

ORIGINAL ARTICLE

울산 산업단지인근 해변지역에서의 저 농도 황화수소 측정

유미선 · 양성봉*

울산대학교 자연과학대학 화학과

Measurement of Low Hydrogen Sulfide Concentrations in the Coastal Area Near the Ulsan Industrial Complex

Mee Seon Yu, Sung-Bong Yang*

Department of Chemistry, University of Ulsan, Ulsan 44610, Korea

Abstract

Concentrations of hydrogen sulfide in ambient air have been measured from January 2014 to June 2016 in a coastal area near the Ulsan National Industrial Complex. The measurement sites were 1 km, 2.6 km, 5.6 km, and 20 km away from a kraft pulp mill, which is located at the most southern edge of the complex. Concentrations above 0.4 ppb were monitored every 5 min and the highest concentration of the day was determined. From a total of 775 measurement days, hydrogen sulfide concentrations > 20 ppb were recorded on 36 and 38 days at the measurement site closest to the mill and the residential area 2.6 km away from the mill, respectively. At the site farthest from the mill, the concentrations were always 20 ppb lower than the malodor regulation for the residential area but sometimes higher than the odor recognition threshold for hydrogen sulfide. Although several emission sources of hydrogen sulfide have been published in the Pollutant Release and Transfer Register of Korea, the kraft pulp mill is considered to be the biggest contributor of atmospheric hydrogen sulfide in the southern coastal area of Ulsan.

Key words : Hydrogen sulfide, Monitoring, Kraft pulp mill, Seaside area

1. 서론

황화수소(H₂S)는 예부터 잘 알려진 지역사회의 악취 원인물질 중 하나(Hughes et al., 2009; Jacobs, 2012)로 그 발생원으로는 viscose rayon 공장, 도시하수, 산업폐수, 건축물 폐기장, 매립장 침출수, 지열대, 호소 및 연안 퇴적물, 산업시설, 축산시설 등(Brunekreef and Harssema, 1980; Susaya et al., 2011; O'Shaughnessy and Altmaier, 2011)이 알려져 있다. 울산의 경우 화학물질 배출·이동량 조사(PRTR,

KMOE, 2016)에 의하면 정유정제 및 화학제조 시설에서 황화수소가 대기 중으로 배출됨을 알 수 있다. 이 외에도 국외 문헌에 의하면 Kraft pulp 제조에서도 황화수소를 포함한 황화합물의 배출량이 많으며(EPA, 1973; Hansen, 1962), 이로 인해 넓은 지역까지 악취 피해(Deshmukh et al., 2014; Toda et al., 2010)를 발생시킨 사례가 있었다. 대부분의 Kraft pulp 공장은 지역사회 악취 민원을 줄이기 위해 부단히 노력(Bordado and Gomes, 2003)해 왔지만 여전히 악취 민원 대상 시설 중 하나(Jawjit et al., 2006)로 볼 수 있고,

Received 6 October, 2016; Revised 20 October, 2016;
Accepted 20 October, 2016

*Corresponding author : Sung-Bong Yang, Department of Chemistry,
University of Ulsan, Ulsan 44610, Korea
Phone : +82-52-259-2340
E-mail : sby1024@ulsan.ac.kr

The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.
© This is an Open-Access article distributed under the terms of the
Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted
non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium,
provided the original work is properly cited.

Table 1. Emission amounts of chemicals emitted into atmosphere from the Kraft pulp plant in Ulsan

Chemicals	CAS No.	Emission amounts (kg/yr)				
		2010	2011	2012	2013	2014
Hydrogen chloride	007647-01-0	3	0	2	2	2
Hydrogen peroxide	007722-84-1	337	355	41	48	42
Sodium chlorate	007775-09-9	0	0	1	1	1
Chlorine	007782-50-5	10	12	9	8	8
Total						

울산의 온산공단 인근지역에서도 간헐적이지만 황계 약취에 대한 불평이 있어 왔다.

이러한 점을 고려하여 본 연구에서는 온산산업단지 사업장에서 배출된 황화수소가 인근 해안지역을 따라 약취민원을 야기할 수준의 농도로 이동되었는지를 확인하고자 몇몇 지점에 측정소를 설치하여 대기 중 황화수소 농도를 정밀하게 측정하였으며, 그 결과를 보고하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 울산 국가산업단지의 황화수소 배출원

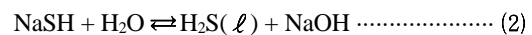
“화학물질 배출 이동량 정보시스템”(MOE, 2016)에서 제공하고 있는 2014년도 성분별 배출량 정보로부터 산업단지 내 황화수소의 연간 대기 중 배출량을 살펴보면 울산석유화학공단의 정유사 A의 경우 11,271 kg/yr, 온산공단의 B사 제1 공장이 618 kg/yr, 제2 공장이 1,495 kg/yr, 온산공단의 C사가 28 kg/yr 임을 알 수 있다. 아울러 환원성 황 화합물로서는 A사가 다이메틸다이설파이드(dimethyl disulfide) 6,561 kg/yr를 대기로 배출하였다.

Table 1에 나타낸 바와 같이 2010년 ~ 2014년까지 펄프제조 시설에서 신고한 화학물질 배출량은 과산화수소의 배출량이 2011년을 기점으로 연간 300 kg에서 41~48 kg로 감소하였음을 알 수 있다. 이외 신고된 물질로는 염화수소와 염소산소듐, 염소뿐이며, 다른 나라의 대부분 Kraft pulp 공장에서 신고되는 아황산가스(SO₂), 황화수소(H₂S), 메틸머캅탄 등의 배출 신고는 없었다.

울산의 펄프제조사의 인터넷 홈페이지에 의하면 2013년 펄프 생산량은 약 45만 톤이며, 이와 관련된

시설로는 국외의 펄프제조공장(EPA, 1973)과 마찬가지로 증해공정 증해기(digester), 표백공정 반응탑, 건조공정 건조기/마감공정, 회수보일러, 증발기, 폐수처리 시설로 구성되어 있다.

펄프공장에서 발생하는 약취물질은 증해공정에서 사용되는 화학물질인 수산화 소듐(sodium hydroxide)과 황화 소듐(sodium sulfide)의 다음과 같은 평형반응에 의해 생성되는 황화수소(hydrogen sulfide) 혹은 메틸머캅탄(methyl mercaptan)이라고 알려져 있다 (Furukawa, 1972).



이외 제지공장에서 발생하는 약취물질로 다이메틸설파이드 및 다이메틸다이설파이드(Bordado and Gomes, 2001; Tange, 1973)가 알려져 있으나, 이들 화합물의 후각 감지농도가 매우 낮아 이들 성분의 지속적인 동시 측정이 어려워(Wardencki, 1998), 여기서는 황화수소 성분만 지속적으로 측정하였다.

2.2. 측정지점 및 측정기간

공기 중 황화수소 농도 측정은 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 울산광역시 울주군 온산공단 남단에 위치한 펄프제조 생산시설에서 서쪽으로 약 1.0 km 떨어진 A 지점(강양리, 온산공업단지 남단 도로변), 남서 방향으로 2.6 km 떨어진 B 지점(화정리, 진하해수욕장 입구), 남남서 방향으로 5.6 km 떨어진 C 지점(신암리, 서생중학교 인근) 그리고 펄프 공장에서 남남서쪽으로 약 20 km 떨어진 D 지점(학리, 부산시 기장군

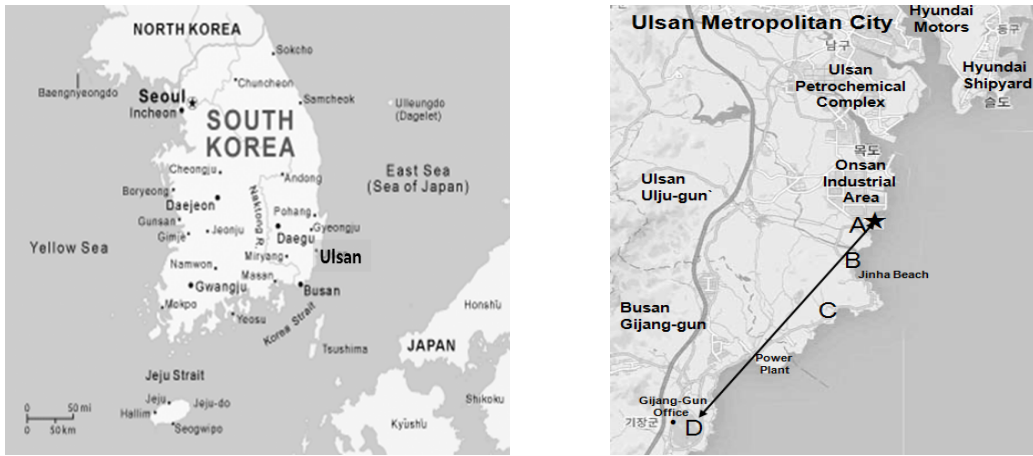


Fig. 1. Map of Korea and monitoring sites for H₂S in Ulsan.
★ ; H₂S source. A, B, C, D : monitoring sites.

일광면 학리) 4 지점에서 이루어졌다. 이들 측정지점은 모두 인근 해안에서 1 km 이내의 거리에 있으며, 측정소 인근에는 주민 혹은 사업장 근로자가 상주하는 곳이다.

황화수소 농도측정은 펄프제조시설과 가장 가까운 A 측정소와 해수욕장 인근의 주거지역인 B 측정소 그리고 먼 거리에 위치한 D 측정소는 2014년 1월 1일부터 시작하였으며, C 측정소는 2014년 2월 24일부터 측정을 시작하였다. 각 측정소는 황화수소 측정 장비의 점검 등의 이유로 측정기간 중 1달 정도 측정하지 못한 경우도 있었다.

2.3. 분석 및 측정

측정소 4곳에 미국 황화수소 측정기(Teledyne Advanced Pollution Instrumentation사의 Model 101E

UV Fluorescence H₂S Analyzer)를 3 m × 3 m 크기의 컨테이너 박스(container box)에 수납·설치(Fig. 2) 하여 매 5분마다 1회씩 대기 중 황화수소 농도를 ppb 단위(최소 검출 농도 0.4 ppb)로 연속 측정하였다. 또한 측정장비의 정도관리를 위해 황화수소 표준가스와 고순도 압축공기를 함께 비치하여 일정주기마다 측정 장비를 보정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 각 측정소에서의 측정사례

각 측정소에서의 공기 중 황화수소 농도를 5분 단위로 24시간 동안 측정한 농도값 중 비교적 높은 농도로 관측된 2015년 5월 28일의 측정결과를 Fig. 2에 나타내었다. 우리나라 악취방지법에서의 일반 공업지역



Fig. 2. Measuring equipment of Hydrogen sulfide.

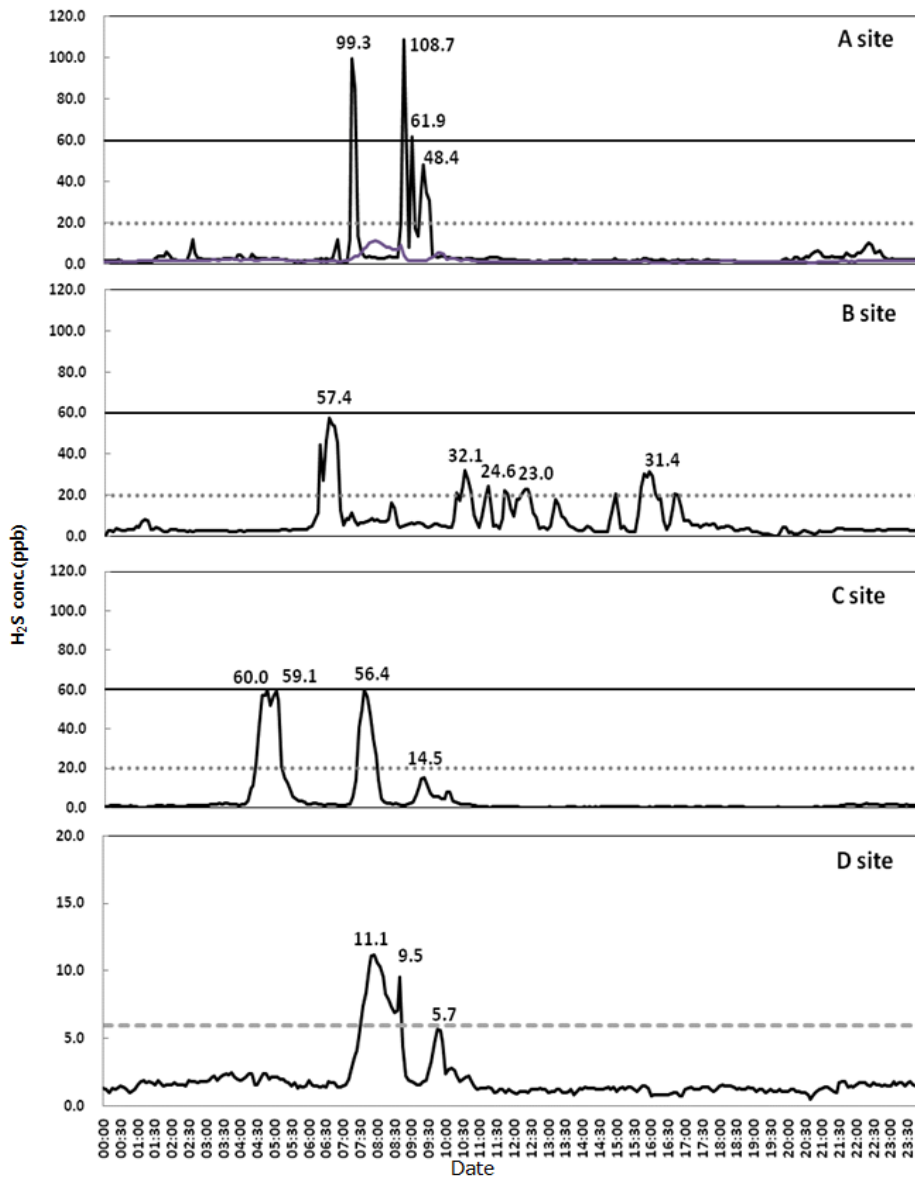


Fig. 3. H₂S concentration chart of each station on May 28th, 2015.

에서의 악취배출허용 기준은 60 ppb, 울산시 조례에 따른 사업장 부지경계선의 규제기준이 20 ppb임을 고려하면, 악취허용기준을 초과한 지점은 A 측정소이며 오전 7시와 9시 사이에 모두 3차례 초과(7시 15분과 8시 45분, 9시에 99.3 ppb 및 108.7 ppb, 61.9 ppb)하였고 9시 이후 30분간은 울산시 조례에 따른 규제기준

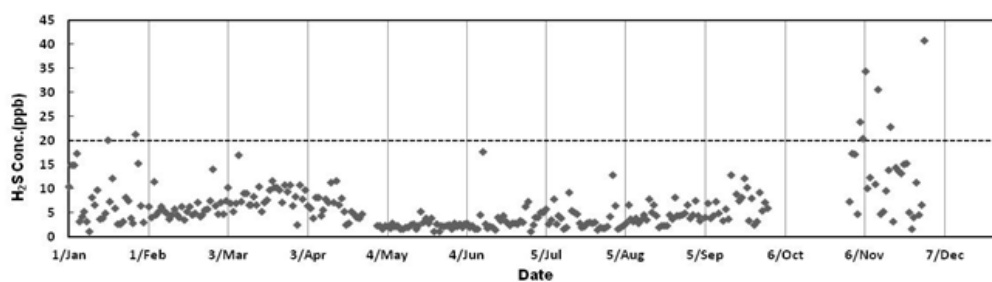
이 초과하고 있음을 알 수 있었다. 뿐만 아니라 악취민원을 줄이기 위한 울산광역시 조례에 따른 사업장 부지경계선의 규제기준인 20 ppb도 오전 7시 ~ 9시 30분까지 초과하였음을 확인하였다. B 측정소에서는 6시 30분에 57.4 ppb의 농도로 검출되었으며 이후 약 5분 ~ 10분간 20 ppb이상의 농도로 7차례 초과되었음

Table 2. Odor thresholds, strength and regulation limits of H₂S in Korea

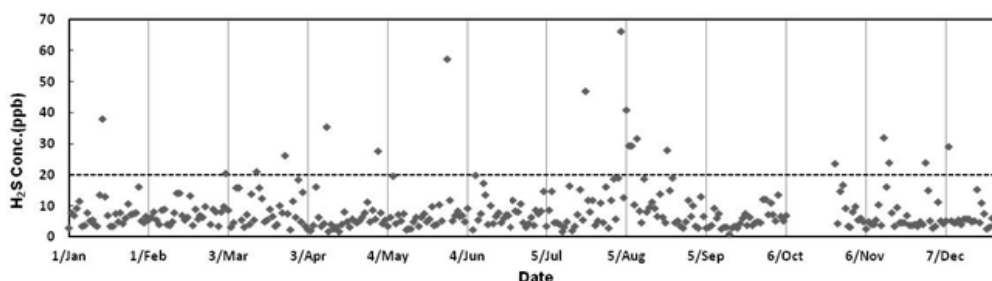
Concentration (ppb)	6 Stage of odor strength	Remark
0.5	1	Odor detection threshold ¹⁾
6	2	Odor recognition threshold ²⁾
20	2.5	Regulation standard at residential area in Korea Regulation of malodor at Ulsan industrial complex
60	3	Regulation standard at general industrial area in Korea
200	3.5	
700	4	Very strong malodor
8,000	5	Extremely strong malodor

1) The minimum concentration at which 50% of a human panel can detect the presence of an odor without being able to identify it.

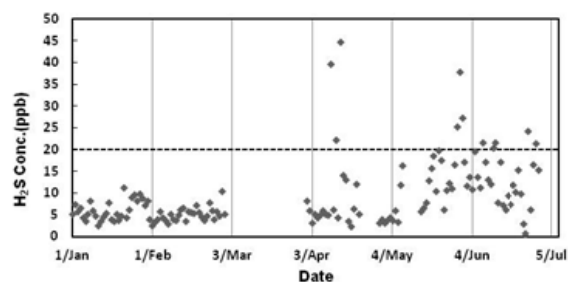
2) The minimum concentration at which a stimulus can be identified or recognized.



(a) Maximum daily concentrations of H₂S in 2014



(b) Maximum daily concentrations of H₂S in 2015



(c) Maximum daily concentrations of H₂S in 2016

Fig. 4. Maximum daily concentrations of H₂S observed at B site from January 1st in 2014 to Jun 31th in 2016.

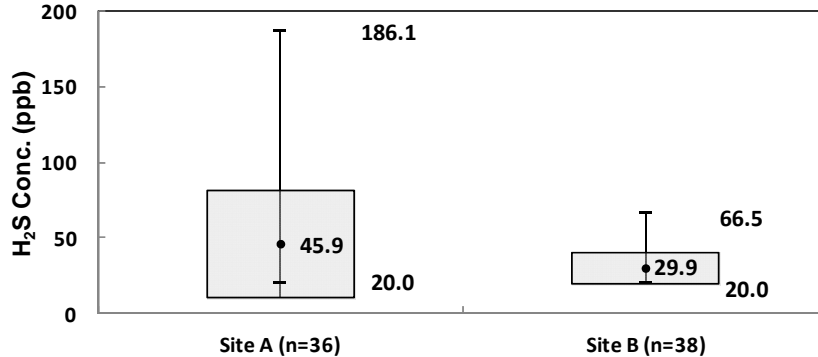


Fig. 5. Distributions of maximum daily H₂S concentrations over 20 ppb observed at A and B site.

을 알 수 있었다.

C 측정소에서는 약 3회 60 ppb 농도 수준으로 4시 40분에 10분간, 7시 35분에 5분간 관측되었으며, D 측정소에서는 악취방지법상의 일반 공업지역에서의 배출허용기준이나 울산시 조례에 따른 규제기준보다는 훨씬 낮은 수준에 해당하지만, 황화수소의 최소인지농도인 6 ppb(MDHS, 2006)보다 높은 11.2 ppb, 9.5 ppb의 농도로 7시 35분 ~ 8시 40분까지 거의 1시간동안 관측되어 모든 측정소 주변 지역주민의 일부는 황화수소 냄새를 인지하였을 것으로 추정되었다.

측정결과 이른 오전시간에 다소 높은 농도를 나타내었으며, B지점을 제외하고는 오후 시간에는 낮은 농도경향을 나타냄을 알 수 있었다.

Fig. 4는 2014년 1월 1일부터 2016년 6월 30일까지 B 측정소에서 관측된 농도 중 해당일자 의 가장 높은 농도를 일자별로 나타낸 것으로 측정기기의 교정 및 보수로 인해 2014년 8월, 2015년 10월 8일 ~ 25일, 2016년 3월은 관측이 이루어지지 않았다.

3.2. 주거지역 악취규제 기준의 달성률

Fig. 4에서 보는 바와 같이 2년 6개월 동안의 황화수소 농도 분포는 B 측정소에서 2015년 8월 4일에 66.5 ppb로 가장 높게 관측되었으며 일반적인 공업지역의 악취배출허용기준을 1회 초과하였음을 알 수 있었다. 반면, 울산시 조례에 따른 주거지역에서의 규제 기준 20 ppb를 초과하는 일수는 38일에 달하였다. 이는 총 관측일수 775일 중 4.9%에 해당하며, 악취배출허용기준에 달성율로 나타내면 95.1%에 해당하였다.

그리고 악취 규제기준을 초과를 살펴보면, 2014년의 경우 11월에 5차례, 2015년도는 8월에 6회로 다른 달에 비해 높게 나타남을 알 수 있었다.

Fig. 4와 같은 방법으로 각 측정소의 20 ppb 이상의 농도로 정리하면, A 측정소는 36회 초과(달성율 95.4%), C 측정소는 2회(달성율 99.8%)이었지만, 펄프제조시설에서 20 km 떨어진 D 측정소는 20 ppb를 초과한 사례가 없음(달성율 100.0%)을 알 수 있었다. 비록 A 측정소의 측정결과 20 ppb 이상으로 나타나는 횟수는 B 측정소보다 2회 적은 36회로 기록되었지만, Fig. 5에서 보는 바와 같이 A 측정소에서 관측된 황화수소의 1일 최고농도가 186.1 ppb로, 이것을 황화수소 농도 대비 악취세기 나타내면 3.5도의 악취수준에 해당하였다. 또한, 20 ppb 이상으로 측정된 농도 평균이 A 측정소의 경우 B 측정소의 29.9 ppb보다 높은 45.9 ppb로 측정되어 악취가 발생할 경우 A 측정소 주변 주민이 B 측정소 주변 주민보다 더 강한 악취를 느꼈을 것으로 예상되었다.

3.3. D 측정소에서의 악취 인지

D 측정소는 공업단지의 남단에 위치한 펄프제조 시설로부터 무려 20 km나 떨어진 곳에 위치하고 있다. 이 측정소에서는 주거지역의 국내 악취배출허용 기준인 20 ppb 이상 관측된 경우는 전혀 없었지만 Fig. 3에 나타낸 바와 같이 A 측정소에서 높은 농도가 관찰될 경우 D 측정소에서도 악취세기 2도에 해당하는 황화수소의 후각 최소 인지농도(recognition threshold value, 6 ppb)를 초과하는 것으로 나타났다

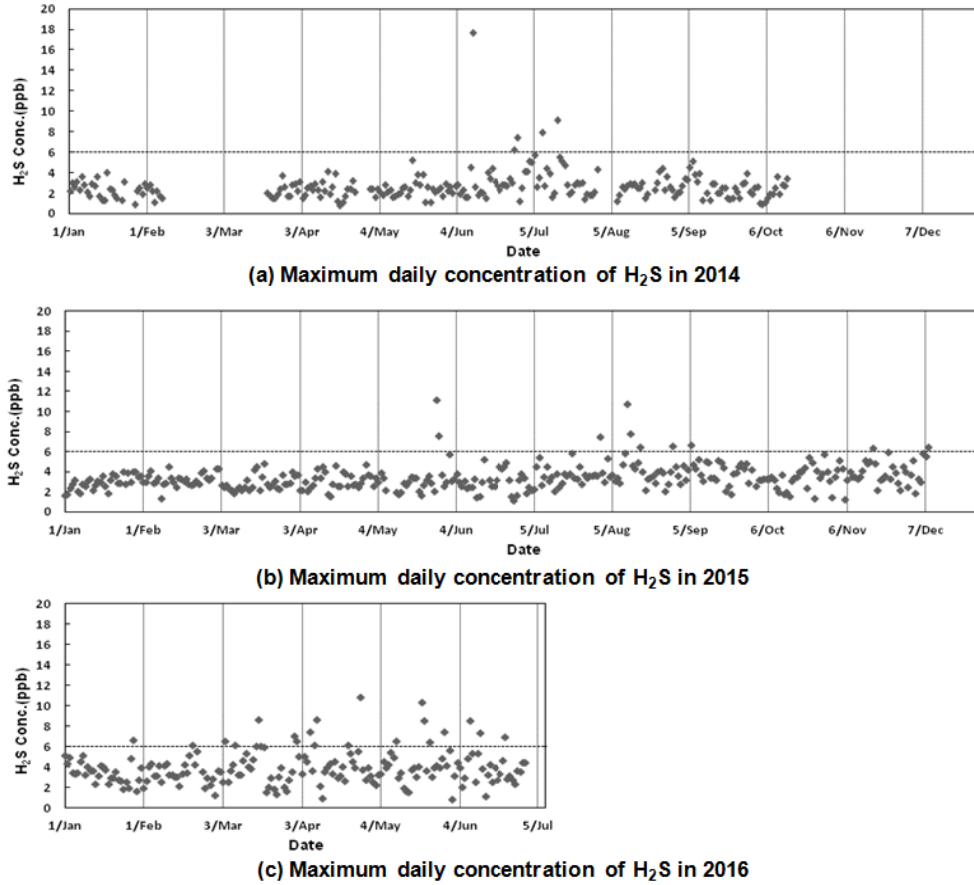


Fig. 6. Maximum daily concentrations of H₂S observed at D site from January 1st in 2014 to Jun 31th in 2016.

(2014년 6월 11일의 경우 A 측정소 36.5 ppb, C 측정소 20.0 ppb, D 측정소 17.7 ppb). Fig. 6은 D 측정소에서 같은 기간 동안 측정된 황화수소의 1일 최고농도를 나타낸 것으로 2014년 1월부터 2016년 6월까지 총 관측 일수 749일 중 최소 인지농도인 6 ppb를 초과하는 일수는 42회(2.6%) 이었다. D 측정소에서의 관측 농도가 악취규제기준에는 이르지 않았지만, 일부 지역 주민이 황화수소 냄새임을 알 수 있는 농도의 악취가 간헐적으로 발생하였음을 알 수 있었다.

4. 결론

2014년부터 2016년 6월까지 울산 온산국가공단의 남단에 위치한 펄프제조 시설로부터 남서쪽 해안선을

따라 1.0 km (A site), 2.6 km (B site), 5.6 km (C site) 및 20 km (D site) 지점에서 검출한계가 0.4 ppb인 대기 중 황화수소 측정기를 설치하여 5분마다 황화수소 농도를 측정된 결과, 총 측정일수인 775일 중 A 측정소의 경우 36일, B 측정소는 38일, C 측정소는 2일이 주거지에서의 악취배출허용기준 이상의 값을 나타내었으며, D 측정소의 경우 배출허용기준 이상으로 검출되는 사례는 없었다.

A 측정소에서는 비록 주거지에서의 악취배출허용기준인 20 ppb 이상으로 검출된 횟수가 B 측정소보다 적었지만 측정된 황화수소 농도가 높았으며, 심지어 일반적인 공업지역에서의 악취 배출허용기준인 60 ppb를 초과하는 경우도 한 차례 측정되었다. 또한 20 km나 떨어진 D 측정소의 경우 20 ppb 이상으로 측정

된 사례는 없었지만 무슨 냄새인지 알 수 있는 최소인 지농도인 6 ppb를 초과하는 경우도 42회나 되었다. 이것은 A 측정소에서 높은 황화수소 농도가 나타나는 경우 D 측정소에서도 황화수소 냄새임을 알 수 있을 정도의 농도로 관측될 수 있다고 여겨졌다.

울산 온산국가산업단지내 황화수소의 발생원으로 화학물질 배출 이동량 정보시스템 상에서는 3개 사업장이 보고되어 있지만, 비록 화학물질 배출 이동량 정보시스템 상에 황화수소 배출이 없었지만 많은 문헌이나 A 측정소에서 측정된 황화수소 농도를 비추어 볼 때 펄프제조시설에서도 황화수소가 배출되고 있을 것으로 추정되었다. 향후 각 측정소에서 황화수소 측정과 함께 풍향 및 풍속 자료와 결부시켜 검토한다면, 남서쪽 해안가에 미치는 황화수소 냄새의 배출원에 따른 기여도를 추정할 수 있을 것으로 예상되었다.

감사의 글

본 논문의 일부는 2014년도 울산지역 녹색환경지원센터 연구개발사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

- Hughes, M. N., Centelles, M. N., Moore, K. P., 2009, Making and working with hydrogen sulfide, The chemistry and generation of hydrogen sulfide in vitro and its measurement in vivo: A review, *Free Radical Biology & Medicine*, 47, 1346-1353.
- Jacobs, M. B., 1965, Recommended standard methods for continuing air monitoring for hydrogen sulfide ultramicrodetermination of sulfides in the air, *J. of the Air Pollution Control Association*, 15(7), 314-315.
- Brunekreef, B., Harssema, H., 1980, Viscose odors in ambient air, *Water, Air, and Soil Pollution*, 13, 439-446.
- Susaya, J., Kim, K. H., Chang, Y. S., 2011, Characterization of major offensive odorants released from lake sediment, *Atmospheric Environment*, 45, 1236-1241.
- O'Shaughnessy, P., Altmaier, R., 2011, Use of AERMOD to determine a hydrogen sulfide emission factor for swine operations by inverse modeling, *Atmospheric Environment*, 45, 4617-4625.
- Environmental Protection Agency (EPA), 1973, Atmospheric emissions from the pulp and paper manufacturing industry, EPA-450/1-73-002, North Carolina, USA.
- Hansen, G. A., 1962, Odor and fallout control in a Kraft pulp mill, *J. of the Air Pollution Control Association*, 12(9), 409-436.
- Deshmukh, S., Jana, A., Bhattacharyya, N., Bandyopadhyay, Pandey, R. A., 2014, Quantitative determination of pulp and paper industry emissions and associated odor intensity in methyl mercaptan equivalent using electronic nose, *Atmospheric Environment*, 82, 401-409.
- Toda, K., Obata, T., Obolkin, V. A., Potemkin, V. L., Hirota, K., Takeuchi, M., Arita, S., Khodzher, T. V., Grachev, M. A., 2010, Atmospheric methanethiol emitted from a pulp and paper plant on the shore of Lake Baikal, 44, 247-2433.
- Bordado, J. C. M., Gomes, J. F. P., 2003, Emission and odour control in Kraft pulp mills, *J. of Cleaner Production*, 11, 797-801.
- Ministry of Environment (MOE), 2016, Pollutant release and transfer registers, Korean Ministry of Environment(in Korea).
- Bordado, J. C. M., Gomes, J. F. P., 2001, Characterization of non-condensable sulphur containing gases from Kraft pulp mills, *Chemosphere*, 44, 1011-1016.
- Tange, Y., 1972, Offensive odor measurement for pulp and paper industry, *Japan Tappi Journal*, 26(11), 540-544.
- Wardencki, W., 1998, Problems with the determination of environmental sulphur compounds by gas chromatography, *J. of Chromatography A*, 793, 1-19.