

## 테들러 백을 이용한 대기 중 황성분의 채취: 보정인자의 적용을 위한 예비연구

김기현<sup>1,\*</sup> · 임계규<sup>2</sup>

<sup>1</sup>세종대학교 지구환경과학과, 143-747 서울시 군자동 98

<sup>2</sup>호서대학교 환경안전공학부, 336-795 충남 아산시 배방면 세충리 29-1

## The Collection of Atmospheric Sulfur Gases Using Tedlar Bag: Preliminary Study for the Application of Correction Factors

Ki-Hyun Kim<sup>1,\*</sup> and Gye-Gyu Lim<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Earth & Environmental Sciences, Sejong University,  
Goon Ja Dong 98, Seoul 143-747, Korea

<sup>2</sup>Division of Environmental and Safe Engineering, Hoseo University,  
29-1 Sechulli, Baebang Myen, Asan City, Chung Nam 336-795, Korea

**Abstract:** In this study, an attempt was made to measure uncertainties associated with the use of Tedlar bag for atmospheric sampling. For this purpose, the known amount of sulfur gases was transferred across different bag samplers and checked for the possible loss rates by comparing differences in absolute mass of S contents between different bags. When the experiments were conducted at a relative humidity of 0 % and room temperature, different species exhibited different loss rates. It was found that highly reactive gases like hydrogen sulfide and methyl mercaptan showed a loss rate of 20 %, while the less reactive DMS and DMDS showed a 10 % loss rate. The results of the study suggested that proper correction is required when Tedlar bags are employed for sampling S gases in air.

**Keywords:** malodor, reduced sulfur, hydrogen sulfide, Tedlar bag, loss rate

**요약:** 본 연구에서는 대기 중 황성분을 채취하는데 가장 널리 활용되는 방법 중의 하나인 테들러 백 방식의 채취와 관련된 오차요인을 여러 가지 관점에서 검정하고자 하였다. 이를 위해, 표준시료를 백과 백간에 이동시켜 주브로서, 백의 벽면을 통해 초래될 수 있는 성분별 손실율을 비교하였다. 상대습도 0 %, 실온 조건에서 실험한 결과, 황화수소와 메틸캡탄과 같은 성분들은 백과의 접촉이 일어나면서, 20 %에 가까운 손실율이 확인되었다. 반면, 상대적으로 이들에 비해 반응성이 높지 않은 DMS, DMDS와 같은 성분들도 10 % 내외의 손실율이 확인되었다. 이들 성분의 정확한 정량을 위해서는 테들러 백의 흡착손실 등에 대한 특성을 정확하게 파악하는 것이 중요하다. 특히, 습도나 온도와 같은 환경조건의 변화에 대한 고려도 동시에 수반되어야 할 것이라 판단할 수 있었다.

**주요어:** 악취, 환원황, 황화수소, 테들러 백, 손실율

## 서 론

황화수소를 위시한 환경대기 중의 환원황 성분들은 환경학적인 관점에서 여러 가지 중요한 의미를 지닌다(김기현 등, 2002). 한국이나 일본과 같은 아시아권

은 물론 미국과 유럽을 위시한 구미지역에서까지, 이들 성분들은 주요 악취성분으로서 관리되고 있다. 예를 들어 국내의 경우, 황화수소를 위시한 4가지 환원황 성분이 8가지 악취성분의 절반을 차지할 정도로 그 중요성이 인정되며, 여러 가지 관리 기준이 설정되어 있다. 반면 비록 일관성은 떨어지지만, 미국과 같은 국가에서도 주요 주들은 황화수소(또는 총환원황) 성분을 대상으로 각각 독자적인 관리기준을 제시

\*Corresponding author: khkim@sejong.ac.kr

Tel: 82-2-3408-3233

Fax: 82-2-499-2354

하고 있다. 예를 들어, 미국의 뉴멕시코 주와 같은 곳에서는 악취유발성분으로 황화수소의 농도를 1시간 기준 평균농도 10 ppb 또는 30분 기준 30~100 ppb를 규제기준으로 제시하고 있다.

환경대기 중에서 발견되는 이들 환원황 성분들은 ppt 수준의 대단히 낮은 농도로 존재하여 분석이 용이하지 않을 뿐 아니라, 강한 반응성을 지니기 때문에 이들 성분을 적절하게 채취하는 일도 기술적으로 세심한 접근방법이 요구된다. 특히, 관리대상으로 지목된 4가지 황성분들간에도 반응성의 차이가 심각하기 때문에 성분별로 고유한 채취방식이 적용된 사례도 쉽게 발견될 수 있다. 예를 들어, H<sub>2</sub>S와 DMS는 환경대기 중에서 가장 쉽게 자연적으로 발생하는 성분들로 간주할 수 있는데, 양성분의 채취에서도 다음과 같은 차이점들이 먼저 고려되어야 한다. DMS의 경우 상온에서 molecular sieve와 같은 흡착제를 사용하여도 비교적 쉽게 채취가 가능한 반면(김기현과 이강웅, 1998), H<sub>2</sub>S의 경우 상온흡착이 잘 이루어지지 않으므로 이러한 방법을 적용하는 것이 곤란하다. 따라서 H<sub>2</sub>S와 같은 성분을 분석하기 위해서는 두 가지 접근방법이 일반적으로 활용되고 있다. 우선, 채취단계에서 테들러 백(Tedlar bag)이나 캐니스터(canister)와 같은 용기채취를 사용하여, 여타 황성분과 동일한 GC방법을 적용하여 분석하는 경우를 들 수 있다. 그리고 또 다른 방법은 채취와 분석단계에서 황화수소의 경우, 완전히 다른 방식을 적용하는 경우를 볼 수 있다(Delmas et al., 1980). 결론적으로 이들 성분을 포괄적으로 채취하고자 하는 목적을 추구하고자 할 때, 테들러 백이나 캐니스터 방식은 가장 가장 보편적인 접근방법이라고 할 수 있다.

테들러 백은 대개 2mm 두께의 polyvinyl fluoride (PVF)를 사용하여 만든 백으로, 다양한 화학종들에 대해 반응하지 않는 특징을 지닌 것으로 알려져 있다. 이러한 특징 때문에 환경시료의 채취에 범용적으로 사용되고 있다. 그러나 테들러 백의 범용성에도 불구하고, 이러한 용기채취 방법도 일부 제약점이 지적된 바 있다. 예를 들어, 고분자 성분을 채취할 경우 백의 내면에 고착(adhering)되는 상황 또는 저분자 성분을 채취할 경우 백의 내면을 빠져 나가는(permeating) 상황이 모두 가능한 것으로 알려져 있다. 실제 백의 사용과 관련된 이러한 문제점들은 본 연구의 대상인 악취황 성분의 측정에 대해서도(이미 여러 연구자들에 의해) 지적된 바 있다(전선주와 허귀

석, 1999; Kuster and Goldan, 1987). 이와 유사하게, 테들러 백을 사용하여 휘발성 유기화합물질(VOC)을 채취할 경우, 이들의 손실이 초래될 수 있다는 사실도 발표된 바 있다(Wang et al., 1996). 이들 선행연구는 모두 일관성있게, 이러한 백을 사용할 때 황성분의 흡착손실 등이 발생할 수 있다는 가능성을 제시하였다. 실제로 이러한 현상이 발생한다면, 테들러 백으로 시료를 채취할 때 시료의 손실에 대해 적절한 보상이 고려되어야 할 것이다. 본 연구는 테들러 백을 사용하여 악취성분을 채취할 때, 발생하는 오차의 크기나 정도를 화학성분별로 비교 분석할 수 있는 근거를 제시하고자 하였다. 본 연구는 이러한 목적을 지닌 예비적 성격으로 시도되었지만, 향후 보다 체계적인 연구를 통해 이러한 문제점들을 근본적으로 해결할 수 있는 대안이 도출되기 바란다.

## 연구 방법

본 연구방법의 요체는 가장 간결한 방식으로 가장 효율적으로 테들러 백의 오염물질에 대한 채취특성을 측정하는데 있다. 실제 이러한 채취효율과 관련된 특성을 체계적으로 파악하기 위해서는, 실험대상물질의 표면특성 등에 대한 복잡한 정보는 물론이거니와, 온도, 습도, 압력 등과 같이 기본적인 환경변수의 변화에 따른 영향전반에 대해 체계적인 접근을 하는 것이 중요하다. 그러나, 본 연구에서는 단순히 실험방법의 기본적인 체계를 수립하는 것을 목적으로, 이들 변수의 영향이 최저로 억제된 상황을 연출하기 위해, 다음과 같이 기본적으로 습도는 0, 온도는 20°C의 실온조건으로 고정한 상태로 실험조건을 설정하였다(환경인자의 중요성을 감안하여, 이들의 영향을 총체적으로 설명하기 위한 체계적인 연구는 향후의 과제로 남겨 두고자 한다.).

### 재료

본 연구에서 제안하는 방법은 다음의 소재를 필요로 한다.

- 세척이 된 테들러 백: 10 리터 용량.수 개
- 측정대상물질인 4가지 황성분의 가스상 스탠더드: 실제 일반적으로 관측되는 환경농도를 약간 초과하는 수준인 10 ppb 정도를 기준으로 준비한다(본 연구의 경우, 4가지 황성분이 등농도로 함유된 10 ppm의 고

농도 표준시료를 초순수 공기에 1000배 희석시키는 방법으로 10 ppb 표준시료를 준비하였다)

- 적정 용량의 진공펌프: 0.5~3 L/min 수준의 유량으로 공기시료 또는 표준시료의 진공채취가 가능한 펌프

### 방법

10리터 용량의 테들러 백에 10 ppb 수준의 4가지 황성분의 표준시료를 10리터 만큼 또는 이에 가까운 수준으로 충전한다(실제 실험에서는 이들 4가지 성분 외에도 또 하나의 비교성분으로 CS<sub>2</sub>를 함유시켰다.). 그리고 테플론 튜빙 등을 이용하여, 다음의 순서대로 연결한다: [1] 10 ppb 농도의 표준시료가 담긴 백 X → [2] 진공펌프 → [3] 빈 테들러 백 Y. 진공펌프를 이용하여, 1 l/min의 유속으로 X백의 시료가 Y백으로 6분 동안 (61 정도의 표준시료가) 이동되도록 한다. 다시 동일한 방법으로 Y백과 새로운 빈 백 Z를 펌프로 연결시킨다. Y백에 함유되었던 표준시료를 다시 3 분 동안 Z백으로(31 정도의 표준시료가) 이동시켜 준다. X, Y, Z백에 함유된 황 성분의 농도를 정량해주므로써, 단순히 백과 백의 이동에 따른 대상성분의 유실율 (=Y\*100/X)을 파악한다.

기본적으로 백과 백의 이동에 따른 황가스의 손실에 대한 정보를 파악하게 되면, 이 정보를 바탕으로 실질적으로 테들러 백의 채취효율에 대한 성능을 평가하는 것이 가능하다. 이 때 유의할 사항은 단순히 테들러 백에 의한 손실만을 정확하게 구분할 수 있는 여건을 마련하는 것이 중요하다. 가장 먼저 표준시료를 백과 백 간에 옮기기 위해서는 진공펌프의 입구로 유입된 시료가 출구를 통해 수용체로 전달되게 하는 방법보다는 링챔버(Lung chamber)와 같이 수용체로 직접 전달되게 하는 도구를 사용하는 것이 이상적이다. 만약 이러한 방법을 사용하는 것이 어렵다면, 펌프의 입구와 출구로 나오는 가스의 농도를 비교하여 진공펌프의 자체적인 영향에 의한 오차를 교정하는 부분이 필요하다. 두 번째로 백과 백 사이로 표준시료가 이동되기 위해 사용하는 모든 연결매개(예를 들어, 테플론 튜빙 등)에 의한 영향을 파악하고 최소범위로 줄여주는 배려가 필요하다. 마지막으로 테들러 백의 제작자들이 권유하듯, 황화수소나 메틸칼륨과 같이 반응성이 강한 성분에 대해서는 채취 후 24시간 이내에 분석이 이루어지도록 하는 것도 중요하다(또는 실험자는 본인이 사용하는 백의 시간

적 안정성에 대해 사전에 미리 파악해 두는 것이 필요하다.).

## 결과 및 토론

Fig. 1에는 황화수소 등 4가지 규제기준의 악취황 성분이 함유된 각각의 백을 검량하고, 각각의 백들로부터 구한 검량선들 간의 관계를 동일한 기준으로 비교한 결과를 제시하였다: [1] 10 ppb 표준시료가 담긴 백, X, [2] X로부터 1차 전달이 이루어진 백 Y, [3] 백 Y로부터 다시 2차 전달이 이루어진 백 Z. 각 성분별로 정리된 결과를 보면, 모든 성분에서 단 한번의 예외도 없이 규칙적인 경향성을 발견할 수 있다. 물론 정도의 차이는 나타나지만, 이들 결과를 보면 백간의 이동이 더 진행될수록 기울기 값은 규칙적으로 감소한다. 이러한 감소경향을 보다 체계적으로 비교하기 위해, Fig. 2에는 각 성분별 최초의 초기 기울기 값을 기준으로 표준화시킨 변형된 기울기 값을 제공하였다.

Fig. 2의 하단에는 실제 기울기 값의 변화와 표준화된 기울기 값의 수치를 동시에 제시하였다. 이 결과에 의하면 몇 가지 뚜렷한 결론을 내릴 수 있다. [1] 테들러 백을 사용하므로써, 이들 성분의 손실이 명확하게 초래된다는 점이다. [2] 그리고 이러한 손실은 지속적으로 진행된다는 점이다. [3] 그리고 이러한 손실양상도 성분들의 반응성에 의해서 뚜렷하게 차별화된다는 점이다. 반응성이 높은 것으로 잘 알려진 황화수소와 메틸칼륨은 나머지 3개의 비교대상 성분들과 현저하게 큰 감소량을 보여 주는 것이 확인된다. 이러한 실험결과를 기초로 추정하면, 실제 외기시료를 테들러 백을 이용하여 채취할 경우, DMS와 같은 성분들은 10 % 수준 그리고 이들에 비해 반응성이 훨씬 높은 황화수소와 같은 성분들은 20 %에 가까운 수준 까지 소실된다는 것을 알 수 있다.

이미 전선주와 허귀석(1999)은 황성분의 채취목적으로 테들러 백과 캐니스터 용기를 비교하는 연구결과를 보고한 바 있다. 이들의 연구는 용기 자체의 안정성이나 시간적 경과에 따른 표준시료의 손실 등을 비교하는데 많은 노력을 기울였다. 그 결과, 내부에 유리코팅한 캐니스터에 비해 테들러 백이 더 안정된 결과를 보인다는 사실, 시간의 경과에 따른 성분들의 소멸이 일어난다는 점, 습도와 같은 요인이 중요한 변수로 작용한다는 점 등을 규명하였다.

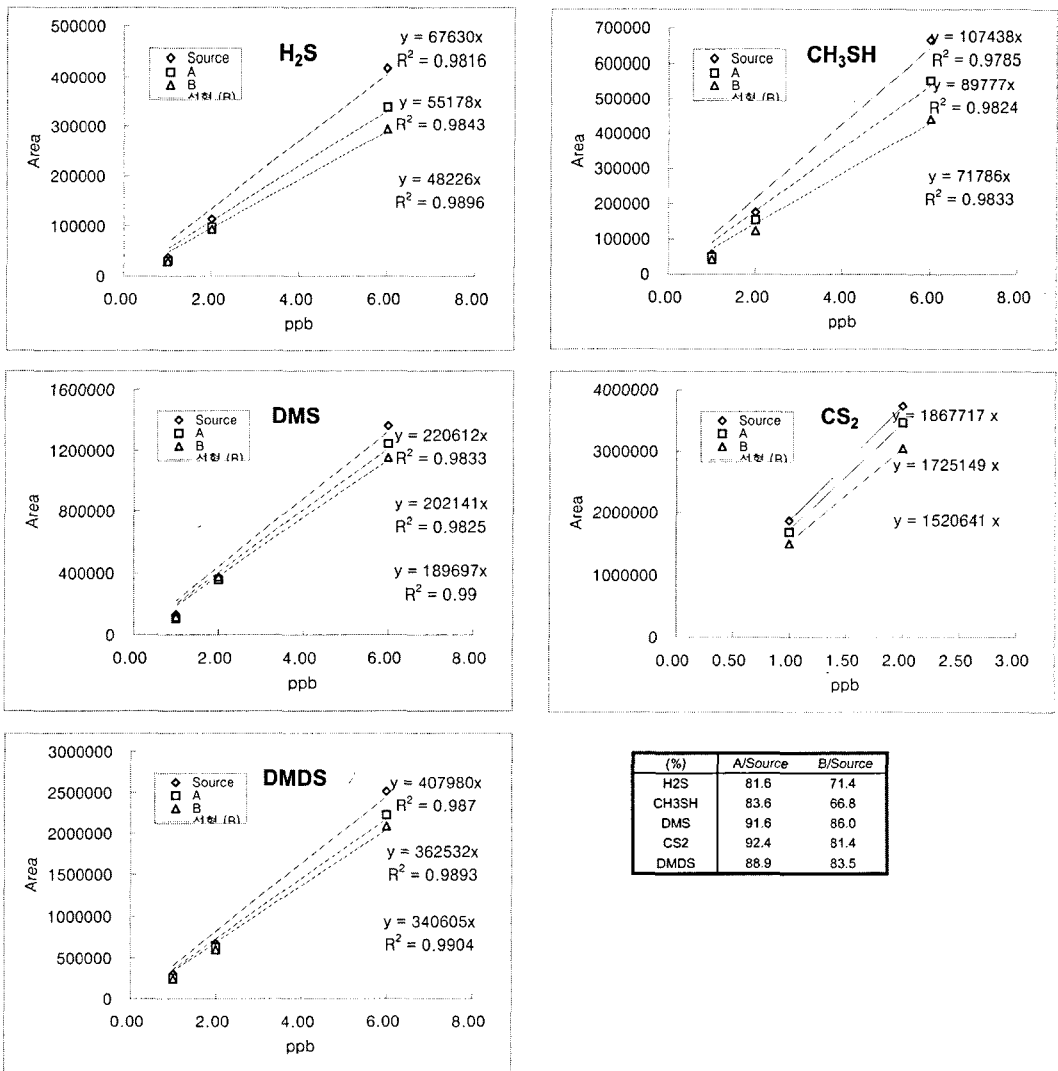


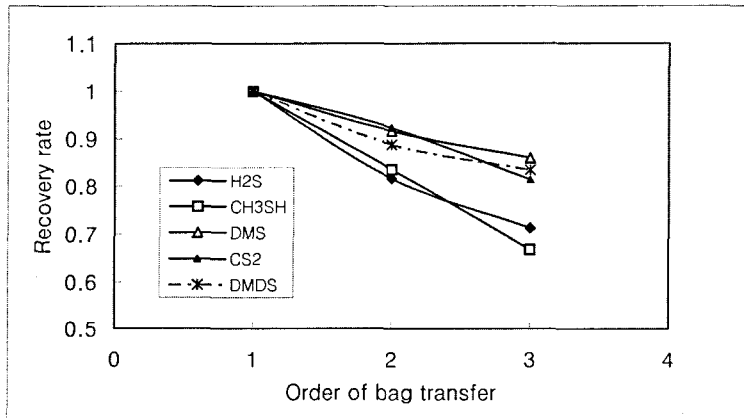
Fig. 1. Comparison of S gas loss rate by means of bag-to-bag transfer.

전선주와 허귀석의 보고 및 본 연구와 어느 정도 유사성을 공유하는 연구결과를 Kuster and Goldan (1987)로부터 확인할 수 있다. 이들 연구자는 다양한 재질로 만들어진 유동형 플럭스 챔버(dynamic flux chamber)들을 이용하여, 황성분의 벽면 손실율을 배출 또는 침적율을 측정하는 조건에서 비교 분석하였다. 이들의 연구에 의하면, 대부분의 재질에서 황성분의 손실이 확인되는데, 이와 같은 유실은 성분별로 상대습도와 같은 요인에 의해 절대적으로 영향 받을 수 있다는 점을 구체적으로 확인시켜 주었다. 예를 들어, DMS와 같이 성분들은 습도의 영향에 크게 좌우되지 않는 반면, 반응성이 높은 멀캡턴 류는(실제

대기상황과 같이) 적절한 습도 조건에서 심각한 벽면 손실이 초래된다는 것을 보여 주었다. 그런데 본 연구에서는 모든 실험조건을 최대한 단순화 하기 위해서, 습도를 0%에 가까운 수준으로 유지하였기 때문에, 이와 같은 습도의 영향을 가정한다면, 황화수소나 멀캡턴류의 손실은 더 크게 초래될 수 있다는 것을 짐작할 수 있다.

### 결론

현실적으로 황화수소와 같이 반응성이 강한 성분을 분석하기 위해서는 테들러 백이나 캐니스터와 같은



Compound	Slope values			Compound	Normalized slope values		
	1st	2nd	3rd		1st	2nd	3rd
H <sub>2</sub> S	67630	55178	48226	H <sub>2</sub> S	1	0.816	0.713
CH <sub>3</sub> SH	107438	89777	71786	CH <sub>3</sub> SH	1	0.836	0.668
DMS	220612	202141	189697	DMS	1	0.916	0.860
CS <sub>2</sub>	1867717	1725149	1520641	CS <sub>2</sub>	1	0.924	0.814
DMDS	407980	362532	340605	DMDS	1	0.889	0.835

Fig. 2. Comparison of recovery rates between different S compounds with bag transfer.

용기를 사용하지 않을 수 없다. 그런데 본 연구에서 확인된 바와 같이 이들 용기를 사용할 경우, 채취가 이루어지는 환경조건이나 성분에 따라 상당 수준의 벽면손실이 초래될 수 있다. 실제 표준시료를 준비하는 조건이 채취된 환경시료의 조건과 다를 경우, 이와 같은 요인은 측정된 자료를 과소평가하는 결과를 초래할 수 있다. 이와 같은 문제의 소지를 줄여 주기 위해서는 표준시료의 준비도 분석대상 시료의 환경조건과 최대한 동일한 조건으로 유지한다거나 또는 가장 민감한 요인으로 판단되는 습도인자의 변화 등에 따른 손실율을 보정해 줄 보정인자를 확보하는 준비가 필요하다.

## 사 사

본 연구는 학술진흥재단의 기초과학 연구과제 (2003-015-C00680)의 지원으로 이루어졌습니다.

## 참고 문헌

김기현, 이강웅, 1998, 서해지역을 중심으로 한 자연적 황

화합물의 배출과 순환에 대한 연구. 한국환경위생학회지, 24 (3), 77-86.

김기현, Hilton Swan, 양규승, 김지영, 손장호, 이강웅, 강창희, 2002, 제주지역을 중심으로 대기 중 황화합물의 관측. 한국지구과학회지, 23 (5), 416-423.

전선주, 허귀석, 1999, 캐니스터와 Tedlar-bag 시료채집법을 이용한 대기 중의 휘발성유기황화합물의 측정. 한국대기환경학회, 15 (4), 417-428.

Delmas, R., Baudet, J., Servant, J., and Baziard, Y., 1980, Emissions and concentrations of hydrogen sulfide in the air of the Tropical forest of the Ivory coast and of temperate regions in France. Journal of Geophysical Research, 85, 4468-4474.

Kuster, W.C. and Goldan, P.D., 1987, Quantification of losses of gaseous sulfur compounds to enclosure walls. Environmental Science and Technology, 21, 810-815.

Wang, Y., Raihala, T.S., Jackman, A.P., and Stjohn, R., 1996, Use of Tedlar Bags in Voc Testing and Storage-Evidence of Significant Voc Losses. Environmental Science and Technology, 30 (10), 3115-3117.