

VOCs 와 수질오염

국립환경연구원 한강수질검사소 최성현

1. 개요

하천이나 호소를 비롯한 해역 등의 수역으로 매우 많은 종류의 유기화합물질(살충제, 합성세제, 유기용매 등)이 배출되고 있으며, 각종 공장폐수(예를 들면 폐인트산업, 금속산업 등) 및 가정하수를 비롯한 농경배수가 이들 유기화합물질의 주요 배출원으로 작용하고 있다. 자연계로 배출되는 이들 유기화합물질 중에서 VOCs 즉, 휘발성유기화합물질은 서로 매우 유사한 물리·화학적 특성을 가지고 있다. 이들 VOCs는 주로 친유성을 나타내고 있으며 반응성이 매우 낮은 것이 특징이다. 수계로 배출되는 VOCs의 주요 오염원은 드라이크리닝 산업과 원유의 이송사고에 의한 것이다. 또한 음용수에서는 염소 소독과정에서 휘발성 염소화 탄화수소가 생성되기도 한다. 살충제나 합성세제 및 기타 무기오염물질들에 대해서는 생태계에 대한 영향, 생물에 의한 섭취, 소멸 및 퇴적층으로의 흡수 등과 같은 생태독성학적 자료들이 많이 조사되었으나 수중에서의 VOCs의 거동에 관한 자료는 거의 없는 실정이다. VOCs는 증발율이 매우 높음에도 불구하고 자연수계에서 검출되는데 이것은 아마 상당히 많은 양이 환경 중으로 배출된 것에 기인한 것으로 보여진다. 따라서 어떤 특정한 유기화합물질 특히 할로겐화 유기화합물질의 수계로의 배출에 대한 조사연구를 비롯하여 VOCs에 의해서 야기된 수질오염의 평가 및 이러한 배출로부터 수질오염을 저감할 수 있는 최적기

술의 개발 등이 국가적 주요 관심사로 대두되고 있다.

2. VOCs의 정의

세계보건기구 및 미국의 EPA에 의하면 "VOCs(Volatile Organic Compounds : 휘발성유기화합물질)란 탄소원자를 함유하고 있으며 표준온도 및 표준압력에서 0.13 kPa 이상의 증기압을 가지고 있는 물질을 말하며 단, CO 및 CO₂는 제외한다"라고 정의하고 있다. 즉, VOCs란 증기압이 높고 비접이 약 150°C 정도 이하로서 대기 중으로 쉽게 증발되는 유기탄소화합물을 말한다.

3. VOCs의 종류

휘발성유기화합물질은 산업체에서 많이 사용되고 있는 용매와 화학 및 제약공장, 플라스틱의 건조공정에서 배출되는 유기ガ스 등까지 매우 다양하며 저비점 액체연료, 방향족 화합물 등 우리 생활주변에서 흔하게 사용되는 탄화수소류 등이 거의 VOCs에 속한다. 수중에서 미량오염물질로서 자주 검출되는 VOCs와 그 물리화학적 성질을 보면 다음 표와 같다.

4. VOCs의 오염원

VOCs는 수많은 화합물의 총칭으로서 발생원도 다양하며 그 종류가 매우 많으나, 하천이나 호수 및 해역 등의 자연수계에

직접 수질오염을 유발할 수 있는 오염원을 살펴보면 다음과 같다.

(1) 액체연료

- VOCs는 원유, 가솔린 등 액체연료 중에 많은 양이 함유되어 있으며 연료로부터 직접 또는 연료의 연소과정에서 발생된다.

(2) 산업공정

- 대부분의 VOCs는 인간이 만든 화학물질로서 페인트, 접착제, 석유제품, 의약품, 냉매 등의 제조시에 사용되거나 발생된다.
- VOCs는 용매, hydraulic fluids, 페인트희석액, 드라이크리닝제의 구성성분으로서 산업폐수와 함께 배출된다.

(3) 유류운송

- 특히 해양 등의 수역에서 유류 운송사고에 의하여 유류가 다량 유출됨으로서 VOCs가 발생된다.

표. 수중에서 자주 검출되는 VOCs의 물리화학적 성질

Compound	Boiling point(°C)	Vapour pressure at 25°C(kPa)	Solubility in water at 25°C(g/l)	henry's law constant at (kPa m/mol)
Benzene	80.1	12.7	1.780	0.55
Bromomethane	3.56	183.9	—	—
Carbon tetrachloride	76.7	15.06	1.160	2.0
Chlorobenzene	132	1.581	0.471	0.35
Chloroform	61.7	25.60	7.900	0.38
1,1-Dibromoethane	113	—	—	—
1,2-Dibromoethane	131.7	—	—	—
1,2-Dichlorobenzene	179	0.196	0.145	0.19
1,3-Dichlorobenzene	172	0.307	0.123	0.36
1,4-Dichlorobenzene	173.4	0.902	0.083	0.16
1,1-Dichloroethane	57.3	30.10	5.100	0.58
1,2-Dichloroethane	83.5	10.93	8.700	0.11
1,1-Dichloroethylene	31.6	79.73	0.400	13.32
Dichloroethylene	40.5	58.40	19.400	0.26
Ethylbenzene	136.2	1.27	0.152	0.08
Hexanal	131	—	—	—
Isopropylbenzene	152.4	0.611	0.050	0.13
Tetrachloroethylene	121.1	2.48	0.140	2.30
Toluene	110.8	3.80	0.515	0.67
1,1,1-Trichloroethane	74	16.53	0.720	2.8
1,1,2-Trichloroethane	113.5	4.04	4.420	0.12
1,1,2-Trichloroethylene	86.7	9.87	1.100	1.18

Compound	Boiling point(°C)	Vapour pressure at 25°C(kPa)	Solubility in water at 25°C(g/l)	henry's law constant at (kPa m/mol)
1,1,1-Trichloro-2,2,2-trifluoroethane	46	—	—	—
1,1,2-Trichloro-1,2,2-trifluoroethane	47.6	—	—	—
1,2,3-Trimethylbenzene	176.1	0.202	0.075	0.32
1,2,4-Trimethylbenzene	169.4	0.271	0.057	0.59
1,3,5-Trimethylbenzene	164.7	0.328	0.097	0.60
Vinylchloride	13.9	—	2.700	2.35
o-Xylene	144.4	0.882	0.175	0.50
m-Xylene	139.1	1.10	0.162	0.70
p-Xylene	138.4	1.17	0.185	0.71

5. VOCs의 수질오염 현황

- 하천, 호수 등에 대한 VOCs의 오염도 조사 자료는 매우 적거나 거의 없는 실정이다.
- McDonald(1988)는 Mexico Gulf의 북서부에 위치한 Brazos강 및 Loire강에서 각각 30 ng/l ~ 18 ug/l 및 100 ~ 200 ng/l로 조사되었다고 보고하였으며,
- Gomez-Belinchon et al.(1991)에 의하면 스페인 Beso 강 및 Llobregat강에서 다양한 종류의 alkylated benzene가 각각 110 ug/l 및 16 ug/l 까지 조사되었다고 보고하였다.
- USGS NAWQA(U.S. Geological Survey's National Water Quality Assessment Program)의 1993.7 ~ 1995.9 동안 Connecticut, Housatonic 및 Thames강 유역의 우물정에 대한 조사에 의하면 조사지점의 46%에서 25종류의 VOCs가 검출되었다고 보고하였다. 이중 가장 많이 검출된 것은 휘발유 첨가제인 MTBE(methyl tertbutyl ether)로서 조사대상 우물정의 25%에서 검출되었고, 그 다음으로는 Chloroform으로서 23%가 검출되었다. 지하수에서의 VOCs 검출은 도시지역의 토지이용과 관련이 있으며 VOCs 검출빈도 및 총농도는 인구밀도에 따라 비례하고 있었다. 검출된 것 중의 5개 종류의 VOCs가 US EPA가 정한 최대 허용농도를 초과하고 있고 대부분의 VOC(64%)는 아주 낮은 농도(1.0 ug/l 이하)로 존재하고 있으며 이것은 비점오염원으로부터 기인된 것으로 보여진다.

미생물은 휘발성유기화합물질을 분해할 수 있는 잠재력을 가지고 있는 것으로 알려져 있으며 최근 VOCs의 생분해에 대한 연구, 특히 할로겐화 VOCs 중에서 염소화탄소화합물에 대한 연구가 증가되고 있다.

VOCs는 그 종류에 따라 하상이나 퇴적물층에 흡착되어 제거되기도 하는데 석유계 탄화수소는 하구언에서 퇴적층과의 흡착이 매우 중요한 제거기작으로 작용하여 상당한 양이 흡착된 것으로 나타난 바가 있으며, 이와는 대조적으로 알킬벤젠류의 경우에는 그다지 큰 효과는 나타나지 않는 것으로 나타났다. 흡착은 휘발이나 생분해와 같은 다른 제거과정에 비해 그다지 크게 나타나지는 않는다.

(4) 광분해

수중에서 VOCs의 광분해에 대한 작용은 거의 알려져 있지 않으나 광산화는 자연수역의 VOCs 제거과정에 있어서 중요한 과정중의 하나로 인식되고 있다.

7. VOCs의 영향

VOCs는 그 종류가 매우 다양하여 각 개별 화합물질에 따라 독성의 크기 및 강도가 다르게 나타나나 인체 및 수중생태계에 미치는 일반적인 영향을 살펴보면 다음과 같다.

6. VOCs의 수중소멸과정

하천, 호수 및 해역 등과 같은 자연수역에 배출된 VOCs는 휘발, 생분해, 흡착, 광분해 등과 같은 물리·화학 및 생물학적 작용에 의하여 소멸되거나 감소된다.

(1) 휘발

휘발은 지표수에서 VOCs가 제거되는 가장 중요한 과정이다. 이 과정은 물-공기 계면에서의 유체상태는 물론 각 개별 화합물질의 물리화학적 특성과 관련되어 있는 여러 가지 요소에 의하여 영향을 받는다. 물에 대한 용해도, 증기압 및 헌리 상수 등이 VOCs의 휘발율을 결정하는 중요한 요소이며, 특히 호수에서는 풍속 및 수면 교란상태 등에 의해서, 하천에서는 하천수와 하상과의 상호작용에 의해서 크게 영향을 받는다.

(2) 생분해

미생물은 휘발성유기화합물질을 분해할 수 있는 잠재력을 가지고 있는 것으로 알려져 있으며 최근 VOCs의 생분해에 대한 연구, 특히 할로겐화 VOCs 중에서 염소화탄소화합물에 대한 연구가 증가되고 있다.

(3) 흡착

(1) 인체에 대한 영향

- ① 다량 섭취시 급만성 중독현상이 나타난다.
- ② 눈 및 피부에 자극적이며, 접촉시 피부염을 일으키거나 화상을 입을 수 있다.
- ③ 변이원성 물질로서 생체내 유전물질의 변형을 일으킬 수 있다.
- ④ 발암성 물질로서 암을 유발할 수 있다.

(2) 수중생태계에 대한 영향

- ① 수중에서 서식하고 있는 생물에 독성을 나타낸다.
- ② 치어나 알에 독성이 비교적 크며 자어나 성어에도 어느 정도 독성을 나타낸다.
- ③ 수계에 유입되면 주로 빠르게 증발되거나 산소 존재시에는 생분해가 일어나서 감소되며 어류나 수생생물에 대한 생체농축은 일어나지 않는다.

