

악취 Sampling Bag의 황 화합물질 안정성 연구

최윤호[†] · 이종길 · 장은아 · 김종보 · 서인숙 · 배용수 · 김태화 · 김종수

경기도보건환경연구원

A Study on Stability Evaluation of Sulfur Compounds in Sampling Bag

Yun-Ho Choi[†], Jong-Gil Yi, Eun-Ah Jang, Jong-Bo Kim, In-Sook Seo,
Yong-Soo Bae, Tae-Hwa Kim, and Jong-Su Kim

Gyeonggi-do Institute of Health & Environment, Suwon 16205, Korea

Received July 7, 2017/Revised June 17, 2017/Accepted September 1, 2017

In this study, stability of 4 sulfur compounds (H_2S , CH_3SH , DMS, and DMDS) was investigated for up to 96 h (at 6, 12, 24, 48, 72, and 96 h time points). For these experiments, each sulfur standard was prepared at 10 nmol/mol in a 10 L sampling bag (Teldlar bag). To investigate the stability of the sulfur compounds, regression analysis was applied to the data obtained by the concentration reduction over time at the 95% confidence level. According to regression analysis, the concentration of sulfur compounds in 48 h had statistically significant difference (P -value < 0.05) from stability of 4 sulfur compounds (H_2S , CH_3SH , DMS, and DMDS). The results also indicated that the heavy sulfur compounds (DMS and DMDS) tend to show more rapid concentration reduction than lighter sulfur compounds (H_2S and CH_3SH). This study can be used to improve the reliability of analysis by judging quantitative concentrations of sulfur compounds when controlling odor-polluted areas.

Key words: Odor, Stability, Sulfur compounds, Sampling bag, Regression analysis

1. 서 론

악취와 관련한 문제에 대한 사회적 관심이 크게 높아지면서 악취방지법의 시행과 같은 악취물질들에 대한 관리기술이 주목받고 있다. 이들 물질들은 대체로 강한 반응성을 지니기 때문에 적절하게 채취하고 정확하게 분석하는 방법이 요구된다. 악취물질들은 일반적인 대기오염물질과는 다르게 극미량 수준으로 감지된다. 그러나 그에 적합한 분석을 체계적으로 적용하는 것이 어려운 경우가 빈번하게 발생한다.^{1,2)} 특히 악취물질 중 휘발성 황 화합물질은 주로 동·식물이 분해 및 부패될 때 발생되며, 계란 썩는 냄새, 양파 및 양배추 썩는 냄새를 유발시키는 성분이다. 이러한 악취성분들

은 주로 석유정제공장, 크라프트 펄프공장, 레이온 공장, 의약품 제조공장, 하수처리장, 분뇨처리장, 쓰레기 매립장, 피혁공장, 생선가공공장 등 여러 사업장에서 배출된다고 알려져 있다.³⁾ 악취방지법에서 규정된 22종 지정악취물질 중, hydrogen sulfide(H_2S), methyl mercaptan(CH_3SH), dimethyl sulfide(DMS), dimethyl disulfide(DMDS)와 같은 황 화합물질은 최소감지 농도가 매우 낮고, 악취민원의 원인이 되는 경우가 많아 현재 우리나라 뿐 아니라 많은 나라에서 규제대상 대기오염물질로 지정되어 있다.⁴⁻⁶⁾

현재 우리나라의 황 화합물질 허용 기준치는 공업지역 내 사업장 부지경계선에서는 H_2S : 60 nmol/mol 이하, CH_3SH : 4 nmol/mol 이하, DMS: 50 nmol/mol

[†]To whom correspondence should be addressed.

이하, DMDS: 30 nmol/mol 이하이며, 기타 지역 내 사업장 부지경계선에서는 H_2S : 20 nmol/mol 이하, CH_3SH : 2 nmol/mol 이하, DMS: 10 nmol/mol 이하, DMDS: 9 nmol/mol 이하가 되도록 규정하고 있다.⁷⁾ 이들 화합물의 분석방법 및 기준은 악취공정시험기준과 악취방지법에 기술되어있다. 이러한 황 화합물질의 분석을 위해 시료의 채취는 일반적으로 tedlar bag이나 canister와 같은 채취용기를 사용하여 가스 크로마토그래피(GC, Gas Chromatograph)로 분석한다. 하지만 악취물질인 황 화합물질은 시료채취 및 분석 과정의 복잡성으로 인하여 정확한 측정에 어려움이 존재한다. 환경대기에서 황 화합물질의 농도는 수십 ppt(parts per trillion) 까지 매우 낮은 농도로 존재하여 검출한계와 보관성 즉 안정성에 관련된 문제가 항상 제기된다.⁸⁻¹⁰⁾ 하지만 sampling의 편의성을 고려하여 sampling bag (tedlar bag)을 이용하여 황 화합물질을 포집하는 사례가 대부분이다. 그 이유로는 sampling bag은 전체 시료를 한번에 취할 수 있고 상대적으로 경제적이며 보관이 용이하다. 하지만 단점으로 쉽게 파손되는 점, 고분자 성분의 경우 백의 내부에 고착(adhering)되며, 저분자 성분의 경우 백의 내부를 빠져나가는(permeating) 상황이 모두 가능한 것으로 알려져 있다.¹¹⁾ 참고로 악취공정시험법에서 권하는 sampling bag의 재질은 폴리테트라플로로에틸렌(PTFE, polytetrafluoroethylene), 폴리바이닐플로라이드(PVF, polyvinyl fluoride) 등 불소수지재질과 폴리에스터(polyester) 재질 또는 동등 이상의 보존능을 갖고 있는 재질로 만들어진 내용적이 3 L ~ 20 L 정도의 것으로 사용을 권하고 있다.¹²⁾ 황 화합물질 시료채취 후 sampling bag의 안정도를 검증하기 위해서는 온도, 시간, 재질, 분석방법 등을 고려하여 실험을 수행해야 하지만 선행연구의 중복을 피하기 위해서 본 연구에서 중점적으로 연구한 사항은 다음과 같다. 2014년 악취공정시험 기준이 개정되면서 기기분석을 이용하여 황 화합물질을 분석하는 조건에 「시료는 채취한 시점으로부터 48시간 이내에 분석해야 한다.」라는 조건을 삽입하였다.¹²⁾ 이러한 조건에 따라 현장 시군 악취 민원발생지역에서 시료채취 후 분석 전까지 소요되는 시간이 분석결과에 대한 중요한 변수로 작용하였다. 즉 야간 또는 주말 등 시료채취 시간에 따라 분석 가능여부는 경우에 따라 48시간을 초과하는 경우가 발생할 수 있다. 따라서 이번 연구에서는 악취공정시험법에서 제시한 온도(상온 $25 \pm 5^\circ C$), sampling bag은 가장 많이 사용하는 폴리바이닐플로라이드(PVF)를 이용하여

48시간 전·후 시간별(6, 12, 24, 48, 72, 96 hour)경과 후, 황 화합물질(H_2S , CH_3SH , DMS, DMDS) 4가지 물질의 안정도를 회귀분석을 이용하여 통계적으로 분석·검증하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 연구물질 선정

본 연구는 악취물질인 황 화합물질을 시료채취 용기 내에서 안정도를 확인하기 위해 일반적으로 유기화합물에 흡착성이 작은 것으로 알려진 sampling bag(tedlar bag)에 제조사는 국내의 top-trading 제품을 사용하여 시간경과에 따른 황 화합물질의 안정도를 분석·검증하였다. sampling bag은 폴리바이닐플로라이드(PVF)를 사용하여 만든 bag으로 본 연구에서는 10 L 용량의 sampling bag이 사용되었다. 표준물질의 농도 범위선정은 최근 3년간 경기도에서 수행한 「공단지역 악취실태조사」 결과를 바탕으로 초과지역 황 화합물질 농도 및 분석기기의 검량선 범위를 고려하여 작성하였다. 목표농도인 10 nmol/mol 희석시료를 준비하기 위해 각각 2가지 물질(H_2S , CH_3SH -100 $\mu mol/mol$)과 또 다른 2가지 물질(DMS, DMDS-10 $\mu mol/mol$) 농도로 함유된 고농도 표준물질(KRISS, Korea)을 악취공정시험기준에서 제시한 희석방식으로 연구용 표준물질을 제조하여 사용하였다. 시간에 따른 황 화합물질의 용기 내부에서의 안정도를 확인하기 위하여 각각의 sampling bag을 6, 12, 24, 48, 72, 96시간 경과 후 농도를 분석하였다.

2.2. 기기분석

분석을 위하여 제조한 표준물질은 TD(Thermal Desorber; Unity/Air Server, Markes, England)를 연계한 시스템 및 PFPD(Pulsed Flame Photometric Detector)를 장착한 GC(Gas Chromatography) 시스템(CP 3800, Varian, USA)을 이용하여 Table 1의 조건에서 분석하였다. 또한 분석결과의 신뢰성을 확보하기 위해서 분석 전·후 분석기기에 충분한 안정화 시간(2 hour ~ 3 hour)을 주었으며, 악취공정시험기준에서 내부정도 관리방법으로 제시한 방법검출한계(MDL: CH_3SH -0.2 nmol/mol 이하), 정밀도(10 nmol/mol, 10% 이내), 검정곡선($R^2 = 0.98$ 이상), 회수율(10 RH(%): 80% 이상, 80 RH(%): 60% 이상)을 확인하고 모두 이상이 없음을 분석노트에 기록·관리하였다.

Table 1. Operating conditions for measurement of the sulfur compounds

1) GC/PFPD operation condition	
GC Column	CP-Sil5CB (60 m × 0.32 mm ID × 5 μm)
GC Oven temperature	80°C → 8°C/min → 200°C
GC Column flow	2.0 mL/min
GC Oven end time	20 min
PFPD Temperature	200°C
PFPD Fuel gas	Air1: 17, Air2: 10, H ₂ : 14 (mL/min)
PFPD Phot. voltage	550 V
2) AS/TD operation condition	
Cold trap	Carbopack B+Silica Gel
Trap low	-15°C
Trap high	270°C
Trap hold	5 min
Sampling time	4 min × 50 mL/min
Flow path temperature	80°C

2.3. 분석방법

황 화합물질의 분석방법은 크게 각 물질의 시간에 따른 안정도 평가와 감소율로 구분하여 결과를 정리하였으며, 본 연구에서는 시험물질의 특성을 고려하여 악취 공정시험기준, 환경부고시 제2014-130호에 규정된 황 화합물질-전기냉각저온농축-모세분리관-기체크로마토그래피법에 의해 수행하였다.¹²⁾ 일반적으로 기체상태의 물질인 황 화합물질은 sampling bag 내 채취 후 48시간 이내 안정성에 이상이 없어야 함을 공정시험기준에서 제시하고 있다. 하지만 시험방법에는 어떠한 통계방법에 의해 안정도를 평가하였는지 또는 48시간 이후 황 화합물질에 대한 각 성분의 변화를 등에 관한 근거 자료가 미제시되어 있다. 이에 본 연구에서는 안정도 평가를 위한 방법으로 표준물질 10 nmol/mol 농도의 황 화합물질(H₂S, CH₃SH, DMS, DMDS)을 시간별(6, 12, 24, 48, 72, 96 hour) 3회, 반복 측정하여 평균값을 측정하

였다. 분석결과와 안정도평가는 회귀분석을 통하여 각 물질의 감소율과 함께 평가하였다.^{13,14)}

3. 결과 및 고찰

3.1. 시간경과에 따른 안정도 평가

대기 중에 존재하는 황 화합물질의 분석을 위해서는 시료를 채취하는 과정에서 뿐만 아니라 분석 전까지 반응성이 큰 시료가 손실될 수 있다는 점을 고려하여 시료의 안정도를 판단하여야 한다. Table 2에는 연구에 사용된 4종류의 표준물질을 10 nmol/mol로 희석한 황 화합물질을 시간경과에 따른 3회 측정 후 평균 및 표준편차를 GC/PFPD를 이용하여 얻은 결과 값을 나타내었다. 본 연구에서 가장 중요한 사항은 시험방법에서 제시한 48시간 경과 후 황 화합물질의 안정도 평가에 있다. 따라서 황 화합물질의 안정도 평가를 위해 24시간, 48시간, 72시간, 96시간을 신뢰수준 95% 회귀분석을 통하여 평가하였다. 회귀분석 통계적 원리를 이용하여 황 화합물질 중 H₂S의 48시간 경과 후 안정도 평가결과 P값 = 0.154 이므로, 95% 신뢰수준에서 유의성이 없으므로(P값 > 0.05) 시간에 따른 안정성을 확인할 수 있었다. 하지만 연구의 목적으로 검증하고자 했던 48시간 이후 즉 72시간, 96시간 경과 후 P값을 확인한 결과 H₂S의 P값 < 0.05 이므로 안정성에 유의한 차이를 확인하였다. CH₃SH, DMS, DMDS 물질 또한 P값을 통해서 48시간을 기점으로 H₂S와 동일한 안정도 경향을 나타내었다. 연구에 사용된 4종의 황 화합물질의 통계적 결과(48시간)는 세부적으로 Table 3에 정리하였으며 나머지 모든 P값은 Table 4와 Fig. 1의 그래프에서 확인할 수 있다.¹⁵⁾

3.2. 황 화합물질에 대한 변화율 평가

황 화합물질의 농도 변화율은 각각 물질의 상대적인

Table 2. Analysis of the stability of the sulfur compounds

(Unit: nmol/mol)

Compound		Term (hour)					
		6	12	24	48	72	96
H ₂ S	Aver.	10.921	10.771	10.971	10.216	8.629	4.888
	St.dev.	0.3045	0.2527	0.0441	0.0335	0.2459	0.2439
CH ₃ SH	Aver.	11.291	11.172	11.266	10.616	8.924	5.900
	St.dev.	0.2844	0.6168	0.4850	0.1445	0.3589	0.2756
DMS	Aver.	9.713	9.579	9.145	8.945	7.541	4.466
	St.dev.	0.0437	0.0750	0.0452	0.0406	0.0408	0.1908
DMDS	Aver.	9.831	9.574	9.197	8.952	7.115	5.133
	St.dev.	0.0220	0.0395	0.0305	0.0332	0.0273	0.1327

Table 3. Statistical evaluation of the stability results for 48 h for the sulfur compounds

H ₂ S						
	df	SS	MS	F	Significance F	
Regression	1	0.258	0.258	5.049	0.154	
Residual	2	0.102	0.051			
Total	3	0.360				
	Coefficients	Standard error	t Stat	P-value	Lower 95%	Upper 95%
Intercept	11.075	0.194	56.968	0.000	10.239	11.912
X Variable 1	-0.016	0.007	-2.247	0.154	-0.046	0.014
CH ₃ SH						
	df	SS	MS	F	Significance F	
Regression	1	0.247	0.247	8.919	0.096	
Residual	2	0.055	0.028			
Total	3	0.303				
	Coefficients	Standard error	t Stat	P-value	Lower 95%	Upper 95%
Intercept	11.434	0.143	79.894	0.000	10.818	12.050
X Variable 1	-0.015	0.005	-2.987	0.096	-0.038	0.007
DMS						
	df	SS	MS	F	Significance F	
Regression	1	0.350	0.350	17.377	0.053	
Residual	2	0.040	0.020			
Total	3	0.390				
	Coefficients	Standard error	t Stat	P-value	Lower 95%	Upper 95%
Intercept	9.759	0.122	79.989	0.000	9.234	10.284
X Variable 1	-0.018	0.004	-4.169	0.053	-0.037	0.001
DMDS						
	df	SS	MS	F	Significance F	
Regression	1	0.413	0.413	18.435	0.050	
Residual	2	0.045	0.022			
Total	3	0.457				
	Coefficients	Standard error	t Stat	P-value	Lower 95%	Upper 95%
Intercept	9.838	0.129	76.478	0.000	9.284	10.391
X Variable 1	-0.020	0.005	-4.294	0.050	-0.040	0.000

Table 4. Stability results for the sulfur compounds by regression analysis

Compound	P-value			
	24 hour	48 hour	72 hour	96 hour
H ₂ S	0.726	0.154	0.026	0.014
CH ₃ SH	0.996	0.096	0.025	0.008
DMS	0.068	0.053	0.011	0.008
DMDS	0.052	0.050	0.016	0.002

보존율을 판단하기 위해 표준물질이 만들어진 시간을 기점으로 최초농도(10 nmol/mol)가 분석된 시료의 농도를 기준값(0.0%)으로 시간의 경과에 따른 황 화합물질의 회수율을 증감으로 구하는 방식으로 연구를 수행하였다. 정리된 변화율 결과값은 Table 5와 Fig. 2에서 보면 48 시간 동안의 H₂S와 CH₃SH 시료의 변화율이 +2.2%, +6.2% 증가 후 48시간을 기점으로 감소하여 96시간에

는 -55.1%, -41.0%를 나타낸다. 반면 DMS와 DMDS 시료의 경우 처음부터 감소하여 48시간에 -10.6%, -10.5%로 감소율의 변화를 보여 96시간에는 -55.3%, -48.7%의 급격한 감소를 보인다. H₂S와 CH₃SH의 경우에는 초기시간의 변화에 따른 뚜렷한 경향성 보다는 증감을 반복하는 것으로 보아 미량의 황 화합물질이 용기 안에 혼합되어 존재할 때 이들은 서로 분해 또는 생성되는

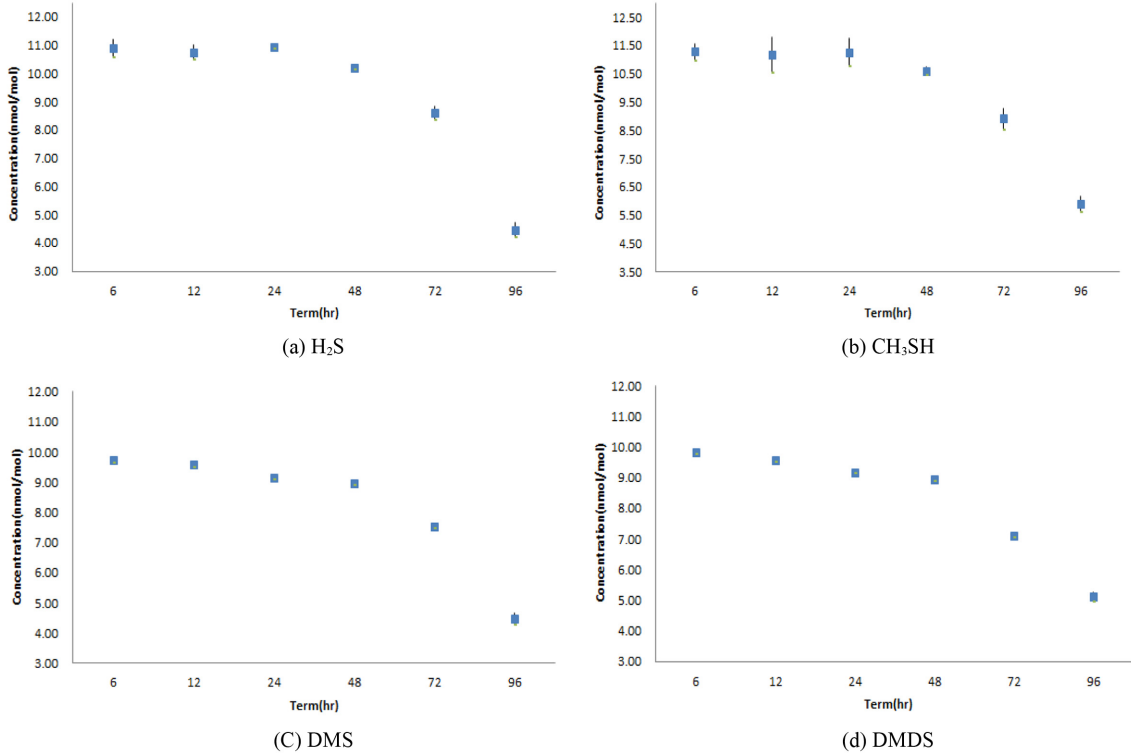


Fig. 1. Stability of the various sulfur compounds over time.

Table 5. Changes in percent variation as a function of time

Compound	Percent variation(%)					
	6 hour	12 hour	24 hour	48 hour	72 hour	96 hour
H ₂ S	9.2	7.7	9.7	2.2	-13.7	-55.1
CH ₃ SH	12.9	11.7	12.7	6.2	-10.8	-41.0
DMS	-2.9	-4.2	-8.5	-10.6	-24.6	-55.3
DMDS	-1.7	-4.3	-8.0	-10.5	-28.9	-48.7

반응을 일으켜 다른 화합물의 감소가 두성분의 증감에 영향을 미치는 것으로 판단된다.¹⁶⁻¹⁸⁾ 또 다른 특징으로 Fig. 2의 결과를 보면 저분자량의 H₂S와 CH₃SH가 초기 증가 후 빠르게 농도 감소가 일어나는 반면 고분자 성분의 DMS와 DMDS는 초기부터 점차적으로 감소의 변화가 일어났다. 실제로 선행연구들의 많은 결과를 분석해 보면 이러한 성분들간의 경시변화는 특히 H₂S와 같이 반응성이 높고 화학적으로 불안정한 저분자 성분들이 채취단계에서 주변환경과 혼합된 성분들과의 반응에 의한 손실 또는 sampling bag 내 자체적인 흡착에 따른 손실 등과 같이 다양한 인자에 영향을 미치는 것을 연구결과를 통하여 확인할 수 있다.¹⁹⁻²¹⁾

3.3. 선행연구와의 비교 평가

황 화합물질 분석에는 GC시스템에 AS와 TD를 연계하여 열탈착 방식이 일반적으로 사용되어진다. 분석방식이 동일한 선행연구들을 비교하면 다소 고농도의 시료를 이용하여 시간에 따른 감소율 또는 사용되는 sampling bag 재질간의 시료 보존율 등을 중점 비교하였다. 농도는 다소 높은 50 nmol/mol ~ 100 nmol/mol를 비교한 결과는 3일 이후 감소 추세가 나타나 10일이 경과하면 약 60% ~ 80% 정도의 손실률을 기록한다고 기술하였다.^{16,22)} 또 다른 연구에서는 국·내의 sampling bag 재질로 가장 많이 사용하는 폴리비닐플로라이드(PVF)와 폴리에스테르(Polyester)를 비교하여 회수율을

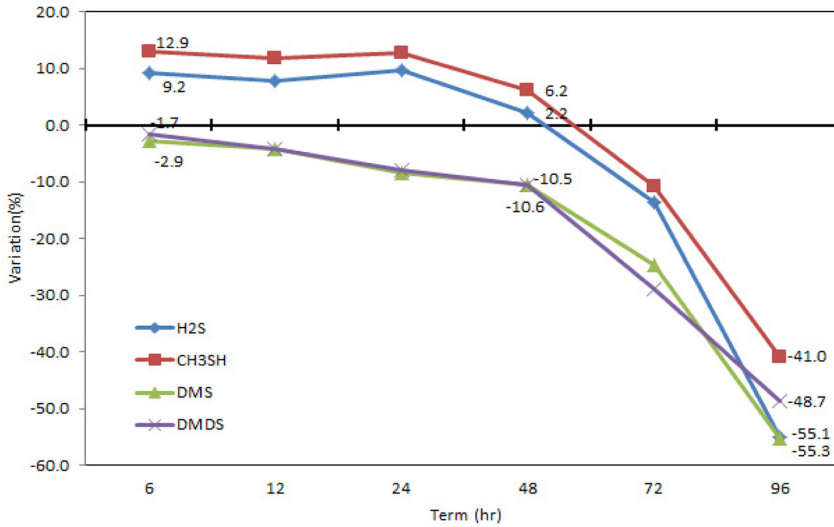


Fig. 2. Variation graph of the stability of the sulfur compounds.

분석한 결과 24시간이 지난 후 bag 내부의 농도차이는 $\pm 5\%$ 이내로 큰 차이가 없는 것으로 연구결과가 확인되었다.²³⁾ 이러한 선행연구를 바탕으로 본 연구는 2014년 악취공정시험 기준이 개정되면서 황 화합물질을 분석하는 조건에 48시간을 규정하여 연구를 시작하는 계기가 되었다. 농도범위 선정은 선행연구에서 다소 높았던 농도범위 선정에 반해 최근 3년간 경기도에서 수행한 「공단지역 악취실태조사」 결과와 대기에서 황 화합물질의 관리 기준인 (기타 지역) 부지경계선에서 최소 CH₃SH: 2 nmol/mol ~ 최대 H₂S: 20 nmol/mol를 기준으로 중간값을 포함하여 10 nmol/mol로 선정하였음을 다시 한번 밝히고자 한다. 본 연구의 결과에서 4종의 황 화합물질은 최소 48시간까지 신뢰수준 95%에서 유의한 차이를 나타내지 않지만(P값 > 0.05) 48시간 이후 안정도는 통계적으로 유의한 차이(P값 < 0.05)를 나타내고 있어 분석결과의 신뢰성을 향상시키기 위해서는 가능한 한 채취당일로부터 빠른 시간 내 분석을 권한다. 결론적으로 많은 선행연구에서도 언급했듯이 sampling bag 방식을 이용하여 시료채취는 시간, 농도 뿐만 아니라 습도, 현장시료의 조성비 등 다양한 분석의 변수가 존재하는 것은 사실이다. 또한 sampling bag 방식을 적용하여 현장시료를 채취할 경우, 황 화합물질의 자연적인 손실특성을 피하기는 불가피하다. 따라서 분석자는 이러한 특징을 명확하게 이해하고 많은 분석결과의 객관적인 자료를 확보하기 위한 노력이 지속적으로 요구된다.

4. 결 론

본 연구는 시간 경과에 따른 악취물질인 황 화합물질의 정확한 분석을 위하여 이루어졌으며 시료채취 후 각 물질(H₂S, CH₃SH, DMS, DMDS)에 대한 안정도를 회귀분석을 통하여 통계적으로 검증한 결과는 다음과 같다.

1) 악취공정시험방법에서 제시한 48시간 이내 안정도 평가를 위해 황 화합물질(H₂S, CH₃SH, DMS, DMDS) 4종에 대한 회귀분석을 통하여 반복 측정된 결과, 신뢰수준 95%에서 유의성이 없으므로(P값 > 0.05) 안정함을 확인하였다.

2) 회귀분석을 이용한 48시간 이후 안정도 평가결과(72시간, 96시간 기준) 황 화합물질(H₂S, CH₃SH, DMS, DMDS) 모두 신뢰수준 95%에서 유의한 차이(P값 < 0.05)를 나타내어 분석결과의 신뢰성을 확보하기 위해서는 악취공정시험기준에서 제시한 분석시간 준수가 꼭 필요하다.

3) 시간경과 후 황 화합물질의 변화율은 저분자량의 황 화합물질인 H₂S와 CH₃SH의 경우 초기농도 증가 후 48시간 이후 급격한 감소를 보이는 반면, 고분자량의 DMS와 DMDS는 초기부터 감소의 경향을 나타내며 48시간 이후 급격한 감소를 보인다.

4) 연구를 통하여 황 화합물질의 48시간 경과 전·후 서로 다른 안정도를 통계적으로 확인하였고, 각 황 화합물질의 변화율이 서로 상이하므로 분석오차를 줄여 결

과에 대한 신뢰성을 향상시키기 위해서는 가능한 한 채취당일로부터 빠른 시간 내 분석을 권한다. 또한 부득이한 경우 보관기간이 길어질 경우에는 이를 보정하여 분석할 필요성이 있음을 연구를 통하여 확인하였다.

5) 연구를 통하여 얻은 결과값을 바탕으로 경기도 관내 시·군 악취 민원지역 및 산업단지 악취오염 관리에 있어 시료채취 후 이동시간에 따른 농도변화를 예측하여 황 화합물질의 정량분석 평가 기초자료로 사용되어 지는데 도움을 줄 수 있다.

감사의 글

이 연구는 국립환경과학원의 시·도보건환경연구원 국고보조사업의 일환으로 부분적으로 지원받아 수행한 연구임(076-1900-1946-309-330).

참고문헌

1. Y. Nagata, "Odor intensity and door threshold value", *Journal of Japan Air Cleaning Association*, **2003**, 41, 17-25.
2. K. H. Kim, "A method to test the detectability of GC/PFPD for an extended concentration range with respect to reduced sulfur compounds", *Journal of Separation Science*, **2008**, 31, 1761-1768.
3. 양성봉, 이성화, "악취의 성분분석", **1997**, 동화기술.
4. S. B. Yang, "The offensive odor regulation in Korea", *Korean Journal of Odor Research and Engineering*, **2002**, 1, 6-15.
5. 환경부, "악취물질 발생원 관리방안 개선을 위한 조사연구", **2001**, 267-287.
6. 법제처, <http://easylaw.go.kr>, 2017년 7월.
7. 환경부, "악취방지법, 별표 3, 배출허용기준 및 엄격한 배출허용기준의 설정범위", **2014**.
8. W. Wardencki, "Problems with the determination of environmental sulphur compounds by gas chromatography", *Journal of Chromatography A*, **1998**, 793, 1-19.
9. Y. Inomata, K. Matsunaga, Y. Murai, K. Osada, and Y. Iwasaka, "Simultaneous measurement of volatile sulfur compounds using ascorbic acid for oxidant removal and gas chromatography-flame photometric detection", *Journal of Chromatography A*, **1999**, 864, 111-119.
10. B. M. Davison and A. G. Allen, "A method for sampling dimethyl sulfide in polluted and remote marine atmospheres", *Atmospheric Environment*, **1994**, 28, 1721-1729.
11. 김기현, 임계규, "테들러 백을 이용한 대기 중 황성분의 채취: 보정인자의 적용을 위한 예비연구", *한국지구과학회지*, **2004**, 25, 265-269.
12. 환경부, "악취공정시험기준", **2014**.
13. ISO Guide 34, "General requirements for the competence of reference material producers", **2016**.
14. ISO Guide 30, "Terms and definitions used in connection with reference materials", **2015**.
15. ISO Guide 35, "Reference materials-general and statistical principles for certification", **2006**.
16. 손윤석, 김수연, 김조천, 박강남, 문장수, "시료채취 용기에 따른 황계열 악취물질의 안정도 평가", *한국환경분석학회지*, **2007**, 10, 66-71.
17. 전선주, 허귀석, "캐니스터와 Tedlar-bag 시료채집법을 이용한 대기 중의 휘발성유기황화합물의 측정", *한국대기환경학회지*, **1999**, 15, 417-428.
18. W. C. Kuster and P. D. Goldan, "Quantification of the losses of gaseous sulfur compounds to enclosure walls", *Environmental Science & Technology*, **1987**, 21, 810-815.
19. S. J. Jeon and G. S. Heo, "Measurement of volatile organic sulfur compounds in ambient air by canister and tedlar bag sampling method", *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, **1999**, 15, 417-428.
20. A. T. Nielsen and S. Jonsson, "Quantification of volatile sulfur compounds in complex gaseous matrices by solid-phase microextraction", *Journal of Chromatography A*, **2002**, 963, 57-64.
21. 조효재, 김기현, "Tedlar-bag 시료채집법을 이용한 황화합물의 경시적 농도 변화특성: 시료의 생성방식의 차이에 따른 비교연구" *한국분석과학회지*, **2011**, 24, 212-218.
22. 오민환, 이은영, 김선태, "Stability evaluation of sulfur compounds in tedlar bag", *한국냄새환경학회 추계학술대회 발표논문집*, **2011**, 18-21.
23. 조영덕, 최진석, 임지태, 장현섭, 박선애, 손대희, "Comparison of sulfur gaseous stabilities in sampling bags", *한국냄새환경학회 추계학술대회 발표논문집*, **2012**, 74-75.