



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공 학 박 사 학 위 논 문

울산지역 산업단지 휘발성유기화합물
배출 특성 및 건강위해성 평가 연구

Study on the emission characteristics and
health risk assessment of volatile organic compounds
in Ulsan industrial complexes

울산대학교 대학원

건설환경공학과

최 수 미

울산지역 산업단지 휘발성유기화합물
배출 특성 및 건강위해성 평가 연구

지도교수 경대승 · 박홍석

이 논문을 공학박사 학위논문으로 제출함

2023년 8월

울산대학교 대학원

건설환경공학과

최 수 미

최수미의 공학박사 학위논문을 인준함

심사위원 이 병 규 (인)

심사위원 임 주 원 (인)

심사위원 경 대 승 (인)

심사위원 박 흥 석 (인)

심사위원 이 상 현 (인)

울산대학교 대학원

2023년 8월

국 문 요 약

울산은 국가산업단지를 포함한 대규모 산업시설이 소재한 지역으로 산업단지에서 배출되는 다양한 대기오염물질에 따라 지역 전체의 대기질이 영향을 받고 있다. 산업단지에서 다량 배출되는 휘발성유기화합물은 저농도에서도 인체에 유해하고 발암 가능성이 높은 물질을 다수 포함하므로 지속적인 모니터링과 관리가 필요하다. 또한, 화학적, 광화학적 반응으로 2차 유기에어로졸을 생성하는 초미세먼지의 주요 원인이며 오존의 전구물질로 오존 농도에 영향을 미친다. VOCs는 그 중요성에도 불구하고 측정항목과 측정 주기가 제한적이며 울산 지역에는 측정소도 충분하지 못하여 지역의 배출원과 오염 현황을 상세하게 파악하기 어렵다.

본 연구에서는 VOCs의 실시간 정량분석이 가능한 선택적다중이온질량분석기(Selected-ion flow tube mass spectrometry, SIFT-MS)를 이용하여 울산 지역 국가산업단지에서 배출되는 VOCs 농도를 측정하고 산업단지 내 VOCs 배출 특성을 파악하고자 하였다. 또한, 오존 생성에 주요한 인자로 작용하는 VOCs의 오존생성잠재력(POCP: Photochemical Ozone Creation Potential)을 계산하여 지역의 오존 농도에 영향을 미치는 VOCs 물질을 살펴보았다. 마지막으로, 발암성 VOCs에 대한 위해성평가를 실시함으로써 위해도 측면에서 우선적으로 저감 조치가 필요한 물질을 파악하여 지역의 대기질 개선을 위한 과학적 근거 자료를 제공하고자 하였다.

울산미포국가산업단지와 온산국가산업단지를 5개 구역으로 나누어 SIFT-MS를 장착한 차량으로 이동 측정을 실시하였다. 구역별로 7~11회 측정을 실시하였고 84항목의 VOCs를 동시에 측정하였다. 측정결과 울산 산업단지 내에서 고농도로 검출되는 VOCs는 알콜류와 에폭사이드류이며 특히, 메틸알코올, 산화에틸렌, 산화프로필렌의 농도가 높게 나타남을 알 수 있었다. VOCs 농도의 합(TVOCs)은 석유정제업, 석유화학업, 폐기물처리업 등 다종의 산업체가 밀집한 B 구역에서 가장 높게 나타났다.

오존생성잠재력 분석 결과 오존생성기여도가 높은 물질은 펜탄, 메탄올, 자일렌으로 나타났다. 펜탄과 메탄올은 자일렌보다 대기 배출량도 적고 POCP 지수도 낮지만 대기 중 농도가 높아 오존생성기여도가 높게 나타났다. 울산지역에는 광화학오염물질측정소가 설치되어 있지 아니하여 상시적으로 오존전구물질을 모니터링하고 있지 못하다. 지속적으로 상승하는

오존 농도를 관리하기 위해서는 오존생성기여도가 높은 물질들에 대한 상시 측정이 필수적이다.

9종의 발암성 VOCs에 대한 위해성 평가를 실시한 결과 발암위해도 값은 $2.1E-4$ 으로 초과발암위해도 기준인 $1.0E-6 \sim 1.0E-4$ 을 초과하였다. 물질별 발암위해도는 산화에틸렌, 산화프로필렌, 벤젠, 포름알데히드, 아세트알데히드, 1,3-부타디엔의 위해도가 $1.0E-6$ 을 초과하였다. 비발암위해도를 나타내는 유해지수(HQ)는 개별 물질에 대해서는 1을 초과하지 않았으나 대상 물질의 위해도를 모두 합한 통합 비발암위해도(HI)는 1을 초과하여 위해가 있는 것으로 판정되었다. 위해성 평가 결과 발암위해도가 높게 나타난 산화에틸렌, 산화프로필렌, 알데히드류에 대해서는 지속적인 모니터링과 배출원에서 감축 방안을 마련할 필요가 있다. 이를 위해서는 현재 울산 지역내 3개 소뿐인 유해대기오염물질 측정소도 추가 설치할 필요가 있으며 발암성 VOCs에 대한 주기적인 모니터링이 필요하다.

본 연구에서 산업단지 내 VOCs 측정은 낮 시간 동안만 이루어졌으므로 VOCs의 일변동 특성을 파악하기 위해서는 밤 시간에 추가 측정이 필요하다. 또한, 일부 고농도 지역에서는 고정 측정을 실시하여 VOCs 계절별 거동과 기상 영향을 파악할 필요가 있다. 본 연구의 결과를 산업단지 인근 지역과 비오염지역 VOCs 측정 결과와 비교하여 산업단지에서 배출되는 VOC의 영향을 파악하는 것도 추가 과제로 남겨두었다.

목 차

국문요약	i
목 차	iii
표 목 차	iv
그림목차	v
1. 서론	
1. 1 연구배경	1
1. 2 연구목표	2
2. 이론적 고찰	
2. 1 휘발성유기화합물의 특성	3
2. 2 휘발성유기화합물 측정	4
2. 3 휘발성유기화합물 대기 배출량	6
2. 4 휘발성유기화합물 관련 연구	10
2. 5 휘발성유기화합물 규제 및 관리	11
3. 연구방법	
3. 1 연구 대상지역	18
3. 2 측정방법 및 정도관리	19
3. 3 오존생성기여도 분석	24
3. 4 위해성평가	24
4. 결과 및 고찰	
4. 1 울산 산업단지내 휘발성유기화합물 배출 특성	31
4. 2 주요 물질의 오존생성기여도 평가 결과	40
4. 3 발암성 VOCs의 건강위해성 평가 결과	44
5. 결론	58
참고문헌	60
Abstract	67

List of Tables

Table 1. VOCs designated by Air Quality Conservation Act	3
Table 2. VOCs ambient emissions in Ulsan in 2020	9
Table 3. Industry and substance applied emission trading system	13
Table 4. Measurement dates for each area	20
Table 5. Analysis conditions of SIFT-MS for HAPs	21
Table 6. Evaluation of LOD & characteristics of calibration curve	23
Table 7. Carcinogenics classification by the IARC	25
Table 8. Atmospheric emissions of Carcinogenic VOCs in 2020	26
Table 9. Toxicity data used in this study	27
Table 10. Exposure factors for this study	29
Table 11. Concentrations of VOCs in this study	33
Table 12. Anova analysis results of major VOCs	39
Table 13. OFP of VOCs as ozone precursors	42
Table 14. Concentrations of hazardous VOCs in each area	45
Table 15. Carcinogenic risk of VOCs at each area	46
Table 16. Non-carcinogenic risk of VOCs at each area	47
Table 17. Probability of exceeding 1.0E-6 at each area	53
Table 18. Distribution of probabilistic risk assessment at each area	54

List of Figures

Fig. 1. Real time VOCs measuring equipment	5
Fig. 2. Annual VOCs emissions 2020 by CAPSS data	6
Fig. 3. Regional Chemical substance emissions(2018~2020)	7
Fig. 4. VOC emission contribution by source in Ulsan in 2016 by CAPSS	8
Fig. 5. VOC emission contribution by source in Ulsan in 2020 by CAPSS	8
Fig. 6. Measuring area & path within Ulsan national industrial complexes	18
Fig. 7. Operating principle of SIFT-MS	19
Fig. 8. Comparison of average concentration of VOCs by industrial area	31
Fig. 9. Concentration mean of Chemical groups in each industrial area	32
Fig. 10. Concentration distribution of major VOCs by industrial complex	38
Fig. 11. POCP weighted contribution of major VOCs	43
Fig. 12. Comparison carcinogenic risk in each area	49
Fig. 13. Comparison Hazardous Index in each area	49
Fig. 14. Carcinogenic risk by each VOCs	50
Fig. 15. Hazardous Index by each VOCs	51

1. 서론

1.1. 연구배경

울산은 국가산업단지를 포함한 대규모 산업시설이 소재한 지역으로 산업단지에서 배출되는 다양한 대기오염물질에 따라 지역 전체의 대기질이 영향을 받고 있다. 뿐만 아니라 산업단지에서 배출되는 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds, VOCs)은 저농도에서도 인체에 유해하고 발암 가능성이 높은 물질이 다수 존재하므로 지속적인 모니터링과 관리가 필요하다. VOCs의 경우 그 중요성에도 불구하고 측정 항목과 측정주기가 제한적이며 지역의 측정소도 충분하지 못하여 산업단지에서 다종다양하게 배출되는 물질의 현황을 상세하게 파악하기 어렵다. 울산지역에서 VOCs를 모니터링하는 대기측정망은 유해대기측정망 3개소인데 그 중 1개소만이 산업단지 내에 위치하고 있다. 유해대기측정망에서는 16종의 VOCs와 17종의 다환방향족탄화수소(Polycyclic aromatic hydrocarbon, PAH)만을 측정하므로 산업단지 내 배출되는 다양한 VOCs의 종류와 현황을 파악하기에는 부족함이 있다. 이에 따라 고정 측정망에서는 해당 지점만 모니터링이 가능하다는 한계에 대응하는 효과적인 방법으로 실시간 측정장비와 통신기술을 결합한 새로운 대기모니터링 방법이 시도되고 있다.[1][2]

VOCs는 화학적, 광화학적 반응으로 2차 유기에어로졸(Secondary organic aerosols, SOA)을 생성하는 초미세먼지의 주요 원인이며 오존의 전구물질로 역할을 하기도 한다.[3] 또한, 발암성 물질 및 인체에 유해한 영향을 미치는 독성물질을 포함하고 있다.[4][5] 예를 들어 석유화제품 제조시 생성되는 BTEX(Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylene)은 대기 중에 미량으로 존재하지만 장기적인 인체 노출시 발암성, 생식독성, 신경계 장애 등 다양한 질병을 일으키는 대표적인 물질로 알려져 있다.[6]

산업단지에서 배출되는 다양한 화학물질들은 주로 대기 중으로 확산되면서 주변 환경과 인체에 장기적인 피해를 주고 있으며[7][8] 대기환경관리의 패러다임이 대기 중 오염물질의 농도 저감에서 대기오염에 따른 인체 위해성을 낮추는 것으로 변화되고 있다. 이에 따라 환경부에서는 대기유해물질 저감을 위한 중장기계획을 수립하고[9] 주요 국가산업단지의 유해대기오염물질의 농도와 주변 지역에 대한 모니터링 사업을 추진하여 왔다[10][11]. 울산 도심 4개소에 대한 유해대기오염물질 분포 현황과 오염도 특성을 조사한 결과 공단에서 가까운 측정지점에서는 오염물질들의 농도가 높게 나타났으며

측정되는 성분 또한 인근 공단에서 배출되는 오염물질의 영향을 받는 것으로 밝혀졌다. 또 다른 연구에 따르면 석유화학 산단 지역에서는 산업단지 배출원의 영향으로 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠 및 자일렌 등의 VOCs 농도가 높고, 철강 산업지역에서는 일반적인 도시지역보다 높은 중금속 농도가 나타나는 것으로 나타났다^{[12][13][14]}.

한편 기준성 대기오염물질^[15] 중 아황산가스, 질소산화물, 일산화탄소는 꾸준히 감소함에도 불구하고 미세먼지와 오존은 상승하는 경향을 보이고 있다. 특히, 울산은 오존전구물질로 널리 알려진 자일렌, 톨루엔과 같은 VOCs의 배출량이 많으며 이에 따른 오존 농도가 높은 지역으로 분류된다.^[16] 유해대기측정망에서 측정하는 16종의 VOCs 중 오존최대생성량(Maximum Incremental Reactivity, MIR) 값이 높은 자일렌, 톨루엔, 에틸벤젠의 배출량은 울산의 고농도 오존 발생에 상당 부분 영향을 준 것으로 보고 있다.

1.2. 연구목표

본 연구에서는 선택적다중이온질량분석기(Selected-ion flow tube mass spectrometry, SIFT-MS)를 이용하여 울산지역 국가산업단지에서 배출되는 VOCs 농도를 측정하고 산업단지 내 VOCs 배출 특성을 파악하고자 한다. 또한, 측정된 VOCs 농도를 바탕으로 산업단지 구역별 오존생성잠재력(POCP: Photochemical Ozone Creation Potential)을 구함으로써 지역의 고농도 오존에 영향을 미치는 VOCs 현황을 살펴보고자 한다. 마지막으로, 발암성 VOCs에 대한 위해성평가를 실시함으로써 위해도 측면에서 우선적으로 저감 조치가 필요한 물질을 파악하여 지역의 대기질 개선을 위한 과학적 근거 자료를 제공하고자 한다.

2. 이론적 고찰

2.1. 휘발성 유기화합물의 특성

대기환경보전법에 따르면 VOCs는 탄화수소류 중 석유화학제품, 유기용제, 그 밖의 물질로서 환경부장관이 지정하여 고시하는 물질을 말한다. 환경부에서 고시한 VOCs는 37종으로 이 가운데 벤젠, 에틸벤젠, 포름알데히드 등 15종은 특정대기유해물질이며 벤젠, 에틸벤젠, 자일렌, 톨루엔 등 10여종은 오존전구물질로 알려져 있다.(Table 1)

Table 1. VOCs designated by Air Quality Conservation Act

No	VOCs	No	VOCs
1	Acetaldehyde*	20	Methanol
2	Acetylene**	21	Methyl Ethyl Ketone
3	Acetylene Dichloride	22	Methylene Chloride
4	Acrolein	23	Methyl Tertiary Butyl Ether
5	Acrylonitrile*	24	Propylene**
6	Benzene*, **	25	Propylene oxide*
7	1,3-Butadiene*	26	1,1,1-Trichloroethane
8	Butane**	27	Trichloroethylene*
9	1-Butene, 2-Butene**	28	Gasoline
10	Carbon Tetrachloride*	29	Naphtha
11	Chloroform*	30	Crude Oil
12	Cyclohexane**	31	Acetic Acid
13	1,2-Dichloroethane*	32	Ethylbenzene*,**
14	Diethylamine	33	Nitrobenzene
15	Dimethylamine	34	Toluene**
16	Ethylene**	35	Tetrachloroethylene*
17	Formaldehyde*	36	Xylene**
18	n-Hexane	37	Styrene*
19	Isopropyl Alcohol		

* hazardous air pollutants designated by Air Quality Conservation Act

** ozone precursor

휘발성 유기화합물은 자연에서도 배출되나 독성을 가진 물질들은 주로 산업체에서 발생하는데 자동차 배기가스, 산업공정, 화학물질 제조 및 사용 등에서 배출된다. VOCs는 크게 알칸류, 알케인류, 알킨류, 알데히드류, 케톤류, 방향족류, 에스터류, 에테르류 등으로 분류할 수 있다. Alkanes은 주로 천연가스, 석유제품에서 발생하며 메탄, 에탄, 프로판 등이 해당된다.

Alkenes는 석유제품의 생산, 사용, 산업공정에서 발생하며 에틸렌, 프로필렌 등이 해당된다. Alkynes는 주로 산업공정에서 생성되는데 아세틸렌, 에틸렌 등의 물질이 해당된다. 알데히드류, 케톤류, 에스터류, 카르복실산 등은 카르보닐 화합물로 분류하는데 생산 공정이나 자동차와 같은 1차 배출원에서 배출되거나 대기 중 탄화수소류의 광산화에 의해 2차적으로 생성된다^[17]. formaldehyde, acetaldehyde는 에탄올 등 자동차 연료의 연소과정에서 상당량 배출되고^[18] propionaldehyde, butyraldehyde의 경우 연료의 연소공정을 통해 배출된다^[19] 특히, formaldehyde는 독성이 높고 암을 유발하는 물질로 알려져 있다.^[20] Aromatic VOCs는 벤젠, 톨루엔, 자일렌과 같은 물질들이 해당되는데 화학물질 생산 및 가공공정, 석유정제, 화학제품 제조와 같은 산업생산과정, 차량 운행 및 도장작업 등 다양한 분야의 발생원이 존재한다. 할로겐화 VOCs는 클로로포름, 트리클로로메탄, 클로로벤젠과 같이 할로겐원자가 결합한 VOCs인데 인체건강에 유해할 뿐 아니라 광화학반응을 통해 오존을 생성하는 등 대기질 개선을 위해 배출원 관리가 필요하다.

벤젠, 톨루엔, 포름알데히드 같은 일부 VOCs는 대기 중에 저농도로 존재하지만 직접적이고 장기적인 노출시 인체에 암을 유발하거나, 기형아 출산 등 심각한 질병을 유발하는 것으로 알려져 있다. 대기 중의 독성 VOCs로 인한 인체 영향은 다른 매체보다 상당히 크며 저농도로 존재하여도 건강에 심각한 영향을 미칠 수 있다. 따라서 이러한 VOCs를 저감하는데 관심을 맞출 필요가 있으며 특히 발암물질, 생식계, 신경계, 호흡계 및 발달계 독성물질 등과 같이 인체 및 생태계에 미치는 영향이 큰 VOCs에 대한 엄격한 관리가 요구된다.

2.2. 휘발성 유기화합물 측정

대기오염물질 측정은 기준성 대기오염물질 측정을 위한 도시대기측정망과 특정대기오염물질 측정을 위한 특수측정망으로 나눌 수 있는데 특수측정망에는 대기중금속측정망, 유해대기물질측정망, 광화학대기오염물질측정망(PAMs, Photochemical Assessment Monitoring Stations)이 있다. PAMs에서는 오존 생성에 관여하는 56종의 VOCs를 측정하며 전국적으로 20개소가 운영되고 있다. 20개 측정망에서 공통적으로 평균 농도가 높게 나타나는 VOCs는 에탄, 에틸렌, 아세틸렌, 프로판, n-부탄, i-부탄, n-펜

탄, i-펜탄, m/p-자일렌, 톨루엔, 에틸벤젠 등 12항목이다. 대부분의 측정소에서 톨루엔에 의한 오존생성기여율(오존생성잠재력, POCP)이 가장 크게 나타나는 것으로 알려져 있다. 울산지역에는 PAMs이 설치되어 있지 않아 오존전구물질에 관한 모니터링은 이루어지지 않고 있다. 유해대기오염물질측정망은 전국에 62개소가 설치되어 있고 울산에는 3개소(여천동, 신정동, 전하동)가 운영되고 있다. 유해대기측정망에서는 VOCs 16종¹⁾과 PAHs 16종을 측정하고 있다.

최근 고정 지점 측정망에서의 모니터링만으로는 제한되어 있는 배출원 감시의 한계를 극복하고자 사업장의 대기오염물질을 현장에서 실시간으로 측정하기 위한 다양한 첨단 장비들이 도입되고 있다.(Fig. 1)



Fig. 1. Real time VOCs measuring equipment

- 1) Benzene, Toluene, Ethylbenzene, o-Xylene, m,p-Xylene, Styrene, Chloroform, Methylchloroform, Trichloroethylene, Tetrachloroethylene, 1,1-Dichloroethane, Carbontetrachloride, 1,3-Butadiene, Vinyl chloride, Dichloromethane, 1,2-Dichloroethane

무인비행선, 이동측정차량, 드론과 같은 이동체에 선택적 이온화 질량분석기(SIFT-MS), 전기화학 센서, 적외선분광기 등 장비를 탑재하여 배출원 주변을 감시하는 방법이 도입되고 있는데 환경부에서는 2019년부터 실시간 이동측정이 가능한 감시장비를 도입하여 전국의 산업 및 사업장 밀집지역에 대해 펜스라인 모니터링(Fenceline Monitoring)을 실시 중에 있다.

2.3. 휘발성 유기화합물 대기배출량

환경부의 대기정책지원시스템(CAPSS) 자료에 따르면 2020년 기준 전국 지자체의 VOCs 배출량은 864,358톤으로 울산에서는 연간 82,245톤이 배출되어 경기 184,105톤, 전남 100,200톤, 경남 95,478톤에 이어 전국 4위 수준이다.(Fig. 2) 연도별 VOCs 배출량 추이는 울산에서는 2010년 78,326톤에서 2015년 98,781톤까지 증가하는 경향을 보였으나 이후 점차적으로 감소하여 2020년 82,245톤으로 감소하였다. 전국 배출량은 2013년 1,047,585톤으로 정점을 나타내었다가 2020년 865,358톤으로 감소하였다.

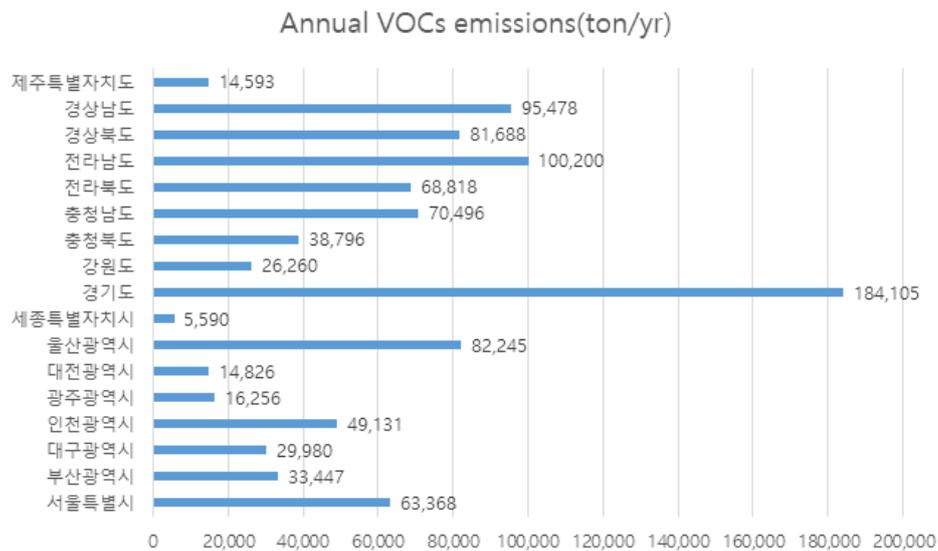


Fig. 2. Annual VOCs emissions 2020 by CAPSS data

울산지역의 배출원별 VOCs 기여도를 보면 산업단지의 영향으로 생산공정, 에너지 산업연소, 에너지수송 및 저장 부문의 기여도가 높고 유기용제 사용도 상당 부분을 차지한다. 2016년 울산지역 배출원별 VOCs 기여도는 생산공정 54.8%, 유기용제 사용 29.2%, 폐기물처리 8.9%, 에너지 수송 및 저장에서 3.4%를 차지하고 있다(Fig. 4) 2020년에는 생산공정 배출량 비율이 63%로 증가하고 유기용제 사용 22%, 폐기물처리 8%, 에너지 수송 및 저장 4% 순으로 유기용제 부문에서의 배출이 감소한 것으로 나타났다(Fig. 5). 이는 정부의 친환경도로 사용 및 VOCs 배출관리가 어느 정도 효과를 발휘한 결과로 판단된다. 배출량 기준으로 고려할 때 울산지역에서 VOCs 감축을 위해서는 생산 공정에서의 감축이 우선적으로 고려되어야 함을 알 수 있다.

환경부의 화학물질 배출이동량 정보(PRTR)에 따르면 2020년 울산지역 화학물질 배출량은 8,203톤으로 99.9%인 8,198톤이 대기 중으로 배출되었다.^[21] 울산지역 대기 배출량의 97.5%인 7,996톤은 울산미포국가산단과 온산국가산단에서 배출되는데 주요 배출물질은 자일렌, 에틸벤젠, 톨루엔이며 배출량은 7,408톤으로 전체 대기 배출량의 92% 정도를 차지한다.^[22] 주요 발암성 VOCs는 에틸벤젠, 벤젠, 산화에틸렌, 스티렌 등으로 에틸벤젠의 배출량이 1,107톤으로 가장 많은 것으로 나타났다. 울산미포산업단지에서의 배출량은 전국 대비 11.5%를 차지하고 온산국가산단의 배출량은 1.8%를 차지하고 있다. 2018년에서 2020년 사이의 지역별 배출량을 Fig 3에 나타내었다.

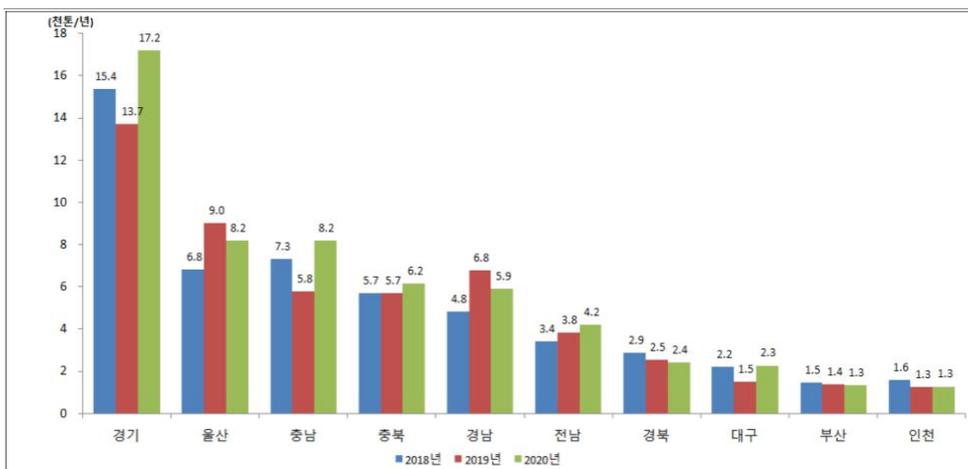


Fig. 3. Regional Chemical substance emissions(2018~2020)

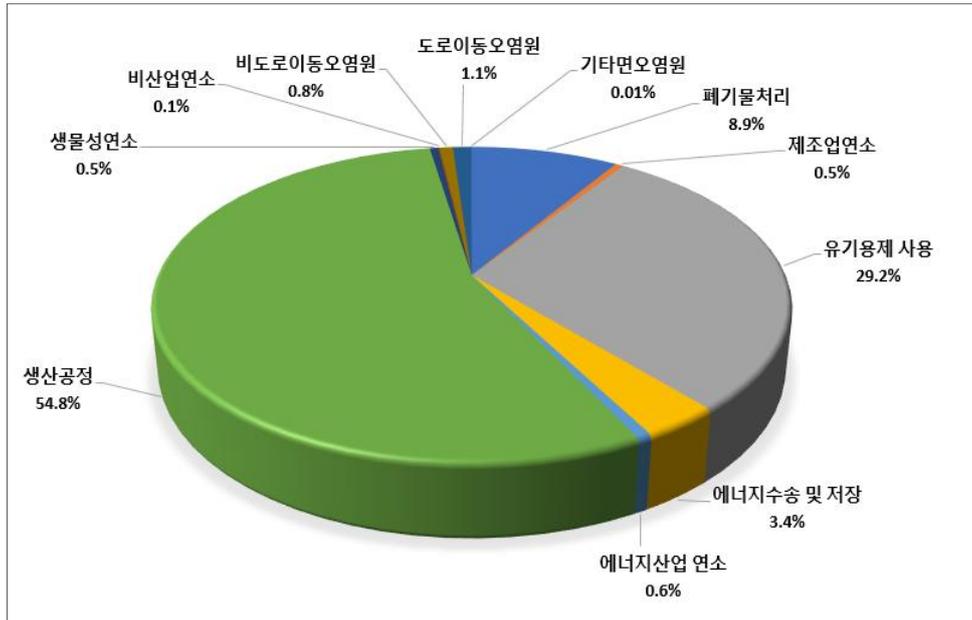


Fig. 4. VOC emission contribution by source in Ulsan in 2016 by CAPSS

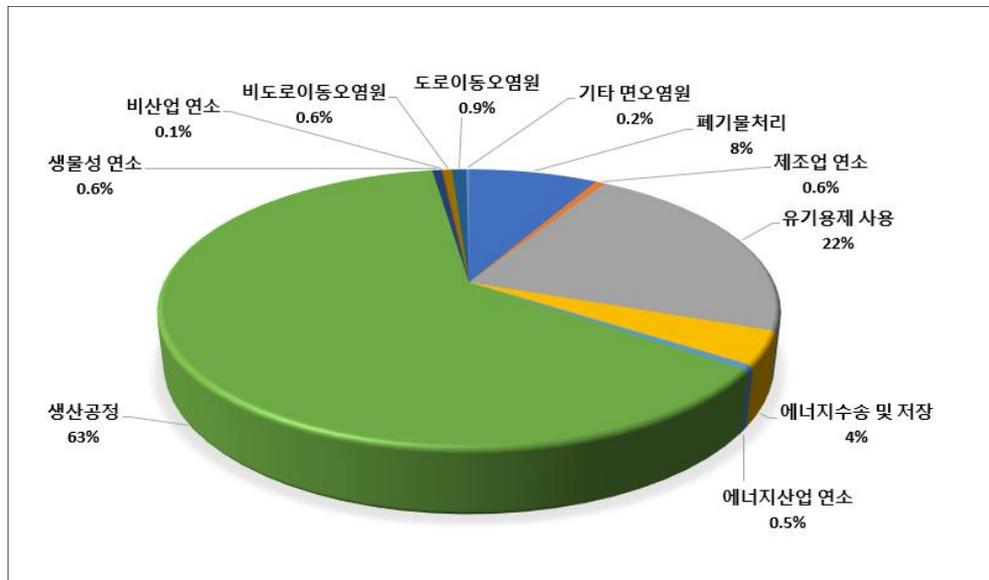


Fig. 5. VOC emission contribution by source in Ulsan in 2020 by CAPSS

울산지역에서 배출량 기준 상위 30개 VOCs을 Table 2에 나타내었다. 표에서 보는 바와 같이 울산 지역에서 대기 중으로 가장 많이 배출되는 VOC 물질은 자일렌으로 연간 4,166톤이 배출되며 배출업체 수도 60개로 가장 많다. 뒤를 이어 에틸벤젠, 톨루엔, 메틸에틸케톤, 프로필렌, 2-프로판올, 메틸알코올이 다량 배출되고 있는 것으로 나타났다.

Table 2. VOCs ambient emissions in Ulsan in 2020

No	VOCs	No. of factories*	Atmospheric emissions(kg/yr)
1	Xylene	60	4,166,237
2	Ethylbenzene	33	1,106,894
3	Toluene	52	449,062
4	Methyl Ethyl Ketone	19	325,501
5	Propylene	16	285,947
6	2-propanol	23	238,173
7	methyl alcohol	41	228,332
8	Ethylene	18	182,374
9	vinyl acetate	7	76,253
10	Acetic Acid	23	67,826
11	Benzene	19	58,579
12	Ethyl acetate	16	56,342
13	n-Hexane	19	46,954
14	hydrogen peroxide	11	46,366
15	hydrogen fluoride	7	33,229
16	Methyl Tertiary Butyl Ether	6	31,808
17	Styrene	21	30,361
18	hydrogen chloride	46	29,551
19	Butane	15	29,433
20	Tetrachloroethylene	4	26,826
21	Vinyl chloride	3	25,822
22	Acrylonitrile	12	25,693
23	Naphtha	6	25,482
24	Chlorine	14	25,129
25	1,3-Butadiene	9	22,318
26	Hydrofluorocarbon	1	20,391
27	cresol	4	19,017
28	Formaldehyde	11	18,494
29	epichlorohydrin	7	16,965
30	Cyclohexane	13	13,806

* Number of factories that emit specific VOCs

2.4. 휘발성 유기화합물 관련 연구

국내 VOCs 관련 연구는 산업단지를 중심으로 VOC 배출 및 그 특성을 파악하는 연구가 꾸준히 진행되어 왔다. 2020년 대산석유화학단지에서 72종의 VOC를 분석한 결과 산업단지내 농도는 인근 주거지역보다 높았으며 헥산(1.83 ppb), 톨루엔(1.50 ppb), 에틸아세테이트(1.11 ppb), 벤젠(0.77 ppb), 스티렌(0.66 ppb), m-/p-자일렌(0.58 ppb), 에틸벤젠(0.40 ppb) 순으로 검출되었다^[23]. 포항, 구미 산업단지 연구에서는 30종의 VOCs를 분석하였는데 산단 지역에서 고농도로 측정된 VOC가 인근 주거지역에도 고농도로 나타났으며 톨루엔(33.7 ppb), m, p-자일렌(34.6 ppb), 트리클로로에틸렌(32.8 ppb), 1,2,4-트리메틸벤젠(42.0 ppb) 등이 고농도로 검출되었다.^[24]

2019년 국립환경과학원에서 실시한 울산지역에 대한 유해대기오염물질 모니터링 결과에^[25] 따르면 울산미포국가산단에서 북서쪽으로 약 2 km에 위치한 삼산동에서 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠의 연평균 농도는 각각 0.56, 1.78, 0.83 ppb로 나타났다. 또한 같은 해 울산보건환경연구원에서 울산미포국가산단 내 여천동에서 측정한 벤젠, 톨루엔의 농도는 각각 1.58, 2.52 ppb로 나타났으며 벤젠의 농도는 대기환경기준 1.5 ppb를 상회하였다.^[26] 이외 여러 선행 연구에서도 대규모 산업단지가 소재한 지역의 대기질은 산업단지에서 배출되는 오염물질의 영향을 받고 있음을 보여주고 있다^{[27][28][29][30]}.

VOCs는 오존 생성의 제한 요인으로 작용하고 있으나 화학종이 다양하고 반응성, 농도의 변화도 클 뿐 아니라 지역적으로 배출원의 종류도 다양하므로 대기 중 거동과 배출원 특성에 관한 연구가 부족한 실정이다.^[31] 울산 지역의 오존 생성 연구에서는 울산 도심지역에서 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌, 1,2,1-트리메틸벤젠이 오존생성에 50% 정도 기여도를 나타낸다는 것을 보여주고 있다.^[32] 부산지역의 SIFT-MS를 이용한 VOCs의 오존생성 기여도 연구에서는 지역내 VOCs 농도는 알코올, 알칸그룹이 높으나 오존생성기여율은 알데히드, 케톤, 카르복실산그룹이 높음을 보여주었다.^[33]

울산 석유화학단지 주변 주거지역 PAHs의 위해성 평가 연구에 따르면 14종의 PAHs에 대하여 만성독성 위해성평가 결과 7종이 초과발암위해도 1.00E-6을 초과함을 확인하였다.^[34] 대산석유화학단지 인근 지역에서의 BTEX 인체위해성 평가 연구에 따르면 산업단지 내에서 벤젠에 대한 초과

발암위해도는 1.00E-6을 상회하고 이 기준을 초과할 확률은 45.3% 이었다. 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌의 비발암위해도는 모두 1이하로 나타났다.[35]

2.5. 휘발성 유기화합물 규제 및 관리

2.5.1. 휘발성 유기화합물의 지정

우리나라에서는 1978년에 환경보전법에서 휘발성 유기화합물을 처음 지정하였고 이후 1991년 “대기환경보전법”에서 특정대기유해물질에 일부 VOCs가 포함되었으며 현재는 37종의 VOCs가 지정·고시되어 있다.

2.5.2. 휘발성 유기화합물 감축을 위한 규제 지역 설정

VOCs를 배출하는 시설로서 대기보전특별대책지역, VOCs 배출규제 추가지역, 대기관리권역에서 배출시설을 설치하려는 자는 시도자 또는 시장에게 신고하여야 한다. 대기보전특별대책지역은 환경정책기본법 38조 및 “대기보전특별대책지역 지정 및 동지역 내 대기오염 저감을 위한 종합대책”에 따라 지정되었으며 울산·미포 및 온산국가산업단지와 여수시 여천국가산업단지에 해당된다. 대기관리권역은 “대기관리권역의 대기환경개선에 관한 특별법(대기관리권역법)”에 따라 지정되는데 울산광역시는 동남권에 포함되어 석유화학제조업, 저유소, 주유소의 방지시설 설치가 의무화 되어 있다. 2017년에는 울산시 전역이 휘발성유기화합물 배출규제 추가지역으로 지정되었다.

2.5.3. VOCs 배출시설의 설치허가 및 입지 제한

대기오염물질 배출원에 대한 허가제도는 1971년에 처음 도입되었으며, 1996년 대폭 보완되어 일반 대기오염물질배출시설과 특정대기유해물질 배출시설로 구분되어 일반 대기오염물질배출시설의 설치는 종전보다 쉬워졌고, 특정대기유해물질 배출시설의 설치는 매우 엄격해졌다. 특정대기유해물질 배출시설을 설치하는 경우에는 반드시 허가를 받아야 한다. 일반 대기오염물질배출시설은 특별대책지역에 설치하는 1~4종 사업장만이 허가 대상인 것과 비교하면, 특정대기유해물질 배출시설의 설치는 매우 엄격한 것을 알 수 있다. 이는 이미 설치된 시설의 변경에도 적용되는데, 일반 대기오염물질배출시설은 50% 이상의 증설에 대해서만 변경허가를 받아야 하지만 특정대기유해물질 배출시설은 30% 이상의 증설에 대해서도 변경허가를 받아야 한다.

또한 특정대기유해물질 배출시설에 대해 그 설치를 제한할 수 있는 규제가 역시 1996년부터 시행되었는데 배출시설 설치지점으로부터 반경 1 km 내에 상주인구가 2만 명 이상인 지역에서 한 가지 물질의 배출량이 10톤/년 이상이거나 또는 두 가지 이상 물질의 배출량이 25톤/년 이상인 경우에 배출시설의 설치를 제한할 수 있다. 그런데 일반 대기오염물질 배출시설의 경우에는 특별대책지역에서만 설치를 제한할 수 있어서, 이러한 제도가 특정대기유해물질의 배출을 제한하는 가장 강력한 환경규제라 볼 수 있다. 특정유해대기물질 배출시설의 입지 제한은 환경관련 법규 뿐 아니라 “국토이용관리법 시행령”에서는 1995년부터 준도시지역, 준농림지역에서 특정대기유해물질 배출시설을 설치할 수 없는 규정을 시행하였는데, 현재에는 용도지역별로 자세하게 규제하고 있다. 또한, “공업배치 및 공장설립에 관한 법률(산업집적활성화 및 공장설립에 관한 법률 28조, 시행령 34조)”에서 1997년부터 특정대기유해물질 배출시설의 입지를 제한하고 있다.

2.5.4. 비산배출시설 저감 사업장 신고제

환경부는 대기환경보전법을 개정하여 2015년 7월부터 비산배출저감제도²⁾를 적용받는 사업장에 대한 비산배출저감사업장 신고제를 도입하였다. 대기오염물질 비산배출 시설을 설치·운영하려는 사업장은 대상시설의 현황자료와 관리대상물질의 취급량, 비산배출시설 관리계획서 등을 포함한 신고서를 관할 지역 환경청에 제출해야 하며 신고 이후에는 시설관리기준 이행 보고서를 매년 관할 환경청에 제출하고 매 3년마다 정기점검을 받아야 한다. 관할 환경청에서는 수시로 시설 점검도 하게 된다.

비산배출저감제도가 도입된 계기는 화학물질 배출량(2012년 기준) 조사 결과, 일정한 배출구 없이 제품 생산 공정이나 물질의 이송 과정에서 밸브, 펌프, 이음매 등의 설비에서 배출되는 대기오염물질량이 전체 배출량의 60% 이상을 차지하는 것으로 나타나³⁶⁾ 관련 시설에서의 휘발성 유기화합물 배출 저감을 위해 시행되었다. 이 제도의 도입 전에는 굴뚝(배출구)을 통해 배출되는 VOCs만 저감하도록 규제하였다. 2015년 도입 당시에는 원유정제처리업, 석유화학계 기초화학물질제조업 등 6개 업종에 대해 적용하였으나 2022년 현재 39개 업종에 대해 실시하고 있다.(Table 3) 비산배출

2) 공정 및 설비 등에서 굴뚝 등 배출구 없이 대기 중에 직접 배출(비산)되는 휘발성 유기화합물질을 줄이기 위해 원유정제처리업, 제철업 등 6개 업종을 대상으로 2015년 1월 1일부터 시행

시설 신고대상 사업장은 ① 대기환경보전법 시행령에 정한 업종에 속하고, ② 비산배출의 저감을 위한 시설관리기준”에서 정한 관리대상물질(11종) 및 공통적용물질(특정대기유해물질 35종)을 취급·배출하며 ③ 시설관리기준에서 정한 시설을 설치·운영 중인 사업장을 대상으로 한다.

Table 3. Industry and substance applied emission trading system

구분	업종	업종별 적용물질
I 업종	1. 원유정제처리업 2. 파이프라인운송업 3. 위험물품보관업	메탄올, 메틸에틸케톤, 엠티비이(MTBE), 자일렌(o-,m-,p-포함),톨루엔,
	4. 석유화학계 기초화학물질 제조업 5. 합성고무 제조업 6. 합성수지 및 기타 플라스틱물질 제조업	톨루엔, 나프탈렌 자일렌(o-,m-,p-포함),
II 업종	1. 제철업 2. 제강업	입자상물질(먼지), 망간화합물, 톨루엔, 자일렌(o-,m-,p- 포함)
III 업종	1. 접착제 및 젤라틴 제조업 2. 그 외 기타 고무제품 제조업 3. 플라스틱 필름 제조업 4. 플라스틱 시트 및 판 제조업 5. 벽 및 바닥 피복용 플라스틱 제품 제조업 6. 플라스틱 포대, 봉투 및 유사제품 제조업 7. 플라스틱 접착처리 제품 제조업 8. 플라스틱 적층, 도포 및 기타 표면처리제품 제조업 9. 그 외 기타 플라스틱 제품 제조업 10. 적층, 합성 및 특수 표면처리 종이 제조업 11. 벽지 및 장판지 제조업	톨루엔, n-헥산, 이소프로필 알콜, 메탄올, 아크릴산 에틸, 메틸에틸케톤
III 업종	12. 축전지 제조업 13. 기타 절연선 및 케이블 제조업	톨루엔, 자일렌(o-,m-,p- 포함)
III 업종	14. 직물, 편조원단 및 의복류 염색 가공업 15. 전자감지장치 제조업 16. 그 외 기타 전자부품 제조업	메틸에틸케톤, 톨루엔
III 업종	17. 냉간 압연 및 압출 제품 제조업 18. 알루미늄 압연, 압출 및 연신제품 제조업 19. 강관 제조업 20. 강관 가공품 및 관 연결구류 제조업 21. 도장 및 기타 피막처리업 22. 피복 및 충전 용접봉 제조업 23. 그 외 기타 분류안된 금속 가공제품 제조업	톨루엔, 자일렌(o-,m-,p- 포함), 메탄올

구분	업종	업종별 적용물질
Ⅲ 업종	24. 자동차용 신품(新品) 동력전달장치 제조업 25. 자동차용 신품 조향장치, 현가장치(懸架裝置) 제조업 26. 자동차용 신품 제동장치 제조업 27. 그 외 기타 자동차 부품 제조업 28. 자동차 중고 부품 재제조업	
Ⅳ 업종	1. 강선 건조업 2. 선박 구성부분품 제조업 3. 기타 선박 건조업	톨루엔, 자일렌(o-,m-,p- 포함)

※ 업종별 적용물질 11종 : 톨루엔, 자일렌(o-,m-,p- 포함), 메틸에틸케톤, 메탄올, MTBE, 나프탈렌 n-핵산, 이소프로필 알콜, 아크릴산 에틸, 입자상물질(먼지), 망간화합물,

✓

2.5.5. 비산배출 저감을 위한 시설관리기준

VOCs은 그 특성상 일정한 배출구 없이 대기 중으로 직접 배출되는 경우가 많은데 이러한 비산배출원(fugitive emission)에서의 배출량을 줄이기 위해서 2012년 대기환경보전법에 따라 비산배출시설³⁾의 시설관리기준(Maximum Available Control Technology; MACT)이라는 특정대기유해물질의 관리 제도가 신설되었다⁴⁾.

시설관리기준의 구성은 공통기준, 공정별 시설관리기준 등으로 구성되어 있으며, 매 3년마다 정기점검 및 조사를 받아야 한다. 공통기준을 요약하면, ① 관리 담당자를 지정·운영하고, ② 별도의 운영 관리기록부를 기록·보관하며, ③ 점검보고서를 정부에 제출하여야 한다. 또한 공정별 시설관리기준은 업종별로 다소 차이가 있지만, 공통적인 것을 요약하면, ① 혼합, 화학반응, 코팅 등의 공정에서 비산되는 유해대기오염 물질에 대해 그 배출원을 밀폐 혹은 그와 유사한 시설을 설치하여, 비산되는 오염물질을 흡인하고, 대기오염방지장치 등을 이용하여 처리한다. ② 일정규모 이상의 유해대기오염 물질 저장시설은 적절한 규격을 갖춘 내부 혹은 외부

3) 굴뚝 등 점배출원과 달리 배출구 없이 대기오염 물질이 곧바로 대기로 배출(누출)되는 시설.

부상형의 지붕(floating roof)이 있는 저장시설과 기존 고정형(fixed roof) 저장시설은 휘발성유기화합물 방지시설을 설치하여 대기 중으로 직접 배출되지 않도록 해야 한다. ③ 출하시설은 하부적하(bottom loading)방식에 적합한 구조로 설치되어야 한다. ④ 유해대기오염 물질을 포함하거나 접촉하게 되는 폐수관로, 집수조, 유수분리조 등의 폐수처리시설을 대상으로 대기오염물질이 대기 중으로 확산 배출되지 않도록 폐쇄형 구조로 설치해야 한다. ⑤ 비산누출시설은 밸브, 펌프, 압축기, 개방식라인, 압력완화장치, 커넥터, 플랜지, 검사용 시료채취장치, 공정배수구 등이 유해대기오염 물질을 포함하거나 접촉하게 되는 경우를 대상으로 하며, 각 장치마다 각각의 적절한 규격의 시설을 설치하여 비산배출 되는 양을 저감하며, 아울러 비산누출 되는 장치에 대해 LDAR (Leak Detection and Repair)를 실시하라는 것이 큰 골자이다.

시설관리기준의 적용 대상 업종은 ① 원유정제처리업, 파이프라인 운송업, 위험물품보관업, ② 석유화학계 기초화학물질 제조업, 합성고무 제조업, 합성수지 및 기타 플라스틱물질 제조업, ③ 제철업 및 제강업, ④ 접착제 및 젤라틴 제조업, ⑤ 그외 기타 고무제품 제조업, 플라스틱 필름, 시트 및 판 제조업, 벽 및 바닥 피복용 플라스틱제품 제조업, 플라스틱 포대, 봉투 및 유사제품 제조업, 플라스틱 적층, 도포 및 기타 표면처리 제품 제조업, 그외 기타 플라스틱 제품 제조업, ⑥ 축전지 제조업, 기타 절연선 및 케이블 제조업, ⑦ 강선 건조업, 선박 구성부분품 제조업, 기타 선박 건조업 등이다. 이 시설관리기준은 미국의 NESHAPs (National Emission Standards for HAPs)와 유럽의 BATREF (Best Available Techniques Reference)를 참조하였으며, 휘발성 유해대기오염물질을 저감하는 강력한 수단으로 평가받고 있다.

2019년 7월 대기환경보전법 시행규칙 개정안에 따라 VOCs 비산배출시설의 적정 운영, 비산배출 최소화를 위해 밸브, 펌프 등의 밀폐화, 누출여부 모니터링, 비산배출되는 가스의 포집·저감 시설 설치·운영과 같은 시설관리기준을 마련하여 사업장이 준수하도록 규정하고 있다. 특히, 원유정제 시설 등에서 비산배출이 많은 저장탱크, 냉각탑, 플레어스택 등의 관리기준이 대폭 강화되었다. 그간 고정지붕형 저장탱크만 적용되던 방지시설 설치 의무를 내부부상지붕형 저장탱크에도 적용하고, 화재 위험 및 안전성을 고려하여 2023년까지 단계적으로 방지시설을 설치하도록 하였다. 또한,

외부부상지붕형 저장시설의 밀폐장치, 자동환기구 등에서 VOCs 누출 여부를 상시 관측하도록 하는 규정이 도입되었다.

주요 관리기준으로 ① 사업장은 외부 부상지붕형 저장시설의 밀폐장치, 자동환기구 등의 휘발성유기화합물 누출여부를 광학가스탐지 카메라로 주 1회 관측하고, 휘발성유기화합물 누출농도를 월 1회 측정해야 한다. ② 내부부상지붕형 저장시설에는 휘발성유기화합물 등 배출가스 처리를 위한 방지시설을 2023년까지 단계적으로 설치해야 한다⁵⁾. ③ 냉각탑에 연결된 열교환기 누출 관리를 신설하여 열교환기 입구와 출구의 총유기탄소 농도편차를 1ppm 또는 10% 미만으로 관리하여야 한다. ④ 정유 공장 등의 폐가스 연소시설인 플레어스택(Flare stack)에서 배출되는 대기오염물질을 최소화하기 위해 플레어스택의 평시와 비정상시 관리기준을 각각 강화하여 평시에 연소부 발열량을 일정 기준($2,403\text{kcal}/\text{Sm}^3$) 이상으로 유지해야 한다. 이렇게 하면 완전연소를 통한 VOCs 저감효과가 크다고 알려져 있다⁶⁾. ⑤ 사업장은 '광학가스 탐지 카메라(Optical Gas Imaging Camera, OGI)' 등 적외선 센서를 활용하여 플레어스택에서 휘발성유기화합물의 배출 여부를 매일 확인하고 VOCs 누출 여부를 상시 관측(모니터링)해야 한다. 플레어스택에서 배출되는 휘발성유기화합물은 육안으로 확인하기 어려웠으나 OGI 도입으로 VOCs 관리가 용이해질 것으로 예상된다. ⑥ 비정상 운영시 매연 관리(가)를 위해 광학적 불투명도 기준(40%)을 새로 도입되는데 광학적 불투명도 기준 이행 실효성을 확보하기 위하여 매연 발생시 CCTV 촬영기록 제출 의무가 부여되었다. ⑦ 사업장은 밸브, 펌프 등 비산누출시설에 대해 위치 확인 및 식별을 쉽게 하기 위해 명판을 부착하여야 한다. ⑧ 밸브, 플랜지 등 공정 비산누출시설의 비산누출기준농도(THC 기준)가 1,000 ppm에서 500 ppm으로 강화되었다.

5) 2020년까지 20%, 2021년까지 40%, 2022년까지 70%, 2023년까지 100% 설치

6) 미국 대기오염물질배출(National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants) 규정에 따르면 발열량이 $2,403\text{kcal}/\text{Sm}^3$ 이상이면 배출가스 98% 저감 가능. 플레어스택 발열량 기준은 2024년부터 적용 예정

7) 개정전 매연 기준은 링겔만비탁표(현장 측정 필요) 2도 이상을 2시간에 총 5분 초과 금지

2.5.6. 페인트 VOCs 함유기준 강화

환경부는 초미세먼지 및 오존 전구물질인 휘발성유기화합물 배출량을 저감하기 위해 2005년부터 도료에 투입된 함유량을 규제해 왔다. 2019년 7월 대기환경보전법 개정에서는 전국 6,000여 곳의 페인트 제조·판매업체에 대한 페인트 VOCs 함유기준을 67%까지 강화하고 관리대상 페인트도 57종을 새롭게 추가하여 118종으로 확대하였다. VOCs 함유기준은 톨루엔 등 VOCs가 많이 함유된 유성도료 위주로 강화하여 VOCs 배출 저감 효과를 높이고, 페인트 생산을 유성에서 수성으로 전환하도록 유도하는 것에 중점을 두었다. 관리대상에 새로 포함된 항목은 배출량이 많은데도 함유기준이 설정되지 않은 목공용, 자동차(신차)용, 전기·전자제품용 도료 등 57종이 해당된다. 강화된 기준은 2020년 1월 1일 이후 제조·생산된 페인트에 적용되나, 선박용 도료는 계약에 따라 제작되어 2020년 1월 1일 이후 계약한 선박·해양구조물에 사용하는 페인트부터 적용된다.

3. 연구방법

3.1. 연구 대상지역

연구 대상 지역인(Fig. 6) 울산·미포 및 온산국가산업단지는 1986년 환경부에서 대기보전특별대책지역으로 지정하였고 울산시는 2005년 악취관리구역으로 지정하여 관리하고 있다.

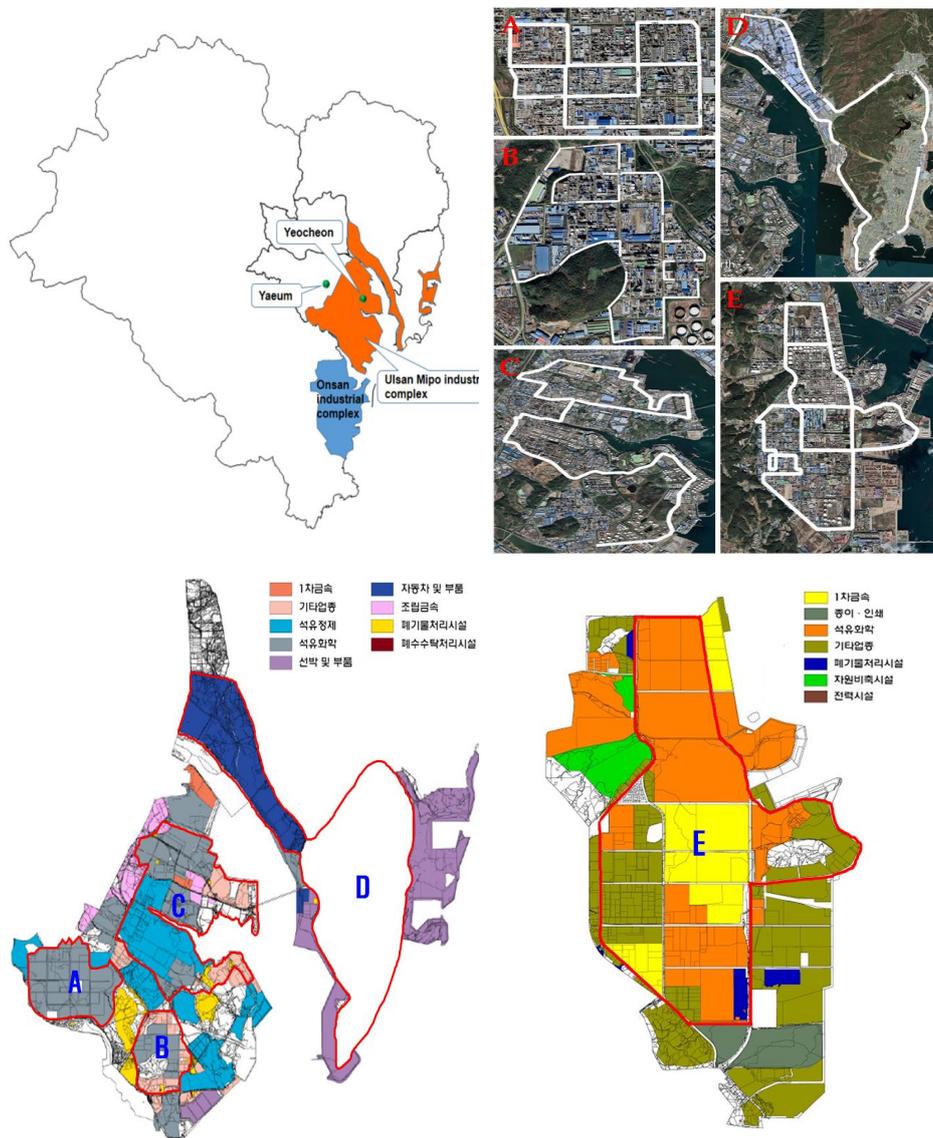


Fig. 6. Measuring area & path within Ulsan national industrial complexes

울산·미포국가산업단지는 대단위 석유정제, 석유화학, 자동차 및 조선공업과 관련된 산업단지로서 1962년 특정 공업지구로 지정된 이후 조성되었다. 2022년 12월 말 기준 787개 사(가동기업 654개 사)가 입주하여 있으며, 기계와 석유화학업이 395개사로 전체 업종의 약 50%를 차지한다. 고용인원은 87,611명에 이른다. 온산국가산업단지는 비철금속단지라고도 불리는데 2022년말 기준 총 321개 업체가 입주하여 258개 업체가 가동 중인데 석유화학 123개, 기계 52개, 운송장비 50개사가 소재하고 있으며 고용인원은 14,894명으로 조사되었다.^[37]

3.2. 측정장비 및 정도관리

SIFT-MS는 대기 중 산소, 질소와 자체적으로 공급한 수분을 마이크로 플라즈마로 이온화시켜 3가지 반응이온을 생성 후 이를 이용해 대기시료를 이온화시켜 질량분석하는 방식으로 화학적이온화방식(CI)을 통해 전처리과정 없이 공기 중의 미량 VOCs와 무기가스를 분석하는 기기이다. SIFT-MS의 측정원리는 Fig. 7과 같다.

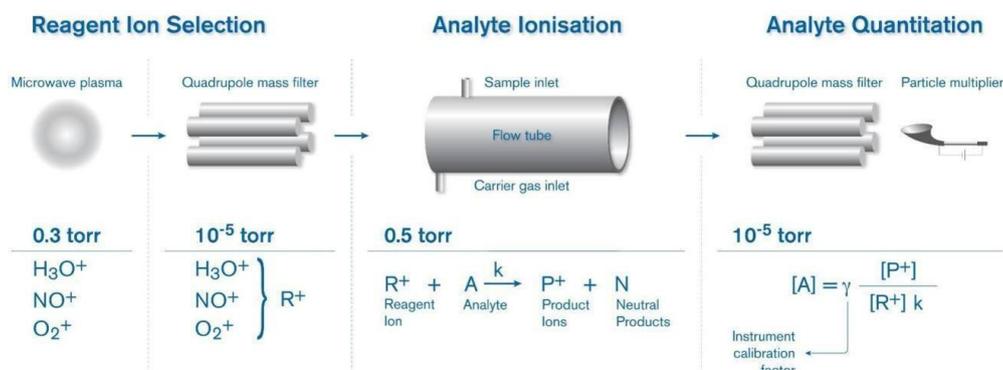


Fig. 7. Operating principle of SIFT-MS.¹⁾

수분이 풍부한 공기로부터 Microwave를 방사하여 반응이온(H_3O^+ , NO^+ , O_2^+ 등)을 생성하고, 첫 번째 사중극자관에서 생성된 Reagent ion 중 원하는 이온을 선택이동한 후 SIFT-MS의 특수한 Flow tube로 시료와 이온을 흘려보내 반응을 생성. 두 번째 사중극자질량관을 거치면서 Low mass부터 High mass까지 Mass filtration되고 Scan 또는 정해진 Mass 값만을 Sim Scan하게 된다. 입자증폭기를 통해 선택된 반응생성 이온을 안정적이고 재현성 있는 감도로 검출된다. SIFT-MS는 정량을 위해 GC/MS에서 사

용되는 검량선을 이용하는 상대정량법과 다르게 절대정량법을 이용하는데, 생성이온 농도, 반응이온 농도, 기기교정계수, 물질의 반응속도 상수를 통해 실시간으로 분석대상 물질의 농도를 측정한다(식 1).

$$[A] = \gamma \frac{[P^+]}{[R^+] \cdot k} \quad (\text{식 1})$$

여기서 [A] : 반응물 농도, [P⁺] : 생성이온 농도
 [R⁺] : 반응이온(H₃O⁺, NO⁺, O₂⁺) 농도
 γ : 기기교정계수, k : 반응속도 상수

SIFT-MS를 차량에 탑재하여 산업단지 구역별로 15km/h로 이동하면서 20초 간격으로 실시간 측정하였다. 측정 지역은 울산미포국가산업단지 4개 구역(A, B, C, D)과 온산국가산업단지는 1개 구역(E)이다. 측정기간은 2022년 1월부터 12월까지 각 구역별 측정횟수는 7 ~ 11회이며 측정시간은 14:00 ~ 17:00이다. 물질별 측정값은 A 구역 1,065개, B 구역 1,134개, C 구역 2,134개, D 구역 2,248개, E 구역 3,897개를 확보하였다.

Table 4. Measurement dates for each area

Area	Dates (Month/Day)										No. of Measurement	
A	03/02	04/28	06/07	07/19	07/20	08/17	10/18	11/15			8	
B	03/03	04/11	06/03	07/14	08/09	09/30	11/24	12/19			8	
C	02/08	03/02	05/04	06/17	07/27	08/04	09/21	11/16	12/12		9	
D	03/22	05/10	06/22	08/02	09/13	11/07	12/07				7	
E	01/04	01/05	01/06	01/11	04/05	05/24	07/05	07/21	08/23	10/30	12/30	11

측정을 위해서 1주일에 1회 운반가스(N₂) 교체 시 장비자체의 교정(Validation)을 통해 사중극자, 운반가스, 샘플 플로우, 장비진공도, 반응이온과 표준가스의 질량 위치 확인, 검출기성능 검증 등을 점검하고, 표준가스를 이용하여 측정농도의 정확도를 확인하는 10단계의 과정을 거친다. 교정(Validation)이 끝나면 1시간 이상 안정화 시킨 후 측정을 시작하였다. Table 5는 본 연구에서 적용된 SIFT-MS 분석조건을 나타내고 있다.

Table 5. Analysis conditions of SIFT-MS for HAPs

Parameter	Value
Sample plate temperature	120 °C
Inlet pipe temperature	120 °C
Upstream pressure	6.00E-05 Torr
Flow tube pressure	140 mTorr
Flow tube temperature	120 °C
Downstream pressure	1.40E-06 Torr
Source pressure	373 mTorr

VOCs 항목을 분석하기 위해 VOCs에 대한 정도관리를 실시하였다. 정도관리는 검출한계(Limit Of Detection, LOD)와 검정곡선 특성을 평가하였다. 먼저 검출한계(Limit Of Detection, LOD)를 구하기 위해 바탕농도(Blank)를 측정하는데 대기 시료를 측정할 경우와 동일한 분석조건으로 하였고, 고순도 질소가스(99.999%)를 SIFT-MS의 시료 주입구에 연결하여 주입하였을 때 측정되는 VOCs의 바탕농도를 측정하였다. 측정시 1회 스캔시간은 약 25초이고, 회당 5분 평균측정치에 대한 총 7회의 측정데이터를 분석하였다. LOD는 바탕농도 측정값 7개의 표준편차에 3을 곱하여 계산하였다.

Table 6은 고순도 질소가스에 의해 측정된 SIFT-MS의 바탕농도와 LOD를 나타내고 있다. 오염물질의 평균 바탕농도는 0 ~ 6.42 ppb로 물질들 간의 편차가 있는 것으로 나타났다. 아크릴로니트릴, 에틸클로라이드, 톨루엔 등이 각각 6.42, 2.65, 2.04 ppb로 상대적으로 높았으며, 헥사클로로부타디엔, 1,4-디클로로벤젠, 테트라클로로에틸렌, 1,2,4-트리클로로벤젠 등은 검출되지 않았음. 검출된 성분 중에서 바탕농도의 반복시험에 따른 상대표준편차(RSD)는 17.4 ~ 79.1%로 트리클로로에틸렌이 가장 높았고, 톨루엔이 가장 낮았다. LOD는 0.20 ~ 4.45 ppb로 나타났고, 아크릴로니트릴, 메틸브로마이드이 각각 4.45, 2.32 ppb로 상대적으로 높았다. 본 연구에서는 바탕 농도를 측정한 후 대기 중에서 측정한 실측농도에서 바탕 농도를 뺀 후 최종 농도를 산출하였다.

VOCs의 검정곡선 특성을 평가하기 위해 TO-14A 표준가스(1 ppm, Restek)를 이용하였으며 고순도 질소가스(99.999%)로 희석하여 0.5 ~ 100 ppb의 8단계 농도로 제조하여 검정곡선을 평가하였다. Table 6은 표준가스

에 의한 검정곡선의 특성을 나타내고 있다. 1,2,4-트리클로로벤젠을 제외하고는 모두 결정계수(R^2)가 0.97 ~ 0.99로 나타났다. 그리고 표준가스의 반복측정을 통해 분석의 정밀성을 평가하는 상대표준편차(RSD)는 0.04 ~ 3.32%의 범위를 보였다.

Table 6. Evaluation of LOD & characteristics of calibration curve

Compounds	Blank concentration							Mean	RSD (%)	LOD	R ²
	1 st (n=11)	2 nd (n=11)	3 rd (n=11)	4 th (n=11)	5 th (n=11)	6 th (n=11)	7 th (n=11)				
acrylonitrile	6.41	6.74	4.90	4.47	6.25	7.22	8.93	6.42	23.1	4.45	0.99
benzene	0.95	0.37	0.95	0.29	0.74	0.88	0.81	0.71	38.2	0.82	0.99
1,3-butadiene	0.21	0.11	0.27	0.26	0.32	0.22	0.21	0.23	29.3	0.20	0.99
carbon tetrachloride	0.34	0.11	0.11	0.76	0.29	0.66	0.23	0.36	72.0	0.77	0.99
chlorobenzene	0.18	0.13	0.30	0.29	0.21	0.13	0.40	0.23	42.6	0.30	0.99
chloroethene	0.68	0.54	0.50	1.18	0.43	0.39	0.84	0.65	42.8	0.84	0.99
chloroform	2.08	2.43	1.85	1.44	2.39	1.28	1.99	1.92	22.8	1.32	0.99
ethyl chloride	2.46	2.71	2.38	4.01	2.13	1.94	2.93	2.65	25.8	2.05	0.99
hexachlorobutadiene	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	0.97
methyl bromide	1.91	2.52	1.02	0.64	2.15	2.45	2.58	1.90	40.8	2.32	0.99
methyl chloride	0.82	1.07	1.18	0.71	0.89	0.86	1.07	0.94	18.0	0.51	0.99
1,2-dibromoethane	0.10	0.20	0.13	0.00	0.20	0.27	0.29	0.17	59.6	0.30	0.99
1,4-dichlorobenzene	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	0.99
1,1-dichloroethene	0.94	1.22	0.47	0.30	0.94	1.22	1.22	0.90	42.1	1.14	0.99
1,2-dichloropropane	3.07	2.88	0.63	2.84	1.57	1.57	1.26	1.97	48.1	2.85	0.99
styrene	0.20	0.11	0.09	0.00	0.26	0.15	0.15	0.14	61.0	0.25	0.99
tetrachloroethylene	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	0.99
toluene	2.15	1.85	2.38	1.82	1.50	2.06	2.54	2.04	17.4	1.06	0.99
1,2,4-trichlorobenzene	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	0.92
1,1,1-trichloroethane	1.33	1.27	0.88	0.83	1.12	0.73	1.02	1.03	22.1	0.68	0.99
1,1,2-trichloroethane	0.78	1.02	0.39	0.25	0.79	1.02	1.02	0.75	42.1	0.95	0.99
trichloroethylene	0.14	0.15	0.13	0.10	0.34	0.07	0.00	0.13	79.1	0.32	0.99

3.3. 오존생성기여도 분석

VOCs는 종별로 광화학 반응속도와 반응생성물이 다르기 때문에 오존생성 기여도(OFP, Ozone Formation Potential) 또한 다르다. OFP는 MIR (Maximum Incremental Reactivity), POCP(Photochemical ozone creation potential), RIR(Relative Incremental Reactivity) 등을 이용하여 평가한다. MIR은 화학종 단위 무게당 1시간 동안 생성할 수 있는 최대 오존량이며^[38] POCP는 MIR의 짧은 시뮬레이션 시간과 초기조건에 대표성 결여문제 해결하여 유럽에 적합하도록 개발된 척도로 화학종 단위 무게당 4~6일 동안 생성할 수 있는 오존량이다.^[39] RIR은 우리나라 수도권에서 VOCs 화학종 단위 무게당 5시간 동안 생성한 오존량으로^[40], 5시간은 수도권에서 평균 공기덩어리 이동시간으로 산출되며 RIR 계산시에는 NOx 자료가 요구된다.^[41]

본 연구에서는 공단 내에서 측정된 주요 휘발성유기화합물질에 대한 오존생성기여도(OFP)를 파악하기 위하여 물질별 농도와 광화학적오존잠재력 지수(POCP, Photochemical Ozone Creation Potential)를 이용하여 계산하였다. 물질별 POCP는 에틸렌의 POCP 값을 100으로 정하여 환산한 값으로 기존 연구^[42]의 자료를 이용하였다. 물질별 오존생성기여도(OFP_i)와 오존생성기여율(OFP_i(%))는 다음 식 (2), (3) 으로 산출하였다.

$$\text{OFP}_i = C_i \times (\text{M.W}/22.4\text{m}^3) \times \text{POCP}_i \quad (2)$$

$$\text{OFP}_i(\%) = (\text{OFP}_i / \sum \text{OFP}_i) \times 100 \quad (3)$$

여기서, C_i : Concentration of VOC species i(ppb)

M.W : Molecular Weight of VOC species i

POCP_i : POCP values for VOC species i

3.4. 위해성 평가(Risk assessment)

위해성 평가(Risk assessment)는 유해성이 있는 화학물질이 사람과 환경에 노출되는 경우 건강이나 환경에 미치는 결과를 예측하기 위하여 체계적으로 검토하고 평가하는 것을 말한다. 위해성 확인(Hazard identification), 용량-반응평가(Dose-response assessment), 노출 평가(Exposure assessment), 위해도 결정(Risk characterization)의 4단계로 실시된다.^[43]

3.4.1. 유해성 확인

유해성 확인은 위해성 평가의 첫 번째 단계로 대상 물질의 특성, 유해성 및 작용기(作用基) 등에 대한 연구자료를 바탕으로 해당 물질이 사람의 건강이나 환경에 좋지 아니한 영향을 미치는 것을 규명하고 그 증거의 확실성을 검증하는 것을 말한다. 인체 유해성을 확인하는 평가 항목으로는 물질의 독성동태, 대사 및 분포, 급성독성, 만성독성, 자극성, 부식성, 과민성, 신경독성, 생식독성, 면역독성, 발암성, 역학연구 등이 해당한다. 인체유해성 확인을 위해서 국내외 기존 역학연구 자료, 독성자료, 실험자료, 학술자료 등을 종합하여 결정한다.

본 연구에서 물질의 발암성을 확인하기 위한 자료로 식품의약품안전평가원의 독성정보제공시스템과 국제암연구소(IARC, International Agency for Research on cancer)의 발암분류표 등을 이용하였다.(Table 7)

Table 7. Carcinogenics classification by the IARC

Group	Meaning	agents
Group 1	Carcinogenic to humans	126
Group 2A	Probably carcinogenic to humans	94
Group 2A	Possibly carcinogenic to humans	322
Group 3	Not classifiable as to its carcinogenicity to humans	500

또한 2020년도 화학물질 배출량 통계(PRTR)에서 울산지역에서 대기배출되는 발암성 VOCs 15종을 배출량 순으로 파악하였다(Table 8). 대기배출량을 많은 물질 순으로 실측 농도값을 확보할 수 있는 VOCs(벤젠, 테트라클로로에틸렌, 트리클로로에틸렌, 1,3 부타디엔, 포름알데히드, 아세트알데히드, 산화프로필렌, 산화에틸렌, 톨루엔) 9종에 대한 위해성 평가를 실시하였다.

Table 8. Atmospheric emissions of Carcinogenic VOCs in 2020

Carcinogenic VOCs	Air emissions (kg/year)	Annual mean concentration [†] (ppb)	Group by IARC
Ethylbenzene	1,106,894	0.78	2B
Vinyl acetate	76,253	-	2B
Benzene	58,579	0.48	1
Styrene	30,361	0.1	2A
Tetrachloroethylene	26,862	0.46	2A
Vinyl chloride	25,822	0.16	1
Acrylonitrile	25,693	-	2B
1,3-butadiene	22,318	0.28	1
Formaldehyde	18,494	-	1
Epichlorohydrin	16,965	-	2A
Chloroform	12,593	0.05	2B
Dichloromethane	12,719	-	2A
Propylene oxide	10,069	-	2B
Ethylene oxide	5,726	-	1
1,2-dichloroethane	4,634	0.05	2B

[†] Annual mean concentration in Yecheon hazardous pollutants monitoring station in 2020

3.4.2. 용량-반응 평가

용량-반응 평가란 유해물질의 노출수준과 이에 따른 사람 및 환경에 미치는 영향과의 상관성을 규명하는 것을 말한다. 용량-반응평가는 세계보건기구, 미국 환경청(United States Environmental Protection Agency, US EPA)의 IRIS(Integrated Risk Information System)의 자료를 우선적으로 활용하였고 US EPA IRIS에서 부족한 독성정보자료는 다른 기관의 자료를 활용하였다.

발암잠재력(Cancer potency factor, CPF)이란 평균 체중의 건강한 성인이 오염된 환경매체(물, 공기, 식품 등)를 기대수명 기간 동안 접촉하였을 경우, 그로 인해 발생할 수 있는 초과발암확률의 95% 상한값으로, 저농도 노출시 암 발생과의 직선 상관식의 기울기(Slope factor, SF)로 나타낸다.[44] 독성참고치(Reference Dose, RfD)란 오염물질이 인체에 유입되었을 경우 유해한 영향이 나타나지 않는다고 판단되는 노출량을 말하며 흡입노출참고치(Reference concentration, RfC)는 기대수명 동안 오염물질에 노출되어 흡입

하였을 경우에도 위해한 영향이 나타나지 않는 값으로 만성노출에 대한 흡입 독성참고치를 말한다. RfD 와 RfC는 주로 비발암 위해도 평가시 사용된다.¹⁷⁾ US EPA IRIS에서 오염물질의 RfC 값이 제시된 경우에는 한국인의 1일 호흡을 평균값 14.62 m³/day과 성인 평균체중 64.5 kg을 이용하여 RfD로 환산하였다.

$$RfD = \frac{RfC \times 14.62 \text{ m}^3/\text{day}}{64.5 \text{ kg}} \quad (1)$$

Table 9. Toxicity data used in this study

VOCs	CAS no.	IARC	Slope Factor (mg/kg/day) ⁻¹	RfD (mg/kg/day)	RfC (mg/m ³)
formaldehyde	50-00-0	1	2.1E-02	2.0E-01	
acetaldehyde	75-07-0	2B	1.0E-02	2.0E-03 [†]	9.0E-03
ethylene oxide	75-21-8	1	3.1E-01	6.8E-03 [†]	3.0E-02 ^{††}
propylene oxide	75-56-9	2B	1.3E-02	6.8E-03 [†]	3.0E-02
Trichloroethylene	79-01-6	1	7.0E-03	5.0E-04	2.0E-03
Tetrachloroethylene	127-18-4	2A	2.1E-03	6.0E-03	4.0E-02
1,3-Butadiene	106-99-0	1	6.0E-01	4.5E-04 [†]	2.0E-03
Benzene	71-43-2	1	1.0E-01	4.0E-03	3.0E-02
Toluene	108-88-3	3		8.0E-02	5.0E-00

[†] Value calculated from RfC

^{††} Value obtained from CalEPA OEHHA(Office of Environmental Health, Hazard Assessment)

3.4.3. 노출평가

노출평가는 환경 중에 오염물질의 정성 및 정량 분석자료를 근거로 해당 물질이 인체 또는 기타 수용체 내부로 들어오는 노출 수준을 추정하는 것을 말한다. 노출평가는 수용체에 대한 오염물질의 노출 정도를 정량적으로 평가하는 단계로서, 배출원 특성, 소멸 및 이동경로, 노출집단 특성, 노출량, 그리고 모니터링 기술을 고려하여야 한다. 노출집단 특성은 노출 가능한 인구집단이 오염원으로부터 어떤 영향을 받는지 여부에 따라 달라진다. 이는 오염물질의 노출량이 노출 가능한 범위 내 인구학적 특성인 수용체 나이, 성별, 체중 등에 의해서 결정될 수 있으며, 수용체 이동 등 생활 패턴 그리고 주거지역이 오염원으로부터 얼마나 이격되어 있느냐에 따라서 결정되기 때문이다^[45]

일일평균 인체 노출량(Lifetime average daily exposure, LADE)은 식 (2)과 같이 유해물질의 대기 중 농도(Concentration, C), 일일 호흡률(Inhalation ratio, IR), 노출빈도(Exposure frequency, EF), 노출 기간(Exposure duration, ED), 체중(Body weight, BW), 평균시간(Averaging time, AT)으로 계산하였다.

$$LADE = \frac{C \times IR \times EF \times ET \times ED}{BW \times AT} \quad (2)$$

LADE : Lifetime average daily exposure (mg/kg/day)

C : Concentration of pollutant in air (ug/m³)

IR : Inhalation rate (m³/day)

EF : Frequency of exposure (days/year)

ET : Exposure Time (hrs/day)

ED : Exposure duration (years)

BW : Body weight (kg)

AT : Averaging time (days)

오염물질의 농도(C)는 산업단지에서 측정한 VOCs 농도를 적용하였고 노출계수(Exposure factor) 중 호흡률(IR), 체중(BW)은 성인 평균값으로 환경부에서 발행한 한국노출계수핸드북^[46] 자료를 이용하였다. 노출빈도(EF)는 일년 중 오염물질에 노출되는 횟수로 본 연구에서는 근로자의 근무일수를 감안하여 평균 236일과 최대 246일을 적용하였다. 일평균노출시간(ET)는 법정근로시간인 8시간을 적용하였고 노출기간(ED)은 오염물질과의 접촉기간을 의미하는데 오염지역의 건강영향예측의 경우 적용되는 25년⁸⁾으로 가정하였다. 평균 시간(AT)은 오염물질에 대한 노출이 평균화되는 기간으로서 발암 위험평가지에는 기대수명(Lifetime Expectancy, LT)으로 적용하고 비발암 위험평가에서는 노출기간(ED) 25년을 적용하였다. 노출평가지 사용되는 노출계수를 정리하여 Table 10에 나타내었다.

8) 환경유해인자의 위해성 평가를 위한 절차와 방법 등에 관한 지침 2016, 환경부

Table 10. Exposure factors for this study

Exposure Factors	unit	value		Reference
		CTE [†]	RME ^{††}	
Inhalation Rate(IR)	m ³ /day	14.62	20.2	Korean Exposure Factors handbook(2019)
Exposure Frequency(EF)	day/year	236	246	
Exposure Time(ET)	hr/day	8		
Exposure duration(ED)	year	25		
Body weight(BW)	kg	64.5		Korean Exposure Factors Handbook(2019)
Averaging time(AT) _C	days	365 × LT		30,815days
Averaging time(AT) _{NC}	days	365 × ED		
Life expectancy(LT)	year	82.7		Korean Exposure Factors Handbook(2019)

[†]CTE(Central Tendency Exposure), ^{††}RME(Reasonable Maximum Exposure)

3.4.4. 위해도 결정

위해도 결정이란 노출 평가와 용량-반응평가 결과를 바탕으로 유해물질의 노출에 의한 정량적인 위해 수준을 추정하고 그 불확실성을 제시하는 것을 말한다. 위해도는 발암위해도와 비발암위해도로 구분하여 나타낼 수 있는데 본 연구에서는 결정론적 방법과 확률론적 방법을 함께 이용하여 평가를 수행하였다. 결정론적 방법은 개별 노출계수를 노출알고리즘에 직접 적용하여 노출량을 산정하는 방법으로 각 노출계수에 평균값(Mean)과 95% UCL(Upper confidence level) 농도를 사용하여 위해도 평가를 실시하였다. 확률론적 방법은 개별 노출계수의 분포를 이용하여 노출량의 확률분포를 추정하는 방법으로서 엑셀함수를 활용하여 Monte-carlo simulation을 실시하였다. Monte-carlo simulation은 여러 노출계수에 대해 정의된 확률분포에서 임의의 수를 반복하여 대입하여 결과를 도출하는 알고리즘으로 본 연구에서는 10,000번의 시뮬레이션을 수행하였다.

초과발암위해도(Excess cancer risk, ECR)는 일일평균 인체노출량(LADE)에 물질별 발암잠재력(SF)을 곱하여 구하였다.

$$ECR = LADE \times SF \quad (3)$$

비발암독성에 대한 위해도 판단은 물질별 LADE를 RfD로 나누어 계산한

값을 유해지수(Hazard quotient, HQ)로 나타내고 물질별 HQ를 모두 더한 값으로 비발암위해도(Hazardous Index, HI)를 산정한다.

$$HQ = \frac{LADE}{RfD} \quad (4)$$

$$HI = \sum HQ \quad (5)$$

국립환경과학원의 “화학물질 위해성평가의 구체적 방법 등에 관한 규정”에 따르면 발암성에 대한 위해도 판단은 초과발암율이 10^{-4} 이상인 경우는 위해가 있다고 판단하며 10^{-6} 이하인 경우는 위해가 없다고 판단한다. 비발암독성에 대한 위해도 판단은 HQ가 1 이하인 경우는 비발암 위해 발생 가능성이 낮으며 1 이상인 경우 비발암독성에 의한 위해가 있다고 판단하였다. US EPA에서는 두 개 이상의 물질에 대한 두 개 이상의 경로를 통한 노출의 합을 누적노출(Cumulative exposure)로 정의하는데[47] 개별 물질의 발암위해도(Cancer risk) 값을 합산하여 총 발암위해도(total cancer risk)를 산출하였다.[48]

4. 결과 및 고찰

4.1. 울산 산업단지내 VOCs 배출 특성

산업단지별 유해대기물질 84항목 합산 농도는 167.3 ~ 664.5 ppb이며 5개 구역의 평균농도는 343.5 ppb로 나타났다. B 구역에서 평균농도가 664.5 ppb로 가장 높았으며 A 구역 371.5 ppb, C 구역 348.9 ppb, E 구역 343.5 ppb, D 구역 167.3 ppb 순으로 나타났다.(Fig. 8)

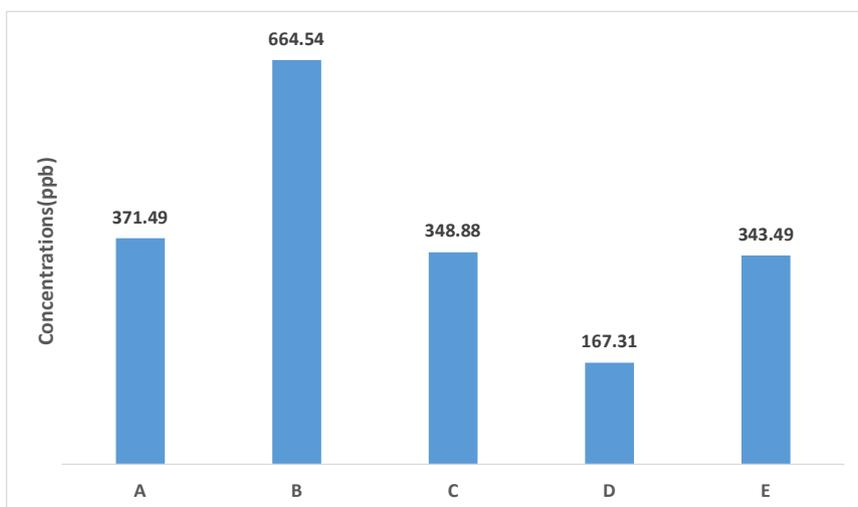


Fig. 8. Comparison of average concentration of VOCs by each industrial area

5개 구역의 화학물질 그룹별 평균농도를 살펴보았을 때, 알콜류가 130.1 ppb로 가장 높은 농도를 보였으며, 다음으로 에폭사이드류 83.8 ppb, 아민류 46.2 ppb, 알칸류 45.9 ppb, 황화합물 29.6 ppb, 알데하이드류 25.8 ppb의 농도를 나타내었다. 그 외에 방향족류, 케톤류, 할로젠류, 에스테르류, 카르복실산, 니트릴류, 알켄류와 알킨류 순으로 나타났다. 알콜류와 에폭사이드류의 농도는 B 구역에서 가장 높았고, D 구역에서 가장 낮았다. 알칸류는 A, C 구역에서 비교적 높게 나타났고 D 구역에서 가장 낮았다. 황화합물, 케톤류는 B 구역에서 상대적으로 높은 농도로 나타났다.(Fig. 9)

화학물질군별 검출 농도가 전체 물질 중 15.5 ~ 37.2%로 가장 높았던 알코올류는 B > E > C > A > D 구역 순으로 나타났다. 알코올류 중 메탄올이 71.5 ~ 95.2%로 대부분을 차지하였고, 화학물질 제조 및 제품생산 공정 중에 많은 양이 배출되는 것으로 추정된다. D 구역에서는 방향족(Aromatic

VOCs) 비율이 타 구역 대비 상대적으로 높게 나타났는데, 주변 선박·자동차 관련 사업장의 영향으로 추정된다. A, C, E 구역은 석유화학업종 영향으로 알칸계열 화학물질군의 비율이 타 구역 대비 상대적으로 높게 나타났다.



Fig. 9. Concentration mean of Chemical groups in each industrial area

구역별 측정된 물질 84종의 평균농도와 표준편차를 Table 11에 나타내었다. 측정 물질 중 에틸렌과 에탄, 에틸벤젠과 자일렌, 염화비닐과 1,2-디클로로에탄은 분리되어 측정되지 않아 합산된 측정값으로 표시하였다. 메탄올이 23.62 ~ 252.3 ppb로 가장 높은 농도로 나타났고 산화프로필렌은 16.21 ~ 119.26 ppb로 나타났다. 메탄올이 고농도로 측정된 것은 최근 국내 산단지역 대기 중 VOCs 농도 분포에 관한 연구 결과와 일치한다.¹⁴⁾ 동 연구에서도 울산미포국가산업단지와 온산국가산업단지에서 가장 지배적인 VOCs는 메탄올로 평균 농도가 각각 26.5 ± 13.4 , 56.5 ± 75.1 ppb로 나타났다. 국내 대기환경기준 설정항목인 벤젠⁹⁾ 농도는 0.98 ~ 2.29 ppb로 일부 구역에서 연평균 기준치(1.5 ppb)를 초과하는 것으로 나타났다.

9) 벤젠은 국내 대기환경기준 설정 항목으로 국제암연구소(International Agency for Research on Cancer, IARC)는 역치(threshold value)가 없는 1급 발암물질(Group 1)로 분류하고 있다. 벤젠의 국내 연평균 환경기준은 $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (1.5 ppb)이며, 영국과 EU, 일본의 기준은 각각 $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (1.5 ppb), $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.9 ppb)이다.

Table 11. Concentrations of VOCs in this study

Group	substances	A	B	C	D	E
		avg.±s.d	avg.±s.d	avg.±s.d	avg.±s.d	avg.±s.d
Alcohol	2-propanol	1.19±1.5	2.45±8.75	1.13±1.5	0.73±1.07	1.66±4.36
	ethanol	10.64±15.04	7.75±27.95	8.26±19.06	7±19.99	8.46±28.37
	isobutyl alcohol	1.18±1.66	2.38±6.29	1.14±1.92	1.66±3.68	1.1±2.29
	methanol	98.13±152.95	252.3±884.08	96.59±250.26	23.62±19.47	122.87±763.13
	phenol	0.01±0.08	0.01±0.08	0.01±0.06	0.03±0.18	0±0.05
Aldehyde	2-butenal	0.21±0.34	0.2±0.28	0.4±0.61	0.12±0.18	0.29±1.01
	acetaldehyde	9.52±12.85	12.75±22.3	8.32±10.03	4.36±3.72	6.62±7.15
	acrolein	2.53±4.18	1.82±2.35	3.46±16.03	1.12±1.75	2.18±5.37
	benzaldehyde	0.46±0.62	0.43±0.91	0.23±0.36	0.2±0.31	0.24±0.35
	butanal	1.75±2.08	1.81±2.29	1.54±2.09	0.51±0.57	1.28±2.95
	formaldehyde	10.59±9.07	10.49±11.18	10.32±10.68	10.41±6.34	11.54±10.92
	pentanal	0.86±1.59	0.89±1.15	1.46±2.43	0.47±0.59	1.06±2.6
	propanal	1.3±2.33	1.59±3.6	3.14±4.76	0.86±1.46	1.58±6.49
Alkane	cyclohexane	0.63±3.74	0.38±3.16	0.36±5.48	0.02±0.73	0.34±2.54
	heptane	0.08±0.81	0.17±2.81	0.09±0.95	0.16±1.47	0.04±0.68
	hexane	7.09±20.78	6.36±10.21	7.45±13.14	3.53±5.43	5.7±14.69
	isooctane	0.16±0.52	0.31±1.57	0.26±0.92	0.33±0.85	0.54±1.28
	isopentane	8.02±14.28	9.13±16.88	13.38±24.09	2.19±2.87	7.67±35.98
	octane	0.91±1.49	1.06±2.02	0.93±2.01	0.78±1.27	1.08±1.59
	pentane	31.47±44.57	28.25±43.92	33.56±62.25	10.39±10.69	27.94±111.78
	propane	12.73±90.4	3.13±25.51	0.58±9.01	0.04±1.79	2.03±32.06

Group	substances	A	B	C	D	E
		avg.±s.d	avg.±s.d	avg.±s.d	avg.±s.d	avg.±s.d
Alkene+Alkyne Alkene+Alkyne	1.3-butadiene	8.5±42.08	0.18±0.64	0.24±0.72	0.09±0.28	0.21±1.36
	1-butene	1.65±3.27	1.07±1.79	2.58±22.21	0.61±1.27	1.24±4.01
	acetylene	0.79±1.66	0.68±1.71	0.52±1.01	0.45±1	0.5±1.37
	allyl chloride	1.49±1.71	1.27±1.89	1.42±2.19	0.43±0.73	0.75±1.44
	ethylene + ethane*	1.3±8.55	0.31±3.1	0.04±0.69	0.02±0.4	0.24±3.63
Amine	aniline	0.28±1.21	0.38±0.93	0.23±0.84	0.16±0.43	0.17±0.66
	dimethylamine	4.92±6.47	2.44±3.78	3.15±4.06	2.9±3.63	2.53±4.15
	N.N-dimethylaniline	0.04±0.13	0.08±0.29	0.03±0.12	0.08±0.26	0.04±0.14
	N.N-dimethylformamide	0.23±0.29	0.41±0.98	0.26±0.48	0.18±0.26	0.4±1.28
	triethylamine	0.14±0.26	0.14±0.25	0.12±0.24	0.11±0.22	0.12±0.25
	trimethylamine	1.29±1.87	2.37±10.94	1.07±1.44	0.54±0.85	0.98±1.87
Aromatic	benzene	2.29±6.86	1.69±3.77	1.7±2.92	0.98±1.25	1.32±2.05
	C3-alkylbenzene	1.06±1.37	1.81±3.52	1.04±1.46	1.77±2.9	0.95±1.73
	chlorobenzene	0.01±0.13	0.01±0.25	0±0.09	0±0.02	0±0.06
	cresol	0.21±0.32	0.14±0.24	0.12±0.21	0.11±0.19	0.13±0.24
	indole	0.14±0.26	0.1±0.22	0.08±0.2	0.12±0.29	0.07±0.19
	naphthalene	0.25±0.39	0.22±0.33	0.18±0.32	0.21±0.34	0.24±0.38
	skatole	0.03±0.1	0.03±0.1	0.02±0.12	0.02±0.08	0.02±0.11
	styrene	1.79±3.42	0.39±0.68	0.29±0.7	0.12±0.24	0.37±1.18
	toluene	2.23±11.52	3.58±7.56	2.39±7.2	1.48±3.02	1.95±6.69
xylenes + ethylbenzene*	6.92±31.36	7.88±17.45	4.46±7.35	6.64±12.14	4.58±12.64	
Ketone	acetone	8.51±8.84	23.25±106.86	4.82±5.15	2.43±2.39	5.44±20.47

Group	substances	A	B	C	D	E
		avg.±s.d	avg.±s.d	avg.±s.d	avg.±s.d	avg.±s.d
	butanone	0.89±1.01	5.3±29.57	1.57±4.86	0.42±0.53	3.9±27.41
	methyl isobutyl ketone	0.22±0.47	0.48±1.5	0.33±0.69	0.41±1.3	0.42±1.16
Carboxylic acid	3-methylbutanoic acid	0.18±0.45	0.1±0.29	0.09±0.3	0.1±0.34	0.13±0.47
	acetic acid	1.94±1.87	1.95±2	1.54±1.97	1.65±1.8	2.09±2.11
	acrylic acid	1.19±1.48	4.28±21.82	1.7±4.29	0.43±0.71	3.24±19.27
	butanoic acid	0.36±0.7	0.49±1.53	0.25±0.46	0.14±0.31	0.32±0.56
	propanoic acid	2.15±3.29	3.11±8.29	0.95±1.65	0.38±0.7	0.77±1.12
Epoxide	1,2-epoxybutane	1.93±2.56	2.22±3.53	1.79±2.85	0.55±0.77	1.56±3.51
	ethylene oxide	42.34±70.79	39.8±97.6	29.71±51.58	15.3±8.58	19.73±26.48
	propylene oxide	50.26±54.39	119.26±483.48	31.7±35.53	16.21±11.61	30.7±122.11
	tetrahydrofuran	3.07±4.81	4.39±12.51	4.7±7.93	0.78±0.89	2.86±11.2
Ester+Ether	butyl acetate	1.23±2.14	1.58±3.87	1.11±2.31	1.88±8.31	0.82±2.35
	dibutyl phthalate	0.03±0.19	0.05±0.23	0.02±0.16	0.03±0.17	0.04±0.25
	ethyl acetate	0.58±4.63	0.52±1.87	0.26±0.75	0.1±0.42	0.57±2.68
	methyl acrylate	0.57±0.7	0.48±0.6	0.44±0.87	0.35±0.48	0.54±0.65
	methyl tert-butyl ether	2.72±2.91	3.07±2.6	3.45±3.14	2.06±1.58	2.6±6.15
Halogenated	1,1,2-trichloroethane	1.56±2.51	1.07±1.93	0.68±1.4	0.66±1.21	0.75±1.37
	carbon tetrachloride	0.47±0.97	0.4±1.67	0.2±0.58	0.28±0.75	0.29±0.77
	chlorine	2.29±6.59	0.98±1.38	1.69±3.11	0.45±0.75	1.39±4.2
	chloroform + dichloromethane*	0.78±1.8	4.12±29.64	1.08±4.18	0.32±1.04	2.11±11.35
	ethyl chloride	4.12±5.11	3.3±11.06	3.01±4	2.37±5.25	2.74±5.3
	methyl chloride	0.65±0.83	1.35±3.33	0.8±2.07	0.51±0.64	1.09±3.68

Group	substances	A	B	C	D	E
		avg.±s.d	avg.±s.d	avg.±s.d	avg.±s.d	avg.±s.d
	tetrachloroethylene	0.02±0.15	0.01±0.1	0.13±1.44	0.05±0.3	0.02±0.15
	trichloroethylene	0.23±0.59	0.24±0.83	0.16±0.49	0.22±0.56	0.25±0.58
	vinyl chloride	4.52±16.7	1.3±2.73	3.56±46.41	0.5±0.84	0.89±1.8
Nitrile	acetonitrile	7.8±28.72	4.63±23.29	2.28±3.5	1.31±1.11	1.84±5.06
	acrylonitrile	5.92±19.88	1.21±1.72	1.73±3.27	0.76±1.03	1.65±10.28
Sulfur	2-methyl-2-propanethiol	1.01±1.68	1.2±1.86	1.64±2.67	0.62±1.26	1.04±2.45
	carbon disulfide	7.35±5.62	6.34±7.69	4.94±5.81	5.66±5.26	4.42±5.55
	carbonyl sulfide	1.95±4.86	1.56±3.45	0.88±1.62	0.75±1.12	0.94±1.49
	diethyl sulfide	0.27±0.41	0.3±0.48	0.23±0.45	0.19±0.34	0.26±0.49
	dimethyl disulfide	0±0.04	0±0.05	0±0.04	0.02±0.14	0±0.03
	dimethyl sulfide	0.65±0.97	0.77±1.69	0.59±3.4	0.14±0.27	0.38±1.25
	ethyl methyl sulfide	15.1±16.96	37.31±217.02	10.74±12.35	5.97±5.92	9.67±43.08
	hydrogen sulfide	2.13±5.71	7.95±113.49	3.4±52.07	1.6±6.61	2.13±6.88
	methyl mercaptan	0.96±1.41	0.91±1.3	0.98±1.67	0.96±1.3	1.2±1.29
tetrahydrothiophene	0.81±1.13	0.78±1.67	0.49±0.64	0.33±0.44	0.5±0.77	
Total		371.49	664.54	348.88	167.31	343.49

물질별 농도 특성을 살펴보면 메탄올 23.62 ~ 252.3 ppb, 산화프로필렌 16.21 ~ 119.26 ppb, 산화에틸렌 15.3 ~ 42.34 ppb, 펜탄 10.39 ~ 33.56 ppb, 폼알데하이드 10.32 ~ 11.54 ppb 등으로 나타났다. 벤젠의 평균 농도는 A, B, C 구역에서 각각 2.29 ppb, 1.69 ppb, 1.70 ppb로 연평균 환경기준치 1.5 ppb를 초과하는 것으로 나타났다. 톨루엔은 1.48 ~ 3.58 ppb, 자일렌과 에틸벤젠은 4.46 ~ 7.88 ppb으로 측정되었는데 울산·미포국가산단에 속해있는 A, B, C 구역의 벤젠, 톨루엔, 자일렌(에틸벤젠 포함)의 평균농도는 각각 1.89 ppb, 2.73 ppb, 6.42 ppb로 나타났다.

BTEX그룹 및 카보닐화합물 등 주요 18개 VOCs에 대해서 5개 구역별로 농도 평균값의 차이가 있는지 확인하기 위하여 분산분석을 실시하였다. 분산분석으로 집단간의 평균값을 비교하고, 이들 집단간에 차이가 유의한지 가설 검증을 통해서 상관관계를 파악하였다. 5개 구역 각각의 VOCs에 대해서 일원배치 분산분석과 사후분석과정으로 다중 t-검정을 시행하였다.

영가설로 “주요 VOCs는 구역에 따른 농도 차이가 없다”를 바탕으로 F-검정을 시행하였다. Fig 10.와 Table 13은 각각 주요 VOCs의 구역별 농도 분포 특성과 농도 차이에 대한 일원배치 분산분석 결과를 나타내고 있다. Table 13에서 보는 바와 같이 16개 VOCs 모두 유의 수준 0.05에서 구역에 따른 농도 차이가 있는 것으로 나타났다. 이들 물질들에 대해서 어떤 모평균들이 서로 다른지를 알아보기 위하여 사후검정인 다중 t-검정을 실시한 결과 A 구역에서는 프로판, 1,3-부타디엔, 벤젠, 자일렌과 에틸벤젠, 에틸렌옥사이드, 비닐클로라이드와 1,2-디클로로에탄 등의 농도가 상대적으로 높은 것으로 나타났다. B 구역에서는 메탄올, 톨루엔, 자일렌과 에틸벤젠, 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드, 아세톤, 에틸메틸설파이드 등이 상대적으로 높았으며, C 구역에서는 이소펜탄, 비닐클로라이드와 1,2-디클로로에탄 등의 농도값이 상대적으로 높았다. D 구역에서는 대부분 화합물의 농도가 다른 공단에 비해 낮았으나 자일렌과 에틸벤젠은 C, E 구역보다 높게 나타났는데, 이는 D 구역이 속한 지역에 도료 생산과 선박·자동차 제조와 관련된 대규모 사업체가 존재하고, 자일렌의 배출량이 울산 전체의 81%를 차지한다는 사실과 관련성이 있는 것으로 보인다. E 구역은 포름알데하이드가 다른 구역에 비해 높은 농도를 나타내었다. 포름알데히드의 주요 배출원은 펄프·종이 제조시설, 석유정제품 제조 및 관련 저장 시설, 기초 유기화합물 및 가스제조시설 등이 있다.

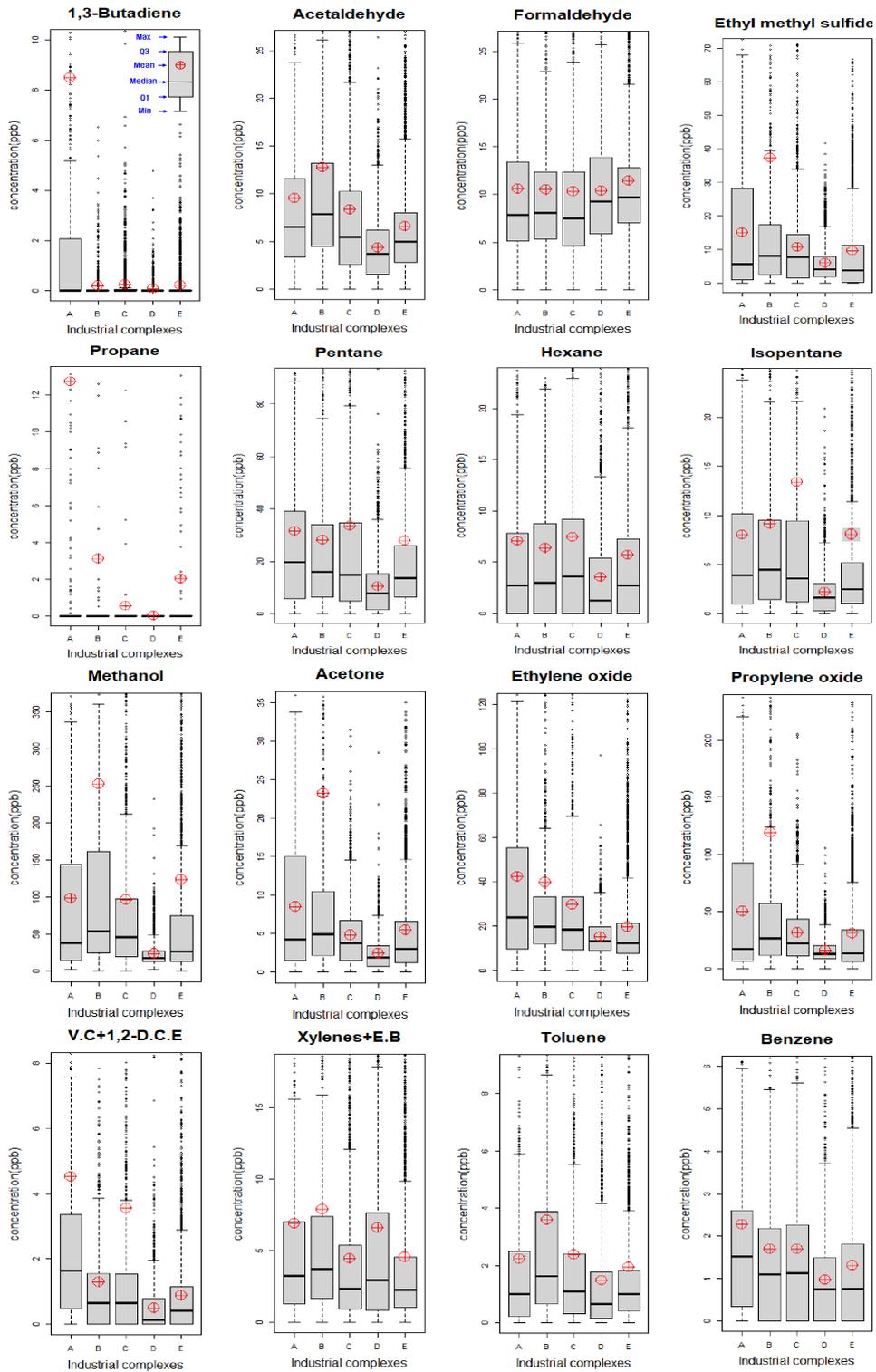


Fig. 10. Concentration distribution of major VOCs by industrial complex.

Table 12. Anova analysis results of major VOCs

VOCs	F	Sig.
1,3-butadiene	91.61	0.00
acetaldehyde	137.56	0.00
formaldehyde	7.96	0.00
acetone	65.53	0.00
benzene	38.08	0.00
xylene+ethylbenzene	18.13	0.00
vinyl chloride + 1,2-dichloroethane	11.60	0.00
methanol	32.30	0.00
isopentane	53.36	0.00
toluene	18.49	0.00
pentane	30.69	0.00
propane	25.80	0.00
hexane	27.66	0.00
ethyl methyl sulfide	35.82	0.00
ethylene oxide	99.11	0.00
propylene oxide	71.51	0.00

본 연구대상 지역 인근의 VOCs 농도를 확인해 본 결과, A 구역에서 북동 방향으로 3km 지점에 위치한 주거지역(야음동)에서의 2019년, 벤젠, 톨루엔, 자일렌 측정농도는 0.34 ppb, 0.57 ppb, 0.91 ppb 으로 나타났다.^[50] 야음동은 산업단지에서 거리가 있는 주거지역에서 측정되어 공단 내 측정농도보다 낮게 나타난 것으로 추정된다. 2019년 울산·미포국가산단 내 여천동 유해대기측정소에서 벤젠, 톨루엔, 자일렌 연평균 농도는 1.60 ppb, 2.44 ppb, 3.34 ppb 으로 본 연구 측정값보다 낮다. 여천동 측정값은 매월 1회의 측정치의 연평균값이며, 측정시 24시간 동안의 연속측정 평균값으로, 본 연구에서 남풍계열의 해풍으로 인해 고농도로 예상되는 낮시간(14 ~ 17시) 동안의 측정농도보다는 낮게 나타난 것으로 판단된다. 이러한 측정값의 차이는 본 연구에서의 측정 횟수와 측정시간의 한계에 따른 결과일 수도 있으므로, 보다 면밀한 조사를 위해서는 산업단지 내 주요 지점에서의 24시간 모니터링 필요성이 있다.

산업단지 내 전역에서 23.62 ~ 252.30 ppb의 고농도로 검출되었고 B구역에서 최고값이 나타났다. 울산·미포국가산단 인근 주거지역인 야음동에서의 유해대기물질의 특성에 대한 이전 연구에서는 메탄올이 주거지역(야음동)에서 최고농도 251.01 ppb까지 검출된 바 있다고 보고하고 있다⁵¹⁾. 산업단지 내 공장지역인 여천동에서 낮 동안의 메탄올 연평균 농도는 87.64 ppb로 측정되었다.¹⁵⁰⁾ 2022년 SIFT-MS를 이용한 HAPs 오염도 측정 연구⁵²⁾에서도 산업단지 내 메탄올의 평균농도가 16.7 ppb로 높았는데, 이는 제조업 분야에서 메탄올이 세척용으로 흔히 사용되지만, 관리가 제대로 이뤄지지 않아 대기 중으로 비산배출이 많은 것으로 분석하였다. 메탄올은 전지, 전자, 금속, 식품, 석유화학 공업 분야 및 폐수처리 등 다양한 사업장에서 배출되며 유독물질, 사고대비물질로 관리되고 있다.

4.2. 오존생성기여도 평가 결과

산업단지 각 구역에서 측정된 84종 물질 중 POCP 값이 알려져 있는 23종의 VOCs 물질(Table 13)에 대해 오존생성기여도(OFP)를 구하고 그 결과를 Fig. 11에 나타내었다. 자일렌과 에틸벤젠, 염화비닐과 1,2 디클로로에탄, 에틸렌과 에탄은 측정시 구분되지 아니하므로 성분비에 따라 하나의 값으로 계산하였다. VOCs 중 오존생성기여도가 높은 물질은 pentane, xylenes(ethylbenzene), methanol로 나타났다. 산업단지 구역별로 오존생성 기여도가 높은 물질이 약간 다르게 나타났는데 석유화학, 석유정제업, 기타운송장비, 금속가공제품, 화학제품 제조업 등이 다수 소재한 A, B, C, E 구역에서는 Alkane 및 Alkene류(pentane, hexane, isopentane, octane, 1-butene), aromatic 계열(xylenes, ethylbenzene, benzene, toluene)의 기여도가 높고, 유기용제를 다량 사용하는 D 구역에서는 aromatic 계열(xylenes, ethylbenzene, benzene, toluene)의 기여도가 높게 나타났다.

A, C, E 구역에서 오존생성기여도가 가장 높은 물질은 알칸류(pentane)로 나타났고 B 구역에서는 알코올류(메탄올)의 가장 높았다. PRTR 자료에 따르면 울산지역에서 대기 배출량이 큰 화학물질은 자일렌, 에틸벤젠, 톨루엔, 메탄올이나 오존생성 측면에서는 대기 중 고농도로 측정된 알코올류, 알칸류의 기여도가 큰 것으로 나타났다.

환경부에서는 자일렌, 에틸벤젠의 POCP 지수가 각각 79, 46로 오존생

성능력이 크고, 대기 중 배출량 또한 많으므로 오존 저감을 위한 우선 관리 대상 물질로 선정하여 감축을 위해 노력하고 있다.

메탄올, 메틸에틸케톤(부타논) 등 일부 VOCs은 화학반응성, POCP 지수가 낮으며 광화학측정망이나 유해대기측정망에서 측정되는 물질은 아니어서 이전까지 오존 생성에서의 역할은 크게 고려되지 않았다. 그러나, SIFT-MS를 이용한 VOCs 측정과 오존생성기여도에 관한 최근의 연구에 따르면, 본 연구와 마찬가지로 알코올류, 카르보닐류의 오존생성기여도가 높게 나타나고 있음을 알 수 있었다.^{[33][51]} 산업단지 내 상시적으로 고농도로 검출되고, 이에 상응하는 오존생성기여도를 감안할 때 이에 해당하는 물질(펜탄, 메탄올)의 거동과 화학반응에 대한 저감방안을 마련하여야 할 것으로 보인다. 메탄올은 화학물질 및 화학제품 제조업, 식품제조업, 운송관련서비스업, 석유저장제품 제조업, 폐기물처리업 등 다양한 산업부문에서 배출되는 것으로 알려져 있다.^[53] 알칸류는 석유화학, 제지산업의 생산공정뿐만 아니라 탱크, 파이프 등에서 비산 배출되기도 한다.

Table 13. OFP of VOCs as ozone precursors

VOCs	POC _{Pi}	OFP					Avg.
		A	B	C	D	E	
pentane	40	4046	3632	4315	1336	3592	3487
methanol	13	1822	4686	1794	439	2282	2298
xylenes+ethylbenzene*	70	2286	2614	1479	2203	1519	2040
hexane	40	1089	977	1144	542	875	949
acetaldehyde	55	1029	1377	899	471	715	932
isopentane	34	876	998	1462	239	838	921
formaldehyde	46	652	646	636	641	711	655
ethanol	34	773	542	577	489	591	593
1,3-butadiene	89	1824	39	51	19	45	436
toluene	44	403	647	432	267	352	433
1-butene	104	429	278	671	159	322	386
methyl ethyl ketone	32	92	545	161	43	401	251
octane	34	157	183	161	135	187	165
vinylchloride+1,2-dichloroethane*	20	297	86	234	33	59	152
acetone	6	132	361	75	38	85	147
propane	14	350	86	16	1	56	110
2-propanol	18	57	118	54	35	80	70
ethylene oxide	1	83	78	58	30	39	60
benzene	10	80	59	59	34	46	57
ethylene+ethane*	100	163	39	5	3	30	51
cyclohexane	28	66	40	38	2	36	38
heptane	35	13	27	14	25	6	17
styrene	5	42	9	7	3	9	15
Σ OFP _i		16,761	18,067	14,342	7,187	12,876	14,263

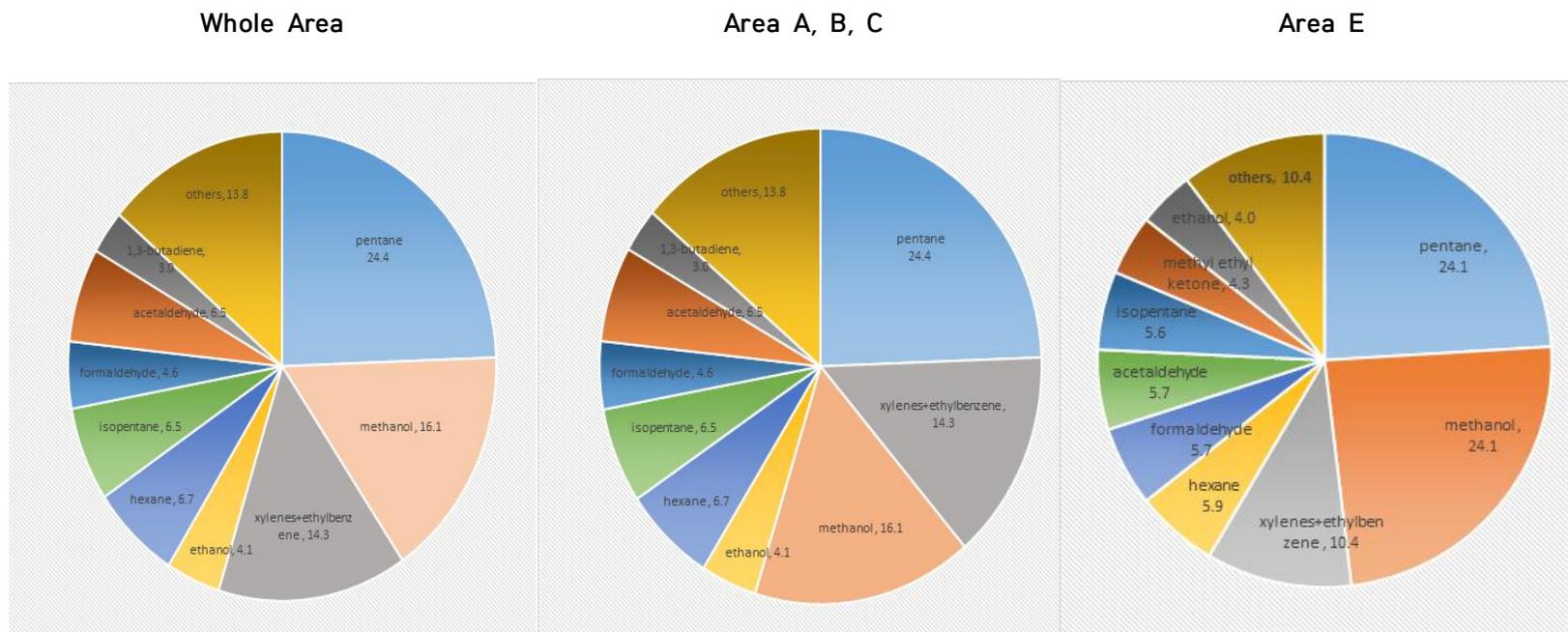


Fig. 11. POCP weighted contribution of major VOCs

4.3. 발암성 VOCs의 건강위해성 평가 결과

4.3.1. 결정론적 위해성 평가

위해성 평가를 수행하기 위한 해당 VOCs의 농도 평균(Mean), 95% 백분위수를 Table 14에 나타내었다. 참고로 연구 대상 지역 내 위치한 여천동 유해대기측정소에서 최근 3년간(2019~2021) 측정된 주요 발암성 VOCs의 연평균 농도는 벤젠 0.84, 0.48, 0.53 ppb, 1,3-부타디엔은 0.26, 0.28, 0.35 ppb, 염화비닐은 0.19, 0.16, 0.30 으로 나타났다. 본 연구에서 벤젠의 평균 농도값은 구역별로 0.98 ~ 2.29 ppb, 1,3-부타디엔은 0.09 ~ 8.50 ppb 이다. 평가 대상 물질 중 산화프로필렌 30.72 ppb, 산화에틸렌 19.73 ppb, 포름알데히드 11.54 ppb, 아세트알데히드 6.62 ppb 순으로 고농도가 측정되었다.

물질의 평균 농도 및 95% 상위값으로 발암위해도와 비발암위해도를 산정하였다(Table 15, Table 16). 모든 구역에서 통합 발암위해도는 $1.0E-4$ 를 초과하였다. 구역별 단순 비교값으로는 A 구역의 통합발암위해도가 $6.00E-4$ (CTE), $2.70E-3$ (RME)로 가장 높고 D 구역에서 $1.6E-4$ (CTE), $5.00E-4$ (RME)으로 가장 낮게 나타났다.

A 구역에서 물질별 발암위해도는 아세트알데히드 $2.8E-6$ (CTE), 포름알데히드 $4.4E-6$ (CTE), 1,3-부타디엔 $1.80E-4$ (CTE), 벤젠 $1.2E-5$ (CTE), 산화에틸렌 $3.8E-4$ (CTE), 산화프로필렌 $2.5E-5$ (CTE)으로 초과발암위해도 기준 $1.0E-4 \sim 1.0E-6$ 을 초과한 물질은 1,3-부타디엔과 산화에틸렌이다. A 구역에서 측정농도값은 산화프로필렌 > 산화에틸렌 > 포름알데히드 > 아세트알데히드 > 1,3-부타디엔 > 벤젠 이었으나 발암위해도에서는 산화에틸렌 > 1,3 부타디엔 > 산화프로필렌 > 벤젠 > 포름알데히드 > 아세트알데히드 순으로 나타났다.

B 구역에서 물질별 발암위해도는 아세트알데히드 $3.8E-6$ (CTE), 포름알데히드 $4.4E-6$ (CTE), 1,3-부타디엔 $3.8E-6$ (CTE), 벤젠 $8.7E-6$ (CTE), 산화에틸렌 $3.6E-4$ (CTE), 산화프로필렌 $5.9E-5$ (CTE)으로 산화에틸렌을 제외하고는 초과발암위해도 기준 $1.0E-4 \sim 1.0E-6$ 이내인 것으로 나타났다. B 구역에서 측정 농도값은 산화프로필렌 > 산화에틸렌 > 아세트알데히드 > 포름알데히드 > 벤젠 > 1,3-부타디엔 순이고 발암위해도는 산화에틸렌 > 산화프로필렌 > 벤젠 > 포름알데히드 > 1,3 부타디엔 > 아세트알데히드 순으로 나타났다.

Table 14. Concentrations of hazardous VOCs in each area

(unit: ppb)

VOCs	A		B		C		D		E		Yeocheon
	CTE	RME	CTE	RME	CTE	RME	CTE	RME	CTE	RME	
acetaldehyde	9.52	27.26	12.75	37.97	8.32	25.77	4.36	11.56	6.62	17.81	–
formaldehyde	10.59	28.14	10.49	23.74	10.32	28.71	10.41	21.49	11.54	25.80	–
1,3-Butadiene	8.50	32.32	0.18	0.95	0.24	1.23	0.09	0.63	0.21	1.06	0.35
Benzene	2.29	5.29	1.69	4.65	1.70	4.93	0.98	2.87	1.32	4.42	0.53
ethylene oxide	42.34	115.94	39.80	125.19	29.71	82.96	15.30	31.76	19.73	62.76	–
propylene oxide	50.26	146.31	119.26	399.55	31.70	85.09	16.21	39.96	30.72	101.50	–
Trichloroethylene	0.23	1.47	0.24	1.47	0.16	1.20	0.22	1.35	0.25	1.52	0.01
Tetrachloroethylene	0.02	0.00	0.01	0.00	0.13	0.00	0.05	0.00	0.02	0.00	0.21
Toluene	2.23	5.76	3.58	11.03	2.39	6.91	1.48	5.39	1.95	4.78	0.91

† Annual average concentration in Yeocheon hazardous pollutants monitoring station in 2021^[54]

Table 15. Carcinogenic risk of VOCs at each area

VOCs	A		B		C		D		E	
	CTE	RME								
Acetaldehyde	2.8E-6	1.1E-5	3.7E-6	1.6E-5	2.4E-6	1.1E-5	1.3E-6	4.8E-6	1.9E-6	7.5E-6
Formaldehyde	4.4E-6	1.7E-5	4.4E-6	1.4E-5	4.3E-6	1.7E-5	4.3E-6	1.3E-5	4.8E-6	1.5E-5
1,3-Butadiene	1.8E-4	1.0E-3	3.8E-6	2.9E-5	5.1E-6	3.8E-5	1.9E-6	2.0E-5	4.4E-6	3.3E-5
Benzene	1.2E-5	3.9E-5	8.7E-6	3.4E-5	8.7E-6	3.7E-5	5.0E-6	2.1E-5	6.8E-6	3.3E-5
Ethylene oxide	3.8E-4	1.5E-3	3.6E-4	1.6E-3	2.7E-4	1.1E-3	1.4E-4	4.1E-4	1.8E-4	8.1E-4
Propylene oxide	2.5E-5	1.0E-4	5.9E-5	2.9E-4	1.6E-5	6.1E-5	8.1E-6	2.9E-5	1.5E-5	7.3E-5
Trichloroethylene	1.4E-7	1.3E-6	1.5E-7	1.3E-6	9.9E-8	1.0E-6	1.3E-7	1.2E-6	1.5E-7	1.3E-6
Tetrachloroethylene	3.8E-9	0.0E+0	2.1E-9	0.0E+0	3.1E-8	0.0E+0	1.1E-8	0.0E+0	3.8E-9	0.0E+0
Sum	6.0E-4	2.7E-3	4.4E-4	2.0E-3	3.1E-4	1.3E-3	1.6E-4	5.0E-4	2.1E-4	9.7E-4

Table 16. Non-carcinogenic risk of VOCs at each area

VOCs	A		B		C		D		E	
	CTE	RME	CTE	RME	CTE	RME	CTE	RME	CTE	RME
Acetaldehyde	4.6E-1	1.9E+0	6.1E-1	2.6E+0	4.0E-1	1.8E+0	2.1E-1	8.0E-1	9.6E-2	1.2E+0
Formaldehyde	3.5E-3	1.3E-2	3.4E-3	1.1E-2	3.4E-3	1.4E-2	3.4E-3	1.0E-2	3.8E-3	1.2E-2
1,3-Butadiene	2.2E+0	1.2E+1	4.7E-2	3.6E-1	6.2E-2	4.6E-1	2.3E-2	2.4E-1	5.4E-2	4.0E-1
Benzene	9.7E-2	3.3E-1	7.2E-2	2.8E-1	7.2E-2	3.0E-1	4.2E-2	1.8E-1	5.6E-2	2.7E-1
Ethylene oxide	6.0E-1	1.6E+0	5.6E-1	1.8E+0	4.2E-1	1.2E+0	2.2E-1	4.5E-1	2.8E-1	1.3E+0
Propylene oxide	9.4E-1	3.9E+0	2.2E+0	1.1E+1	5.9E-1	2.3E+0	3.0E-1	1.1E+0	5.7E-1	2.7E+0
Trichloroethylene	1.3E-1	1.2E+0	1.4E-1	1.2E+0	9.3E-2	9.9E-1	1.2E-1	1.1E+0	1.5E-1	1.3E+0
Tetrachloroethylene	1.0E-3	0.0E+0	5.6E-4	0.0E+0	8.1E-3	0.0E+0	3.0E-3	0.0E+0	1.0E-3	0.0E+0
Toluene	5.6E-3	2.1E-2	9.0E-3	4.0E-2	6.0E-3	2.5E-2	3.7E-3	2.0E-2	4.9E-3	1.7E-2
Sum	4.4E+0	2.1E+1	3.6E+0	1.7E+1	1.7E+0	7.1E+0	9.3E-1	3.9E+0	1.2E+0	7.2E+0

C 구역에서 물질별 발암위해도는 아세트알데히드 $2.4E-6$ (CTE), 포름알데히드 $4.3E-6$ (CTE), 1,3-부타디엔 $5.1E-6$ (CTE), 벤젠 $8.7E-6$ (CTE), 산화에틸렌 $2.7E-4$ (CTE), 산화프로필렌 $1.6E-5$ (CTE)으로 산화에틸렌을 제외하고는 초과발암위해도 기준 $1.0E-4 \sim 1.0E-6$ 이내인 것으로 나타났다. C 구역에서 측정 농도값은 산화프로필렌 > 산화에틸렌 > 포름알데히드 > 아세트알데히드 > 벤젠 > 1,3-부타디엔 순이며 발암위해도는 산화에틸렌 > 산화프로필렌 > 벤젠 > 1,3 부타디엔 > 포름알데히드 > 아세트알데히드 순이다.

D 구역에서 물질별 발암위해도는 아세트알데히드 $1.3E-6$ (CTE), 포름알데히드 $4.3E-6$ (CTE), 1,3-부타디엔 $1.9E-6$ (CTE), 벤젠 $5.0E-6$ (CTE), 산화에틸렌 $1.4E-4$ (CTE), 산화프로필렌 $8.1E-6$ (CTE)으로 산화에틸렌을 제외하고는 초과발암위해도 기준 $1.0E-4 \sim 1.0E-6$ 이내인 것으로 나타났다. D 구역에서 측정 농도값은 산화프로필렌 > 산화에틸렌 > 포름알데히드 > 아세트알데히드 > 벤젠 > 1,3-부타디엔 순이며 발암위해도는 산화에틸렌 > 산화프로필렌 > 벤젠 > 포름알데히드 > 1,3 부타디엔 > 아세트알데히드 순으로 나타났다.

E 구역에서 물질별 발암위해도는 아세트알데히드 $1.9E-6$ (CTE), 포름알데히드 $4.8E-6$ (CTE), 1,3-부타디엔 $4.4E-6$ (CTE), 벤젠 $6.8E-6$ (CTE), 산화에틸렌 $1.8E-4$ (CTE), 산화프로필렌 $1.5E-5$ (CTE)이며 산화에틸렌을 제외하고는 초과발암위해도 기준 $1.0E-4 \sim 1.0E-6$ 이내이다. E 구역에서 측정 농도값은 산화프로필렌 > 산화에틸렌 > 포름알데히드 > 아세트알데히드 > 벤젠 > 1,3-부타디엔 순이며 발암위해도는 산화에틸렌 > 산화프로필렌 > 벤젠 > 포름알데히드 > 1,3 부타디엔 > 아세트알데히드 순으로 나타났다.

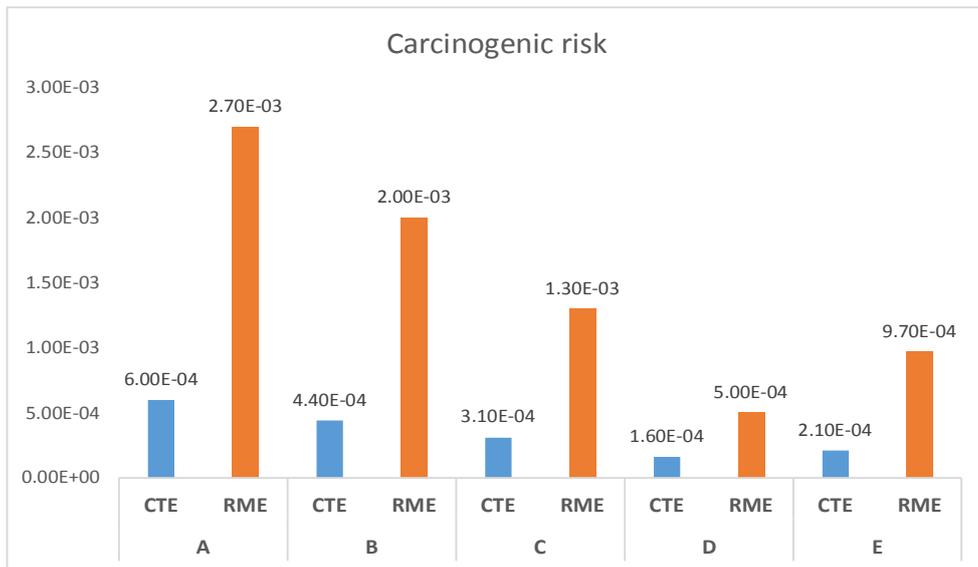


Fig. 12. Comparison carcinogenic risk in each area

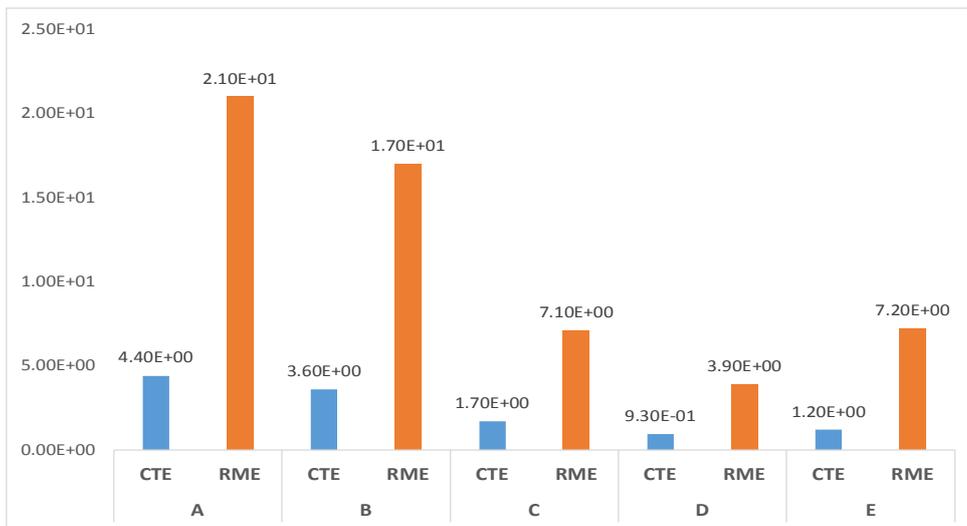


Fig. 13. Comparison Hazardous Index in each area

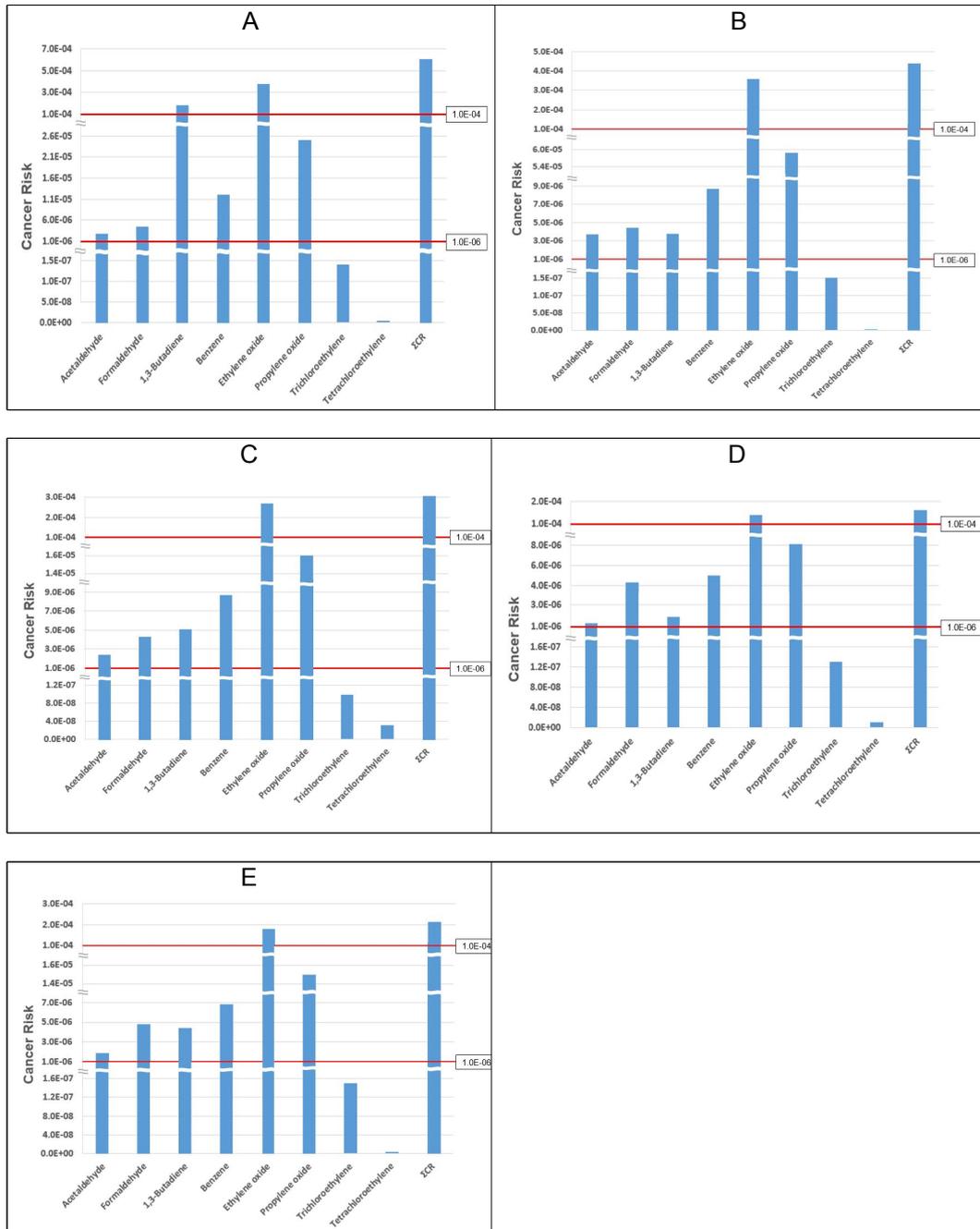


Fig. 14. Carciogenic risk by each VOCs

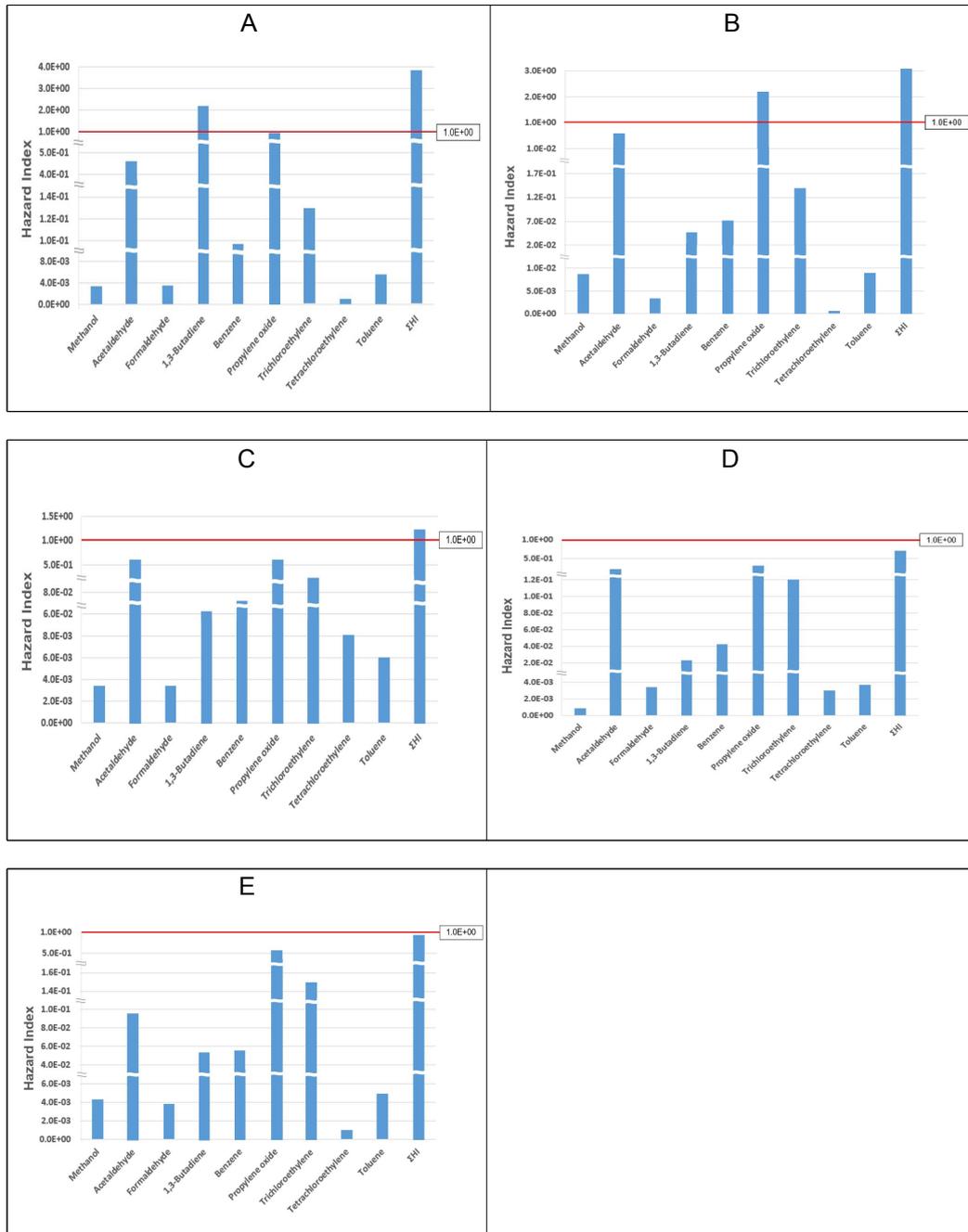


Fig. 15. Hazardous Index by each VOCs

비발암위해도(HI)는 A 구역에서 4.4(CTE), 21.0(RME)으로 가장 높은 값으로 나타났으며 B 구역 3.6(CTE), 17.0(RME), C구역 1.7(CTE), 7.1(RME), D 구역 0.93(CTE), 3.9(RME), E 구역 1.2(CTE), 7.2(RME)로 모두 1을 초과하여 비발암 독성에 의한 위해가 있는 것으로 나타났다. 비발암위해도는 평균농도 노출(CTE) 기준 구역별로 A > B > C > E > D 순으로 나타났다.

유해지수(HQ)가 1을 초과하는 물질은 A 구역에서는 평균 농도(CTE) 노출 시 1,3-부타디엔, 95% 농도 노출 (RME) 시 아세트알데히드, 1,3-부타디엔, 산화에틸렌, 산화프로필렌, 트리클로로에틸렌이며, B 구역에서는 평균 농도(CTE)에서 산화프로필렌(CTE), 95% 농도(RME)에서 아세트알데히드, 산화에틸렌, 산화프로필렌, 트리클로로에틸렌, C 구역에서는 95% 농도 (RME)에서 아세트알데히드, 산화에틸렌, 산화프로필렌, D 구역에서는 95% 농도(RME)에서 산화에틸렌, 산화프로필렌, E 구역에서는 95% 농도 (RME)에서 아세트알데히드, 산화에틸렌, 산화프로필렌, 트리클로로에틸렌, 톨루엔으로 나타났다. 4.3.2. 확률론적 위해성 평가(Monte-carlo simulation)

Monte-carlo simulation으로 실시한 위해성 평가에서 보수적인 기준의 발암 위험도 $1.0E-6$ 을 초과할 확률(%)을 구하여 Table 16에 나타내었다. A 구역에서 발암위해도 $1.00E-6$ 이상을 초과할 확률은 포름알데히드, 산화프로필렌이 81.3%, 81.2%로 나타났다. B 구역에서는 포름알데히드가 $1.00E-6$ 이상을 초과할 확률이 76.3%로 가장 높았고 D 구역에서는 포름알데히드, 산화에틸렌이 발암위해도 $1.00E-6$ 이상을 초과할 확률이 각각 89.2%, 96.0%로 나타났다. 구역별 Monte-carlo simulation 결과는 Table 17에 정리하였다.

물질별 유해지수(HQ) 값 1을 초과할 확률은 A 구역에서 아세트알데히드 18.8%, 1,3-부타디엔 53.3%, 산화에틸렌 34.2%, 산화프로필렌이 47.4%로 나타났다. B 구역에서는 포름알데히드 36.2%, 산화에틸렌 36.3%, 산화프로필렌 55.4%, 트리클로로에틸렌 3.4%으로 산정되었다. C 구역에서는 포름알데히드 10.5%, 산화에틸렌 21.6%, 산화프로필렌 27.0%, D 구역에서는 모두 1% 이하였다. E 구역에서는 산화에틸렌 2.7%, 산화프로필렌 42.4% 로 나타났다.

Table 17. Probability of exceeding 1.0E-6 at each area

VOCs	area				
	A	B	C	D	E
Acetaldehyde	67.9%	66.3%	68.5%	59.6%	66.9%
Formaldehyde	81.3%	76.3%	76.7%	89.2%	79.7%
1,3-Butadiene	56.8%	57.4%	60.1%	54.9%	54.9%
Benzene	61.1%	65.7%	59.9%	72.7%	70.6%
Ethylene oxide	72.4%	65.5%	71.4%	96.0%	76.5%
Propylene oxide	81.2%	58.3%	79.4%	58.8%	59.3%
Trichloroethylene	1.0%	4.3%	0.1%	0.7%	0.5%
Tetrachloroethylene	0.0%	0.0%	0.2%	0.0%	0.0%

Table 18. Distribution of probabilistic risk assessment at each area

VOCs	Monte-carlo simulation(Site A)							
	Mean	Max	10%	25%	50%	75%	90%	95%
Acetaldehyde	2.8E-6	1.8E-5	-2.0E-6	2.7E-7	2.7E-6	5.3E-6	7.6E-6	8.9E-6
Formaldehyde	4.4E-6	1.9E-5	-4.1E-7	1.9E-6	4.5E-6	7.0E-6	9.3E-6	1.1E-5
1,3-Butadiene	1.8E-4	3.7E-3	-9.9E-4	-4.3E-4	1.8E-4	8.0E-4	1.3E-3	1.7E-3
Benzene	1.1E-5	1.4E-4	-3.4E-5	-1.3E-5	1.1E-5	3.5E-5	5.6E-5	7.0E-5
Ethylene oxide	3.9E-4	2.7E-3	-4.0E-4	-3.5E-5	3.9E-4	8.1E-4	1.2E-3	1.4E-3
Propylene oxide	2.5E-5	1.2E-4	-9.5E-6	-7.3E-6	2.5E-5	4.4E-5	6.0E-5	7.0E-5
Trichloroethylene	1.4E-7	1.6E-6	-3.3E-7	-1.1E-7	1.5E-7	3.9E-7	5.9E-7	7.2E-7
Tetrachloroethylene	3.9E-9	1.4E-7	-4.2E-8	-2.0E-8	4.1E-9	2.7E-8	4.9E-8	6.2E-8
Sum	6.1E-4	6.7E-3	-1.4E-3	-4.7E-4	6.1E-4	1.7E-3	2.6E-3	3.3E-3

VOCs	Monte-carlo simulation(Site B)							
	Mean	Max	10%	25%	50%	75%	90%	95%
Acetaldehyde	3.7E-6	2.8E-5	-4.6E-6	-6.0E-7	3.7E-6	8.1E-6	1.2E-5	1.4E-5
Formaldehyde	4.3E-6	2.4E-5	-1.6E-6	1.2E-6	4.3E-6	7.5E-6	1.0E-5	1.2E-5
1,3-Butadiene	3.9E-6	5.6E-5	-1.4E-5	-5.3E-5	3.5E-6	1.3E-5	2.2E-5	2.7E-5
Benzene	8.5E-6	7.7E-5	-1.6E-5	-4.4E-6	8.5E-6	2.1E-5	3.3E-5	4.0E-5
Ethylene oxide	3.6E-4	3.5E-3	-7.7E-4	-2.3E-4	3.6E-4	9.5E-4	1.5E-3	1.8E-3
Propylene oxide	6.0E-5	9.8E-4	-2.5E-4	-1.0E-4	6.0E-5	2.3E-4	3.6E-4	4.5E-4
Trichloroethylene	1.4E-7	2.3E-6	-4.9E-7	-2.0E-7	1.4E-7	4.8E-7	7.8E-7	9.7E-7
Tetrachloroethylene	2.1E-9	9.0E-8	-2.7E-8	-1.3E-8	2.2E-9	1.7E-8	3.1E-8	3.9E-8
Sum	4.4E-4	4.7E-3	-1.1E-3	-3.9E-4	4.4E-4	1.2E-3	1.9E-3	2.3E-3

VOCs	Monte-carlo simulation(Site C)							
	Mean	Max	10%	25%	50%	75%	90%	95%
Acetaldehyde	2.4E-6	1.2E-5	-1.3E-6	4.8E-7	2.4E-06	4.4E-06	6.2E-06	7.3E-6
Formaldehyde	4.3E-6	2.0E-5	-1.5E-6	1.2E-6	4.2E-06	7.3E-06	1.0E-05	1.2E-5
1,3-Butadiene	5.0E-6	7.6E-5	-1.4E-5	-5.5E-6	5.0E-06	1.6E-05	2.5E-05	3.0E-5
Benzene	8.9E-6	7.2E-5	-1.0E-5	-1.4E-6	8.8E-06	1.9E-05	2.8E-05	3.4E-5
Ethylene oxide	2.7E-4	1.8E-3	-3.3E-4	-4.2E-5	2.7E-04	5.8E-04	8.7E-04	1.0E-3
Propylene oxide	1.6E-5	8.2E-5	-7.1E-6	-3.5E-6	1.6E-05	2.8E-05	3.9E-05	4.5E-5
Trichloroethylene	9.9E-8	1.2E-6	-2.8E-7	-1.0E-7	1.0E-07	3.0E-07	4.7E-07	5.8E-7
Tetrachloroethylene	3.5E-8	1.4E-6	-3.9E-7	-1.9E-7	3.4E-08	2.6E-07	4.6E-07	5.9E-7
Sum	3.1E-4	2.1E-3	-3.6E-4	-4.4E-5	3.1E-04	6.6E-04	9.8E-04	1.1E-3

VOCs	Monte-carlo simulation(Site D)							
	Mean	Max	10%	25%	50%	75%	90%	95%
Acetaldehyde	1.3E-6	5.0E-6	-1.4E-7	5.5E-7	1.3E-6	2.0E-6	2.7E-6	3.1E-6
Formaldehyde	4.3E-6	1.5E-5	8.8E-7	2.5E-6	4.3E-6	6.1E-6	7.8E-6	8.7E-6
1,3-Butadiene	1.8E-6	2.8E-5	-6.0E-6	-2.3E-6	1.9E-6	5.9E-6	9.7E-6	1.2E-5
Benzene	5.0E-6	2.7E-5	-3.2E-6	6.9E-7	5.0E-6	9.3E-6	1.3E-5	1.6E-5
Ethylene oxide	1.4E-4	4.8E-4	3.8E-5	8.6E-5	1.4E-4	1.9E-4	2.4E-4	2.6E-4
Propylene oxide	1.6E-5	2.3E-4	-6.1E-5	-2.5E-5	1.6E-5	5.8E-5	9.4E-5	1.2E-4
Trichloroethylene	1.5E-7	1.8E-6	-3.0E-7	-8.5E-8	1.5E-7	3.8E-7	6.0E-7	7.3E-7
Tetrachloroethylene	1.2E-8	2.7E-7	-7.8E-8	-3.4E-8	1.2E-8	5.8E-8	9.9E-8	1.2E-7
Sum	1.7E-4	7.9E-4	-3.2E-5	6.2E-5	1.7E-4	2.7E-4	3.7E-4	4.2E-4

VOCs	Monte-carlo simulation(Site E)							
	Mean	Max	10%	25%	50%	75%	90%	95%
Acetaldehyde	1.9E-06	9.8E-06	-7.4E-07	5.4E-07	1.9E-06	3.4E-06	4.6E-06	5.3E-06
Formaldehyde	4.9E-06	2.2E-05	-9.3E-07	1.8E-06	4.9E-06	8.0E-06	1.1E-05	1.2E-05
1,3-Butadiene	4.9E-06	1.1E-04	-3.2E-05	-1.5E-05	5.3E-06	2.5E-05	4.2E-05	5.3E-05
Benzene	6.8E-06	4.9E-05	-6.7E-06	-4.2E-07	6.7E-06	1.4E-05	2.0E-05	2.4E-05
Ethylene oxide	1.8E-04	1.0E-03	-1.2E-04	1.6E-05	1.8E-04	3.4E-04	4.8E-04	5.7E-04
Propylene oxide	1.5E-05	2.4E-04	-6.3E-05	-2.6E-05	1.5E-05	5.7E-05	9.3E-05	1.1E-04
Trichloroethylene	1.6E-07	1.4E-06	-2.9E-07	-7.8E-07	1.5E-07	3.9E-07	6.0E-07	7.3E-07
Tetrachloroethylene	3.8E-09	1.6E-07	-4.1E-08	-2.0E-08	3.8E-09	2.7E-08	4.9E-08	6.1E-08
Sum	2.1E-04	1.4E-03	-2.2E-04	-2.4E-05	2.1E-04	4.5E-04	6.5E-04	7.8E-04

위해성 평가 결과 통합 발암위해도 및 비발암위해도가 모두 환경보건법에 따른 위해성 기준을 초과하는 것으로 나타났다. 이는 평가 대상 물질이 모두 발암등급과 비발암독성이 높으며 배출원이 다수 위치한 산업단지 내에서 측정을 실시하여 농도가 높게 측정된 것이 원인인 것으로 보인다. 또한, 연속 측정이 아니라 측정 횟수가 제한적이고 측정시간도 매회 3시간 이내 이므로 연속 측정값에 비해 평균 농도가 높게 평가되었을 가능성도 감안할 수 있다.

이전까지의 건강위해성 평가 연구에서는 주로 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등 BTEX 물질과 중금속, PAHs에 대하여 평가를 실시하였으나 본 연구에서는 위해도가 높은 VOCs를 대상으로 집중 평가를 실시한 결과 초과발암위해도 기준 $10^{-6} \sim 10^{-4}$ 을 초과하는 것을 확인하였다. PRTR 자료에 따르면 울산 산업단지내에서 다량 배출되는 화학물질은 자일렌, 에틸벤젠, 톨루엔, 벤젠 등이며 지역의 대기질 관리를 위하여 우선순위 감축 물질로 주목되어 왔다. 유해대기물질 측정망에서도 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등 16개 VOCs를 측정하고 있으나 본 연구에서 위해성 평가를 실시한 산화에틸렌과 산화프로필렌, 알데히드류는 측정하고 있지 아니하여 이 물질들의 대기 중 농도 특성과 위해성 평가에 관한 자료는 많지 않다. 발암위해도가 높은 것으로 나타난 산화에틸렌과 산화프로필렌의 울산지역 대기 배출량은 대표적인 발암물질로 알려진 벤젠 배출량의 10%, 17%에 불과하다. 그러나 두 물질이 산업단지 내 고농도로 측정됨에 따라 위해도 또한 높은 것으로 나타났다. 산단내 근무하는 근로자와 인근에 거주하는 시민의 건강을 위해서 고농도로 검출된 대기배출물질 감축을 위한 조치가 필요할 것으로 생각된다.

5. 결론

본 연구는 SIFT-MS를 이용하여 울산지역 국가산업단지내 휘발성 유기화합물을 실시간 측정하여 산업단지 내 구역별 VOCs의 농도 특성과 오존생성기여도를 파악하였으며 위해성평가를 실시하였다. 연구 결과를 요약하면 다음과 같다.

- 1) 울산 산업단지 내에서 고농도로 검출되는 VOCs 는 알콜류와 에폭사이드류이며 특히, 메틸알코올, 산화에틸렌, 산화프로필렌의 농도가 높게 나타났다. VOCs 농도의 합(TVOCs)은 석유정제업, 석유화학업, 폐기물처리업 등 다종의 산업체가 밀집한 B 구역에서 가장 높게 나타났다.
- 2) 측정된 VOCs 농도값과 PRTR의 화학물질 대기배출량자료와 비교하였을 때 자일렌, 에틸벤젠, 톨루엔과 같은 대기 중 다량 배출물질이 반드시 해당 지역에서 고농도로 나타나지는 않았다. 선행 연구와 비교했을 때 산업단지 내 오염물질의 농도는 인근 주거지역보다 높았고 일부 물질(메탄올, 벤젠, 톨루엔, 자일렌)의 농도는 24시간 평균값보다는 높게 나타났다. 이는 측정 횟수와 측정시간의 한계에 따른 결과일 수도 있으므로 향후 산업단지 주요 지점에서 24시간 측정을 실시할 필요가 있다.
- 3) 오존생성기여도가 높은 물질은 펜탄, 메탄올, 자일렌으로 나타났다. 펜탄과 메탄올은 자일렌보다 대기 배출량도 적고 POCP 지수도 낮지만 대기 중 농도가 높아 오존생성기여도가 높게 나타났다. 펜탄은 원유 정유시 배출되는 나프타의 구성 성분이므로 석유화학업체가 다수 소재한 울산에서 상시적으로 배출되는 물질이며 메탄올도 산업체에서 널리 사용되고 있는 물질이다. 오존 및 2차 미세먼지 감축을 위해서도 이들 물질의 관리가 필요할 것으로 보인다.
- 4) 산업단지에서 배출되는 9종의 VOCs에 대한 위해성 평가 결과 발암위해도 값은 CTE 2.1E-4, RME 9.7E-4이며 몬테카를로 시뮬레이션에서는 50% 수준에서 2.1E-4으로 초과발암위해도 기준인 1.0E-6~1.0E-4을 초과하였다. 물질별로는 산화에틸렌, 산화프로필렌, 벤젠, 포름알데히드, 아세트알데히드, 1,3-부타디엔의 위해도가 1.0E-6을 초과하였으며 발암위해도가 가장 높은 물질은 산화에틸렌으로 확인되었다.
- 5) 비발암위해도를 나타내는 통합 위해지수(HI)는 CTE 1.2, RME 7.2, 몬테카를로 시뮬레이션에서는 50% 수준 이상에서 1을 초과하여 위해가

있는 것으로 판정되었다. 산화프로필렌을 제외한 모든 물질들의 HQ는 1 미만으로 나타났으나 최고농도 노출시 아세트알데히드, 1,3-부타디엔, 산화에틸렌, 산화프로필렌의 HQ는 1을 초과하였다.

- 6) 결정론적 위해성 평가 결과를 바탕으로 발암위해성이 있다고 판단되는 물질의 발암위해도 기준 $1.00E-6$ 이상을 초과할 확률은 아세트알데히드 66.9%, 포름알데히드 79.7%, 1, 3-부타디엔 54.9%, 벤젠 70.6%, 산화에틸렌 76.5%, 산화프로필렌 59.3%, 트리클로로에틸렌 0.5%로 나타났다.
- 7) 울산지역에는 광화학오염물질측정소가 설치되어 있지 아니하여 오존전구 물질을 모니터링하지 못하고 있다. 지속적으로 상승하는 오존 농도를 관리하기 위해서는 오존생성기여도가 높은 물질들에 대한 상시 측정이 필수적이다. 또한, 현재 울산지역내 3개소뿐인 유해대기오염물질 측정소를 산업단지에 추가 설치하고 국가산단내 배출원에 대한 입체적 측정과 모니터링이 필요하다.
- 8) 본 연구를 위한 측정은 낮 시간 동안만 이루어졌으므로 산업단지 내 VOCs의 일변동 특성을 파악하기 위해서는 밤 시간에 추가 측정이 필요하다. 일부 고농도 지역에서는 24시간 고정 측정을 실시하여 VOCs 계절별 거동을 파악할 필요가 있다. 또한, 본 연구의 결과를 산업단지 인근 지역과 비오염지역 VOCs 측정 결과와 비교하여 산업단지에서 배출되는 VOC의 영향을 파악하는 것도 추가 과제로 남겨두었다.
- 9) 발암위해도가 높게 나타난 산화에틸렌, 산화프로필렌, 알데히드류에 대해서는 지속적인 모니터링이 필요할 것으로 생각된다. 벤젠 뿐 아니라 1급 발암물질로 알려진 1,3-부타디엔, 포름알데히드, 산화에틸렌의 위해도를 감소시킬 수 있도록 배출원에서의 감축 방안을 마련할 필요가 있다.

참고문헌

- [1] Lee C., Song H., Choi D., Kim K., Han S., Bang S., Joo Y., Jeon K., Moon K., Joo H., Han J., “A Case Study on the Observation for Vertical Profiles of Domestic Air Pollutants using Drone Monitoring System”, *J. Korean Society of Urban Environment* 22(2), 51 - 59, 2022.
- [2] Emily G. Snyder, Timothy H. Watkins, Paul A. Solomon, Eben D. Thoma, Ronald W. Williams, Gayle S. W. Hagler, David Shelow, David A. Hindin, Vasu J. Kilaru, and Peter W. Preuss, “The Changing Paradigm of Air Pollution Monitoring”, *Environmental Science & Technology*, 47(20), 11369-11377, 2013.
- [3] Simpson I. J., Marrero J. E., Batterman S., Meinardi S., Barletta B., and Blake D. R., “Air quality in the Industrial Heartland of Alberta, Canada and potential impacts on human health”, *Atmos Environ*, **81**, 702-709, 2013.
- [4] Lee J., Jang, Y., Cheon K., and Kim B., “Human Health Risk Assessment of BTEX from Daesan Petrochemical Industrial Complex,” *J. Environmental Impact Assessment*, **31**(5), 321-333, 2022.
- [5] Kim, J., and Baek, S., “Emission Characteristics of Airborne Toxic Chemicals in Yeongnam Region- Focusing on Health Risks”, *J. Korean Society for Atmospheric Environment*, **35**(4), 461-475, 2019.
- [6] Baek S.. and Jeon C., “Current Status and Future Directions of Management of Hazardous Air Pollutants in Korea-Focusing on Ambient Air Monitoring Issues”, *J. Korean Society for Atmos Environ*, **29**(5), 513-527, 2013.
- [7] Kim H., Im J., Yun J., Lee J., Jeon J., and Lee C., “A Study on the Characteristics of Chemicals in Major Industrial Complexes”, *J. Environ Health Sci.*, **44**(6), 515-523, 2018.

- [8] Lee B., Heo J., Jung D., Kim S, Ryu H-S., Choi M-J., Shuai J., Sung-Guk Im S., Yang W., “Correlation Relationship between Personal Exposure and Biological Monitoring for Airborne Toluene in an Industrial Complex and General Environments”, *Korean J. Environmental Health Sci.*, **43**, 324-33, 2017.
- [9] 환경부, 제3차 대기환경개선 종합계획(2023~2032)
- [10] 도시지역 유해대기오염물질 모니터링(VI), 국립환경과학원, 2020.
- [11] 도시지역 유해대기오염물질 모니터링 종합평가. 국립환경과학원, 2020.
- [12] 백성옥, 유해대기오염물질 연구-전망과 제언, 2022년 한국대기환경학회 제65회 정기학술대회 발표논문집. p 189, 2022.
- [13] Amodio, M., Andriani, E., Dambruoso, P.R., Gennaro, de. G., Di Gilio, A., Intini, M., Palmisani, J., Tutino, M. A Monitoring strategy to assess the fugitive emission from a steel plant, *Atmospheric Environment*, **79**, 455-461. 2013.
- [14] Yurdakul, S., Civan, M., Tuncel, G., Volatile organic compounds in semi-urban Ankara atmosphere, Turkey: sources and variability, *Atmospheric Research*, **120**, 298-311. 2013.
- [15] 김기현, 김용표, 이강웅, 김조천, 김득수, 구윤서, 강공언, 이정주, 이병규, 김종호, *신고대기환경학* 1판, 16-18, 향문사, 2014.
- [16] National institute of Environment Research(NIER), Studies on characteristics of hazardous air pollutants by the local air quality management Area (I) - Studies on ozone air pollution level improvement by hotspot area managements of ozone and hazardous air pollutants, NIER-SP2021-075, NIER, Republic of Korea, 2020.
- [17] Chang, S. N., Hopke, P. K., Gordon, G. E. and Rheingrover, S.W., Target transformation factor-analysis of airborne particulate samples selected by wind-trajectory analysis, *Aerosol Science and Technology*, **8**, 63-80, 1988.

- [18] Magnusson, R., Nilsson C., and Andersson B., Emissions of aldehydes and ketones from a two-stroke engine using ethanol and ethanol-blended gasoline as fuel, *Environmental Science Technology*, 36(8), 1656-1664. 2002.
- [19] Zhang, J. and Smith K.R., Emissions of carbonyl compounds from various cookstoves in China, *Environmental Science Technology*, 33(14), 2311-2320. 1999.
- [20] Baek, S.O., Sampling and analytical methods for the determination of volatile organic compounds in ambient air, *J. of Korea Air Pollution Research Association*, 12(1), 1-13, 1996.
- [21] Ministry of environment Korea (MOE), "Pollutant Release and Transfer Registers(PRTR)", <https://icis.me.go.kr/prtr/main.do>. (assessed date: May 13, 2023)
- [22] Ministry of environment Korea (MOE), Survey report on pollutant release and transfer registers, pp.48 (2014)
- [23] Baek, S.O., Seo, Y.K., Kim, J.H., "Occurrence and Distributions of Volatile Organic Compounds in the Ambient Air of Large Petro-chemical Industrial Complexes: Focusing on Daesan Area, *J. of Korean Society for Atmospheric Environment* 36(1), 32-47, 2020.
- [24] Baek, S. O., Kim, S. H., and Kim, M. H., "Characterization of Atmospheric Concentrations of Volatile Organic Compounds in Industrial Areas of Pohang and Gumi Cities", *J. Environmental Toxicology*, 20(2), 167-178, 2005.
- [25] Jeon J., Monitoring of Hazardous Air Pollutants in the Urban Area(VI), NIER-SP2019-293, National Institute of Environmental Research(NIER), Republic of Korea. 2020.
- [26] Yu B., Tak K., and Lee D., "Characteristics of concentration distribution of volatile organic compounds in Ulsan using SIFT-MS", *J Korean Soc Environ Eng*, 44(11), 406-417, 2022.

- [27] Choi, M-S., Kim, Y-H., "A Study on Air Pollutants Emitted from Yeosu National Industrial Complex Affecting Air Quality in Yeosu, Republic of Korea," *J. of Korean Society for Atmospheric Environment*, 39(1), 77-93, 2023.
- [28] Park, J-H., Park, B-H., Kim, S-H., Yang, Y-C., Lee, K-W., Bae, S-J., Son, H-M., "Estimation of Contribution by Pollutant Source of VOCs in Industrial Complexes of Gwangju Using Receptor Model (PMF)", *J. of Environmental Science International*, 30(3), 219~234, 2021.
- [29] Park, S., Kim, J., Lee, G., Noh, S., Chae, J., Kim, M. Y., Jeon, J-M., Lee, S. S., Kim, J. B., "Characteristics of Spatial Distribution VOCs around Petrochemical Complex Using Passive Sampler", *J. of Korean Society for Atmospheric Environment*, 38(5),764-775, 2022.
- [30] Yoon M-R., Jo H., Kim G-B., Chang J., Lee C-W., and Lee B-E, "Exposure to PAHs and VOCs in Residents near the Shinpyeong-Jangrim Industrial Complex", *Korean Society of Environmental Health*, 47(2), 131-143(2021).
- [31] Lee, G., Park, J.H., Kim, D.G., Koh, M.S., Lee, M., Han, J.S., Kim, J.C., "Current Status and Future Directions of Tropospheric Photochemical Ozone Studies in Korea", *J. Korean Society for Atmospheric Environment*, 36(4), 419-441, 2020.
- [32] Lee, G.W., "Secondary Organic Aerosol and Ozone Formation Potential from Anthropogenic and Biogenic Volatile Organic Compounds in Ulsan, South Korea, in Summer." Master's thesis, Ulsan National Institute of Science and Technology, 2021.
- [33] Hwang, K., An, J.G., Lee, S., Choi, W., Yim, U.H., "A Study on the Ozone Formation Potential of Volatile Organic

Compounds in Busan using SIFT-MS", *J. Korean Society for Atmospheric Environment*, 36(5), 645-668, 2020.

- [34] Park, D.Y., Choe, Y., Yang, W., Choi, K.Y., Lee, C.K., "Seasonal Concentration of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Residential Areas Around Petrochemical Complexes and Risk Assessment Using Monte-Carlo Simulation", *J. Environ. Health Sciences*, 47(4), 366-377, 2021.
- [35] Lee, J., Jang, Y.C., Cheon, K., Kim, B.R., "Human Health Risk Assessment of BTEX from Daesan Petrochemical Industrial Complex", *J. Environ. Impact Assess*, 31(5), 321-333, 2022.
- [36] Ministry of Environment(2016) Detailed Implementation Guidelines for Facility Management Standards for Reducing Fugitive Emissions of Hazardous Air Pollutants, p. 253.(in Korean)
- [37] 2022.12월 주요 국가산업단지 산업동향 통계표, 한국산업단지공단, 2023.
- [38] Carter, W.P.L., Pierce, J.A., Luo, D., Malkina, I.L. "Environmental chamber study of maximum incremental reactivities of volatile organic compounds", *Atmospheric Environment*, 29(18), 2499-2511. 1995.
- [39] Derwent, R.G., Jenkin, M.E., Saunders, S.M., "Photochemical ozone creation potentials for a large number of reactive hydrocarbons under european conditions", *Atmospheric Environment*, 30(2), 181-199. 1996.
- [40] Lee, J.H., Han, J.S., Yun, H.K., Cho, S.Y., "Evaluation of incremental reactivity and ozone production contribution of VOCs using the PAMS data in Seoul metropolitan area", *J. Korean Society for Atmospheric Environment*, 23(3), 286-296, 2007.

- [41] Chae, J.S., Chae, J.S., Kim, M.Y., Jeon, J.M., Lee, T.J., Jo, Y.M., "Inventory of VOCs Including Ozone Precursors Emitted from Residential Workplaces and Evaluation of Contribution to Ozone Formation" *J. Korean Society for Atmospheric Environment*, 38(2), 175-187, 2022.
- [42] Derwent, R.G., Simmonds, P.G., Manning, A.J., Spain, T.G., "Reactivity-based strategies for photochemical ozone control in Europe", *Environmental Science & Policy*, 10(5), 445-453, 2007.
- [43] Choi, S-H., Choi S-W., Kim D-Y., Cha Y-W., Park S-W., Lee S-I., and Yoo E-C., "Evaluation of Health Risk from Concentrations of Heavy Metal in PM-10 and PM-2.5 particles at Sasang Industrial Complex of Busan, Korea", *Journal of Environmental Analysis, Health and Toxicology*, 133~148, 2021.
- [44] 환경부, 환경유해인자의 위해성 평가를 위한 절차와 방법 등에 관한 지침 2016.
- [45] 신문식. "수용체 중심의 대기오염 건강영향평가 방법론 연구." 국내박사학위논문 서울시립대학교 일반대학원, 서울, 2021.
- [46] NIER(National Institute of Environmental Research), Korean Exposure Factors Handbook, 2019.
- [47] Environmental Protection Agency. 2003. Framework for Cumulative Risk Assessment, Washington, DC, 20460.
- [48] Environmental Protection Agency, Supplementary guidance for conducting health risk assessment of chemical mixtures, EPA/630/R-00/002, Washington, DC, 20460, 2000.
- [49] Moon K-J., Lee Y-a., Kim H., Park K., Park J., "Study on the Distribution of VOCs in the Ambient Air of Domestic Industrial Complexes using Mobile SIFT-MS", *J. Korean Society of Urban Environment*, 22(4), 207-227, 2022.

- [50] Yu, B.G. Tak, K.H., Lee, D., "Characteristics of concentration distribution of volatile organic compounds in Ulsan using SIFT-MS", J. Korean Society of Environ. Engineers, 44(11), 406-417, 2022.
- [51] Choi, I.J., Lee, D., Tak, K., Jo, J., "A study on the Characteristics of HAPs in Residential areas affected by Industrial Complex using SIFT-MS", J. Korean Society of Environmental Engineers , 45(1), 21-33, 2023.
- [52] Youn, S-J., Jo, K-H., Kim, H-S., Song, G-B., Lee, S-B., Jeong, J-Y., "Measurement of Hazardous Air Pollutants in Industrial Complex Using Mobile Measurement System with SIFT-MS", J. Korean Society for Atmos. Environment, 36(4), 507-521, 2020.
- [53] National institute of Environment Research(NIER), Air environment annual report 2021, pp. 464, 2022.
- [54] MOE(Ministry of Environment), Annual Report of Ambient Air Quality in Korea, 2021, Seoul, 2022.

Abstract

Ulsan is the city where national industrial complexes are located, and the air quality of the entire region is affected by various air pollutants emitted from industrial complexes. Volatile organic compounds, which are discharged in large quantities from industrial complexes, contain many substances that are harmful to the human body and have high carcinogenic potential even at low concentrations, so continuous monitoring and management are required. In addition, it is a major cause of ultrafine dust that generates secondary organic aerosols through chemical and photochemical reactions, and affects ozone concentration as a precursor of ozone. Although VOCs are important, measurement items and measurement cycles are limited, and there are not enough measurement stations in Ulsan, so it is difficult to grasp the emission sources and pollution status of the region in detail.

In this study, the concentration of VOCs emitted from national industrial complexes in Ulsan was measured using a Selected-ion flow tube mass spectrometry(SIFT-MS) capable of real-time quantitative analysis of VOCs and the characteristics of VOCs emissions in the industrial complex. In addition, the photochemical ozone generation potential (POCP) of VOCs, which act as a major factor in ozone production, was calculated to examine VOCs substances that affect the ozone concentration in the region. Finally, by conducting a risk assessment on carcinogenic VOCs, it was intended to identify substances that need to be reduced first in terms of risk and provide scientific evidence to improve air quality in the region.

Ulsan-Mipo National Industrial Complex and Onsan National Industrial Complex were divided into five zones, and movement measurements were conducted with vehicles equipped with SIFT-MS. Measurements were performed 7 to 11 times for each

area, and the VOCs of 84 substances were measured simultaneously. As a result of the measurement, it was found that the VOCs detected at a high concentration in the Ulsan industrial complex were alcohols and epoxy, and particularly, the concentrations of methyl alcohol, ethylene oxide, and propylene oxide were high. The sum of VOCs concentrations (TVOCs) was the highest in Zone B, where various industries such as petroleum refining, petrochemical, and waste treatment are concentrated.

As a result of ozone formation potential analysis, pentane, methanol, and xylene were found to be substances with high ozone production contribution. Pentane and methanol have lower atmospheric emissions and a lower POCP index than xylene, but their contribution to ozone formation is high due to their high concentration in the atmosphere. Since there is no photochemical pollutant monitoring station in the Ulsan, ozone precursors are not monitored at all times. In order to manage the continuously rising ozone concentration, it is essential to measure substances with high ozone formation contribution at all times.

As a result of conducting a risk evaluation on nine types of carcinogenic VOCs, the cancer risk value was $2.1E-4$, exceeding the standard for excess cancer risk of $1.0E-6$ to $1.0E-4$. The carcinogenic risk of ethylene oxide, propylene oxide, benzene, formaldehyde, acetaldehyde, and 1,3-butadiene exceeded $1.0E-6$. The hazard index (HQ), which represents the non-cancer risk, did not exceed 1 for individual substances, but the integrated non-cancer risk (HI), which combines all the risks of the target substances, was found to be more than 1. As a result of the risk assessment, it is necessary to continuously monitor ethylene oxide, propylene oxide, and aldehyde, which have a high risk of cancer, and to prepare measures to reduce them in emission

sources. To this end, it is necessary to install additional hazardous air pollutant monitoring stations in Ulsan, and regular monitoring of carcinogenic VOCs is required.

In this study, since VOCs measurement in industrial complexes was performed only during the daytime, additional measurements are required at night to understand the daily fluctuation characteristics of VOCs. In addition, in some high-concentration areas, it is necessary to conduct fixed measurements to identify seasonal behavior and weather effects of VOCs. Comparing the results of this study with the measurement results of VOCs in areas near industrial complexes and non-contaminated areas, identifying the impact of VOCs emitted from industrial complexes remains an additional task.