

연속측정방법을 이용한 도심권 대기질 내 저농도 황화합물의 관측에 대한 연구

Continuous Measurements of Reduced Sulfur Gases in Urban Air

최여진¹⁾ · 김기현^{1),2)*} · 오상인¹⁾ · 손장호³⁾

¹⁾세종대학교 지구환경과학과 대기환경연구실,

²⁾경희대학교 환경연구센터, ³⁾동의대학교 환경공학과

(2003년 10월 16일 접수, 2004년 3월 12일 채택)

Ye-Jin Choi¹⁾, Ki-Hyun Kim^{1),2)*}, Sang-In Oh¹⁾ and Zang-Ho Shon³⁾
¹⁾*Atmospheric Environment Laboratory, Dept. of Earth & Environmental Sciences, Sejong University, Seoul, Korea,* ²⁾*Center for Environmental Research, Kyung Hee University,* ³⁾*Dept. of Environmental Engineering, Donggeui University*

(Received 16 October 2003, accepted 12 March 2004)

Abstract

In this study, the concentrations of major reduced sulfur compounds (H_2S , CH_3SH , DMS, and DMDS) were determined from ambient air in a monitoring station located in the mid-eastern area of Seoul. Measurements of sulfur species were conducted by the combination of on-line air sampling, thermal desorption, and capillary GC/PFPD analysis. A total number of 143 hourly samples were collected in the two time periods set between June and July 2003. The mean concentrations of four sulfur species measured in the whole study period were found on the order: DMS (535 ± 183) > H_2S (47 ± 10) > DMDS (35 ± 22) > CH_3SH (6.19 ± 29.4 pptv). The results of this study show that the concentrations of DMS at the study area are generally higher than those reported previously in the oceanic environments, while those of other sulfur species are not easy to compare with due to the lack of data. The H_2S concentrations were generally higher during the daytime than the nighttime, whereas those of others generally exhibited a reversed diurnal pattern. The overall results of our study suggest that the distribution of major reduced S compounds should be controlled by diverse processes in the urban area.

Key words : Hydrogen sulfide, Sulfur gas, GC, Malodor, Ambient air, Thermal desorption unit (TDU)

1. 서 론

지구상의 대기환경 중에 가스상의 형태로 존재하는 황 화합물은 크게 두 가지 유형으로 분류된다. 인

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

류의 산업 활동과 같은 여러 유형의 인위적 배출원을 통해 배출되는 황 화합물의 절대적인 부분을 차지하며 가스상 산화물의 형태로 존재하는 이산화황과 같은 성분은 인위적 기원의 황성분을 대표한다 (Spiro *et al.*, 1992). 그런데 이들과 달리 자연적인 조건에서 생물활동의 결과로 지구의 대기환경 중으로 유출되는 황화합물들은 그 종류가 다양할 뿐 아니라, 산화도가 낮은 환원황 화합물 (reduced sulfur compounds)의 형태로 존재한다 (Andreae, 1990). 실제 후자의 예로, $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ (dimethylsulfide, DMS), $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$ (dimethyldisulfide, DMDS), COS (carbonyl sulfide), CS_2 (carbon disulfide), CH_3SH (methyl mercaptan), $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$ (ethyl mercaptan), H_2S (hydrogen sulfide)를 위시한 다양한 성분들을 열거할 수 있다. 이들은 실제 청정환 환경권대기에서 대개 수 ppt 또는 수 ppb 정도의 극미량 농도대에서 발견된다.

이처럼 생성기원의 차이에 따른 황 화합물들의 존재 형태는 뚜렷하게 양분되는데, 결과적으로 이들의 환경학적 기여도(또는 역할)도 상당히 차별화되는 특성을 띠게 된다. 여러 유형의 환원황 화합물들 중에서도, 특히 DMS와 같은 화합물은 해수중의 플랑크톤으로부터 생성되어, 해양환경권에서 막대한 규모로 배출이 이루는 것으로 잘 알려져 있다 (Charlson *et al.*, 1987). DMS의 경우, 이러한 배출과정을 통해 “지구적인 규모로 진행되는 황화합물의 순환현상” (global atmospheric sulfur cycle)에 중추적 역할을 담당하는 것으로 알려져 있다 (Chen *et al.*, 1999). 따라서 DMS와 관련된 대기화학적 현상은 지구규모의 기상현상 등을 설명하는데 있어서도, 가장 기본적인 인자로 작용하는 것으로 알려져 있다 (Charlson *et al.*, 1987).

DMS를 위시한 대부분의 환원황 성분들은 사람들이 일상적으로 생활하는 환경권역에서 고농도(ppb 수준 이상)로 존재할 경우, 악취의 주요 원인물질로 작용한다는 점에서 또 다른 주목을 받고 있다. 국내의 경우, 환경부에서는 이미 '92년 8월 대기환경보전법을 개정하여 황화수소를 위시한 4개의 황 화합물과 4가지 기타 성분들(트리메틸아민, 암모니아, 아세트알데히드, 스티렌)을 포함하는 총 8개 화합물을 악취물질로 지정하여 관리하고 있다. 이들 성분의 관리에 대한 중요성을 감안하여, 국내의 연구자들에 의해 많은 연구가 이루어졌다(양성봉과 이성화, 1994; 이

민희 등, 1982). 그런데 여러 가지 환원황 화합물 중에서 H_2S 와 같은 성분의 분석과 관련된 기술적인 제한성은 잘 알려져 있다 (Blank *et al.*, 1978). 특히 환경대기 중에 수 ppt 수준까지 낮은 농도로 존재하는 이들 성분의 농도를 정량화 하고자 할 때는, 다음과 같은 여러 가지 어려움이 따른다. (1) FPD와 같은 검출기를 사용할 경우, 적정 수준에서 검출하기에 곤란할 정도로 검출한계와 관련된 제한이 따르고 (Kim and Andreae, 1987), (2) 안정성 있게 채취할 수 있는 적절한 고체흡착제의 활용도 쉽지 않고 (Stuedler and Peterson, 1985), (3) 흡탈착 단계에서 간섭효과(H_2S 와 COS 등: Andreae *et al.*, 1998), (4) H_2S 와 같은 성분의 경우, 분석단계에서 산화파괴 또는 흡착 손실 등의 어려움들이 상존한다 (김기현 등, 2004c). 따라서 아직까지 실온상태에서 이들 성분을 정량적으로 분석하는 데는 여러 가지 기술적인 제한이 따른다. 본 연구진은 온라인 열탈착 시스템과 결합된 GC 분석방식을 이용하여 악취성분으로 규정된 4가지 환원황 화합물들을 환경 대기 중에서 연속적으로 검출하기 위한 기법을 개발 하였다 (김기현 등, 2004a).

본 연구에서는 이와 같은 분석방법을 적용하여 환경대기 중에서 ppt 농도 수준으로 존재하는 4가지 악취성 황성분의 분포특성을 연속적으로 관측하였다. 본 연구에서 확보한 관측 자료를 토대로 이들 성분의 환경대기 중 농도분포의 특성을 규정하고, 단주기적 분포경향을 다양한 관점에서 분석하고자 하였다. 그동안 다수의 선행연구에서는 GC 방식의 적용에 따른 일부 문제점들(예를 들어, 검출한계 또는 분석방식의 제한성 등)로 인해, GC 방식 대신 다른 접근 방법을 사용한 사례도 어렵지 않게 발견할 수 있다 (예를 들어, Andreae *et al.*, 1993). 이러한 점을 감안하면, 본 연구는 국내외를 막론하고 환경대기 중에 함유된(황화수소를 위시한) 주요 황 계열의 악취성분을 ppt 영역에서 연속 관측한 드문 연구사례라고 간주할 수 있을 것이다.

2. 연구방법

본 연구는 이미 본 연구진이 발표한 환경대기 중 ppt 수준의 황 화합물을 대상으로 한 분석기법에 의존하여 이루어졌다 (김기현 등, 2004a). 선행연구에서

발표한 분석방식은 ppt 수준의 극저농도에 존재하는 황화수소를 포함하는 4대 성분들을 분석하기 위해, 온라인 열탈착 시스템과 GC/PFPD 시스템의 조합으로 구성하였다. 이와 같은 구성을 조금 더 상세하게 소개하면, 1차적으로 공기시료에 함유된 극저농도의 황성분을 효과적으로 저온 농축하는 단계를 들 수 있다. 그 다음으로 이들 성분이 GC시스템 내부에서 원활하게 분석이 이루어지도록 보조하는 on-line 방식의 활용이 중요하다. 마지막으로 열탈착 시스템 (thermal desorption unit: TDU-UNITY, Markes, LTD.)을 통해 칼럼으로 유입된 황 성분의 분석 또는 검출을 위해, pulsed flame photometric detector (PFPD: O.I. Co., Model 5380)를 장착한 Gas Chromatograph (Donam Instruments, Model DS 6200)을 활용하는 부분을 들 수 있다. 이와 같은 시스템의 구성은 테들라백/캐니스터와 같이 용기에 채취한 개별 시료를 분석하는데 효과적으로 활용될 수 있다. 또한, 외부 대기 시료를 직접 TDU 내부의 cold trap이라 불리는 저온 농축관으로 규칙적이고 연속적으로 통과시키며, 황성분의 저온농축/고온탈착을 연속적, 자동적으로 진행되게 유도할 수 있다. 분석에 활용된 PFPD 검출기는 황 화합물의 연소를 pulse 형태로 전환하기 때문에, 연소를 통해 발생하는 불꽃의 lifetime을 증가시키는 것이 가능하다. 이때, 황화합물의 고유 파장영역에서 빛을 수집 증폭시켜, 신호를 얻고, 이를 데이터 수집 프로그램에 전달하여 크로마토그램 형태로 표현이 이루어진다. 따라서 기기 감도면에서 일반 FPD보다 대략 10~100배 이상 더 좋은 것으로 알려져 있다. 이러한 분석방식의 활용방법과 관련된 상세한 표준작업지침서 (standard operation procedure: SOP)는 김기현 등(2004a, b)을 통해 보고되었다. 그리고 분석방법의 분석화학적 검증에 대해서는 Kim (submitted)을 통해 발표되었다.

본 연구에서 사용한 UNITY on-line 열탈착기는 다음과 같은 세부적인 구성 특징들을 가지고 있다. 시스템 내부에는 대기시료를 채취하기 위한 펌프와 MFC (Mass Flow Controller)가 장착되어 있다. 이를 통해 시료 채취 시간과 유속을 각각 0.1~999.9 min 또는 5~100 ml/min 범위 내에서 자유로이 조절시킬 수 있다(PC 프로그램과의 연계시키면 원하는 시간 간격으로 자동분석을 수행 하는 것이 가능하다). 본

시스템에서 황성분의 저온농축은 Carboxpack B와 Silicagel과 같은 흡착제를 충전한 트랩을 액체질소 대신 전기냉각(Peltier cooling)에 의존하는 방식으로 -15°C에서 냉각농축하는 방식으로 이루어졌다(참고로 이와 같은 저온농축 방식은 상온에서 나타나는 이들 흡착제의 제한적인 흡착능을 보완하기 위해 빙점 이하의 저온에서 흡착하는 방식으로, 단순히 분석 대상 성분을 비등점 이하의 영역(예를 들어, -180°C)에서 냉각농축하는 방식과는 구별된다(Zemmelink *et al.*, 2002)). 대기 시료중의 성분 분리를 위해 DB-VRX (60 M×0.32 mm, 1.8 μm) 칼럼을 사용하였다(한번 분석에 최소 20분이 소요되도록 설정하였다). 본 실험에서는 40 ml의 유량으로 10분 동안 외부공기를 저온흡착관에 바로 샘플링하는 온라인 방식을 활용하였다. 그리고 한 시간에 총 2회 cycle로 연속 분석 되도록 설정하였다. 기타 분석에 관련된 기기 조건을 정리하면 다음과 같다.

- Detector temp. of PFPD: 220°C
- Flow rate (all in ml/min unit): Air (1) = 10,
Air (2) = 10, H₂ = 11.5
- Carrier gas : N₂, 20 psi
- Cold trap : low = -15°C, high = 300°C,
hold time = 5.0 min
- Outlet split : 5.0 ml/min (5 : 1 split ratio)
- Flow path temp. : 80°C

본 검출방식의 성능을 평가하기 위한 가장 기본적인 척도로 검출한계를 우선적으로 추정하였다. 시료 분석시 noise로부터 구분이 가능한 최소의 signal을 확보한 후, 이 수치를 검량선에 대입하여 산출된 농도로부터 구하는 방식으로 계산하였다. 절대 질량단위로 4가지 성분의 검출한계를 비교해 보면, H₂S 17 pg, CH₃SH 7 pg, DMS 4 pg, DMDS 5 pg대의 검출한계를 보이는 것으로 나타났다. 연구기간 동안 발견된 기기의 검출한계는 400 ml 시료량을 기준으로 삼을 경우, H₂S 29 ppt, CH₃SH 8 ppt, DMS 4 ppt, DMDS 3 ppt로 계산되었다. 또한 표준 시료를 최소량으로 투입하여 7회 반복 분석하여, RSE 값을 이용하여 정밀도를 산출한 결과, 4가지 성분들은 각각 4.83, 2.97, 3.74, 3.76% 내외의 정밀도를 취하는 것으로 나타났다.

3. 결과 및 토론

3.1 도심대기 중 황성분의 농도분포

본 연구는 서울시 군자동에 소재한 세종대학교의 자연과학대학 건물 4층의 대기환경 연구실로부터 외기 시료를 연속적으로 자동 채취하고 분석하는 온라인 방식으로 진행되었다. 실제 연구의 수행은 기기의

문제로 인해 다음과 같이 (2003년 6월 13일~14일, 7월 18일~23일까지) 두 개의 기간대에 걸쳐 이루어졌다. 본 연구기간 동안의 기상조건을 파악하기 위하여, 기상청에서 제공되는 서울지역의 기상자료를 이용하였다. 이 기간 동안 관측된 황 성분의 분석 결과와 기상자료의 요약을 표 1에 제시하였다. 자료의 통계 요약을 위해, 검출한계 이하의 농도자료는 0으로 간주하고 처리하였다. DMS와 DMDS의 경우 검출한

Table 1. A statistical summary of atmospheric S gas concentration data and relevant environmental parameters measured in the mid-east region of Korea during June and July 2003 (All S gases in ppt unit).

	H ₂ S	CH ₃ SH	DMS	DMDS	Temp. (°C)	Humidity (%)	WS (m/s)
Mean	25.1	6.19	535	35.4	22.4	83.3	1.95
Median	35.7	0	535	28.8	22.1	87.0	1.70
SD	24.4	29.4	183	22.0	2.60	10.7	1.32
SE	2.04	2.46	15.4	1.8	0.22	0.90	0.11
Min	0	0	147	10.8	18.7	59.0	0
Max	86.1	168	946	179	29.2	95.0	5.80
N	143 (66)*	143 (136)*	143 (0)*	143 (0)*	143	143	143
CI (95.0%)	4.03	4.87	30.4	3.66	0.43	1.78	0.22

*Denote the number of data below DL.

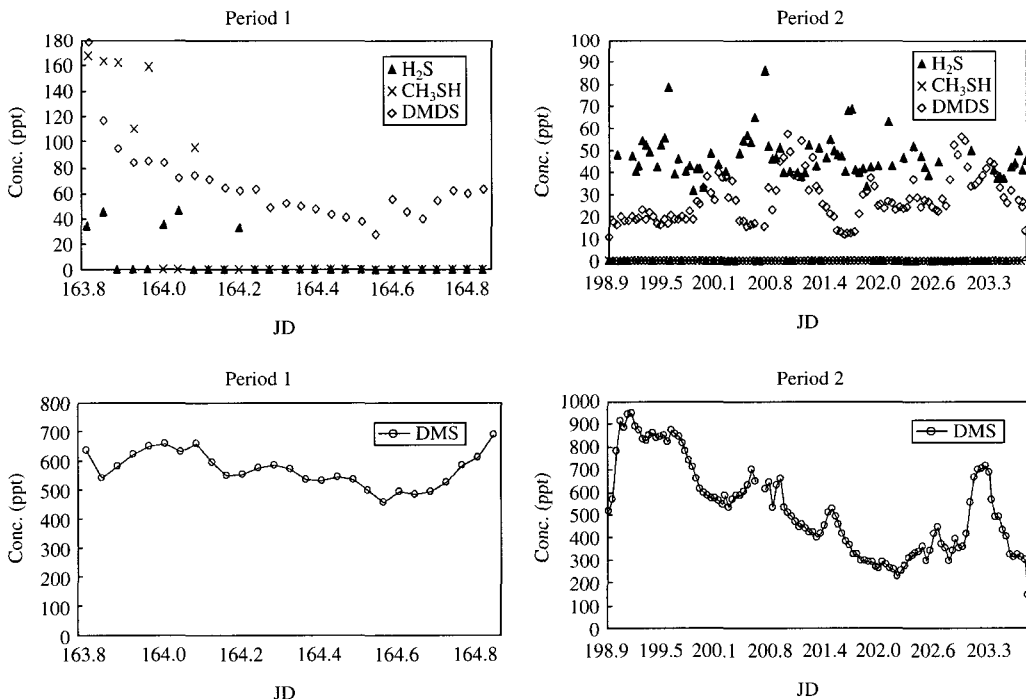


Fig. 1. Time series plot of four S gases determined concurrently during the period I (13 to 14 June) and II (18 to 23 July 2003). JD 164 and 199 correspond to 13 June and 18 July, respectively.

계 이하를 보이는 자료는 없었지만, H₂S는 46%, CH₃SH는 95%의 자료가 검출한계 이하로 나타났다. 황 성분의 농도분포는 전체 연구기간 동안 상당히 다양한 범위에서 변화를 보여주었다(그림 1). 그 결과를 보면, DMS의 평균농도가 535±183 ppt로 가장 높고, 그 다음으로 DMDS는 35.4±22.0 ppt, H₂S는 25.1±24.4 ppt로 나타났다. 전체 연구기간 중 관측된 이들의 평균농도를 비교해 보면, CH₃SH는 가장 낮은 농도인 6.19±29.4 ppt로 나타났다. CH₃SH와 DMDS는 6월 13일 18시에 최고농도인 168 ppt과 179 ppt를 기록한 반면, DMS는 7월 19일 3시에 946 ppt, H₂S는 7월 20일 16시에 86.1 ppt의 최고 농도를 보여주었다. 두 기간대별 분포특성을 개략적으로 비교해 보면 다음과 같은 특성이 나타났다. 첫 번째 기간의 경우, DMS, DMDS의 농도 증감의 성향이 비슷한 것을 알 수 있었다. 그러나 H₂S와 CH₃SH의 경우 검출한계 이하로 관측되어 0으로 기록된 자료가 많아 어떠한 경향성을 찾아보기는 힘들었다. 두 번째 기간의 경우는, DMS와 DMDS의 변화가 첫 번째 기간과 같이 비슷한 경향을 보였지만, H₂S의 농도가 다양한 범위에서 경향성 없이 불규칙하게 변화하는 것으로 나타났다.

3. 2 일주기 분포특성

황성분의 농도분포 특성을 좀 더 자세히 설명하기 위하여 전체 연구기간 동안 관측된 모든 농도자료를 취합하여 24시간 주기로 진행되는 일주기 농도분포 경향성에 대한 분석을 하였다(그림 2). 그 결과를 보면, DMS의 경우 특히 뚜렷한 일주기 경향이 강한 것으로 나타났다. 자정을 전후로 하여 비교적 높은 농도를 보이는 DMS는 새벽 2시에 최대치(589 ppt)를 보였다. 오전 5시와 9시에 잠시 증가하였다가 3시까지 꾸준히 감소하는 경향을 보인 후 다시 오후 5시를 기점으로 농도가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. DMDS의 농도비교에서도 비슷한 경향성을 보인다. 밤 시간대 높은 농도를 보이던 DMDS는 오후 3시까지 점차적으로 감소하다가 오후 4시에 일 최고농도(54.9 ppt)를 보인다. H₂S의 경우 뚜렷한 일주기를 확인할 수 없었지만, 오후 3시에 최고농도를 보이는 것으로 나타났다. 이러한 결과들을 좀 더 자세히 비교해 보기 위하여 일출시간과 일몰시간을 기준으로 주야간대(주간: 5시~19시, 오후: 20시~4시)로 구

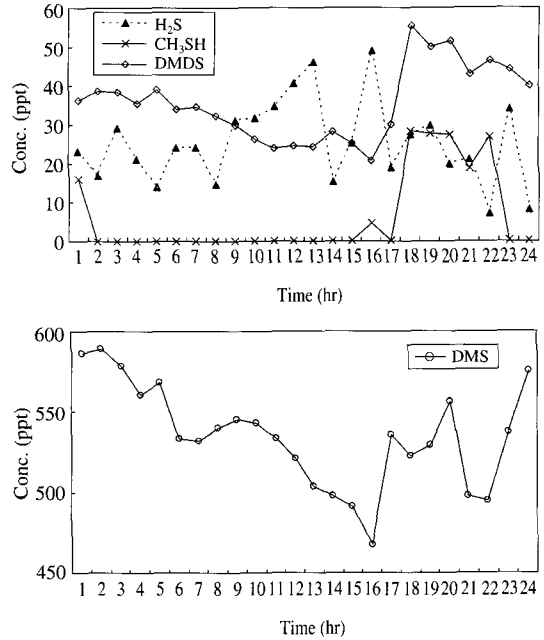


Fig. 2. Diurnal variability of four S gases are compared using the hourly mean values derived from the whole measurement data.

Table 2. A comparison of S gas measurement data between day and night periods (All S gases in ppt unit).

	H ₂ S	CH ₃ SH	DMS	DMDS
(1) Daytime				
Mean ± SD	28.3 ± 25.2 (89)	4.0 ± 24.8 (89)	524 ± 182 (89)	31.8 ± 22.3 (89)
Range	0 ~ 86.1	0 ~ 168	147 ~ 874	12.0 ~ 179
CI (95.0%)	5.32	5.23	38.9	4.76
(2) Nighttime				
Mean ± SD	19.8 ± 22.1 (54)	9.77 ± 35.8 (54)	552 ± 185 (54)	41.3 ± 20.3 (54)
Range	0 ~ 63.1	0 ~ 162	227 ~ 945	10.8 ~ 95.3
CI (95.0%)	6.03	9.8	50.5	5.54
t	2.53E+00	1.13E+00	8.83E-01	2.53E+00
P	0.043	0.260	0.379	0.012

분하여 각각의 농도를 비교해 보았다(표 2). 그 결과, H₂S는 90% 유의수준에서 주간대의 농도가 야간대보다 더 높은 것이 확인되었다. 이처럼 H₂S가 주간대에 상대적으로 고농도로 나타나는 현상은 H₂S의 소멸 작용이 기상조건의 영향(예를 들어, 주야간의 습

도차이) 등과 어느 정도 연계되었을 것으로 추측이 된다. 또한 휘발유 자동차 등도 도심대기 중의 H₂S 배출원으로 작용할 수 있다는 것으로 밝혀진 사실을 고려하면 (Deuchar *et al.*, 1999), 도심지역에 위치한 본 연구지점에서 이러한 요인의 영향도 배제할 수 없다. 참고로 이러한 농도 수준은 Kim *et al.* (submitted)이 최근 대규모 배출원이라고 할 수 있는 광역 매립장 주변의 23개 지점에서 관측한 H₂S 농도인 1,400 ppt 수준과는 큰 차이를 보인다. 황화수소의 반응성을 감안할 때, 본 연구지점에서 관측한 농도 수준은 배출원의 직간접적인 영향권의 차이를 민감하게 반영한 것으로 사료된다.

일주기적 H₂S의 농도분포에 관한 기존의 연구결과에서도 황화수소의 가변적 분포특성을 어느 정도 확인할 수 있다. 중국의 베이징시 북부 도심지역을 중심으로 (FPD를 이용하여) COS와 H₂S의 분포현황을 비교한 Yujing *et al.* (2002)이 결과에 의하면, 도심지역의 대기 중 H₂S의 농도가 400~5,000 ppt 범위에서 나타났다. 또한 11월 16~17일 베이징에서 관측한 결과를 보면, 주간(7~19시, 약 1,070 ppt)보다 야간(20~6시, 약 1,970 ppt)에 고농도를 보이는 것으로 나타났다. 이처럼 주간에 낮은 농도를 보이는 이유로, 대기권의 대류운동이 활발해지면서 대기의 혼합이 잘 이루어져 오염물질이 희석되는 현상을 원인으로 제시하였다 (Yujing *et al.*, 2002). DMDS의 경우는 야간대의 농도가 90% 이상의 유의수준에서 더 높은 것으로 나타났다. DMS 역시 야간 시간대의 농도가 높은 것으로 나타났지만, 통계적으로는 유의하지 않은 것으로 나타났다. 이러한 결과들은 비록 연구대상지역들의 성격이 현저히 다르기는 하지만, 2002년 그리스에서 Kouvarakis와 Mihalopoulos에 의한 해안부근에서의 DMS 성분의 관측결과와 어느 정도 유사한 경향을 보이는 것으로 나타났다. 위의 연구에 의하면, DMS의 농도는 새벽부터 오전 11시까지 빠르게 증가하다가, 그 후 16시까지 천천히 감소한다고 한다. 이처럼 야간대에 고농도가 형성되는 이유는 주로 DMS의 산화제거 기작이 주야간대 별로 어느 정도 구분이 이루어지는 현상과 연계된 것으로 설명하였다 (Kouvarakis and Mihalopoulos, 2002). 예를 들어, 낮 시간대에 OH라디칼에 의한 DMS의 파괴가 효과적으로 진행되는 데 반해, 주로 밤 시간대에 DMS의 파괴기작 (NO₃ 라디칼과의 반응)은 상대적으로

로 비효율적인 것으로 알려져 있다. 그 외에도, 야간에 형성되는 역층층 등의 영향으로 지표면 부근에서 고농도를 유지하는 것이 상대적으로 용이하였을 수도 있다 (김기현 등, 2002).

3.3 선행연구와의 비교

본 연구에서 관측한 분석결과를 이용해서 황 성분들의 농도분포 특징을 파악하기 위하여, 과거에 유사한 방식(또는 목적)으로 시도된 선행연구들의 결과와 본 연구의 결과를 이용하여 분포의 차이를 비교하였다. 이런 목적을 위해, 최근 10년간 국내외에서 황 성분의 관측이 시도되었던 다수의 지역 중, 관측지점에 대한 특징 등이 비교적 잘 정의된 연구 결과를 선택하였다. 관측결과와 관측지점의 특성 및 시료 채취 기간 등을 표 2에 제시하였다. 2002년 김용문 등에 의해 악취 민원이 빈번하게 발생한 전주산업단지 및 주변인근 지역을 대상으로 황 성분의 농도를 두 차례에 걸쳐 조사한 연구의 결과를 우선적으로 검토해보았다. 김용문 등이 보고한 산업단지 주변지역의 평균농도가 도심지역에서 이루어진 본 연구결과에서 보다 H₂S 200배, CH₃SH 70~250배, DMS 4배, DMDS 7배 정도 더 큰 수준을 보이는 것으로 나타났다. 특히 H₂S와 CH₃SH의 경우, 산업단지 주변에서의 농도가 200배 이상 차이가 나는 것에 주목할 필요가 있다. 이러한 결과를 감안할 때, 연구대상지역의 경우 H₂S와 CH₃SH 성분이 다른 황 성분들에 비해 인위적인 오염원의 영향을 더 많이 받으며, 산업단지에서의 주요 악취 성분으로 작용하는 것을 짐작할 수 있다. 특히 H₂S의 인위적인 배출원으로 잘 알려진 펄프공장 등이 주요한 배출원으로 작용하였을 것이라고 짐작할 수 있다. 1981년에 발표된 WHO의 보고서에 의하면 각국에서 측정된 환경 대기 중 H₂S의 농도는 대략 0.2 ppb 수준으로 기록되었다. 이러한 농도는 본 연구에서 측정된 25.1 ppt보다 약 100배 가까이 높은 수준이었다. 보고서에서 제시한 자료 중 런던의 청정지역에서 약 2.5년간 측정된 결과를 보면, H₂S의 농도는 1 ppb 이하의 농도로 관측되었다. 반면에 뉴질랜드에서 이루어진 관측에서는 50 ppb 수준의 농도를 보였으며, 캘리포니아의 경우, 130 ppb의 높은 농도수준을 보였다. 이처럼 뉴질랜드와 캘리포니아에서 높은 농도를 보인 것은 연구대상지역의 주변에 펄프공장과 같은 인위적인 오염원이 존재한

Table 3. A comparison of malodorous S gas concentrations measured at domestic and foreign study sites (All S gases in ppt unit).

Site	H ₂ S	CH ₃ SH	DMS	DMDS	Area type	Period	Authors
(1) Domestic							
SJU ^a	25.1	6.19	535	35.42	urban	Jun, Jul. 2003	Kim <i>et al.</i>
Jeju ^b			18.7±17.9		island	Apr. 2001	Kim <i>et al.</i> (2002a)
Jeonju ^b	ND-4313	ND-467	ND-428	ND	industrial	Mar. ~ Apr. 2002	Kim <i>et al.</i> (2002b)
Jeonju ^b	-	ND-1545	ND-2365	ND-2286	industrial	May. ~ Jun. 2002	Kim <i>et al.</i> (2002b)
(2) Abroad							
China	400~5,000				urban	Nov. 2001	Yujing <i>et al.</i> (2002)
US	110~330				-	-	EPA (1993)
UK	500~1,000				roadside	-	Deuchar <i>et al.</i> (1999)
Finland	6,000	14,000~36,000			downtown	1994	Marttila <i>et al.</i> (1994)
Taiwan	186±148				Geo-thermal	Dec. 1999 ~ Nov. 2000	Chen <i>et al.</i> (2003)
Israel			51.7±30.4		coastal	-	Ganor <i>et al.</i> (2000)
Portugal			41.8~532		coastal	-	Pio <i>et al.</i> (1996)
Ireland			39.8		inland	-	Davison and Hewitt (1992)
Australia			50.4±39.4		island	-	Ayers <i>et al.</i> (1995)
New Zealand			82.5		coastal	-	Wylie and de Mora (1996)
Holland			34.1~513		inland	-	Sciare <i>et al.</i> (2000b)
France			380		inland	May. ~ Jun. 1993	Putaud <i>et al.</i> (1999)
France			420		coastal	May. ~ Jun. 1993	Putaud <i>et al.</i> (1999)

^aSejong University, ^bThese districts are all in Korea.

데 따른 결과로 설명된다 (World Health Organization, 1981). 이러한 점을 감안할 때, 도심 가운데 위치한 본 연구지역의 환경 대기 중 H₂S의 농도가 크게 높은 수준은 아닌 것으로 판단된다. 최근까지 환경 대기 중의 CH₃SH 농도를 측정한 연구는 매우 드물었다. 미국의 ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry)의 보고서에 의하면, 환경 대기 중의 CH₃SH의 농도는 4 ppb 정도를 보였다고 기술하였다 (ATSDR, 1999). 이러한 자료와 비교했을 때, 본 연구결과에서의 CH₃SH 농도는 대단히 낮은 수준임을 확인할 수 있었다.

본 연구에서의 DMS의 농도는 다수의 선행 연구 결과들에 비해서 대단히 높은 농도 수준을 보이는 것으로 나타났다 (표 3). 다른 연구 결과들 보다 10배 정도 높은 농도를 보였을 뿐 아니라, 동시에 관측된 여타 황 성분에 비해 눈에 띄게 높게 나타났다. 일반적으로 DMS의 농도는 해양에서의 농도가 일반 환경대기 중의 농도보다 높은 것으로 잘 알려져 있다. 이러한 차이를 설명하기 위하여 프랑스에서 Putaud 등 (1993)은 해안가의 등대와 지상의 스포츠경기장에서 DMS 농도를 비교분석 하였다. 그 결과 지상에서

DMS의 농도가 약 10% 정도 낮은 것으로 나타났다 (Putaud *et al.*, 1993). 이러한 이유는 해양환경이 DMS의 주요 배출원이라는 점을 우선 생각해 볼 수 있다. 이를 미루어 볼 때, DMS 성분이 본 연구지역과 같은 도심지역에서 상당히 높게 나타났다는 것은 본 연구 기간 중 건물수리공사 등이 진행중이었고 어느 정도 이와 연관된 인위적인 오염원의 영향이 일정 부분 반영되었을 가능성을 추측해 볼 수 있다. 참고로 표 3에 제시된 바와 같이 France의 내륙지역에서도 DMS가 수 백 ppt 수준으로 발견되었다는 사실에 유의할 필요가 있을 것이다.

3. 4 황성분의 농도분포를 조절하는 인자들

본 연구를 통해 관측된 개별 항목들 간의 분포특성을 보다 자세하게 이해할 수 있는 기반을 제시하기 위해, 모든 개별 성분들에 대한 분석 자료와 기상 자료를 이용하여 상관분석을 실시하였다 (표 4). 이러한 분석 결과는 앞에서 확인한 황 화합물들의 농도에 영향을 미칠 수 있는 여러 가지 요인들의 관계를 보다 세부적으로 검토해 보자는데 목적이 있다. 분석 결과를 보면, 황 성분들 중에서 H₂S와 DMDS가 통

Table 4. Results of correlation analysis between different S gases and the relevant environmental parameters analyzed concurrently.

	H ₂ S	CH ₃ SH	DMS	DMDS	Temp.	Humidity	WS
H ₂ S	1						
CH ₃ SH	-0.077	1					
DMS	0.047	0.072	1				
DMDS	-0.284 ^I	0.697 ^{IV}	0.002	1			
Temp.	0.353 ^{III}	-0.109	-0.510 ^{III}	0.256 ^I	1		
Humidity	-0.011	-0.364 ^{II}	-0.018	-0.311 ^I	-0.346 ^{II}	1	
WS	-0.02	0.094	0.369 ^{II}	-0.039	-0.248 ^I	-0.184 ^I	1

*Superscript I, II, III and IV denote the cases with probability of no correlation at P values of less than 10⁻⁴, 10⁻⁶, 10⁻¹¹, and 10⁻¹⁹, respectively.

계적으로 높은 유의수준 ($p < 10^{-4}$)에서 역상관관계 ($r = -0.28$)가 강하다는 것을 확인할 수 있었다. 또한 CH₃SH는 DMDS ($p < 10^{-19}$, $r = 0.70$)와 양의 상관성을 보인다.

황성분의 농도분포는 기온, 풍속, 습도 등을 위시한 주요환경 변수와 어느 정도 연계성을 보이는 것으로 나타났다. 주요 환경인자들과의 관계에 대한 분석 결과를 보면, 기온은 H₂S ($p < 10^{-5}$, $r = 0.35$)와 양의 상관성을 보이고, DMS ($p < 10^{-11}$, $r = -0.51$), DMDS ($p < 10^{-3}$, $r = 0.256$)와는 음의 상관성을 보이는 것으로 나타났다. 이와 같이 DMS가 기온과 음의 상관관계를 보이는 현상은 이미 일부 연구자들에 의해 확인된 바 있다. 2001년 봄철기간에 제주지역의 DMS 농도분포를 연구한 결과에서도 DMS는 기온이 올라갈수록 감소하는 현상이 확인되었다(김기현 등, 2002). 습도의 경우, CH₃SH ($p < 10^{-6}$, $r = -0.36$)나 DMDS ($p < 10^{-4}$, $r = -0.31$)와도 어느 정도 연계성을 띠는 것으로 나타났다.

4. 결 론

본 연구에서는 서울시 중동부에 위치한 군자동 지역을 중심으로 GC/PFPD 온라인 시스템을 가동하여 황성분의 조성을 연속적으로 분석하였다. 이러한 결과를 토대로 여러 가지 비교 분석을 실시하였다. 본 연구의 결과를 평균농도의 크기만을 기준으로 비교하였을 때, 측정된 4가지 황 성분 중 DMS가 535 ± 183 ppt으로 가장 높은 평균농도를 보였다. 그리고 DMDS 35.4 ± 22.0 ppt, H₂S 25.1 ± 24.4 ppt, CH₃SH, 6.19 ± 29.4 ppt의 순서로 나타났다. 이러한 결과들을

좀더 자세히 비교해보기 위하여, 하루 24시간을 일출과 일몰을 기준으로 구분하여 각각의 농도를 비교해 보았다. 야간대의 H₂S는 90% 유의수준에서 주간대의 농도가 야간대보다 더 높은 것이 확인되었다. 반면에, DMS와 DMDS 경우는 야간대의 농도가 더 높은 것으로 나타났다. 선행연구들에서 보고된 분석결과에 의하면, H₂S의 일반적인 대기 중 농도를 0.2 ppb 수준으로 예측한 결과를 발견할 수 있다. 실제 중국의 베이징과 같은 지역에서 관측한 결과를 보아도, H₂S가 수 ppb 수준으로 존재할 가능성이 존재한다. 그러나 본 연구지역에서 나타나는 H₂S의 농도는 이러한 농도치들에 비해 매우 낮은 수준임을 확인할 수 있었다. 반면 DMS의 경우 다수 선행 연구결과들에 비해서 상당히 높은 농도수준을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 비교 결과를 감안할 때, 본 연구지역과 같은 도심지역에서 DMS와 연관된 특정한 인위적인 오염원의 존재 가능성을 추측할 수 있다. 황 성분들과 환경변수들간의 상관분석을 한 결과, H₂S와 DMDS가 역상관관계를 보이고, CH₃SH는 DMS, DMDS와 각각 양의 상관성을 보이는 것을 확인할 수 있었다. DMS가 기온과 어느 정도 역상관관계를 형성할 수 있다는 사실은 이미 일부 연구자들에 의해 확인된 바 있다. 이와 같은 이유로는 DMS가 야간대에 상대적으로 높은 농도가 유지되는 성향과 유사한 관점에서 설명할 수 있을 것이다. 그러나 이들 성분과 기상인자들과의 관계는 환경여건에 따라 상당히 가변적일 수 있다는 점도 확인되었다.

본 연구에서 사용한 on-line 시스템은 악취성 황성분의 채취와 분석이 동시에 가능한 장점을 가지고 있으며, 일반 대기 중에 극저농도로 존재하는 환원황성분의 농도수준과 분포특성을 파악하는데 효과적인

것으로 나타났다. 앞으로도 환경 대기 중의 환원황성분에 대한 연구가 많이 이루어짐으로써, 여타 분석 기술들과의 비교분석을 통해 연속 관측기술의 객관성을 비교검정하고, 이러한 기술의 보급이 보다 더 확대될 수 있는 기반이 조성되어야 할 것이다.

감사의 글

본 연구는 한국학술진흥재단의 기초과학 연구 지원사업(2003-015-C00680)의 지원으로 이루어졌습니다.

참고 문헌

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

김기현, 오상인, 최여진 (2004a) 환경대기 중 악취성분 황화합물(메틸메르캅탄, 황화수소, 황화메틸, 이황화메틸)에 대한 표준작업지침서 2-저농도 모드를 중심으로.

김기현, 오상인, 최여진 (2004b) 환경대기 중 악취성분 황화합물(메틸메르캅탄, 황화수소, 황화메틸, 이황화메틸)에 대한 표준작업지침서 1-고농도 모드를 중심으로.

김기현, 오상인, 최여진, 전의찬, 사재환, 선우 영 (2004c) 환원황 화합물을 중심으로 한 배립가스의 조성에 대한 연구, 한국대기환경학회지, 게재예정.

김용문, 박비오, 고영삼, 심재경, 송병식, 양고수 (2002) 전주 산업단지 및 주변지역 VOCs 및 악취물질 모니터링, 전북대학교 건설공학연구원, 33, 159-170.

양성봉, 이성화 (1994) 악취의 성분분석. 동화기술간.

이민희, 김양균, 최덕일, 원양수, 한의정, 조연순, 윤혁식 (1982) 가스크로마토그래프를 이용한 악취물질의 정량에 관한 연구. 국립환경연구소간.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (1999) ToxFAQs for Methyl Mercaptan, Atlanta, DHHS/ATSDR.

Andreae, M.O. (1990) Ocean-atmosphere interactions in the global biogeochemical cycle, Mar. Chem., 30, 1-29.

Andreae, T.W., M.O. Andreae, H.G. Bingemer, and C. Leck (1990) Measurements of dimethyl sulfide and H₂S over the western North Atlantic and the tropical

Atlantic, J. Geophys. Res., 98, 23,389-23,396.

Ayers, G.P., S.T. Bentley, J.P. Ivey, and B.W. Forgan (1995) Dimethylsulfide in marine air at Cape Grim, 41°S, Journal Geophysical Research, 100, 21,013-21,021.

Black, M.S., R.P. Herbst, and D.R. Hitchcock (1978) Solid adsorbent preconcentration and gas chromatographic analysis of sulfur gases, Analyt. Chem., 50(7), 848-851.

Charlson, R.J., J.E. Lovelock, M.O. Andreae, and S.G. Warren (1987) Oceanic phytoplankton, atmospheric sulphur, cloud albedo and climate, Nature, 326, 655-661.

Chen, G., D. Davis, P. Kasibhatla, A. Bandy, D. Thornton, B.J. Huebert, and A.D. Clarke (1999) A photochemical assessment of DMS sea-to-air flux as inferred from PEM-West A and B observations, J. Geophys. Res., 104, 5,471-5,482.

Chen, M.L., L.T. Chen, Y.N. Wang, S.F. Yang, H.C. Chen, and I.F. Mao (2003) Characteristics of acid aerosols in the geothermal area of metropolitan Taipei, Taiwan, Atmospheric Environment, 37, 2,061-2,067.

Davison, B. and N. Hewitt (1992) Natural sulphur species from the North Atlantic and their contribution to the United Kingdom sulphur budget, J. Geophys. Res., 97, 2,475-2,488.

Deuchar, C.N., J.J. Colls, and S.D. Young (1999) New Directions Hydrogen sulphide from vehicle exhaust: exposure dynamics, Atmospheric Environment, 33, 3,077-3,079.

Ganor, E., H.A. Foner, H.G. Bingemer, R. Udisti, and I. Setter (2000) Biogenic sulphate generation in the Mediterranean Sea and its contribution to the sulphate anomaly in the aerosol over Israel and the Eastern Mediterranean, Atmospheric Environment, 34, 3,453-3,462.

Kim, K.-H. (submitted) The detection characteristics of GC/PFPD technique on reduced S compounds and its application to LFG samples, Environmental Science and Technology.

Kim, K.-H. and M.O. Andreae (1987) Determination of carbon disulfide in natural waters by adsorbent preconcentration and gas chromatography with flame photometric detection, Analyt. Chem., 59, 2,670-2,673.

Kim, K.-H., Y.J. Choi, J.H. Sa, E.C. Jeon, and Y.S. Koo (submitted) Reduced sulfur compounds as malodor components in the ambient air of landfill environment. Environmental Science and Technology.

- Kouvarakis, G. and N. Mihalopoulos (2002) Seasonal variation of dimethylsulfide in the gas phase and of methanesulfonate and non-sea-salt sulfate in the aerosols phase in the Eastern Mediterranean atmosphere, *Atmospheric Environment*, 36, 929-938.
- Pio, C.A., M.A. Cerqueira, L.M. Castro, and M.L. Salgueiro (1996) Sulphur and nitrogen compounds in variable marine/continental air masses at the southwest European coast, *Atmospheric Environment*, 30, 3,115-3,127.
- Putaud, J.P., B.M. Davison, S.F. Watts, N. Mihalopoulos, B.C. Nguyen, and C.N. Hewitt (1999) *Atmospheric Environment*, 33, 647-659.
- Sciare, J., E. Baboukas, M. Kanakidou, U. Krischke, S. Belviso, H. Bardouki, and N. Mihalopoulos (2000a) Spatial and temporal variability of atmospheric sulfur containing gases and particles during the ALBATROSS campaign, *J. Geophys. Res.*, 105, 14,433-14,448.
- Spiro, P.A., D.J. Jacob, and J.A. Logan (1992) Global inventory of sulfur emissions with $1^\circ \times 1^\circ$ resolution, *J. Geophys. Res.*, 97, 6,023-6,036.
- Stuedler, P.A. and B.J. Peterson (1985) Annual cycle of gaseous sulfur emissions from a new England *Spartina Alterniflora* marsh, *Atmospheric Environment*, 19(9), 1411-1416.
- U.S. Environmental Protection Agency (1993) Health assessment document for hydrogen sulfide, EPA/600/80-86/026F.
- World Health Organization (1981) Hydrogen sulfide, Geneva, Environmental Health Criteria, No. 19.
- Wylie, D. and S. de Mora (1996) Atmospheric dimethylsulfide and sulfur species in aerosol and rainwater at a coastal site in New Zealand, *J. Geophys. Res.*, 101, 21,041-21,049.
- Yujing, M., W. Hai, X. Zhang, and G. Jiang (2002) Impact of anthropogenic sources on carbonyl sulfide in Beijing city, *J. Geophys. Res.*, 107(D24), 4769.
- Zemmelink, H.J., W.W.C. Gieskes, P.M. Holland, and J.W.H. Dacey (2002) Preservation of atmospheric dimethyl sulphide samples on Tenax in sea-to-air flux measurements. *Atmospheric Environment*, 36, 911-916.