

악취성분중 황화합물에 대한 기기분석법의 적용

유병태 · 최종욱 · 조기찬 · 이충언 · 김건흥*
서울특별시 보건환경연구원 · 인하대학교 토목공학과*

Application of Analytical Instrument Method for Determining Level of Malodorous Sulfur Compounds.

Byung Tae Yu · Jong Wook Choi · Gi Chan Cho · Chung Eon Lee · Geon Heung Kim*
*Seoul Metropolitan Government Institute of Public Health and Environment
Dept. of Civil Engineering, Inha University*

Abstract

The analytical instrument method was applied to analyze malodorous sulfur compounds emitted from industrial fields. Six factories and two sites which release malodorous substances into ambient air were selected to determine the level of hydrogen sulfide(H_2S), methylmercaptan($MeSH$), dimethyl sulfide(Me_2S), and dimethyl disulfide(Me_2S_2) using automated thermal desorption system(ATD400) and GC-FPD in summer and fall seasons of 1999. The Air sampler for ATD400 uses a small pump to draw sample and a mass flow controller to adjust sample amount without using a dilution apparatus. The trap temperature of ATD400 reached to $-80^\circ C$ by supplying liquid nitrogen and H_2S can be analyzed under this condition. The recovery rates of H_2S , $MeSH$, Me_2S , and Me_2S_2 of odorous sulfur compounds standard were shown 98.2%, 93.6%, 98.2%, 99.4%, respectively. The concentrations of Me_2S at outside boundary of G market, L factory, and J factory were 0.018ppm, 0.021ppm, 0.032ppm in summer, respectively. The concentration of H_2S at Nanjido landfill was 1.167ppm in summer, but that of H_2S was not detected in fall because of soil covering. The concentrations of H_2S and Me_2S_2 at inside of Chonggye stream were 0.564ppm and 1.045ppm in summer, while those of H_2S and Me_2S_2 were 0.285ppm and 0.465ppm in fall, respectively.

I. 서론

악취의 발생은 자연적인 미생물에 의한 단백질 분해 또는 물질자체가 가지는 고유한 냄새 등에 의하여 유발되며 그 종류와 양이 대단히 많은 것으로 알려져 있다.

자연 발생량의 경우에는 그 발생량은 많으나 넓

은 지역에서 저농도로 발생하므로 악취를 느끼지 못하는 경우가 대부분이다.¹⁾

악취는 환경문제중에서도 특별하다고 말할 수 있는데 그것은 사람이 피해상황을 직접 감지할 수 있기 때문이다. 다시 말하면 화학물질에 의한 환경 오염은 화학분석에 의하여 판명하는 것이 일반적이지만 악취의 경우에는 사람의 후각이 최고의 검

출기가 되므로 곧바로 악취에 의한 피해정도를 파악할 수 있다. 그러므로 악취는 누구나 쉽게 제거할 수 있는 예민한 환경문제로 부상되고 있다.

과거에는 악취가 주로 가축의 사육이나 분뇨처리 과정에서 발생하였는데, 최근에는 폐기물 소각 시설, 화학제품제조, 도장, 정유 등 다양한 사업시설에서 악취물질이 발생되고 있다.²⁾

감각공해의 대표적인 것으로 언급되는 악취가 종래에는 단지 생활에 방해가 되는 요인으로 여겨왔지만 최근에는 악취발생 빈도도 높아지고 사람의 건강에 해를 준다는 불안감이 증가되어 감지할 수 있는 정도의 악취에도 악취의 고통을 호소하는 경우도 생기고 있다. 서울지역에서도 악취에 대한 민원진정이 매년 증가하는 추세로서 '97년도의 98건에서 '98년도의 179건으로 83%가 증가하였으며 '99년 8월 현재까지 123건의 악취진정 민원이 접수되어 악취발생에 대한 주민들의 신경이 예민해지고 불만도 점점 증가하고 있는 실정이다.

악취 측정방법에는 크게 사람의 후각을 이용하는 관능시험방법과 기기를 이용하여 악취의 성분을 분석하는 기기분석법이 있다. 관능시험법은 현장에서 직접 악취의 세기를 측정하는 직접관능법과 악취를 깨끗한 공기와 희석하여 냄새가 발생되지 않을 때까지의 희석배수를 측정하는 공기희석방법으로 나누어진다. 대기환경보전법에서는 기기분석법으로 8개 악취물질에 대한 단일성분농도표시법을 규정하고 있다. 악취의 감지는 사람의 후각에 의하여 이루어지므로 악취 식별 메카니즘이 분명치 못한 상태에서의 악취 분석은 당연히 관능시험을 하여야 하지만, 악취성분의 분석을 정확히 하기 위해서는 기기분석이 실행되어야 한다.

본 연구에서는 대기환경보전법의 악취기기분석법 대상물질 중 황화합물인 황화수소(H₂S), 메틸메르캅탄(MeSH), 황화이메틸(Me₂S), 이황화이메틸(Me₂S₂) 등의 4가지 물질을 분석하기 위하여 Air sampler를 이용한 on-line방식의 열탈착장치(automatic thermal desorption, ATD400)와 GC-FPD를 선택하였으며, 특히 H₂S의 분석을 위하여 ATD의 cold trap 온도를 전기적으로 -30℃로 낮춘 경우와 액화질소 공급장치에 의해 온도를 -80℃로 낮춘 경우의 비교분석을 통하여 적절한 분석 조건을 제

시하였다. 설정된 분석 조건에 따라 서울지역에서 악취민원이 다발적으로 제기되는 대기오염배출시설 중 6개 시설과 악취발생 우려지역 중 난지도 제1매립지와 청계천 내부를 선정하여 악취 황화합물을 분석하였다.

II. 실험 재료 및 방법

1. 분석물질 특성

메틸류 황화물의 악취농도는 ppb 범위의 저농도에서도 감지되며 미량의 MeSH, Me₂S, Me₂S₂는 차, 코코아, 맥주, 치즈, 우유, 조리한 야채, 커피 등에서 중요한 맛을 내는 요소이다.³⁾ Me₂S는 또한 바다냄새에도 부분적으로 내포되어 있다. 단백질이 썩는데서 배출 되는 미량의 H₂S와 MeSH의 불쾌한 냄새는 상한 음식에 들어 있는 독성물질에 대한 경고신호 역할도 한다. 그러나 H₂S에 연속적으로 노출이 되면 후각이 쉽게 피로해져 둔해진다.⁴⁾

악취 황화합물의 특성으로 낮은 감지값, 강한 독성, 잠재적인 부식 역할 등을 들 수 있고, 또한 고농도 악취 황화합물에 노출되면 인체에 매우 해롭고 생명도 잃을 수 있는 급성독성효과를 일으킬 수 있다.⁵⁾ 악취 황화합물의 특성은 Table 1.과 같다

2. 시료채취방법

시료채취용기로서 유리용기, 테드러 백, 마일러 백, 폴리프로필렌 백, 알루미늄 백 등이 사용되고 있으나 악취 황화합물은 용기내면에 흡착되고 산화되기 쉽기 때문에 플루오르화 비닐 필름으로 만

Table 1. Properties of malodorous sulfur compounds^{5, 6, 7, 8)}

Compound	bp(°C)	OT (ppbv)	MAK (ppmv)	Odor quality
H ₂ S	-60.7	8.5~1000	10	rotten egg
MeSH	6.2	0.9~8.5	0.5	decayed cabbage
Me ₂ S	37.3	0.6~40	20	decayed vegetables
Me ₂ S ₂	109.7	0.1~3.6	<20	putrification, foul

(OT=odor threshold value, MAK = maximum concentration value in workplace condition)

들어져 있는 테드러 백을 시료채취용기로 선택하였다. 테드러 백은 다른 재질의 가스 채취용 bag 보다 저흡착성, 저통기성, 대약품성 등에서 양호하기 때문에 일반적으로 널리 사용되고 있다.⁹⁾

시료채취전 테드러 백에 질소를 채워서 24시간이 지난 후에 purge 시키고 다시 질소로 2회 bag 을 세척한 후 GC에서 사용전 오염여부를 확인한 다음에 시료를 1~2 ℓ/min의 유량으로 5분간 흡인하여 10 ℓ 테드러 백에 채취하였다.

대기오염배출업소에서 시료채취는 조업상태, 현장에서의 악취분포 상태, 풍향·풍속 등의 기상상태를 고려하여 악취의 세기가 가장 높은 부지경계선에서 시료를 채취하였고 난지도와 청계천에서는 악취가 발생하는 지점을 찾아 직접 시료를 채취하였다.

3. 분석방법

테드러 백에 채집된 시료는 Air sampler에 의해 열탈착 장치(ATD400)로 들어가 trap에서 분석물질이 focusing된 후 GC에서 분석이 이루어진다. 악취 황화합물을 분석하기 위하여 설정된 GC와 ATD400의 조건은 Table 2.와 같다.

Air sampler에는 흡인펌프와 mass flow controller가 부착되어 있어서 시료의 농도에 따라 필

Table 2. Operating condition of GC and ATD

GC FPD	ATD 400
<ul style="list-style-type: none"> · column : SPB-1, 30m × 0.32mm × 4μm · Oven temp.: 40°C (8min) → 8°C/min → 184°C (4min) · Carrier flow: 3.3ml/min · FPD temp.: 250°C 	<ul style="list-style-type: none"> · Oven temp.: 350°C · Desorb time : 1min · Trap hold time : 5min · Trap high temp. : 300°C · Trap low temp. : -80°C · Transfer line temp. : 200°C

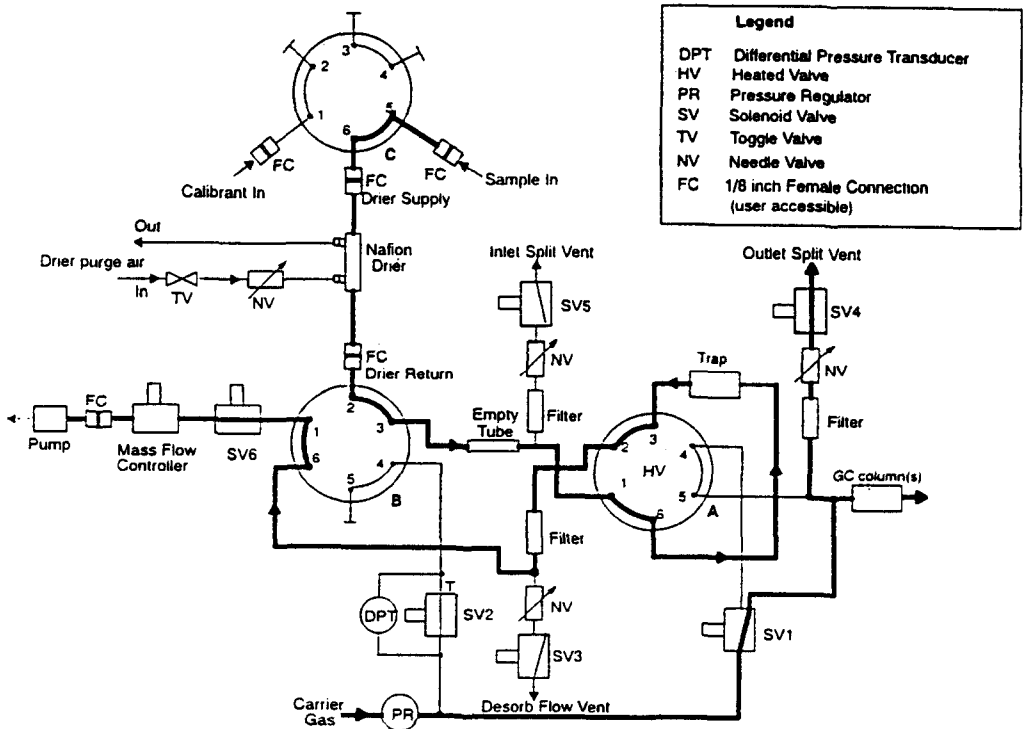


Fig. 1. Schematic of sample injection by on-line system

요한 양을 조절할 수 있다. Air sampler에서 시료가 주입되어 trap에 focusing되는 과정은 Fig. 1. 과 같으며 trap에서 focusing된 시료가 고온에서 탈착 되어 GC로 들어가는 과정은 Fig. 2와 같다.

정성과 정량분석을 위하여 사용한 표준가스는 Scotty사에서 제조한 혼합가스로 각각의 농도가 H₂S 16.3ppm, MeSH 16.4ppm, Me₂S 16.5ppm, Me₂S₂ 16.5ppm인 표준물질을 사용하였다.

III. 결과 및 고찰

표준물질 분석을 위하여 표준가스통으로부터 10 l 테드러 백에 2~3 l의 표준가스를 분취한 후, Air sampler에 bag을 연결하여 10ml/min 유량으로 2분간 열탈착장치에 injection하였다. 분석물질을 focusing하기 위하여 열탈착장치 자체에서 trap 온도를 전기적으로 -30℃로 급냉시킨다. 이 조건하에

서 악취 황화합물 표준가스를 분석한 결과는 Fig. 3.과 같은데, H₂S를 제외하고는 chromatogram상에서 양호한 peak를 보였다. H₂S의 peak가 아주 작게 나타난 이유는 H₂S의 비점이 -60.7℃로 낮기 때문에 H₂S가 실질적으로 trap에 focusing이 되지 않고 증발하기 때문이다. 이러한 문제점을 보완하기 위하여 열탈착장치에 액화질소 gas공급장치를 추가로 부착하고 액화질소 gas를 주입하여 trap의 온도를 -80℃로 낮추었다. 초저온용기에 들어 있는 액화질소를 약 20psi의 압력으로 조정하여 liquid 상태로 열탈착장치에 주입하게 되면 약 10분 후 trap의 온도를 -80℃에 도달시킬 수 있다. 이 조건 하에서 분석한 결과인 Fig. 4.에서 H₂S의 peak가 확연하게 잘 나타나 있다.

표준물질에 대한 회수율을 구하기 위하여 표준 가스 20ml를 injection하여 5회에 걸쳐 반복 분석한 결과는 Table 3.과 같다. 4가지 물질 중 Me₂S₂

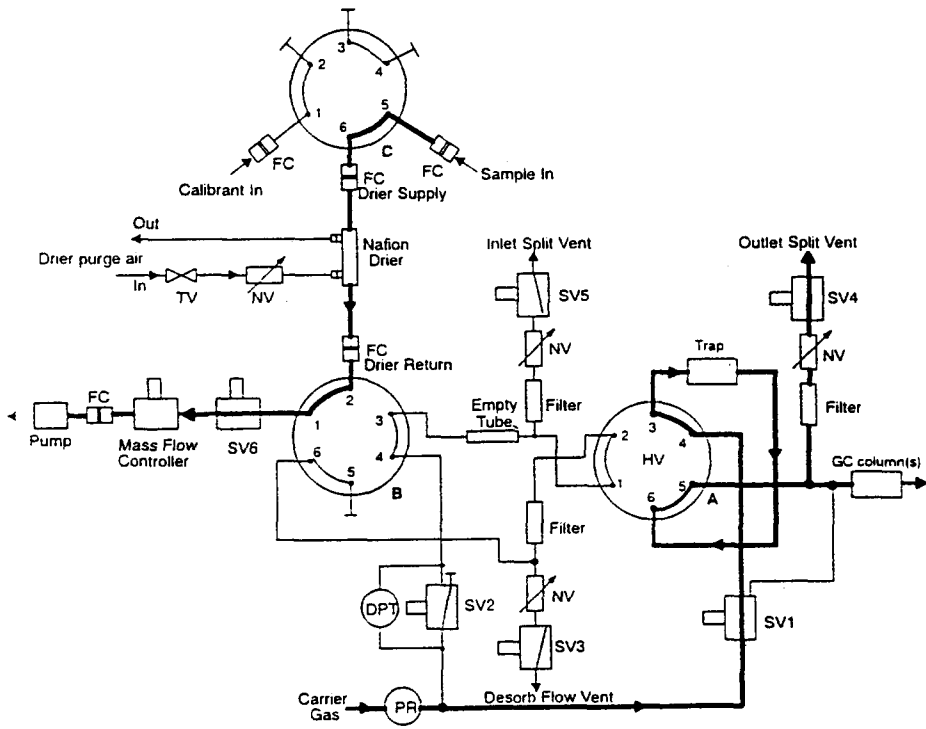


Fig. 2. Schematic of trap heating by on-line system

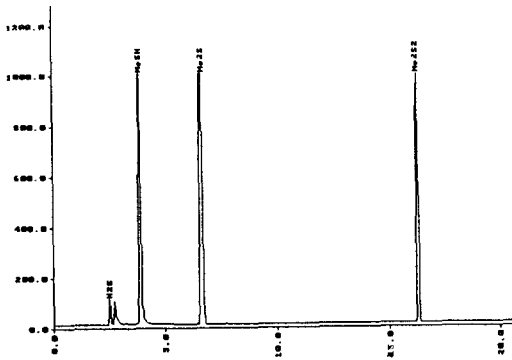


Fig. 3. Chromatogram of odorous sulfur compounds standard at -30°C of trap low temperature

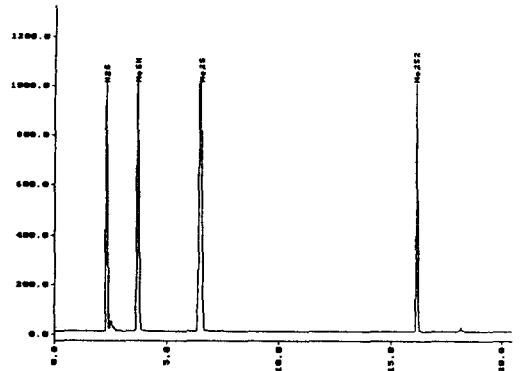


Fig. 4. Chromatogram of odorous sulfur compounds standard at -80°C of trap low temperature

Table 3. Recovery rate of malodorous sulfur compounds

Component	Std. concentration(ppm)	Replicates				mean \pm SD	Recovery rate(%)
		1	2	3	4		
H ₂ S	16.3	16.2	15.8	16.0	15.9	16.0 \pm 0.17	98.2
MeSH	16.4	16.2	16.0	15.6	15.2	15.8 \pm 0.60	93.6
Me ₂ S	16.5	16.5	16.3	16.0	16.1	16.2 \pm 0.22	98.2
Me ₂ S ₂	16.5	16.5	16.4	16.5	16.3	16.4 \pm 0.10	99.4

Table 5. Results of measurement of odorous sulfur compounds in industrial field

Sampling site		Concentration(ppm)			
		H ₂ S	MeSH	Me ₂ S	Me ₂ S ₂
G market	summer	ND	ND	0.018	ND
	fall	ND	ND	ND	ND
L food factory	summer	ND	ND	0.021	ND
	fall	ND	ND	ND	ND
J food factory	summer	ND	ND	0.032	ND
	fall	ND	ND	ND	ND
Nanjido landfill (first site)	summer	1.167	ND	ND	ND
	fall	ND	ND	ND	ND
Chonggye stream (Kwang gyo site)	summer	0.564	ND	ND	1.045
	fall	0.285	ND	ND	0.465

의 회수율이 99.4%로 가장 높게 나타났고 MeSH 은 가장 낮은 93.6%의 회수율을 보였다. 표준물질 모두가 대체로 높은 회수율을 보여줌으로 악취 황화합물 분석에 대한 신뢰도를 주었다.

서울지역의 대기오염배출업소 중 6개소 및 난지도 제1매립지와 청계천 광고지점에서 1999년도 여름과 가을에 각각 1회씩 채취한 시료를 기기분석한 결과는 Table 4와 같다.

6개 업소 중 3개 업소에서는 황화성분의 악취물질이 검출되지 않았으며, G시장에서는 Me₂S가 여름에만 검출되었는데 이는 시장내에서 폐기되는 채소쓰레기에서 발생하는 냄새에 기인된 것으로 여겨진다. 또한 L식품과 J식품에서는 Me₂S가 여름에만 각각 검출이 되었다. 난지도의 경우 여름에 채취한 시료에서는 H₂S가 1.167ppm이 검출된 반면에 가을에는 악취물질 저감을 위하여 복토를 하였기 때문에 H₂S가 검출되지 않았다. 청계천 내부에서는 H₂S와 Me₂S₂가 여름과 가을 모두에서 검출되었는데 여름이 가을보다 더 높게 나타난 것은 하상에 존재하는 미생물의 활동이 왕성하여 유기물 분해가 더욱 활발히 일어났기 때문으로 보인다.

황화성분 악취물질은 sulfate pulping 방법을 이용하는 펄프공장에서 다량으로 배출된다고 알려져 있는데¹⁰⁾ 서울시의 경우에는 펄프공장과 같은 시설이 없으므로 일반 배출시설에서 발생하는 황화성분 악취물질의 배출은 심각한 수준은 아닌 것으로 나타났다.

IV. 결 론

본 연구에서는 악취민원이 다발적으로 제기되는 서울지역의 대기오염배출시설 중 6개 시설과 난지도와 청계천 지점을 선정하여 악취물질 분석을 위하여 기기분석법을 적용하였다. 대기환경보전법의 기기분석법 대상물질 중 황화합물인 황화수소(H₂S), 메칠메르캅탄(MeSH), 황화이메틸(Me₂S), 이황화이메틸(Me₂S₂)의 4가지 물질을 Air sampler의 on-line 방법을 이용하여 열탈착장치(ATD400)와 GC-FPD로 분석하였으며 그 결과는 다음과 같다.

1. 시료 주입을 위한 Air sampler의 사용은 농도의 크기에 따라 시료의 량을 mass flow cont-

roller에서 쉽게 조절할 수 있으므로 시료를 희석하는 번거러움과 희석과정에서 야기되는 오차를 줄일 수 있는 장점이 있다.

2. 열탈착장치에서 trap의 온도를 전기적으로는 -30℃까지만 낮출 수 있어 H₂S 분석이 어려웠으나 열탈착장치에 액화질소 gas공급장치를 부착함으로써 trap의 온도를 -80℃로 낮출 수 있어 H₂S의 분석을 가능하게 했다.
3. 표준물질을 가지고 5회 반복 실험을 통하여 얻은 회수율은 Me₂S₂ 99.4%, H₂S 98.2%, Me₂S 98.2%, MeSH 93.6%로 비교적 높은 값을 보여 주었다.
4. 대기오염배출업소 6개 중 3개 업소에서는 황화성분의 악취물질이 검출되지 않았으며, G시장, L식품, J식품에서는 Me₂S가 여름에만 각각 0.018ppm, 0.021ppm, 0.032ppm으로 검출되었다. 난지도에서는 여름에 H₂S가 1.167ppm이 검출된 반면에 가을에는 복토를 하였기 때문에 H₂S가 검출되지 않았다. 청계천 내부에서는 여름에 H₂S와 Me₂S₂가 각각 0.564ppm, 1.045ppm으로 가을에는 각각 0.285ppm, 0.465ppm으로 검출되어 가을보다 여름의 농도가 더 높게 나타났다.

참 고 문 헌

1. Kelly, D. P. and Smith, N. A. : Organic sulfur compounds in the environment. Adv. Microbiol. Ecol., 11, 345-385, 1990
2. 환경부 : 악취배출시설 관리업무 편람, 1999
3. Smet, E., Lens, P. and Van Langenhove, H. : Treatment of waste gases contaminated with odorous sulfur compounds. Critic. Rev. Environ. Sci. Technol., 28(1), 89-117, 1998
4. Shy, C. M. : Health consequences of human exposure. In: Sulfur in the Environment, 75-108, New York, John Wiley & Sons
5. Arnold, J. Dufresne, R. M., Alleyne, B. C. and Stuart, P. J. W. : Health implication of occupational exposures to hydrogen sulfide. J. Occup. Med., 27, 373-476, 1985
6. Weast, R. C. : Handbook of Chemistry and

- Physics. CRC Press, Boca Raton, FL., 1976
7. Verschueren, K. : Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals. Van Nostrand Reinhold Company Inc., New York, 1983
 8. Miller, F. C. and Macauley, B. J. : Odorous arising from mushroom composting. J. Exp. Agri., 28, 553-560, 1988
 9. 양성봉, 이성화 : 악취의 성분분석. 동화기술, 1997
 10. Marttila, O., Jaakkola, J. K., Vilkkä, V. and Haahtela, T. : South Karelia air pollution study : Daily symptom intensity in relation to exposure levels of malodorous sulfur compounds from pulp mills. Environmental Research, 71, 122-127, 1995