

## 1A2) 반월공단내 주요 산업시설물들의 카보닐 화합물 배출 특성

### Emission Characteristics of Carbonyl Compounds from Major Industrial Sectors in the Ban-Wall Industrial Complex, Korea

홍윤정 · 전의찬 · 김기현  
세종대학교 지구환경과학과

#### 1. 서 론

대기 중에서 알데하이드와 케톤 등을 포함하는 카보닐계 화합물은 (1) 보건환경학적으로 위대한 성분, (2) 광화학 반응의 주요 부산물, (3) 환경부에서 규정하는 관리대상 악취성분 등과 같이 여러 가지 특징을 동시에 지니고 있다(황윤정 등, 1998; 조석연 등, 2003). 이러한 카보닐계 화합물들은 대부분 광화학 반응을 통해 대기 중에서 생성된다. 그렇지만, 제지, 접착제 등의 제조공정 또는 차량과 같은 배출원으로부터 배출되기도 한다(Grosjean et al., 1993; Viskari et al., 2000; 조양희 등, 2003). 특히 근래에는 이들 카보닐계 화합물들이 공단과 주거단지가 인접한 지역들에서 나타나는 악취민원의 핵심인자로 지목받고 있다. 따라서, 여러 가지 연구의 주요한 대상으로 다루어지기도 한다(전의찬 등, 2006).

카보닐계 화합물은 2005 년 2월부터 발효한 악취방지법에서 규정한 관리대상 악취성분에 해당하는 12 가지 물질 중 5 개를 차지할 정도로 중요성이 강조되고 있다. 그러나 카보닐계 악취성분들은 2005 년 이전에는 아세트알데하이드만이 단일 성분으로 포함되어 있었다. 따라서 이들에 대한 연구자료가 아직은 부족한 실정이다. 특히 산업시설이 많은 안산시의 반월공단과 같은 지역의 대기에서 분석한 카보닐 계열 성분들의 농도는 기존에 연구한 타 도시들과 비교할 때, 현저하게 높은 수준이다. 따라서 이들은 지역적 악취발생의 주 요인으로 작용할 가능성이 높은 것으로 추정된다(Feng et al., 2004; Grosjean et al., 1996, 2002; 김기현 등, 2005a).

#### 2. 연구 방법

##### 2.1 연구 대상 업체의 선정 및 조사방법

악취물질의 발생 여부 및 배출강도 등을 직·간접적으로 판단(또는 평가)하기 위해, 직접관능법, 공기회석관능법, 기기관측법 등의 분석방법을 주로 사용하고 있다(김기현 등, 2005b). 본 연구진은 2004 년 6 월부터 2005 년 10월 기간까지, 총 19 차례에 걸쳐 반월산업단지 내에 위치한 총 77 개의 업체에 대한 현장조사를 실시하였다. 이들 조사 대상업체는 반월공단 내에 소재한 총 8 개 업종(식료품 제조업, 가죽 공장 등)을 대표할 수 있다. 이들 조사 대상 업체 중 다수는 경기도와 안산시의 악취배출 저감을 유도하기 위한 행정협조를 받고 있는 업체들을 일부 포함한다. 본 연구에서는 알데하이드를 위시한 악취성분들의 배출이 이루어지는 배출시설물 또는 방지시설들의 배출 후단들을 중심으로 시료채취 및 기기분석을 실시하였다. 이를 토대로 주요 업종 및 배출시설별 악취성분의 분포특성에 대한 조사를 시도하였다. 보다 여러 유형의 비교를 도출하기 위해, 업종과 관계없이 각 업체별로 활용중인 포기조, 스크리버 등의 배출시설들을 다시 최대 7개 유형으로 구분하고 이들 배출시설물의 유형 기준을 중심으로 배출경향을 비교하였다. 또한 알데하이드 계열은 악취의 주요 원인물질로 작용하기 때문에, 농도보다 악취발생의 기여도를 평가하는 것이 실질적으로 중요한 의미를 지닌다. 따라서 일본의 악취 방지법에서 제시한 악취도 환산식을 이용하여, 분석결과를 악취도로 환산하였다(Nagata and Takeuchi, 1980).

##### 2.2 측정방법

본 연구에서는 주요 악취성분에 해당하는 카보닐 성분의 배출특성을 분석하기 위하여, DNPH 카트리지 채취 및 HPLC분석방식을 이용하였다(홍윤정과 김기현, 2005). 본 연구에는 기준성 악취물질인 5 가

지 알데하이드 성분들을 위시한 총 13 가지 카보닐 계열 물질과 기타 기준성 악취물질들(총 13 종)을 중심으로 각각의 측정지점에서 채취하고 분석하였다. 채취한 알데하이드 성분들을 아세트니트릴 용액으로 추출하여, 용액상 형태로 시료를 전환시켜 주었다. 이들 시료의 일정량을 고성능 액체크로마토그래피(HPLC)에 도입해 주므로서, 정량적인 분석결과를 확보할 수 있다. 시료의 채취 시 DNPH 유도체의 감소 또는 인위적인 불순물의 형성에 기여하는 오존과 같은 간섭물질의 간섭을 최소화하기 위해, KI 오존스크리버(Supelco, US)를 DNPH 카트리지의 전단부에 연결하여 사용하였다.

카트리지에 채취한 성분들은 5 mL의 아세트니트릴 용액으로 용출한 후, 20 µL만큼 HPLC 방식으로 분석하고 농도를 환산하였다. 이들을 효과적으로 분리검출하기 위해, 25 cm×4.6 mm ID 비극성(reversed phase) 컬럼인 Hichrom 5 C18를 사용하였다. 또한 이동상 용액은 분석한 13가지 모든 물질에서 가장 효과적인 분리율을 보이는 65 % acetonitrile 용액(acetonitrile: water = 6.5:3.5)을 사용하였다. 이동상 유량은 2 mL/min으로 고정하였으며, 시료의 검출은 2,4-DNPH에 대하여 UV의 감도가 가장 뛰어난 360 nm 파장대에서 검출하였다. 검출한계(DL)는 긴 시간동안 축적한 측정 자료로부터 최소 검출 수준의 질량을 정한 후, 이들의 표준편차에 3배 곱하는 방식으로 산출하였다. 시료의 총채취부피를 10.4L로 잡았을 때 성분별로 0.41(benzaldehyde)~0.55 ppb(formaldehyde)의 검출한계를 유지하는 것으로 나타났다. 정밀도는 분석이 이루어진 결과로부터 각각의 성분에 대한 상대 표준오차(RSE)를 구하여 제시하였다. 그 결과 반복재현 정밀도는 0.53 (formaldehydes)~1.45% (p-tolualdehyde) 수준으로 나타났다.

### 3. 결과 및 고찰

안산 반월공단에는 다양한 업종의 산업체가 산재해, 다양한 악취물질들이 업종별로 배출되고 있다. 본 연구에서는 2005 년 2월에 발효한 악취공정 시험법에서 추가된, 프로피온 알데하이드, 뷰티르알데하이드, 발레르알데하이드, 아이소발레르알데하이드를 포함한 알데하이드 계열의 성분들에 대한 현황 중심의 분석을 시도하였다. 이와 동시에 개략적인 악취도 평가를 위한 지표물질을 제시하고자 하였다.

알데하이드 계열에서 높은 농도를 보인 성분들은 폼알데하이드, 아세트알데하이드, 아세톤, 뷰티르알데하이드로 평균 187~328 ppb를 기록하였다. 따라서 다른 알데하이드 계열의 평균농도인 0.52~34.5 ppb와 대조적인 차이를 보였다. 특히 이들은 업종 및 공정별로 편중된 것으로 나타났다. 폼알데하이드의 경우, 화합물에서 1130 ppb의 높은 농도를 보였다. 반면, 아세트알데하이드의 경우는 펄프 제조업과 식품 제조업에서 각각 172, 1140 ppb의 높은 농도를 보였다. 그러나, 다른 업종에서는 이들의 농도가 수십 ppb 수준으로 낮게 나타났다. 뷰티르알데하이드의 경우, 특이하게 공정에 따라 그 편차가 크게 발생하였다. 대체적으로 제조공정과 스크리버, 저장소에서 높은 농도를 나타내는 특징을 보였다. 악취성분들의 악취발생에 대한 상대적인 기여도를 평가하기 위한 방법으로, 일본의 악취방지법에 기초하여 각 물질의 농도를 악취도 기준으로 환산하여 비교해 보았다. 전체적인 통계량을 기준으로 볼 때, 뷰티르알데하이드가 악취도 3.5 (187 ppb)로 가장 큰 기여도를 보였다. 이번 측정결과, 가죽 제조업과 금속제조업을 제외한 모든 업종에서 알데하이드 계열 지정 악취물질이 상당수준 배출되고 있었다. 섬유제조업의 경우, 뷰티르알데하이드가 가장 높은 농도와 악취도를 보였다. 펄프 제조업의 경우, 아세트알데하이드, 뷰티르알데하이드가 각각 악취도 3 도로 높은 기여도를 보이는 특징이 나타났다. 화합물 제조업의 경우, 식품제조업과 마찬가지로 높은 악취도를 보였다. 그리고, 다른 업종과는 달리 아이소발레르알데하이드가 악취도 4 도의 높은 값을 보였고, 뷰티르알데하이드는 3 도의 높은 악취도를 보였다. 하수처리장의 경우, 뷰티르알데하이드의 악취도만 4 도로 높게 났다. 알데하이드 계열의 악취물질은 가죽 제조업과 금속 제조업을 제외한 모든 업종에서 발생하며, 아세트알데하이드가 가장 민감하게 반응하는 것으로 나타났다. 또한 이번엔 새로이 포함된 악취물질 중, 뷰티르알데하이드는 거의 대부분에서 고농도로 나타나 (악취도로 환산시 2 도 이상), 악취도에 기여도가 크게 나타났다. 일반적으로 뷰티르알데하이드를 지표물질로 사용시, 활용도가 높을 것으로 보인다. 식품제조업과 같은 특정 업종에서는 기타 물질들(아세트알데하이드)도 악취 기여도 평가시 활용가능할 것으로 사료된다.

본 연구의 현장조사에서는 많은 업체들의 다양한 공정을 통해 배출되는 카보닐계열 성분들을 조사하는데 가장 기본적인 목표를 두었다. 따라서 본 연구의 결과는 앞으로 악취관리의 기준설정에서 산업공정별 특성을 평가할 수 있는 기초 자료로 활용할 수 있을 것으로 생각된다.

#### 참 고 문 헌

- 김기현, 주도원, 최여진, 홍윤정, 사재환, 박종호, 전의찬, 최청렬, 구윤서 (2005a) 안산시 주거지역을 중심으로 한 환경대기 중 휘발성 유기 화합물과 황계열 성분의 온라인 연속 측정 연구, 한국대기환경학회지, 21(2), 215-226.
- 김기현, 최여진, 홍윤정, 사재환, 박종호, 전의찬, 최청렬, 구윤서 (2005b) 반월공단내 주요 산업시설물들의 대기배출시설을 중심으로 한 주요 악취성분의 배출특성 및 배출원별 악취인자 선별 방식에 대한 예비 연구, 한국대기환경학회지, 21(2), 215-226.
- 전의찬, 김기현, 구윤서, 최청렬 (2005) 안산지역 악취관리방안 연구 (보고서), 안산환경기술개발센터.
- 조석연, 황용우, 황상순 (2003) 인천 서구지역 악취배출원조사 및 저감방안 연구 (보고서), 인천지역 환경기술개발 센터.
- 조양희, 박선오, 우수민, 함태식 (2003) 식품의 종이 포장재 및 보장재로부터 이행되는 잔류 포름알데하이드의 분석, 한국환경분석학회지, 6(3), 213-217.
- 홍윤정, 김기현 (2005) 대기 중 카보닐 계열 성분의 분석기법의 연구: 포름알데하이드와 DNPH의 반응 특성을 중심으로. 한국분석과학학회지, 18(1), 42-49.
- 황윤정, 박상근, 백성옥 (1998) 공기 중 포름알데하이드 측정을 위한 크로모트로핀산법과 DNPH/HPLC 방법의 비교 평가, 한국대기보전학회지, 14(5), 519-524.
- Feng, Y., Wen, S., Chen, X., Eang, X., Lu, H., Bi, X., Sheng, G., Fu, J. (2004) Ambient levels of carbonyl compounds and their sources in Guangzhou, China Atmospheric Environment 39, 1789-1800.
- Grosjean, D., Grosjean, E., Moreira, L.F.R. (2002) Speciated ambient carbonyls in Rio de Janeiro, Brazil. Environmental Science and Technology, 36, 1389-1395.
- Grosjean, E., Williams, E.L.II, Grosjean, D. (1993) Ambient levels of formaldehyde and acetaldehyde in Atlanta, Georgia, J. air Waste Manage. Assoc, 43, 469-474.
- Grosjean, E., Grosjean, D., Fraser M.P., Cass, G.R. (1996) Air quality modevaluation data for organics. 2. C1-C14 carbonyls in Los Angeles air, Environmental Science and Technology, 30, 2687-2703.
- Nagata, Y., Takeuchi, N. (1980) Relationship between concentration of odorants and odor intensity, Bulletin of Japan, Environmental Sanitation Center, 7, 75-86.
- Viskari, E.L., Vartiainen, M., Pasanen, P. (2000) Seasonal and measurements, Atmospheric Environment, 29(21), 3055-3066.