

환원황화합물에 대한 용기채취법의 비교 연구

Comparison of Two Experimental Approaches to Test Temporal Storability of Reduced Sulfur Compounds in Whole Sampling Method

조 상 희 · 김 기 현*

세종대학교 지구환경과학과

(2012년 2월 2일 접수, 2012년 3월 12일 수정, 2012년 4월 6일 채택)

Sang-Hee Jo and Ki-Hyun Kim*

Department of Environment & Energy, Sejong University, Seoul 143-747, Korea

(Received 2 February 2012, revised 12 March 2012, accepted 6 April 2012)

Abstract

In this study, storage stability of reduced sulfur compounds (H_2S , CH_3SH , DMS, CS_2 , and DMDS) and SO_2 in sampling bags was investigated in terms of two contrasting storage approaches between forward (F) and reverse (R) direction. The samples for the F method were prepared at the same time and analyzed sequentially through time. In contrast, those of reverse (R) method were prepared sequentially in advance and analyzed all at once upon the preparation of the last sample. In addition, relative performance between two different bag materials (PVF and PEA) was also assessed by using 100 ppb standard. The response factors (RF) of gaseous RSC samples were determined by gas chromatography/pulsed flame photometric detector (GC/PFPD) combined with air server (AS)/thermal desorber (TD) system at storage intervals of 0, 1, and 3 days. There is no statistical difference in all RSCs between two storage methods. However, the results of relative recovery indicated 2.58~12.8% differences in compound type between the two storage methods. Moreover, loss rates and storage stability of H_2S and SO_2 were considerably affected by bag materials than any other variables. Therefore, some considerations about storage methods (or bag material types) for sulfur compounds are needed if stored by sampling bag method.

Key words : Reduced Sulfur Compounds (RSC), Storage stability, Storage method, Polyvinyl fluoride bag, Polyester aluminum bag

1. 서 론

생활 수준의 향상 및 쾌적한 환경에 대한 의식이 높아짐에 따라, 악취 문제는 생활환경의 주요한 오염

원으로 자리잡고 있다(Kim *et al.*, 2007). 최근, 다양한 형태로 악취의 발생원이 증가함에 따라, 그에 따른 악취민원도 증가하는 추세이다(Jo *et al.*, 2011). 이러한 악취민원을 경감시키기 위한 노력들이 다각도로 이루어지고 있다(An *et al.*, 2007). 악취와 관련한 다수의 선행연구 결과들을 종합해 보면, 황화수소, 메틸머캅탄 등을 포함한 황화합물들의 발생이 악취 기여

*Corresponding author.
Tel : +82-(0)2-3408-3233, E-mail : khkim@sejong.ac.kr

도에 상당한 영향을 미치는 것을 확인할 수 있다(Park *et al.*, 2005). 낮은 최소감지농도를 지닌 황화합물들은 썩은 달걀, 썩은 양배추와 같은 불쾌한 냄새를 유발시키며, 환경대기에서 감지농도 수준(수 ppb 또는 그 이하)에 근접하거나 또는 그 이상으로도 존재한다(Nagata, 2003).

이처럼 여러 가지 양상을 보이는 환원황화합물들을 연구하기 위해, 다양한 시료채취와 분석 기법들을 개발 및 적용하고 있다. 그러나 이들은 비교적 강한 반응성으로 인해, 채취용기의 표면에 흡착손실과 같은 경향성을 보인다. 따라서 시료의 채취와 분석 과정에서 이러한 요인들이 분석오차를 확장하는 요인으로 작용할 수 있다는 점을 감안하지 않을 수 없다(Sulyok *et al.*, 2002). 따라서 시료의 채취를 위한 용기의 선정 또는 분석시점까지 시료의 보존시간 등과 같은 인자는 현장시료의 분석 오차를 줄이기 위한 중요한 고려사항에 해당한다. 일반적으로 황화합물의 시료를 채취하기 위해, canister와 sampling bag을 주로 이용한다(Trabue *et al.*, 2008). 황화합물의 흡착이 매우 적은 것으로 알려진 silcosteel로 처리한 canister는 약 80% 이상의 회수율을 나타낸다(Ochiai *et al.*, 2001). 또 다른 시료채취 방식으로 자주 사용하는 sampling bag 방식은 Tedlar, polyester, aluminized polyethylene 등의 다양한 소재를 이용해 제조한다. 여러 종류의 bag들 가운데 Tedlar bag이 대체로 RSC에 대해 높은 안정성을 보이는 것으로 알려져 있다(Hayashida *et al.*, 2005). 그러나, 최근 Tedlar bag의 생산에 여러 가지 변수가 발생함에 따라, 이를 대체할 수 있는 소재에 대한 연구가 필요한 실정이다. 이러한 배경을 감안하여, 본 연구진은 선행연구를 통해, polyester aluminum bag이 Tedlar bag에 대비해 저분자량 성분들(H_2S , CH_3SH)은 85% 이상, 고분자량 성분들(DMS, DMDS)은 97% 정도로 근접한 회수율을 보인다는 것을 확인한 바 있다(Kim and Jo, 2011).

본 연구에서는 sampling bag을 이용하여 황화합물을 채취하거나 보존할 때, 그에 따른 경시변화를 다양한 실험에서 비교분석하고자 하였다. 이를 위하여, 100 ppb의 작업용 표준시료를 sampling bag에 조제한 후, 최고 3일 동안의 경시변화 특성을 시료 보존방식에 따라 파악하고자 하였다. 현장에서 채취한 시료들을 실험실에서 분석 시, 일반적으로 3일 내에 분석이 이루어진다고 가정하여 시료의 보존기간을 3일로 설

정하였다. 시료 보존방법은 forward (F)와 reverse (R) 방식으로 진행하였다. 전자의 경우, 모든 시료들을 동일한 날에 조제하여, 특정 기간이 경과할 때마다 그 시점을 대표하는 시료를 취하여 분석한다. 반면에 후자의 경우, 시료들을 시간의 경과에 따라 순차적으로 준비하여 최종시료의 준비가 완료되는 시점에 모든 시료들을 같은 날에(분석기기의 감도 변화가 가장 작은 조건으로) 분석하는 방법이다(Jo and Kim, 2011). 결과적으로 가장 먼저 준비한 시료가 가장 긴 보존기간을 대표하도록 실험을 설계하는 방식이다. 후자의 경우, 기기의 성능이 일정한 상태에서 모든 변화 상황을 파악할 수 있다는 점에서 상대적으로 분석 오차를 억제할 수 있다는 장점이 있다. 또한 sampling bag은 두 가지 소재(polyvinyl fluoride (PVF: Tedlar), polyester aluminum (PEA))를 실험 대상으로 선정하여, 경시변화에 대한 소재별 안정도도 상대적인 관점에서 동시에 비교하고자 하였다. 이를 위하여, 모든 시료를 3점 검량하는 방식으로 감응계수(response factor: RF) 값을 구하고, 이들을 비교의 기준으로 선택하여 활용하였다.

2. 실험방법

2.1 작업용 표준시료의 조제

본 연구에서는 환원황화합물(Reduced Sulfur Compounds; RSC)을 sampling bag에 보관할 때, 두 가지 시료의 보존방식에 따른 경시변화의 차이를 설명하고자 하였다. 이를 위하여, 5가지 RSC 성분들(H_2S (황화수소), CH_3SH (메틸머캅탄), DMS (황화메틸), CS_2 (이황화탄소), DMDS (이황화메틸)) 및 이들의 산화물인 SO_2 (이산화황)를 주 분석 대상으로 설정하였다. 이들에 대한 100 ppb의 작업용 표준시료(Working Standard; WS)를 조제하여 실험에 활용하였다. 이를 위해, 대상 성분들을 30 ppm 수준으로 조제한 원표준시료(Primary Standard; PS, Rigas, Korea)를 실린더로 구입하였다. 그 후에 PS (0.33 L)를 초고순도 질소가스(99.999%)와 혼합하는 방식으로 10 L 용량의 PVF bag (SKC Inc., USA)과 PEA bag (TOP Trading Eng., Korea)에 각각 준비하였다. 이러한 과정을 통해, 조제한 100 ppb의 WS는 표 1과 같은 방식으로 sample code를 명명하였다. 이때, 분석에 사용한 모든 bag들

Table 1. Information of sample code of RSC standard samples prepared and analyzed in this study (First, second, and third denotes storage method, bag type, and elapsed days, respectively).

Storage method	Elapsed time (day)					
	Polyvinyl fluoride (PVF) bag			Polyester aluminum (PEA) bag		
	0	1	3	0	1	3
Forward (F)	F-F-0	F-F-1	F-F-3	F-A-0	F-A-1	F-A-3
Reverse (R)	R-F-0	R-F-1	R-F-3	R-A-0	R-A-1	R-A-3
Concentration	100 ppb					

Table 2. Operational condition of TD/GC/PFPD system for RSC analysis.[1] GC system^{a)}

1) Injector	3) Column
Off	BP-1, SGE (Australia)
	film thickness: 5 µm
	length: 60 m
2) Oven	diameter: 0.32 mm
initial temp: 80°C	4) PFPD detector
rate: 20°C/min	detector temp: 200°C
final temp: 200°C	air (1) flow: 17 mL/min
initial hold: 5 min	air (2) flow: 10 mL/min
final hold: 4 min	H ₂ flow: 14 mL/min
total time: 15 min	

^{a)}GC (CP-3800, Varian, CA, USA)[2] Combined application of air server (AS) and thermal desorber (TD)^{b)}

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

^{b)}TD (UNITY, Markes International, Ltd., UK)

은 초고순도 질소가스로 3회 이상 세척한 후에, bag blank를 확인하였다. 그 결과, bag blank의 크로마토그램에서 본 연구에 영향을 미칠 수 있는 황화합물의 peak에 대한 검출은 이루어지지 않았다. 또한 모든 시료들은 검은 비닐봉지에 보관하여 빛과의 반응을 최소화하였다.

2. 2 분석 기기의 구성

위와 같이 조제한 100 ppb의 WS는 고감도로 황화합물을 검출할 수 있는 GC (CP-3800, Varian, USA) - PFPD (Pulsed Flame Photometric Detector; Varian, USA)와 저온농축열탈착시스템 (Thermal Desorber

Table 3. Preparation of RSC working standard and sample loading volume for the AS/TD system.(A) Actual concentration (ppb) of gaseous working standard (WS) prepared by mixing ultrapure N₂ and primary standard (PS)

Compound	H ₂ S	CH ₃ SH	DMS	CS ₂	DMDS	SO ₂
Conc. ^{a)}	99.7	100	100	99.7	97.7	99.7

^{a)}Concentration of WS(B) Loading volume of gaseous WS (100 ppb) and their corresponding mass quantities^{a)}

Loading volume (mL)	Mass (ng)					
	H ₂ S	CH ₃ SH	DMS	CS ₂	DMDS	SO ₂
5	0.70	0.99	1.28	1.55	1.89	1.31
25	3.49	4.93	6.39	7.77	9.44	6.55
50	6.97	9.87	12.8	15.5	18.9	13.1

^{a)}Modified injection through a TD (MITD): The back-up nitrogen gas supplied at 50 mL/min for 2 minutes during injection of WS.

(TD), Unity, Markes International, Ltd, UK)을 연계한 분석 시스템을 활용하였다. 이들 실험방식에 대한 자세한 구동조건은 표 2에 제시하였다. 모든 시료들은 3점 검량을 통해 검량 기율기 감응계수를 산출하여 활용하고자 하였다. 따라서 TD에 초순수 질소가스를 50 mL/min으로 2분 동안 흘려주면서 가스타이트 주사기로 100 ppb의 WS를 일정 양(5, 25, 50 mL)만큼 주입하는 변형주입기법 (Modified Injection Through a TD; MITD 방식 (Kim, 2008))을 활용하였다(표 3). 이러한 변형기법은 파과점에 도달하기 쉬운 비교적 고농도(100 ppb)의 WS를 저농도 분석에 맞게 구성된 AS/TD를 장착한 상태에서 분석하는 것을 용이하게 변형한 방식에 해당한다(Kim, 2008).

본 연구를 위해 측정한 최소검출한계 (Method Detection Limit; MDL)는 절대질량을 기준으로 0.02

(H₂S), 0.02 (CH₃SH), 0.02 (DMS), 0.01 (CS₂), 0.02 (DMDS), 0.03 ng (SO₂)으로 나타났다. 이들 결과를 1 atm, 24°C 조건에 맞추어 ppb 단위로 환산할 경우 (600 mL 기준), MDL은 각각 0.02, 0.02, 0.02, 0.01, 0.01, 0.02에 해당한다. 분석재현성은 PS를 1,000 ppb로 희석하여, 동일한 시간 동안 동일한 조건에서 3회 반복측정하고, 이들의 상대표준오차(Relative Standard Error; RSE)를 산출하는 방식으로 계산하였다. 본 연구에서 시료를 TD에 주입하기 위해 적용한 MITD 방식은 고농도의 시료를 소량(약 50 mL 이하) 주입하는 데 적합한 방식이다(Kim, 2008). 따라서 MITD 방식의 시료 주입량에 대한 물리적인 특성 때문에, 고농도(1,000 ppb)의 WS를 조제하여 분석정밀도의 판단에 활용하였다. 그 결과, 성분별 RSE는 각각 1.51 (H₂S), 1.15 (CH₃SH), 0.75 (DMS), 1.43 (CS₂), 1.92 (DMDS), 1.17% (SO₂)로 2% 이내의 양호한 수준을 유지하였다.

2. 3 시료의 보존방식에 따른 분석 방법

본 연구에서는 접근 방식의 차이가 뚜렷한 두 가지 검량기법(F와 R 방식)을 적용하여 RSC의 경시변화를 비교하고자 하였다. PVF bag을 이용하여 100 ppb 수준으로 조제한 RSC WS를 조제 당일(0일)에 분석한 시료를 F(forward 방식의 첫 문자)-F(PVF의 마지막 문자 F)-0으로 명명하였다(표 1). 그리고 동일한 시료를 다시 1, 3일이 경과한 시점에 취한 경우, 각각 F-F-1과 F-F-3으로 명명하였다. 반면에, R 방식은 (1) 3일 전, (2) 1일 전, (3) 실험 당일에 각각의 시료들을 조제하였다. 그리고 마지막 시료(t=0)의 준비와 동시에 모든 시료들을 한번에 분석하였다. 따라서 이러한 방식으로 준비한 100 ppb의 WS를 각각 R-F-3, R-F-1, R-F-0으로 명명하였다. 이러한 F 및 R 방식에 대한 시료의 채취 및 분석 과정을 PEA bag에 대해서도 똑같이 동일하게 적용하여 비교자료를 확보하였다.

3. 결과 및 고찰

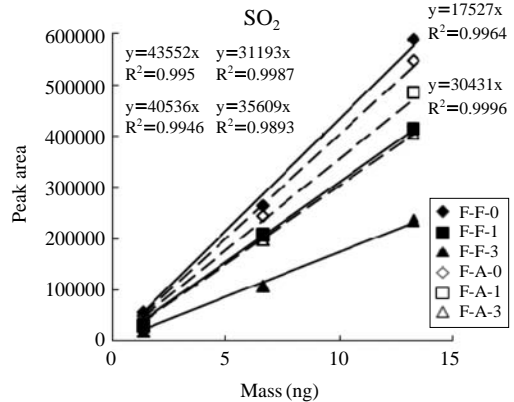
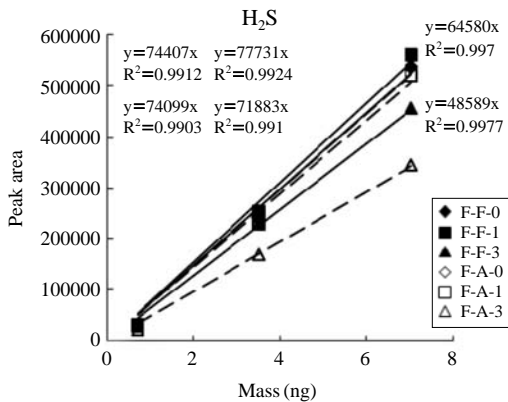
본 연구에서는 sampling bag에 RSC를 보관할 때, 3일 동안 RSC의 경시변화를 시료의 보존방식(F 대비 R) 및 bag 소재의 차이(PVF 대비 PEA)에 따라 비교하고자 하였다. 이를 위하여, 모든 시료들의 3점 검량을 통해, 절편이 0일 때 검량 기율기에 해당하는 RF

값을 도출하였다. 이와 같은 3점 검량 과정 중에서, H₂S와 SO₂ 성분의 검량선을 대표적으로 나타내었다(그림 1). 즉, RF 값의 크기 변화를 이용하여 RSC에 대한 경시변화의 정도를 진단하는 데 활용하였다. 시료 보존방식 중에서 R 방식은 동일한 날에 모든 시료의 분석을 실시하므로, F 방식과 같이 긴 기간 동안 분석 기기의 감도가 변화하는 데 따른 오차의 발생 소지를 줄일 수 있다. 반면에, F 방식은 시료를 조제한 당일(0일), 1일, 3일 후에 분석을 진행하기 때문에, 시료의 분석 시점마다 기기의 감도 변화가 발생할 수 있다. 이는 다시 RF 값에 영향을 미칠 가능성이 있다. 따라서 F 및 R 방식으로 조제한 시료의 분석이 이루어지는 날마다 1,000 ppb의 RSC WS를 별도로 새롭게 조제하고, 이들 WS에 대한 RF 값을 추가적으로 도출하였다. 이때 F 방식의 시료 분석을 완료한 바로 다음 날 R 방식의 분석을 실시하였으므로, 날마다 조제한 WS에 대한 RF 값은 F 방식이 3회(0, 1, 3일), R 방식은 모든 시료의 분석을 하루 만에 진행하므로 1회, 총 4회에 걸쳐서 구하였다. 이렇게 매 회 분석한 별도의 RF 값들은 F 방식의 0일 경과 시점에 측정한 RF 값을 기준으로 설정하였다. 그 후에, 분석 기간 동안 시간의 경과에 따른 RF 값의 증감 비율을 도출하고, 기기의 자연적인 감도 변화로 보정하였다. 따라서 F 및 R 방식으로 조제한 시료로부터 구한 원래의 RF 값(그림 1)에서 별도의 WS로부터 구한 RF 값의 증감 비율을 나누어 주는 방식으로 시료의 최종적인 RF 값을 도출하였다(표 4). 이로부터 기기 감도의 변화를 최대로 배제한 범위에서 F와 R 방식의 직접적인 비교가 용이하도록 설정하였다. 이처럼 보정 과정을 통해 최종적으로 구한 RF 값을 (1) 황화합물의 성분, (2) 시료 보존방식, (3) bag 소재의 차이 등과 같은 인자로 구분하여 표 4에 제시하였다. 또한 RF_{3 day}에서 RF_{0 day}를 나누어준 값을 이용해, 3일 경과에 대한 bag의 상대적인 회수율을 소재별로 구분하여 산출하였다(표 4).

3. 1 시료 보존방식에 따른 경시변화 비교

두 가지 bag 용기 모두 모든 황화합물들의 RF 값이 시간의 경과에 따라 감소하는 경향을 유지하였다(그림 2). 이는 황화합물이 bag의 표면에 흡착(또는 내부 반응 등)으로 인해 유실이 이루어진다는 점을 의미한다. 그러나, 이러한 경향성은 개별 성분들에 따라

(A) Forward method



(B) Reverse method

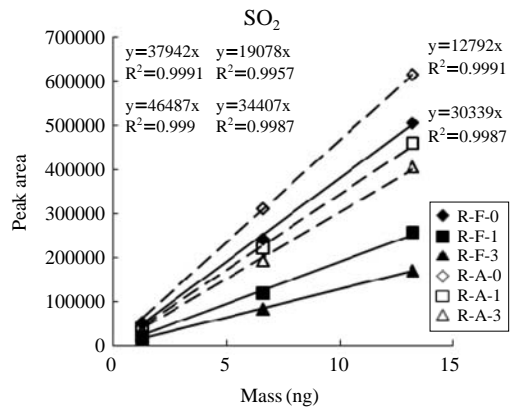
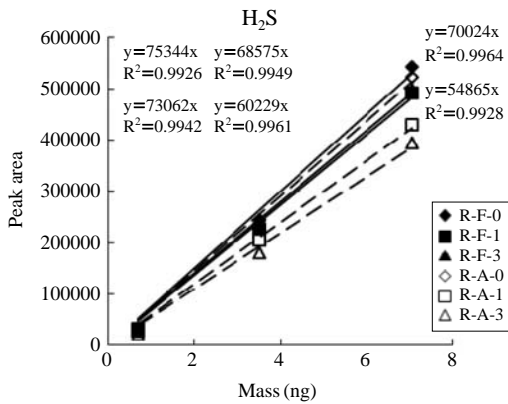


Fig. 1. Result of calibration curves derived from storage methods and bag types.

손실이 이루어지는 정도에 상당한 차이를 보였다. 특히, 가장 저분자량 성분인 H₂S와 산화물인 SO₂의 RF 값은 시간의 흐름에 따라 상대적으로 크게 감소하였다. 반면에, 나머지 성분들(CH₃SH, DMS, CS₂, DMDS)은 3일이 경과하였을 때(RF_{3 day}), 시료의 보존방식에 관계없이 대체로 RF_{0 day}로부터 크게 감소하지는 않았다. 3일의 시간 경과에 대한 RF 값들의 감소 정도를 파악하기 위해, RF_{0 day}를 기준으로 한 RF_{3 day}의 상대적인 회수율을 산출하였다. F 방식으로 분석한 황화합물들의 상대 회수율을 두 가지 백 소재의 결과로부터 평균을 취하면, 각각 76.2±15.0 (H₂S), 84.4±4.86 (CH₃SH), 87.6±6.03 (DMS), 86.9±3.37 (CS₂), 84.7±6.20 (DMDS), 57.7±24.6% (SO₂)로 나타났다(그림 3(A)). 이에 반해, R 방식으로 보존한 시료들의

상대 회수율은 84.0±12.6, 97.2±1.26, 93.3±2.36, 93.1±0.09, 87.3±3.72, 49.5±22.3%를 기록했다. 이처럼 황화합물들은 보존방식에 따라 회수율이 최소 2.58~최대 12.8% 정도의 차이가 발생하였다. 즉, 이들 방식의 회수율 차이를 감안할 때, 적절한 시료보존 방식의 선택은 객관성 높은 결과를 도출하기 위한 중요한 인자라고 할 수 있다. 이러한 시료보존 방식의 통계적인 차이를 비교해보기 위해서, 백 소재별로 구분한 F 및 R 방식의 결과를 짝비교 방식으로 t-test를 실시하였다(표 5(A), (B)). 보다 넓은 범위에서 통계적으로 차이가 나는지의 여부를 확인하기 위해, 신뢰구간은 90%로 설정하였다. 그 결과, PVF bag의 SO₂를 제외한 모든 황화합물들의 시료보존 방식에 따른 통계적인 차이는 유의하지 않은 것으로 나타났

Table 4. Comparison of response factor (RF) values between different storage methods and sample bag types.

Storage method	Sample code	RF values						Mean ± SD
		H ₂ S	CH ₃ SH	DMS	CS ₂	DMDS	SO ₂	
Forward (F)	F-F-0	75,084	62,856	58,615	97,362	79,783	43,948	
	F-F-1	78,438	60,103	59,944	96,305	76,733	31,477	
	F-F-3	65,167	55,217	53,857	86,969	71,104	17,686	
	F-A-0	74,773	62,565	61,014	99,254	81,479	40,904	
	F-A-1	72,537	59,384	61,131	94,405	75,040	35,933	
	F-A-3	49,031	50,660	50,862	83,929	65,466	30,707	
Bag recovery (%) =(RF _{3 day} /RF _{0 day})*100	F-F	86.8	87.8	91.9	89.3	89.1	40.2	80.9 ± 20.0
	F-A	65.6	81.0	83.4	84.6	80.3	75.1	78.3 ± 7.05
Reverse (R)	R-F-0	76,029	58,948	57,156	91,385	77,375	38,287	
	R-F-1	69,199	56,421	49,819	83,678	65,310	19,251	
	R-F-3	70,661	57,813	52,383	85,098	65,522	12,908	
	R-A-0	73,726	58,037	54,958	88,348	73,799	46,910	
	R-A-1	60,777	53,121	50,189	81,097	65,990	34,720	
	R-A-3	55,363	55,883	52,206	82,153	66,377	30,615	
Bag recovery (%) =(RF _{3 day} /RF _{0 day})*100	R-F	92.9	98.1	91.6	93.1	84.7	33.7	82.4 ± 24.2
	R-A	75.1	96.3	95.0	93.0	89.9	65.3	85.8 ± 12.6

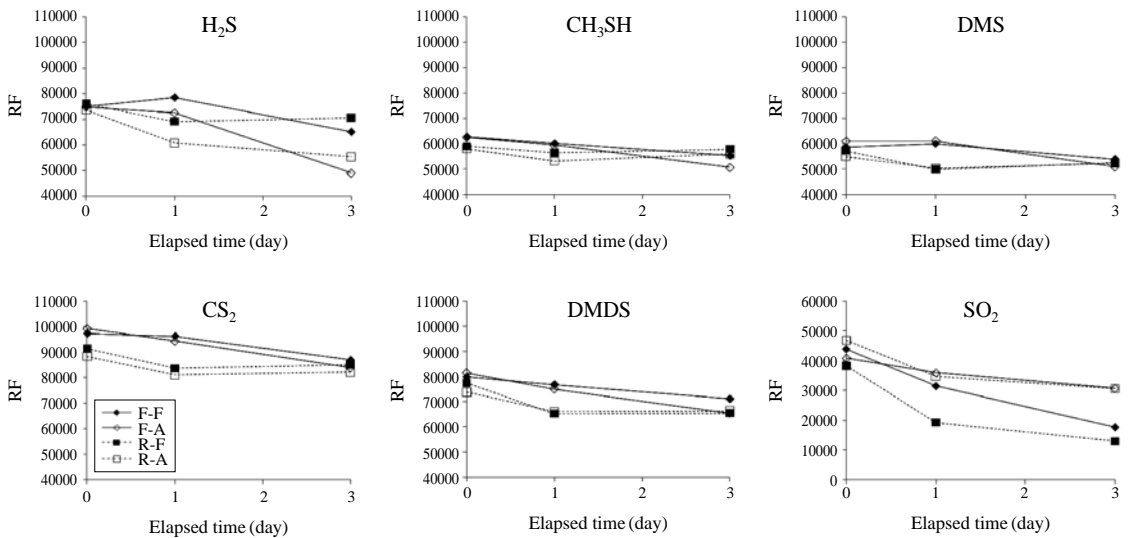


Fig. 2. Temporal changes in response factor (RF) values of sulfur compounds (100 ppb) across 3 days storage period.

다 (PVF bag의 P값: 0.8502 (H₂S), 0.5165 (CH₃SH), 0.2705 (DMS), 0.1613 (CS₂), 0.1338 (DMDS), 0.0846 (SO₂), PEA bag의 상응 P값: 0.7210, 0.6554, 0.2815, 0.1325, 0.2328, 0.5571). 그러나 sampling bag의 회수율을 보다 객관적인 측면에서 평가하기 위해서는 RSC

성분들은 R 방식으로 보존하는 것이 회수율 측면에서도 더 유리하다는 것을 확인하였다.

본 연구의 결과를 보다 심층적으로 파악하기 위해, 여러 관련 선행연구와 비교해 보았다. 10 ppb 수준의 RSC를 PVF bag에 조제하여 F와 R 방식으로 경시변

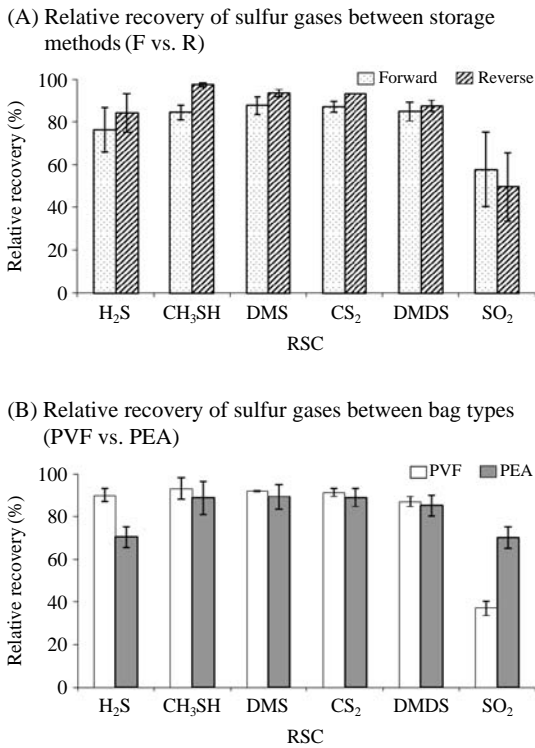


Fig. 3. Relative recovery (%) of sulfur compounds between storage methods and bag types.

화를 살펴본 본 연구진의 선행연구에 따르면 (Jo and Kim, 2011), 상대적으로 저분자 성분인 H₂S와 CH₃SH의 회수율은 F 방식이 R 방식보다 약 10% 수준으로 높은 값을 보였다. 반면에, 고분자 성분인 DMS, CS₂, DMDS는 R 방식에서 7~16% 수준의 높은 회수율을 나타냈다. 그러나 본 연구에서는 SO₂를 제외한 모든 RSC 성분들은 R 방식에서 회수율이 상대적으로 더 높게 나타났다. 또한 선행연구에서는 유의수준 90%를 기준으로 H₂S, CH₃SH, DMDS는 시료보존 방식들 간에 통계적으로 유의한 차이를 보였다. 그러나, 본 연구 결과에서는 모든 황화합물들 사이에서 유의한 차이를 구분하기 어려웠다. 선행연구는 30일 동안 장기간에 대한 경시변화를 조사하였고, 본 연구의 실험은 단기간(3일) 내에 이루어졌으므로 직접적인 비교에는 제한이 따른다. 그러나 양자의 결과는 모두 시료의 보존 방식을 어떻게 선택하느냐의 여부가 회수율 측면에서는 중요한 요인으로 작용할 수 있음을 알 수 있다.

3. 2 Sampling bag의 소재에 따른 경시변화 비교

본 연구에서는 시료보존 방식의 채택 여부와 동시에 bag의 재질(PVF 및 PEA) 차이가 황화합물의 경시변화에 미치는 영향을 비교분석하고자 하였다. 전반적으로 RSC 성분들은 PVF bag에서, 그리고 SO₂는 PEA bag에서 더 높은 상대 회수율을 보였다(그림 3(B)). PVF bag에 보관한 황화합물의 상대 회수율은 성분별로 89.9±4.35 (H₂S), 93.0±7.23 (CH₃SH), 91.8±0.17 (DMS), 91.2±2.68 (CS₂), 86.9±3.14 (DMDS), 37.0±4.62% (SO₂)를 기록했다. 이에 반해, PEA bag의 상대 회수율은 70.3±6.73, 88.6±10.8, 89.2±8.22, 88.8±5.96, 85.1±6.79, 70.2±6.94%를 보였다. 가장 분자량이 작은 H₂S는 bag 소재 간의 차이가 19.5%의 수준을 나타냈다. 반면에, 나머지 RSC 성분들(CH₃SH, DMS, CS₂, DMDS)은 양자 간의 차이가 4% 이내로 PEA bag이 PVF bag에 근접한 회수율을 유지하였다. 이러한 RSC의 경향과는 반대로 SO₂는 PEA bag에 보관하였을 때, PVF bag에 비하여 현저하게 높은 차이(33.2%)의 상대 회수율을 보였다. 이처럼 H₂S와 SO₂는 다른 성분들에 비해 bag의 종류에 따라 시료의 손실률과 안정도의 차이가 크다는 것을 충분히 감안할 필요가 있다.

Bag 소재들 간의 상대 회수율에 대한 차이를 t-test를 통해 통계적으로 비교해 보았다(표 5(C), (D)). 그 결과 이러한 차이에 따른 성분별 P값은 F 방식일 때, 0.2491 (H₂S), 0.3047 (CH₃SH), 0.9151 (DMS), 0.5659 (CS₂), 0.4689 (DMDS), 0.4088 (SO₂)을 기록하였다. 반면 R 방식은 0.1470, 0.0978, 0.4823, 0.0024, 0.6849, 0.0364를 나타냈다. 이 값들도 신뢰구간을 90%로 확장하였을 때, R 방식의 CH₃SH, CS₂, SO₂는 두 가지 종류의 bag 소재의 결과로부터 유의한 차이를 확인할 수 있었다. 그러나 R 방식의 나머지 성분들(H₂S, DMS, DMDS) 및 F 방식의 모든 황화합물들은 통계적으로 유의한 차이가 없는 것으로 나타났다. 이처럼 bag 소재에 따른 회수율 비교에서는 저분자량 성분인 H₂S를 제외한 나머지 성분들은 그 차이가 근소한 것으로 나타났다. 그러나 t-test의 결과는 오히려 일부 고분자량 성분들(CH₃SH, CS₂, SO₂)이 bag 재질의 선택에 더 민감하게 영향을 받을 수 있다는 것을 보여준다. 따라서 적절한 시료보존 방식의 채택 여부와 동시에 적합한 bag 소재를 선정하는 것도 신중하게 고려해야

Table 5. Results of paired t-test between two major variables.

(A) Comparison of PVF bag results between storage methods (F vs. R)

Elapsed time	H ₂ S		CH ₃ SH		DMS		CS ₂		DMDS		SO ₂	
	F	R	F	R	F	R	F	R	F	R	F	R
0	75,084	76,029	62,856	58,948	58,615	57,156	97,362	91,385	79,783	77,375	43,948	38,287
1	78,438	69,199	60,103	56,421	59,944	49,819	96,305	83,678	76,733	65,310	31,477	19,251
3	65,167	70,661	55,217	57,813	53,857	52,383	86,969	85,098	71,104	65,522	17,686	12,908
p	0.8502		0.5165		0.2705		0.1613		0.1338		0.0846*	
t	0.21		0.78		1.51		2.18		2.45		3.22	

(B) Comparison of PEA bag results between storage methods (F vs. R)

Elapsed time	H ₂ S		CH ₃ SH		DMS		CS ₂		DMDS		SO ₂	
	F	R	F	R	F	R	F	R	F	R	F	R
0	74,773	73,726	62,565	58,037	61,014	54,958	99,254	88,348	81,479	73,799	40,904	46,910
1	72,537	60,777	59,384	53,121	61,131	50,189	94,405	81,097	75,040	65,990	35,933	34,720
3	49,031	55,363	50,660	55,883	50,862	52,206	83,929	82,153	65,466	66,377	30,707	30,615
p	0.7210		0.6554		0.2815		0.1325		0.2328		0.5571	
t	0.41		0.52		1.46		2.47		1.69		0.70	

(C) Comparison of F method results between bag types (PVF vs. PEA)

Elapsed time	H ₂ S		CH ₃ SH		DMS		CS ₂		DMDS		SO ₂	
	PVF	PEA	PVF	PEA	PVF	PEA	PVF	PEA	PVF	PEA	PVF	PEA
0	75,084	74,773	62,856	62,565	58,615	61,014	97,362	99,254	79,783	81,479	43,948	40,904
1	78,438	72,537	60,103	59,384	59,944	61,131	96,305	94,405	76,733	75,040	31,477	35,933
3	65,167	49,031	55,217	50,660	53,857	50,862	86,969	83,929	71,104	65,466	17,686	30,707
p	0.2491		0.3047		0.9151		0.5659		0.4689		0.4088	
t	1.61		1.37		0.12		0.68		0.89		1.04	

(D) Comparison of R method results between bag types (PVF vs. PEA)

Elapsed time	H ₂ S		CH ₃ SH		DMS		CS ₂		DMDS		SO ₂	
	PVF	PEA	PVF	PEA	PVF	PEA	PVF	PEA	PVF	PEA	PVF	PEA
0	76,029	73,726	58,948	58,037	57,156	54,958	91,385	88,348	77,375	73,799	38,287	46,910
1	69,199	60,777	56,421	53,121	49,819	50,189	83,678	81,097	65,310	65,990	19,251	34,720
3	70,661	55,363	57,813	55,883	52,383	52,206	85,098	82,153	65,522	66,377	12,908	30,615
p	0.1470		0.0978*		0.4823		0.0024*		0.6849		0.0364*	
t	2.31		2.96		0.86		20.5		0.47		5.10	

*Correlation is significant at 0.1 level.

할 요인인 것으로 사료된다.

동일한 소재의 두 가지 sampling bag에 대하여 통계적인 차이를 비교한 선행연구에 의하면, RSC의 P 값은 0.0355 (H₂S), 0.1633 (CH₃SH), 0.1868 (DMS), 0.0117 (DMDS)의 수준이었다(Kim *et al.*, 2005). 이러한 선행연구의 결과는 H₂S와 DMDS의 경우, 본 연구와 동일한 신뢰구간(90%)에서 양자 간의 차이가 유의한 것을 나타낸다. 이와 같은 결과는 R 방식

에서 CH₃SH, CS₂, SO₂에 대해 차이가 있는 것으로 나타난 본 연구 결과와 다소 상이한 경향성을 확인 하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 황화합물을 sampling bag에 보관할

때, 두 가지 시료보존 방식 및 두 가지 백 소재를 적용하여 총 3일의 기간 동안의 경시변화 특성을 파악하고자 하였다. 이를 위하여, 두 가지의 시료 보존방식은 forward (F)와 reverse (R)를 적용하여 비교실험을 진행하였다. F 방식은 모든 시료들을 동일한 날에 조제하여, 특정한 시점이 경과할 때마다 순차적으로 분석하였다. 이에 반해, R 방식은 시료들을 시간의 경과에 따라 미리 준비한 후, 최종시료를 준비한 시점에 모든 시료들을 한번에 분석하였다. 따라서 R 방식이 F 방식보다 기기 감도의 변화에 따른 영향을 상대적으로 줄인 상태에서 보존성을 평가할 수 있다. 이러한 시료보존 방식에 대한 비교를 두 가지 소재 (PVF와 PEA)의 bag에 동일한 방식으로 적용하여 비교하였다.

모든 시료들을 3점 검량하는 방식으로 RF 값을 도출하여 RF 값의 변화 규모를 기준으로 황화합물의 경시변화를 판단하였다. 두 가지 종류의 bag에 보관한 모든 성분들의 RF 값은 시간이 경과하면서 감소하는 경향을 나타냈다. 그중에서도 저분자량 성분인 H₂S와 산화물인 SO₂의 RF 값은 나머지 성분들(CH₃SH, DMS, CS₂, DMDS)에 비해 현저하게 감소하였다. F와 R 방식으로 분석한 황화합물의 회수율을 비교해 본 결과, 각각의 보존방식에 따라 2.58~12.8%의 차이가 존재하였다. 그러나, SO₂를 제외한 모든 성분들에 대해서 이들의 통계적인 차이는 유의하지 않은 것으로 나타났다. 다음으로 sampling bag의 재질에 따른 회수율 평가에서도 H₂S와 SO₂는 나머지 성분들과 상이한 경향성을 보였다. H₂S는 PEA bag에 대비하여 PVF의 상대 회수율이 19.5% 정도 높았다. 이와 반대로, SO₂의 회수율은 PEA bag에서 약 33.2% 더 높은 것으로 나타났다. 나머지 성분들(CH₃SH, DMS, CS₂, DMDS)은 양자 간의 차이가 4% 이내로 PEA bag이 PVF bag에 근접한 회수율을 유지하였다. 그러나, 이들 bag 소재에 대한 통계적인 차이를 비교했을 때, R 방식의 CH₃SH, CS₂, DMDS에 대해서만 유의한 차이(p<0.1)를 확인할 수 있었다. 이처럼 시료의 보존방식에 따라 bag의 회수율을 비교분석해 본 결과, 시료의 분석이 긴 시간 동안 이루어지는 F 방식으로 시료를 보존했을 경우, R 방식에 비해 회수율이 낮은 경향을 보였다. 또한 bag의 소재에 따라서 H₂S와 SO₂ 성분의 손실률이 상당히 크게 나타났다. 따라서 황화합물을 bag으로 채취하여 보관할 때, 적절한 시

료 보존방식의 선택이나 소재에 대한 고려가 필요한 것으로 사료된다.

감사의 글

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

참고 문헌

- An, S.-Y., O.-S. Kim, Y.-J. Lee, M.-G. Kim, C.-G. Na, C.-W. Lee, and J.-H. Park (2007) A survey on the malodor emission characteristics for malodor complaint in Gyeongbuk area from 2005 to 2006, Korean Journal of Odor Research and Engineering, 6(2), 81-86. (in Korean with English abstract)
- Hayashida, A., K. Hoshi, Y. Sato, J. Ito, T. Arai, S. Imai, N. Hanada, and H. Uematsu (2005) Comparison of sampling bags used for measuring breath odor, Oral Diseases, 98-121.
- Jo, H.-J. and K.-H. Kim (2011) Storage stability of reduced sulfur gases in Tedlar bag sampler: Test of two different storing approaches, Analytical Science & Technology, 24(3), 212-218. (in Korean with English abstract)
- Jo, S.-H., K.-H. Kim, M. Rahman, and H.-O. Yoon (2011) Emission characteristics of reduced sulfur compounds and gaseous elemental mercury from landfill gas, Korean Journal of Odor Research and Engineering, 10(3), 126-135. (in Korean with English abstract)
- Kim, J.-B., S.-J. Jeong, and I.-S. Song (2007) The concentrations of sulfur compounds and sensation of odor in the residential area around Banwol-Sihwa industrial complex, J. of Korean Society for Atmospheric Environment, 23(2), 147-157. (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. Sep. Sci., 31, 1761-1768.
- Kim, K.-H. and S.-H. Jo (2011) A preliminary study on polyester aluminum bag as the possible substitute for Tedlar bag sampler in RSC analysis, J. of Korean Society for Atmospheric Environment, 27(4), 454-

459. (in Korean with English abstract)
- Kim, K.-H., Y.-J. Choi, and J.-W. Ahn (2005) Reduced sulfur gas loss in the bag sampling procedure - Comparison by calibration slope values, *Analytical Science & Technology*, 18(4), 338-343. (in Korean with English abstract)
- Nagata, Y. (2003) Measurement of odor threshold by triangle odor bag method, *Odor Measurement Review*, Ministry of Environment (MOE), Japan, pp. 118-127.
- Ochiai, N., M. Takino, S. Daishima, and D.B. Cardin (2001) Analysis of volatile sulphur compounds in breath by gas chromatography-mass spectrometry using a three-stage cryogenic trapping preconcentration system, *J. of Chromatography B*, 762, 67-75.
- Park, K.-H., H.-E. Kim, H.-S. Jo, K.-S. Lee, and K.-P. Song (2005) Analysis of odorous compounds (sulfur and hydro carbon compounds) and public discontent of odor in Ansan city, *Proceeding of the 40th Meeting of KOSAE*, 143-145.
- Sulyok, M.S., C. Haberhauer-Troyer, and E. Rosenberg (2002) Observation of sorptive losses of volatile sulfur compounds during natural gas sampling, *J. of Chromatography A*, 946, 301-305.
- Trabue, S., K. Scoggin, F. Mitloehner, H. Li, R. Burns, and H. Xin (2008) Field sampling method for quantifying volatile sulfur compounds from animal feeding operations, *Atmospheric Environment*, 42, 3332-3341.