

시료채취 용기에 따른 황계열 악취물질의 안정도 평가

손윤석 · 김수연* · 김조천† · 박강남 · 문장수**

건국대학교 환경공학과, *건국대학교 신기술융합과, **한국환경기술진흥원 환경신기술평가단

Evaluation of Stability for Odorous Sulfur Compounds by Sampling Container

Youn-Suk Son, Suyeon Kim*, Jo-Chun Kim†, Kang-Nam Park, and Jang-Soo Moon**

Dept. of Environmental Engineering, Konkuk University

*Dept. of Advanced Technology Fusion, Konkuk University, 1 Hwayang-dong, Gwangjin-gu, Seoul 143-701, Korea

**Dept. of Environmental Technology Verification Division, Korea Institute of Environmental Science and Technology, 631-2, Bulgwang-dong, Eunpyeng-gu, Seoul, Korea

In this study, experiment was conducted to measure stability of sulfur compounds by Tedlar bag and glass bottle as a function of elapsed time. Stability of standard gas was measured up to 15 days in 1L Tedlar bag and 2L glass bottle filled with hydrogen sulfide, methyl mercaptan, dimethyl sulfide, dimethyl disulfide, carbon disulfide in ppb level. In order to measure the effect of water vapor, an experiment was also carried out at different water vapor content (RH : 40%, 70%, and 100%). The recovery rates from two sampling containers were kept above 90% for five sulfur compounds (H_2S , MM, DMS, DMDS, and CS_2) in Tedlar bag and glass bottle by first 3 days. However, the stability was observed to be decreasing with an increase in humidity.

Key words : Reduced sulfur compound, Container, Recovery ratio, Hydrogen sulfide, Odor

1. 서 론

황계열 악취물질은 시료채취 및 분석 과정의 복잡성으로 인하여, 정확한 측정에 어려움이 존재한다. 환경 대기에서 황계열 악취물질의 농도는 수십 ppt~수백 ppt 사이의 매우 낮은 농도로 존재하여 검출한계와 관련한 문제가 존재한다. 이 뿐만 아니라 복잡한 매트릭스(matrix)와 넓은 농도 범위에서 존재한다는 큰 문제점을 가지고 있다.^{1,2,3,4} 또한, 샘플링이나 분석과정에서 사용되는 재질(tubing)의 종류에 따라 황계열 악취물질의 흡착손실이 상이하다. 예를 들어, 테플론(Teflon) 재질의 경우 hydrogen sulfide(H_2S), methyl mercaptan (MM), dimethyl sulfide(DMS), dimethyl disulfide (DMDS)에서 90% 이상의 높은 회수율을 보인다. 그러나 실리콘의 경우, DMS, DMDS가 큰 손실을 보이지만, 스테인리스나 브래스 재질의 경우에는 저분자 황성

분에 해당하는 H_2S 나 MM에 상당한 손실이 알려져 있다.^{5,6,7}

이러한 재질에 관한 문제는 사용하는 튜빙 뿐만 아니라 샘플링 시에 널리 이용하는 채취용기(container)의 재질에 따라서도 흡착 손실의 정도가 다양하다. 일반적으로 다양한 화합물질로 구성되어 있는 악취물질을 채취하기 위하여 테들러백(Tedlar bag), 캐니스터(canister), 흡착제(adsorbent tube), 유리병 등을 일반적으로 사용하고 있다.^{1,8} 이들 각각은 종류에 따라 다양한 장단점을 가지고 있다. 테들러백은 전체 시료를 한번에 취할 수 있고 상대적으로 경제적이며 보관이 용이하다. 그러나 쉽게 파손되는 점, 고분자 성분의 경우 백의 내부에 고착(adhering)되며, 저분자 성분의 경우 백의 내부를 빠져나가는(permeating) 상황이 모두 가능한 것으로 알려져 있다.⁹ 한편, 흡착제를 이용하는 경우에는 일부의 시료에 대해서는 수분을 제거하지 않아

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jckim@konkuk.ac.kr

도 되고, 휴대가 간편하고, 보관에 용이하다는 장점이 있다. 그러나 흡착관 내벽에 시료가 흡착되어 분석의 정확성이 떨어지고, 특히 MM이나 H₂S의 경우 흡착제에 대한 채취효율이 떨어지고 채취시료의 안정도가 떨어져 이송 및 보관이 어렵고, 분석의 정확도가 떨어지는 등의 단점을 가지고 있다. 캐니스터의 경우에도 시료가 용기 벽면에 흡착될 수 있으며 반응성이 큰 물질이 저온농축 과정에서 손실될 수 있다. 따라서 분석의 정확도를 높이기 위해, 보관 및 농축에 대한 여러 가지 조건을 최적화해야 한다.^{1,10,11)} 본 연구는 일반적으로 황계열 악취물질의 시료채취에 있어 많이 사용하고 있는 테들러백과 악취물질의 채취에 비교적 안정적이라 알려진 유리재질의 용기를 사용하여 시간의 경과에 따른 황계열 악취물질의 안정성을 비교하고자 하였다. 또한, 현장에서 시료채취를 수행할 경우, 시료 안에 수분이 존재한다는 점을 감안하여 두 종류의 용기에 다양한 수분조건을 만들어 수분에 따른 시료의 안정성을 확인하고자 실험을 수행하였다.

2. 재료 및 방법

본 연구에서는 황계열 악취물질의 시료채취 용기 내에서 보존율을 확인하기 위해, 일반적으로 유기 화합물에 흡착성이 작은 것으로 알려진 테들러백(tedler bag, SKC)과 유리병(static dilution bottle, Supelco)을 사용하여 시간의 경과에 따른 황계열 악취물질의 보존율을 조사하였다. 테들러백은 대개 2 mm 두께의 polyvinyl flouride(PVF)를 사용하여 만든 백으로, 본 연구에서는 1 L 용량의 백이 사용되었다. 유리병의 경우 뚜껑 부분에 가스타이트링지로서 시료채취가 용이한 valve가 있는 2 L 용량의 것을 사용하였다. 모든 용기들은 실험을 수행하기에 앞서 용기 내부에 남아 있거나 제조과정에서 남아 있을 수 있는 불순물을 제거하기 위해 클리닝 시킨 후 사용하였다. 50 ppb와 100 ppb 농도의 회석시료를 준비하기 위해 5가지 물질(H₂S, MM, DMS, DMDS, carbon disulfide(CS₂))이 등농도로 함유된 10 ppm의 고농도 표준시료(Rigas, South Korea)를 제로공기시스템(Zero air system)의 발생 가스에 회석하는 방식으로 원하는 농도의 작업용 표준시료를 제조하여 사용하였다. 시간에 따른 황계열 악취물질의 용기 안에서의 보존율을 확인하기 위하여 각각의 용기들은 15일 동안 분석을 수행하였고, 분석을 위하여 GC상부에 결합되어 있는 루프시스템(loop system)을 이용하여 주입

시료 중의 0.1 mL만이 GC 내부로 직접 유입되도록 실험을 수행하였다. 또한, 용기 내부에 수분의 존재가 분석물질의 보존율에 미치는 영향을 판단하기 위하여 인위적으로 용기 안의 상대습도 40, 70, 100%로 만들어 비교 실험을 추가적으로 수행하였다. 모든 시료에 대해서는 보다 정확한 측정값을 구하기 위하여 동일한 조건의 두 개의 시료들을 반복 분석하여 반복분석정밀도를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 용기의 재질에 따른 보존율 평가

대기 중에 존재하는 황계열 악취물질의 분석을 위해서는 시료를 농축시키는 과정 뿐만 아니라 분석 전까지 반응성이 큰 시료가 손실될 수 있다는 점을 염두하여 시료의 안정도(보존율)을 판단하여야 한다. Fig. 1에는 5가지 대표적인 황계열 악취물질의 농도 및 시료채취 용기에 따른 보존율을 루프시스템을 이용한 GC/PFPD를 이용하여 얻은 결과 값을 나타내었다. 각각의 용기에 대한 상대적인 보존율을 판단하기 위해 시료가 만들어진 날에 분석된 시료의 회수율을 기준값(100%)으로 시간의 경과에 따른 화합물들의 피크 면적을 측정하여 보존율(response area, %)을 구하는 방식으로 실험을 수행하였다. 이 때, 용기 안의 매트릭스로 제로공기시스템에서 생성되어진 제로공기를 이용하였고, 사용되어진 제로공기 안의 상대습도는 약 7% 정도였다. 그림 1에서 테들러백은 T-B, 유리병은 G-B로 각각 표기하였으며 뒤따르는 숫자는 용기 안의 농도를 의미한다(ex: T-B-50이란 분석물질의 농도가 50 ppb이고 용기는 테들러백이란 것을 의미, T-B-50: ◆, G-B-50: ■, T-B-100: ▲, G-B-100: ×). Fig. 1에서 보면 3일 동안의 시료의 보존율에 있어서는 테들러 백과 유리병에서 모든 시료에 대해서 90% 이상의 안정적인 보존율을 나타내었다. 그러나 Fig. 1(a)와 (b)에서 보는 것처럼 유리병 안에 채취된 H₂S와 MM의 경우에는 6일 경과 시점에서 기준값의 60~80%의 보존율을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 이와 반대로, 테들러 백의 경우에는 6일이 경과할 때까지 모든 시료에 대해 90~100% 사이의 매우 안정적인 회수율을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 두 종류의 용기 모두에서 CS₂를 제외한 다른 물질의 경우, 10일이 경과하면 기준값에 비해 약 60~80% 정도의 손실률을 나타내는 것을 볼 수 있는데 황계열 악취물질이 테들러백의 내부 표면에 흡

착되어진 것으로 사료되어진다. 본 연구의 결과는 테들러백에서의 보존율을 연구한 다른 연구진에 의해 수행되어진 결과와 유사한 범위로 확인되었다.^{10,12)} CS₂는 T-B-50 이외에는 10일이 경과해도 기준값과 거의 같은 보존율을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 전체적으로 보존율은 H₂S와 MM의 경우에는 테들러 백에서 DMDS의 경우에는 유리병에서 보다 안정하게 보관될 수 있을 것으로 확인되었다. CS₂의 경우에는 시간의 변화에 따른 뚜렷한 경향성보다는 증감을 반복하는 것으로 보아 미량의 황화합물이 용기 안에 혼합되어 존재할 때 이들은 서로 분해 또는 생성되는 반응을 일으켜, 다른 화합물의 감소가 CS₂ 성분의 증감에 영향을

미치는 것으로 판단된다. 이와 유사한 결과로서 DMDS는 공기 또는 질소 하에서 분해하여 MM을 형성한다는 연구결과와 테들러백 안에서 보존율을 평가한 기타 선행연구에서도 볼 수 있었다.^{1,9,10,13,14)} 그러나 CS₂의 농도(100 ppb 이상)가 높으면 상이한 결과를 초래할 수 있다는 점도 추가적으로 확인되었다. 또한, 용기 안의 시료 농도가 높을수록 시간의 경과에 따른 보존율이 상대적으로 안정한 것을 확인할 수 있었고 15일이 경과된 후에도 DMS와 CS₂는 모든 용기에서 60% 이상의 보존율을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 모든 시료 용기의 재질에 대하여 반복분석정밀도는 5가지 황계열 악취물질에 대하여 0.13~5.12%로

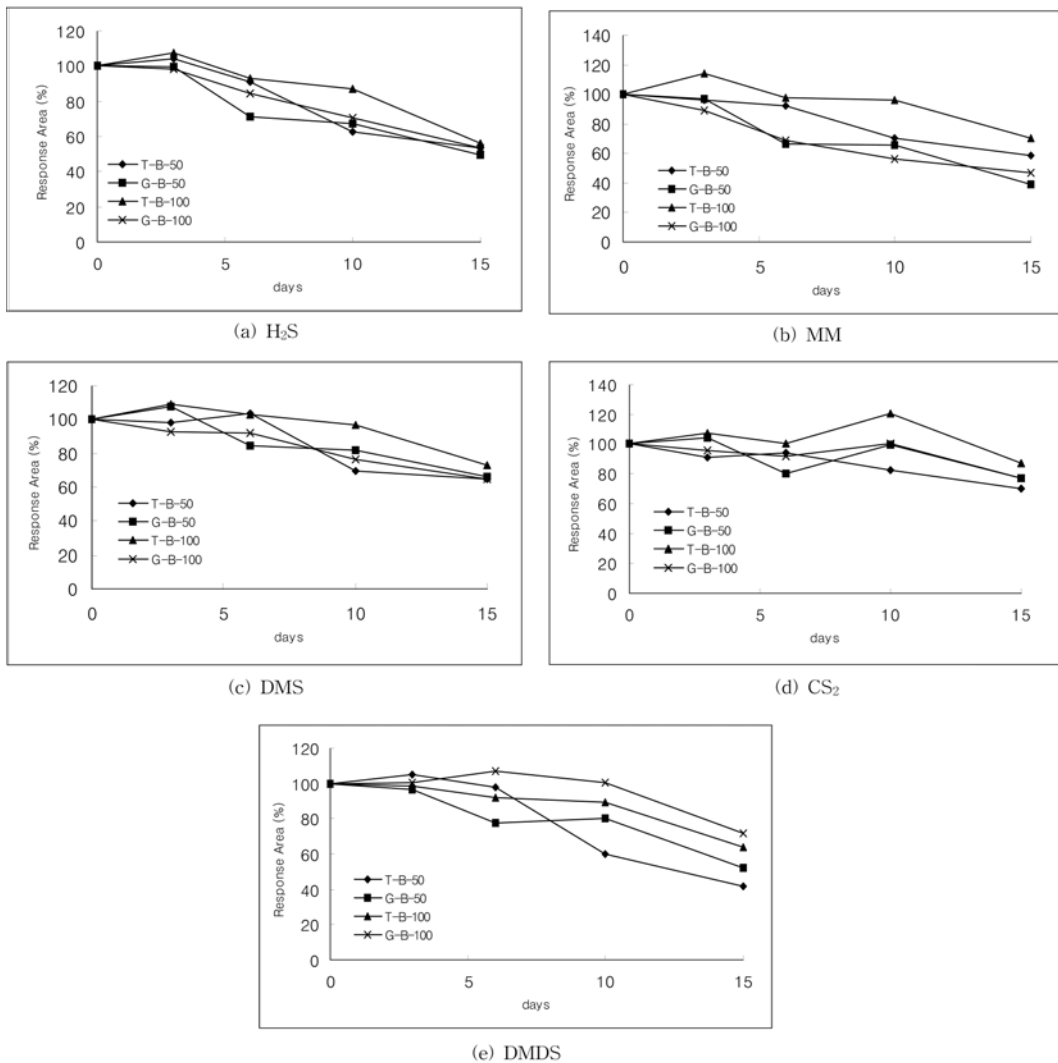


Fig. 1. Stability of odorous sulfur compounds (50~100 ppb) with time in the matrix of zero air after gathered in tedlar bag and static dilution bottle.

정밀한 결과를 얻을 수 있었다.

3.2. 대상물질에 대한 보존율 평가

Fig. 2는 동일한 용기 안에서 5가지 황계열 악취물질의 시간적 경과에 따른 안정도의 척도로써 보존율을 보여주고 있다. 시료의 농도가 50 ppb일 때 테들러백에서는 6일 이후에 DMDS가 가장 빠르게 손실되는 것을 확인할 수 있었다. 전체적으로 테들러백 안에서는 DMS, MM, H₂S와 DMDS의 순으로 시간의 경과에 따른 보존율이 높고 유리병의 경우에는 DMDS와 DMS, H₂S, MM의 순으로 보존율이 높은 것을 알 수 있었다. 이는 시료의 채취용기에 따른 물질의 손실률이 다르다는 것을 의미한다. 또한, Fig. 2에서 보는 바와 같이 시료의 농도에 따라 동일한 재질의 용기 안에서 상대적으로 손실되는 경향이 달라지는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 3의 (b)와 (d)에서 확인할 수 있듯이 유리병에서는 CS₂를 제외한 모든 분석대상물질이 3일이 경과한 후부터 뚜렷한 감소 추세를 나타내는 것을 알 수 있었다. 이에 반해, 테들러백에서는 50 ppb는 6일 이후, 100 ppb는 10일 이후에 감소하는 경향을 보이고 있다.

3.3. 수분의 존재에 따른 보존율 평가

용기 안의 시료의 보존성을 보다 현실적으로 접근하

기 위해 표준가스가 100 ppb로 희석되어진 테들러백과 유리병 안의 상대습도를 40, 70, 100%로 조절하여 동일한 조건으로 실험을 수행하였다.¹⁴⁾ 그림 3는 상대습도에 따른 용기 안에서의 황계열 악취물질 보존성을 보여 주고 있다. Fig. 3(a)에서 보면 모든 상대습도에서 테들러백 안에서는 H₂S의 보존율이 90% 이상을 나타내는 것을 확인할 수 있었고 선행연구들과 비슷한 결과를 얻을 수 있었다.^{1,10)} 하지만 6일이 경과한 후에 H₂S의 유리병에서의 보존율은 매우 떨어지는 것을 확인할 수 있었고 이와 유사한 결과를 선행연구에서 발견할 수 있었다.^{1,15)} 또한, 상대습도에 따른 보존율의 시간에 따른 변화의 정도는 상대습도가 높을수록 떨어지는 것으로 확인되었고, 황계열 악취물질이 수분과의 반응에 의하여 손실된 것으로 사료된다. 이러한 연구의 결과는 비슷한 실험조건에서 수분을 넣었을 때 테들러백 안에서 용기 내면에 수분이 흡착됨으로써 황화합물 성분과 표면이 반응 또는 흡착할 가능성이 감소하여 시료의 보존성이 더욱 좋아진다는 선행연구와는 상이한 결과가 얻어졌다.¹⁰⁾ MM은 H₂S의 경우보다 수분에 의한 영향을 비교적 덜 받는 것을 Fig. 3(b)에서 확인할 수 있었지만 용기 내의 수분이 증가할수록 보존율은 일반적으로 조금 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. 한편, 여기에서 10일째 유리병에서 측정된 값이 100%를 넘

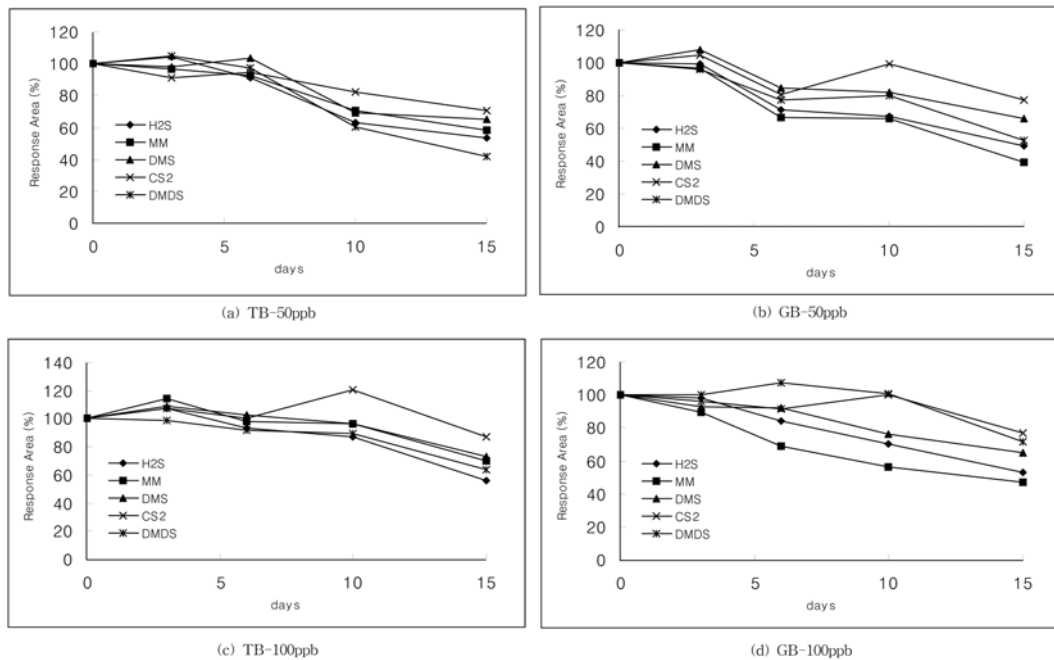


Fig. 2. Stability of sulfur compounds in two sampling containers with elapsed time.

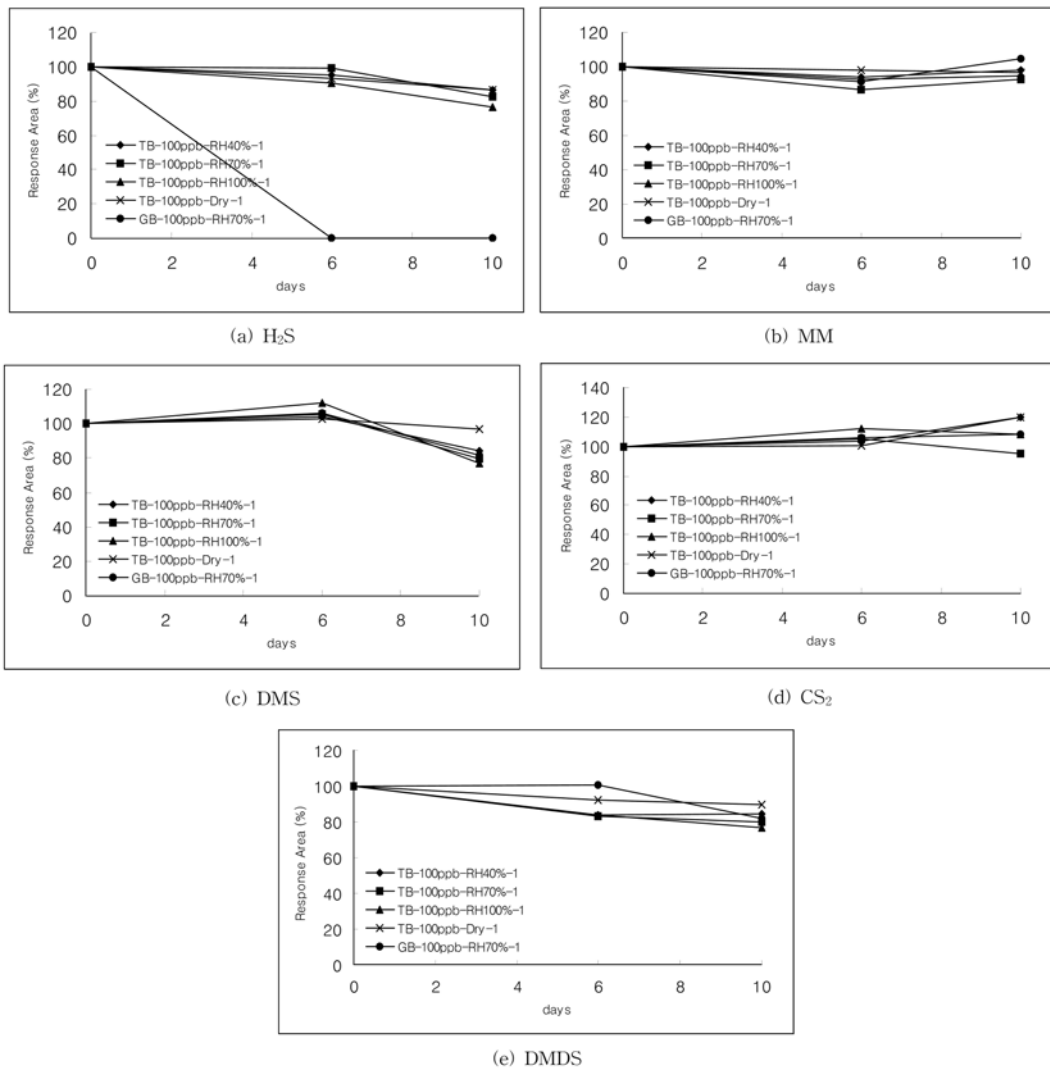


Fig. 3. Stability of sulfur compounds with time in humid (RH: 40~100%) tedlar bag and static dilution bottle.

는 값을 나타내는 것은 약간의 실험적 분석오차 요인에 기인한 것으로 판단된다. DMS는 Fig. 3(c)에서 보는 바와 같이 10일이 경과한 후의 결과를 보면 동일한 테드러백 안에서 각각 96.5%(dry), 84.5%(RH: 40%), 79.9%(RH: 70%), 77.0%(RH: 100%)로 나타나 용기 안의 수분함량이 증가함에 따라 DMS의 보존성이 떨어지는 것을 확인할 수 있었다. CS₂는 Fig. 3(d)에서 보는 바와 같이 10일이 경과하여도 일정한 경향성을 확인하기가 어려웠다. DMDS는 Fig. 3(e)와 같이 상대습도 증가할수록 동일한 용기 안에서 보존율이 떨어지는 것을 확인할 수 있었다. 본 연구의 결과에 따르면 DMS가 수분에 의한 영향을 상대적으로 가장 크게 받

는 것을 알 수 있었고 MM이 동일한 용기 안에서 가장 수분의 영향을 받지 않는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 황계열 약취물질의 보다 안정적인 시료채취를 수행하기 위하여 시료채취 용기 간의 황계열 약취물질에 대한 보존율이 측정되었다. 건조한 상태에서 시간에 따른 시료채취 용기의 회수율을 고찰한 결과, 3일 동안의 시료의 보존율에 있어서 테들러 백과 유리병에서 모든 시료에 대해서 90% 이상의 안정적인 보존율을 나타내었다. 그러나 CS₂를 제외한 다른 물질

의 경우, 10일이 경과하면 기준값에 비해 약 60~80% 정도의 손실률을 나타내는 것을 볼 수 있는데, 이러한 이유로써 황계열 악취물질이 테들러백 내부 표면에 흡착되는 것을 들 수 있다. 전체적인 보존율의 측면에서는 H₂S와 MM은 테들러 백에서 DMDS는 유리병에서 보다 안정하게 보존되는 것을 확인하였다. 따라서, 시료채취 과정에서 분석대상 물질에 따른 적절한 용기의 선택이 매우 중요할 것으로 판단된다. 또한 다양한 상대습도에서의 보존율은 상대습도가 높을수록 떨어지는 것으로 확인되었다. 황계열 악취물질이 수분과의 반응에 의하여 손실된 것으로 추정된다. 일반적으로 용기 내에서는 포함된 수분에 의해 DMS가 상대적으로 가장 영향을 많이 받는 것을 알 수 있었고 MM이 동일한 용기 안에서 가장 수분의 영향을 적게 받는 것을 알 수 있었다. 본 연구를 토대로 보다 현실적인 시료채취를 수행하기 위해서는 향후 보다 낮은 농도(ppm 범위)에서 추가적인 실험이 이루어져야할 것으로 사료된다.

참고문헌

1. W. Wardencki, *Journal of Chromatography A*, **1998**, 793(1), 1-19.
2. Y. Inomata, K. Matsunaga, Y. Murai, K. Osada and Y. Iwasaka, *Journal of Chromatography A*, **1999**, 864(1), 111-119.
3. B. M. Davison and A. G. Allen, *Atmospheric Environment*, **1994**, 28(10), 1721-1729.
4. 이강웅, 김기현, 이미혜, 강성현, 오재룡, 김지영, *한국환경분석학회지*, **1999**, 2(2), 125-129.
5. K. H. Kim, G. H. Choi, Y. J. Choi, H. N. Song, H. S. Yang and J. M. Oh, *Talanta*, **2006**, 68, 1713-1719.
6. M. Sulyok, C. Haberhauer-Troyer and E. Rosenberg, *Journal of Chromatography A*, **2002**, 946, 301-305.
7. 김기현, 안지원, 최여진, *Jour. Korean Earth Science Society*, **2005**, 26(7), 668-673.
8. 김기현, 최여진, 안지원, *Analytical Science & Technology*, **2005**, 18(4), 338-343.
9. 김기현, 임계규, *Jour. Korean Earth Science Society*, **2004**, 25(4), 265-269.
10. 전선주, 허귀석, *한국대기환경학회지*, **1999**, 15(4), 417-428.
11. Chen Y. C. and J. G. Lo, *Anal. Sci.*, **1997**, 13, 199-204.
12. Lau, Y. K., *Environmental Monitoring and Assessment*, **1989**, 13(1), 69-74.
13. 양성봉, 이성화, 1997, “악취성분의 분석”, 동화기술.
14. Kuster W. C. and P. D. Goldan, *Environ. Sci. Technol.*, **1987**, 21, 810-815.
15. Devai, I. and R. D. DeLaune, *Analytical Letters.*, **1994**, 27(12), 2403-2411.