

## 기체 크로마토그래피법을 이용한 대기 중 황 화합물의 분석

서성규 · 김상채\* · 이선원 · 심상규\*\*

여수대학교 환경공학과, \*목포대학교 환경공업교육과,

\*\*한국과학기술연구원 환경공학연구센터

### Analysis of the Sulfur Compounds in the Air by Gas Chromatography Method

Seong Gyu Seo, Sang Chai Kim\*, Sun Won Lee and Sang Gyu Shim\*\*

*Dept. of Environ. Eng., Yosu National University*

Dunduck-dong San 96-1, Yosu, Chonlanam-do, 550-750, Korea

*\*Dept. of Environ. Edu. Eng., Mokpo National University*

Mooahn-gun Chungye-myen dolim-ri 61, chonlanam-do, 534-729, Korea

*\*\*Environmental Engineering Research Center, KIST*

Yusung-gu, gusung-dont 373-1, Taejun-city, 305-701, Korea

The distribution characteristics of odorous sulfur compounds, which are of air pollutants in petroleum industrial complex area, was investigated using GC (gas chromatography) method. The samples were collected at four sites during the period of December 1996 to March 1997. No sulfur compounds except hydrogen sulfide ( $H_2S$ ) were detected at four measuring sites. The concentration of hydrogen sulfide changed insignificantly with time and sampling sites during short period(three days) and changed significantly with time and sampling sites during long period(five months). The total mean concentration of hydrogen sulfide was 13.98 ppb, much lower than the emission standard(0.2 ppm) for the industrial area. However, its average concentration at #2 site was higher than other sites.

**Key words** : Odor, Sulfur Compounds, Petroleum Industrial Complex Area, GC Method, Hydrogen Sulfide

### 1. 서 론

대기환경보전법에서는 황화수소, 메르캅탄류, 아민류, 기타 자극성 있는 기체상 물질과 같이 사람의 후각을 자극하여 불쾌감과 혐오감을 주는 냄새를 악취로 정의하고 있다. 악취는 발생공정과 장소에 따라 그 발생원이 매우 다양하나, 대기환경보전법에 의한 관리방법에 따라 크게 사업장(공장) 악취와 생활악취로 나눌 수 있다. 사업장 악취는 주로 화학제품 제조업, 섬유제품 제조업, 고무 및 플라스틱 제품 제조업 등 일련의 제품 생산공정에서 발생하는 악취를 말한다. 생활악취는 도축장, 농수산물 도매시장, 세탁업 등 허가대상 대기배출시설

외의 시설 등에서 발생하는 악취를 말한다. 악취는 자극성이 강하여 주민생활에 직·간접적으로 영향을 끼치는 대표적인 생활공해물질로서 이로 인한 민원이 계속 증가하고 있는 추세이다. 따라서 평소 악취를 다량 발생시켜 주민들에게 피해를 주고 있는 업소와 악취로 인한 민원발생업소, 주거·상업지역에 인접하여 민원을 유발할 가능성이 있는 업소를 중점관리대상업소로 지정하여 지도 및 단속의 강화와 아울러 사업자 스스로 적정한 방지시설을 개선토록 유도하는 등의 특별관리를 하고 있다. 1997년도를 기준으로 보면, 전국에 514개 업소가 중점관리대상업소로 선정·관리되고 있다. 이를 업종별로 분석해 보면 비료제조시설 등 산업용 화학

제품제조업이 144개소로 가장 많고, 제빵, 주정 등 음식료품 제조업 67개소, 종이 펄프, 담배, 사료 등 40개소, 고무 플라스틱 제조업 11개소 순으로 나타났다. 또한, 생활악취시설로는 도축장, 농수산물 도매시장 등의 순으로 나타났다.<sup>1)</sup>

대표적인 사업장 악취의 발생원으로 간주되는 석유화학공단 주변 지역에서의 악취 유발 물질에 대한 규명 및 구체적 연구는 미흡한 형편이다. 특히 악취물질 중에서도 주로 석유정제공장 등에서 배출되고 있는 황화합물<sup>2-5)</sup>에 대한 체계적인 연구가 미흡한 실정이므로, 이에 대한 연구의 필요성이 제기되고 있다.<sup>6,7)</sup> 이러한 악취물질의 측정방법으로는 직접관능법 외에 1994년 1월 1일 이후부터 도입·시행하고 있는 공기회석관능법과 기기분석법이 있다.<sup>8)</sup> 사람의 후각에 의한 직접관능법이 신뢰도가 높은 측정방법으로 알려져 있으며 가장 많이 사용되고 있다. 그러나 직접관능법에 대한 객관성 및 정량화의 문제 때문에, 황 화합물을 선택적이고 고감도로 검출할 수 있는 불꽃광도검출기(FPD : Flame Photometric Detector)를 이용한 GC법이 악취 측정의 기기분석법으로 선호되고 있다. 현재까지 이 GC법에 의한 대기 중 황 화합물의 체계적인 정성·정량분석에 대한 국내의 연구도 미미한 실정이다.<sup>9)</sup>

본 연구에서는 GC법에 의한 석유화학공단 주변 지역의 대기 중 주요 악취원인 물질로 생각되는 황화합물의 정성·정량분석, 조사시기(survey time), 조사횟수(sampling No.), 조사지점(sampling site) 별 농도수준 및 분포특성 등에 관하여 연구·고찰하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 시료 채취방법

조사지점은 기존의 조사연구<sup>6,7)</sup>에서 휘발성 유기화합물 조사지점 및 악취발생지역 중에서 선택하였으며, Fig. 1에 나타난 바와 같이 석유화학공단 인근지역의 4개소(#1~#4지점)를 선정하였다. 조사시기는 1996년 12월부터 1997년 3월까지의 기간 중

3차에 걸쳐서 측정하였다. 1차 측정시 3일간 연속측정하고, 각각 1회 조사(No. 1), 2회 조사(No. 2), 3회 조사(No. 3)로 명명하였으며, 1일 1개 지점에서 3개의 시료를 채취하였다. 시료채취는 황 화합물에 흡착저항이 강한 5ℓ 용량의 Tedlar bag(Lot#801-1, Supelco, USA)을 사용하였다. 시료채취시 대기 중 시료의 오염 및 손실을 방지하기 위하여, Teflon cock가 부착된 35cm x 40cm x 22cm 크기의 아크릴로 제작된 흡입상자를 사용하였다. 흡입상자 내에 외부로 연결된 port에 Tedlar bag을 연결하고 흡입상자의 다른 port에 흡인펌프를 연결하여, 1ℓ/min의 속도로 대기중의 공기를 흡인하였다. 이때 흡입상자 내에는 진공이 형성되므로, 대기압과 흡입상자 내의 압력차를 이용하여 대기중의 시료가 흡인펌프나 기타 부속장치를 통과하지 않고 바로 Tedlar bag에 포집되도록 하였다. 채취한 시료는 12시간 이내에 분석하였다.

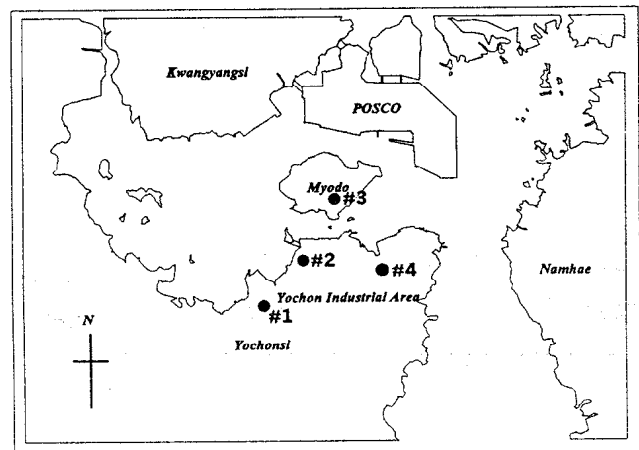


Fig. 1. The location of the four sampling site selected in this study.

### 2.2. 시료 농축방법

대기 중에서 채취한 시료는 농도가 매우 낮기 때문에 정성 및 정량분석을 위해서는 시료의 농축이 필수 불가결하다. 시료를 농축시키기 위하여 내경이 3 mm 인 경질유리로 된 U자형 시료농축관을 사용하였다. 외부를 알루미늄 호일로 감싸고 그 위를 유리섬유 테이프로 절연하였다. 온도측정용 열전대를 붙이고, 니크롬선을 같은 간격으로 감은 후 다시 유리섬유 테이

프로 고정시켰다. 시료농축관 내부를 10 N-인산으로 세척하고 건조시킨 후,  $\beta, \beta'$ -oxydipropionitrile 25%/ChromosorbW(AW-DMCS) ; (60-80 mesh)를 충전하였으며, 시료 흡인시 시료 농축관은 액체산소를 이용하여 저온으로 유지하였다. 분석시료 흡입장치(VPC-10, Shimadzu, Japan)를 이용하여 흡입속도 1 l/min으로 5분 동안 Tedlar bag 내의 시료를 흡인하여 액체산소로 저온 냉각된 시료 농축관에 시료를 농축하였다.

### 2.3. 분석방법<sup>8,10)</sup>

황화합물의 분석은 불꽃광도검출기(FPD)가 장착된 가스크로마토그래프(GC-17AG, Shimadzu, Japan)를 사용하였다. 분석 컬럼은 CBP10-S50-050 모세관 컬럼(50 m, 0.33 mm, 0.5  $\mu$ m)을 사용하였다. 시료 농축관에 흡착 농축된 시료는 열 탈착 장치(FLS-1, Shimadzu, Japan)를 이용하여, 90°C에서 2분 동안 열탈착시켰다. 시료 주입부의 온도는 150°C, 검출기의 온도는 250°C였으며, 칼럼의 온도는 40°C에서 12분 동안 유지한 후, 분당 30°C로 승온시켜 최종적으로 120°C에서 7분 동안 유지시켰다. 칼럼의 압력은 40 psi에서 12분 동안 유지하였으며, 분당 60 psi로 승압하여 최종적으로 100 psi에서 7분 동안 유지하였다. split ratio는 1/20로 조절하였으며, 시료농축관 및 Tedlar bag에 대한 바탕 실험 결과, 감지할 만한 피크는 관찰되지 않았다.

대표적인 악취물질로서 황 화합물 중 황화수소 [hydrogen sulfide, H<sub>2</sub>S], 메틸메르캡탄[methyl mercaptan, CH<sub>3</sub>SH], 황화메틸[dimethyl sulfide, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S]과 이황화메틸[dimethyl disulfide, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>]을 선택하였다. 이들 황 화합물의 물리화학적 특성을 Table 1에 정리하였다. 정성과 정량분석을 위한 황 화합물의 표준물질로서 H<sub>2</sub>S, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S 및 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>는 Aldrich(GR, USA)사, 그리고 CH<sub>3</sub>SH는 Wako(GR, Japan)사의 시약을 각각 사용하였다.

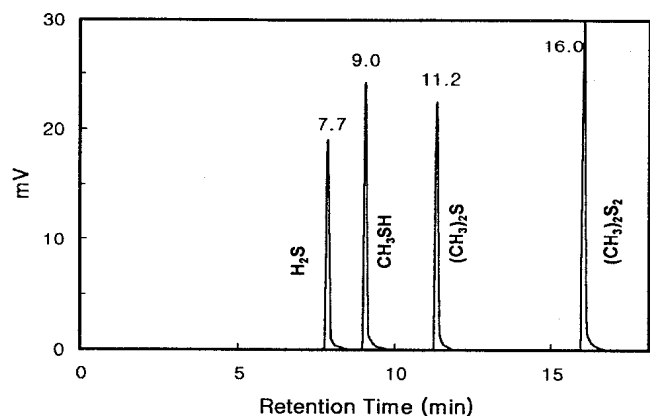
## 3. 결과 및 고찰

대기 중에 분포하는 황 화합물은 매우 미량 농

도이므로, 정확한 정성 및 정량분석을 위해서는 낮은 농도 범위에서의 정확한 검량선이 필요하다. 검량선 작성을 위한 각각의 표준용액은 표준시약을 필요한 농도까지 용매로 희석하여 사용하였다. Fig. 2에 H<sub>2</sub>S, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>SH의 4가지 황 화합물에 대한 크로마토그램을 나타내었다. 분석조건하에서 황 화합물들은 H<sub>2</sub>S, CH<sub>3</sub>SH, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>의 순서로 검출되었으며, 머무름 시간은 각각 7.7, 9.0, 11.2, 16.0 분으로 나타났으며, 제조업체에서 제공한 각 물질에 대한 검출한계는 0.1 ppb였다. Fig. 3은 대표적인 황 화합물로서 H<sub>2</sub>S의 검량선을 나타내며, 0~45 ppb의 농도범위에서 R<sup>2</sup> 값은 0.9951로 우수한 상관관계를 보여주고 있다.

**Table 1.** Physical and chemical properties of sulfur compounds.<sup>11,12)</sup>

Properties Odors	Molecular Weight (g)	Threshold of Odor (ppm)	Solubility (100ml, 20°C)	Melting Point (°C)	Boiling Point (°C)	Specific Gravity (-)
Dimethyl Sulfide [(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S]	62.14	0.001	insoluble	-83	36.2	1.846
Hydrogen Sulfide [H <sub>2</sub> S]	34.08	0.00047	0.3846g	-85.5	-60.7	1.540
Dimethyl Disulfide [(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> ]	94.20	-	-	-85	90	1.065
Methyl Mercaptan [CH <sub>3</sub> SH]	48.11	0.0021	2.33g	-123	5.96	0.895



**Fig. 2.** Gas chromatogram for four sulfur compounds.

### 3.1. 1차 조사(First Survey)

각각의 조사지점별, 조사시기별 조사횟수에 대한

에 H<sub>2</sub>S의 분석결과를 Table 2에 정리하였다. 1차 조사(12월)의 경우, 시료채취시 기상조건은 전형적인 겨울 날씨였다. 1회 조사(오후)시 온도는 8.4~14℃였고 구름이 많이 낀 상태였다. 2회 조사(오전)시 온도는 -1~4℃였고 바람이 심하였다. 3회 조사(오전)시 온도는 -4~6℃였으며 구름이 많이 낀 상태였다. 분석결과 황화수소(H<sub>2</sub>S)를 제외한 다른 3가지의 황 화합물은 분석기기의 검출한계(0.1 ppb) 이하로 대부분 검출되지 않았다. 또한, 조사대상 석유화학공단에서 메르캡탄(mercaptan)류는 다른 물질로 변환시키는 시설이 가동되고 있기 때문에 거의 검출되지 않는 것으로 사료된다. 3일간의 연속 측정결과, 황화수소(H<sub>2</sub>S)의 최고농도는 #2 지점에서 3회 조사(No. 3)시 33.66 ppb 였고 농도분포는 11.84~33.66 ppb의 범위였으며, 각 지점을 포함한 1차조사시의 전체 평균농도는 10.88 ppb 였다.

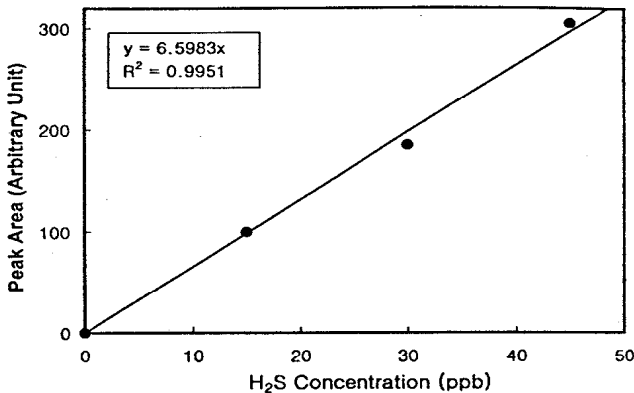


Fig. 3. A Calibration curve of hydrogen sulfide[H<sub>2</sub>S].

### 3.2. 2차 조사(Second Survey)

2차 조사(1월)시 3일간 4개의 지점에서 대기시료를 채취하여 분석하였다. 채취시 기후조건은 전형적인 겨울 날씨였다. 1회조사(아침)시 온도는 -1~8℃였고 안개가 많이 낀 상태였다. 2회 조사(밤)시 온도는 -2~0℃였고 약한 바람이 불었다. 3회 조사(아침)시 온도는 -2~0℃였으며 바람이 없는 상태였다. Table 2에 나타난 분석결과, 1차 조사시의 분석결과와 같이 황화수소(H<sub>2</sub>S)를 제외한 다른 3가지의 황 화합물은 대부분 검출한계 이하였으며, #2

Table 2. Analysis results of H<sub>2</sub>S with sampling site. (unit : ppb)

Sampling Site	First Survey			Second Survey			Third Survey		
	No.1	No.2	No.3	No.1	No.2	No.3	No.1	No.2	No.3
#1 Site	14.07	9.77	9.09	14.54	14.45	18.55	11.04	11.74	10.29
#2 Site	10.43	12.56	15.75	18.86	20.73	33.66	8.85	46.06	10.06
#3 Site	10.06	7.96	10.60	11.84	-	19.43	8.85	14.15	8.50
#4 Site	13.28	6.96	10.00	19.31	-	13.57	6.49	11.32	8.52

지점에서 3회 조사시 CH<sub>3</sub>SH가 0.13 ppb로 측정되기도 하였다. 황화수소(H<sub>2</sub>S)의 최고농도는 #2 지점에서 3회 조사(No. 3)시 33.66 ppb 였고 농도분포는 11.84~33.66 ppb의 범위였으며, 각 지점을 포함한 2차 조사시의 전체 평균농도는 18.08 ppb 였다.

### 3.3. 3차 조사 (Third Survey)

3차조사(3월)시 3일간 4개 지점에서 시료를 채취하여 분석하였다. 1회 조사(밤)시 온도는 9~11℃였고 안개가 많이 낀 상태였다. 2회 조사(아침)시 온도는 5.5~7℃였고 약 5 m/sec의 약한 바람이 불었다. 3회 조사(저녁)시 온도는 3~4℃였으며 바람이 없는 상태였다. Table 2에 나타난 분석결과, 황화수소(H<sub>2</sub>S)를 제외한 다른 황 화합물은 대부분 검출한계 이하였다. 3일간의 연속 측정결과, 황화수소(H<sub>2</sub>S)의 최고농도는 #2 지점에서 2회 조사(No. 2)시 46.06 ppb 였고, 농도분포는 6.49~46.06 ppb의 범위였으며, 각 지점을 포함한 3차 조사시의 전체 평균농도는 12.99 ppb 였다. 일반적으로 겨울철 야간에 기온역전에 의한 악취가 심하므로, 2차 조사시 2회 조사(No. 2)와 3차 조사시 1회 조사(No. 1)는 자정을 전후하여 시료를 채취하여 분석하였다. 분석결과, 다른 채취시간대의 농도와 별다른 차이를 보이지 않았다. 따라서 본 연구지역의 밤중에 심하게 발생하는 악취는 4가지 황 화합물 이외의 다른 악취물질이 더 중요한 것으로 사료된다.

### 3.4. 조사지점별 농도분포

Fig. 4에 각각의 조사지점에 대한 조사시기별 및

전체 H<sub>2</sub>S 평균농도를 나타내었다. 각각의 조사지점별 조사시기의 농도값은 각 조사지점별 각 조사시기의 조사횟수에 대한 평균값으로 나타내었다. 따라서 각각의 농도값은 각 조사지점별 조사시기별 조사횟수에 대한 평균값의 의미를 갖는다. 조사지점별로는 #2 지점에서 H<sub>2</sub>S의 전체 평균농도가 19.66 ppb로서 가장 높게 나타났으며, #1 지점에서 12.62 ppb, #3 지점에서 11.89 ppb 및 #4 지점에서 11.77 ppb의 순서였다. #1 지점에서 H<sub>2</sub>S의 평균농도는 2차 조사시 15.85 ppb로 가장 높았으며, 1차 및 3차 조사시 10.98 ppb 및 11.02 ppb로서 비슷한 값을 보였다. #2 지점에서의 H<sub>2</sub>S의 평균농도는 2차 조사시 24.42 ppb로 가장 높았으며, 3차 조사시 21.66 ppb 및 1차 조사시 12.91 ppb 였다. #3 지점에서의 H<sub>2</sub>S의 평균농도는 2차 조사시 15.64 ppb로 가장 높았으며, 3차 조사시 10.50 ppb 및 1차 조사시 9.54 ppb 였다. 또한 #4 지점에서의 H<sub>2</sub>S의 평균농도는 2차 조사시 16.44 ppb로 가장 높았으며, 1차 조사시 10.08 ppb 및 3차 조사시 8.78 ppb 였다.

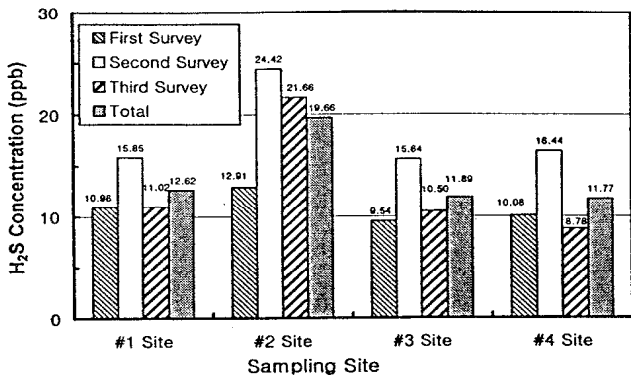


Fig. 4. The mean concentration of H<sub>2</sub>S as a function of sampling site.

### 3.5. 조사시기별 농도분포

Fig. 5에 조사시기에 대한 조사횟수(1회: No. 1, 2회: No. 2, 3회: No. 3)별 및 전체의 황화수소에 대하여 평균 농도값으로 나타내었다. 따라서 각각의 농도값은 전체 조사지점에 대한 조사시기별 일 변화의 의미를 갖는다. 조사시기별로는 2차 조사시 H<sub>2</sub>S의 전체 평균농도가 18.08 ppb로서 가장 높게 나타났으며, 3차조사시 12.99 ppb, 1차 조사시 10.88

ppb의 순서였다. 1차조사시 H<sub>2</sub>S의 평균농도는 1회 조사시 11.96 ppb로 가장 높았으며, 3회 조사시 11.36 ppb 및 2회 조사시 9.31 ppb 였다. 2차조사시 H<sub>2</sub>S의 평균농도는 3회 조사시 21.30 ppb로 가장 높았으며, 2회 조사시 17.59 ppb 및 1회 조사시 16.14 ppb 였다. 또한 3차 조사시 H<sub>2</sub>S의 평균농도는 2회 조사시 20.82 ppb로 가장 높았고 3회 조사시 9.34 ppb 및 1회 조사시 8.81 ppb 였다.

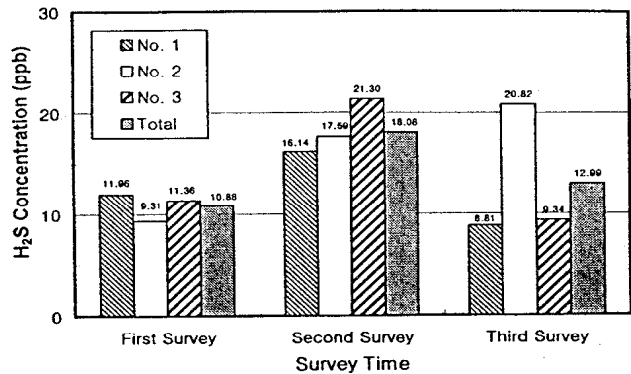


Fig. 5. The mean concentration of H<sub>2</sub>S as a function of survey time.

### 3.6. 악취 분석 평가

국내의 황화수소 관련 배출허용기준[대기환경보전법(개정 '92. 8. 8, 시행 '94. 1. 1)]을 보면, 산업입지 및 개발에 관한 법률 제 6조 내지 제 8조의 규정에 의하여 지정된 국가산업단지·지방산업단지 및 농공단지 등에 해당되는 공업지역 내의 사업장인 경우는 0.2 ppm 이하이며, 기타 지역 안의 사업장인 경우는 0.06 ppm 이하이다.<sup>13)</sup> 또한 산업안전보건법(개정 '90. 1. 13)에서 황화수소를 작업장 유해물질로 규정하고, 미국 ACGIH(미국 산업위생 정부전문가회의)에서 권고한 TWA(Time Weighted Average Concentration : 8시간 가중 평균치) 10ppm, STEL (Short Term Exposure Limit : 단시간 노출허용농도) 15ppm을 작업환경 조건으로 정하여 규제하고 있다.<sup>14)</sup> 석유화학공단 주변지역의 악취물질 중 황화합물에 대한 조사 결과 조사기간 중 황화수소(H<sub>2</sub>S)의 농도 범위는 6.49~46.06 ppb였으며, 전체 평균농도는 13.98 ppb 였다. 조사지점, 조사시기 및 조사횟수별 측정결과, 국내 환경부의 배출허용기준

인 공업지역 안의 사업장 허용농도인 200 ppb(기타 지역 사업장 60 ppb)를 넘는 경우는 관찰되지 않았으며, 전지역에서 허용기준 이하의 농도로 나타났다. 그러나, 황화수소의 threshold 값이 Table 1에 나타난 바와 같이 0.47 ppb인 점을 고려하면, 일부 지점에서 발생하는 심한 악취의 일부분은 H<sub>2</sub>S에 기인하는 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

기체 크로마토그래피법으로 대기 중 황 화합물의 분석을 수행하여 얻은 결론을 다음과 같다. 석유화학공단 부근 대기 중에서 황화수소(H<sub>2</sub>S)를 제외한 다른 황 화합물들은 분석기의 검출한계 이하의 농도로 거의 검출되지 않았다. 검출된 황화수소의 전체 평균 농도값은 13.98 ppb였으며, 조사지점, 조사시기 및 조사횟수별 측정결과 국내의 환경부 배출허용기준과 미국의 단기 환경기준을 초과하는 경우는 없었다. 조사지점 및 조사횟수에 따른 황화수소의 농도변화는 약간의 차이가 있었지만, #2 지점이 다른 지점에 비하여 평균농도가 높아, 이 지점에서 발생하는 악취의 일부는 황화수소에 기인되는 것으로 사료된다. 또한 모든 조사지점(#1~#4 지점)에서 2차 조사시 황화수소의 농도가 1차와 3차 조사시 보다 높게 나타나고 있다. 이러한 원인에 대하여는 추후 각각의 조사시기에 대한 업체의 가동율 및 시료채취시의 온도, 바람, 안개, 풍향, 풍속, 상대습도, 기압 등 기상조건에 대한 검토가 필요한 것으로 사료된다.

#### 참 고 문 헌

- 1) 환경부, 1998, "환경백서", pp 308-311, 남형문화.
- 2) S. L. Nolen, S. E. Swisher, J. N. Bays, and E. G. Zoeller, *Chemical Engineering Progress*, **1994**, September, 47.
- 3) J. H. Siegel, *Chemical Engineering Progress*, **1996**, January, 35.
- 4) A. M. Martin, S. L. Nolen, P. S. Gess and T. A. Baesen, *Chemical Engineering Progress*, **1992**, December, 53.
- 5) J. Zhu, D. S. Bundy, X. W. Li, and N. Rashid, *J. Environ. Sci. Health*, **1997**, A32, 605-619.
- 6) 한국과학기술연구원, **1996**, "여천공단 주변마을 환경영향 및 대책에 관한 연구", pp 295-298, 301-304, 한국과학기술연구원.
- 7) 국립환경연구원, **1996**, "여천공단 주변 환경오염실태 현지조사 결과보고서(1단계)", pp 271-274, 국립환경연구원.
- 8) 편집부, **1998**, "대기오염공정시험방법", 5판, pp 619-631, 동화기술.
- 9) 김기현, 이강웅, *한국대기보전학회지*, **1997**, 13, 355-360.
- 10) 일본 규격협회, **1983**, "배가스 중 황화수소분 석방법(JIS K 0108)", 일본 규격협회.
- 11) C. A. Parthum, **1979**, "Odor Control for Wastewater Facilities, Manual of Practice", No.22, WPCF, Washington, D. C.
- 12) Joint Task Force of the WEF and ASCE, **1995**, "Odor Control in Waste Water Treatment Plants", ASCE Manuals and Reports on Engineering Practice No.82, WEF and ASCE.
- 13) 한국산업안전공단, **1998**, "물질안전보건자료(MSDS)-황화수소[98/740]", 한국산업안전공단.
- 14) 환경부, **1997**, "환경통계연감", 환경부.