

울산군 오대오천부락 근처의 대기 중 탄화수소성분의 가스크로마토그래피에 의한 분석

양 성 봉 · 김 영 태*

울산대학교 자연과학대학 화학과, *울산대학교 공과대학 화학공학과
(1994년 3월 12일 접수)

Gas Chromatographic Analysis of Hydrocarbons in Atmospheric Air around Odae and Ocheon Area

Sung-bong Yang and Yeong-Tae Kim*

*Dept. of Chemistry, *Dept. of Chemical Engineering, University of Ulsan,
Ulsan, 680-749, Korea*

(Manuscript received 12 March 1994)

Abstract

Volatile organic compounds in the ambient air were gathered irregularly by normal temperature concentrating method at Odae-ri and Ocheon-ri Ulsan-gun in the neighbourhood of Ulsan Petrochemical Industrial Complex and analyzed with gas chromatograph. Several hydrocarbons in common atmospheric air or emitted fugitively from the chemical plants were identified and quantified by comparison with the retention times of standard compounds. The results from several field surveys in 1992 show that the concentrations of styrene at residential area of Odae-ri and Ocheon-ri were less than 0.4 ppm, but once a while greater within the chemical plants area. When it smelled unpleasantly in these area, the concentration of hydrocarbons were also high. It was concluded that the close and long-term investigation about other odorous components but hydrocarbons will be necessary to ascertain the cause of unpleasant odor of these area.

1. 서론

1962년 특정공업지역으로 지정 받은 이래 울산은 현재까지 한국의 대표적인 공업도시로 발전해 오고 있다. 울산 지역의 여러 공업단지 중 울산 석유화학 단지는 나프사를 원료로 한 여러 중간체를 만드는 공장들이 밀집되어 있는 지역으로서 이로 인한 공해는 이미 널리 알려진 사실이다. 이 지역에서 발생하는 여러 가지 공해 중 발생 빈도

가 높으면서 그 원인이 밝혀진 경우가 거의 없는 것은 악취였다. 일반적으로 악취의 원인 규명은 대단히 어려운 일로 알려져 있으며 그러한 이유로서 악취는 일시적으로 발생하는 경우가 많으며 또한 대체로 특정 성분에 의한 냄새의 경우보다 여러 가지 휘발성 유기화합물이 복합적으로 작용하여 악취로 나타나기 때문이다. 악취의 모든 원인 성분을 밝히기란 간단하지 않으며 몇 가지 성분에 대해 검토하기 위해서도 고가의 장비와 많은 인력

이 동원되어야 하는 어려움이 있다.

1991년에는 울산석유화학 공단에 인접한 오대 및 오천리에 거주하는 주민들이 집단으로 공해로 인한 피해를 호소하게 되었으며 울산군에서는 이들 지역에 대해 환경 오염도를 조사하게 되었다(김영태 외, 1992). 본 연구는 울산군에서 의뢰된 이 지역의 여러 환경 오염도 조사 항목 중 악취에 대한 조사 중 일부로서 이 지역의 악취 원인 성분을 구체적으로 밝혀 보려는 시도에서 이루어진 것이다.

화학공장 주변의 악취 원인 성분은 대단히 많이 알려져 있으며(佐川 등, 1991; 坪井 등, 1985; 佐野 1988, 이민희 등, 1983) 일본에서는 이 중 몇 가지 악취 강도가 큰 성분에 대해서는 사업장 경계선에서의 농도를 규제(일본화학회, 1979)함으로써 악취 공해에 대한 대책을 마련하고 있다. 악취 물질 중 탄화수소류는 비교적 악취 강도가 낮아 상당한 고농도(대체로 1ppm 이상)가 아니고서는 냄새를 느낄 수가 없다고 알려져 있다. 화학공장에서 제조되고 있는 여러 탄화수소화합물 중 스티렌은 악취 강도가 높아서 최근에는 우리 나라에서도 그 농도를 규제하기 시작하였다(공장지역안의 사업장 : 2ppm 이하, 기타지역안의 사업장 : 0.8ppm 이하)(환경처, 1994). 본 연구에서는 이 지역의 공장에서 스티렌을 제조하거나 원료로 사용하는 사업소가 많음을 중시하고 악취 원인 성분 중 하나로 예상할 수 있는 스티렌의 검출에 중점을 두고 분석을 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시료의 농축

환경 중의 악취 성분의 농도는 1 ppm 이상으로 존재할 때는 작업환경 또는 고농도 오염의 경우에 한하며, 보통은 1ppm 이하 1ppb 정도로 존재한다. 그러나 시판되고 있는 GC(gas chromatograph)는 1ppm 이상의 성분을 검출하므로 기기에 의한 대기 중의 악취 가스의 직접적인 분석은 불가능하다(加藤, 1984). 따라서 정밀한 분석을 위해서는 대

기 시료의 농축 과정이 필수적이며 대개가 1,000 배(1~100 l를 1ml로) 이상의 농축을 하여야 한다. 농축 방법으로는 반응포착법, 저온흡착법 및 상온 흡착법이 있으며 본 연구에서는 비교적 끓는점이 높은 탄화수소 성분(벤젠, 톨루엔, 스티렌 등)을 알아볼 수 있는 상온 흡착법을 이용하였다(양, 1994). 시료 농축장치는 흡착관(U자관), 흡인 펌프, 흡수관, 유량계 및 이들을 연결하는 테프론관으로 구성된다. 흡수관은 대기 중에 포함된 수분을 제거하기 위해 흡착관 앞에 연결되어 있으며 무수탄산칼륨을 사용하였다. 흡착관(1/4 inch)에는 Porapaq Q(50~80 mesh) 0.2g을 채우고 양끝을 유리 솜으로 막고 다시 흡착 물질이 압력에 의해 빠져나오는 것을 방지하기 위해 1/8 inch 관으로 봉한 것으로 흡인 펌프에 연결하고 분석 대상의 공기를 농축할 수 있도록 하였다. 이에 대한 그림을 Fig. 1에 나타내었다. 그리고 흡착제와 흡수제는 사용하기 전에 고온에서 순수한 질소 가스를 흘려 불순물이 없음을 확인한 후 사용하였고 흡인 펌프는 윤활유가 없는 Oiless Pump(Thomas사 Medi-Pump Model 1130D)를 사용하였다. 대기 시료 흡인량은 100 l로 하고 시료 채취 지점의 높이는 지상에서 30 cm 부근의 공기를 흡인하였다.

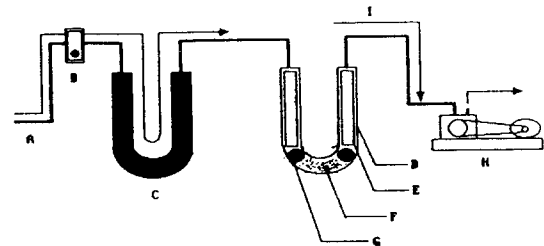


Fig. 1. Sample absorption equipment.

A : Teflon tube B : Flow meter C : Moisture trap
D : 1/4 inch stainless column
E : 1/8 inch stainless column F : Porapaq
G : Glass wool H : Oiless Pump I : Carrier gas

2.2. 농축 시료의 탈착과 GC에의 도입

측정 지점에서 공기 중 탄화수소를 농축한 후 농축관을 가스크로마토그래프에 연결된 탈착장치

에 장치하여 탈착, GC에 도입 분석하였다. 탈착장치는 가스크로마토그래프 제조업체에서 제작되어 나오는 탈착장치(GL Science, 1990)를 간략화한 것으로 Fig. 2에 나타내었으며 GC 운반 기체가 탈착장치를 거쳐 GC의 주입구를 통해 직접 컬럼 내에 들어갈 수 있도록 운반 기체의 유로를 변경시켰다.

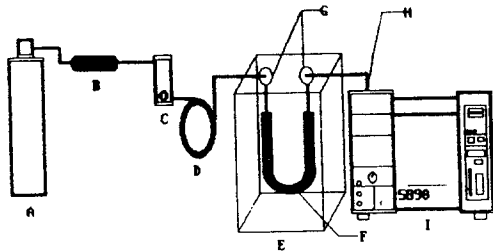


Fig. 2. Desorption Unit and Gas Chromatograph
 A : Nitrogen bomb B : Chemical filter
 C : Flow meter D : Preheater
 E : Desorption unit F : Absorption tube
 G : Three way cock H : Sample injection port I : GC

제작된 흡착 탈착장치의 성능을 알아보기 위해 여러 차례 인위적으로 탄화수소 혼합 가스를 만들어 흡착, 탈착실험으로 흡착율과 탈착율을 조사하였다. 농축된 시료의 탈착 조건은 GC분석의 분리능에 대단히 영향을 주었으며 탈착속도가 완만할 경우 각 성분의 분리능이 대단히 나빠졌다. 따라서 분리능을 향상시키기 위해 탈착시킬 때 상온에서 200℃까지 승온을 1분정도에서 이루어질 수 있도록 하였다.

분석에 사용된 GC는 HP사 5890 Series II, 분석용 컬럼은 HP-1(0.32mm φ × 25m capillary), 오븐 온도는 25℃(2min) → 15℃/min → 200℃, 검출기 및 온도는 FID 250℃, 운반 기체 및 유량은 질소 가스 분당 1ml를 흘려주었다.

2.3. 표준 가스의 제조

표준 가스는 순도가 높은 질소 가스를 채운 표준 가스병(Fig. 3)에 상온에서 액체인 탄화수소류(헵탄, 벤젠, 스티렌 등)를 마이크로시린지로 주입하여 가열 기화시켜 만들었다. 이렇게 하여 얻어

진 가스의 농도는 다음 식처럼 계산해 낼 수 있다.

$$C(\text{ppm}) = - \frac{22400dv}{gV}$$

g : Molecular weight of liquid standard substance
 d : Density of liquid standard substance
 v(μl) : Volume of liquid standard substance injected in standard gas cylinder
 V(ℓ) : Volume of standard gas cylinder

이중 일부를 가스타이트 주사기(gas-tight syringe)로 취해 질소가 채워진 다른 가스병에 주입하여 희석시켜 농도를 알고 있는 탄화수소 가스를 만들고 흡착관에 흡착시켜 가열 탈착에 의해 GC에 도입하여 피크의 면적과 표준 가스의 농도로부터 탄화수소 가스에 대한 검량선(calibration curve)을 작성하였다. 스티렌의 경우 표준 가스를 제조하기 위해 기화시킬 때 일부가 고분자화됨으로써 정확한 검량선의 작성에 어려움이 있어서 스티렌의 농도는 톨루엔의 검량선으로 대신하여 산정하였다. 표준 물질의 크로마토그램 그림을 Fig. 4에 실었다.



Fig. 3. Standard gas cylinder.

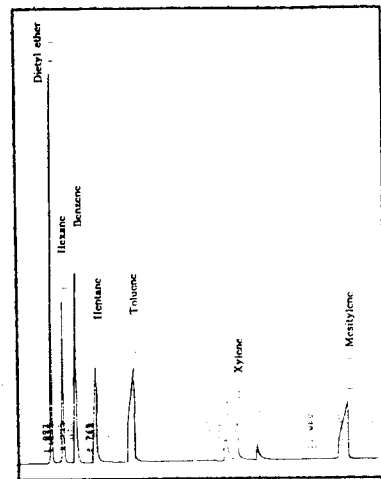


Fig. 4. Chromatogram of standard substances

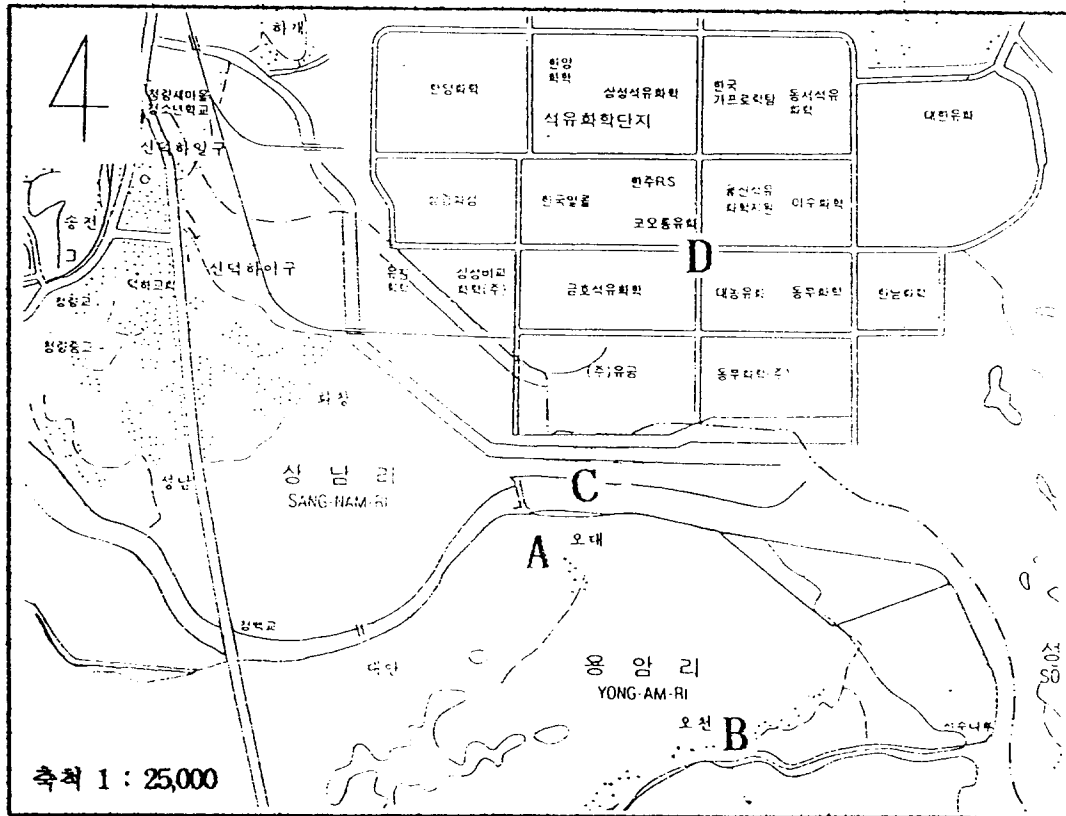


Fig. 5. Sampling site

A : Odae-ri hamlet(Saemaul) hall B : Ocheon-ri cross-road C : Middle of Oewhang river
D : Central cross-road of petrochemical plant complex

2.4. 측정 지점

측정 지점은 최근 악취 호소가 빈번하여 주민의 민원이 많은 경남 울산군 청량면 오대리 오대 및 오천 마을(약 300명 거주) 근처로서 Fig. 5에 나타내었다. 지점 A는 오대 새마을 회관 앞이며 이 마을의 중심에 해당하며, 지점 B 역시 오천마을 입구로서 이 마을의 중심에 해당한다. 지점 C는 석유화학계부지 바로 옆을 흐르는 외항강 마을 쪽 강둑으로서 실질적으로 공장 부지 경계로 볼 수 있다. 지점 D는 석유화학공단 내 중심의 도로 상에 해당한다. 시료 채취는 1992년 4월에서 10월에 걸쳐 부정기적으로 실시되었으며 지점 D의 경우 관능적으로 냄새를 느낄 수 있는 날만 시료를 채취하였다.

3. 결과 및 고찰

각 지점에서 채취된 시료를 가스크로마토그래프에 의해 분석하고 몇 가지 크로마토그램을 Fig. 6(a)~6(d)에 실었다. 얻어진 크로마토그램 상에서 Hexan, Benzene, Toluene, Xylylene, Styrene에 대해서는 머무름 시간을 비교하여 성분을 확인하고 각 크로마토그램의 피크에 표시하였다. 몇 가지 표준 탄화수소 화합물의 머무름 시간과 비교하여 각 성분의 대략적인 농도를 예상하였다. 이에 대한 결과를 Table 1에 정리하였다. 이 Table에서 nd(not detected)는 본 연구에 있어서 검출 한계 이하임을 나타내며 Hex는 Hexan, Bz는 Benzene, Tol은 Toluene, Str은 Styrene, Xy는 Xylylene, Par은 휘발유 성분으로 볼 수 있는 파라핀을 나타낸 것이다. 본 연구

에서는 일본에서의 스티렌의 규제치인 약취 강도 2.5에서 3.5 즉 0.4 ppm 이하 혹은 2 ppm 이상인가를 확인하였고 2 ppm을 넘을 경우는 ●, 2 ppm에서 0.4 ppm인 경우 ○, 0.4 ppm에서 검출 한계의 농도인 경우는 △로 표시하였다. 헥산, 벤젠, 톨루엔, 크실렌의 최소감지값은 스티렌보다 훨씬 높으나 참고로 이들 농도를 스티렌과 같은 방식으로 표현하였다. 본 연구에서 스티렌의 검출 한계는 실험 조건, 즉 20ℓ의 시료를 채취할 때 2.2에서 설명한 GC조건에서 피크로 감지할 수 있는 최소의 농도를 의미하며 0.05 ppm 정도로 예상되었다. Table 1. 중에서 기타는 GC크로마토그램 상에 피크로 나타나지만 그 구조를 알 수 없는 성분을 나타낸 것이다.

Table 1. Result of GC analysis of hydrocarbons

Date	place	Hex	Bz	Tol	Str	Xy	Par	Other
92.04.22.	A	nd	nd	nd	nd	nd	△	
	B	nd	nd	nd	nd	nd	△	
92.05.23.	A	nd	nd	nd	nd	nd	△	
	B	nd	nd	nd	nd	nd	△	
92.06.26.	A	nd	nd	nd	nd	nd	△	○
	B	nd	nd	nd	nd	nd	△	○
92.07.09.	A	nd	nd	nd	nd	nd	△	
	B	nd	nd	nd	nd	nd	△	
	C	nd	△	△	△	△	○	
92.07.24.	A	nd	nd	△	△	△	○	
	B	nd	nd	nd	nd	nd	△	
	C	nd	nd	△	△	△	○	
92.08.07.	A	nd	nd	nd	nd	nd	△	
	B	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
92.08.21.	A	nd	nd	△	△	△	△	
	B	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
	C	△	nd	○	○	○	○	
	D	○	△	●	●	●	●	●
92.09.25.	A	nd	nd	nd	nd	nd	△	
	B	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
	C	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
92.10.23.	A	nd	nd	nd	△	nd	nd	
	B	nd	nd	nd	nd	nd	nd	

Hex : Low b.p. solvents such as hexane,
 Bz : Benzene, Tol : Toluene, Str : Styrene,
 Xy : o,m,p-Xyrene and ethyl benzene,
 Par : Maybe paraffin, Other : Unknown high boiling point compounds, nd : Not detected
 △ : 0.4 ppm~detection limit, ○ : 2.0 ppm~0.4 ppm,
 ● : more than 2.0 ppm

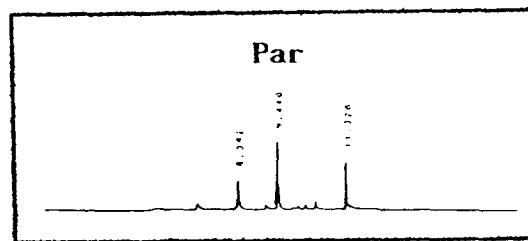


Fig. 6(a) Gas chromatogram of concentrated organic compounds in the ambient air of Ocheon-ri, station B (1992.9.25)

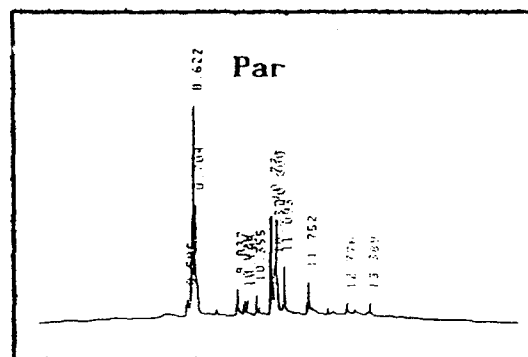


Fig. 6(b) Gas chromatogram of concentrated organic compounds in the ambient air of Odae-ri, station A (1992.9.25)

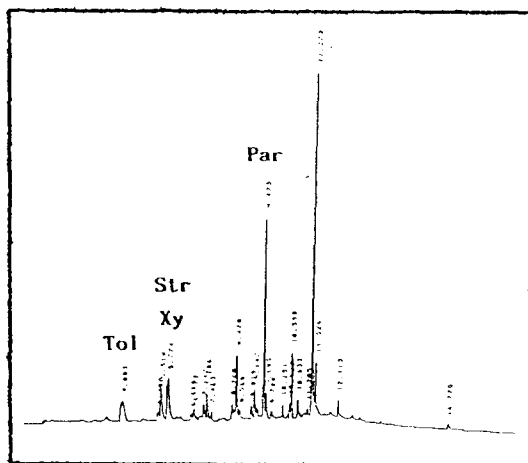


Fig. 6(c) Gas chromatogram of concentrated organic compounds in the ambient air of the middle reaches of Oehwang river, station C (1992.7.24)

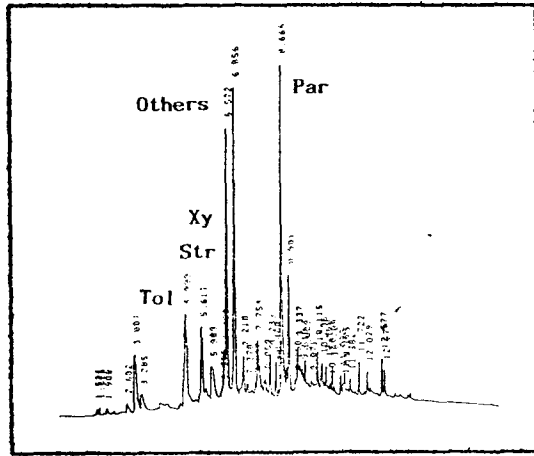


Fig. 6(d) Gas chromatogram of concentrated organic compounds in the ambient air of the middle reaches of Oehwang river, station C (1992.8.21)

측정 결과에서 알 수 있듯이 휘발유로 보이는 성분(파라핀류)은 항상 미량 검출되었으며 이는 근처의 자동차 배기가스 또는 측정 지점이 도로 상에서 이루어져 도로 상에 남아 있는 극미량의 휘발유인 것으로 사료된다. 오천부락의 측정 지점에서는, 인근 공장에서 다루고 있는 탄화수소의 양은 눈에 띠 만한 양이 검출되지 않았다. 오대마을의 경우 7월 24일과 8월 21일에 벤젠, 톨루엔, 크실렌이 미량 검출되었지만 일반적으로 이들 화합물은 항상 대기 중에 수십 ppb 정도 존재하며 (Godish, 1989) 이들 공장만이 배출원으로 볼 수는 없으며 또한 냄새로 느낄 정도는 아닌 것(池田, 1977)으로 생각되었다. 울산석유화학 단지에 대단히 가까운 외황강 강둑에서는 이 지역 공장에서 나오는 크실렌, 스티렌이 자주 검출되었으며 이 지역 주민이 경작하는 농지가 외황강 서쪽을 따라 매우 가깝게 위치한다는 것에 미루어 주민들의 농사 작업시 악취 공해를 겪을 것으로 예측되었다. 8월 21일과 9월 25일의 두 차례에 걸쳐 울산 석유화학 단지 내에 중심의 도로 상에 고비점 탄화수소 측정을 실시하였다. 이 날은 외황강변에서 악취가 나기 때문에 참고로 공장 내에서의 측정이 실시되었는데 대단히 많은 양의 미확인 물질이 검

출되었으며 스티렌의 경우에도 일본의 성분별 규제치를 훨씬 넘고 있었다. 그러나 이 경우에도, 오대오천 마을에서의 스티렌 양은 일본 규제치를 넘지 않았다. 6월 26일에는 알 수 없는 유기화합물이 많이 발견되었는데 이는 농민들의 농약 사용으로 농약 성분이 대기 중에 일부 확산되어 검출되었거나 혹은 이들 공장에서 발산되는 화학 물질로 추측된다.

기기 분석에 의한 측정과 함께 참고로 관능법에 의한 측정을 실시하여 그 결과를 Table 2에 기기 측정법에 의해 검출된 성분과 함께 비교하였다. 관능법에 의한 악취 판정은 이 지역의 기기분석을 위한 시료 채취에 동원된 대학생 3명의 악취에 대한 느낌으로 판정을 하였으며 정확한 판정을 이끌기 위해서 보다는 기기에 의한 측정값과 상응하는 경향을 나타내는 가를 알아보기 위함이었다.

Table 2. Relationship with sense method and instrument measurement result

Measurement method	Senses method			Instrument measurement
	A	B	C	
Date				Detect element
1992. 4.22	0	0	0	Par
5.23	0	1	0	Par
6.26	1	1	1	Par, Others
7. 9	0	0	1	Par, Others
7.24	0	0	1	Par, Tol, Str, Others
8. 7	0	0	2	Par
8.21	0	0	3	Par, Hex, Bz, Tol, Str, Xy, Others
9.25	0	0	0	None
10.23	0	1	2	Xy

Table 2에서 알 수 있듯이 공단 경계선에 매우 가까운 지점(C)의 경우 관능법에 의한 악취 강도가 클수록 기기 분석에 의해 검출되는 성분도 많았으며 크로마토그램의 피크의 크기를 볼 때 탄화수소의 농도도 역시 크게 나타나는 경향이 있음을 알 수 있었다. 이는 울산 석유화학 공업단지의 공장 경계 근처에서 발생하는 냄새의 원인 성분으로 탄화수소 화합물도 포함됨을 의미한다. 그러나 공장 경계선 혹은 그 안에서 악취를 심하게 느낄 수

있다고 해서 공장 경계선에서 수 km 떨어져 있는 오대 오천 마을에서도 유사한 강도로 악취를 느낄 수 있었던 것은 아니었으며 5월 23일에는 공장 경계선 부근인 C에서는 냄새를 못 느꼈으나 오히려 오천 마을의 경우는 냄새를 느끼는 경우도 있었다. 이러한 결과는 오대, 오천마을의 주거구역내에서 느껴지는 냄새는 이 지역의 지형학적 요인이나 풍향, 풍속 등의 기상학적 요인과 밀접한 관계를 가질 것으로 예상된다. 또한 8월 7일에는 공장 경계선 부근인 외항강 독에서 관능적으로 2정도의 악취 강도를 보인 반면 탄화수소가 많이 검출되지 않았다는 사실은 이 지역의 냄새 원인 성분이 탄화수소만이 아닐 것이라는 예상을 할 수 있다. 그러나 전반적으로 공장 경계선에 가까운 지점에서는 관능적으로 악취 강도가 클 경우 많은 종류의 탄화수소가 검출되며 또한 그 농도도 높게 나타는 경향을 나타낸다고 할 수 있다. 이러한 사실은 당시 이 지역의 냄새 원인 물질 중 탄화수소 화합물도 포함됨을 의미하며 특히 냄새 강도가 큰 스티렌의 경우 일본 규제치를 넘고 있었다고 할 수 있다.

4. 결 론

경남 울산군 청량면 오대리 및 오천리 마을 근처의 대기 중 탄화수소 성분의 가스크로마토그래피에 의한 분석 결과는 다음과 같다.

1) 대기 시료의 분석 결과 석유화학단지 내에서 사용 혹은 제조되는 스티렌의 경우 본 측정 시점에서는 이들 마을의 주거지에서 일본 규제치를 넘는 경우가 없었으나 공장 부지 혹은 공장 내에서는 규제치를 훨씬 넘는 경우가 있었다.

2) 공장 부지 경계선 근처에서는 관능적으로 악취를 심하게 느낄 때 탄화수소류의 농도도 대체로 높았으며 이러한 사실은 부지 경계선에서의 악취의 원인 성분으로 탄화수소류가 포함된다고 할 수 있다.

3) 공장 경계 부근에서 악취강도가 높았으나 탄화수소류의 농도가 낮았던 경우가 있었음을 볼 때 탄화수소류 이외의 물질이 악취로 작용할 때가 있

다고 할 수 있다.

4) 오대, 오천 마을의 주거지에서의 악취 강도가 공장 부지 경계선 근처와 상응하지 않는다는 사실로 미루어 보아 풍속, 풍향과 같은 기상학적인 요인 혹은 지리적인 요인과 밀접한 관계가 있을 것으로 예상된다.

오대, 오천 마을의 악취 원인은 명확히 밝히기 위해서는 탄화수소류 뿐만 아니라 다른 성분에 대한 장기적이면서 빈번한 측정과 함께 기상학적인 요인, 지리학적인 요인을 고려하여 재조사가 이루어져야 할 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 경남 울산 군청 오대 오천 마을 환경오염도 조사 연구의 일부로 실시되었음을 밝혀 둡니다.

참 고 문 헌

- 김영태, 양성봉, 김종갑, 최석영, 송덕만, 1992, 울산군 온산면 용암리 오대 및 오천부락 환경오염도 조사연구, 경남 울산군청, 751.
- 양성봉, 이성화, 1994, 악취의 성분분석, 동화기술, 269.
- 이민희, 김양균, 원양수, 한의정, 조연순, 1983, 가스 크로마토그래프를 이용한 악취물질의 정량에 관한 연구(II), 국립환경연구소보, 5, 47~60
- 환경처 환경공무원교육원, 배출시설관리, 1994, 227~228.
- 加藤龍夫, 石黒智芳廣, 1984, 惡臭の機器測定, 講談社サイエンティフィック, 368.
- 佐野裸, 1988, 地域社會の臭氣調査, 惡臭の研究, 19(6), 332~338.
- 佐川直史, 上田平純, 本多淳裕, 1991, FRP工場の臭氣發生實態と臭氣對策, 惡臭の研究, 22(6), 303-316.

- 池田正之, 1977, 環境汚染物質の生體への影響 7 氣象有機汚染物質, 東京化學同人, 359.
- 坪井勇, 鈴木徹, 長太幸雄, 長江雅至, 佐野裸, 1985, 製紙工場周邊環境の臭氣調査と その結果に關する一, 二の考察, 惡臭の研究, 14(65), 1-23.
- 日本化學會, 1979, 環境の基準, (株)丸善, 338pp
- GL Science Catalog, No23(1990), 362, (株)GL Science.
- Godish, T., 1989, Indoor Air Pollution Control, Lewis Publishers, 398.