

악취황 성분의 채취와 샘플백 내부의 시료 유실을 비교: 검량선의 기울기를 이용한 평가

김기현^{1*} · 최여진 · 안지원

세종대학교 지구환경과학과 대기환경연구실

¹경희대학교 환경연구센터

(2005. 4. 7 접수, 2005. 6. 27 승인)

Reduced sulfur gas loss in the bag sampling procedure - Comparison by calibration slope values

K-H Kim^{1*}, Y. J. Choi and J. W. Ahn

*Atmospheric Environment Laboratory, Department of Earth & Environmental Sciences,
Sejong University, Seoul 000-000, Korea*

¹Center for Environmental Research, Kyung Hee University, Korea

(Received April 7, 2005, Accepted June 27, 2005)

요 약 : 본 연구에서는 실온조건에서 황성분의 채취에 사용하는 두 가지 백 방식의 시료회수율을 비교 분석하였다. 이를 위해, 가스-타이트 주사기 내부에서 원표준시료를 회석하여 검량선을 작성하였다. 그리고 이에 대비하여 테들러 백이나 폴리에스터 백으로 회석한 표준시료를 이용하여 검량선을 확보하였다. 가스타이트 주사기로 확보한 검량선과 백으로 확보한 검량선의 기울기를 비교하는 방식으로 백방식의 시료 손실 또는 회수율을 비교분석한 결과, 테들러 백의 경우 평균 87%의 회수율, 폴리에스터 백의 경우 평균 77% 수준의 회수율이 관측되었다. 결과적으로 백방식으로 시료를 채취할 경우, 시료의 손실이 확인되었다. 따라서 백방식의 현장시료 채취를 할 경우, 시료의 손실에 대한 가능성을 염두에 두고 이와 관련된 여러 가지 인자들을 동시에 검정하는 것이 중요하다고 결론지을 수 있다.

Abstract : In this work, sample loss of reduced sulfur compounds (RSC) was investigated with respect to bag sampling techniques. For comparison purpose, calibration slopes were obtained by analyzing standards prepared by 'within syringe dilution' (WSD) method against those made either by 'Tedlar bag dilution' (TBD) or by 'polyester aluminum bag dilution' (PBD) method. The results indicated that the recovery rate of TBD showed the mean values of about 87%, while those of PBD about 77%. Despite the fact that sample loss is inevitable, precise sampling of reduced sulfur compounds may still be possible, if one acknowledges and be prepared for such loss rates of bag sampling methods.

Key words : hydrogen sulfide, detection properties, bag sampling, Tedlar bag, polyester bag, PFPD

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)2-499-9151 Fax : +82-(0)2-499-2354

E-mail: khkim@scjong.ac.kr

1. 서 론

악취문제와 관련하여 황화수소(H₂S), 메틸 멀캅텐(CH₃SH), 황화 이메틸(DMS), 이황화 이메틸(DMDS)을 포함하는 황계열 성분의 기여도나 중요성은 잘 알려져 있다.¹ 특히 피혁계열의 산업시설물과 하수시설들이 밀집한 도심환경 뿐만 아니라, 늪지나 습지 같은 자연환경에서도 대단히 높은 농도로 황화수소를 위시한 황성분들이 배출된다.²

환경대기로부터 황성분을 채취하기 위해서는 여러 가지 방법이 사용된다. 과거에는 저온농축 방식이 많이 활용되었지만, 현장조건에서 저온농축 장비를 사용하는데 많은 번거로움이 확인되었다. 이로 인해 이러한 방법에 대한 대안이 다각도로 모색되었다. 예를 들어, 흡착성이 강한 금과 같은 금속 또는 탄소성 흡착제 등을 이용하여 실온에서 흡착하는 방법이 대안으로 시도되었다.³ 이러한 방법은 DMS와 같이 분자량이 크고 상대적으로 안정된 화합물을 채취하는 데는 별다른 문제가 없지만, 황화수소와 같이 가볍고 반응성이 강한 성분의 경우 흡착되지 않는다는 것이 확인되었다. 따라서 이러한 방법의 적용은 성분별로 제한적으로 사용될 수 밖에 없다는 것이 확인되었다. 결과적으로 상온 조건에서 여러 가지 황성분을 포괄적으로 채취하기 위해서는 백이나 캐니스터와 같은 용기를 이용하는 방식이 가장 보편적인 선택이 될 수 밖에 없다.⁴

백과 같은 용기 방식의 편리성에 비해, 이러한 방식의 적용과 관련된 오차의 크기나 수준에 대한 정보는 아직까지 부족한 편이다. 본 연구진은 환경대기는 물론이고, 매립장이나 산업시설들에 대한 악취항 성분의 분석연구를 지속적으로 진행하고 있다.^{1,2} 본 연구에서는 백방식의 채취와 관련된 여러 가지 기술적인 특성과 한계를 정확하게 규명하기 위한 노력의 하나로 백방식의 시료손실 특성에 대한 분석을 시도하였다. 본문에서는 두 가지 유형의 채취용 백을 이용하여, 백샘플링 방식에 대한 채취특성을 다각도로 비교 분석하였다.

2. 실험

2.1. 분석시스템의 구성

본 연구실에서는 “분석대상 시료의 목표검출한계” 등을 기준으로, 크게 두 가지의 형태로 분석 시스템의 작업모드를 구성하고 있다. 두 가지 시스템을 운용하는 가장 큰 이유는 다양한 농도대의 시료를 포괄적으로 분석하되, 농도 차로 인한 오차의 발생유무를 최소화하는데

있다. 먼저 고농도 배출원 시료의 원활한 측정을 목표로 루프를 통해 GC의 칼럼에 시료가 곧바로 전달되는 고농도 모드의 운용을 들 수 있다. 그리고 이에 대비한 대조시스템으로 (열탈착시스템을 연계시켜 주므로서) 환경대기와 같이 낮은 농도의 시료까지 분석할 수 있는 저농도 모드의 운용을 들 수 있다.

본 연구에서는 백의 흡착손실을 다른 변수들의 개입 소지가 최소화된 조건에서 비교하기 위하여, 앞서 언급한 두 가지 방식 중 고농도 모드에 의존하여 분석을 수행하였다.⁵ 본 연구에 활용된 분석방식을 간략하게 소개하면 다음과 같다. 본 연구실에서는 (우수한 감도로 황성분을 검출하는데 적합한 것으로 알려진) PFPD(O.I. Co., Model 5380) 방식의 검출기를 장착한 GC 시스템(Donam Instruments, Model DS 6200)을 이용하였다. 고농도 모드의 경우, 고농도 시료를 GC 내부에 주입시키기 위해, GC의 주사구(injection port)에 직접 시료를 주사하는 방식 대신 루프주사방식을 활용하였다. 이를 위해, 분석하고자 하는 시료의 용량을 감안하여, 세 가지 용량의 루프들(본 연구의 경우, 10, 100, 250 μL)을 적절히 선택하여, 6구 로터리밸브와 조합시킨 주입방식을 활용하였다(Kim, 2005). 물론 이러한 분석방식의 활용방법과 관련된 상세한 표준작업지침서(standard operation procedure: SOP) 등도 이미 보고한 바 있다.^{6,7} 그리고 이들의 분석방법과 관련된 분석화학적 적정성에 대한 검정결과도 이미 보고한 바 있다.

위에서 언급한 고농도 모드에 해당하는 시스템의 운용은 다음과 같은 순서로 진행하였다. 먼저 6구 밸브를 로드(load)와 인젝트(inject) 간의 변환 모드를 구축하였다(Fig. 1). 로드 모드에서 시료를 루프에 충전시키고, 인젝트 모드에서 충전된 시료를 GC로 이송되게 설정하였다. 이를 조금 더 구체적으로 설명하면, 로드 모드는 6구 밸브상에 시료의 주입구와 배출구를 미리 설정해 둔다. 특히 배출구의 경우, 미리 6구 밸브에 외장 튜빙을 연결시켜 주고, 그 끝을 물이 찬 용기 내부에 담구어 둔다. 이러한 설정이 완료되면, 주사기를 이용하여 (분석 대상 성분에 대한 농도의 조율이 이루어진) 시료를 루프에 주사한다. 그러면 루프의 충전 상태를 곧바로 기포의 발생 유무로 확인하는 것이 가능하다. 루프충전의 확인과 동시에 6구 밸브를 주사(inject) 모드로 전환시켜 준다. 그러면, 루프내부의 시료가 GC 칼럼으로 이송되면서, 본격적인 GC 분석이 이루어진다.

분석에 활용된 PFPD 검출기는 황 화합물의 연소를 pulse 형태로 전환하기 때문에, 연소를 통해 발생하는 불꽃의 체류시간(lifetime)을 연장시키는 것이 가능하다.

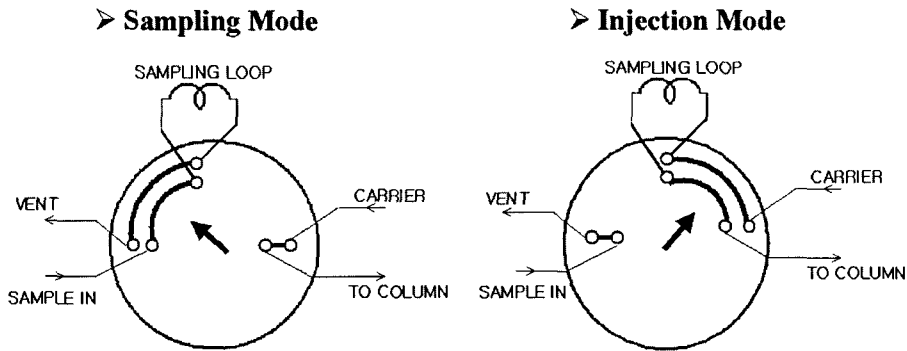


Fig. 1. A schematic diagram of a direct loop injection system for S gas analysis used in this study.

이때, 황화불의 고유 파장영역에서 빛의 수집 및 증폭을 통해 신호를 얻고, 이를 데이터 수집 프로그램에 전달하므로써 크로마토그램을 생성한다. Pulse를 이용한 PFPD는 기기의 감도 측면에서 일반 FPD보다 대략 10~100배 이상 더 뛰어난 감도를 보이는 것으로 알려져 있다. 분석대상 시료의 성분 분리를 위해 BP-1 (60 m×0.32 mm, 1.8 μm) 칼럼을 사용하였다(한번 분석에 최소 20분이 소요되도록 설정하였다). 기타 분석에 관련된 기기 조건을 정리하면 다음과 같다: [1] Detector temp. of PFPD: 220°C, [2] Flow rate (all in ml/min unit): Air(1) = 10, Air(2) = 10, H₂ = 11.5, Carrier gas : N₂, 20 psi.

2.2. 검량선 확보 방식간의 비교

본 논문에서는 백과 같은 용기를 사용할 경우, 백 내부에서 분석 대상인 황성분들의 시료 손실 또는 시료채취와 관련된 오차가 어느 정도 수준으로 발생하는가를 연구하고자 하였다. 백샘플링 방식의 채취와 관련된 오차의 절대적 및 상대적 특성을 규명하기 위하여, 다음과 같이 두 가지 샘플링 백을 비교 대상으로 이용하였다. 가장 먼저, VOC 또는 황성분의 시료채취에 주로 활용이 되는 Tedlar bag(SKC corp)과 이 폴리에스터 알루미늄 재질의 백(Top engineering Co., Korea)을 이용하였다. 이들 백을 이용할 때 발생하는 오차를 평가하기 위해, 다음과 같은 접근방식을 수립하였다. 모든 황성분 시료의 분석은 이들 성분을 수 pg 이상의 농도에서 검출이 가능한 가장 정밀한 방식의 검출기법인 GC/PFPD 방식을 적용하였다.⁵ Table 1에 제시한 바와 같이, 여러 가지 농도대의 표준시료를 준비하고, 이를 루프주사방식으로 GC에 주입시켜 주고, 이들 자료로부터 검량선을 확보하는 방식으로 비교연구를 수행하였다. 단 이때, 백샘플링의 오차를 평가하기 위한 비교 대상으로,

Table 1. A summary of dilution tactics for preparing working standards. Three different types of calibration are conducted using standards prepared by (1) within-syringe dilution (WSD), (2) Tedlar bag dilution (TBD), and (3) polyester aluminum bag dilution (PBD) method

Loop capacity (μL)	Dilution Factor (Initial STD: 10 ppm)	Final Concentration Required (ppb)	Amt. Injected to loop (pmol)
10	10/1000	100	0.04
	20/1000	200	0.08
	30/1000	300	0.12
	100/1000	1000	0.42
	200/1000	2000	0.83
	300/1000	3000	1.25
100	10/1000	100	0.42
	20/1000	200	0.83
	30/1000	300	1.25
	100/1000	1000	4.16
	200/1000	2000	8.32
	300/1000	3000	12.48
250	10/1000*	100	1.04
	12/1000	120	1.25
	20/1000*	200	2.08
	30/1000*	300	3.12
	100/1000*	1000	10.40
	200/1000*	2000	20.80

*The grey-colored points indicate that absolute amounts injected into the GC system correspond to each other among three different loop capacities.

가스 타이트 주사기를 이용해서 가장 기본이 되는 주 검량 선을 확보하였다. 보다 구체적으로 설명하면, 주사기 내부에서 원표준 시료를 Table 1에 제시한 바와 같이 다양한 수준의 농도로 희석시킨 다음, 이를 루프에 주입 시켜서 검출한다. 이 경우, 가스 타이트 주사기 내부에서 소량의 원표준시료를 외부 공기로 희석시켜 주는 방식으로 Table 1의 희석배율을 확보하였다. 이와 같이 가스 타이트 주사기에서 여러 농도대의 표준시료를 준비하고 분석하는 방식을 주사기 검량방식(within syringe dilution: WSD)이라고 명명하였다.

백방식의 오차를 평가하기 위해, WSD 방식을 적용하여 검량선을 확보하는 것과 마찬가지로, 백 방식(Bag Dilution: BD)을 적용한 검량선도 아래와 같이 확보하였다. 가장 먼저, 여러 개의 테들러 백에 Table 1에 제시한 바와 같이 각각의 루프 크기별로 검량선을 확보하기 위하여, 각기 다른 농도의 작업용 표준시료를 제조한다. 그리고 이렇게 준비된 각각의 농도대를 대표하는 백으로부터 시료를 뽑은 후, 루프를 통해 희석된 표준시료를 GC로 주사하였다. 백으로부터 확보한 희석시료를 이용하여 분석하는 것도 앞서 주사기 내부에서 희석시키는 WSD방식과 같이 제 2의 가스타이트 주사기를 이용하였다. 물론 이렇게 주입된 성분들에 대한 분석은 그 다음 단계부터 모두 동일한 방식으로 GC에서 검출이 이루어진다. 편의상 테들러 백을 희석매개로 사용하여 검량선을 확보한 경우를 Tedlar bag dilution(TBD)라고 명명하였다. 이에 반해, polyester aluminum bag을 dilution medium으로 사용한 경우를 (TBD에 대한 대조를 이루게) PBD라고 명명하였다. 결과적으로, WSD에 대비하여, TBD (또는PBD) 방식으로 작성한 검량특성의 차이는 순수하게 백을 거치고 또는 거치지 않고의 차이를 평가하는데 유용한 정보를 제공할 것으로 기대된다. 반면, TBD에 대비한 PBD의 결과는 백을 만드는 재질의 차이를 비교하는데 유용할 것이다.

2.3. 루프 크기에 따른 검량감도의 변화

Table 1에는 본 비교연구를 수행하기 위해 계획한 작업용 표준시료의 제조방식에 대한 세부적인 정보를 제공하였다. 원표준시료는 최초로 10 ppm 수준의 등농도로 준비된 4가지 황 성분들(H₂S, CH₃SH, DMS, DMDS)을 이용하였다(Ri Gas, Korea). 이들이 등농도로 함유된 원 표준 시료는 모두 ±5% 내외로 정확도의 품질을 검증한 것이다(실린더에 충전된 상태로 구매하였다). 또한 이러한 비교 분석에서 그 외에도 중요하게 고려되어야 할 기본적인 인자들이 여러 개 있다.

이와 같이 검량선을 확보하는 분석은 Table 1에 제시한 것처럼 3가지 크기의 루프를 사용하여, 루프 크기 별로 각 성분들에 대한 검량선의 기울기를 확보하였다. 보다 구체적으로, 본 연구에서는 단순히 1개의 루프를 사용하여, 양자간의 관계를 비교하지 않고, 총 3개의 루프를 용적별(10, 100, 250 μL)로 두 가지 방식으로 제조된 표준시료를 모두 주입시켜 주었다. 루프의 크기에 따라 주입되는 표준시료의 부피가 변화한다. 동일한 농도의 시료를 GC에 주입시켜도, 루프에 주입하는 시료의 양이 줄어들수록 매트릭스 효과가 작아지기 때문에 기기의 감응도는 상대적으로 향상된다. 따라서 동일한 함량을 주입하더라도 작은 루프의 검량선 기울기가 일반적으로 큰 값을 보이는 경향은 모든 성분에서 예외없이 확인된다(Table 2).

이처럼 여러 가지 기준이 동시에 적용되는 비교연구의 계획단계에서 한 가지 중요한 부분은(Table 1에 제시한 바와 같이) 3가지 루프용적을 이용한 검량선 작성에서 모든 루프들간에 교감되는 공통의 접점을 확보해 두는 부분을 들 수 있다. 미세한 농도 차이에 대한 PFPD의 감응이 민감한 변화를 보일 수 있기 때문에, 충분히 의미있는 비교결과를 도출하기 위하여 이러한 접점을 형성하기 위한 배려도 중요한 의미를 가진다. Table 1에는 두 가지 기준 - [1] 인위적으로 루프에 주입시키는 표준시료의 농도(ppb)와 [2] GC에 주입하는 총량(pmol) - 모두에서 확보된 접점을 동시에 확인할 수 있다. 루프에 주입되는 농도를 기준으로 보면, 3가지 루프 모두에

Table 2. Comparison of calibration slope values for each RSC obtained using three different calibration approaches

Loop Capacity (μL)	H ₂ S	CH ₃ SH	DMS	DMDS
1] Within syringe dilution (WSD)				
10	442699	610480	820524	4792000
100	405697	461006	514346	1627000
250	351018	431574	462662	1191000
2] Tedlar Bag dilution (TBD)				
10	407889	491551	718097	4466000
100	324041	371963	424048	1366000
250	336383	371007	402712	1133000
3] Polyester aluminum Bag dilution (PBD)				
10	309520	421199	677894	3485000
100	307782	367631	432402	1228000
250	259792	339578	379856	909317

1] Calibration is made after deleting the data points beyond the linear range

서 다음과 같이 공통되는 100, 200, 300, 1000, 2000 ppb 에서 5가지의 공통 접점이 형성된다. 반면 실제 GC 내부로 주입되는 양을 기준으로 보면, 3가지 루프용적 모두 1.25 pmol과 같이 합일되는 완전한 접점이 형성된다. 결과적으로 본 연구는 검량기법 차이를 두 가지 기준(루프의 용적차이와 표준시료의 희석방식 차이)로 비교할 수 있는 토대를 확보하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구의 결과는 검량방식들간의 차이를 먼저 비교하고, 그 다음에 백방식들의 차이를 백재질간에 비교하는 식으로 설명하고자 하였다. 먼저 Table 3에는 WSD 방식으로 확보한 결과를 TBD 방식 및 PBD 방식의 결과와 동일한 방식으로 비교 제시하였다. 이 세가지 방식을 10 μL 루프에 적용하여, 확보한 성분별 검량선의 실예는 Fig. 2에 제시하였다. 그림에 제시된 모든 성분들의 검량기울기는 강제적으로 좌표축의 0점을 통과시킨 것이다. 대부분의 회귀곡선에서 상관계수가 0.9 이상을 기록할 정도로 검량결과는 양호한 편이다.

Table 2에 제시된 결과를 보면, 몇 가지 규칙적인 경

Table 3. Comparison of relative calibration slope values: relative slope values (%) are obtained for TBD and PBD by normalizing against the slope values of WSD method

[1] Relative slope values of TBD calibration method				
Loop size (μL)	H ₂ S	CH ₃ SH	DMS	DMDS
10	92.14	80.52	87.52	93.20
100	79.87	80.69	82.44	83.96
250	95.83	85.97	87.04	95.13
Mean	89.28	82.39	85.67	90.76
SD	8.35	3.10	2.80	5.97
RSE	5.40	2.17	1.89	3.80

[2] Relative slope values of PBD calibration method				
Loop size (μL)	H ₂ S	CH ₃ SH	DMS	DMDS
10	69.92	68.99	82.62	72.73
100	75.86	79.75	84.07	75.48
250	74.01	78.68	82.10	76.35
Mean	73.26	75.81	82.93	74.85
SD	3.04	5.92	1.02	1.89
RSE	2.40	4.51	0.71	1.46

[3] Results of students't test				
Compound	H ₂ S	CH ₃ SH	DMS	DMDS
P-value	0.0355	0.1633	0.1868	0.0117

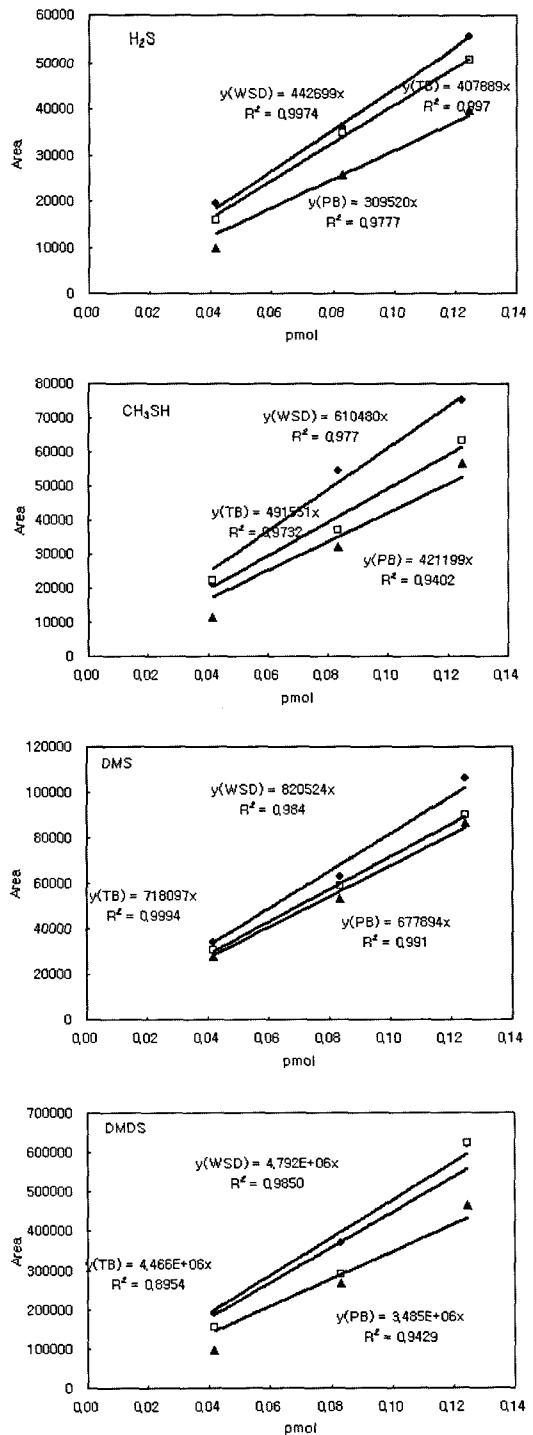


Fig. 2. Comparison of calibration curves for each S compound obtained using three different calibration methods (WSD, TBD and PBD) with a 10 μL loop.

향성을 확인할 수 있다. [1] 단 한번의 예외도 없이 WSD 방식의 결과가 두 가지 백 방식의 결과보다 큰 기울기 값을 가지는 것을 확인할 수 있다. [2] 성분들 간에는 H₂S, CH₃SH, DMS, DMDS의 순으로 검량기울기가 증가한다. 이와 같은 경향은 세가지 방식의 결과에서 모두 공통적으로 확인된다. [3] 앞서 예상한 바와 같이 모든 성분이나 모든 검량방식에서 예외없이 루프의 크기가 증가할수록 감도가 감소하는 경향도 확인된다. 이러한 결과를 백방식의 유실율을 해석하는 쪽으로 응용하기 위해, Table 3에 제시된 바와 같이 각 루프별로 확보한 WSD 방식의 결과를 이용해서 TBD 방식과 PBD 방식의 상대적 검량기울기 값을 유도하였다. Table 3의 결과는 두 가지 백 방식의 차이를 명확하게 보여 주고 있다. 우선 테들러 백의 경우, 성분별로 80~90%의 회수율을 보이며 네 가지 성분의 평균은 87%를 기록하였다. 이 중에서도 CH₃SH가 82%로 가장 낮은 회수율을 보인데 반해, DMDS가 90.8%의 회수율로 가장 우수한 회수율을 보이는 것으로 나타났다. 테들러백의 결과를 보면, 성분별로 회수율의 차이는 크게 두드러지지 않지만, 대략 일정한 수준의 손실이 발생하는 것을 알 수 있다. 이에 반해 폴리에스터 백의 경우, 73~83% 수준을 보이면서 평균회수율은 77%를 기록하였다. 결과적으로 폴리에스터 백은 테들러 백보다 회수율이 대략 10% 정도 낮은 것으로 발견된다. 폴리에스터 백의 결과를 보다 자세히 보면, H₂S가 가장 낮은 회수율인 73%를 보인데 반해, DMS가 83%로 가장 높은 회수율을 기록하였다. 수치적으로 폴리에스터 백의 회수율이 테들러 백의 결과보다 어느 정도 낮게 보이므로, Table 3의 하단에는 이들의 통계적인 유의성을 확인해 보았다. 유의수준 90% 선에서 T-테스트를 시도한 결과에 의하면, CH₃SH와 DMS의 결과에서 양 방식에 차이가 난다고 할 수 없다. 그러나 H₂S와 DMDS의 경우, 양자간에 차이는 유의한 것으로 결론 지을 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 악취성분의 시료채취에 주로 활용되는 백 방식의 시료채취와 관련된 오차발생 특성을 분석하기 위해 가스 타이트 주사기로 회석한 표준시료의 검량선을 두 가지 백 방식(테들러 백 대비 폴리에스터 백)으로 회석한 표준시료를 이용하여 확보한 검량선과 비교하는 연구를 시도하였다. 먼저 가스 타이트 주사기에 비해, 두 가지 백 방식의 검량기울기는 구조적으로 작게 나타났다. 결과적으로 백 방식으로 시료를 채취할 때,

항성분의 시료유실이 불가피하다는 것을 확인할 수 있었다. 테들러 백의 경우 평균적으로 87% 정도의 시료가 회수되는데 반해, 폴리에스터 백의 경우 77% 수준으로 회수되는 것이 확인되었다. 테들러 백의 경우, DMDS가 가장 높은 회수율을 보인데 반해, 폴리에스터 백의 경우, DMS에서 가장 높은 회수율이 확인되었다. 두 가지 방식을 적용할 때, 성분별 결과의 차이를 통계적으로 검정한 결과 DMS 또는 CH₃SH의 결과는 양 백 방식의 차이를 볼 수 없었다. 그러나 황화수소나 DMDS의 경우, 폴리에스터 백의 유실이 더 큰 것으로 나타났다. 결론적으로 두 가지 백 방식 모두 어느 정도 시료의 손실은 불가피하다. 따라서 이러한 백 방식을 적용하여 현장 시료를 채취할 경우, 이러한 손실특성을 명확하게 이해하고 사용하는 것이 중요할 것이다.

감사의 글

본 연구를 지원한 학술진흥재단(2003-015-C00680)에 사의를 표하는 바이다. 그리고 제 2 저자의 경우, 연수사업(M02-2004-000-10103-0)을 지원한 과학재단에 사의를 표하는 바이다.

참고 문헌

1. K.-H. Kim, Y. J. Choi, E. C. Jeon and Y. Sunwoo, *Atmos. Environ.*, **39**(6), 1103(2005).
2. K.-H. Kim, Y. J. Choi, J. H. Sa, E. C. Jeon and Y. S. Koo, Reduced sulfur compounds as malodor components in the ambient air of landfill environment, *Biogeochemistry*, (submitted).
3. H. J. Zemelink, W. W. C. Gieskes, P. M. Holland and J. W. H. Dacey, *Atmos. Environ.*, **36**, 911(2002).
4. W. C. Kuster and P. D. Goldan, *Environ. Sci. and Tech.*, **21**, 810(1985).
5. K.-H. Kim, *Atmos. Environ.*, **39**(12), 2251(2005).
6. 김기현, 오상인, 최여진, 환경대기 중 악취성분 황화합물(메틸메르캅탄, 황화수소, 황화메틸, 이황화메틸)에 대한 표준작업지침서 1 - 고농도 모드를 중심으로. 첨단환경기술. 1월(2004a).
7. 김기현, 오상인, 최여진, 환경대기 중 악취성분 황화합물(메틸메르캅탄, 황화수소, 황화메틸, 이황화메틸)에 대한 표준작업지침서 2 - 저농도 모드를 중심으로. 첨단환경기술. 2월(2004b).