

석유화학공단 지역의 대기중 황화합물에 관한 연구

서 성 규 · 김 상 채*

여수대학교 환경공학과

*목포대학교 공과대학 환경공업교육과

A Study on the Sulfur Compounds in the Air of Petroleum Industrial Complex Area

Seong-Gyu Seo, Sang-Chai Kim*

Dept. of Environ. Eng., Yosu National University

**Dept. of Environ. Edu. Eng., Mokpo National University*

ABSTRACT

The odor of sulfur compounds which are of air pollutants in petroleum industrial complex was investigated. Concentrations vs. peak areas resulted from analyzing four sulfur compounds within the ranges of very low concentration by GC method were correlated. Correlation coefficients of four sulfur compounds were found to be above 0.9941 and very good. No sulfur compounds exception hydrogen sulfide(H_2S) were detected at four measuring sites. Also, concentration of hydrogen sulfide was much lower than an emission standard(0.2ppm) within the industrial area. Concentration of hydrogen sulfide was insignificantly changed with times and sites of sampling. However, average concentration of hydrogen sulfide of #2 site was higher than other sites.

Key Words : Odor, Sulfur Compounds, Petroleum Industrial Complex, GC Method, Hydrogen Sulfide(H_2S)

1. 서 론

일반적으로 사람의 정신, 신경계통을 자극시켜 정서생활과 건강피해를 일으키는 불쾌한 냄새의 물질을 악취라고 한다. 이러한 악취를 대기환경보전법에서는 황화수소, 메르캅탄류, 아민류, 기타 자극성 있는 기체상 물질이 사람의 후각을 자극하

여 불쾌감과 혐오감을 주는 냄새로 정의하고 있다. 악취는 발생공정과 장소에 따라 그 발생원이 매우 다양하나, 대기환경보전법에 의한 관리방법에 따라 크게 사업장(공장) 악취와 생활악취로 나눌 수 있다. 사업장 악취는 주로 화학제품 제조업, 섬유제품 제조업, 고무 및 플라스틱 제품 제조업 등 일련의 제품 생산공정에서 발생되는 악취를

말한다. 생활악취는 도축장, 농수산물 도매시장, 세탁업 등 허가대상 대기배출시설 외의 시설 등에서 발생되는 악취를 말한다. 악취는 자극성이 강하여 주민생활에 직·간접적으로 영향을 끼치는 대표적인 생활공해물질로서 이로 인한 민원이 계속 증가되고 있는 추세이다. 따라서 평소 악취를 다량 발생시켜 주민들에게 피해를 주고 있는 업소와 악취로 인한 민원발생업소, 주거·상업지역에 인접하여 민원을 유발할 가능성이 있는 업소를 중점관리대상업소로 지정하여 지도 및 단속의 강화와 아울러 사업자 스스로 적정한 방지시설을 개선토록 유도하는 등의 특별관리를 하고 있다. 1997년도를 기준으로 보면, 전국에 514개 업소가 중점관리대상업소로 선정·관리되고 있다. 이를 업종별로 분석해 보면 비료제조시설 등 산업용 화학제품 제조업이 144개소로 가장 많고, 제빵, 주정 등 음식료품 제조업 67개소, 종이펄프, 담배, 사료 등 40개소, 고무플라스틱제조업 11개소 순으로 나타났다. 또한, 생활악취시설로는 도축장, 농수산물도매시장 등의 순으로 나타났다.¹⁾

대표적인 사업장 악취의 발생원을 갖는 석유화학공단 주변 지역에서의 악취 유발 물질에 대한 규명 및 구체적 연구가 매우 미흡한 형편이며, 특히 악취물질 중에서도 주로 석유정제공장 등에서 배출되고 있는 황화합물²⁻⁵⁾에 대한 체계적인 연구는 거의 없는 실정이므로, 이에 대한 연구의 필요성이 제기되고 있다.^{6,7)} 이러한 악취물질의 측정방법으로는 직접관능법 외에 1994년 1월 1일 이후부터 도입·시행하고 있는 공기희석관능법과 기기분석법이 있다.⁸⁾ 사람의 후각에 의한 직접관능법이 신뢰도가 높은 측정방법으로 알려져 있으며 가장 많이 사용되고 있다. 그러나 직접관능법에 대한 객관성 및 정량화의 문제 때문에, 최근 들어 황화합물을 선택적이고 고감도로 검출할 수 있는 불꽃광도검출기(FPD: Flame Photometric Detector)를 이용한 GC법이 악취 측정의 기기분석법으로 선호

되고 있다. 현재까지 이 GC법에 의한 대기중 황화합물의 체계적인 정성·정량분석에 대한 국내의 보고는 거의 없는 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 GC법에 의한 석유화학공단 주변지역의 대기중 주요 악취원인 물질로 생각되는 황화합물의 정성·정량분석, 조사시기(survey time), 채취시간(sampling time), 조사지점(sampling site)별 농도분포에 관하여 연구·고찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 시료 채취방법

조사지점(sampling site)은 석유화학공단 인근지역의 4개소(#1~4지점)를 선정하였으며, 선정된 조사지점의 특성은 각각 다음과 같다.

#1 지점 : 주민이 많이 거주하는 지역

#2 지점 : 기상조건에 따라 악취가 심한 지역

#3 지점 : 풍향에 따른 오염물질의 분포를 분석 할 수 있으며 악취가 발생한 지역

#4 지점 : 공단에 인접하여 대기오염물질이 쉽게 분포될 수 있는 지역

조사시기(survey time)는 1996년 12월부터 1997년 3월까지의 기간 중 3회에 걸쳐서 측정하였으며, 1회 측정시 3일간 연속측정하고 1일 1개 지점에서 3개의 시료를 채취하였다. 시료채취는 황화합물에 높은 흡착저항을 갖는 5 l 용량의 Tedlar bag을 사용하였다. 시료채취시 대기 중 시료의 오염 및 손실을 방지하기 위하여, Teflon cock가 부착된 35cm × 40cm × 22cm 크기의 아크릴로 제작된 흡입상자와 흡인펌프를 사용하여, 1 l/min의 속도로 대기중의 공기를 흡인하여 발생된 대기압과 흡입상자내의 압력차를 이용하여 대기중의 시료가 흡인펌프나 기타 부속장치를 통과하지 않고 바로 Tedlar bag에 포집되도록 하였다. 또한 채취

한 시료는 12시간 이내에 분석하였다.

2.2. 시료 농축방법

대기 중에서 채취한 시료는 농도가 매우 낮기 때문에 정성 및 정량분석을 위해서는 시료의 농축이 필수 불가결하다. 시료를 농축시키기 위하여 내경이 3mm인 경질유리로 된 U자형 시료농축관을 사용하였다. 외부를 알루미늄 호일로 감싸고 그 위를 유리섬유 테이프로 절연하여 온도측정용 열전대를 붙이고, 니크롬선을 같은 간격으로 감은 후 다시 유리섬유 테이프로 고정시켰다. 시료농축관 내부를 10N-인산으로 세척하고 건조시킨 후, β, β' -oxydipropionitrile 25%/Chromosorb W(AW-DMCS)를 충전하였으며, 시료 흡인시 시료 농축관은 액체산소를 이용하여 저온으로 유지하였다. 분석시료 흡입장치(VPC-10, Shimadzu, Japan)를 이용하여 흡인속도 1 l/min으로 5분 동안 Tedlar bag내의 시료를 흡인하여 액체산소로 저온 냉각된 시료 농축관에 시료를 농축하였다.

2.3. 분석방법^{8,9)}

악취 측정방법으로는 직접 관능법, 공기희석 관능법 및 기기분석법이 있으나 사람의 후각에 의한 직접관능법이 신뢰도가 높은 측정방법으로 알려져 있다. 직접 관능법이 가장 많이 사용되고는 있지

만, 객관성 문제 및 정량화의 어려움 때문에 본 연구에서는 GC법에 의한 기기분석법으로 악취 물질에 대한 정성 및 정량분석을 행하였다.

불꽃광도검출기(FPD)가 장착된 가스크로마토그래프(GC-17AG, Shimadzu, Japan)를 사용하였으며, 분석컬럼은 50m 길이의 CBP10-S50-050 capillary 칼럼을 사용하였다. 시료 농축관에 흡착농축된 시료는 thermal desorption unit를 이용하여 70°C에서 2min동안 열탈착시켰다. 시료주입부의 온도는 150°C, 검출기의 온도는 250°C였으며, 칼럼의 온도는 40°C에서 12분 동안 유지한 후 분당 30°C로 승온시켜 최종적으로 120°C에서 7분 동안 유지시켰다. 칼럼의 압력은 40psia에서 12분 동안 유지하였으며, 분당 60psia로 승압하여 최종적으로 100psia에서 7분 동안 유지하였다. 또한 split ratio는 1/20로 조절하였다.

대표적인 악취물질로서 황화합물 중 황화수소 [hydrogen sulfide, H₂S], 메틸머르캅탄[methyl-mercaptan, CH₃SH], 황화디메틸[dimethyl sulfide, (CH₃)₂S]과 이황화디메틸[dimethyl disulfide, (CH₃)₂S₂]을 선택하였으며, 이들 황화합물의 물리화학적 특성을 Table 1에 나타내었다. 정성과 정량분석을 위한 황화합물의 표준물질로서 H₂S, (CH₃)₂S 및 (CH₃)₂S₂는 Aldrich(USA)사의 특급시약을, 그리고 CH₃SH는 Wako(Japan)사의 특급시약을 각각 사용하였다.

Table 1. Physical and chemical properties of sulfur compounds.^{10,11)}

Properties Odors	Molecular Weight (g)	Threshold of Odor (ppm)	Solubility (100ml, 20°C)	Melting Point (°C)	Boiling Point (°C)	Specific Gravity (-)
Dimethyl Sulfide [(CH ₃) ₂ S]	62.14	0.001	insoluble	-83	36.2	1.846
Hydrogen Sulfide [H ₂ S]	34.08	0.00047	0.3846g	-85.5	-60.7	1.540
Dimethyl Disulfide [(CH ₃) ₂ S ₂]	94.20	-	-	-85	90	1.065
Methyl Mercaptan [CH ₃ SH]	48.11	0.0021	2.33g	-123	5.96	0.895

3. 결과 및 고찰

3.1. 정성 및 정량분석

대기중에 분포하는 황화합물은 매우 미량 농도이므로, 정확한 정성 및 정량분석을 위해서는 낮은 농도 범위에서의 정확한 검량선이 필요하다. 검량선 작성을 위한 각각의 표준용액은 표준시약을 필요한 농도까지 용매로 희석하여 사용하였다. Fig. 1에 H_2S , $(\text{CH}_3)_2\text{S}$, $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$, CH_3SH 의 정성분석을 목적으로 4가지의 황화합물에 대한 크로마토그램을 나타내었다. 실험조건하에서 황화합물들은 H_2S , CH_3SH , $(\text{CH}_3)_2\text{S}$, $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$ 의 순서로 검

출되었으며, retention time은 각각 7.881, 9.006, 11.251, 16.008min으로 나타났다.

또한 정량분석을 위하여 4가지 황화합물의 시료에 대한 각각의 검량선을 구하였다. Fig. 2는 99.5%의 H_2S 를 필요한 농도까지 희석하여 제조한 H_2S 의 표준용액에 대한 검량선을 나타내며, 0~45ppb의 농도범위에서 R^2 값은 0.9951로서 낮은 농도에서도 높은 상관관계를 보여주고 있다. Fig. 3은 95% CH_3SH 를 희석하여 조제한 CH_3SH 의 표준용액에 대한 검량선을 나타내고 있으며, 0~45ppb의 농도 범위에서 R^2 값은 0.9972로서 좋은 상관관계를 보여주고 있다. Fig. 4는 98% $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ 를 희석하여 조제한 $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ 의 표준용액에 대한 검량선

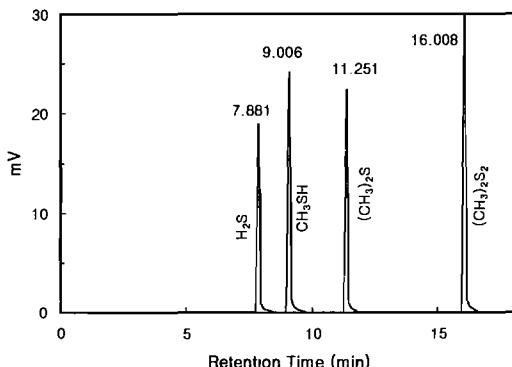


Fig. 1. Gas chromatogram for several sulfur compounds.

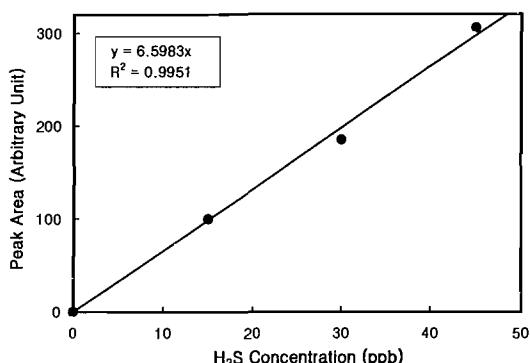


Fig. 2. Calibration curve of hydrogen sulfide [H_2S].

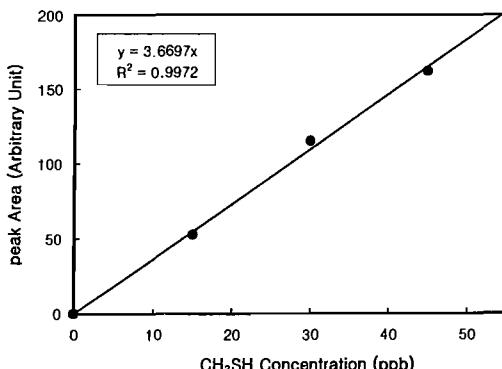


Fig. 3. Calibration curve of methyl mercaptan [CH_3SH].

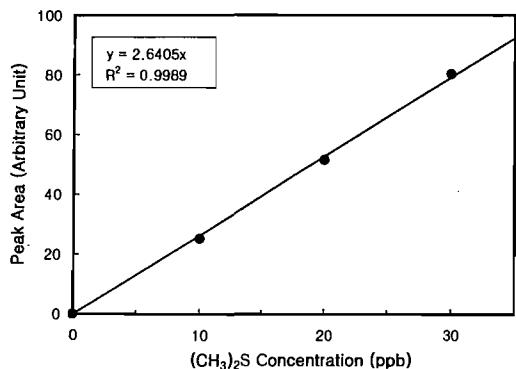


Fig. 4. Calibration curve of dimethyl sulfide [$(\text{CH}_3)_2\text{S}$].

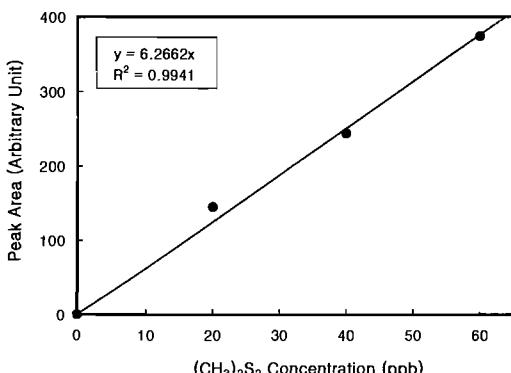


Fig. 5. Calibration curve of dimethyl disulfide $[(\text{CH}_3)_2\text{S}_2]$.

을 나타내고 있으며, 0~30ppb의 농도 범위에서 R^2 값은 0.9989로서 높은 상관관계를 보여주고 있다. 또한 Fig. 5는 98% $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$ 를 희석하여 조제한 $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$ 의 표준용액에 대한 검량선을 나타내고 있으며, 0~60ppb의 농도 범위에서 R^2 값은 0.9941로서 좋은 상관관계를 보여주고 있다. 이와 같은 결과로부터 악취물질인 황화합물의 정량분석을 위한 H_2S , $(\text{CH}_3)_2\text{S}$, CH_3SH 및 $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$ 에 대한 각각의 검량선은 전부 상관계수(R^2)값이 0.9941 이상으로 매우 우수한 직선의 상관관계를 나타내고 있다. 또한 H_2S , CH_3SH , $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ 및 $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$ 의 감도(sensitivity)는 각각 6.5983, 3.6697, 2.6405 및 6.2662로 분석대상 황화합물의 단위량당 면적은 H_2S 가 가장 크고 $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$ 가 가장 작게 나타났다.

각각의 황화합물에 대한 상대감도(relative sensitivity)는 $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ 를 기준으로 할 때, H_2S 는 2.499, $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$ 는 2.373, CH_3SH 는 1.390이였다.

3.2. 1차조사(First Survey)

1차조사(1996년 12월 17~19일)시 4개 지점에서 시료를 채취하여 분석한 결과를 Table 2에 나타내었다. 시료채취시 기상조건은 전형적인 겨울 날씨였다. 1회조사(1996. 12. 17, 오후)시 온도는 8.4~14°C였고 구름이 많이 낀 상태였다. 2회조사(1996. 12. 18, 오전)시 온도는 -1~4°C였고 바람이 심하였다. 3회조사(1996. 12. 19, 오전)시 온도는 -4~6°C였으며 구름이 많이 낀 상태였다. 분석결과 황화수소(H_2S)를 제외한 다른 3가지의 황화합물은 대부분 검출한계 이하였다. 조사대상 석유화학공단에서 머르캡탄(mercaptan)류를 다른 물질로 변환시키는 시설을 가동하고 있기 때문에 황화수소(H_2S)를 제외한 다른 황화합물은 거의 검출되지 않는 것으로 판단된다. 3일간의 연속 측정결과, 황화수소(H_2S)의 농도범위는 6.96~15.75ppb의 범위였으며, 각 지점을 포함한 1차조사시의 평균농도는 10.88ppb이었다.

3.3. 2차조사(Second Survey)

2차조사(1997년 1월 16~18일)시 3일간 4개의 지점에서 대기시료를 채취하여 분석한 결과를 Table 3에 나타내었다. 채취시 기후조건은 전형적인 겨울 날씨였다. 1회조사(1997. 1. 16, 아침)시 온도는 -1~8°C였고 안개가 많이 낀 상태였다. 2회조사(1997. 1. 16, 밤)시 온도는 -2~0°C였고 약한 바람이 불었다. 3회조사(1997. 1. 17, 아침)시 온도는 -2~0°C였으며 바람이 없는 상태였다. 분석결과 1차

Table 2. Results of odors with sampling sites(First Survey).

Sampling Sites		H ₂ S			CH ₃ SH			(\text{CH}_3)_2\text{S}			(\text{CH}_3)_2\text{S}_2			(Unit : ppb)		
		No. 1	No. 2	No. 3	No. 1	No. 2	No. 3	No. 1	No. 2	No. 3	No. 1	No. 2	No. 3	No. 1	No. 2	No. 3
#1		14.07	9.77	9.09	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
#2		10.43	12.56	15.75	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
#3		10.06	7.96	10.60	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
#4		13.28	6.96	10.00	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

Table 3. Results of odors with sampling sites(Second Survey).

(Unit: ppb)

Sulfur Compounds		H ₂ S			CH ₃ SH			(CH ₃) ₂ S			(CH ₃) ₂ S ₂		
Sampling Sites		No. 1	No. 2	No. 3	No. 1	No. 2	No. 3	No. 1	No. 2	No. 3	No. 1	No. 2	No. 3
#1		14.54	14.45	18.55	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
#2		18.86	20.73	33.66	ND	ND	0.13	ND	ND	ND	ND	ND	ND
#3		11.84	-	19.43	ND	-	ND	ND	-	ND	ND	-	ND
#4		19.31	-	13.57	ND	-	ND	ND	-	ND	ND	-	ND

Table 4. Results of odors with sampling sites(Third Survey).

(Unit: ppb)

Sulfur Compounds		H ₂ S			CH ₃ SH			(CH ₃) ₂ S			(CH ₃) ₂ S ₂		
Sampling Sites		No. 1	No. 2	No. 3	No. 1	No. 2	No. 3	No. 1	No. 2	No. 3	No. 1	No. 2	No. 3
#1		11.04	11.74	10.29	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
#2		8.85	46.06	10.06	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
#3		8.85	14.15	8.50	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
#4		6.49	11.32	8.52	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

조사시의 분석결과와 같이 황화수소(H₂S)를 제외한 다른 3가지의 황화합물은 대부분 검출한계 이하였다. 황화수소(H₂S)의 농도범위는 11.84~33.66ppb의 범위였으며, 각 지점을 포함한 2차조사시의 평균농도는 18.08ppb 이었다. #2 지점에서 3회 조사시 CH₃SH의 농도가 0.13 ppb로 측정되기는 하였으나 대표성을 나타내기는 어려운 것으로 판단된다.

3.4. 3차조사(Third Survey)

3차조사(1997년 3월 21~23일)까지 3일간 4개 지점에서 시료를 채취하여 분석한 결과를 Table 4에 나타내었다. 1회조사(1997. 3. 21, 밤)시 온도는 9~11°C였고 안개가 많이 헤친 상태였다. 2회조사(1997. 3. 22, 아침)시 온도는 5.5~7°C였고 약한 바람이 불었다. 3회조사(1997. 3. 22, 저녁)시 온도는 3~4°C였으며 바람이 없는 상태였다. 분석결과 1차조사시의 분석결과와 같이 황화수소(H₂S)를 제외한 다른 황화합물은 대부분 검출한계 이하였다. 3일간의 연속 측정결과, 황화수소(H₂S)의 농도범위는 6.49~46.06ppb의 범위였으며, 각 지점을

포함한 3차조사시의 평균농도는 12.99ppb이었다. 일반적으로 밤중에 악취가 심하므로, 2차조사시 2회조사와 3차조사시 1회조사는 자정을 전후하여 시료를 채취하여 분석한 결과, 다른 채취시간대의 농도와 별다른 차이를 보이지 않고 있다. 따라서 밤중에 심하게 발생하는 악취는 4가지 황화합물이외의 다른 악취물질에 의하여 발생되는 것으로 판단된다.

Fig. 6은 조사시기별 채취시간 및 전체의 황화수소(H₂S) 평균농도를 나타내고 있다. 조사시기별로는 2차조사시 H₂S의 평균농도가 18.08ppb로서 가장 높게 나타났으며, 3차조사시 12.99ppb, 1차조사시 10.88ppb의 순서였다. 1차조사시 H₂S의 평균농도는 1회조사시 11.96ppb로 가장 높았으며, 3회조사시 11.36ppb 및 2회조사시 9.31ppb였다. 2차조사시 H₂S의 평균농도는 3회조사시 21.30ppb로 가장 높았으며, 2회조사시 17.59ppb 및 1회조사시 16.14ppb였다. 또한 3차조사시 H₂S의 평균농도는 2회조사시 20.82ppb로 가장 높았고 3회조사시 9.34ppb, 1회조사시 8.81ppb였다. 조사시기별 채취시간에 따른 시료채취시의 온도, 주간 및 야간, 바람, 안개

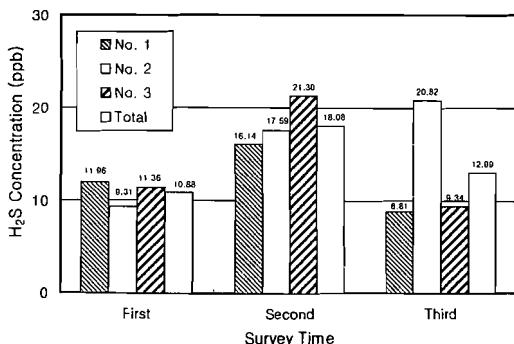


Fig. 6. Average concentration of H_2S with survey time.

등의 기상조건에 따른 영향이 뚜렷하게 관찰되지는 않았다. 따라서 임의의 조사지점에 대한 악취성분의 농도는 기상요소 및 지역의 특성이 큰 영향을 미치기도 하지만, 보다 중요한 것은 배출원으로부터 배출되는 악취물질의 농도와 배출량이 가장 크게 기여하는 것으로 판단된다.

3.5. 악취분석 평가

Fig. 7에 각각의 조사지점(sampling site)별 조사시기(survey time)별 및 전체의 H_2S 평균농도를 나타내었다. 1차조사(first survey) 시 #1, 3, 4 지점의 H_2S 농도는 약 9~11ppb 정도였으며, #2 지점에서는 12.91ppb로서 가장 높은 농도를 나타내고 있다. 2차조사(second survey) 시 #1, 3, 4 지점의 H_2S 농도는 약 16ppb 정도였으며, #2 지점에서는 24.42 ppb로서 가장 높은 농도를 보여주고 있다. 3차조사(third survey) 시 #1, 3, 4 지점의 H_2S 농도는 약 9~11ppb 정도였으며, #2 지점에서는 21.66ppb로서 가장 높은 농도를 나타내고 있다. 이와 같이 조사지점의 특성상 기상조건에 따라 악취가 심한 지역인 #2 지점의 H_2S 농도가 다른 지점에 비하여 높은 농도를 보여주고 있으며, 황화수소(H_2S)의 threshold 값이 Table 1에 나타낸 바와 같이 0.47ppb인 점을 고려하면,

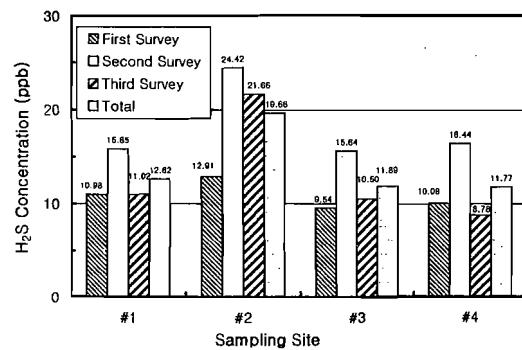


Fig. 7. Average concentration of H_2S with sampling sites.

이 지점에서 발생하는 심한 악취의 대부분은 H_2S 에 기인하는 것으로 판단된다.

국내의 황화수소(H_2S) 관련 배출허용기준[대기환경보전법(개정 '92. 8. 8. 시행 '94. 1. 1.)]을 보면, 산업입지 및 개발에 관한 법률 제6조 내지 제8조의 규정에 의하여 지정된 국가산업단지·지방산업단지 및 농공단지 등이 해당되는 공업지역안의 사업장인 경우는 0.2ppm 이하이며, 기타 지역안의 사업장인 경우는 0.06ppm 이하이다.¹²⁾ 또한 산업안전보건법(개정 '90. 1. 13)에서 황화수소를 작업장 유해물질로 규정하고, 미국 ACGIH(미국 산업위생정부전문가회의)에서 권고한 TWA(Time Weighted Average Concentration : 8시간 가중 평균치) 10ppm, STEL(Short Term Exposure Limit: 단시간 노출허용농도) 15ppm을 작업환경 조건으로 정하여 규제하고 있다.¹³⁾

황화수소(H_2S)에 대한 미국의 환경기준을 보면, 주 별로 약간의 차이는 있지만, 캘리포니아주의 경우 1시간 평균농도가 0.1ppm(100ppb) 이하이며, 미조리 주의 경우 0.5시간 평균농도가 0.05ppm(50ppb) 이하이다. 또한 펜실바니아 주는 1시간 평균농도가 0.1ppm 이하, 24시간 평균농도는 0.005ppm(5ppb) 이하로 규정하고 있다.¹⁴⁾

석유화학공단 주변지역의 악취물질 중 황화합물에 대한 조사 결과, 조사기간 중 황화수소(H_2S)

의 농도 범위는 6.49~46.06ppb였으며, 전체의 평균농도는 13.98ppb였다. 국내 환경부의 배출허용기준인 공업지역 안의 사업장은 200ppb(기타지역 사업장 60ppb)를 넘는 경우는 관찰되지 않았으며, 전지역에서 허용기준 이하의 농도를 나타내었다. 그러나 미국의 환경기준인 1시간 평균농도가 100ppb, 0.5시간 평균농도가 50ppb, 24시간 평균농도가 5ppb 이하인 점과 조사결과 전체의 평균농도가 13.98ppb인 점을 고려하면, 단기 평균농도인 50~100ppb 보다는 낮은 측정값을 보였지만, 24시간 평균농도 보다는 높은 값으로 향후 지속적인 조사분석의 필요성이 제기되고 있다.

4. 결 론

석유화학공단에서 배출되는 대표적인 악취 유발 물질중 황화합물에 대한 조사 분석 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 분석조건 하에서 황화합물들은 H_2S , CH_3SH , $(CH_3)_2S$ 및 $(CH_3)_2S_2$ 의 순서로 검출되었으며, retention time은 각각 7.881, 9.006, 11.251 및 16.008min 이였다.
- 2) 4가지 황화합물들에 대한 검량선을 작성한 결과, 상관계수(R^2) 값이 모두 0.9941 이상으로 매우 우수한 직선의 상관관계를 보였다.
- 3) H_2S , CH_3SH , $(CH_3)_2S$ 및 $(CH_3)_2S_2$ 의 감도 (sensitivity)는 각각 6.5983, 3.6697, 2.6405 및 6.2662, 상대감도(relative sensitivity)는 $(CH_3)_2S$ 를 기준으로 할 때, 각각 2.499, 1.390, 1.000 및 2.373로 분석대상 황화합물의 단위 량당 면적은 H_2S 가 가장 크고 $(CH_3)_2S$ 가 가장 작게 나타났다.
- 4) 황화수소(H_2S)를 제외한 다른 황화합물들은 거의 검출되지 않았으며, 검출된 황화수소의 농도가 국내의 환경부 배출허용기준과 미국의 단기 환경기준을 초과하는 지점은 없었다.

5) 채취시간과 조사지점에 따른 황화수소(H_2S)의 농도변화는 뚜렷하지 않았으나, #2 지점이 다른 지점에 비하여 황화수소의 평균농도가 높아, 이 지점에서 발생되는 악취의 일부는 황화수소에 기인되는 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

- 1) 환경부, 환경백서, 남형문화 (1998).
- 2) Nolen, S. L., Swisher, S. E., Bays, J. N., and Zoeller, E. G., "Map an effective odor control strategy", Chemical Engineering Progress, September (1994).
- 3) Siegell, J. H., "Solve plant odor problems", Chemical Engineering Progress, January (1996).
- 4) Martin, A. M., Nolen, S. L., Gess, P. S., and Baesen, T. A., "Control odors from CPI facilities", Chemical Engineering Progress, December (1992).
- 5) Zhu, J., Bundy, D. S., Li, X. W., and Rashid, N., "Reduction of odor and volatile substances in pig slurries by using pit additives", J. Environ. Sci. Health, A32(3) (1997).
- 6) 한국과학기술연구원, 여천공단 주변마을 환경영향 및 대책에 관한 연구 (1996).
- 7) 국립환경연구원, 여천공단 주변 환경오염실태 현지조사 결과보고서(1단계) (1996).
- 8) 편집부, 대기오염공정시험방법, 5판, 동화기술 (1998).
- 9) 일본 규격협회, 배가스중 황화수소분석방법 (JIS K 0108), 일본 규격협회 (1983).
- 10) Parthum, C. A., Odor control for wastewater facilities, manual of practice No. 22, WPCF, Washington, D. C. (1979).
- 11) Joint Task Force of the WEF and ASCE, Odor control in waste water treatment plants, ASCE Manuals and Reports on Engineering Practice No. 82, WEF and ASCE (1995).

- 12) 한국산업안전공단, 물질안전보건자료(MSDS)-
황화 수소[98/740], 한국산업안전공단 (1998).
- 13) 환경부, 환경통계연감 (1997).
- 14) Liptak, B. G., Environmental Engineer's Handbook, Vol. 2 (1984).