIFT-MS에서는 일부 이성질체 물질, 분자량이 매우 유사한 물질 및 이온화된 물질 중 분자량이 동일한 물질은 개별 분석되지 않고, 하나의 물질로 분석되는 특징이 있다. 측정대상 31종 VOCs 중에는 클로로폼($CHCl_3$)과 다이클로로메테인(CH_2Cl_2), 1,2-다이클로로에테인($C_2H_4Cl_2$)과 염화비닐(C_2H_3Cl), 에틸벤젠(C_8H_{10})과 o,m,p-자일렌(C_8H_{10}), 이황화메탈($C_2H_6S_2$)과 페놀(C_6H_5OH)이 이에 해당되며 따라서 실제 정량되는 VOCs는 25종이다.

2.2.2. SIFT-MS 분석 조건 및 정도관리

SIFT-MS (VOICE200 ultra, Syft technologies. Co. Ltd.)는 가스상의 물질을 화학적으로 이온화시켜 생성된 이온성 물질에 대한 질량과 강도를 분석하여 정량·정성하는 장비로 수십 종의 가스상 물질을 단시간에 분석할 수 있다(Son et al., 2018). SIFT-MS에서는 GC에서와 같은 검량선을 이용하는 상대정량법이 아닌 화학적 이온화 방식을 이용하여 반응이온(H_3O^+ , NO^+ , O_2^+)이 유기분자들과 반응하여 생성된 생성이온을 개별 측정하여 다음의 계산식에 의해 유기물질의 농도를 산출하는 절대정량법을 이용한다.

Table 1. Weather conditions during the period measured using SIFT-MS

Measuring date			Temperature (°C)	Humidity (%)	Wind speed (m/s)	Prevailing wind direction
1st Quarter	Morning	2023. 2. 27.~2. 28.	7.6~13.4	45~62	0.1~1.7	SSW,WSW
	Afternoon	2023. 2. 16.~2. 17.	8.6~11.0	42~58	0.0~0.3	SSW
2nd Quarter	Morning	2023. 6. 7.~6. 8.	21.4~27.5	60~79	0.1~0.8	SW, SSW
	Afternoon	2023. 5. 15., 5. 24.	19.9~25.7	60~79	0.2~0.5	SSW, S
3rd Quarter	Morning	2023. 8. 25., 9. 5.	25.8~32.0	51~83	0.5~1.6	SW, ENE
	Afternoon	2023. 8. 16., 8. 21.	27.0~33.1	66~81	0.2~0.4	S, SSW
4th Quarter	Morning	2023. 10. 12.~10. 13.	19.7~23.9	41~60	0.6~1.1	NE, E, ENE
	Afternoon	2023. 10. 6., 10. 10.	21.0~25.2	36~43	0.2~1.4	NE, E, ENE

Table 2. Summary of target VOCs analyzed by SIFT-MS

No.	Compounds name	Molecule	Emission standards for air pollutants (ppm)	No.	Compounds name	Molecule	Emission standards for air pollutants (ppm)
1	carbon tetrachloride	CCl ₄	3	17	tetrachloroethylene	C ₂ Cl ₄	50
2	aniline	C ₆ H ₇ N	25	18	ethylbenzene	C ₈ H ₁₀	23
3	benzene	C ₆ H ₆	6	19	m-xylene	C ₈ H ₁₀	-
4	styrene	C ₈ H ₈	23	20	o-xylene	C ₈ H ₁₀	-
5	acrolein	C ₃ H ₄ O	-	21	p-xylene	C ₈ H ₁₀	-
6	acrylonitrile	C ₃ H ₃ N	3~20	22	trichloroethylene	C ₂ HCl ₃	50
7	propylene oxide	C ₃ H ₆ O	90	23	vinyl Acetate	C ₄ H ₆ O ₂	-
8	chloroform	CHCl ₃	5	24	methyl ethyl ketone	C ₄ H ₈ O	-
9	dichloromethane	CH ₂ Cl ₂	50	25	toluene	C ₇ H ₈	-
10	formaldehyde	CH ₂ O	8	26	methanol	CH ₄ O	-
11	acetaldehyde	C ₂ H ₄ O	10	27	hexane	C ₆ H ₁₄	-
12	naphthalene	C ₁₀ H ₈ O	-	28	methyl tert-butyl Ether	C ₅ H ₁₂ O	-
13	1,3-butadiene	C ₄ H ₆	6	29	2-propanol	C ₃ H ₈ O	-
14	ethylene oxide	C ₂ H ₄ O	3	30	dimethyl disulfide	C ₂ H ₆ S ₂	-
15	1,2-dichloroethane	C ₂ H ₄ Cl ₂	12	31	phenol	C ₆ H ₅ OH	4
16	vinyl Chloride	C ₂ H ₃ Cl	10~90				

Table 3. Operating conditions of SIFT-MS for VOCs analysis

Parameter	Value
Sample inlet temperature	120°C
Flow tube temperature	120°C
Hex heater temperature	120°C
Wet source pressure	850 mTorr
Dry source pressure	3.50 Torr
Flow tube pressure	110 mTorr
Upstream pressure	2.5e ^{-0.4} Torr
Downstream pressure	50 mTorr

Table 4. Summary of VOCs blank concentration test, MDL with SIFT-MS

Compounds	Measured blank concentrations(ppb)						RSD (%)	MDL (ppb)
	1 st	2 nd	3 rd	4 th	5 th	Avg.		
carbon tetrachloride	0.02	0.04	0.04	0.02	0.02	0.03	32.3	0.03
aniline	0.02	0.02	0.05	0.04	0.04	0.03	38.2	0.04
benzene	0.14	0.06	0.07	0.06	0.06	0.08	46.2	0.10
styrene	0.13	0.12	0.05	0.05	0.09	0.09	40.2	0.11
acrolein	0.39	0.70	0.51	0.44	0.48	0.50	23.5	0.36
acrylonitrile	0.30	0.18	0.13	0.21	0.21	0.21	29.5	0.18
propylene oxide	4.53	4.09	4.28	4.50	4.58	4.40	4.7	0.62
chloroform+dichloromethane	4.08	3.07	2.82	4.09	3.00	3.41	18.2	1.86
formaldehyde	3.31	3.67	3.55	3.52	3.08	3.43	6.8	0.69
acetaldehyde	4.20	5.32	5.77	4.59	5.75	5.13	13.8	2.12
1,3-butadiene	0.08	0.09	0.03	0.04	0.10	0.07	42.8	0.09
naphthalene	0.23	0.26	0.17	0.27	0.23	0.23	17.4	0.12
ethylene oxide	4.51	6.28	6.06	5.41	5.90	5.63	12.5	2.11
tetrachloroethylene	0.07	0.03	0.05	0.04	0.07	0.05	36.1	0.06
1,2-dichloroethane+vinyl chloride	0.04	0.09	0.02	0.09	0.05	0.06	50.8	0.09
ethylbenzene+o,m,p-xylene	0.17	0.16	0.10	0.16	0.20	0.16	22.5	0.11
trichloroethylene	0.28	0.15	0.17	0.26	0.40	0.25	40.3	0.30
vinyl acetate	1.24	1.34	1.37	1.23	1.07	1.25	9.2	0.35
methyl ethyl ketone	0.21	0.20	0.31	0.37	0.23	0.26	27.7	0.22
toluene	0.76	0.66	0.57	0.68	0.57	0.65	12.0	0.23
methanol	2.04	2.47	2.24	2.15	2.28	2.24	7.1	0.48
n-hexane	4.43	4.87	2.84	4.32	5.14	4.32	20.6	2.67
methyl tert-butyl ether	1.01	1.08	0.95	1.02	0.96	1.00	5.2	0.16
2-propanol	0.21	0.20	0.22	0.24	0.13	0.20	21.4	0.13
dimethyl disulfide+phenol	0.06	0.09	0.08	0.11	0.06	0.08	28.0	0.07

Table 5. Amounts of atmospheric emitted VOCs reported by workplaces in Noksan industrial complex (PRTR, as of 2021)

No.	Substance	CAS	atmospheric emissions(kg/yr)
1	formaldehyde	0050-00-0	716
2	methanol	0067-56-1	30
3	2-propanol	0067-63-0	290
4	dichloromethane	0075-09-2	128,668
5	methyl ethyl ketone	0078-93-3	352,879
6	trichloroethylene	0079-01-6	14379
7	toluene	0108-88-3	25,603
8	phenol	0108-95-2	1
9	o-,m-,p-xylene	1330-20-7	8,104
Total			530,665

$$[A] = y \frac{[P^+]}{[R^+]k}$$

여기서, $[A]$: 유기물질 농도(ppb), y : 기기보정계수 (Instrument calibration function, ICF), $[P^+]$: 생성이온 농도, $[R^+]$: 반응이온 농도, k : 반응속도 상수이다. 반응속도 상수(k-factor)는 생성이온과 반응이온이 단위시간 내에 반응하는 속도이며 이 값에 의해 반응물의 정량 결과가 달라질 수 있다. 반응속도 상수는 SIFT-MS 제조사에서 기본값을 제공하고 있으며 이번 연구에 적용된 SIFT-MS의 분석조건은 Table 3에 나타내었다. SIFT-MS에 고순도 질소(N_2 99.999%, Rigas CO. Ltd.)를 MFC (Mass flow controller)로 직접 연결하여 2시간 정도 연속적으로 공급하여 장비를 안정시킨 후 총 5회에 걸쳐 바탕농도를 측정하였다. SIFT-MS 측정값의 검출한계(Method detection limit)는 고순도 질소가스를 사용하여 측정한 바탕농도의 표준편차에 3배에 해당하는 농도로 Table 4에 제시하였다. SIFT-MS의 정상가동 유무 확인을 위해서 연 1회 외부표준물질(TO-14, TO-15, HAPs 표준물질)을 이용하여 성능을 확인하였으며 장비 가동 후 starting up 과정을 통하여 기기의 기본적인 상태를 확인하는 절차를 진행하였다. 장비성능을 일정하게 유지시켜 주기 위한 내부 정도관리는 분자량 28.05~236.10의 넓은 범위의 VOCs (에틸렌, 이소부탄, 벤젠, 톨루엔, 테트라플로로벤젠, 퍼플로로벤젠, 옥타플로로톨루엔)가 들어있는 2 ppm, Tuning standard gas를 이용하여 자체적으로 실시하였으며 SIFT-MS의 성능을 확인한 후 시료 측정을 진행하였다.

대기 중 오존 생성을 유발하는 전구물질인 VOCs는 인위적인 배출원 외에도 산림 등과 같은 자연 생태계에서 많이 존재하므로 산업단지 주변에서 발생하는 VOCs의 거동 특성과 비교하기 위해 인근 오염원이 없는 자연녹지지역에 위치한 신라대학교에서 배경농도를 측정하였다. 프로필렌옥사이드 등 일부항목에서 고순도 질소가스로 측정한 바탕농도보다 배경농도가 더 낮게 조사되었는데 이는 배경농도 측정지역이 일부항목에서 고순도 질소가스 제조 여건보다 상대적으로 청정한 곳을 간접적으로 알 수 있는 수치이다.

2.2.3. 녹산국가산단 측정 대상 VOCs의 대기 배출량

녹산국가산단에서 대기 중으로 배출되는 측정 대상 VOCs 양을 파악하기 위해서 PRTR에서 제공하는 공개 자료를 이용하였다(National Institute of Chemical Safety, 2023). PRTR에서 조사대상 화학물질은 대기 배출시설 설치 허가 및 신고를 한 사업장 중 화학물질 배출량 조사대상 업종에 해당되면서 조사대상 화학물질을 조사기준(I 그룹; 1 ton/yr, II 그룹; 10 ton/yr) 이상 취급하는 사업장으로 녹산국가산단은 화학물질 및 화학제품 제조업, 섬유제품제조업 등 한국표준산업분류에 의한 50개 업종이 이에 해당된다(Ministry of Environment and National Institute of Chemical Safety, 2023). 본 연구에서는 대기로 배출되는 측정 대상 VOCs 31종 중 녹산국가산단 사업장에서 대기 배출량으로 신고한 9종의 VOCs에 대한 자료를 Table 5에 나타내었다. PRTR에 의하면 녹산국가산단 내 사업장에서 측정 대상 9종에 대한 VOCs의 대기 배출량은 530,665 kg/년이었다. 메틸에틸케톤과 다이클로로메테인의 배출량이 352,879 kg/년, 128,668 kg/년으로 많았으며 메탄올, 페놀의 배출량은 30 kg/년, 1 kg/년으로 미미한 수준이었다.

2.2.4. VOCs 시료 측정

차량 내부에 장착되어있는 SIFT-MS는 밧데리로 가동되나 SIFT-MS를 탑재한 차량은 가솔린으로 운행하는 방식이다. 하지만 시료를 채취하는 도입구가 차량 운전석 상부에 위치하고 있으므로 SIFT-MS 탑재 차량의 운행에 따른 배기가스의 영향은 미미한 것으로 판단되었다. 녹산국가산단의 대기 중 VOCs의 특성을 파악하기 위하여 업종별 배치도에 따라 6개 구역별로 구분하여 간선도로를 SIFT-MS 탑재 차량으로 주행하면서 실시간으로 측정하였다. 구역별로 간선도로를 1회 주행 후 측정한 결과를 산술평균하여 구역별 1회 측정된 평균농도로 하였다.

VOCs의 계절별, 시간별 농도변화를 확인하기 위하여 분기별로 오전과 오후로 구분하여 측정하였으며 차량은 15 km/hr 이하로 주행하면서 도로 인근 사업장의 오염도를 9초 간격으로 측정하였다. 주행 중 횡단보도나 떨어져 있는 동일 구역으로 이동할 때에는 측정값의 오차를 줄이기 위하여 VOCs 측정을 일시 정지하였으며 VOCs의 공간적 농도분포를 확인하기 위하여 차량의 위성위치정보(GPS) 수신기를 이용하여 실시간 GPS 이동 좌표를 측정하였다. 오염지도는 SIFT-MS 제조사

에서 제공하는 Origin 프로그램을 활용하여 측정된 VOCs를 항목별로 작성하였다. 측정값은 SIFT-MS 1회 측정시간과 주행속도에 따라 이동한 거리마다 지도에 표시되며 측정시간은 9초, 주행속도는 평균 15 km/hr이므로 약 37.5 m 간격으로 항목별 농도값에 따라 색깔별로 표출하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 녹산국가산단 VOCs 배출특성 평가

녹산국가산단의 배치도에는 업종에 따라 1~6구역으로 구분되어 있으며 2구역과 6구역은 규모가 상당히 크고 나머지는 중·소형 규모이다. SIFT-MS를 탑재한 차량으로 녹산국가산단의 VOCs를 2023년 2월, 5~6월, 8~9월, 10월에 6개 구역별로 오전과 오후로 측정하여 평균농도와 최고농도를 Table 6-1~4에 나타내었다. 대다수 VOCs에서 최소농도는 검출한계 이하의 값으로 측정되었으나 폼알데하이드, 아세트알데하이드, 메탄올은 최소농도가 미량으로 측정되었다. 배경농도는 신라대학교에서 분기별로 측정하였으며 평균농도와 최고농도로 나타내었다.

본 연구에서 SIFT-MS를 이용하여 측정한 31종 VOCs 농도의 합을 TVOCs(Total VOCs)로 표기하였으며 TVOCs는 분기별로 오전, 오후에 각각 2,000개 이상이 수집되었다. 녹산국가산단 TVOCs의 평균농도는 4구역, 142.7 ppb > 5구역, 103.6 ppb > 2구역, 101.1 ppb > 3구역, 79.8 ppb > 1구역, 74.2 ppb > 6구역, 71.7 ppb 순으로 조사되었으며 섬유·의복 업종 사업장이 많은 4구역에서 배경농도인 신라대학교 TVOCs의 평균농도 33.9 ppb 보다 4.2배 높게 조사되었다. 분기별 TVOCs의 평균농도는 1분기와 4분기에 각각 83.5 ppb, 69.8 ppb로 조사되었으나 2분기와 3분기에는 각각 113.3 ppb와 112.2 ppb로 상대적으로 높게 조사되었는데 이는 계절적 온도상승으로 사업장 환기량 증가에 따른 영향이 반영된 것으로 판단된다. 선행연구에 의하면 울산의 공단 인근 지역인 야음동에서 조사한 VOCs 105개 항목 중 벤젠을 포함한 86개 항목이 기온이 높은 여름철에 높아지는 경향을 보였는데(Choi et al., 2023), 본 연구에서는 조사항목 31종 중 톨루엔, 아세트알데하이드 등 25종에서 기온이 높은 2~3분기에 높아지는 경향을 보였다. 오후 시간대의 TVOCs 평균농도는 100.9 ppb으로 오전 시간대의

TVOCs 평균농도 88.5 ppb 보다 약 14% 높게 조사되었는데 상대적으로 배출량이 많은 메틸에틸케톤이 오전보다 오후 시간대에 2배 정도 높게 나타난 결과로 나머지 항목들은 비슷하거나 오히려 오전이 약간 높게 측정되었다. 항목별 평균농도를 살펴보면, 메틸에틸케톤이 19.4 ppb로 가장 높았고 폼알데하이드, 16.4 ppb > 메탄올, 13.9 ppb > n-헥산, 10.9 ppb > 톨루엔, 6.4 ppb > 클로로폼+다이클로로메테인, 4.4ppb, 프로필렌옥사이드, 4.4 ppb > 에틸렌옥사이드, 3.3 ppb > 자일렌+에틸벤젠, 2.9 ppb > 아세트알데하이드, 2.8 ppb > tert-부틸메틸에테르, 2.4 ppb > 아크롤레인, 1.9 ppb > 2-프로판올, 1.6 ppb > 기타, 0.0~0.7 ppb 순으로 조사되었다.

따라서 본 연구에서 조사 대상 VOCs 중 다량 배출 상위 7개 오염물질로는 메틸에틸케톤, 폼알데하이드, 메탄올, n-헥산, 톨루엔, 클로로폼+다이클로로메테인, 프로필렌옥사이드로 조사되었으며 SIFT-MS로 분석한 VOCs 중 대기환경보전법에 규정되어 있는 사업장 배출허용기준 항목들은 모두 기준치 이하였다.

녹산국가산단에서 SIFT-MS로 측정한 TVOCs의 평균농도에 의하면 VOCs 배출량이 적은 구역은 1, 3, 6 구역이었으며 상대적으로 VOCs 배출량이 많은 구역은 2, 4, 5구역이었다. 주요 VOCs 중 대기환경기준이 있는 벤젠과 배출량이 상대적으로 많은 메틸에틸케톤, 폼알데하이드, 메탄올, 톨루엔, n-헥산, 프로필렌옥사이드, 클로로폼+다이클로로메테인 7종에 대하여 분기 및 구역별 분포특성을 조사하였다.

세계보건기구에서 1급 발암물질로 지정한 벤젠의 평균농도는 0.18 ppb로 조사되어 대기환경기준인 1.5 ppb와 산업안전보건법에서 설정한 작업장 허용농출기준(Time weighted average, 이하 TWA)인 0.5 ppm을 모두 만족하였다(Ministry of Employment and Labor, 2023). 벤젠의 평균농도는 3분기, 0.26 ppb > 2분기, 0.21 ppb > 1분기, 0.18 ppb > 4분기, 0.14 ppb 순으로 조사되었으며 구역별 평균농도 범위는 0.13~0.22 ppb로 측정되었다. 녹산국가산단 전 구역에서 국지적 배출원에 의한 대기환경기준을 순간적으로 초과한 구간이 존재하였으며, 6구역에서는 순간 측정농도가 대기환경기준을 18배나 초과한 27.5 ppb로 조사되어 배출원에 대한 추가적인 정밀 조사가 요구된다.

메틸에틸케톤은 고무·플라스틱, 인쇄, 섬유, 화합물·화학제품의 용제, 접착제, 결합제로 다량 취급하고 있

으며 미국환경보호국(Environmental Protection Agency, 이하 EPA)에서 제시한 일반 인구집단 대상 급성노출지침수준(Acute exposure guideline level, 이하 AEGL-1)은 200 ppm이다(U.S.EPA, 2023). 메틸에틸케톤의 평균농도는 3분기, 26.7 ppb > 2분기, 21.3 ppb > 1분기, 15.7 ppb > 4분기, 12.6 ppb 순으로 조사되었고 구역별로는 4구역, 72.7 ppb > 5구역, 27.1 ppb > 3구역, 15.2 ppb > 2구역, 11.1 ppb > 6구역, 9.8 ppb > 1구역, 7.8 ppb 순으로 조사되어 구역에 따라 최고 9배의 차이를 나타내었다. 전반적으로 오후 시간대의 평균농도는 25.9 ppb로 오전 시간대의 평균농도인 12.2 ppb 보다 2배 이상 높게 측정되었다. 특히 메틸에틸케톤은 4구역과 5구역에서 현저히 높게 측정되었는데 섬유·의복이나 화학제품 제조의 원료로 많이 사용되고 있기 때문이다.

폼알데하이드는 인쇄, 섬유, 도장·도료의 접착제, 첨가제, 경화제로 다양하게 사용되고 있으며 평균농도는 TWA, 0.3 ppm의 약 1/18 수준이었으며 AEGL-1, 0.9 ppm의 약 1/55 수준이었다. 폼알데하이드는 다양한 분야에서 두루 사용되는 물질인 만큼 구역별 평균농도도 15.6~17.0 ppb로 비슷한 수준을 나타내었다. 분기별로는 3분기, 22.2 ppb > 2분기, 19.1 ppb > 1분기, 13.2 ppb > 4분기, 10.7 ppb 순으로 조사되어 기온이 높은 하절기에 더 많이 배출되었으며 오전 시간대 평균농도는 18.4 ppb로 오후 시간대 평균농도인 14.2 ppb 보다 다소 높게 조사되었다.

메탄올은 산업현장에서 흔히 사용하고 있는 용매로 TWA는 200 ppm이다. 분기별 평균농도는 12.8 ~ 16.1 ppb로 조사되었으며 구역별 평균농도는 2구역과 4구역에서 각각 16.6 ppb, 15.6 ppb로 높게, 1구역에서 7.2 ppb로 상대적으로 낮게 측정되었다. 특히 오후 시간대에 2구역과 4구역에서 평균농도가 각각 17.9 ppb와 17.1 ppb로 높게 나타났었는데 이는 금속가공이나 섬유·의복 업종에서 용제로 많이 사용되고 있기 때문이다.

n-헥산과 톨루엔은 조립금속, 화합물·화학제품, 인쇄, 고무·플라스틱, 전자제품의 용제, 희석제, 세정제로 사용되고 있으며 TWA는 50 ppm이다. n-헥산의 분기별 평균농도는 2분기, 18.9 ppb > 3분기, 15.6 ppb > 1분기, 7.3 ppb > 4분기, 6.5 ppb 순으로 조사되었는데 기온상승에 따른 사업장 환기량 증가에 기인하는 것으로 판단되며 구역별 평균농도는 2구역이 15.7 ppb로 높게 조사되어 금속기계 업종에서 많이 사용되고 있음을 알 수 있다. 톨루엔은 평균농도가 1분기에 7.9 ppb로 가장 높게 조사되었으며 2, 3, 4분기는 평균농도가 6.2~6.9 ppb로 비슷한 수준으로 조사되었다. 구역별로는 평균농도가 3.7~10.8 ppb로 조사되어 구역에 따라 최대 2.9배의 차이가 있었다. 1분기 오후 시간대에 5구역의 평균농도가 26.9 ppb로 가장 높게 조사됨에 따라 석유·화학 업종의 여러 공정에 많이 사용되고 있음을 알 수 있다.

클로로폼+다이클로로메테인에서 클로로폼은 원료, 용제, 추출제로 사용되고 있으며 TWA는 50 ppm이다. 다이클로로메테인은 다양한 유기화합물을 녹일 수 있으므로 산업현장에서 부품 세척제, 페인트 제거제로 많이 사용되고 있다. 클로로폼+다이클로로메테인의 분기별 평균농도가 3분기에 6.0 ppb로 가장 높게 측정되었고 1, 2, 4분기에 4.4~4.8 ppb로 비슷한 수치로 조사되었다. 클로로폼+다이클로로메테인은 정밀기계와 조립금속기계 사업장에서 용제로 많이 쓰이고 있어서 구역별 평균농도가 1구역과 2구역에서 각각 6.7 ppb, 6.1 ppb로 높게 조사되었으며 나머지 구역에서는 3.5~4.1 ppb로 낮게 측정되었다.

프로필렌옥사이드는 산업용으로 널리 사용되는 액상의 고반응성 물질로, 물과 대부분의 유기용제에 잘 섞여서 계면활성제, 난연제의 원료로 광범위하게 사용되고 있다. 프로필렌옥사이드의 분기별 평균농도는 4.6~5.0 ppb로 비슷한 수치를 보였으며 구역별 평균농도 범위는 2.9~6.5 ppb로 측정되었다.

Table 6-1. Measured concentration of VOCs by zone in the first quarter(2023. 2.)

Compounds(ppb)	First quarter																								Silla Univ. (background)	
	Morning												Afternoon													
	zone 1		zone 2		zone 3		zone 4		zone 5		zone 6		zone 1		zone 2		zone 3		zone 4		zone 5		zone 6			
	Mean	Max	Mean	Max	Mean	Max	Mean	Max	Mean	Max	Mean	Max	Mean	Max	Mean	Max	Mean	Max	Mean	Max	Mean	Max	Mean	Max		
carbon tetrachloride	0.1	1.4	0.1	3.2	0.0	1.2	0.1	1.1	0.0	1.2	0.0	1.5	0.0	0.8	0.1	4.7	0.0	1.8	0.1	1.6	0.1	2.9	0.1	3.4	0.0	0.9
aniline	0.2	5.0	0.3	10.7	0.3	2.2	0.3	2.3	0.5	13.6	0.4	3.2	0.1	3.5	0.7	68.2	0.1	1.1	0.3	7.0	1.8	98.7	0.2	6.3	0.0	0.2
benzene	0.1	1.6	0.2	2.1	0.1	1.4	0.2	2.1	0.2	1.7	0.3	19.0	0.1	2.5	0.1	2.1	0.1	1.1	0.2	2.0	0.1	1.7	0.3	4.8	0.1	0.8
styrene	0.1	1.2	0.4	6.8	0.2	3.2	0.2	1.1	0.4	5.5	0.3	1.7	0.1	0.4	0.3	13.9	1.0	14.4	0.4	10.7	0.9	23.7	0.1	1.1	0.0	0.2
acrolein	1.6	7.3	1.6	21.3	1.5	6.4	2.2	8.6	2.1	13.7	1.8	8.7	1.5	9.2	1.5	9.0	1.2	4.8	1.4	14.4	1.4	10.6	1.4	12.2	0.6	2.9
acrylonitrile	0.2	0.7	0.1	0.8	0.1	0.4	0.2	1.2	0.2	2.2	0.1	1.3	0.1	0.5	0.1	1.9	0.1	0.7	0.2	1.8	0.1	0.6	0.1	1.5	0.0	0.3
propylene oxide	2.4	7.6	4.6	214.1	2.4	10.0	6.2	115.7	6.6	75.4	4.3	57.9	1.6	26.2	6.4	459.5	3.3	32.7	4.0	34.3	6.4	152.7	3.3	42.0	2.3	3.6
chloroform+dichloromethane	5.0	51.0	10.1	1239.0	3.9	8.9	3.1	9.1	2.9	34.4	3.9	71.2	3.3	117.1	4.2	441.3	1.9	6.5	2.6	12.0	4.0	35.8	2.7	12.0	2.6	4.8
formaldehyde	17.8	34.5	15.4	85.4	20.3	43.1	16.1	33.1	19.5	44.6	15.8	69.6	10.7	19.7	11.8	68.7	10.7	21.5	9.4	17.2	9.4	30.6	9.7	23.7	5.1	9.6
acetaldehyde	3.3	6.2	3.3	6.6	3.4	6.2	4.3	7.1	6.3	10.8	3.7	10.9	2.6	5.0	2.6	6.5	2.6	5.9	2.9	5.9	3.1	8.0	3.0	10.0	0.7	1.8
1,3-butadiene	0.0	0.8	0.1	1.2	0.0	0.7	0.0	0.7	0.0	0.9	0.1	2.0	0.0	0.7	0.0	1.6	0.0	0.7	0.0	0.6	0.0	1.0	0.0	1.1	0.0	0.5
naphthalene	0.1	0.7	0.1	1.0	0.1	0.9	0.1	0.8	0.1	0.9	0.1	0.9	0.1	0.8	0.1	1.2	0.1	0.8	0.1	1.2	0.1	0.6	0.1	0.7	0.1	0.7
ethylene oxide	3.4	8.1	3.7	8.0	3.4	7.3	4.6	11.0	4.7	13.2	3.9	8.8	2.4	6.6	3.2	6.6	2.4	6.5	3.8	9.1	3.3	10.1	3.2	13.7	1.5	4.1
tetrachloroethylene	0.0	0.0	0.0	1.9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.9	0.0	0.0	0.0	1.4	0.0	1.4	0.0	2.8	0.0	0.0
1,2-dichloroethane+vinyl chloride	0.3	1.3	0.4	6.3	0.5	1.8	0.6	5.4	0.8	55.3	0.6	3.4	0.4	2.3	0.4	3.9	0.4	1.6	0.5	3.6	0.4	5.0	0.5	8.9	0.1	0.7
ethylbenzene+o,m,p-xylene	1.6	10.6	3.8	95.5	1.1	13.5	2.6	11.6	2.9	20.1	2.8	38.5	0.7	10.3	3.2	76.8	0.8	12.9	2.7	20.7	6.8	145.8	2.2	39.5	0.3	1.0
trichloroethylene	1.6	33.7	0.1	2.4	0.2	2.2	0.1	1.3	0.0	1.7	0.4	39.8	0.2	12.3	0.0	1.3	0.0	0.7	0.1	1.0	0.2	4.6	0.1	1.1	0.1	1.1
vinyl acetate	0.8	2.4	0.7	2.4	0.7	2.0	0.9	2.6	1.1	3.4	0.9	3.9	0.5	1.6	0.7	2.4	0.5	1.5	0.7	2.7	0.7	2.3	0.6	1.7	0.2	1.1
methyl ethyl ketone	13.0	149.0	5.9	73.3	3.7	8.2	26.5	507.6	45.5	2855.3	17.0	154.5	2.2	59.5	18.4	486.8	7.4	177.0	42.9	544.8	11.5	349.8	10.3	705.5	1.2	4.9
toluene	2.9	58.3	5.9	152.7	5.6	40.0	6.4	32.2	6.9	180.0	6.9	50.7	2.2	73.5	12.5	1089.1	2.0	19.1	5.0	97.2	26.6	1274.4	3.6	85.6	0.6	1.9
methanol	6.1	43.2	17.3	1408.0	3.8	43.6	18.5	502.2	16.2	485.1	16.8	576.4	3.1	15.7	12.9	1543.4	4.4	45.0	12.5	98.2	11.7	236.3	8.1	104.6	1.8	4.0
n-hexane	6.5	21.7	10.2	507.9	5.7	21.5	6.2	26.1	7.8	32.0	7.0	31.7	7.5	67.1	7.1	72.6	3.8	16.5	4.7	18.2	6.1	83.1	5.5	193.4	1.9	9.5
methyl tert-butyl ether	1.6	4.2	1.7	13.4	1.3	3.4	2.1	7.1	2.2	40.1	1.9	7.1	1.1	3.7	1.6	8.6	1.1	3.6	1.9	7.9	1.7	8.6	1.6	6.0	0.3	1.2
2-propanol	1.1	8.3	1.7	41.0	0.6	3.3	3.1	38.7	3.7	86.1	2.0	22.8	0.5	15.9	1.5	64.6	0.5	2.5	3.0	170.7	2.8	38.9	2.7	206.0	0.6	1.6
dimethyl disulfide+phenol	0.1	0.8	0.2	1.0	0.5	1.5	0.1	0.9	0.1	0.8	0.2	0.9	0.1	0.5	0.1	3.6	0.1	0.6	0.1	0.6	0.1	3.8	0.1	0.6	0.0	0.2

Table 6-2. Measured concentration of VOCs by zone in second quarter(2023. 5.~6.)

Compounds(ppb)	Second quarter																								Silla Univ. (background)	
	Morning												Afternoon													
	zone 1		zone 2		zone 3		zone 4		zone 5		zone 6		zone 1		zone 2		zone 3		zone 4		zone 5		zone 6			
	Mean	Max	Mean	Max	Mean	Max	Mean	Max	Mean	Max	Mean	Max	Mean	Max	Mean	Max	Mean	Max	Mean	Max	Mean	Max	Mean	Max	Mean	Max
carbon tetrachloride	0.1	1.1	0.4	8.5	0.1	1.7	0.3	3.7	0.1	1.9	0.2	3.0	0.1	2.1	0.6	7.4	0.1	1.2	0.2	2.0	0.2	3.2	0.0	1.1	0.0	0.8
aniline	0.2	3.8	0.7	25.0	0.3	4.1	0.2	2.9	0.2	5.2	0.3	2.8	0.2	4.0	0.7	31.4	0.2	2.0	0.3	2.9	0.8	54.6	0.2	7.8	0.0	0.4
benzene	0.3	5.2	0.3	4.0	0.2	1.3	0.2	5.4	0.2	2.5	0.3	27.5	0.1	1.3	0.2	2.3	0.1	1.6	0.1	1.8	0.2	5.0	0.1	1.7	0.1	1.0
styrene	0.1	0.5	1.2	29.8	0.2	3.3	0.5	5.2	0.9	108.3	0.5	5.1	0.1	1.5	1.5	76.6	0.3	3.9	0.4	3.0	0.9	42.1	0.2	4.4	0.1	0.6
acrolein	1.9	12.1	3.6	60.9	1.7	6.9	1.8	9.7	1.6	30.3	2.2	39.6	1.8	6.2	12.3	78.8	1.5	4.1	1.5	8.0	2.2	21.2	1.1	5.9	0.8	4.0
acrylonitrile	0.1	0.7	0.2	1.3	0.1	0.7	0.2	1.7	0.2	2.8	0.2	1.2	0.2	0.8	0.2	1.3	0.1	0.5	0.4	3.5	0.2	1.8	0.4	4.5	0.1	0.7
propylene oxide	3.0	20.6	7.0	387.9	3.2	34.6	4.1	90.9	3.5	43.8	3.5	26.2	4.6	36.1	5.7	36.0	3.1	13.6	6.3	103.7	5.1	113.7	2.1	73.8	1.8	3.8
chloroform+dichloromethane	5.7	43.7	6.9	348.1	4.3	9.7	3.3	11.1	3.0	23.6	4.3	43.6	7.7	128.0	5.1	70.5	3.3	13.3	3.5	28.6	2.9	49.1	2.6	44.5	2.2	5.8
formaldehyde	20.5	44.7	24.6	81.9	23.1	50.2	19.6	61.6	19.8	103.5	21.5	63.4	18.2	70.0	21.4	88.6	19.2	39.4	16.1	92.9	15.3	51.8	12.4	37.1	10.2	19.6
acetaldehyde	2.8	6.3	3.3	7.0	2.9	4.8	2.5	7.0	2.7	6.2	3.0	21.6	2.8	6.8	3.4	7.2	2.9	8.6	2.6	5.8	2.6	5.4	2.1	6.5	2.3	4.4
1,3-butadiene	0.1	1.2	0.1	2.0	0.0	0.7	0.1	0.9	0.1	1.2	0.1	8.4	0.1	1.6	0.1	1.4	0.0	0.9	0.1	1.4	0.1	1.3	0.1	1.6	0.0	0.9
naphthalene	0.2	1.1	0.3	1.7	0.1	0.8	0.2	2.4	0.1	1.0	0.2	1.4	0.1	0.9	0.2	1.4	0.1	0.8	0.1	0.8	0.1	1.2	0.1	0.9	0.0	0.5
ethylene oxide	3.5	7.6	4.8	11.9	3.7	6.9	3.4	11.6	3.5	9.5	4.0	21.0	3.5	7.2	4.4	11.1	2.8	6.3	3.8	9.0	3.4	8.9	2.7	7.1	1.8	4.5
tetrachloroethylene	0.0	0.9	0.1	3.4	0.0	0.0	0.0	3.0	0.0	1.4	0.0	2.8	0.0	0.0	0.0	2.7	0.0	0.0	0.0	1.1	0.0	2.0	0.0	2.8	0.0	0.0
1,2-dichloroethane+vinyl chloride	0.6	2.5	0.9	17.2	0.6	2.4	0.8	7.7	0.6	3.9	0.9	35.7	0.6	2.3	0.9	5.2	0.5	2.1	1.0	10.1	1.0	54.3	0.5	11.5	0.2	1.1
ethylbenzene+o,m,p-xylene	1.7	13.1	4.7	185.7	1.5	8.9	5.3	263.8	2.2	19.5	2.9	91.7	1.8	11.4	3.5	60.2	2.2	16.7	2.3	31.6	3.5	101.1	0.9	29.3	0.7	1.8
trichloroethylene	0.2	3.0	0.3	9.9	0.0	0.6	0.1	1.6	0.1	1.5	0.2	2.5	0.7	14.0	0.1	2.9	0.1	1.4	0.0	1.4	0.1	1.5	0.1	1.5	0.0	0.6
vinyl acetate	0.7	1.8	0.9	3.3	0.7	1.8	0.8	5.6	0.6	4.4	0.9	5.7	0.8	2.2	1.1	3.9	0.6	2.2	0.8	6.0	0.7	4.8	0.6	5.2	0.5	1.4
methyl ethyl ketone	3.8	38.1	11.2	457.9	1.0	3.1	43.2	1412.7	18.5	1430.8	13.9	250.9	19.2	257.8	19.7	328.8	1.5	3.6	112.2	1641.3	34.6	1137.3	3.6	599.4	1.4	3.8
toluene	3.3	69.2	10.6	435.8	4.8	56.6	3.5	27.3	3.2	76.4	4.4	50.5	3.8	46.5	10.6	455.8	3.1	36.4	5.2	48.9	12.3	830.9	4.0	112.6	0.8	2.2
methanol	6.2	32.4	19.4	771.7	13.4	152.8	15.8	463.0	13.4	432.4	10.1	158.9	12.1	76.3	23.7	1163.1	8.7	87.3	31.3	1273.8	13.0	633.1	11.1	164.0	5.3	8.2
n-hexane	10.7	154.1	17.4	192.3	6.5	19.6	8.0	29.6	6.6	29.0	12.0	63.7	10.2	36.1	57.0	522.5	7.8	25.2	9.6	44.0	10.1	57.3	6.0	79.5	3.8	22.9
methyl tert-butyl ether	2.5	7.1	3.2	14.4	2.3	7.4	3.1	10.2	2.7	15.2	3.3	11.4	2.5	8.7	3.2	34.5	2.5	5.5	2.9	13.0	2.9	31.8	1.7	6.2	0.8	2.5
2-propanol	0.6	11.9	1.7	45.6	0.7	6.5	2.0	64.6	0.7	21.4	2.4	477.8	1.2	13.0	3.1	33.2	0.6	4.2	3.6	81.8	1.5	25.0	0.9	62.9	0.5	1.8
dimethyl disulfide+phenol	0.1	0.6	0.2	1.8	0.1	0.9	0.1	0.8	0.1	0.6	0.2	1.7	0.1	0.6	0.1	2.2	0.1	0.7	0.1	0.7	0.1	2.3	0.1	0.7	0.0	0.4

Table 6-3. Measured concentration of VOCs by zone in third quarter(2023. 8.~9.)

Compounds(ppb)	Third quarter																								Silla Univ. (background)	
	Morning												Afternoon													
	zone 1		zone 2		zone 3		zone 4		zone 5		zone 6		zone 1		zone 2		zone 3		zone 4		zone 5		zone 6			
	Mean	Max	Mean	Max	Mean	Max	Mean	Max	Mean	Max	Mean	Max	Mean	Max	Mean	Max	Mean	Max	Mean	Max	Mean	Max	Mean	Max		
carbon tetrachloride	0.2	3.0	0.3	9.7	0.1	2.4	0.4	5.0	0.1	3.4	0.4	5.5	0.4	5.5	0.3	4.2	0.5	5.6	0.4	4.8	0.2	3.5	0.2	3.5	0.2	2.0
aniline	0.4	15.8	0.2	2.4	0.0	0.4	0.2	2.4	0.5	9.7	0.2	3.2	0.2	3.2	1.1	44.8	0.6	2.1	0.3	2.6	0.7	50.8	0.1	1.8	0.0	0.4
benzene	0.3	7.1	0.2	4.3	0.1	1.6	0.4	3.8	0.2	2.0	0.4	5.0	0.4	5.0	0.3	5.0	0.3	2.4	0.2	3.5	0.2	1.8	0.2	2.0	0.1	1.2
styrene	0.2	1.1	0.2	1.7	0.1	1.4	0.5	7.1	1.4	35.4	0.3	4.1	0.3	4.1	1.0	69.3	6.9	88.1	0.7	12.8	1.8	92.7	0.2	2.8	0.1	0.7
acrolein	2.6	27.5	1.8	13.3	1.3	5.6	1.6	6.4	2.0	14.6	1.9	11.7	1.9	11.7	1.7	10.1	1.8	6.4	1.6	7.0	2.5	91.6	1.2	6.4	1.2	4.0
acrylonitrile	0.1	1.0	0.2	0.8	0.1	0.5	0.5	2.9	0.4	3.7	0.6	4.9	0.6	4.9	0.2	1.7	0.4	1.4	0.6	10.1	0.3	1.9	0.2	2.1	0.2	1.1
propylene oxide	2.8	10.0	9.3	1014.0	2.5	6.0	5.4	49.8	10.8	518.1	4.4	54.1	4.4	54.1	3.8	40.9	5.5	40.9	5.2	46.8	4.1	50.9	2.3	22.4	2.1	4.1
chloroform+dichloromethane	10.9	111.0	5.8	91.1	3.2	10.1	5.5	30.7	5.6	36.5	5.4	17.9	5.4	17.9	7.6	108.7	6.6	17.7	7.5	219.8	5.1	22.5	5.1	28.8	3.0	6.9
formaldehyde	20.8	74.6	21.2	68.1	21.4	176.9	32.7	91.4	31.2	99.0	31.4	107.5	31.4	107.5	19.7	159.3	19.4	50.6	20.2	63.9	19.8	268.6	19.3	92.3	13.1	29.7
acetaldehyde	2.5	4.6	2.6	6.6	2.6	7.5	3.4	7.4	4.1	10.6	3.6	12.0	3.6	12.0	2.5	7.8	3.0	7.1	2.4	6.3	2.6	9.4	2.4	7.9	1.9	3.8
1,3-butadiene	0.1	0.7	0.1	1.3	0.1	0.8	0.1	1.1	0.1	1.4	0.2	2.3	0.2	2.3	0.1	1.4	0.1	1.6	0.1	2.0	0.1	1.8	0.2	2.0	0.1	1.3
naphthalene	0.1	1.6	0.2	1.5	0.1	1.0	0.3	1.9	0.2	1.3	0.2	2.3	0.2	2.3	0.2	2.0	0.2	1.3	0.2	1.4	0.2	1.2	0.2	1.3	0.2	1.2
ethylene oxide	3.2	6.6	3.4	7.7	2.7	8.1	4.7	10.0	4.7	11.2	4.5	11.4	4.5	11.4	3.6	9.7	4.5	9.5	3.7	9.7	3.9	11.1	3.5	11.7	2.8	6.3
tetrachloroethylene	0.0	0.0	0.0	2.5	0.0	1.1	0.1	3.0	0.0	2.9	0.2	6.4	0.2	6.4	0.1	3.0	0.1	2.7	0.0	2.3	0.1	2.8	0.1	5.8	0.0	0.0
1,2-dichloroethane+vinyl chloride	0.5	2.6	0.6	8.4	0.6	2.6	1.6	9.3	1.3	18.2	1.7	6.9	1.7	6.9	1.1	11.7	1.0	3.2	1.4	8.5	1.1	10.7	1.0	5.5	0.6	2.2
ethylbenzene+o,m,p-xylene	1.8	36.2	2.9	31.4	1.0	17.2	6.4	179.6	2.4	22.6	2.4	147.3	2.4	147.3	4.7	77.7	5.5	16.9	2.8	36.8	3.0	30.3	1.4	44.8	0.3	1.5
trichloroethylene	0.1	1.8	0.2	7.0	0.1	0.8	0.2	1.7	0.3	3.8	0.2	2.2	0.2	2.2	0.3	26.6	0.2	1.8	0.2	3.0	0.2	2.8	0.2	2.1	0.2	1.2
vinyl acetate	0.6	1.6	0.7	3.2	0.5	1.8	0.8	2.3	0.7	2.8	0.8	2.9	0.8	2.9	0.7	3.9	0.8	2.7	0.7	6.0	0.6	4.6	0.5	3.7	0.4	1.4
methyl ethyl ketone	2.5	19.3	3.8	168.6	1.1	3.4	48.1	593.5	16.2	1208.6	7.4	213.3	12.4	209.7	24.5	358.8	109.8	589.3	229.6	5736.4	42.5	719.6	7.2	604.8	0.9	2.9
toluene	6.3	248.8	2.9	33.6	0.7	3.0	3.6	26.2	7.6	146.6	3.4	62.0	5.4	51.0	16.6	751.0	10.8	32.9	4.8	39.4	10.0	636.7	1.2	22.2	0.3	1.3
methanol	4.7	32.5	12.5	296.1	27.3	1125.5	16.4	181.9	15.8	505.7	11.7	271.8	10.8	62.7	25.9	1607.8	15.1	105.3	17.8	358.1	17.9	959.5	9.8	477.4	2.5	5.0
n-hexane	16.4	186.1	11.4	218.8	5.5	25.2	9.0	56.3	16.6	401.4	10.0	62.7	30.4	917.3	10.9	157.1	11.6	65.2	8.7	60.0	7.7	41.7	7.6	39.2	7.7	23.7
methyl tert-butyl ether	3.2	11.6	3.2	14.5	2.7	5.8	3.8	22.2	3.4	11.6	3.7	10.6	3.7	10.6	4.1	25.4	5.0	9.6	5.3	76.6	3.9	11.4	2.6	24.1	2.3	4.7
2-propanol	0.5	3.5	1.1	29.6	0.8	20.9	1.7	19.5	2.1	63.1	1.8	66.3	1.8	66.3	1.7	48.9	1.9	12.4	3.4	49.3	1.0	12.1	0.8	11.7	0.2	1.0
dimethyl disulfide+phenol	0.1	1.3	0.1	0.7	0.1	0.8	0.1	0.8	0.1	1.3	0.1	0.9	0.1	0.9	0.2	2.3	0.2	0.8	0.2	1.3	0.2	3.6	0.1	0.9	0.1	0.6

Table 6-4. Measured concentration of VOCs by zone in the fourth quarter(2023. 10.)

Compounds(ppb)	Fourth quarter																								Silla Univ. (background)	
	Morning												Afternoon													
	zone 1		zone 2		zone 3		zone 4		zone 5		zone 6		zone 1		zone 2		zone 3		zone 4		zone 5		zone 6		Mean	Max
	Mean	Max	Mean	Max	Mean	Max	Mean	Max	Mean	Max	Mean	Max	Mean	Max	Mean	Max	Mean	Max	Mean	Max	Mean	Max	Mean	Max		
carbon tetrachloride	0.0	0.9	0.2	5.3	0.1	1.4	0.0	1.3	0.0	1.0	0.1	3.1	0.1	1.4	0.1	9.9	0.1	1.5	0.1	1.0	0.0	1.4	0.0	0.9	0.0	1.5
aniline	0.3	5.9	0.2	5.1	0.1	0.6	0.1	1.4	0.8	61.2	0.4	35.5	1.2	25.2	0.2	21.3	0.1	1.0	0.2	6.3	0.8	30.9	0.1	2.9	0.0	0.3
benzene	0.1	2.4	0.2	2.2	0.1	1.0	0.2	8.8	0.1	1.3	0.1	4.5	0.2	2.1	0.2	7.1	0.2	1.9	0.2	2.1	0.1	2.4	0.1	2.4	0.1	1.2
styrene	0.1	1.2	0.1	1.1	0.3	4.2	0.2	1.8	1.7	114.4	0.3	22.2	0.2	2.0	0.1	3.4	0.9	27.8	0.4	22.1	0.9	28.4	0.1	13.0	0.1	0.6
acrolein	1.3	10.4	1.2	12.7	1.2	5.9	1.5	13.7	2.0	42.7	1.4	19.6	1.3	7.2	1.3	17.1	1.0	3.7	1.1	5.9	2.6	39.4	1.2	6.6	1.3	4.3
acrylonitrile	0.1	0.7	0.1	0.7	0.1	0.5	0.2	2.5	0.2	1.4	0.3	2.3	0.1	0.5	0.1	1.1	0.1	1.0	0.2	3.4	0.2	2.3	0.1	4.9	0.1	0.8
propylene oxide	2.8	15.2	8.7	609.9	2.8	6.7	3.9	44.4	3.5	36.9	2.8	30.1	2.2	7.9	7.6	1068.8	3.0	14.8	4.0	42.8	5.4	53.8	2.4	13.5	2.5	4.4
chloroform+dichloromethane	7.5	98.0	4.5	80.9	4.0	27.6	3.3	75.6	3.8	70.0	2.6	14.5	5.5	98.0	5.7	89.0	5.9	87.4	2.6	22.3	2.6	16.5	2.4	22.6	2.3	5.2
formaldehyde	11.5	29.5	10.4	39.1	11.7	21.6	10.1	23.4	11.6	92.2	10.1	61.4	9.8	21.1	10.8	30.8	10.0	34.5	12.3	34.3	13.9	56.1	12.1	31.6	11.9	24.1
acetaldehyde	2.3	4.2	2.4	11.6	2.4	5.1	2.6	5.9	2.7	10.7	2.5	11.1	2.1	4.5	2.2	8.4	2.0	5.2	2.7	5.9	2.7	14.0	2.6	9.0	2.6	4.7
1,3-butadiene	0.0	0.6	0.1	1.3	0.0	0.8	0.1	1.2	0.1	0.7	0.1	1.0	0.0	0.6	0.1	1.1	0.0	0.6	0.0	0.6	0.0	0.6	0.0	0.6	0.1	0.8
naphthalene	0.1	0.6	0.1	1.2	0.1	0.9	0.1	0.7	0.1	0.5	0.1	0.7	0.1	0.7	0.1	0.9	0.1	1.0	0.1	1.0	0.1	0.9	0.1	0.7	0.1	0.7
ethylene oxide	2.3	5.9	2.5	7.5	2.2	4.8	3.1	8.2	2.7	6.2	2.5	9.0	2.4	4.7	2.8	6.9	2.4	5.3	3.3	9.7	3.3	8.7	2.7	8.2	2.9	6.3
tetrachloroethylene	0.0	1.5	0.0	1.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0	1.7	0.0	0.0	0.0	1.9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.0	0.0	0.0
1,2-dichloroethane+vinyl chloride	0.3	1.4	0.4	3.4	0.3	1.7	0.5	5.0	0.5	3.6	0.5	5.6	0.3	1.4	0.5	16.0	0.4	1.9	0.6	5.8	0.5	5.2	0.3	13.1	0.4	1.3
ethylbenzene+o,m,p-xylene	2.6	18.0	4.6	78.5	2.0	8.6	1.7	43.2	2.1	55.0	3.0	175.4	7.8	90.0	3.1	84.3	3.9	26.6	3.3	188.1	4.2	80.3	0.9	36.7	0.6	1.9
trichloroethylene	0.3	9.8	0.1	8.0	0.0	1.0	0.1	1.2	0.0	1.3	0.1	2.2	0.2	8.4	0.3	35.2	0.1	0.8	0.1	2.2	0.1	2.5	0.1	1.1	0.1	1.2
vinyl acetate	0.5	1.8	0.6	2.5	0.5	1.5	0.6	2.6	0.6	2.9	0.6	13.6	0.5	1.8	0.6	2.4	0.5	2.2	0.7	2.9	0.9	4.3	0.7	3.5	0.7	1.7
methyl ethyl ketone	5.3	138.1	1.7	47.4	1.9	6.4	19.1	472.5	8.5	432.2	15.7	512.5	4.2	149.5	4.4	353.6	1.0	3.7	83.7	2070.7	46.1	690.5	7.7	1645.0	1.9	5.4
toluene	5.6	58.2	3.8	81.8	1.5	5.6	2.2	17.8	13.2	1038.6	6.7	598.8	18.0	318.2	3.0	222.5	1.8	13.8	3.9	63.3	13.5	623.1	1.1	38.4	0.9	2.2
methanol	5.8	19.5	12.5	511.0	10.9	96.1	8.4	48.8	7.9	110.9	17.6	717.7	8.6	151.9	11.5	388.6	18.7	288.4	9.8	328.1	19.5	425.2	7.9	315.1	4.4	8.4
n-hexane	9.6	111.3	6.9	74.7	6.5	45.3	7.8	231.2	5.1	23.0	6.7	66.7	7.9	69.6	8.0	278.0	10.9	150.0	4.9	51.5	4.8	19.8	4.9	42.1	5.9	19.2
methyl tert-butyl ether	1.9	5.8	1.8	23.1	1.9	5.8	2.3	19.7	2.0	4.8	2.0	26.8	1.7	4.0	1.7	8.3	2.1	7.0	2.2	59.3	2.0	20.0	1.3	28.7	1.9	4.6
2-propanol	0.8	8.1	1.7	36.0	0.7	3.6	2.0	93.5	0.9	9.7	1.5	79.1	0.4	1.4	1.3	96.9	0.8	7.0	4.1	118.9	2.6	40.3	1.3	80.1	0.7	1.8
dimethyl disulfide+phenol	0.1	0.7	0.1	0.6	0.1	0.4	0.1	0.4	0.1	2.0	0.1	1.1	0.1	1.4	0.1	0.7	0.1	0.6	0.1	0.5	0.1	1.4	0.1	0.7	0.1	0.4



Fig. 2. Frequency distribution by zone of target VOCs in Noksan national industrial complex.

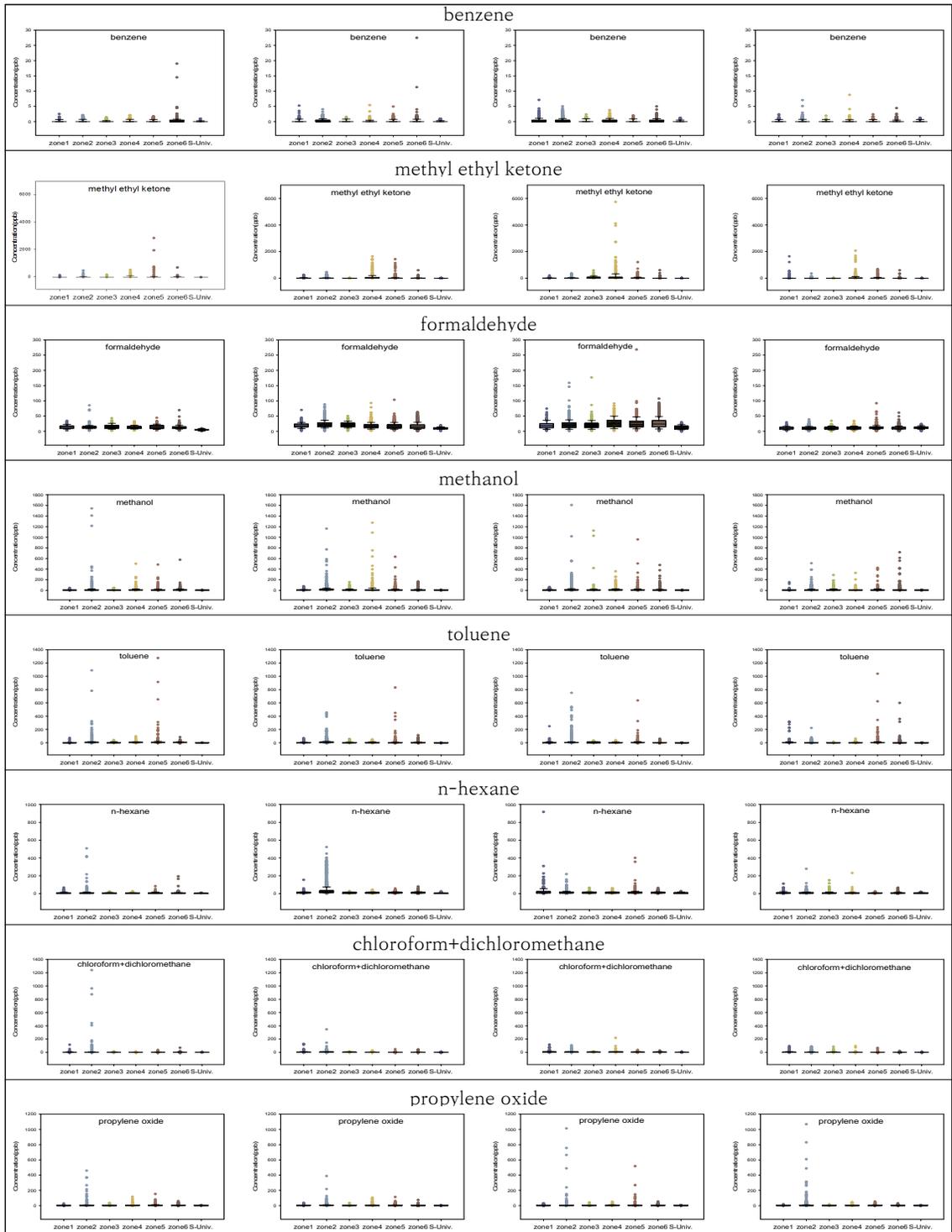


Fig. 3. Concentration distribution of target VOCs by zone.(1st, 2nd, 3rd, and 4th quarters in order from left)

3.2. 항목별 VOCs의 빈도분포에 따른 배출특성 평가

Fig. 2는 녹산국가산단의 SIFT-MS에 의해 분기별 오전, 오후 측정한 자료로부터 VOCs 농도구간에 따른 상대적인 빈도분포를 나타낸 것이다. 벤젠의 경우 0~0.2 ppb 농도 구간이 77%를 차지하여 가장 높은 비율로 조사되었는데 대다수 불검출이었고 일부만 검출로 나타났다. 다음으로 높은 빈도분포는 0.8~1.0 ppb 구간으로 7%를 차지하였다. 메틸에틸케톤은 20 ppb 이하 농도구간이 84%의 빈도분포를 차지하였다. 3구역에서는 5 ppb 이하 농도구간이 95% 이상 빈도분포를 차지하고 있어 배출원이 상대적으로 적은 것을 알 수 있으며 4구역에서는 100 ppb 이상의 농도구간이 13%나 조사되어 고농도 배출원이 있을 것으로 추정된다.

폼알데하이드의 빈도분포는 다른 항목과는 차별되게 0~5 ppb 농도구간이 3%이고 10~20 ppb 농도구간이 51%를 차지하는 가우시안 분포곡선을 나타내었는데 이는 선행 연구(Son et al., 2018; Yu et al., 2022)에서 산단이나 도시의 평균농도인 14~21 ppb와 비슷한 수준으로 산업활동 외에도 차량이나 도시환경에서 다양한 배출원이 있음을 간접적으로 나타내고 있다. 메탄올은 0~5 ppb와 5~20 ppb의 농도구간이 각각 38%, 47%의 빈도분포를 차지하고 있다. 특히 4구역에서는 100 ppb 이상 농도 구간이 3%의 비율로 조사되어 고농도 배출원이 존재하고 있음을 알 수 있다. 톨루엔은 5 ppb 이하의 농도구간의 빈도분포가 68%로 조사되었고 5~10 ppb와 10~20 ppb 농도구간이 각각 17%, 9%로 조사되었다. n-헥산은 0~20 ppb 구간농도의 빈도분포가 86%로 나타났으며 2구역에서는 50 ppb 이상 농도구간에서 9%의 빈도분포가 조사되었다. 프로필렌옥사이드, 클로로폼+다이클로로메테인은 0~10 ppb 이하 농도구간이 94~95%의 빈도분포를 나타내었다.

녹산국가산단에서 유해대기물질인 벤젠은 대기환경 기준을 초과하는 빈도분포 구간이 확인되었으며 대기 배출량이 많은 5종의 타깃 VOCs에서 100 ppb 이상 고농도 빈도분포 구간이 확인되었다. 따라서 벤젠을 비롯하여 고농도 VOCs를 배출하는 사업장에 근무하는 직원들은 지속적으로 이러한 유해화학물질에 노출될 수 있음을 시사하고 있으므로 이들 구간에 대한 배출원 추적과 함께 집중관리가 필요할 것으로 판단된다.

3.3. 고농도 배출 VOCs의 배출원 평가

계절적 오염도 변화와 측정지역별 오염 특성을 비교하는 경우에는 박스 플롯으로 제시하는 것이 효과적인 평가기법이다(Youn, 2021). 따라서 SIFT-MS를 이용하여 녹산국가산단을 구역별로 조사한 타깃 VOCs의 농도분포를 박스 플롯(Box plot)으로 도식화하여 Fig. 3에 나타내었다. 벤젠은 6구역, 메틸에틸케톤은 4, 5구역, 폼알데하이드 2, 3, 5구역, 메탄올은 2~6구역, 톨루엔은 2, 5, 6구역, n-헥산은 1, 2, 5구역, 프로필렌옥사이드와 클로로폼+다이클로로메테인은 2구역에서 타 구간에 비해 고농도 측정구간이 다수 조사되었다. Fig. 4는 분기별로 GPS와 연계한 SIFT-MS 탑재 차량을 이동하면서 타깃 VOCs가 최고농도로 측정된 구간을 나타낸 것이다. 전체 구역 중 3구역을 제외하고 2구역이 13회, 5구역이 7회, 4구역이 5회, 1구역이 2회, 6구역이 1회에 걸쳐 최고농도로 측정된 구간이 선별되었다. 타깃 VOCs가 최고농도로 측정된 구간은 SEMS, PRTR 자료와 구청의 대기배출시설 설치 허가 및 신고 자료를 받아서 배출의심 사업장을 선별하였고 이들 사업장을 직접 방문하여 작업공정과 배출시설, 방지시설을 점검, 확인하였다.

메틸에틸케톤은 1분기에는 5구역에서 2~4분기에는 4구역에서 최고농도로 측정된 구간(1641.0~5736.4 ppb)이 선별되었다. PRTR 자료에 의하면 5구역의 H-1 사업장에서 폴리우레탄 생산 원료로, J-1 사업장의 표면처리 코팅제로 다량 사용되고 있으며, 4구역에는 인조가죽 제조업체인 B-1 사업장과 H-2 사업장에서 제품원료로 사용되고 있다. 메틸에틸케톤은 사업장 대기오염물질 배출허용기준으로 설정되어 있지 않아서 총탄화수소로 총괄하여 관리되고 있었으나 메틸에틸케톤이 다량 배출되는 반응시설과 혼합시설에 대한 총탄화수소 배출허용기준이 설정되어 있지 않으므로 빠른 시일 내에 기준마련이 요구된다. 대다수 방지시설은 여과와 흡착시설로 되어있어 활성탄의 주기적 교체에 의한 정기적인 관리나 고효율의 축열식열소각법(Regenerative thermal oxidizer, 이하 RTO), 축열촉매연소산화법(Regenerative catalytic oxidizer, 이하 RCO), 하이브리드 가변농축 촉매연소기(Hybrid variable condensation regenerative catalytic oxidizer)와 같은 방지시설로의 전환이 요구된다.

폼알데하이드 1분기에는 2구역에서, 2~4분기에는 5구역에서 최고농도로 측정된 구간(85.4~268.6 ppb)

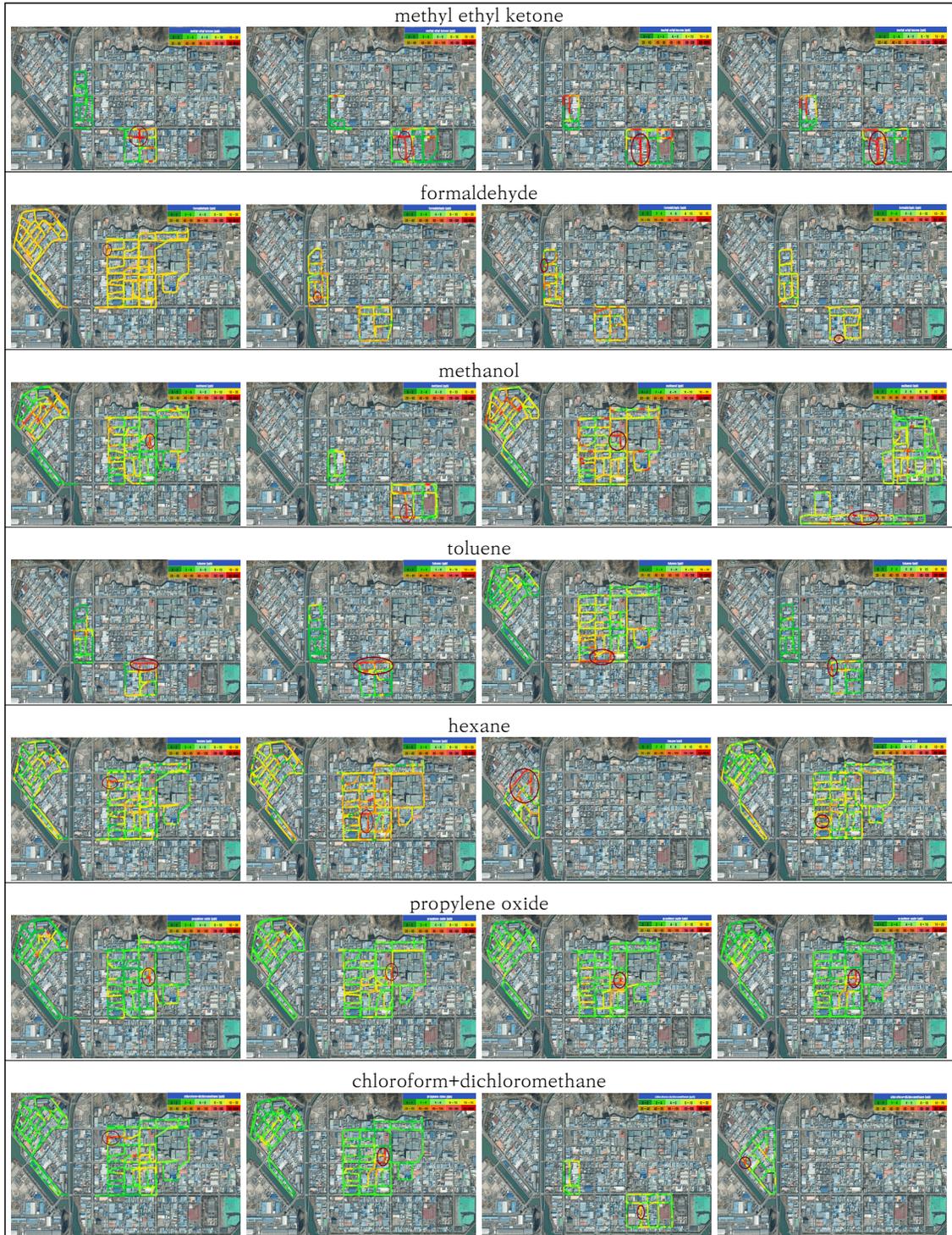


Fig. 4. Areas with the highest measured concentrations of target VOCs.(1st, 2nd, 3rd, and 4th quarters from left to right)

Table 7. Average concentration and POCP-weighted by VOCs

Compounds	M.W.	POCP	2nd Quarter		3rd Quarter	
			Con.(ppb)	POCP-weighted*	Con.(ppb)	POCP-weighted*
benzene	78.11	3	0.20	2.10	0.26	2.69
styrene	104.15	33	0.75	115.04	0.67	102.88
formaldehyde	30.03	67	18.65	1675.38	22.14	1988.27
acetaldehyde	44.05	116	2.74	625.29	2.71	617.79
xylene+ethylbenzene	106.17	91	2.92	1258.42	2.98	1284.25
methyl ethyl ketone	88.15	35	20.98	2889.47	27.06	3727.15
toluene	92.14	36	6.78	1003.51	6.25	924.96
methanol	32.04	11	15.77	248.06	15.21	239.35
n-hexane	86.17	36	18.61	2577.91	10.55	1460.86
methyl tert-butyl ether	88.15	16	2.71	170.53	3.51	221.24

* POCP-weighted = con.(ppb) × (M.W./22.4m³) × POCP value

이 조사되었다. 고농도 배출의심 업체로는 2구역의 G-1 사업장과 5구역의 G-2 사업장으로 에폭시 원료 및 경화제로 사용되고 있으며 5구역의 K-1 사업장은 각종 잉크 제조에 사용되고 있다. 방지시설로 G-1, 2 사업장은 RTO를 구비하고 있으며, K-1 사업장은 여과, 흡수, 흡착에 의한 방식으로 관리를 하고 있다. 메탄올은 전기, 전자, 금속, 석유화학 등 산업체에서 흔히 사용하는 용매로 1, 3분기에는 2구역에서 2, 4분기에는 각각 4, 6구역에서 최고농도로 측정된 구간(717.7~1607.8 ppb)이 확인되었다. 고농도 배출의심 업체로는 2구역의 W 사업장과 S-1 사업장으로 주물 주조, 피막처리 및 도장 작업에서 세척제로 사용되고 있으며 4, 6구역에서는 D 사업장과 C 사업장에서 포장 용지 인쇄 작업에서 다량으로 사용되고 있다. 방지시설은 여과, 흡착에 의한 방식을 사용하고 있으며 작업 공정상 밀폐 미흡으로 인하여 외부로 누출되고 있다. 톨루엔은 1, 2, 4분기는 5구역에서, 3분기는 2구역에서 최고농도로 측정된 구간(751.0~1274.4 ppb)이 조사되었으나 2구역의 오염구간은 실제적으로는 5구역의 오염원이 남풍의 영향으로 2구역에서 측정된 것으로 판단된다. 고농도 배출의심 업체로는 5구역에 있는 석유화학업체인 O, T, B-2 사업장이 있으며 방염포 제작, 각종 도료, 가스켓, 접착제 제조 공정에서 다량으로 사용되고 있다. 해당 사업장은 전반적으로 밀폐가 필요하며 방지시설은 여과와 흡착방식을 통하여 톨루엔을 제거하고 있으나 활성탄의 주기적인 교체가 요구된다. n-헥

산은 1, 2, 4분기에는 2구역에서, 3분기에는 1구역에서 최고농도로 측정된 구간(278.0~917.3 ppb)이 조사되었으며 조선기자재, 조립금속 등 산업기계 업종에서 세정제, 용제로 사용되고 있다. 고농도 배출의심 사업장으로는 J-2, M-1, K-2, S-2 사업장이 있으며 방지시설은 여과, 흡착으로 관리하고 있으나 S-2 사업장의 경우 일부 세척 작업을 배출시설 외부에서 하고 있어 세심한 주의가 요구된다. 클로로폼+다이클로로 메테인은 1, 2 분기에는 2구역, 3분기에는 4구역, 4분기에는 1구역에서 최고농도로 측정된 구간(98.0~1239.0 ppb)이 조사되었다. 고농도 배출의심 업체로 2구역의 Y 사업장과 S-2 사업장, 4구역의 M-2 사업장, 1구역의 S-3 사업장이 있으며 반도체와 정밀기계의 부품, 금속제품의 불순물 제거하기 위한 세척제로 사용되고 있다. 방지시설은 여과와 흡착으로 작업공정에서의 밀폐와 활성탄의 정기 교체가 요구된다. 프로필렌옥사이드는 1~4분기 모두 2구역의 특정 구간에서 최고농도로 측정된 구간(387.9~1068.8 ppb)이 조사되었으며 고농도 배출의심 업체로는 H-3 사업장의 접착공정으로 확인되고 있다.

녹산국가산단의 배출하는 VOCs는 1, 2종의 대형 사업장에서는 고효율의 대기오염 방지시설인 RTO를 설치하여 적절하게 운영되고 있으나 대다수 3~5종 사업장은 경제적 여건으로 인하여 여과, 흡수, 흡착에 의한 처리방식으로 운영되고 있었다. 따라서 4, 5종 사업장 중 일부 영세업체는 배출시설과 방지시설의 관리부실

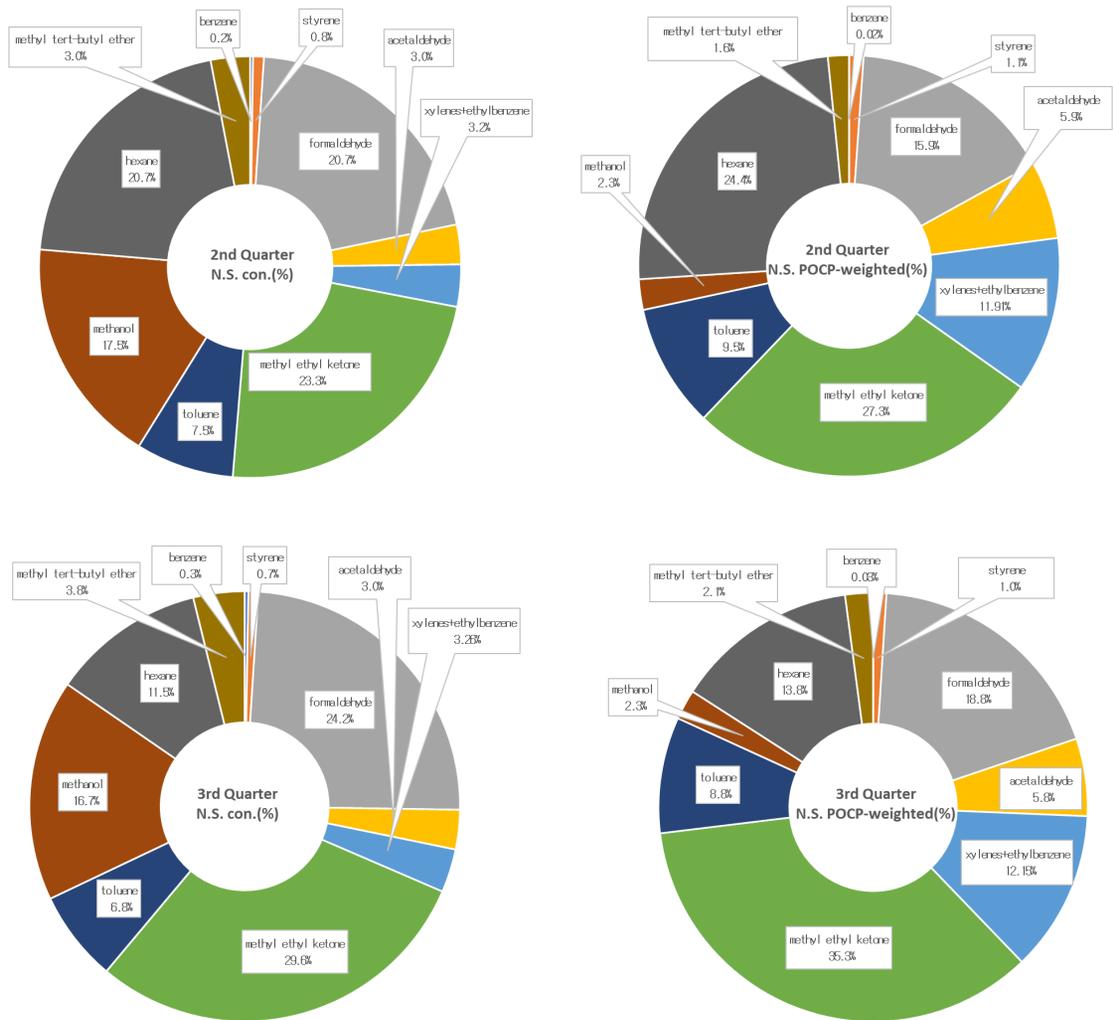


Fig. 5. Contribution of VOCs by average concentration and POCP-weighted

로 오염물질이 외부로 배출되고 있어 소규모 영세업체에 대한 VOCs의 저감 대책 마련이 필요하며 4구역의 경우에는 다량의 VOCs를 취급하는 곳이 다수 있으므로 효율이 높은 방지시설로의 변경이 필요할 것으로 판단된다.

3.4. VOCs의 오존생성 기여율 평가

VOCs에 대한 저감 정책을 수립하는데 있어서 관리 대상 물질의 우선 순위의 지정은 중요한 문제이다. 따라서 녹산국가산단에서 우선순위 지정에 있어서 대상물

질의 배출량, 유해성과 더불어 최근 중요 이슈인 초미세 먼지나 오존(O₃)생성 기여율을 고려할 수 있다. VOCs은 2차 유기에어로졸(Secondary organic aerosols, SOA)과 오존생성에 관여하는 전구물질로 알려져 있는데 VOCs가 오존의 생성에 기여하는 정도는 VOCs의 농도와 VOCs 자체가 가지고 있는 광화학오존생성 잠재력(Photochemical ozone creation potential, POCP)의 영향을 받는다(Lee et al., 2007). 특히 오존이 고농도로 발생하는 오존 취약 시기에 VOCs는 화학종에 따라 광화학 반응성에 차이가 많으므로 화학종별

오존생성 기여율을 산출하여 기여율이 높은 화학종 중심으로 저감 정책을 실시하면 오존오염으로부터 효율적인 대응 정책 수립이 가능하다(Carter, 1994). 본 연구에서는 Cheng et al.(2010)이 Master Chemical Mechanism(MCM) v3.1을 이용하여 계산한 POCP 정보를 사용하였으며 SIFT-MS로 측정된 31종의 VOCs 중 POCP값을 제공하는 10종의 VOCs에 대하여 오존 취약 시기인 2, 3분기에 녹산국가산단을 대상으로 오존생성 기여율을 산정하였다(Table 7과 Fig. 5).

녹산국가산단에서 배출되는 VOCs 10종에 대한 2분기에 측정된 평균농도는 메틸에틸케톤(23.3%) > 폼알데하이드(20.7%), n-헥산(20.7%) > 메탄올(17.5%) > 톨루엔(7.5%) > 기타(10.3%) 순으로 조사되었으나 오존생성 기여율을 산정하여 평가하면 메틸에틸케톤(27.3%) > n-헥산(24.4%) > 폼알데하이드(15.9%) > 에틸벤젠 + 자일렌(11.9%) > 톨루엔(9.5%) > 기타(11.0%) 순으로 나타났다. 3분기의 평균농도는 메틸에틸케톤(29.6%) > 폼알데하이드(24.2%) > 메탄올(16.7%) > n-헥산(11.5%) > 톨루엔(6.8%) > 기타(11.1%) 순으로 조사되었으나 오존생성 기여율 산정하여 평가하면 메틸에틸케톤(35.3%) > 폼알데하이드(18.8%) > n-헥산(13.8%) > 에틸벤젠+자일렌(12.5%) > 톨루엔(8.8%) > 기타(11.2%) 순으로 나타났다.

따라서 녹산국가산단에서 오존 저감대책 수립 시 우선 저감 대상 오염물질로는 메틸에틸케톤, n-헥산, 폼알데하이드, 에틸벤젠 + 자일렌, 톨루엔 순으로 조사되었다. 메탄올은 측정 평균농도에서는 3, 4순위였으나 오존생성 기여율 평가로는 상대적으로 후 순위로 조사되었으며 에틸벤젠 + 자일렌은 후 순위였으나 오존생성 기여율을 산정하면 4순위로 상향 조절되었다.

3.5. 고농도 VOCs의 배출원 추적 및 관리방안

우리원에서 매년 SIFT-MS 탑재한 차량으로 6개 산단으로 구분하여 산단별 5개 고정지점에서 대기질을 조사하여 관리하고 있다. 하지만 녹산국가산단과 같이 대규모 산단의 경우에는 5개 고정지점의 데이터를 가지고 산단 전체의 대기질을 대표하기에는 고정지점 수가 너무 적으며 인근에 특정 VOCs 배출사업장이 있으면 데이터가 왜곡될 우려가 있다. 따라서 대기질의 감시와 관리를 동시에 할 수 있는 방안인 SIFT-MS를 탑재한 차량으로 이동하면서 산단의 전 구역에 걸쳐서 촘촘하게 측정하는 방법으로서의 변경이 요구된다. 또한 구역별로

오염물질 측정데이터를 축적하고 항목별 고농도 VOCs 측정구간에 대한 배출 의심 업체를 구청과 협업하여 집중적으로 관리하는 시스템 도입이 필요하다. 효율적인 산단 관리를 위해서는 연간 산단별 측정데이터를 이용해서 고농도 측정 산단과 그 외 산단을 등급별로 구분해서 측정 주기를 달리하는 것을 고려할 수 있다(Youn, 2021). 녹산국가산단은 대규모 산단이므로 연간 축적된 데이터를 활용하여 구역별 고농도 VOCs 측정구간과 저농도 VOCs 측정구간을 등급화시켜 저농도 구간은 1회/년, 고농도 구간은 2~4회/년로 구분하여 관리하는 것도 하나의 방안이다.

VOCs는 높은 휘발성과 대기중으로 빠르게 희석·확산되는 특성이 있어 배출원으로부터 측정 위치와 풍향, 풍속 등의 환경 조건에 따라 다양한 결과를 나타낼 수 있기 때문에 다량의 데이터 확보가 중요하다. 대기질 관리를 총괄하는 환경부는 산단에서 미세먼지나 오존 저감을 위해 상시 감시체계를 운영하고 있으며 환경부 산하 낙동강유역환경청은 녹산국가산단을 대상으로 SIFT-MS 탑재한 차량을 이용하여 주기적으로 단속을 실시하고 있다. 따라서 유관기관과의 측정데이터를 상호 공유할 수 있는 체계 구축으로 녹산국가산단에 대한 다량의 데이터를 확보할 수 있어 적은 인원 투입으로 효율적인 산단 관리가 가능하리라고 판단된다.

VOCs 측정 장비인 SIFT-MS는 측정 항목수에 따라 측정시간이 달라지며 30개 항목일 경우는 약 9초마다 1개의 자료가 생성된다. 이를 환산하면 SIFT-MS 차량의 속도를 15 km/hr로 운행할 경우 38 m 운행할 때마다 1번의 VOCs 측정데이터가 생성되며, 측정 항목수를 더 늘리면 그만큼 데이터 생성이 지연되어 GPS와 연계하여 지도에 표출하는 VOCs 측정데이터는 훨씬 이전 구역에서 채취한 시료의 데이터가 표출되므로 배출원 추적에 상당한 어려움이 예상된다. 따라서 산업단지의 전체적인 대기질 관리를 위해서는 80여종의 많은 자료를 동시에 측정 가능한 Method를 사용하는 것이 바람직하겠지만, 타깃 VOCs에 대한 배출원 추적을 위해서는 측정 항목수를 최소화시킨 Method 개발이 필요할 것으로 판단된다.

4. 결론

SIFT-MS를 탑재한 차량을 이용하여 부산을 대표하는 녹산국가산단 내 사업장에서 배출되고 있는 VOCs

를 구역별로 측정하여 오염원의 배출 특성 및 배출 현황을 파악하였으며 산단 대기질을 보다 효율적으로 개선, 관리하기 위하여 다음과 같은 결과를 도출하였다.

1. TVOCs의 평균농도는 4구역, 142.7 ppb > 5구역, 103.6 ppb > 2구역, 101.1 ppb > 3구역, 79.8 ppb > 1구역, 74.2 ppb > 6구역, 71.7 ppb로 배경농도보다 2.1~4.2배 높게 나타났다.
2. 오염물질별 평균농도는 메틸에틸케톤, 19.4 ppb > 폼알데하이드, 16.4 ppb > 메탄올, 13.9 ppb > n-헥산, 10.9 ppb 순으로 나타났으며 벤젠의 경우 평균농도가 0.18ppb로 대기환경기준을 만족하였으나 일부 구간의 순간 측정농도는 대기환경기준을 훨씬 초과한 27.5 ppb로 조사되었다.
3. 벤젠은 대기환경기준을 초과한 빈도분포 구간이 확인되었으며 메틸에틸케톤, 메탄올, 톨루엔, n-헥산은 100 ppb 이상 고농도 빈도분포 구간이 확인되었다.
4. 오존 취약 시기에 오존저감 우선 순위 오염물질은 n-헥산, 메틸에틸케톤, 톨루엔, 에틸벤젠+자일렌 순으로 조사되었으며, 메탄올은 평균농도로는 3, 4순위로 높았으나 오존생성 기여율로 평가하면 후 순위로 조사되었다.
5. 4, 5종 사업장 중 일부 영세업체에서 VOCs에 대한 배출시설과 방지시설의 관리부실이 확인되어 소규모 영세업체에 대한 관리대책 마련이 필요하며 다량으로 VOCs를 배출하는 사업장은 처리효율이 높은 방지시설로의 변경이 요구된다.
6. 산업단지의 대기질 관리를 위해서는 80 여종의 많은 오염물질이 동시에 측정 가능한 Method를 사용하는 것이 바람직하지만, 타깃 VOCs에 대한 배출원 추적을 위해서는 측정 항목수를 최소화시킨 Method 개발이 필요할 것으로 판단된다.
7. 녹산국가산단에서 효율적으로 VOCs을 관리하기 위해서는 SIFT-MS를 고정방식 보다는 이동방식으로 운영하면서 구역별로 오염물질 측정데이터를 축적하고 항목별 고농도 VOCs 측정구간에 대한 배출 의심 사업장을 집중 관리하는 시스템 도입이 필요하며 관련 기관과의 측정 데이터를 상호 공유하는 체계 구축이 요구된다.

감사의 글

본 논문은 환경부의 재원으로 국립환경과학원의 지원(과제번호 2024-01-03-001)을 받아 수행하였습니다.

REFERENCES

- Kim, J. B., Park, D. S., Park, S. H., Versoza M., Lee, Y. G., Lee, S. S., Park, J. S., Kim, J. H., 2019, Concentration characteristics of particulate matter and volatile organic compounds in petrochemical industrial complex using real-time monitoring devices, J. Korean Soc. Atmos. Environ., 35(6), 683-700.
- Youn, S. J., Jo, K. H., Kim, H. Y., Song, G. B., Lee, S. B., Jeong, J. Y., 2020, Measurement of hazardous air pollutants in industrial complex using mobile measurement system with SIFT-MS, J. Korean Soc. Atmos. Environ., 36(4), 507-521.
- Choi, S. W., Park, S. W., Cha, Y. W., Lee, S. I., Yoo, E. C., 2021, The characteristics of air pollutants distribution around industrial complexes using real-time mobile atmospheric measurement system, J. Korean Soc. Environ. Eng., 43(6), 476-489.
- Yu, B. G., Tak, K. H., Lee, D. W., 2022, Characteristics of concentration distribution of volatile organic compounds in Ulsan using SIFT-MS, J. Korean Soc. Environ. Eng., 44(11), 406-417.
- Syft technologies. Co. Ltd., 2019, SYFT voice 200 ULTRA advanced SIFT mass spectrometer operation manual.
- DAUM encyclopedia, 2023, <https://100.daum.net/encyclopedia/view/b04n0271a>.
- Son, H. D., An, J. G., Ha, S. Y., Kim, G. B., Yim, U. H., 2018, Development of real-time and simultaneous quantification of volatile organic compounds in ambient with SIFT-MS (Selected ion flow tube-mass spectrometry), J. Korean Soc. Atmos. Environ., 34(3), 393-405.
- National Institute of Environmental Research, 2021, Selective ion flow tube mass spectrometry operating guidelines.
- National Institute of Chemical Safety, 2023, Pollutant release and transfer registers, <https://icis.me.go.kr/prtr/main.do>.
- Ministry of Environment and National Institute of Chemical Safety, 2023, Chemical emissions survey guidelines.
- Ministry of Employment and Labor, 2023, Occupational safety and health act.

- Choi, I. J., Lee, D. W., Tak, K. H., Jo, J. H., 2023, A Study on the characteristics of HAPs in residential areas affected by industrial complex using SIFT-MS, J. Korean Soc. Environ. Eng., 45(1), 21-33.
- U.S.EPA (United States Environmental Protection Agency), 2023, Acute exposure guideline levels, <https://www.epa.gov/aegl>.
- Youn, S. J., 2021, Monitoring of hazardous air pollutants and emission sources tracking with real time mass spectrometer (SIFT-MS), Ph.D. Dissertation, Pukyong National University, Busan, Korea.
- 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, J. Korean Soc. Atmos. Environ., 23(3), 286-296.
- Carter, W. P. L., 1994, Development ozone reactivity scales for volatile organic compounds, Journal of the Air and Waste Management Association, 44(7), 881-899.
- Cheng, H. R., Guo, H., Saunders, S. M., Lam, S. H. M., Jiang, F., Wang, X. M., Simpson, I. J., Blake, D. R., Louie, P. K. K., Wang, T. J., 2010, Assessing photochemical ozone formation in the Pearl River Delta with a photochemical trajectory model, Atmospheric Environment, 44(34), 4199-4208.
-
- Reacher: Jong-min Kang
 Busan Metropolitan City Institute of Health & Environment
 jongmin1@korea.kr