

GC/FPD에 의한 대기 중 황화합물 농도분포에 관한 연구

양성봉* · 유미선 · 황희찬
울산대학교 화학·생명과학부
(2002. 12. 18 접수, 2003. 1. 15 승인)

A Study on the Distribution of Atmospheric Concentrations of Sulfur Compounds by GC/FPD

Sung Bong Yang*, Mee Seon Yu, Hee Chan Hwang
School of Applied Chemistry and Biological Science, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea
(Received Dec. 18, 2002, Accepted Jan. 15, 2003)

요 약 : 공업지역에서 악취원인물질로 잘 알려진 황화물은 매우 낮은 최소 후각감지농도를 나타낸다. 여러 악취발생원 주변의 대기 중 미량의 황화합물을 아르곤에서 농축시켜 선택성과 감도가 우수한 불꽃 광도 검출기 (FPD)가 장착된 가스크로마토그래프를 이용하여 측정하였다. 25% β,β -Oxydipropionitrile, 60/80 Chromosob W가 저온농축을 위한 흡착제로 되었으며 이를 충전 유리컬럼의 충전제로도 사용하였다. 악취시료의 농축량은 0.1~3.0L 범위에서 채취장소에 따라 달리하였다. 주거지역과 사업장 부지경계선상에서의 공기 및 하수처리장과 같은 공업지역 내 사업장의 배출구 가스 중의 휘발성 황화합물의 농도를 측정하였다.

Abstract : Sulfur compounds which are well-known odor-active compounds in industrial area have very low detection threshold values. Trace amounts of volatile sulfur compounds in environment air around several odor sources were concentrated in liquid argon bath and determined by gas chromatograph with flame photometric detector (FPD) which exhibits very good selectivity and sensitivity. 25% β,β -Oxydipropionitrile on 60/80 Chromosorb W was used as adsorbent for the preconcentration of sulfur compounds in air sample and also as packing material for a packed glass column. Concentration volume of air sample was different from place to place in the range of 0.1~3.0L. Atmospheric concentrations of sulfur compounds in air of residential districts and boundaries of business establishments, and also those in the exhausted gases of emission points such as a sewage disposal plant in industrial area were measured.

Key words : odor, volatile sulfur compounds, GC/FPD, odor-active compounds, sensory detection threshold value

★ Corresponding author
Phone : +82+(0)11-569-0117 Fax : +82+(0)52-259-2348
E-mail : sby1024@korea.com

1. 서 론

악취물질 중 휘발성 황 화합물은 주로 동·식물이 분해 및 부패될 때 발생되며, 계란 썩는 냄새, 양파 및 양배추 썩는 냄새를 유발시키는 성분이다. 이러한 악취 성분들은 주로 석유정제공장, 크라프트 펄프공장, 레이온 공장, 의약품 제조공장, 하수처리장, 분뇨처리장, 쓰레기 매립장, 피혁공장, 생선가공공장 등 여러 사업장에서 배출된다고 알려져 있다.¹ 특히, hydrogen sulfide, methyl mercaptan(MM), dimethyl sulfide(DMS), dimethyl disulfide(DMDS)와 같은 화합물들은 최소감지농도가 매우 낮고, 악취민원의 원인이 되는 경우가 많아 현재 우리나라 뿐 아니라 많은 나라에서 규제대상물질로 지정되어 있다.^{2,4}

우리 나라의 허용 기준치는 공업지역 내 사업장 부지 경계선에서는 hydrogen sulfide : 60 ppbv 이하, methyl mercaptan : 4 ppbv 이하, dimethyl sulfide : 50 ppbv 이하, dimethyl disulfide : 30 ppbv 이하이며, 기타 지역내 사업장 부지경계선에서는 hydrogen sulfide : 20 ppbv 이하, methyl mercaptan : 2 ppbv 이하, dimethyl sulfide : 10 ppbv 이하, dimethyl disulfide : 9 ppbv 이하가 되도록 규정하고 있다.⁵ 이들 화합물의 분석법은 대기보전법의 악취배출허용기준 및 배출물질 유량을 측정하기 위한 대기오염 공정시험법(악취편)에서 기기분석법 제2항에 명시되어 있다. 그러나 우리 나라의 공정시험법에 나온 방법에 의해 실제 대기 중 이들 성분의 측정사례는 극히 적은 듯하다.^{6,7} 이러한 이유로는 대기 중 황화합물이 냄새로 느끼는 농도 즉 최소감지농도나 규제농도가 수~수십 ppb로 낮은 농도여서 이 정도의 농도를 검출하기 위해서는, 시료 공기 중에서 이들 화합물만을 선택적으로 농축해야 하는 과정이 따르고, 사용되는 표준물질에 대한 취급이 어렵거나 또한 이들 화합물에 대한 선택성이나 감도가 높은 검출기 (flame photometric detector)^{8,9}를 사용하여야 한다는 어려움이 있었을 것으로 예상된다.

본 연구에서는 우리나라의 공정시험법에 명시된 방법을 따랐고 분명하지 않는 점은 외국의 자료¹⁰⁻¹¹를 참조하여 공기 중 황 화합물의 측정을 실시하였다. 그리고 측정대상이 된 시료는 우리나라에서 최근 악취민원이 빈번한 지역의 공업지역 내 사업장 부지경계선 및 배출구, 하수처리장, 위생매립지 등과 같은 배출구 가스 또는 악취 민원이 있는 주거지에서 악취를 느낀

시점에서의 냄새공기로 하였다.

2. 실험 방법

2.1. 시약 및 기기

본 연구에서 사용된 공기 중 황화수소 및 저비점 메틸탄류는 우리나라 및 일본의 악취 물질 분석에 관한 공정시험법에 명시된 것이다. 따라서 이 방법에서 사용되는 각종 가스 및 시약과 장비 그리고 분석에서의 검량선 작성법, 각 황 화합물의 최소검출 농도, 재현성 등에 관한 정보는 문헌^{1,6,7,9,10}에 상세히 명시되어 있으므로 본 연구에서는 실제 악취 민원 지역이나 공업지역에서의 대기 중 또한 배출구 가스의 황계 화합물의 농도를 측정하는 것에 중점을 두었다. 또한 시료 분석에서 있어서 이들 문헌에 분명히 명시되지 않았던 부분에 대해 간단히 언급하도록 하였다.

우선 검량선 작성을 위해 정유공장의 탈황공정에서 발생하는 황 화합물을 정량하기 위해 사용되는 황화수소 가스 (Research Purity, 99.998%, Scott Specialty Gases)를 1 l 유리병에 받아 사용하였다. Methyl mercaptan 가스는 Aldrich사에서 공급하는 99.5% 가스 (Catalog No. 29,551-5)를 그대로 사용하였다. Carbon disulfide, dimethyl sulfide, dimethyl disulfide 등은 Junsei 사 특급시약을 사용하였다. 황화수소와 메틸메르캅탄 교정용 표준 가스는 1.0 l 표준 가스병에 깨끗한 질소 가스를 채워 여기에 각 가스를 1.0 ml 주입하여 1000 ppm (0 °C, 101.3 kPa)의 교정용 가스로 삼았다. 황화메틸과 이황화메틸을 각각 3.0 µl, 4.0 µl를 깨끗한 질소가 채워진 1.0 l 표준 가스병에 마이크로시린지를 통해 주입하여 기화시켰다. 이 교정용 가스는 황화메틸 및 이황화메틸이 각각 915 ppm, 1000 ppm(0 °C, 101.3 kPa)에 해당한다. 한편 이황화탄소 등의 다른 가스에 대해서도 이와 유사한 방법으로 교정용 가스를 제조하였다.

공기 중 황화합물의 농측관으로는 Pyrex 유리재질로 된 U자관에 Supelco사 β,β-Oxydipropionitrile를 Chromosorb W, 60/80mesh에 25% 도포한 충전제를 채운 것을 사용하였다. GC 분리 컬럼은 Shimadzu사 glass packed column (ID 3.2 mm, 2.1 m)에 농측관에 사용된 것과 같은 것을 넣어 만들었다. 실험에 사용한 분석기기는 Shimadzu 9A, GC/FPD를 사용하였으며, 시료 농측관 및 시료도입부 연결관의 온도조절과 유량의 변경은 Shimadzu사 FLS-1을 사용하였다.

2.2. 컬럼 및 시료 농축관의 충전

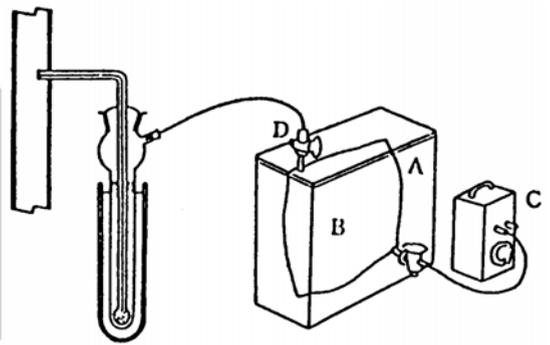
황화합물 분석 시 재현성 및 성분 피이크의 꼬리꼬림 현상을 줄이기 위해서 시료 농축관과 glass packed column은 충전제를 채우기 전에 다음과 같은 전처리가 필요했다. 즉, 컬럼 및 시료 농축관을 깨끗이 세척 후 10 N H₃PO₄ 수용액 또는 (0.05 N H₃PO₄+아세톤) 혼합용액으로 내면을 고르게 세정하였으며, 질소가스를 흘리면서 내부를 완전히 건조시켰다⁹. 컬럼 및 시료 농축관의 산 처리 후 진공펌프를 이용하여 충전물을 충전하였으며, 이 때 이들의 양쪽 입구를 막아주는 석영 유리솜도 산 처리한 것을 사용할 필요가 있었다. 컬럼과 시료 농축관에 동일하게 충전하여 사용한 β, β-Oxydipropionitrile 25%, Chromosorb W (60/80mesh) 충전제는 그 사용 제한 온도가 90°C에 불과하여 수분이나 고비점에 해당하는 성분들이 컬럼과 농축관으로 축적될 경우 신속히 이들 불순물이 제거되지 않았기 때문에 주기적으로 컬럼 및 시료 농축관을 baking할 필요가 있었다.

2.3. 공기 시료의 채취방법

악취시료를 채취하는 방법은 환경 중에서 느끼는 악취의 정도 혹은 배출구와 같은 발생원의 조건에 따라서 달라하였다. 수분 함량이 적고 냄새가 심하지 않은 일반 환경 시료일 경우에는 휴대용 흡인펌프를 사용하여 단시간에 채취하였으며, 악취가 심한 배출원의 공기시료는 흡인 펌프가 오염되는 것을 막기 위해서 진공박스를 이용하여 채취하였다. 그리고 시료 공기를 담은 재질은 시중에서 판매되고 있는 10 l polyester bag을 이용하였다¹². 채취된 시료는 가능한 한 빠른 시간 내에 실험실에 운반하여 농축 분석하였다.

채취된 시료 속에 많은 양의 수분이 포함되어 채취용 봉지의 벽에 이슬이 맺힐 정도인 경우에는 물에 어느 정도 녹을 수 있는 황화수소나 methyl mercaptan이 시료 채취과정에서 사용되는 각종 재료의 벽에 묻을 수 있어서 정확한 농도를 측정하기 어려울 것으로 예상되었다. 뿐만 아니라 이러한 시료의 경우 GC/FPD로 분석할 때 수분영향에 의한 성분 피이크의 꼬리꼬림 현상이 심해지고 각 피이크의 머무름 시간 (retention time) 변동폭도 커지기 때문에 성분의 정성작업이나 부정확한 정량결과를 초래하였다. 따라서 문헌¹에 보고된 바와 같이 연도 배출구처럼 수분을 다량으로 함유한 가스의 경우는 Fig. 1과 같이 배출원과 시료채취용기 사이에 12 N

황산 용액 (20 mL)이 든 impinger를 설치하여 1 l/min의 유량으로 수분을 제거시켜 채취하였다. 그러나 수분이 비교적 많이 함유된 대기 시료일지라도 황화합물 성분이 저농도로 존재할 경우에는 시료 포집방법을 달리해야만 했다. 이는 황산 용액에 저농도의 황화합물 대기 시료를 통과시키게 되면 그 농도가 현격하게 줄어들 수 있기 때문이었다. 이러한 시료는 분석전 시료봉지에 응축이 생겼는지는 확인하여 응축이 생겼다면 시료봉지를 다른 시료봉지와 연결하여 시료공기를 다른 채취봉지에 옮겨 담아 수분이 다소 제거된 공기시료를 얻도록 하였다. 이 방법을 사용할 경우 수분에 의한 꼬리꼬림 현상이 확연히 줄어들었으며 특히 끓는점이 낮은 hydrogen sulfide, carbon disulfide, methyl mercaptan, dimethyl sulfide와 같은 성분에 대해서는 매우 좋은 결과를 얻을 수 있었다⁹.



A: Sample case B: Sampling bag C: Vacuum pump D: Cock
Fig. 1. Schematic diagram of sampling method.

2.4. 시료의 농축 및 분석방법

사용할 시료 농축관은 Table 1의 분석조건에 의해 공시험을 실시함으로써 농축관 내부의 불순물 유무를 미리 확인한 후 사용하였다. 운반기체 (N₂)를 1 l 정도 농축 분석했을 때 불순물이 확인되지 않으면 불순물 제거관 (molecular sieve 5 Å 충전)은 장착하지 않아도 무방하였다.

Fig. 2는 포집한 대기시료를 농축 및 분석하는데 사용된 장비를 개략적으로 나타낸 것이다. 시료를 농축하는 방법은 먼저 Dewar bottle에 액체 아르곤을 주입하여 불순물 제거관 (impurity tape) 및 시료 농축관 (concentration tube)을 충분히 냉각하였다.

Table 1. Experimental conditions of GC/FPD

Gas Chromatograph	Shimadzu GC-9A	
Detector	FPD	
Column	Glass packed column ID:3.2 m, L:1.5 m	
Coolant	Liquid argon	
Packing	Column and concentration tube	25% β,β -Oxydipropionitrile Chromosorb W HP 60/80 Max. Temp. : 90 °C
	Impurity trap	Molecular Sieve 5A, 60/80
Temperature	Injector	150 °C
	Column	70 °C, isothermal
	Detector	150 °C
	Concentration tube	-185 → 70 °C
Carrier gas	N ₂	60 mL/min
Fuel gas	H ₂	30 ml
	Air	300 ml

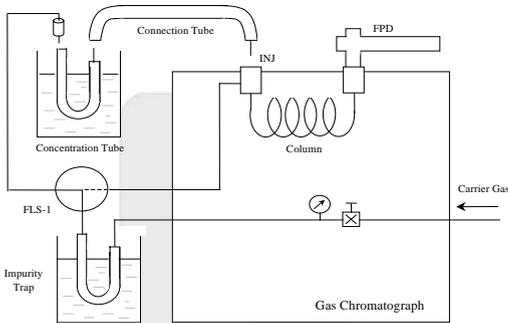


Fig. 2. Schematic diagram of a concentration tube and GC/FPD.

검량선은 앞서 만든 교정용 가스를 gas-tight syringe 로 1.0 ml 받아 정제된 질소가스로 채운 부피 1000 ml 의 유리병에 주입하여 표준 가스로 삼았다. 이 표준가스 1.0 ml부터 5.0 ml까지를 농축관이 냉각된 상태에서 주입하여 시료농축관을 -185.7 °C에서 70 °C까지 2 분내에 승온시켜 저온 농축된 황화합물을 GC 컬럼으로 가열 탈착시켜 도입하였다. 이때 GC injector와 detector의 온도는 각각 150 °C로 하였으며 사용한 운반기체 (N₂)의 유속은 60 mL/min으로 하였다. 이 검량선에 이용된 교정용 가스 1.0 ml는 황화수소로서 1.0 ppm, 황화메틸로서는 0.9 ppm 및 이황화메틸로서 1.0 ppm (0 °C, 101.3 kPa)에 해당한다. FPD 검출기는 넓은 농도영역에서는 직선성이 떨어지므로 직선성이 있

는 농도범위를 나타내도록 표준 가스 주입량을 조정하여 검량선을 작성하였다. Fig. 3은 이와 같이 하여 얻은 황화수소의 검량선을 나타낸 것이다.

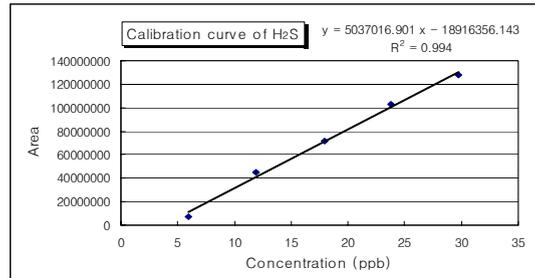


Fig. 3. Calibration curve of hydrogen sulfide with linear range.

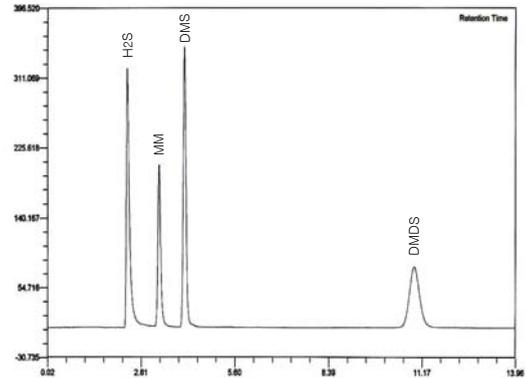


Fig. 4. Typical chromatogram of sulfuric compounds containing standard gas preconcentrated at low temperature.

Fig. 4는 1.0 l의 표준가스병에 hydrogen sulfide, methyl mercaptan, dimethyl sulfide, dimethyl disulfide를 각각 5.97 ppbv, 1.99 ppbv, 1.82 ppbv, 1.99 ppbv의 농도로 조정된 표준가스를 농축 분석한 예를 나타낸 것으로 피크의 분리도 상당히 양호하였다. 시료 봉지에 채워진 대기 시료의 경우 표준 가스와 마찬가지로 농축관을 충분히 냉각시킨 후 채워진 시료봉지와 진공펌프를 농축관의 양쪽에 연결하여 일정량의 시료를 500 mL/min의 유속으로 흡입 농축시켰다. 대기 시료의 저온 농축량은 악취 발생원에 따라 달라하였는데 악취를 느낄 수 없거

나 또는 미약하게 느낄 수 있는 일반 부지경계선에서는 2~3 l, 약취를 분명히 느낄 수 있는 부지경계선에서는 1~2 l, 약취를 심하게 느낄 수 있는 특정 약취 배출원 및 배출구에서는 1 l 이하의 시료를 농축하였다. 시료의 농축이 끝나면 연결관 (Concentration tube)을 이용하여 냉각된 상태에 있는 시료 농축관을 GC/FPD의 injection port와 연결하고 급속 승온하여 GC에 도입하였다. 표준가스 1.0 l 를 저온 농축했을 때 각 성분의 최소검출한계 (detection limit)는 H₂S: 2.0 ppb, CS₂: 0.4 ppb, MM: 1.0 ppb, DMS: 0.7 ppb, DMDS: 0.7 ppb였다. 아울러 표준 물질이 없는 COS에 대해서는 CS₂의 검량선을 적용하였다.

3. 결과 및 논의

3.1. 주거지역에서의 황화합물 농도분포

주거지역의 황화합물 농도분포를 조사하기 위해서 약 3 l 의 대기 시료를 농축 분석한 결과 Table 2와 같은 결과를 얻었다. 특히 이 자료에서 제시한 4지점은 모두 공장지역과 인접해있는 주거지역으로서 국내 S시의 공단인근을 나타내고 있다. 지점 A는 아파트 단지와 인접해 있는 시민 공원, 지점 B는 주거지 건물 옥상, 지점 C는 대학교 주차장, 지점 D는 한 기차 역 앞의 지점을 나타내고 있다.

Table 2. Concentrations (ppbv) of volatile sulfur compounds measured in residential districts near industrial area

Compound	Sensory threshold value(ppbv)	Site				Mean
		A	B	C	D	
Carbonyl sulfide	55	1.1	0.4	0.4	0.3	0.55
Hydrogen sulfide	0.50	-	-	-	-	-
Carbon disulfide	210	0.6	0.3	0.4	0.9	0.56
Methyl mercaptan	0.12	-	-	-	-	-
Dimethyl sulfide	0.12	-	-	0.8	-	0.8
Dimethyl disulfide	0.28	-	-	-	-	-

황화합물의 농도분포를 전반적으로 살펴보면 carbonyl sulfide, carbon disulfide, dimethyl sulfide가 매우 저 농도로 존재할 뿐 다른 성분들은 거의 검출되지 않았다. Carbonyl sulfide와 carbon disulfide의 농도는 일본에서 관측¹³된 이들 성분의 최소감지농도 (sensory detection

threshold value)보다 대부분 낮게 검출되었으나, 지점 C에서의 dimethyl sulfide 농도는 0.8 ppbv로써 최소감지농도보다 6배정도 더 높은 농도를 나타내었다. 오염되지 않은 일반 대기 중에서 존재하는 carbonyl sulfide와 carbon disulfide는 대체로 비슷한 농도분포를 나타내었으며 특히 D지점의 경우 공업지역과 매우 멀리 떨어져 있었음에도 불구하고 검출되는 carbonyl sulfide와 carbon disulfide의 농도가 다른 지점에서의 농도와 거의 비슷한 결과를 나타내었다.

3.2. 공업지역 내 사업장 부지경계선에서의 황화합물 농도분포

황화합물 농도분포를 조사하기 위해서 현장에서 실제로 약취를 느낄 수 있는 공업지역 내 사업장 부지경계선을 중심으로 대기 중 황화합물의 농도를 측정된 결과 Table 3과 같은 결과를 얻었다. 주거지역에서의 농도분포와 마찬가지로 carbonyl sulfide와 carbon disulfide는 모든 측정지점에서 검출되었으며 그 농도 값이 전반적으로 높아졌음을 관찰할 수 있었다. 그러나 그 최소감지농도보다는 훨씬 낮은 농도수치를 나타내었기 때문에 이 성분들이 그 지점의 약취원인물질이 되지는 못하는 것으로 확인되었다. 평균농도가 가장 높은 성분은 hydrogen sulfide임을 알 수 있었지만 일부 특정지점 외에는 거의 검출되지 않았다. 지점 F는 제지공장 주변도로에서 약취가 느껴질 때 시료를 포집하여 분석한 예로써 hydrogen sulfide의 농도가 181.9 pbv로 매우 높게 측정되었으며 이 지점에서 약취를 유발할 수 있는 주요 원인물질 중 하나로 여겨진다. 이는 측정된 농도를 최소감지농도로 나눈 값인 예상 약취농도 (odor index¹⁴, impact index¹⁵)가 364를 나타내어 이것만으로도 뚜렷한 약취를 느낄 수 있을 것으로 예상되기 때문이다. 이 외에 hydrogen sulfide가 검출된 G와 I지점은 각각 피혁공장과 섬유공장의 부지경계를 나타내고 있다.

Methyl mercaptan은 dimethyl sulfide와 함께 규제 황화합물 중에서 최소감지농도가 가장 낮은 것으로 알려진 대표적인 약취물질이다. 지점 H는 화학공장의 한 부지경계선을 나타내며 methyl mercaptan의 예상약취농도가 43으로써 약취를 유발하는데 기여할 수 있을 것으로 예상된다. Dimethyl sulfide는 최소감지농도보다 약간 높은 농도분포를 나타내었으며 dimethyl disulfide는 본 연구 기간동안 사업장 부지경계선에서는 검출되지 않았다. 우리나라의 공업지역 내 사업장 부지경계선

Table 3. Concentrations (ppbv) of sulfur compounds measured in the boundary of business

Compound	Site									Mean
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	
Carbonyl sulfide	0.5	1.3	0.8	0.5	0.5	2.9	0.7	3.2	0.7	1.2 (-)
Hydrogen sulfide	-	-	-	-	-	181.9	7.7	-	10.9	22.3 (45)
Carbon disulfide	0.2	10.7	0.5	0.4	0.4	22.7	0.7	2.3	1.1	4.3 (-)
Methyl mercaptan	-	-	-	-	-	-	-	5.1	1.9	0.9 (6)
Dimethyl sulfide	-	-	1.1	0.6	0.8	-	1.4	-	-	0.4 (4)
Dimethyl disulfide	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

* : Parenthesis in mean concentration indicates the detected concentration/sensory threshold value.

에서의 악취배출 허용기준농도²는 hydrogen sulfide가 60 ppbv, methyl mercaptan이 4 ppbv, dimethyl sulfide가 40 ppbv, dimethyl disulfide가 30 ppbv로 정하고 있으며 F와 H 지점의 경우 각각 hydrogen sulfide와 methyl mercaptan이 규제값을 초과하는 것으로 드러났다.

3.3. 하수처리장 및 사업장 내 악취 배출구에서의 황화합물 농도분포

하수처리장에서 가장 많이 배출되는 악취물질은 황화합물 중에서도 hydrogen sulfide와 methyl mercaptan인 것으로 알려져 있으며¹⁶ 이외에도 황화메틸, 암모니아, 아민류, 탄화수소류 등을 들 수 있다. 하수처리장의 일반 부지경계선, 탈수실, 분뇨처리장, 음식물처리장 등과 같은 여러 시설에서 측정된 황화합물 농도를 Table 4에 나타내었다. 공업지역의 사업장 부지경계선에서 측정된 황화합물 농도와 비교하면 carbon disulfide를 제외한 모든 성분들이 높은 수치를 나타내었으며 특히 hydrogen sulfide의 평균농도는 48배, methyl mercaptan의 평균농도는 55배 더 높아진 것을

확인할 수 있었다. 하수처리장에서 검출된 hydrogen sulfide의 평균농도가 methyl mercaptan에 비해 약 25배 정도 높은 수치를 나타내었지만 그 예상 악취농도는 불과 6배정도 높은 수치를 나타내었다. 이는 methyl mercaptan의 최소 감지농도가 hydrogen sulfide보다 약 4배 더 낮은 값을 가지기 때문이다. Methyl mercaptan의 예상 악취농도가 2000배 이상으로 검출된 D지점은 하수처리장의 음식물 처리시설의 한 지점을 나타내는데 carbonyl sulfide로부터 dimethyl disulfide까지의 모든 황화합물이 전반적으로 높게 검출되었다. 이 지점에서는 예상 악취농도가 76에 달하는 hydrogen sulfide와 함께 methyl mercaptan이 주요 악취원인물질임을 알 수 있었다.

Hydrogen sulfide가 8050 ppbv (예상악취농도:16,100) 검출된 F지점은 하수처리장의 슬러지 탈수시설에서의 측정값으로, 황화수소 성분이 너무 고농도로 존재하여 다른 황계화합물은 정량할 수 없었다.

Fig. 3과 Fig. 4는 각각 사업장 내 특정 배출구와 위생매립장의 한 배출구에서 측정된 황화합물의

Table 4. Concentrations (ppbv) of volatile sulfur compounds measured in the sewage disposal plants

Compound	Site								Mean
	A	B	C	D	E	F	G	H	
Carbonyl sulfide	0.6	0.5	1.5	4.3	2.2	-	2.2	1.8	1.6 (-)
Hydrogen sulfide	5.0	-	26.7	37.9	139.3	8050.0	64.5	257.0	1072.5(2145)
Carbon disulfide	0.4	0.3	1.5	4.6	2.4	-	2.2	3.9	1.9 (-)
Methyl mercaptan	-	-	6.6	265.5	-	-	8.3	63.5	43.0(358)
Dimethyl sulfide	1.3	0.8	3.9	12.4	5.7	-	-	5.9	3.8 (31)
Dimethyl disulfide	-	-	-	11.2	-	-	-	-	1.4 (5)

* : Parenthesis in mean concentration indicates the detected concentration/sensory threshold value.

chromatogram 예이다. 특히 Fig. 3은 썩은 양배추 냄새를 유발하는 dimethyl disulfide 성분이 비교적 고농도로 검출된 예이며, Fig. 4는 썩은 계란냄새를 유발하는 hydrogen sulfide가 매우 고농도로 검출된 예이다. Table 5는 황화합물의 냄새를 후각적으로 느낄 수 있었던 여러 사업장 배출구의 농도 분포를 나타내고 있다. 전체적으로 평균농도를 하수처리장과 비교하면 hydrogen sulfide의 농도는 다소 줄어들었으나 이 외의 다른 모든 황화합물 농도는 크게 증가한 것을 알 수 있었다.

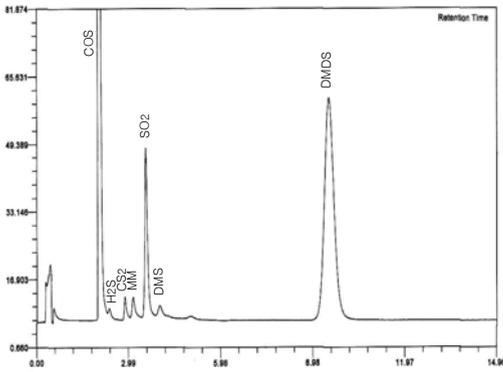


Fig. 3. Chromatogram of sulfur compounds at a gas releasing port of business establishment.

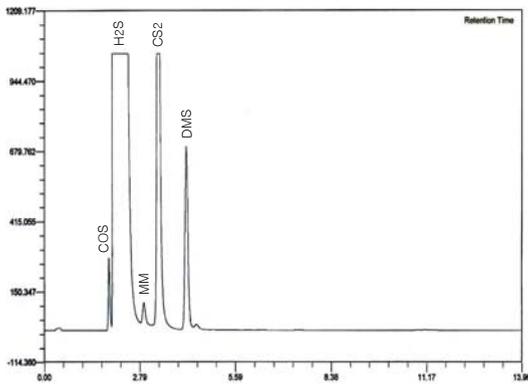


Fig. 4. Chromatogram of sulfur compounds at a gas releasing port of sanitary landfill.

또한 모든 지점에서의 평균농도가 최소감지농도보

다 높게 나온 것을 알 수 있었으며, 특히 주거지역, 사업장 부지경계선 및 하수처리장에서 최소감지농도보다 낮은 농도분포를 보인 carbonyl sulfide와 carbon disulfide의 평균농도가 최소감지농도보다 높은 수치를 나타내었다. Carbonyl sulfide와 carbon disulfide의 농도가 특별히 높게 나온 C지점은 그 예상악취농도가 각각 71과 21로써 carbon disulfide를 제품생산을 위한 원료로 사용하고 있는 것이 원인으로 추정되었다.

D지점에서의 공기 시료도 매우 고농도였기 때문에 1.0 mL의 시료를 컬럼에 도입하여 분석하였다. 동일 시료 50 mL를 GC/MSD로 농축 분석한 결과 dimethyl disulfide가 수십 ppbv 검출되었다. 이와 같은 고농도 시료에 대한 분석을 실시할 경우에는 여러 가지의 변수를 종합적으로 감안할 필요가 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 대기 중 미량 황화합물을 저온 농축시켜 이를 GC/FPD로 도입 분석하는 방법을 이용하여 주거지역, 공업지역 사업장 부지경계선 및 배출구, 하수처리장, 위생매립지 등과 같은 여러 악취 배출원에서 그 농도 분포를 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

대기 시료의 저온 농축량은 악취 발생원에 따라 달리하였는데 악취를 느낄 수 없거나 또는 미약하게 느낄 수 있는 일반 부지경계선에서의 시료는 2~3 L, 악취를 분명히 느낄 수 있는 부지 경계선에서의 시료는 1~2 L, 악취를 심하게 느낄 수 있는 특정 악취 배출원 및 배출구에서는 1 L 이하의 시료를 농축하여 분석하였다.

공업지역과 인접한 주거지역에서의 황화합물 농도분포는 carbonyl sulfide, carbon disulfide, dimethyl sulfide가 최소감지농도 이하의 매우 저 농도로 존재할 뿐 다른 황화합물 성분들은 거의 검출되지 않았다. 각 성분들의 평균농도는 carbonyl sulfide가 0.55 ppbv, carbon disulfide가 0.56 ppbv, dimethyl sulfide가 0.19 ppbv로 나타났다.

악취가 느껴지는 공업지역 사업장 부지경계선에서의 황화합물 평균농도는 carbonyl sulfide가 1.24 ppbv (0.4~3.2 ppbv), hydrogen sulfide가 22.27 ppbv (7.7~181.9 ppbv), carbon disulfide가 4.3 ppbv (0.15~22.7 ppbv), methyl mercaptane이 0.78 ppbv (0.8~5.1 ppbv), dimethyl sulfide가 0.43 ppbv (0.6~1.4 ppbv)로 나타났다. 최소감

Table 5. Concentrations (ppbv) of volatile sulfur compounds measured at gas emission points of business

Compound	Site								Mean
	A	B	C	D	E	F	G	H	
Carbonyl sulfide	1.5	4.4	3888.5	425.0	6.0	1.7	1.1	0.7	541.1 (10)
Hydrogen sulfide	-	72.6	-	5897.4	19.4	-	16.6	10.9	752.1(1504)
Carbon disulfide	0.5	8.1	4430.3	430.7	2.4	1.1	0.9	0.6	609.3 (3)
Methyl mercaptan	-	-	-	2410.9	24.1	4.8	13.8	2.3	307.0(2558)
Dimethyl sulfide	-	-	0.4	1735.2	53.2	26.2	2.3	-	227.1(1893)
Dimethyl disulfide	-	-	-	-	9.5	4.5	5.0	-	2.4 (8)

* : Parenthesis in mean concentration indicates the detected concentration/sensory threshold value.

지농도보다 평균적으로 높은 농도분포를 보인 hydrogen sulfide, methyl mercaptan, dimethyl sulfide의 평균 예상 악취농도는 각각 45, 6, 4로 나타났으나 실제로 황화합물을 배출하는 사업장 부지경계선을 제외한 지역에서는 거의 검출되지 않았다.

하수처리장의 여러 처리시설 주변에서의 평균농도는 carbonyl sulfide가 1.63 ppbv (0.4~4.3 ppbv), hydrogen sulfide가 1072.5 ppbv (5.0~8050.0 ppbv), carbon disulfide가 1.9 ppbv (0.3~4.7 ppbv), methyl mercaptan이 43.0 ppbv (6.6~265.5 ppbv), dimethyl sulfide가 3.8 ppbv (0.8~12.4 ppbv), dimethyl disulfide가 1.4 ppbv (<11.2 ppbv)로 나타났다. Carbonyl sulfide와 carbon disulfide는 주거지역 및 사업장 부지경계선에서의 농도 수치보다 다소 상승하였으나 최소감지농도보다는 낮은 농도분포를 나타내었으며 hydrogen sulfide, methyl mercaptan, dimethyl sulfide, dimethyl disulfide의 평균 예상 악취농도는 각각 2145, 358, 31, 5의 분포를 나타내었다.

황 화합물의 냄새를 후각적으로 느낄 수 있는 공업 지역 내 사업장 배출구에서는 모든 황화합물 성분들이 최소감지농도보다 높았으며 그 평균농도와 평균 예상 악취농도는 carbonyl sulfide가 541.1 ppbv (0.7~3888.5 ppbv)-10, hydrogen sulfide가 752.1 ppbv (10.9~5897.4 ppbv)-1504, carbon disulfide가 609.3 ppbv (0.5~4430.3 ppbv)-3, methyl mercaptan이 307.0 ppbv (2.3~2410.8 ppbv)-2558, dimethyl sulfide가 227.1 ppbv (0.4~1735.2 ppbv)-1893, dimethyl disulfide가 2.4 ppbv (4.5~9.5 ppbv)-8의 분포를 나타내었다.

참고 문헌

1. 양성봉, 이성화, “악취의 성분분석”, 동화기술, 1997.
2. S.B. Yang, “The offensive odor regulation in Korea”, Korean Journal of Odor Research and Engineering, **1**(1), 6~15(2002).
3. 환경부, “악취물질 발생원 관리방안 개선을 위한 조사연구”, p. 267~287, 2001
4. (株)三菱化成安全科學研究所, “세계의 대기오염 기준과 Risk Assessment”, pp.96~97, 化學工業日報社, Tokyo, Japan, 1993.
5. 환경부, “대기환경보전법, 별표 7, 악취배출허용기준”, p.9, 1999.
6. 이민희 외, “가스크로마토그래프를 이용한 악취물질의 정량에 관한 연구(II)”, p.4~39, 국립환경연구소, 1983.
7. 이민희 외, “가스크로마토그래프를 이용한 악취물질의 정량에 관한 연구”, p. 17~34, 국립환경연구소, 1982
8. 加藤龍夫, “大氣汚染のガスクロマトグラフ技術”, p.143~158, 三共出版, Tokyo, Japan, 1975.
9. Shimadzu, “惡臭防止法에 있어서 분석방법”, p.46~54, Tokyo, Japan, 1994.
10. 熊崎正夫, “악취물질의 측정에 관한 연구”, (재)일본환경위생센터, p.156~162, Tokyo, Japan, 1978.
11. Ministry of Environment, “Offensive Control Law in English”, <http://www.env.go.jp/en/lar/olaw/index.html>
12. Erwin Rosenberg et al., *J. Chromatography A*, **917**, 367~374 (2001).
13. 1)환경부, “악취관리방안에 관한 연구 -부록 1 최

- 소감지값”, p. 175~190, 1998
- 2)환경부, “악취물질 발생원 관리방안 개선을 위한 조사연구”, p.181 및 p.196, 2001
14. P. Wolkoff and G. D. Nielsen, *Atmospheric Environment*, **35**, 4407~4417 (2001).
15. L. Chen, et al., *Environ. Sci. Technol.* **34**, 1166~1173 (2000).
16. P. Gotelow, et al, *Wat. Res.* **35**, 579~597 (2001).

K C I