

광양만 해수의 휘발성 유기화합물에 대한 시·공간적 분포

주 현 수 · 이 우 범¹ · 박 종 천

(서남대학교 기초과학연구소, ¹여수대학교 해양환경공학부)

적 요 - 광양만 해수를 대상으로 총 17개의 조사정점을 선정, 1996년 7월부터 1997년 4월까지 계절별로 19종류의 VOCs를 분석·조사하였다. 조사대상 VOCs 중 methylene chloride, tetrachloromethane, 1, 1, 1-trichloroethane, trichloroethane, 1, 1, 1, 2-tetrachloroethane, trichloroethylene, bromoethane, dibromoethane, bromobenzene, 1-ethyl-3-methylbenzene 등 총 10개 항목은 전체 조사지점 및 조사시기 동안에 검출되지 않았으며, chloroform, 1, 2-dichloroethane, ethylbenzene, benzene, toluene, *m, p*-xylene, methylethylketone, styrene, hexane 등의 조사항목은 소량의 범위에서 조사시기와 정점을 달리하여 검출되었다. 특히 chloroform과 toluene은 0.6~49.9 µg/l, 0.42~48.3 µg/l로서 높은 농도의 범위를 나타내었으며, 검출빈도도 다른 조사 대상 VOCs에 비해 높은 것으로 조사되었다. 이화학적 환경요인과 VOCs와의 상관관계에서 toluene만이 수온($r = -0.524$), pH($r = 0.319$)가 비교적 높은 상관성을 보였으며 나머지 항목은 매우 낮은 상관성을 보였다. VOCs 상호간의 상관성에서 benzene의 경우 toluene, *m, p*-xylene, ethylbenzene과 높은 상관계수($r = 0.549 \sim 0.662$)를 보였다. 이러한 결과는 광양만에서 VOCs의 배출이 같은 시기에 이루어지고 있음을 시사하는 것으로 추측된다.

서 론

휘발성 유기화합물(volatile organic compounds; VOCs)은 일반적으로 상온·상압에서 증기압을 갖는 유기화합물질로서 대기에서는 질소화합물이나 다른 화합물질과 광화학적으로 반응하여 광화학 산화물을 생성하는 전구물질로 작용한다(Carter 1994). 또한 수계에서 VOCs는 특성상 대부분 미량 용해되어 있으나 농도에 따라 서식생물에 대해 직접적인 치사효과를 나타낼 수 있고 발암물질로 작용할 뿐만 아니라(Anon 1978) 서식생물의 생육, 발생, 생식 등에 심각한 저해효과를 일으킬 수 있으며(Colborn *et al.* 1993; Safe 1995; White *et al.* 1994), 특히 연안생물 중 성분화과정이 진행되지 않은 발생제나 자치어의 내분비계를 교란시켜 연안생태계의 어족자원 감소와 절멸에 영향을 줄 수 있는 것으로 알려지고 있다(Purdom *et al.* 1994; Van Der Kraak *et al.* 1992; White *et al.* 1994). 그러므로 연안생태계를 보전하고 어장의 황폐화를 방지하기 위해서는 VOCs에 대한 조속한 대책마련이 시급하다고 판단되며 국내 연안해역의 VOCs 분포에 대해 정확한 조사 및 분석이 우선되어야 한다.

이와 같이 VOCs의 위해성이 큰 것으로 알려져 있음에도 불구하고 우리 나라의 연안에 대한 VOCs의 환경기준이 현재까지 제시되지 않고 있으며 음용수 수질기준에 8가지 VOCs에 대한 기준이 제시되어 있을 뿐이다(환경부 1995). 국내에서 VOCs에 대한 연구는 대부분이 대기환경에서의 VOCs의 농도분포나 저감방안 등에 관한 연구가 대부분을 차지하고 있고(김 등 1999; 손과 윤 1995) 수질환경에서는 수도수의 THMs 또는 VOCs의 오염에 대한 연구가 있으나(박 등 1990; 이와 박 1991; 이 등 1996) 지표수나 연안해수에 대한 VOCs의 오염도는 아직까지 조사되지 않고 있다. 한편 광양만을 대상으로 한 환경학적 또는 생태학적 조사연구는 상당히 많은 연구가 진행되어지고 있다(김 1998; 나 1992; 박 등 1998; 서와 서 1993; 양과 김 1981; 유 등 1998; 위 등 1993; 조 등 1994).

따라서 본 연구에서는 국내 연안해수의 VOCs 농도분포 및 실태를 파악하고 VOCs에 대한 경각심을 높이기 위해 우리 나라 주요화학공단 중의 하나인 여천 석유화학공단의 인근에 위치하고 있는 광양만 해역을 조사대상 수역으로 하여 석유화학공단으로부터 발생·배출 가능한 19가지 종류의 휘발성 유기화합물을 선별하고 17개의 조사정점에 대해 계절별로 조사를 실시하여 총

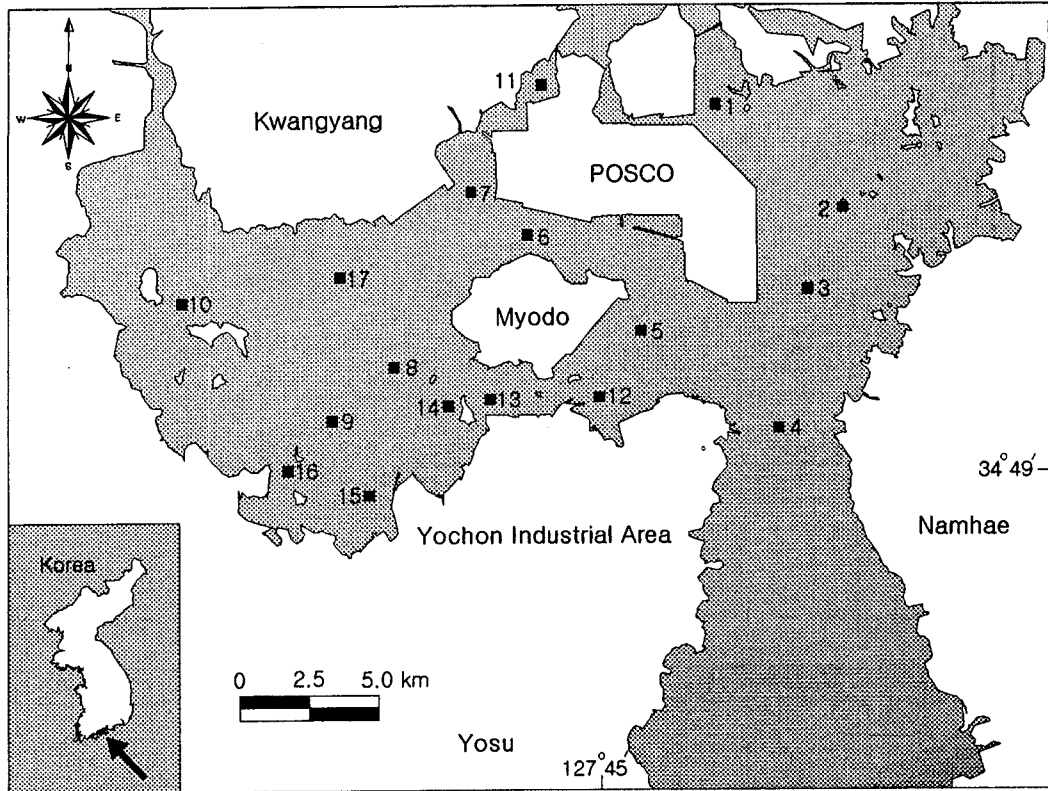


Fig. 1. Map showing sampling stations and the surveyed area.

4회의 현장조사 및 분석을 실시하였다.

재료 및 방법

1. 조사정점 및 채수

본 연구는 1996년 7월(하계), 1996년 10월(추계), 1997년 2월(동계) 및 1997년 4월(춘계)에 각각 채수를 실시하였으며 조사정점은 광양만 전역에 걸쳐 총 17개 정점을 선정하였다(Fig. 1). 채수방법은 Van dorn 채수기를 이용하여 각 조사정점의 표층에서 실시하였다. 채취된 시료는 4°C를 유지하는 저온상자에 넣어 실험실로 운반하고 VOCs의 분석에 이용하였다(APHA 1992).

2. 이화학적 환경요인분석

수온, DO (YSI #58), pH (Orion EA 940), 염분도 (YSI #33), 투명도는 현장에서 직접 측정하였다. COD, SS는 수질환경오염 공정시험법에 따라 분석하였다(환경부 1997).

3. 해수의 VOCs분석

현장으로부터 채수해 온 시료 5ml를 purge and trap

device (Donam system, DS-5000)에 넣은 후 GC-MS (Hewlett Packard 5971 series, Mass Selective Detector)를 이용하여 분석하였다.

시료의 분석에서 나타난 peak의 구조 확인을 위해 chemstation에 기억된 13만 8천가지의 spectrum에서 일치된 화합물을 선택하고 끓는점 또는 분자량 등의 물리적인 특징을 고려하여 computer search를 통해 분석·정리하였다. 본 실험에 사용된 column은 HP-PONA (50 m × 0.2 mm × 0.5 μm)이며, trap material은 tenax이다(Bloeman & Burn 1993; EPA 1997).

VOCs의 배출특성 및 수환경 중의 동태에 영향을 미치는 요인을 추정하기 위하여 이화학적 조사결과와 VOCs의 분석결과를 상관을 구하였다.

결과 및 고찰

1. 이화학적 특성

광양만 해역의 이화학적 수질을 요약하면 수온은 2.8 ~ 28.9°C, pH는 7.9 ~ 8.3, 염분도는 13.5 ~ 34.2‰, DO는 6.0 ~ 12.8 mg/l, COD는 1.7 ~ 6.9 mg/l, DIN은 0.079 ~ 1.456 mg/l, T-P는 0.009 ~ 0.066 mg/l의 범위를 각각 나

타내어 조사시기별, 조사정점별로 차이를 보였다. 이화학적 조사결과는 박 등(1998)과 유 등(1998)에 의해 이미 발표된 자료이며 본 연구에서는 이 자료를 VOCs와의 상관관계 분석에 이용하였다.

2. VOCs의 분포

광양만 해역에서 methylene chloride, tetrachloromethane, 1, 1, 1-trichloroethane, trichloroethane, 1, 1, 1, 2-tetrachloroethane, trichloroethylene, bromoethane, dibromoethane, bromobenzene, 1-ethyl-3-methylbenzene, chloroform, 1, 2-dichloroethane, ethylbenzene, benzene, toluene, *m, p*-xylene, methylethylketone, styrene, hexane 총 19개 항목 중 전체 조사기간을 통해 1회 이상 검출된 VOCs의 항목에 한하여 검출농도를 Table 1에 나타내었다.

1) 계절별 · 정점별 VOCs의 분포

조사대상 VOCs 중 1996년 7월에 검출된 항목은 1, 2-dichloroethane과 benzene, toluene, *m, p*-xylene, ethylbenzene이다. 1, 2-dichloroethane의 경우 조사정점 8(1.72 µg/l)과 9(0.08 µg/l)에서 한정되어 나타났다. Benzene과 toluene은 조사정점 8에서만 0.21 µg/l, 0.42 µg/l로 검출되었으며 ethylbenzene은 조사정점 4(0.18 µg/l), 5(0.66 µg/l), 6(0.24 µg/l)에서 각각 검출되었다. 7월 조사시 가장 많은 조사정점에서 검출된 *m, p*-xylene은 조사정점 2, 3, 4, 5, 8, 9, 11에서 검출되었으며 농도분포의 범위는 0.12~2.13 µg/l이다(Fig. 2). 1996년 10월 조사에서는 전체 조사 VOCs 대상 가운데 benzene, toluene, ethylbenzene 3종류만이 조사정점 8과 4에서 검출되었으며 검출 농도도 benzene 0.21 µg/l, toluene 0.42 µg/l, ethylbenzene 0.04 µg/l로 매우 낮은 수준으로 나타났다. 1997년 2월 조사에서는 조사시기 전체를 통하여 1회 이상 검출된 9가지 VOCs 중에서 1, 2-dichloroethane과 hexane을 제외한 7가지 VOCs가 검출되었다. Chloroform의 경우 조사정점 3, 5, 8, 15에서 나타났으며 검출된 농도의 범위는 0.6~6.2 µg/l이다. Benzene은 조사정점 4, 5, 8, 13에서 0.4~0.6 µg/l로 검출되었으며 toluene은 정점 1, 3, 4, 5, 8, 9, 13, 14, 15에서 7.4~48.3 µg/l의 농도범위를 보였다. *m, p*-Xylene의 경우 3, 5, 8, 13 정점에서 0.6~4.2 µg/l의 범위로, methylethylketone은 정점 1, 3, 4에서 4.8~12.8 µg/l의 범위로 각각 검출되었다.

Ethylbenzene은 정점 4에서 3.1 µg/l로, styrene은 정점 15에서 0.6 µg/l로 각각 하나씩의 조사정점에서만 검출되었다. 1997년 4월 조사에서는 조사대상 VOCs 중

Table 1. The seasonal and stational distribution of VOCs in Kwangyang bay unit : µg/l

Sampling time	1996. 7	1996. 10	1997. 2	1997. 4
VOCs				
1, 2-Dichloroethane	1.72(8) 0.08(9)			2.8(1) 3.8(4)
Chloroform			1.6(3) 2.1(5) 6.2(8) 0.6(15)	13.4(5) 499.2(8) 7.5(9) 5.1(13) 7.3(15)
Benzene	0.21(8)	0.21(8)	0.6(4) 0.6(5) 0.4(8) 0.4(13)	
Toluene			31.1(1) 7.4(3) 483.0(4) 20.1(5) 65.1(8) 32.8(9) 43.1(13) 34.6(14) 57.6(15)	
<i>m, p</i> -Xylene			0.12(2) 0.25(3) 0.83(4) 2.13(5) 1.21(8) 0.69(9) 0.97(11)	0.6(3) 2.7(5) 3.7(8) 4.2(13)
Ethylbenzene	0.18(4) 0.66(5) 0.24(8)	0.04(4)	3.1(4)	
Styrene			0.6(15)	
Hexane				2.2(14)
Methylethylketone			5.1(1) 12.8(3) 4.8(4)	

* The number in a parenthesis indicates sampling station.
* The parameters listed in this data are those of showing the concentration above detection limits.

chloroform과 hexane 두가지가 검출되었다. Chloroform의 경우 정점 1, 4, 5, 8, 9, 13, 15에서 2.8~49.9 µg/l의 농도범위를 보였으며, hexane은 정점 14에서 2.2 µg/l로 나타났다(Table 1, Fig. 2).

본 조사에서 나타난 VOCs의 계절별 · 정점별 분포를 보면 전체 조사시기를 통해 지속적으로 검출되고 있는 VOCs는 한 종류도 없으며 각 조사시기에 따라 검출된

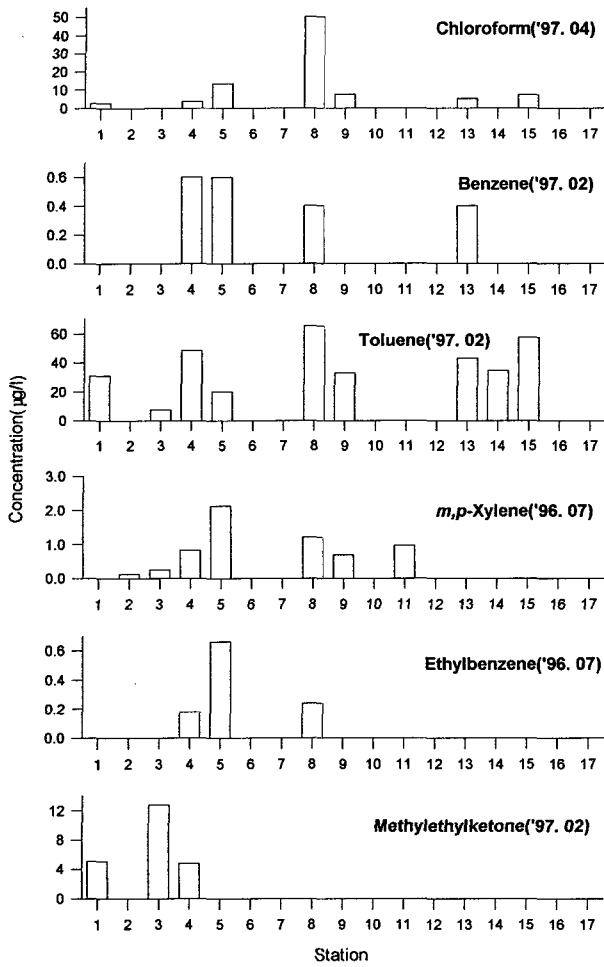


Fig. 2. Stational changes of VOCs at each sampling time.

농도의 범위도 큰 차이를 보이고 있다. 연안해수로 VOCs가 유입되는 경우는 본 조사수역의 특성상 여천석 유화학 공단에서 비롯되는 것으로 추정할 수 있으며 VOCs의 누출경로는 석유화학공업과 관련하여 불 때 펌프, 밸브, 압력조절기, 파이프라인, 압축기, 기타 연결부위 등에서 가장 많은 빈도로 누출되어 해수에 유입되는 것으로 알려져 있다(US EPA 1991; Allen 1997; Bloeman & Burn 1993). 따라서 본 연구에서 검출된 VOCs의 종류와 검출빈도 및 검출농도 등이 매우 불규칙적인 것은 VOCs의 배출특성이 일정하지 않은 양상을 나타내기 때문인 것으로 판단된다.

2) VOCs의 공간분포

VOCs의 배출원을 추정하고 배출 후 해수에서의 동태를 파악하기 위해 조사기간 동안 검출되어진 VOCs의 총량을 이용하여 광양만 전역에 대한 등농도 분포곡선을 작성하였다. 등농도 곡선에서 나타난 바와 같이 조사정점별로 농도를 비교해 볼 때 정점 8, 14, 15의 VOCs 농도가 높은 것을 알 수 있으며 이를 기준으로 볼 때 이들 조사정점의 남측 연안에 위치하고 있는 석유화학 공장들로부터 VOCs가 누출되어 해류에 의해 광양만 전체로 확산되고 있는 것으로 판단된다(Fig. 3). 또한 조사정점 4는 광양만의 내측과 외해와의 해류순환이 일어나는 중간지점으로 VOCs의 분포가 내측의 조사지점에 비해 낮게 나타나는 것이 일반적일 것으로 예측되었으나 50 µg/l 정도의 범위로 다른 조사정점에 비해 오히려 높게 나타났다. 이러한 결과는 조사정점 4의 서측에 대규

Table 2. Correlation between environmental parameters and VOCs

	WT	pH	SAL	DO	COD	SS	TRANS	1,2-DEC	CHLO	BENZ	TOLU	XYLE	EB	MEK
WT	1	-0.326	-0.430	-0.926	0.502	-0.243	0.065	0.153	-0.195	-0.297	-0.524	-0.190	-0.126	-0.261
pH		1	0.378	0.323	-0.141	-0.060	0.293	0.048	-0.215	0.200	0.319	0.169	0.067	0.212
SAL			1	0.430	-0.289	-0.021	0.095	0.005	0.129	0.128	0.140	0.019	0.106	0.124
DO				1	-0.546	0.257	-0.114	-0.152	0.142	0.220	0.433	0.094	0.071	0.186
COD					1	0.062	-0.072	0.105	-0.003	0.012	-0.251	0.103	0.108	0.058
SS						1	-0.583	-0.039	0.140	-0.120	0.014	-0.087	-0.070	-0.108
TRANS							1	0.006	-0.264	0.123	-0.013	-0.029	0.185	0.335
1,2-DEC								1	-0.030	0.170	-0.041	0.150	0.056	-0.025
CHLO									1	0.003	-0.002	0.011	-0.038	-0.017
BENZ										1	0.605	0.662	0.549	0.142
TOLU											1	0.514	0.349	0.221
XYLE												1	0.037	0.020
EB													1	0.300
MEK														1

* WT : water temperature; SAL : salinity; TRANS : transparency; 1, 2-DEC : 1, 2-dichloroethane; CHLO : chloroform; BENZ : benzene; TOLU : toluene; XYLE : m, p-xylene; EB : ethylbenzene; MEK : methyl ethyl ketone

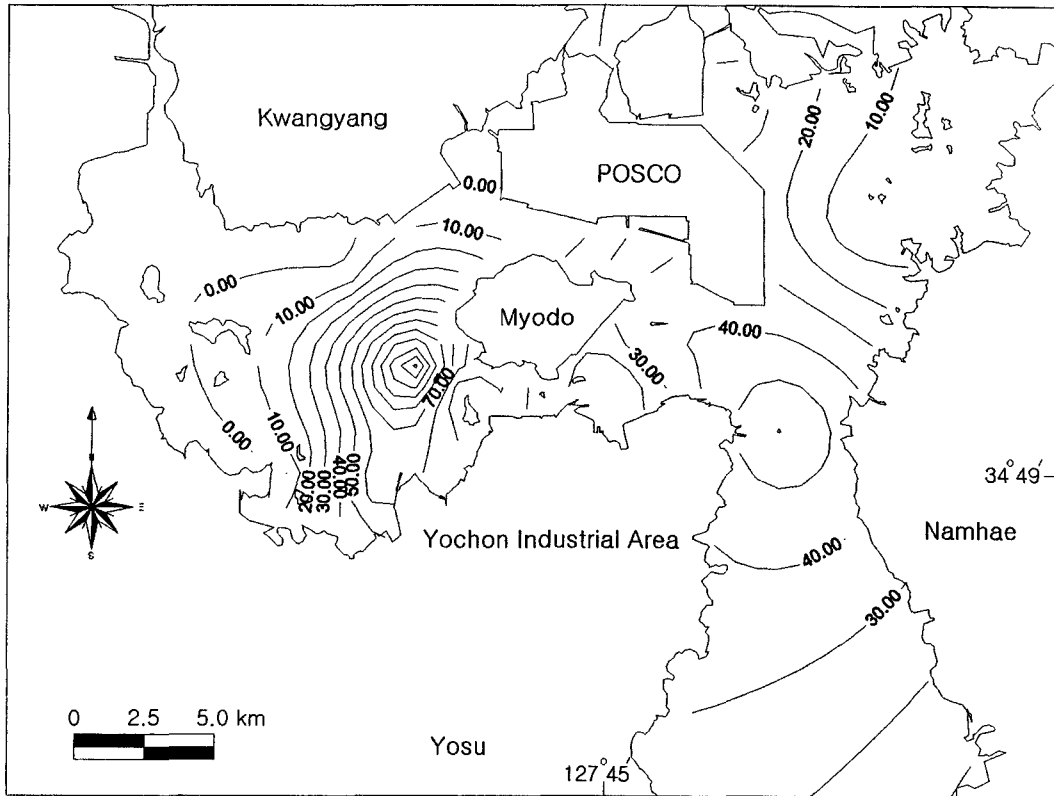


Fig. 3. Spatial distribution of total VOCs from July, 1996 to April, 1997.

모 석유비축시설이 인접하여 정점 4에 직접적인 영향을 미치고 있는 것으로 추측된다.

3) VOCs와 이화학적 요인과의 상관관계

VOCs는 낮은 비등점을 갖기 때문에 상온에서 기화되기 쉬운 물성을 나타낸다(Bloeman & Burn 1993). 또한 VOCs 대부분이 물에 대한 용해도가 대단히 낮아 포화상태의 VOCs의 농도도 0.72~267.40 gmol/m³ 정도로 매우 소량이어서 실제 배출된 대부분의 VOCs들은 쉽게 대기중으로 기화되어 수체에서 배제되어지고 미량으로 잔류하는 것이 통상적이다(Mackey & Shiu 1981). VOCs의 수중에서의 용해도와 잔류량 등에 영향을 미치는 것으로는 수온과 pH를 들 수 있으며, 수온이 상승할수록 pH가 알칼리성에 치우칠수록 물에 대한 VOCs의 용해도는 대폭 감소하기 때문에 해수내의 VOCs의 동태와 이화학적 환경요인과는 VOCs의 배출량 못지 않게 중요한 요인으로 작용한다(EPA 1994). 그러므로 본 연구에서는 광양만의 VOCs 분포와 이화학적 환경요인과의 상관관계를 구하여 VOCs의 배출특성, VOCs의 잔류농도와 이화학적인 환경요인이 서로 어떠한 영향을 미치고 있는가를 조사하였다. Table 2에 제시된 이화학적 환경요인과 VOCs와의 상관관계에서 수온과 조사대상 VOCs

전체가 역상관을 보였으나 toluene ($r = -0.524$)을 제외한 나머지 항목에서는 상관계수가 매우 낮았다. pH와 VOCs와의 상관계수에서 chloroform은 $r = -0.215$ 로 역상관을, 나머지 조사항목은 0.067~0.319로 정상관을 나타낸 것으로 분석되었으나 별 의미는 없어 보인다. VOCs의 각 항목간의 상관관계는 benzene, toluene, ethylbenzene 등에서 비교해 볼 때 상관계수가 0.349~0.662로 비교적 높게 나타나 이 항목간의 배출특성, 배출시기 및 수체내에서의 동태 등이 유사한 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

김용훈(1998) 광양만 해양오염과 생물군집의 상관관계에 대한 연구. 여수대학교 석사학위논문 86pp.
 김한수, 장효섭, 박병배, 박영성, 민병무(1999) 방향족계통 휘발성 유기화합물(VOCs)의 흡착특성. 대한환경공학회지 21 : 481-488.
 나명석(1992) 광양만의 미생물군집에 대한 연구. 전남대학교 석사학위논문 62pp.
 박종천, 이우범, 주현수(1998) 광양만 생태계의 미생물군집에 관한 환경요인 분석. 한국환경생물학회지 16 : 143-150.
 박갑성, 백성욱, 이선영, 임동준(1990) 대구시 수도수의 THMs 오염. 한국수질보전학회지 6 : 1-8.

- 서호영, 서해립(1993) 광양만의 부유성 요각류 출현량의 계절 변동. *한국환경생물학회지* **11** : 26-34.
- 손장열, 윤동원(1995) 실내공기환경에서 휘발성유기화합물질(VOCs)의 특성과 제어방법. *공기조화냉동공학회지* **24** : 44-55.
- 양한춘, 김용환(1981) 광양만의 부유생물의 조성 및 양의 계절적 변화. *여수수산전문대학 논문집* **15** : 35-45.
- 유춘만, 주현수, 박종천, 이우범, 이원교(1998) 말뚝성게(*Hemicentrotus pulcherrimus*)의 배우자를 이용한 광양만 해수의 생물학적 수질평가. *한국환경생물학회지* **16** : 319-327.
- 위인선, 전순배, 이종빈, 나명석(1993) 광양만 미생물 군집에 관한 환경요인 분석. *한국환경생물학회지* **11** : 11-16.
- 이선영, 박갑성(1991) 대구지역 식수의 휘발성 유기화합물질(VOCs) 오염. *한국수질보전학회지* **7** : 145-151.
- 이주광, 이승목, 윤이용(1996) 강릉시 식수계중 휘발성 유기화합물질(VOCs)의 분포. *한국수질보전학회지* **12** : 237-243.
- 조기안, 위인선, 최청일(1994) 광양만 식물플랑크톤의 생태학적 연구. *한국환경생물학회지* **12** : 137-150.
- 환경부(1995) 수질환경보전법.
- 환경부(1997) 환경오염공정시험방법.
- Allen DT(1997) Pollution prevention for chemical processes. Wiley Interscience p. 434.
- Anon(1978) Report on the carcinogenesis bioassay of chloroform, carcinogen bioassay and program resources branch, carcinogenesis program. Division of Cancer Cause and Prevention, National Cancer Institute.
- APHA, AWWA, AEF(1992) Standard methods for the examination of water and wastewater. 18th ed., APHA, Washington.
- Bloeman HJ Th & Burn J(1993) Chemistry and analysis of volatile organic compounds in the environment. Blackie Academic & Professional pp. 100-101.
- Carter WPL(1994) Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds. *J. Air & Waste Manage. Assoc.* **44** : 882-887.
- Colborn TF, S vom Saal & AM Soto(1993) Developmental effects of endocrine-disrupting chemicals in wildlife and humans. *Environ. Health Perspect.* **101** : 378-384.
- Purdum CE, PA Hardiman, VJ Bye, NC Eno, CR Tyler & JP Sumpter(1994) Estrogen effects of effluents from sewage treatment works. *Chem. Ecol.* **8** : 275-285.
- Mackay D & Shiu WY(1981) Reference data. *J. Phys. Chem.* **10** : 1187-1193.
- Safe S(1995) Do environmental estrogens play a role in development of breast cancer in women and male reproductive problems? *Human Ecol. Risk Assess.* **1** : 17-24.
- U.S Environmental protection Agency(1991) Handbook: Control technologies for hazardous air pollutants. EPA/625/6-91/014.
- U.S Environmental protection Agency(1994) Pocket sampling guide for operators of small water system : phase II and V. EPA 814/B-94-001.
- U.S Environmental protection Agency(1997) Determination of VOCs in ambient air using specially prepared canisters with subsequent analysis by GC. 2nd ed.
- Van Der Kraak, GJ, KR Munkittrik, ME McMaster, CB Portt & JP Chang(1992) Exposure to bleached kraft pulp mill effluent disrupts the pituitary-gonadal axis of white sucker at multiple sites. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **115** : 224-233.
- White R, S Jobling, SA Hoare, JP Sumpter & MG Parker(1994) Environmentally persistent alkylphenolic compounds are estrogenic. *Endocrinology* **135** : 175-182.

Temporal and Spatial Distribution of VOCs in Seawater of Kwangyang Bay

Hyun-Soo Joo, Woo-Bum Lee¹ and Jong-Chun Park

(Institute for Basic Science, Seonam University, 720 Kwangchi-dong Namwon, Chonbuk 500-751, Korea, ¹Division of Oceanic Environmental Engineering, Yosu National University, Yosu, 550-747, Korea)

Abstract - Volatile organic compounds (VOCs) were analyzed on the seawater from 17 stations in Kwangyang Bay throughout the year. We could not detect 10 VOCs; methylene chloride, tetrachloromethane, 1, 1, 1-trichloroethane, trichloroethane, 1, 1, 1, 2-tetrachloroethane, trichloroethylene, bromoethane, dibromoethane, bromobenzene, 1-ethyl-3-methylbenzene. The other VOCs—chloroform, 1, 2-dichloroethane, ethylbenzene, benzene, toluene, *m, p*-xylene, methylethylketone, styrene, hexane—were detected with a little variance according to the sampling stations and the sampling seasons. The concentrations of chloroform (0.6~49.9 µg/l) and toluene (0.42~48.3 µg/l) were high and they were detected more frequently than the other detected VOCs. We also tried to seek the correlation between the physicochemical environmental factors and VOCs. Only toluene had the high correlation coefficient with the water temperature ($r = -0.524$) and with the pH ($r = 0.319$). Correlation between VOCs themselves showed some interesting results. The benzene had high correlation coefficient ($r = 0.549 \sim 0.662$) with three VOCs such as toluene, *m, p*-xylene, ethylbenzene. From these results it is suggested that VOCs might be discharged simultaneously in Kwangyang Bay. [VOCs, Environmental factors, Correlation, Kwangyang Bay].