

論文

# 산적 액체 화물 작업중 배출되는 VOCs 분석방법 및 오염 측정 연구

정광현\* · 이인호

\* (주)안전관리연구소원

## A study on the Analysis Method and Pollution Measure of existed VOCs during the Bulk Liquid Cargo Operation at Vessels

Kwang-Hyun Cheong\* · In-Ho Lee

\* Safety Management Institute co. Ltd., Ulsan, 680-060, Republic of Korea

**요 약 :** 「1978년 의정서 및 1997년 의정서에 의하여 개정된 선박으로부터의 오염방지를 위한 1973년 국제협약」의 부속서 VI 「선박으로부터의 대기오염방지를 위한 규칙」이 발효(2005.5.19)함에 따라 동 내용의 수용을 위한 개정(2005.12.29, 공포, 2006. 6.29. 시행)이 되었음에도 유증기배출제어장치의 설치가 되어있지 않았거나 설치되어 있어도 사용하지 않는 유류 터미널이 대부분이다. 본 연구의 목적은 다양하고 체계화되지 않은 VOCs의 시료채취 및 분석방법을 고찰하고 산적 액체 위험물작업중에 배출되는 VOCs의 현 실태를 파악하여 VOCs에 대한 보다 체계화된 접근을 시도해보고자 하였다. VOCs에 대한 시료채취방법 중 Tedlar bag은 화학반응 및 흡착현상에 의한 농도감소현상이, 용매추출을 이용한 방법은 추출시의 실험오차요인이, 흡착관은 흡착시 파과에 의한 오차요인이 분석의 신뢰도를 떨어뜨리는 원인으로 작용하고 있으며 Canister를 이용한 방법은 상기 방법의 단점을 보완한 가장 안전한 방법으로 파악된다. 선박에서 산적 액체 화물 작업중 배출된 유해성대기오염물질의 분석자료와 오염물질에 관한 VOCs 배출 연구분석자료는 충분하지 않다. 그러므로, 향후 선박 작업중에 배출되는 VOCs 관리에 대한 지속적인 Monitoring이 필요하다고 사료되며 선원들의 건강상 안전을 위해서라도 이 분야에 대한 연구가 활발히 진행되었으면 한다.

**핵심용어 :** 휘발성유기화합물, 국제오염방지협약, 샘플채취 방법, 샘플채취 용기, 파과, 유해성대기오염물질

**ABSTRACT :** The Protocol adopted in Sep. 1997 included the new Annex VI of MARPOL 73/78, which entered into force on 19 May 2005. Revision for the accept MARPOL Annex VI with make public on 29 Dec. 2005 and enforce on 29 Jun. 2006. For all that not installation at oil terminal or if installed do not used. The purpose of this study is to research and evaluate the methods of sampling and analysis, and the pollution measure of existed VOCs during the bulk liquid cargo operation at vessels. As the sampling instrument of VOCs, Tedlar bag has the effect of decrease in concentration by the chemical reaction and absorption, and the method using the solvent extraction has error cause because of the extraction, the absorption tube has error by the breakthrough. But canister is the best sampling instrument because of having no sampling mistake. The study on VOCs emission is not sufficient for the research on the pollution cause and the analysis data on the HAP during the bulk liquid cargo operation at vessels. Hence, monitoring on the management hazardous VOCs need to be continued during the cargo operation at vessels and VOCs management field must be study for the make progress at a good pace for reason of crew's health.

**KEY WORDS :** VOCs, MARPOL, sampling method, canister, breakthrough, HAP

### 1. 서 론

휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compounds, 이하 VOCs)은 일반적으로 휘발성이 있는 유기화합물질을 지칭할 때 사용되는 용어로 증기압이 높아 대기중으로 쉽게 증발되고 질소산화물과 공존시 태양광의 작용을 받아 광화학반응을 일으켜 오존 및 PAN(peroxyacetyl nitrate) 등을 생성하여 광화학스모그를 유발하는 물질의 총칭으로 사용되고 있다1). VOCs는 환경오염 및 위생학적으로 다음과 같은 의의를 가진

다. 환경오염적 측면으로 대류권에서 오존 등 광화학스모그를 발생시키는 이차오염물질의 생성유발인자(올레핀계탄화수소)이며2), 공기와 더불어 이동 후 성층권에 도달하여 오존과 반응, 오존층을 파괴할 가능성이 있는 물질(프레온)이며3). 대기중에 잔류하여 태양광선이나 복사 적외선을 흡수하여 CO2와 함께 지구온난화를 가중시키고 장거리 이동특성(대부분)을 가지고 있다4). 위생학적 측면에서는 대부분이 악취를 유발하고 있어 흡입시 자극과 불쾌감을 동반(대부분)하며 혈액이나 지방에 흡수되어 중추신경에 영향을 주어 암을 유발시킬 수 있는 물질(방향족, 할로겐족 탄화수소)로 알려져 있다5). VOCs는 일반적으로 20℃에서의 증기압이 0.13kPa에서

\* 정회원, shipsml@nate.com

101.3kPa사이인 화합물을 지칭하지만 규제배경이나 목적에 따라 나라마다 약간씩 다르게 정의하고 있다). 미국 EPA의 경우는 진증기압(1)(True Vapor Pressure)이 10.3kPa 이상인 석유화학제품 및 유기용제를 일컫고 있으며, 유럽의 경우는 레이드증기압(2)(Reid Vapor Pressure)이 27.6kPa이상인 석유유제품을 일컫는다. 일본의 경우는 1기압에서 섭씨 150°C이하의 단일 물질, 1기압에서 5% 유출점이 섭씨 150°C이하인 혼합물질 및 원유 등 석유제품을 일컫고 있다. 우리나라의 경우는 탄화수소류 중 레이드증기압이 10.3kPa이상인 석유화학제품이나 유기용제 및 기타물질로 정의하고 있다. 미국 EPA에서는 CO, CO<sub>2</sub>, 탄산 및 염류를 제외한 탄소화합물 및 석유화학제품이나 유기용제 318종을 지정하고 있으며 오존 및 광화학생성물질 55종, 위해성 대기오염물질(HAPs) 159종, 기타 물질로 세분하여 관리하고 있다. 국내에서는 레이드증기압과 광화학반응성, 물질사용량, 발암성 등 유해성을 감안하여 38종을 선정, 관리되고 있다).

Table 1. Legal control items of VOCs in Republic of Korea

	Name	Name	Name
Saturated HC	Butane	Amins	Diethylamine
	n-Hexane		Acetylene dichloride
	Cyclohexane		Carbon Tetrachloride
Olefi-n HC	Acetylene	Chlorinated compounds	Chloroform
	Ethylene		1,2-Dichloroethane
	1-Butene,2-Butene		Methyl chloride
	1,3-Butadiene		111-Trichloroethane
	Propylene		Trichloroethylene
	Propylene Oxide		Tetrachloroethylene
Aromatic HC	Benzene	Petrol-eum	Gasoline
	Ethylbenzene		Naphtha
	Nitrobenzene		Crude oil
	Toluene	Aldeh-ydes	Formaldehyde
	Xylene(o,m,p)		Acetaldehyde
Stylene	The others	Acrolein	
Alcoh-ols		Methanol	Acrylonitrile
		Ethyl alcohol	Methyl Ethyl Ketone
		Isopropyl alcohol	Methyl Tertiary Butyl Ether(MTBE)
Amins	Dimethylamine		Acetic acid

이러한 VOCs에 대한 분석 방법은 항목이 다양하고 분석방법이 명확하게 규정되지 않는 점 등으로 인해 연구자마다 다양한 방법을 통해 분석하고 있으며, 또한 선박과 관련된 VOCs 오염 실태 및 선원들의 건강에 미치는 영향 등에 관한 연구가 전무한 것이 현실이다. 따라서 이번 연구에서는 선박의 산적 액체 위험물 작업중 배출되는 VOCs의 시료채취 및 분석방법을 우리나라와 외국의 문헌 및 자료를 종합 정리하여 좀 더 정확하고 객관적인 분석방법을 도출하고자 하였으며 선박의 작업중 VOCs의 오염배출 정도를 도출하여 선원의 안전 및 정보자료로 활용하고자 실시하였다.

## 2. 문헌연구

### 2.1 VOCs의 샘플채취 및 분석과정 고찰

VOCs 농도는 샘플채취방법 및 전처리방법, 기기분석방법에 따라 영향을 받는다. 그 과정을 기술하면 다음과 같다.

#### 1) 샘플채취과정

Tedlar bag 사용방법은 먼저 Tedlar bag을 pump가 내장된 vacuum box내에 삽입하고 pump를 가동시키면 vacuum box 내부가 감압되면서 Tedlar bag에 시료가 채취되게 된다. 채취가 끝나면 pump가 자동으로 멈추게 되는데, Tedlar bag의 sampling port를 잡아당겨 입구를 봉하고 직사광선이 닿지 않는 곳에 보관하여 48시간 이내에 분석을 한다<sup>13</sup>). 통상 사용되는 bag의 크기로는 5, 10, 20L가 있으며 흡입pump는 1~10L/min의 것이 사용된다.

Canister 사용방법은 다음과 같다. 일반적으로 사용되는 6L 크기의 8시간용 압력조절밸브(restrictor)는 유량이 11.8 mL/min으로 고정되어 있으며 앞부분에 Quart wool filter가 부착되어 있고 이어 오리피스가 연결되어 있다. 압력조절밸브를 진공이 걸린 Canister에 연결하고 밸브를 열면 시료가 자동으로 채취되며 내부압력이 대기압과 같아지면 채취가 종료된다. 보다 많은 양을 포집하고자 할 경우 공기펌프를 부착하여 2기압의 압력으로 충전하여 2배 용량의 시료를 포집할 수도 있다<sup>11</sup>).

한번 사용한 canister는 세척장치에 부착하고 밴드 히터를 감아서 100°C정도로 가온하면서 고순도 질소 등을 이용하여 3회 이상 세척하고 최종 압력은 5-100mm Torr로 유지시켜 준다. 이때 water vapor를 세척가스와 함께 주입하면 보다 효과적으로 세척된다.

흡착관을 이용한 방법은 다음과 같다. 먼저 흡착관이나 연속 Sampler를 설치한 후 Pump를 작동시키고 유량을 조절하여 안정화(통상 10-100mL/min) 시킨 다음 총유량이 4L이하가 되도록 포집한다. 시료채취가 끝난 튜브는 PTEE(Poly Tetra Fluoro Ethylene) 패럴이나 Swage Lock을 사용하여 밀봉하고 다시 50ml Vial에 넣어 이중 봉한 다음 냉장고(4°C)에 보관한다. 샘플링 장소의 기상상태와 온도, 압력, 습도 등을 상세히 기록하고 포집유량은 채취 전후 5분의 유량을 평균한 유량을 사용한다. 유량측정은 디지털유량교정기를 이용하여 측정한다<sup>13</sup>).

#### 2) 전처리과정(저온응축과정)

시료를 곧 바로 컬럼으로 주입할 경우 피크의 폭이 넓어져 성분의 분리가 어렵게 된다. 주입시료와 컬럼 사이에 냉온응축과정을 설정하여 농축 및 분리 기능을 향상시키게 되는데 두가지 방법이 주로 이용된다. 하나는 액체냉매(이산화질소, 질소)를 사용하여 튜브를 -150°C의 초저온에서 흡착하는 방법으로 C2계열 및 프레온처럼 휘발성이 강한 물질에 대해서

는 많은 양의 냉매가 요구되며(시료당 2L 이상) 시료에 수분 함유시 생성된 얼음으로 컬럼이 막힐 우려가 있다. 다른 방법은 전자적 장치(열탈착장치)를 이용하여 튜브를 -30℃의 저온으로 흡착시키는 방법으로 사용이 간단하고 비용이 적게 들며 소량의 흡착제를 사용하고 탈착시 시간이 단축되어 컬럼의 분리 기능이 향상되는 이점이 있다.

일반적으로 Canister를 이용하는 경우 액체냉매에 의한 저온흡착을, Tedlar bag이나 흡착관을 이용할 경우 전자적장치에 의한 저온흡착방식을 사용한다. 액체냉매를 이용하여 전처리하는 경우 다음과 같은 절차를 이용하기도 한다. 시료가스 400mL를 전처리장치로 들어가게 하고 액체질소를 이용하여 module 1(tenax가 50%충진)을 -150℃로 냉각시킨다. 이때 CO<sub>2</sub>와 수분이 제거된다. 시료가 채워지면 온도를 20℃로 승온시켜 module2(tenax 100% 충전)로 보내지고 -50℃로 냉각되면서 시료를 흡착한 후 180℃로 승온하여 module 3으로 보내지고 다시 -180℃로 냉각된 채 GC(gas chromatography)로 주입된다. 이때 각 연결라인의 온도는 100℃를 유지한다9).

유사한 방법으로 시료주입후 -150℃에서 5.5분을 유지하여 Trapping 한후 170℃에서 11.3분간 유지하여 시료를 탈착(시료 유속 20mL/min, 시료량 100mL)시켜 GC로 주입하는 방법도 이용되고 있다11). 전자적장치를 이용한 전처리방법의 경우 일반적으로 흡착관이나 Tedlar bag을 열탈착장치에 연결하고 He를 30mL/min로 흘려주면서 320℃에서 10분간 열탈착하고 -30℃로 유지되는 Cold trap에 흡착된후 다시 350℃로 열탈착되어 GC나 GC/MS(GC-Mass Spectrometer)로 도입하는 방식을 사용한다6). 김 등(2000)은 trap desorber를 270℃에서 8min지속(He, 30mL/min) 후 cryo trap에서 -165℃로 냉각하여 재 흡착시키고 175℃로 가온 후 탈착하여 GC로 주입하는 전자적장치와 액체냉매를 동시에 이용하는 방법을 사용하기도 한다8).

### 3) 분석과정

분석에 어떤 기기를 이용하여 분석할것인가를 결정하게 되는데 두가지 방법이 사용된다. 하나는 GC를 이용하는 방식으로 검출목적에 따라 NPD, FID, ECD, PID등의 검출기를 선택적으로 사용하게 되는데 FID는 가격이 싸고 다양한 종류의 VOCs에 대해 높은 감도를 가지고 있으며 ECD는 할로젠 화합물의 분석에 효과적인 특징이 있다. 자동전처리장비에 의한 다수 시료의 분석이 가능하나 목적성분에 의한 분석을 해야 하는 등 정성분석에 대한 어려움이 있다. 또 하나는 GC/MS를 이용한 방식으로 미지시료에 대한 정성 정량분석이 가능하며 감도가 우수하나 장비가격 및 분석비용이 고가이며, 일반적으로 사용되는 MS로는 Linear quadrupole 방식과 Ion trap 방식이 있는데 quadrupole 방식은 사용이 간편한 이점이 있으며 Ion trap 방식의 경우 MS/MS가 가능해 복잡한 시료 분석에 보다 유리한 이점이 있다12).

VOCs용 표준가스는 분석목적성분이 오존전구물질인지

HAP(hazard air- pollutants)인지 등에 따라 혼합표준가스가 별도로 시판되는데 보통 사용시 희석하게 되며 대기시료와의 습도차이 보안을 위해 Water vapor를 보충할 필요가 있으며 MS 유입전 수분에 의한 영향을 최소화시키기 위해 Nafion drier를 통해 시료의 농축 및 수분 감소를 유도할 필요가 있다 12). GC나 GC/MS에 사용되는 분석컬럼은 검출하고자 하는 성분에 따라 달리 사용되는데 C1~C6를 분석하기 위한 Column은 고정상으로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/KCl를 내부코팅한 Plot column을 주로 사용하고 C6~C40을 분석하기 위한 Column은 고정상으로 Dimethyl polysiloxane을 내부코팅한 BP1, DB1 등의 column을 주로 사용하며 두 컬럼을 동시에 이용하기도 한다 12). Column은 분석항목의 개수에 따라 길이 60~100m, 내경 0.2~0.53mm, 고정상 두께 0.25~5μm를 사용하며 GC/MS 사용시 컬럼은 유량이 적게 흐르는 0.25mm를, 고정상두께로는 다소 두꺼운 2~3μm를 사용할 것을 권하고 있다.

Table 2는 VOCs에 대한 GC의 분석조건을 정리한 것으로 분석대상성분의 특성 및 혼합성분수에 따라 적절하게 조건을 달리하여 사용하는 것을 나타내 주고 있다.

Table 2. GC analysis conditions for the target components (6),8),11),14)

Item	Temperature program	Characteristics
Ozone precursor 22ea	45℃ (15min)-5℃/min-170℃ -15℃/min-200℃ (6min)	Initial condition focused
Aromatics 7ea α-pinene	30℃ (2min)-2℃/min-90℃-20℃/min-220℃ (10min)	Time control
Aromatics 6ea Chlorides 9ea	-60℃ (3min)-15℃/min-40℃ -4℃/min-150℃ (15min)	Condition for chlorides analysis
Ozone precursor 15ea	50℃ (10min)-5℃/min-170℃ (15min)	Time control

GC/MS를 이용하여 분석할 경우 GC의 조건은 일반 GC조건과 동일하며 MS 조건으로 나 등은(1998) 이온화방식, 질량범위 47~270 amu, Ion trap 온도200℃유지하는 방식을 사용한 바 있으며11), 김 등은(2000) 이온화방식, 질량범위 40~350amu, Iontrap 온도 220℃, 이온에너지 70eV을설정하여 분석한 바 있다14).

따라서 VOCs 분석을 위한 GC 및 GC/MS 분석조건은 대상성분의 bp나 분자량, 그리고 성분수를 고려하여 적절한 승온 조건을 설정하여 사용하는 것이 바람직하다고 평가된다.

### 2.2 분석평가 고찰

#### 1) 시료의 손실을 평가(흡착법의 경우)

손실율은 시료의 포집, 저장, 분석의 3가지 과정으로 나누어 평가 한다10).

#### ① 포집과정

포집과정중 시료 손실율은 실제 실험과 동일한 포집 조건에서 포집시 사용되는 흡착튜브의 파괴를 실험하여 평가 할 수 있다. 실제 실험과 동일한 포집 조건에서 2대의 휴대용 펌프로 동시에 포집하고 포집 후 2개의 튜브를 각각 분석하여 검출된 농도를 비교한다.

② 저장과정

흡착튜브에 포집된 시료의 저장과정중 야기될수 있는 시료의 손실율은 일정량의 표준물질을 실온에서 2, 4, 8, 16, 31일 간격으로 분석한다. 저장시 흡착튜브의 cap을 teflone과 swage lock의 두 종류로 나누어 2개씩 준비하고 공흡착튜브를 1개씩 준비한다. 상기과정을 이용한 결과 흡착관은 4일 이상 보관시에는 swage lock을 이용해서 보관할 것을 보고한 바 있다.

③ 분석과정

일정량의 표준혼합물질을 직접 GC에 주입한 분석결과와 자동열탈착장치를 이용한 분석결과를 비교하여 회수율을 구한다. GC와 자동열탈착장치의 split ratio 및 운반가스의 압력을 동일한 조건으로 맞추고 동일량의 표준혼합액을 각3회 주입한다.

2) 검출 및 정량한계

표준물질 6개를 희석 조제하고 분석한 결과를 선형회귀식을 이용하여 가장 낮은 주입량과 기울기중 가장 높은값을 구한다. 다음 LOD(Limit of Detection)와 LOQ(Limit of Quantity)를 구한다7)

$$LOD(ng/sample) = 3 \times Sy/m$$

$$LOQ(ng/sample) = 3.33 \times LOD$$

여기서 Sy : 표준오차, m : 선형회귀식 기울기

다른 방법으로는 signal 대 noise의 비로 검출한계를 계산하고 이를 기준으로 한 IDL(Instrumental Detection Limit)을 사용하여 결정한 저농도수준의 자료에 대한 신뢰성을 검증하기 위해 각 분석대상물질의 MDL(Method Detection Limit)를 계산하는 방식을 이용하기도 한다24).

3) Calibration 방법의 평가

VOC 정성정량을 위해 외부표준물질 및 내부표준물질을 이용한 calibration을 실시하여 결과를 비교한다. 계산된 농도를 이용하여 두 방법사이의 평균상대오차와 상관계수를 통해 두 종류의 calibration 방법을 평가한다. 외부표준물질로는 20µg/mL(±0.5%)의 농도를 지닌 순도 99%이상의 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠 등 혼합기체를 희석하여 사용한 바 있으며 내부표준물질로는 d6- Benzene, d8-톨루엔, d5-브롬화벤젠 등을 적절히 희석하여 사용된 바 있다10).

4) 정확도 및 정밀도 평가

분석대상물질과 n-Heptane이 혼합된 시료를 분석한 다음 n-Heptane의 검량선에 대해 탈착효율을 검정(HSE, 1992) 즉 대상물질 검량선 기울기의 비가 대상물질 상대반응인자와 비교후 차이가 10%이내일 때 얻어진 검량선을 이용하여 탈착효율을 구한다. 정확도는 탈착효율의 평균과 정밀도로 평가하며 정밀도는 탈착효율의 변동계수 또는 통합변동계수로 평가한다 7).

- ▶ 탈착효율(Desorption Efficiency)=(검출량/주입량) \*100
  - ▶ 변동계수(Coefficient of Variation, %)=(SD/mean)\*100
  - ▶ 통합변동계수 CVpools(%)= [Σ(Ni-1)CVi<sup>2</sup>/Σ(Ni-1)] 1/2
- 여기서 N : 시료수, i : 농도수준, CVi : i번째 수준의 CV

5) 기타 평가

각 Target VOCs에 대한 검량선은 4개의 외부표준물질을 이용하여 결정하고 확인결과 검량선에서 20%이상 벗어나면 새로운 검량선을 작성한다. 공시료가 오염되었다고 판단될 경우 같은 batch에서 채취한 모든 시료는 무시된다. 시료의 회수율은 동일 질량의 VOCs를 GC에 직접 주입하고 열탈착장치를 이용한 주입을 실시하여 결과 비교를 통해 구한다. 흡착관을 이용할 경우 시료의 외부오염을 최소화하기위해 취급시 깨끗한 면장갑을 착용하고 운반시에는 Trap이 외부공기나 자동차내 VOCs에 노출되지 않도록 테프론막이 부착된 마개와 비슷한 크기의 유리관(trap container)을 이용한다.

3. 결과 및 고찰

본연구에서는 선박에서의 액체 위험물 작업중 배출되는 VOCs를 선원이 거주하는 거주구역, 선원이 작업중 노출될 수 있는 갑판상 및 육상 당직자가 근무하는 선박 부근의 장소를 대상으로 2006년 10월부터 12월까지 VOCs 중에서 유류 터미널 및 위험화물 운반선에서 주로 존재하는 장기적으로 보았을 때 건강에 악영향을 끼치며 광화학스모그의 전구물질로서의 역할이 크고 문헌등에서 다른 연구자들이 주로 선정한 물질 등을 고려하여 10가지 대상물질로 선정하였다.

시료채취는 300mg의 Carbotrap (60/80 mesh, Supelco)을 채운 Stainless Steel 샘플링 튜브 (1/4" X 9cm, Pekin Elmer Ltd., UK)를 휴대용 펌프(Model SP15, Casella London Ltd., UK)에 장착하여 시료채취에 사용하였으며, 유량은 50ml/min으로 조정하고 1.5m 높이에서 거주구역, 갑판상 및 육상근무지로 나누어 각각 2시간 동안 선박의 작업중에 시료를 포집하였다.

시료의 정성분석은 표준물질(Supelco, VOC mix, TO-mix)과 PC에 내장되어 있는 Library searching을 통하여 어떤 물질인지 확인하고, 확인된 물질에 대해서 정량분석은 표준물질

을 시료와 마찬가지로 열탈착장치를 통과시켜 흡착제에 흡착시킨 후 분석하여 검량선을 작성하였는데 예비 실험결과로 분석대상물질의 농도범위 내에 검량선이 들고 상관계수 값이 0.9이상 되도록 하였다. 이는 액상인 표준물질과 기상인 실제 시료와의 차이를 보정하여 실제 시료와 똑같은 조건으로 분석하기 위한 방안으로 선택한 것이다. 열탈착장치에서 탈착된 시료물질이 GC-MSD로 직접 유입되도록 하여 분석하였다.

또한, 작업되는 액체의 종류, 선박의 형태, 작업 유형 및 작업자의 습관 등에 따라 VOCs 종류 및 배출량이 틀려질 수 있으며, 많은 경우의 수가 발생할 수 있으므로, 본 연구에서는 휘발유만을 대상으로 제품유 운반선의 밀폐형 적재와 개방형 적재 두가지 형태의 작업유형을 대상으로 하였다. 그리고 작업자의 습관은 동일한 것으로 간주하였다.

### 3.1 VOCs 검출 결과

Table 3은 선박의 산적 액체 위험물 작업중 배출되는 VOCs 조사결과를 나타낸 것으로 벤젠을 포함한 10가지 방향족 VOCs와 CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>등의 물질을 측정된 결과 toluene > benzene > m,p-xylene > 124-TMB > o-xylene 순으로 나타났으며 갑판상이 거주구역에 비해 3.6~68.7배(평균 15.9배)의 높은 농도를 나타내고 있다. 여기에 작성된 수치는 밀폐형 작업을 했을 경우의 수치이며, 개방형 작업을 했을 경우는 작업하는 화물에 따라 특정한 VOCs 물질의 배출이 조사결과 확인되었다.

Table 3. VOCs Concentration comparison of inside Accommodation and on deck at vessels

검출 물질	갑판상	거주구역	on deck/ Accommodation
Benzene(이하 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	16.7	0.9	18.6
Toluene	25.1	1.6	15.7
Ethylbenzene	2.2	0.3	7.3
m,p-Xylene	8.8	0.5	17.6
Styrene	1.0	0.2	5.0
o-Xylene	3.5	0.4	8.8
135-Trimethylbenzene	2.5	0.3	8.3
124-Trimethylbenzene	6.9	0.5	13.8
Naphthalene	2.0	0.3	6.7
CO(이하 ppm)	8.3	0.5	16.6
CO <sub>2</sub>	790	220	3.6
NO <sub>2</sub>	893	13	68.7

#### 1) 거주구역

환기 시스템이 정상작동하고 내부 순환으로 운행할 경우 결과는 Table 3과 같다. 많은 양의 VOCs는 검출되지 않았으며, 일부 선박에서는 많은 양의 VOCs가 검출되기도 하였으나 환기 시스템을 외부 상태로 작동하고 있는 경우로 갑판상 보다 높은 수치를 얻을 수가 있었다. 그러나, 대부분의 선박이 거의 유사한 값을 얻을 수가 있었다.

#### 2) Tank Hatch Cover 주위 (갑판상)

갑판상 배출되는 VOCs 결과는 Table 3과 같다. 밀폐형 적재(Close loading)와 개방형 적재(Open loading)의 경우에 많은 차이가 있는 것을 확인할 수 있었으며, 개방형 적재를 할 경우 관련 화물 마다 배출되는 성분 및 배출량의 차이가 많이 나는 것을 확인할 수 있었다.

#### 3) 육상 당직자 근무 장소 (Shelter)

육상 당직자가 근무하는 장소의 VOCs 결과는 밀폐 적재를 할 경우 갑판상 수치와 유사한 값을 얻을 수 있었으며, 터미널의 구조 및 풍향에 따라 다른 결과를 얻을 수 있었다.

### 3.2 과제 및 고찰

산적 액체 위험물 작업중 배출되는 VOCs 관리의 문제점은 다음과 같이 구분된다.

첫째, 「1978년 의정서 및 1997년 의정서에 의하여 개정된 선박으로부터의 오염방지를 위한 1973년 국제협약」의 부속서 VI 「선박으로부터의 대기오염방지를 위한 규칙」이 발효(2005.5.19)함에 따라 동 내용의 수용을 위한 개정(2005.12.29, 공포, 2006. 6.29. 시행)이 되었음에도 유증기배출제어장치의 설치가 되어있지 않았거나 설치되어 있어도 사용하지 않는 유류 터미널이 대부분이다.

둘째, 절대적 측정자료가 부족하다. 유기화합분석측정의 역사가 짧고 VOCs에 대한 구체적이고 지속적인 자료가 미비하다는 것이다. 국내의 경우 1990년대 중반이후부터 시도되기 시작했으나 분석방법이 복잡하고 연속적인 자료가 부족하여 해석에 한계를 가지고 있는 형편이다(39).

셋째, VOCs에 대한 관리는 오존생성에 관한 광화학반응 제어에 중점을 두고 있어 휘발성 유해물질자체에 대한 대책은 부재한 실정으로 작업자들이 이러한 휘발성 유해물질에 무방비로 노출되고 있다. VOCs를 오존생성물질로써 관리할 것인가 HAP로써 관리할 것인가의 차이점은 전자의 경우 전체성분의 광화학 반응성과 NOx와의 균형이 중요한 반면 HAP로서 관리할 때에는 유해한 개개의 성분들이 중요하게 된다. 또한 오존 생성물질로서의 VOCs관리는 오존농도를 통하여 가늠되지만 유해성분 관리는 해당성분의 농도로서 평가하여야 한다(30).

넷째, 유해화학물질관리법에 466개의 유독물과 101개의 특정 유독물이 명시되어 있고 PRTR (Pollutant Release and Transfer Register)제도를 시행하여 배출목록을 공개토록 하고 있으나 대부분이 고체나 비휘발성 액체로 대기에 영향을 줄 수 있는 것은 소수로 이 제도만으로 모든 VOCs에 대한 배출원 파악을 하는 것은 무리가 있다.

다섯째, 해양오염방지법 제36조의2 휘발성유기화합물 배출규제에 해양수산부령이 정하는 기름·유해액체물질을 선적하는 해양시설은 유증기배출제어장치를 설치해야 한다고 명시되어 있다. 그러나 해양수산부령이 정하는 기름·유해액체물질은 원

유, 휘발유 및 납사라고 되어 있는데, 나머지 VOCs 배출물질은 설치해야하는 근거법이 없다.

#### 4. 결 론

본 연구는 다양하고 체계화되지 않은 VOCs의 시료채취 및 분석방법을 고찰하고 산적 액체 위험물작업중에 배출되는 VOCs의 현 실태를 파악하여 VOCs에 대한 보다 체계화된 접근을 시도해보고자 하였다.

1. 선박에서 산적 액체 위험물 작업중에 배출되는 VOCs 배출원 중 가장 많은 배출을 야기하는 것은 개방형 적재시 가장 높게 나타나 폐쇄형 적재가 우선적으로 고려되어야 할 것으로 보인다. 또한 개방형 적재를 할 경우 관련 화물의 VOCs 성분이 급격히 배출되어 작업자에게 많은 영향을 미칠것으로 사료된다.

2. VOCs에 대한 시료채취방법 중 Tedlar bag은 화학반응 및 흡착현상에 의한 농도감소현상이, 용매추출을 이용한 방법은 추출시의 실험오차요인이, 흡착관은 흡착시 파과에 의한 오차요인이 분석의 신뢰도를 떨어뜨리는 원인으로 작용하고 있으며 Canister를 이용한 방법은 상기 방법의 단점을 보완한 가장 안정한 방법으로 파악된다.

3. 거주구역에서의 VOCs 관리는 환기 시스템의 정상작동 및 올바른 운영으로 선원들의 VOCs 오염원으로부터 보호할 수 있는 것으로 보인다.

4. 갑판상 당직자, 육상 당직자들의 VOCs로 부터의 보호 및 대기방출을 제어하기 위하여 우선 밀폐형 적재가 이루어져야하고 해양오염방지법의 개정으로 산적 액체 위험물을 취급하는 시설에서는 유증기제어장치를 설치하여 활용해야 하며, 모든 선박은 유증기수집제어장치를 빠른 시일내로 설치하는 것이 중요하다.

5. 국내에서 VOCs 에 대한 조사는 일부 대도시 및 공단에 국한되어 주로 개괄적인 배출원 파악에 중점을 두고 있는 실정이며, 선박에 대한 연구·분석 자료는 거의 전무하다.

6. 「1978년 의정서 및 1997년 의정서에 의하여 개정된 선박으로부터의 오염방지를 위한 1973년 국제협약」의 부속서 VI 「선박으로부터의 대기오염방지를 위한 규칙」이 발효(2005.5.19)함에 따라 동 내용의 수용을 위한 개정(2005.12.29, 공포, 2006.6.29. 시행)되었으므로 향후 선박에 대한 지속적인 Monitoring이 필요하다고 사료되며 이 분야에 대한 연구가 활발히 진행되었으면 한다.

#### 참고문헌

- [1] 김소영, 한진석, 김희강. (2001). 휘발성유기화합물의 주요 배출원의 배출물질 구성비에 관한 연구. 대기환경학회 7권 3호.
- [10] 김영민 외. (1996). 환경대기 중 휘발성유기화합물의 포집과 분석방법. 영남대학교
- [2] 김조천, 김기현. (2000). 대기 중 휘발성유기화합물의 시간적 농도변화에 대한 연구. 동신대학교
- [3] 김종보, 김종찬, 최승석(2000). 경기도 환경대기중 휘발성유기화합물의 오염실태조사연구(III). 경기도보건환경연구원보.
- [4] 나광삼, 김용표, 문길주, 외. (1998). 대기중 휘발성유기화합물의 채취 및 분석방법 기고. 대기보전학회지 14권 5호.
- [5] 박정근, 유기호. (2000). 열탈착/GC-GID를 이용한 BTX분석의 정확도 및 정밀도 평가. 대기환경학회지 16권 3호.
- [6] 이영재, 신대운, 이학성, 강병욱, 한중수. (2001). 광주지역 여름철 대기중 주야간 VOC 농도특성. 대기환경학회지 제 17권 2호
- [7] 환경부(1999). 대기환경규제지역 휘발성유기화합물질 배출시설 규제업무편람.
- [8] 환경부. (2001). 악취물질 발생원관리방안 개선을 위한 조사연구. pp.208-210
- [9] 허귀석(1997). 환경대기중 VOC의 포집과 분석. 한국대기보전학회 측정분석분과회 워크샵. pp,31.
- [10] Cardenas L.M., J.F. Austin, R.A. Burgess, K.C. Clemishaw, S. Dorling, S.A. Penkeff, and R.M. Herrison. (1998). Correlations between CO, NOx, C3 and nonmethane hydrocarbons and their relationships with meteorology during winter 1993 on the north norfolk coast, U.K.Atmos. Environ., 32(19), 3339-3351
- [11] Hisham, M.W., and D. grosjean, (1991), Methylchloroform and Tetra chloroethylene in Southern California, 1987-1990, Environ. Sci. Tedhno. 25(11), 1930-1936.
- [13] Summerhays, J., (1991), Evaluation of Risks from Urban Air Pollutants in the Southeast Chicago area, J. Air Waste Manage. Assoc. 41, 844-850.
- [14] U.S. EPA. (1993). Staten Island/New Jersey Urban Air Toxics Assessment Project Report, U.S. Environmental Protection Agency. EPA/902/R-93-001.