

배출원에서의 Tedlar-bag 시료채집법을 이용한 황화합물의 경시적 농도 변화에 대한 연구

Temporal Variability of Reduced Sulfur Compounds (RSC) Collected in Tedlar Bag: Simulation of Sample Stability in the Emission Sources

조효재 · 손장호¹⁾ · 홍원필 · 김기현*

세종대학교 환경에너지융합학과, ¹⁾동의대학교 환경공학과

(2010년 11월 15일 접수, 2011년 1월 22일 수정, 2011년 4월 20일 채택)

Hyo-Jae Jo, Zang Ho Shon¹⁾, One-Feel Hong and Ki-Hyun Kim*

Department of Environment & Energy, Sejong University, Seoul, Korea

¹⁾Department of Environmental Engineering, Dong-Eui University, Busan, Korea

(Received 15 November 2010, revised 22 January 2011, accepted 20 April 2011)

Abstract

In this study, a series of experiments were carried out to measure temporal stability of reduced sulfur compounds (RSCs) in Tedlar bag samples as a function of elapsed storage time. To this end, temporal variability of 4 RSC standard gases (H_2S , CH_3SH , DMS, DMDS) was measured up to 29 days. For the purpose of comparison, RSC samples were stored in both individual and mixed state. In the case of mixed standard, samples were also examined to allow comparison between light and dark condition. Then results of CH_3SH data were the most stable with the least change in its concentrations through the end of expts (29 days). When compared with previous studies, the extent of stability appeared to be influenced by the initial concentration levels of samples. When the patterns were compared between individual and mixture samples, differences were not significant in the case of H_2S and DMS. The effects of light conditions on temporal stability were seen to be fairly sensitive on most RSC other than H_2S . The results of our study confirm that the stability of RSC storage is affected by their involvement in photochemical reactions.

Key words : Reduced sulfur compounds, H_2S , Temporal stability, Photochemical reaction, Tedlar bag

1. 서 론

대부분의 악취물질들은 일반적인 대기오염물질과

는 다르게 저농도에서 쉽게 감지되며, 발생원에 대한 근원적인 개선이 용이하지 않다는 특징을 공유한다 (Nagata, 2003). 이들 중 환원황화합물 (reduced sulfur compound: RSC)은 여러 가지 인위적 또는 자연적 배출원을 통해 대기환경으로 배출되는 중요한 악취 물질로 간주할 수 있다. 대기에서 환원된 형태로 존

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)2-499-9151, E-mail : khkim@sejong.ac.kr

재하는 주요 황화합물은 H_2S , CH_3SH , DMS, OCS, CS_2 등을 포함하는 것으로 알려져 있다. 환경부는 2005년부터 이들 중 다수의 성분들(H_2S , CH_3SH , DMS, DMDS)을 지정악취물질로 설정하여 관리하고 있다. 그 중 H_2S , CH_3SH , CS_2 의 주요 생성원은 산업 활동에 의한 인위적인 발생원으로 확인되었다. 반면, DMS의 경우는 절대적인 부분이 해양을 통해 배출이 이루어지고, 일부는 인위적 발생원에 의해 생성되는 것으로 알려져 있다(Shon and Kim, 2006).

황화합물을 현장조건에서 채취하기 위해서는 용기를 이용하는 경우가 많다(Shon *et al.*, 2007; Kim and Lim, 2004). Tedlar bag을 이용해서 채취할 경우, 시료의 보관단계에서 RSC의 흡착성에 따른 손실의 문제점이 나타난 바 있다(Kim *et al.*, 2006; Jun and Heo, 1999). 이러한 문제는 분석대상 성분들이 Tedlar bag의 표면과 접촉하면서 흡착하는 현상(permeating) 또는 화합물자체의 높은 반응성에 따른 손실과 같은 요인에 따른 문제로 추정하고 있다. 그러나 이러한 시료의 손실경향이 비교적 규칙적이고 일정하다는 점에 착안하여, Tedlar bag의 정량분석에 대한 활용가능성을 평가한 사례도 있다(Park and Kim, 2008; Shon *et al.*, 2007). 이런 선행연구들의 연장선상에서 본 연구에서는 고농도의 시료가 저농도의 시료보다 더 안정적으로 보존할 수 있는가의 여부를 확인하고자 하였다. 더불어 고농도 상태의 RSC에 대한 보존용기의 안정도를 비교하는 방식으로 이들의 경시적 농도 변화특성에 대해 평가하였다. 또한, 농도 변화에 영향을 미치는 여러 가지 원인을 파악하기 위하여, 다음과 같은 인자들의 영향을 구분하여 비교분석을 시도하였다. (1) Tedlar bag 내부에 보관할 4가지의 황화합물 성분들을 각기 개별 성분으로 구분하여 보존한 경우와 혼합한 상태로 보존한 경우를 분리하여 각 조건이 대상성분들의 보존상태에 미치는 영향을 분석하였다. 그리고 (2) 혼합상태로 준비한 시료들에 국한하여 보존기간 동안 빛의 노출 유무가 농도변화에 미치는 영향도 동시에 파악하고자 하였다.

2. 연구방법

본 연구에서는 4종의 악취 황화합물질들(H_2S , CH_3SH , DMS, DMDS)을 주 분석대상으로 선정하였

다. 이들 황화합물들에 대한 검량자료를 도출하기 위해, Pulsed Flame Photometric Detector (PFPD: Model 5380, OI Co., USA)를 장착한 GC시스템(DS 6200, Donam Instrument, Korea)을 이용하여 분석을 실시하였다(표 1). 이 때 RSC 성분들의 경시적 농도 변화 추이를 비교하기 위한 시료는 permeation tube (PT)를 이용하여 조제하였다. 이를 위하여, 실험실에서 각각 개별 성분별로 1차 제조하고 이를 다시 적정수준으로 희석하는 방식으로 최종 수 ppm($\mu\text{mol/mol}$) 수준의 작업용 시료를 조제하였다. 그리고 이들 개별 성분들의 시료는 개별로 사용하였다. 그리고 별도로 혼합한 상태로 구매한 혼합표준시료도 비교목적으로 실험에 사용하였다.

2.1 시스템의 운용 및 시료의 분석

황화합물의 검량선을 도출하기 위해, 4가지 조사대상 RSC를 모두 동시에 함유하는 10 ppm($\mu\text{mol/mol}$) 수준대의 실린더 표준시료를 가장 기본적인 검량의 기준으로 사용하였다. 이들 외에 permeation tube (PT)를 이용하여, 각각의 RSC를 개별적으로 임의의 고농도(약 40 ppm($\mu\text{mol/mol}$) 이상)로 미지시료를 1단계로 조제하였다. 그리고 이들을 다시 실린더 표준시료의 농도(10 ppm($\mu\text{mol/mol}$))수준으로 희석하여, 경시 변화의 경향을 분석하기 위한 용도로 사용하였다. PT를 이용한 미지시료의 조제에 대한 기본 정보는 표 1에 제시하였다. 모든 조사대상 시료의 농도는 ppm($\mu\text{mol/mol}$) 수준으로 준비하였다. 실제로 TD 시스템은 저농도 시료를 농축하여 분석하는 데 적합한 장치이므로, 고농도 시료를 분석하는 데는 적합하지 않다. 따라서 TD를 저농도 시료가 아닌 고농도 시료의 분석에도 바로 활용하기 위해서(즉, 고농도의 시료를 AS/TD상에 직접분석하기 위하여), 변형주입(MITD) 방식으로 분석하였다(Kim, 2008). 변형주입 방식은 일단 AS/TD에 N_2 를 백업가스로 40 mL/min의 유속으로 1분간 흘려주는 조건을 유지한다. 이 때, 고농도의 표준시료를 AS상의 multistream라인에 주사기를 이용하여 40~320 μL 규모로 곧바로 주입한다. 실린더의 원표준시료(PS)는 7점 검량하는 방식으로 검량선을 도출하였다. 그리고 PT로 조제한 미지시료는 AS상에 주입하는 부피를 4가지 단계(80, 120, 160, 240 μL)로 변화를 주면서, 4점 검량방식과 유사하게 비교분석하였다. 그리고 이들 각각의 분석

Table 1. Operation condition of GC/TD system for RSC analysis and basic information of permeation tube used for the production of the unknown samples.(A) GC system^a

1) Injector		3) PFPD	
off		Model 5380, OI Analytical (USA)	
		detector ten	250°C
		air (1) flow:	10 mL/min
		air (2) flow:	14 mL/min
2) Oven		4) Column	
initial temp:	80°C	BP-1, SGE (Australia)	
rate:	20°C/min	film thicknes:	5 µm
final temp:	200°C	length:	60 m
initial hold:	4.5 min	diameter:	0.32 mm
final hold:	9.5 min		
total run time:	20 min		

^aGC (DS 6200, Donam Instrument, Korea)(B) Thermal desorption conditions of AS/TD^b

cold trap:	Carbopack B+Silica Gel=1.5 : 2.5 (Volume ratio)		
split ratio:	10 : 1	trap (low):	-15°C
split flow:	15 mL/min	trap (high):	250°C
hold time:	5 min	flow path ter:	80°C

^bTD (UNITY, Markes International, Ltd., UK)

(C) RSC permeation tube information

RSC	MW (g)	Size (cm)	P ^a (ng/min)	Degree (°C)	K ^b	F ^c (mL/min)	Time (min)	Concentration ppm (µmol/mol)
H ₂ S	34.1	15.0	11925 ± 15%	40.0	0.75	180	55.6	50.0
CH ₃ SH	48.1	20.0	17100 ± 15%	40.0	0.53	174	57.5	52.5
DMS	62.1	20.0	32000 ± 15%	70.0	0.45	287	34.8	50.5
DMDS	94.2	20.0	15800 ± 15%	90.0	0.32	92.5	108	54.0

^aP=permeation rate (ng/min), ^bK=molar constant (RT/MW), ^cF=flow rate (mL/min)

결과를 7점 검량으로 구한 검량선에 도입하여 PT로 준비한 시료의 경시변화에 대한 평가자료로 산출하였다.

2. 2 시료의 준비와 농도산출

보존시간의 경과에 따른 RSC시료의 농도변화 특성을 평가하기 위해, 본 연구에서는 최대 30일간의 기간에 걸쳐 농도변화의 추이를 관찰하였다. 또한, 이러한 경시변화에 영향을 미치는 요인들을 파악하기 위해서, 2가지의 기준을 임의로 설정하여 비교하였다. 그 첫 번째 기준으로는 한 개의 Tedlar bag안에 각각 한 성분씩 따로 보관하는 I (Individual)시료와 모든 성분을 혼합하여 보관하는 M (Mixed)시료로 구분하였다. 이는 RSC 성분들간의 반응에 따른 변화

가능성을 파악하기 위한 하나의 접근방법으로 간주할 수 있다. 그리고 두 번째로는 변수를 줄이기 위해 혼합시료들에 국한하여, 시료의 보관 시 빛의 노출유무에 따른 기준을 적용하여 L (Light)과 D (Dark)로 구분하였다. 이 2가지 기준을 적용하여 IL (빛에 노출한 개별시료), ML (빛에 노출한 혼합시료), MD (빛을 차단한 혼합시료)와 같이 3종류의 시료를 확보하였다. 실험조건을 최대한 단순화시켜주기 위하여, 빛의 조사유무에 대한 영향은 혼합한 상태로 준비한 표준시료에 국한하여 적용하였다. 따라서 IL, ML, MD와 같은 3가지 종류의 시료에 대하여 비교 분석한 결과를 토대로 경향성을 조사하였다(표 2). 이렇게 확보한 시료는 표준시료를 검량하는 것과 같이 4가지 농도대로 MITD방식을 적용하여 분석하였다. 이들 분

Table 2. Information of RSC concentrations for 3 sample types prepared for the long-term storage test^a.

Sample type	Composition		Condition		RSC concentration (ppm ($\mu\text{mol/mol}$)) of storage samples at elapsed day=0			
	Indiv.	Mix	Light	Dark	H ₂ S	CH ₃ SH	DMS	DMDS
IL	○		○		6.65	8.57	8.19	7.54
ML		○	○		6.03	4.49	7.19	6.31
MD		○		○	6.40	4.75	8.80	8.85

^aAll sample made by permeation tube (PT)^bSample ID: IL=Individual+light, ML=mixed+light, and MD=mixed+dark ("Individual" implies that 4 RSC standards are prepared all separately, while "mixed" one was made by all 4 RSCs together in a single container)**Table 3. Calibration results of primary RSC standard determined by the MITD method.**

Time ^a		H ₂ S	CH ₃ SH	DMS	DMDS
1st	Slope	68032	70467	119845	233080
	Offset	-77406	-101577	-71425	-147791
	R ²	0.9953	0.99	0.9988	0.9941
2nd	Slope	25248	59000	108813	204204
	Offset	-41051	-82819	-76958	-165651
	R ²	0.9485	0.9652	0.9977	0.9904
3rd	Slope	13404	31462	94394	170095
	Offset	-13304	-39917	-101778	-127693
	R ²	0.977	0.9914	0.9942	0.9923

^aCalibration date: 1st (03-09-10), 2nd (03-30-10), and 3rd run (04-07-10)

석결과를 각각 대표 검량선에 주입하여 개별적인 농도를 산출하였다. 그 다음 그렇게 구한 분석결과들의 평균을 취하는 방식으로 세가지 시료의 특정 시점에 대표하는 농도를 산출하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 PT로 준비한 RSC시료들에 대한 검량을 위해, 매 회 분석 때마다 실린더에서 새로운 표준시료를 받아서 검량선을 도출한 후 사용하였다. 그리고 표 3에는 실린더에서 채취한 4가지 RSC 성분의 표준시료를 이용하여 1차 (2010-03-09), 2차 (2010-03-30), 3차 (2010-04-07)에 걸쳐 실시한 검량결과를 각각 제시하였다. 시료의 분석이 장기간에 걸쳐 이루어진다는 점을 감안하여, 회차별 검량감도의 변화를 평가하였다. 표 3에 제시한 바와 같이, 회차별 동일 표준시료의 기울기값은 저분자량의 성분들에서 비교적 뚜렷하게 감소하는 경향을 보였다. 이러한 기

기의 감도 변화를 고려하여 Tedlar bag으로 황화합물을 보관하였을 때, 시간의 경과에 따른 백 내부에 황화합물의 농도 변화를 평가하였다. 표 4에는 PT를 이용해 제작한 시료들의 시간대별 정량결과를 제시하였다.

3. 1 보전방식의 차이를 기준으로 황화합물의 보전을 비교

Tedlar bag에 보전한 RSC의 농도변화를 시간의 함수로 평가하기 위해, 3가지 유형의 시료들을 임의의 시간 간격으로 농도를 측정하였다. 이들 결과의 경시적 경향성을 비교하기 용이하게 농도의 보전율을 산출하여 그림 1에 제시하였다. 초기시점에 농도 변화가 경미하다는 점을 감안하여, 21일과 29일 이후의 자료를 주 기준으로 보전율을 비교하였다(표 5). 보전율을 기준으로 성분의 종류와 보관법과 관계 없이 보관한 지 21일 후부터 농도가 현저하게 감소하는 성향을 보였다. 보관기간 중 마지막 날인 29일 시점의 성분별 보관방식의 차이에 따른 보전율을 IL, ML, MD의 순서로 비교해 보았다. 그 결과, 이들 3개 유형의 시료에 대한 분석결과에 따르면, H₂S는 67.8%, 79.2%, 80.5%이고, CH₃SH는 75.2%, 81.4%, 80.7%, DMS는 65.0%, 84.2%, 78.4%, DMDS는 67.8%, 70.8%, 73.7%로 나타났다. 앞선 선행연구(Shon *et al.*, 2007)에서도 황화합물 시료를 50 ppm ($\mu\text{mol/mol}$) 수준으로 준비하였을 때 6일 후부터 그리고 100 ppm ($\mu\text{mol/mol}$)일 때는 10일 후부터 모든 성분이 뚜렷하게 감소하는 경향을 보였다. 본 연구에서는 6~10 ppm ($\mu\text{mol/mol}$)의 농도로 적용하여 21일 후부터 거의 모든 성분들이 손실이 되는 경향을 보였다. 또한, 선행연구에서는 DMS, CH₃SH, H₂S와 DMDS의 순으로 시간의 경과에 따른 보존율이 높은 경향을 보였

Table 4. Results of long-term storage experiment of RSC samples: comparison of RSC concentration changes through time.

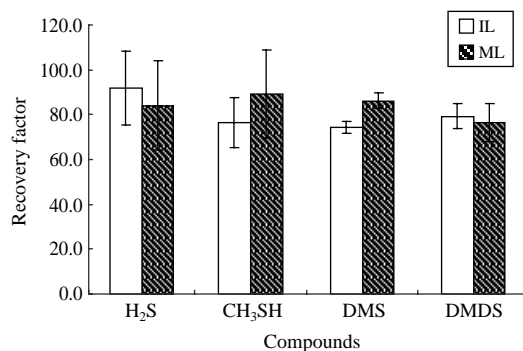
(A) Concentration (ppb (nmol/mol))

Elapsed time (day)	Sample type											
	IL				ML				MD			
	H ₂ S	CH ₃ SH	DMS	DMDS	H ₂ S	CH ₃ SH	DMS	DMDS	H ₂ S	CH ₃ SH	DMS	DMDS
0	6652	8567	8188	7543	6031	4488	7188	6305	6401	4755	8796	8851
1					6398	4660	7624	6506				
2					6121	4592	7577	5954				
3					6255	4701	7721	5768				
4												
21	6107	6545	6076	5987	5066	4008	6199	4814	5125	4092	6936	6633
22												
29	4511	6444	5324	5113	4776	3654	6052	4464	5152	3835	6650	6520

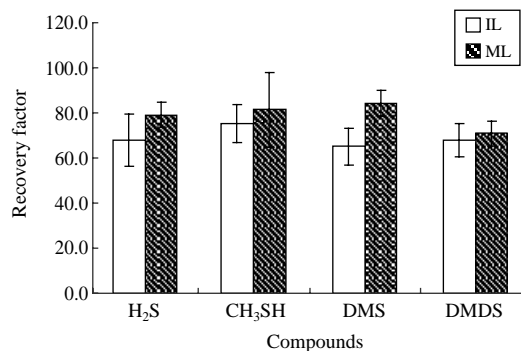
(B) Recovery rate (%)

Elapsed time (day)	Sample type											
	IL				ML				MD			
	H ₂ S	CH ₃ SH	DMS	DMDS	H ₂ S	CH ₃ SH	DMS	DMDS	H ₂ S	CH ₃ SH	DMS	DMDS
0	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
1					106	104	106	103				
2					102	102	105	94.4				
3					104	105	107	91.5				
4												
21	91.8	76.4	74.2	79.4	84.0	89.3	86.2	76.3	80.1	86.1	78.9	74.9
22												
29	67.8	75.2	65.0	67.8	79.2	81.4	84.2	70.8	80.5	80.7	78.4	73.7

(A) Elapsed days=21



(B) Elapsed days=29

**Fig. 1. Comparison of relative recovery rate of RSC samples between IL and ML type samples (at elapsed days of 21 and 29).**

다. 그러나 본 연구에서는 시간의 경과에 따라 대체적으로는 성분별로 뚜렷한 보존율의 차이가 나타나지 않았으나, 일부 성분의 경우 보관조건에 따라 약

간의 차이를 보였다(Fig. 2). 결과적으로 시료의 농도가 높을수록 보존율이 높게 나타날 가능성을 유추할 수 있다. 이러한 선행연구결과들과의 비교를 통해, 시

Table 5. Comparison of RSC concentration (ppb (nmol/mol)) changes between the start and end of exps (Elapsed time (day) : 0 vs. 29)^a.

(1) IL samples

Injection volume (μL)	Elpaesd time (day)							
	H ₂ S		CH ₃ SH		DMS		DMDS	
	0	29	0	29	0	29	0	29
80	7116	6012	8953	7802	8587	6544	9020	6179
120	6752	4332	8135	6503	8039	5215	6997	4896
160	6329	3988	8479	6375	8027	4958	6367	4444
240	6412	3712	8700	5094	8101	4581	7789	4933
p-value	0.0199		0.0261		0.0044		0.0154	
t	3.00		2.81		4.13		3.19	

(2) ML samples

80	6428	5464	6245	5188	6988	6910	6351	5196
120	5992	4785	4488	3935	6613	5899	5675	4378
160	5897	4695	3854	3127	7481	6188	6470	4081
240	5807	4158	3363	2364	7670	5211	6725	4203
p-value	0.0111		0.3760		0.0420		0.0016	
t	3.42		0.95		2.48		4.96	

(3) MD samples

80	7118	5781	6534	5188	9185	7065	10120	6492
120	6377	5361	4967	4056	9319	6817	8574	6668
160	5928	4863	3955	3418	8161	6703	7900	6463
240	6183	4603	3562	2680	8519	6013	8811	6459
p-value	0.0143		0.3228		0.0011		0.0147	
t	3.24		1.06		5.35		3.22	

^aAll samples analyzed at 4 different sample volumes via MITB

료의 농도 수준차가 RSC의 경시적 안정성에 상당 수준 영향을 미칠 가능성을 확인할 수 있다.

3. 2 시료간 보전특성에 대한 통계적 유의성 검정

농도 보전율의 크기를 단순 비교하는 것만으로 실제 Tedlar bag내에서 황화합물농도의 변화여부를 명확하게 판단하기 어렵다. 따라서, 본 연구에서는 통계적 기준을 감안하여, 보관 첫날에 대비하여 후반부(예를 들어, 21일과 29일)의 농도차의 유의성을 평가하였다(표 5). 보관경과 당일과 마지막일(29일)간의 결과를 유의수준 90%를 기준으로 비교하면, H₂S와 DMS, DMDS는 모든 보관방식이 유의한 차이를 보였다. 반면, CH₃SH의 경우, IL방식의 결과만이 유의한 차이를 나타냈다. 결과적으로 CH₃SH를 제외한

H₂S, DMS, DMDS 성분들의 경우, 시료의 보관방식에 상관없이 농도감소의 경향성이 유의하다는 것을 확인할 수 있다.

앞서 시간경과의 차이에 따른 통계비교(t-테스트)와 마찬가지로 3가지 보관방법들간의 차이가 농도변화에 영향을 미칠 가능성을 4차례 각각의 시료량으로 분석한 replicate시료들을 짝비교 방식으로 검정하였다(표 6). 우선적으로 개별방식과 혼합방식으로 시료를 보전하는 데 따른 경향성차이(IL과 ML방식)를 비교하였다. 양 방식에 의한 차이는 H₂S와 DMS는 유의하지 않은 것으로 나타났으나, CH₃SH와 DMDS는 유의한 차이를 보였다. ML과 MD를 비교하였을 때, H₂S를 제외한 모든 성분들(CH₃SH, DMS, DMDS)은 거의 대부분 유의한 차이를 보였다. 결과적으로 H₂S는 개별 또는 혼합유무의 조건 또는 빛의

Table 6. Comparison of paired t-test between RSC samples stored by different storing approaches.

(1) IL vs. ML

Elapsed time (day)	Concentration (ppb (nmol/mol))							
	H ₂ S		CH ₃ SH		DMS		DMDS	
	IL	ML	IL	ML	IL	ML	IL	ML
0	6652	6031	8567	4488	8188	7188	7543	6305
21	6107	5066	6545	4008	6076	6199	5987	4814
29	6380	4776	6444	3654	5324	6052	5113	4464
Mean	6380	> 5291	7185	> 4050	6529	> 6480	6214	> 5195
p-value	0.0621		0.0224		0.9307		0.0318	
t	2.22		2.92		0.09		2.67	

(2) ML vs. MD

Elapsed time (day)	Concentration (ppb (nmol/mol))							
	H ₂ S		CH ₃ SH		DMS		DMDS	
	ML	MD	ML	MD	ML	MD	ML	MD
0 day	6031	6401	4488	4755	7188	8796	6305	8851
21 day	5066	5125	4008	4092	6199	6936	4814	6633
29 day	4776	5152	3654	3835	6052	6650	4464	6520
Mean	5291	< 5560	4050	< 4227	6480	< 7460	5195	< 7335
p-value	0.1241		0.0788		0.0901		0.0098	
t	1.75		2.06		1.97		3.51	

조사유무가 농도변화에 큰 영향을 주지 않는 것을 확인하였다. 또한, Tedlar bag안의 황화합물의 농도변화는 시료 보관 시 빛의 노출의 유무가 H₂S를 제외한 나머지 성분들의 농도변화에 비교적 큰 영향을 미칠 가능성을 확인하였다. 따라서 본 연구에서 적용한 4가지 황화합물 성분 중 H₂S 성분은 본 연구에서 설정한 보관조건에 따른 영향을 비교적 작게 받는다고 유추할 수 있다.

3. 3 대기화학적 관점에서 황화합물의 보전특성

환원황화합물은 대기에서 산화제 (주로 OH 또는 NO₃)에 의해 산화반응을 일으켜 산화된 형태의 황산화물로 전환이 일어난다. 예를 들면, DMS와 DMDS는 주간에 hydroxyl (OH) 라디칼에 의해 산화되고, 야간에는 nitrate (NO₃) 라디칼에 의해 산화된다 (Shon and Kim, 2006). 마찬가지로 H₂S도 주간에 OH에 의해 산화되고, CH₃SH는 OH와 NO₃에 의해 산화된다. 위 4종의 환원황화합물 중 DMDS가 유일하게 광해리에 의해 소멸되는 것으로 알려져 있다 (Shon and Kim, 2006). 이들 환원황화합물의 반응식을 요약하면

아래와 같다.

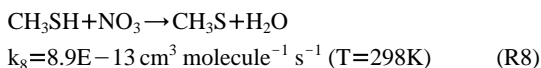
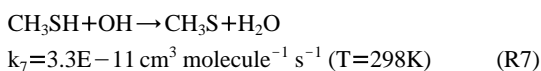
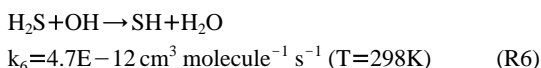
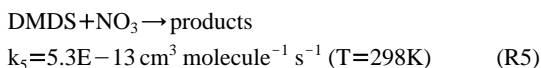
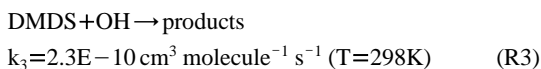
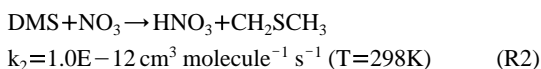
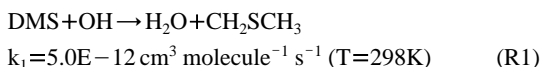


Table 7. Summary of the first-order loss coefficient for reduced sulfur compounds under different experimental conditions.

Elapsed time (day)	IL				ML				MD			
	H ₂ S	CH ₃ SH	DMS	DMDS	H ₂ S	CH ₃ SH	DMS	DMDS	H ₂ S	CH ₃ SH	DMS	DMDS
0	100*	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
21	91.8*	76.4	74.2	79.4	84	89.3	86.2	76.3	80.1	86.1	78.9	74.9
29	67.8*	75.2	65.0	67.8	79.2	81.4	84.2	70.8	80.5	80.7	78.4	73.7
^a λ_1	4.72E-08	1.48E-07	1.64E-07	1.27E-07	9.61E-08	6.24E-08	8.18E-08	1.49E-07	1.22E-07	8.25E-08	1.31E-07	1.59E-07
^b λ_2	1.55E-07	1.14E-07	1.72E-07	1.55E-07	9.31E-08	8.21E-08	6.86E-08	1.38E-07	8.66E-08	8.56E-08	9.71E-08	1.22E-07
Avg. (λ)	1.01E-07	1.31E-07	1.68E-07	1.41E-07	9.46E-08	7.23E-08	7.52E-08	1.43E-07	1.04E-07	8.40E-08	1.14E-07	1.41E-07
^c Diff. (%)	70	30	4	18	3	24	19	8	41	4	34	31
^d τ (day)	114	88	69	82	122	160	154	81	111	138	102	82

^aThe first-order loss coefficient calculated from RSCs concentrations for initial time and 21st day.^bThe first-order loss coefficient calculated from RSCs concentrations for initial time and 29th day.^cPercent difference between λ_1 and λ_2 .^dResidence time of RSCs in Tedlar bag.

*Percentage of RSC concentrations.

황화물 시료 보존조건에서 빛의 노출 유무는 이들 황화물의 광화학 반응에 의한 소멸과정(또는 1차 소멸계수 즉 황화합물의 산화제(OH, NO₃)와 반응상수의 곱, 광해리상수, 벽면 손실)에 영향을 미치는 것으로 사료된다. Tedlar bag 내부의 불순물(잠재적 외부 공기 유입에 따른)에 의해 OH 및 광해리(DMDS의 경우)에 의한 산화작용이 영향을 미친 것으로 사료된다. 광해리 상수인 J₄는 계절, 고도, 위치 즉 태양천정각에 영향을 받고 5월에 대략 3.4E-5 s⁻¹의 값을 나타낸다.

만약 Tedlar bag 내부의 황화합물의 농도 변화는 1차 소멸계수($d[X]/dt = -\lambda[X]$, $[X]/[X]_0 = \exp(-\lambda t)$)에 의해 설명할 수 있다고 가정하면(일부 조건에서 만측: H₂S (ML), CH₃SH (MD), DMS (IL), DMDS (ML) 등), 실험 조건에서 DMS, DMDS, H₂S, CH₃SH의 1차 소멸계수를 각각 표 7에 나타내었다. 화학반응속도론의 관점에서 IL과 ML의 주요 관계는 ML의 경우는 서로 황화합물 사이에 화학반응속도에서 경쟁이 존재하나 IL에서는 존재하지 않는다는 것이다. 이들 1차 소멸계수에 의해 보관조건에 따른 차별성을 살펴보면, CH₃SH와 DMS의 경우 IL과 ML의 경우 뚜렷한 차이를 보였다(통계적 유의성의 경우 DMS 대신 DMDS임). 반면, 보관 방식에 따른 통계적 유의성의 결과와는 다르게, 1차 소멸 계수 값의 비교에 의한 추정 방식에 따르면 H₂S와 DMDS는 뚜렷한 차이를 볼 수 없었다. 또한 통계 분석 결과와 다르게, 소멸 계수를 이용한 방식에 의하면 ML과 MD의 경우 DMS만 뚜렷한 차이를 보였다. 즉 광화학적 효과가 약하다는 것으로 추정할 수 있다. 또한 DMDS의 광해리 효과 또한 작은 것으로 추정된다. 그리고 실험 조건에서 Tedlar bag 내부에서의 H₂S, CH₃SH, DMS의 체류시간(i.e, 1/ λ)은 111 (MD)~122 (ML), 88 (IL)~160 (ML), 69 (IL)~102 (MD)일로 나타났다. 흥미롭게도 DMDS의 경우는 실험조건에 관계없이 균일한 값인 82일을 나타내었다. 즉 개별, 혼합, 빛의 유무에 전혀 관련성이 없는 것으로 나타났다.

한편 위 반응속도론(R1~R8)에 의거한 IL과 ML 실험조건에서 소멸 속도에 의한 환원황화합물의 소멸 순위(빠른순)를 살펴볼 수 있다(즉, 반응속도상수 k와 OH 농도의 곱, OH의 농도는 동일하고 NO₃의 농도는 아주 작아서 무시할 수 있다고 가정한다.). 이러한 전제 하에서 소멸 순위는 DMDS, CH₃SH 순

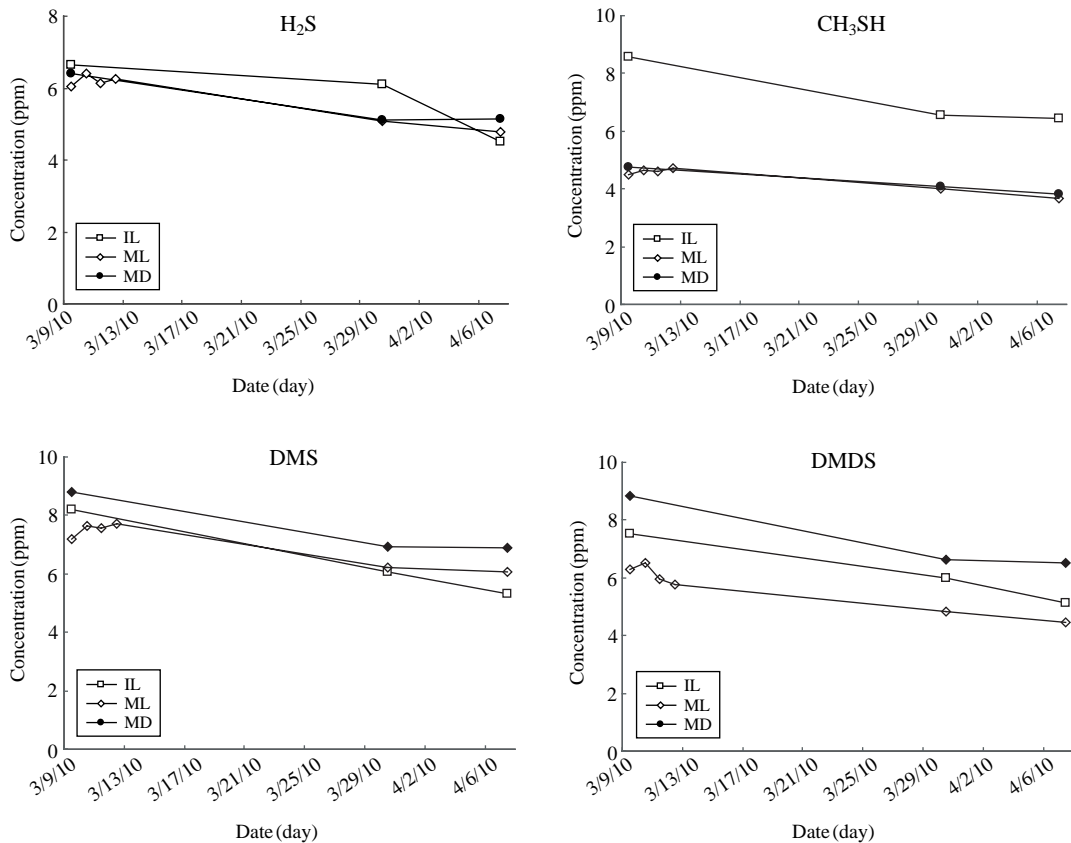


Fig. 2. Changes in RSC concentration in Tedlar bags with different storing approaches as a function of time.

서이고, H₂S와 DMS는 비슷한 것으로 추정된다. IL 조건에서는 이러한 현상이 나타나지 않고, ML에서 DMDS가 가장 빠르게 나타났다. 즉 IL 조건에서는 환원황화합물들이 개별적으로 존재하여 서로 경쟁하지 않기 때문이고, ML 조건(혼합)에서 서로 산화제와 경쟁하여 DMDS의 소멸이 가장 빠르게 나타나는 것으로 추정된다. 그러므로 일부 광화학 반응에 의한 소멸도 작용하는 것으로 추정된다. 그리고 시료(환원황화합물)의 손실경향이 비교적 규칙적(지수함수로 감소)이라는 것을 추정할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 Tedlar bag을 이용하여, 몇 가지 조건에 따라 황화합물시료를 보존하는 조건에서 각 시

료들의 경시적 안정도를 평가하고자 하였다. 특히, 시료의 혼합여부와 시료보관 시 빛의 노출유무와 같은 2가지 조건을 설정하여, 결과를 비교·분석하였다. 이를 위해, 개별 및 혼합한 혼합상태로 준비한 시료로 경시적 변화를 분석하였다. 그 결과, 첫 번째로 시간의 흐름에 따라 보존율을 비교하였을 때, 보관한지 3일간은 농도의 변화를 보이지 않았다. 그리고 보관 10일 이후에는 농도가 감소하는 경향은 있지만 경미한 수준을 보였다. 또한, 보관 3주 이후부터 모든 성분들에서 비교적 뚜렷하게 농도감소 경향이 나타났다. 두 번째로 보관 첫날과 29일의 농도차에 대한 유의성(90%)을 t-테스트 방식으로 검정하였다. 그 결과, CH₃SH는 시간경과에 따른 감소경향이 작게 나타났다. 반면, H₂S, DMS, DMDS는 모두 뚜렷하게 감소하는 경향을 보였다. 즉, 보관 약 3주 후부터 CH₃SH를 제외한 모든 성분들의 감소경향이 크다는

것을 알 수 있다. 개별 대 혼합유무의 기준과 빛의 조사유무와 같은 보관방식의 차이에 따른 경향성을 29일차 자료를 이용하여 짝비교방식으로 비교하였다. H_2S 를 제외하면, 거의 대부분 보관방식의 차이가 농도의 경시변화에 유의한 수준의 차이를 야기한 것으로 나타났다. 따라서 4가지 황화합물성분들 중 CH_3SH 성분이 시간의 경과에 따른 변화가 가장 약하다는 것을 확인하였다. 반면, H_2S 는 빛의 노출 또는 다른 성분들과의 혼합유무와 같은 조건에 크게 영향을 받지 않는다. 또한, 선행연구결과와 비교해 보았을 때, 보관 시료의 농도수준이나 백 내부에서 여러 가지 반응 등에 의해, 보존율이 어느 정도 영향을 받을 가능성을 배제할 수 없다. 따라서 보다 더 다양한 조건을 설정하여 RSC의 채취방식에 대한 후속적인 연구를 시도할 필요가 있을 것으로 사료된다.

감사의 글

이 논문은 2009년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (No. 2009-0093848).

참 고 문 헌

- Jun, S.-J. and G.-S. Heo (1999) Measurement of volatile organic sulfur compounds in ambient air by Canister and Tedlar-bag sampling method, J. KOSIE, 15(4), 417-428. (in Korean with English abstract)
- Kim, K.-H. (2008) A method to test the detectability of GC/PFPD for an extended concentration range with respect to reduced sulfur compounds, J. Separation Sci., 31(10), 1761-1768.
- Kim, K.-H. and G.-K. Lim (2004) The collection of atmospheric sulfur gases using Tedlar bag: preliminary study for the application of correction factors, J. Korean Science Society, 25(4), 265-269. (in Korean with English abstract)
- Kim, K.-H., G.-H. Choi, Y.-J. Choi, H.-N. Song, H.-S. Yang, and J.-M. Oh (2006) The effects of sampling materials selection in the collection of reduced sulfur compounds in air, Sciencedirect. Talanta, 68, 1713-1719.
- Nagata, Y. (2003) Odor intensity and door threshold value, J. Japan Air Cleaning Association, 41(2), 17-25.
- Park, S.-Y. and K.-H. Kim (2008) The analysis of VOC working standards and their analytical bias: the effect of dilution on measurement data sets, Analytical Science & Technology, 11(1), 12-21. (in Korean with English abstract)
- Shon, Y.-S., S.-H. Kim, J.-C. Kim, G.-N. Park, and J.-S. Moon (2007) Evaluation of stability for odorous sulfur compounds by sampling container, Analytical Science & Technology, 10(2), 66-71. (in Korean with English abstract)
- Shon, Z.-H. and K.-H. Kim (2006) Photochemical oxidation of reduced sulfur compounds in an urban location based on short time monitoring data, Chemosphere, 63, 1859-1869.