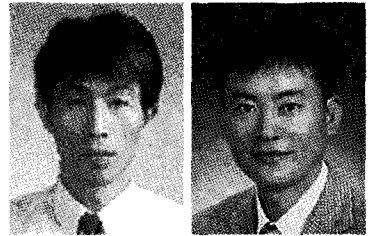


# 유해대기오염물질의 오염실태와 관리방안 - VOC와 PAH를 중심으로 -

**백성욱** | 영남대학교 건설환경공학부 교수(좌)  
**김해진** | 영남대학교 환경공학과 대학원 박사과정 학생(우)



## 1. 서론

최근 들어 발암성 혹은 돌연변이원성에 관련된 환경요인의 영향에 관한 직접 혹은 간접적인 증거가 늘어감에 따라 대기환경에서 검출되는 유해성 대기오염물질(Hazardous Air Pollutants, 이하 HAPs)에 많은 관심이 모아지고 있다.<sup>1)</sup> 수많은 종류의 발암성 화학물질 중 특히 독성 유기 화합물은 주변 환경에 널리 분포되어 있을 뿐만 아니라 그 종류가 매우 다양하여 적절한 관리가 어렵고 또한 일반적으로 대기 중에 매우 낮은 농도로 존재하므로 측정·분석이 어려워 그 위해성을 정확히 평가하기가 쉽지 않아 다른 물질보다 더 많은 연구와 관심의 대상이 되고 있다.

대기는 지표면에서 배출된 오염물질들이 자연환경계에서 발생-이동-변환-소멸되는 순환과정에서 매우 중요한 역할을 하는 중간 경로로서 건식 혹은 습식침적과 화학적 변환을 통한 오염물질의 대기 중 이동과 소멸과정은 이들 물질들의 대기 체류기간 중 상분포에 따라 크게 다른 양상을 나타내게 된다.<sup>2)</sup> 따라서 위해성평가 및 대기

중 거동과 소멸과정에 관한 과학적인 정보마련의 선결과제는 공통적으로 이들 물질들의 대기 중에서 실제 존재하는 형태에 대한 농도를 정확히 파악하여야 한다는 점이다. 이러한 측면에서 불 배 휘발성과 비휘발성 유기화합물은 환경대기 중에서 각각 기체나 입자의 균일상으로 존재하므로 시료채취방법에 따른 문제가 그 자체로 전혀 없는 것은 아니나 반휘발성 유기물질의 경우만큼 복잡하지는 않다.<sup>3)</sup>

대기 중 독성이 강한 물질들 중에서 특히 환경적 관심사가 높은 물질로서는 휘발성유기화합물(VOCs), 다환방향족 탄화수소(PAHs), 폴리클로라이네티드바이페닐(PCBs), dioxine과 furan류, 그리고 유기염소계 농약류(organochlorine pesticides)등을 들 수 있다. 이외에도 니켈, 카드뮴, 납과 같이 발암성 혹은 생체농축성이 높은 중금속도 일부 포함된다. 이들 중 VOC, PAH와 유기염소계 화합물 그룹에는 강한 발암성 혹은 돌연변이원성을 가진 화합물들이 많이 포함되어 있을 뿐 아니라, 일반대중이 노출되는 주변 대기환경 어디에나 널리 분포되어 있을 가능성이 높으므로 다른 물질들에 비해 더 많은 연

구와 관심의 대상이 되어 왔다.<sup>4)</sup>

이와 같은 대기 중의 VOC와 PAHs 등을 포함하는 HAPs에 대한 최근의 연구동향은 크게 나누어 다음과 같은 3 가지 부류로 구분할 수 있다.<sup>5)</sup>

- 대기 중 저 농도 수준의 HAPs의 시료채취 및 분석 방법에 관련된 연구
- 대기 중 HAPs의 화학적 변환, 침적 및 거동 등에 관한 현상론적 연구
- HAPs의 환경보건학적 영향 및 위해도 평가에 관한 연구

일반적으로 대기 중 유기성 HAPs의 측정과정은 (i) 입상 및 기체상 시료의 채취, (ii) 시료매체로부터 분석대상물질이 함유된 성분의 추출과 정제, (iii) 각 물질의 분리, 확인 및 정량분석의 3 단계로 요약될 수 있다. 그러나 실제 다양한 배출원에 연계된 환경시료 중에는 많은 종류의 유기물질들이 복합적으로 함유되어 있으므로 환경시료로부터 서로 다른 화합물 및 이성질체들을 정확히 분리하는 데는 많은 어려움이 있었고, 결과적으로 여러 종류의 시료채취 및 분석방법들이 특별한 경우와 상황에 따라 개발·적용되어 왔으며 그로 인한 자료의 호환성 문제가 큰 논란의 대상이 되어 왔다. 이와 같은 문제점들을 극복하기 위하여 최근 들어 대기 중의 HAPs의 채취와 추출 및 분석방법 등에 있어서 표준화의 필요성이 크게 강조되고 있으며 아울러 일관성 있는 data-base의 확보를 위하여 환경매체에서 분석·보고되어야 할 화합물의 종류에 대한 표준화도 거론되어지고 있다.

HAPs의 범주에 포함되는 많은 종류의 독성물질들이 오래 전부터 발암가능성물질로 간주되어 왔으나 아직까지 이에 대한 정확한 위해성 평가는 행해지지 않고 있는 실정이다. 그 주된 이유는 환경대기에 존재하는 HAPs에 노출될 때 나타나는 증상과 HAPs 중 어떤 특정 물질들이 인체에 치명적인 영향을 유발하는가에 관한 정확한 자료가 부족하기 때문이었다. 이외에도 실내·외 환경에서 검출되는 저 농도 수준의 HAPs의 정확한 정성·정량 기술의 한계성 역시 중요한 장애요인으로 작용하였다.

본 글에서는 1990년 이후부터 국내 대도시와 주요 산단지역 환경대기에서 측정된 HAPs 관련 물질에 대한 연구결과를 토대로 이들 물질의 오염특성과 대기환경에서의 거동 및 측정분석에 내재된 문제점을 고찰하여 향후 HAPs 관리 전략 수립을 위한 기초자료를 제공하고자 한다.

## 2. HAPs의 정의와 대상물질

‘유해성대기오염물질’에 대한 정의와 대상물질은 나라마다 다르게 규정하고 있어 아직 명확한 개념이 정립된 상태는 아니다. 일반적으로 ‘대기오염물질’의 의미에 이미 인체나 생태계에 나쁜 영향을 줄 수 있는 물질이라는 개념이 내재되어 있는데도 불구하고, ‘유해성’이라는 수식어를 사용하여 일반 대기오염물질과 구분하는 데는 나름대로 몇 가지 이유가 있다. 일본 대기오염방지법에서는 HAPs를 ‘저 농도에서도 장기적인 섭취에 의해 건강에 영향을 미칠 우려가 있는 물질’로 규정하고 있으며, OECD는 ‘인간 건강과 식물 또는 동물에 위해를 주는 특성(독성 또는 잔류성 등)을 가진 대기 중의 미량의 가스상, 에어로졸, 또는 입자상 오염물질’로 규정하고 있다. 미국은 90년대 이전까지는 TAPs(Toxic Air Pollutants)와 HAPs의 용어를 혼용하였으나 1990년 개정된 공기청정법(Clean Air Act)의 112조에서 규정된 188종의 구체적인 물질에 대하여 특별히 HAPs라는 용어를 법률적 의미로 적용하고, TAPs는 대기 중 독성물질 전반을 칭하는 보다 광범위한 개념으로 사용하고 있다.<sup>6)</sup>

우리나라 대기환경보전법에는 HAPs의 개념을 ‘특정 대기유해물질’로 규정하고 있으며, 1978년 16종을 지정한 이래 1998년에 25종으로 확대하였으며(표 1), 2003년에 200여종의 관리대상물질을 TRI(Toxic Release Inventory) 보고대상물질로 선정하여 그 중에서 환경적 중요성이 높은 48종을 관리 우선순위 물질로 도출한 바 있다.<sup>7)</sup>

이상과 같은 내용을 종합해 볼 때 HAPs에 포함될 물

질들의 공통적인 사항을 고려하여 그 특징을 요약하면 아래와 같다.

- 대기환경에서 낮은 농도에서도 장기간 노출될 경우 심각한 건강피해를 유발할 수 있는 물질 ⇒ 대부분 비역치 오염물질(Non-Threshold Pollutants)
  - 인간에게 암, 기형, 신경장애, 혹은 유전적 돌연변이 등을 유발할 수 있는 물질 ⇒ 유전 독성을 가진 오염물질(Genetically Toxic Pollutants)
  - 환경잔류성(Persistent), 생체농축성(Bioaccumulative), 및 독성(Toxic)을 동시에 가지고 있는 물질 ⇒ 잔류성유기오염물질(POPs)과 중금속 3개 항목(Cd, Hg, Pb)을 포함한 PBT Pollutants
- 위의 특성을 가진 물질들은 산업화된 나라에서는 언제

어디서든 검출될 가능성이 높은 물질들이므로 HAPs로 취급될 대상물질을 엄격히 제한적으로 규정할 수도 없으며, 그렇게 할 필요도 없다고 사료된다. 그러나 단기적인 저감 효율성을 높이기 위하여 상황에 따라 우선 관리대상 물질을 선정하여 집중 관리한다는 측면에서 제한적인 목록을 만들 수는 있으며, 일반 기준성 대기오염물질과는 달리 그 관리와 관측에 각별한 주의와 노력이 필요하다고 판단된다.

### 3. 휘발성 유기화합물 (VOCs)

VOC의 오염원은 매우 다양하며 지역특성에 따라 물질별 서로 다른 농도 분포를 나타낸다. 최근에 국내에서

표1. 국내 특정대기유해물질 목록

물질명	물질명	물질명	물질명	물질명
카드뮴 및 그 화합물	비스 및 그 화합물	식면	베릴륨 및 그 화합물	클로로포름
시안화수소	수은 및 그 화합물	니켈 및 그 화합물	벤젠	포름알데히드
납 및 그 화합물	프로필렌 옥사이드	염화비닐	사염화탄소	아세트알데히드
폴리클로라이네이티드 바이페닐	염소 및 염화수소	디옥신	이황화메틸	벤지딘
크롬 및 그 화합물	불소화물	페놀 및 그 화합물	아닐린	1,3-부타디엔

VOC 측정은 매우 활발한 편이며, 측정자료의 신뢰성도 비교적 높은 것으로 파악되고 있다. 표 2에는 국내 대기 중 VOC 농도 수준을 교통밀집지역, 도심지역, 산단지역, 배경지역 등으로 구분하여 비교하였으며, 표 3에는 카보닐 화합물에 대하여 나타내었다.

국내의 VOC 측정 결과를 요약하면, 전반적으로 산단지역, 교통밀집지역의 농도가 높게 나타났고, 다음으로 도심지역, 배경지역 순으로 나타났다. 도심지역은 광역권 도시일수록 VOC와 카보닐화합물의 농도가 높게 검출되었다. 벤젠은 서울 도심지역과 울산, 여천 산단지역을 제외하고는 2ppb 이하 농도를 보였으며 톨루엔은 총 VOC 농도에 대한 기여율이 40~80 %의 범위로 나타내어 방

향족 탄화수소 중에서 배출강도가 월등히 높음을 알 수 있었다. 즉, 총 VOC농도 합에서 톨루엔이 차지하는 비중은 평균적으로 50 %이상의 점유율을 나타내었다.

산단지역 중에서는 울산지역의 농도가 대체로 가장 높았으며, 울산의 경우 배출원의 특성에 따라 서로 다른 농도 분포를 보여주는데 벤젠과 스타이렌의 농도가 톨루엔에 비해 높게 나타나 석유화학산단의 특징을 나타내었다. 또한 다른 지역에서 검출되지 않은 1,3-부타디엔이 검출되어 독성 VOC의 농도가 심각한 수준임을 알 수 있다.

1급 발암성 물질인 염화비닐은 울산과 여천산단에서 일부 검출된 바 있었다. 2002년 구미지역에서 측정된 한 연구에 의하면 비닐클로라이드 농도가 3~4 ppb 수준으로

보고한 바가 있으나 2004년 수행된 연구결과에서는 검출되지 않는 것으로 나타났다. 구미산단에서는 유기염소계 VOC인 트리클로로에틸렌의 농도가 특징적으로 높은 것으로 나타났다.

대도시 교통밀집지역은 BTX를 포함하는 방향족 탄화수소의 농도가 포항이나 구미 산단지역 보다 농도가 높게 나타나 자동차 배출가스로 인한 대기오염이 다른 배출원에 비해 심각함을 알 수 있다. 그러나 지방족 탄화수소나 유기염소계 탄화수소의 경우 전반적으로 산단지역에서의 농도가 높게 나타났다.

울산 석유화학단지는 석유류에 많이 함유된 방향족 탄

화수소인 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌류, 스타이렌의 농도가 다른 산단 보다 높은 것으로 나타났다. 이러한 현상은 각 산단지역의 특성을 고려할 때 중점 산업분야와 산업공정상의 특징과 관련지을 수 있다. 트리클로로에틸렌은 구미 산단지역에서 평균 3.12 ppb로 울산 석유화학단지 0.77ppb와 포항 철강산업단지의 0.10 ppb에 비해 10배~20배정도 높은 농도로 검출되어 전자산업단지의 특성을 반영하고 있다고 보아진다.

각 도시의 도심지역에 대한 농도는 각각의 산단지역에서 높게 나온 VOC가 역시 높게 나오는 경향을 보여 산단이 있는 도시의 주거, 상업지역은 어느 정도 산단의 오염

표 2. 국내 대도시 및 주요 산단지역의 대기 중 VOC 농도

(단위 : ppb)

		자료수	VCL*	BTD	BZ	TRCE	TOL	TTCE	EBZ	m, p-X	STR	o-X
도로변	서울 2000년 <sup>8)</sup>	24	-a)	0.11	2.16	0.11	9.93	0.11	1.20	3.89	0.25	1.26
	대구 1999년 <sup>9)</sup>	658	-	-	1.82	-	18.4	-	1.76	3.77	0.20	1.29
도심	광주 1999년 <sup>10)</sup>	66	-	-	0.36	-	3.37	-	0.36	1.10	0.16	0.25
	울산 1997년 <sup>11)</sup>	12	0.70	0.15	1.08	0.19	3.85	N.D. <sup>b)</sup>	0.68	2.31	0.29	0.88
	울산 1998년 <sup>12)</sup>	-	-	0.8	1.95	0.5	3.85	N.D.	0.75	2.75	1.9	0.85
	서울 1999년 <sup>13)</sup>	108	-	-	0.80	0.20	11.8	0.30	1.00	1.00	0.20	N.D.
	서울 2003년 <sup>14)</sup>	587	-	-	0.92	-	8.99	-	0.43	0.51	-	0.48
	구미 2004년 <sup>15)</sup>	82	N.D.	N.D.	0.67	0.31	2.43	N.D.	0.34	0.48	N.D.	0.14
산단	울산 1997년 <sup>11)</sup>	12	4.03	1.18	2.08	0.77	3.87	N.D.	0.86	3.80	0.78	1.14
	울산 2000년 <sup>8)</sup>	24	-	1.53	11.46	0.18	10.09	0.02	2.40	10.69	11.59	3.39
	포항 2002년 <sup>16)</sup>	112	-	N.D.	0.83	0.10	3.50	N.D.	1.67	4.50	0.17	1.52
	여천 1995년 <sup>17)</sup>	5	-	-	2.10	-	2.04	-	-	0.66	-	1.37
	여천 2002년 <sup>18)</sup>	83	0.78	-	1.88	0.08	2.85	0.08	0.39	0.30	0.30	0.27
	구미 2004년 <sup>15)</sup>	179	N.D.	N.D.	0.54	3.12	5.50	0.13	0.54	1.10	0.23	0.30
배경지역	강화 2003년 <sup>19)</sup>	196	-	N.D.	0.28	-	4.75	-	0.72	1.54	0.16	0.54
	거제 2003년 <sup>19)</sup>	186	-	N.D.	0.39	-	5.30	-	0.61	1.31	0.27	0.48
	고성 2003년 <sup>19)</sup>	188	-	N.D.	0.29	-	2.87	-	0.31	0.64	0.20	0.22
	제주 2003년 <sup>19)</sup>	192	-	N.D.	0.46	-	3.13	-	0.32	0.67	0.16	0.28
	태안 2003년 <sup>19)</sup>	200	-	N.D.	0.47	-	3.28	-	0.41	0.86	0.23	0.33

주) a) Not available, b) Not detected.

\* VCL(Vinyl chloride), BTD(1,3-Butadiene), BZ(Benzene), TRCE(Trichloroethylene), EBZ(Ethylbenzene), TCE(Tetrachloroethylene) mp-X(m,p-Xylenes), STR(Styrene), o-X(o-Xylene)

### ⅢⅢⅢ 환경논문

영향권에 있음을 알 수 있다. 특히 울산의 주거지역은 방향족 탄화수소(벤젠, 톨루엔, 자일렌 등)의 농도가 포항과 구미의 주거지역 농도보다 모두 높은 것으로 나타났다. 대조적으로 구미의 도심(상업)지역은 트리클로로에틸렌이 다른 도시의 도심지역에 비해 높게 나타났다. 따라서 대규모 산업이 있는 도시의 주거, 상업지역은 산업의 영향을 어느 정도는 받고 있는 것을 알 수 있다. 배경지역은 톨루엔을 제외하고 모두 1 ppb이하로 나타났으나 일부 물질은 도심지역보다 높게 나타나 대기 중 장기간 체류한 물질이 장거리 수송을 통해 광범위한 오염을 야기시킬 수 있음을 확인 할 수 있었다.

대기 중 카보닐 화합물의 경우 울산과 구미지역은 다른

도시에 비해 아세트알데하이드 농도가 상대적으로 높은 것으로 나타났다(표3). 다른 카보닐의 농도는 전반적으로 다른 도시와 유사한 수준으로 특징적인 요소는 나타나지 않았다. 대도시와 산업지역 대기중 카보닐 화합물 농도 측정 결과에서 나타난 한 가지 특징은 대도시지역에서는 포름알데하이드 농도가 아세트알데하이드보다 높게 나타난 반면, 산업지역에서는 공통적으로 아세트알데하이드가 포름알데하이드 보다 농도가 높게 나타난다는 점이다. 따라서 산업지역에서 많이 사용되는 이소프로필알코올이나 메탄올과 같은 유기용제가 제조과정상 고온 산화되는 과정에서 이차적으로 아세트알데하이드가 생성되는 것으로 추정된다. (다음호에 계속)

표 3. 국내 대도시 및 주요 산업지역의 카보닐화합물 농도

(단위 : ppb)

		자료수	Formaldehyde	Acetaldehyde	Acetone+acroleine	Methyl ethyl ketone
도 문 년	서울 2000년 <sup>8)</sup>	12	8.32	3.38	3.74	-a)
	경산 2000년 <sup>8)</sup>	12	8.43	3.98	4.60	-
도 심	서울 1994년 <sup>20)</sup>	12	10.0	5.5	-	-
	강원도 원주 1994년 <sup>20)</sup>	12	5.5	2.0	-	-
	대구 1994, 1995년 <sup>21)</sup>	144	15.3	-	-	-
	대구 1995년 <sup>22)</sup>	35	8.3	3.6	5.7	-
	경산 1995년 <sup>22)</sup>	6	16.5	4.2	20.5	-
	서울 불광동 1997년 <sup>23)</sup>	51	11.2	10.3	-	-
	서울 압구정 2000년 <sup>8)</sup>	12	4.06	2.49	2.14	-
	경산 옥산동 2000년 <sup>8)</sup>	12	5.62	3.41	4.34	-
	울산 덕신리 2000년 <sup>8)</sup>	12	5.35	4.35	4.19	-
	서울 방이동 2003년 <sup>24)</sup>	259	4.61	1.87	4.07	1.43
	인천 용현동 2003년 <sup>24)</sup>	131	4.91	1.89	2.88	1.18
	구미 원평동 2004년 <sup>15)</sup>	74	3.36	2.05	2.68	1.71
	구미 형곡동 2004년 <sup>15)</sup>	75	3.46	2.34	2.74	1.80
산 단	울산석유화학2000년 <sup>8)</sup>	12	7.91	15.72	1.82	-
	구미 1공단 2004년 <sup>15)</sup>	172	3.40	7.35	3.28	2.40
	구미 3공단 2004년 <sup>15)</sup>	77	3.86	4.22	3.59	3.32
배 경	청송 주왕산 2000년 <sup>8)</sup>	12	4.08	2.50	4.55	-
	경기 양수리 2004년 <sup>24)</sup>	184	4.15	1.99	3.13	1.95