

## 피복류에 대한 냄새성분의 흡탈착 거동특성에 대한 연구: 환원황 성분의 분석을 중심으로

### The Adsorption/Desorption Behavior of Odorous Compounds on Clothing Materials: A Case Study on Reduced Sulfur Compounds

김 기 현\* · 최 여 진 · 양 혜 순<sup>1)</sup>  
세종대학교 지구환경과학과 대기환경연구실, <sup>1)</sup>삼성전자  
(2005년 5월 24일 접수, 2006년 3월 2일 채택)

Ki-Hyun Kim\*, Ye Jin Choi and H.S. Yang<sup>1)</sup>  
*Atmospheric Environment Laboratory, Department of Earth & Environmental Sciences,  
Sejong University, Seoul, Korea*  
<sup>1)</sup>*Sam Sung Electronics, Korea*

(Received 24 May 2005, accepted 2 March 2006)

#### Abstract

In this work, the adsorptive and desorptive behavior of reduced sulfur compounds (RSC) was investigated using the combination of the Peltier cooling (PC)/thermal desorption (TD) unit with the gas chromatographic (GC) detection technique. To examine the adsorptive characteristics of RSC on clothing materials, a total of nine experiments were conducted in a stepwise manner. Once small towel pieces are exposed to significant quantities of RSC standards with high concentrations (10 ppm), the desorption stage was then induced by deloading RSC with ultrapure N<sub>2</sub> at three different flow rates (FR) of 20, 40, and 60 mL/min. At each FR, the total deloading volume of 400, 800, and 1,600 mL were maintained. These results were then compared in terms of odoring efficiency by dividing the total amount of desorption with the total amount used for exposition or RSC loading. The results indicated that desorption reaction of certain compounds (CH<sub>3</sub>SH and DMS) can be influenced significantly with the reducing FR, while they are not affected directly by the total deloading volume. In addition, when the extent of adsorption was compared for most S compounds by the odoring efficiency term, the extent of absorption generally occurred at approximately 1/1000 level of original exposition.

**Key words :** GC, PFPD, Odoring, Adsorption, Desorption, Odoring efficiency

#### 1. 서 론

\*Corresponding author.  
Tel : +82-(0)2-499-9151, E-mail : khkim@sejong.ac.kr

많은 사람들이 일상적인 생활환경에서 여러 가지

냄새성분에 노출된다. 어떤 냄새성분들은 단순히 순간적으로 감지되고 사라져 버리기도 하지만, 또 다른 성분들은 계속 잔류하면서 냄새를 유발하기도 한다. 특히 고기구이 또는 담배흡연과 같은 인위적인 활동으로부터 발생하는 냄새성분들은 그러한 활동이 종속된 시점에도 활동 당사자 또는 주변 사람들의 모발이나 피부에 잔류하게 된다. 따라서 이들 잔류성분들은 지속적인 냄새 배출원으로 기능하기도 한다.

실제로 심한 또는 빈번한 악취발생과 관계된 여러 가지 문제들을 해결하기 위해 악취방지과 관련한 법률이 제정되었거나 시행되고 있다. 또한 이러한 법률을 통해 산업시설로부터 배출되는 냄새성분들에 대한 적절한 규제를 유도하기 위한 시도가 다각도로 이루어지고 있다. 이러한 현재의 추이를 감안하면, 냄새성분에 대한 관리는 사회적으로도 대단히 중요한 이슈로 간주할 수 있다. 지금까지 냄새성분의 거동을 이해하기 위해, 많은 연구자들이 다양한 관점에서 연구를 시도하였다. 특히 개별 악취성분들에 대한 기구적인 계측 기술의 진전은 빠른 속도로 이루어지고 있다(Kim, 2005a, b; Muezzinoglu, 2003). 그러나 많은 노력에도 불구하고, 다수의 연구들은 아직까지 냄새를 구성하는 물질들의 거동에 대한 전반적인 조망 또는 이들 성분들이 어떻게 사람이나 물체들과 교감하는가의 측면에서 구체적인 설명을 제시하기는 어려운 실정이다.

본 연구진은 냄새 성분이 사람의 옷과 같은 매질에 흡착 또는 탈착되는 과정에 대한 설명(혹은 이해)을 위해 기초적인 연구를 수행하였다. 이러한 목적을 달성하기 위하여 우선 pg 영역에서도 검지가 가능한 DMS를 위시한 주요 황계열 성분들을 이용하여 냄새성분들의 거동특성을 조사하고자 하였다. 이를 위해, 냄새성분들이 피복류와 같은 천 종류의 물질에 얼마만큼 흡착 또는 탈착하는가를 기능적인 관점에서 비교 분석할 수 있는 실험기법을 개발하였다. 본 연구에서는 이러한 실험기법에 대한 소개와 함께, 이를 실제로 적용한 초보적 단계의 실험결과를 소개하고자 하였다. 이와 같은 연구는 실질적으로 냄새성분이 얼마만큼 피복류에 흡착되고 또한 이렇게 흡착된 성분들이 다시 환경조건의 변화에 따라 얼마만큼 탈착되는가를 정량적인 기준에서 설명하는 데 그 초점을 맞추었다.

본 연구에서는 실제 피복류에 냄새성분을 흡착시

키기 위해, 중간 농도 영역(ng 수준)의 표준시료를 사용하여 흡착을 유도하였다. 그리고 그 다음 단계로, 피복류에 초기보다 더 낮은 농도로 흡착된 잔류 성분들을 pg 수준의 극저농도 영역에서 검출하고자 하였다. 본 연구는 극단적으로 농도영역의 범위가 넓게 변화하고, 분석해야 할 대상 성분들의 농도도 극단적으로 낮은 수준(pg 수준)에서 시도하였다. 이러한 응용분석은 과거에 많은 연구자들이 여러 가지 어려움을 경험하였던 부분으로서(Delmas *et al.*, 1980), 현재의 분석과학이 시도할 수 있는 분석 기술의 한계 영역에서 근접하는 연구라고 할 수 있을 것이다(Firor and Quimby, 2001). 본문에서는 이러한 분석기법을 적용한 흡탈착 실험기법의 적용가능성을 시험해 보고자 하는 목적으로 실험방법의 적용 가능성을 중심으로 설명하고자 하였다. 본 연구진의 후속 연구에서는 실험조건의 변화, 특히 흡착조건의 변화가 탈취효율에 어떤 영향을 미치는 가에 대해 보다 정밀한 진단을 위한 추가적인 연구를 수행 중에 있다(Kim *et al.*, submitted).

## 2. 연구 방법

### 2.1 기술적 제약을 고려한 접근방법

본 연구에서는 다음과 같이 냄새성분이 의복류에 흡탈착하는 거동을 조사하기 위해 기초적인 실험방법을 설계하고, 이를 토대로 가장 기본적인 흡탈착 실험을 수행하였다. 우선 냄새성분의 거동을 조사하기 위한 가장 표본적인 성분으로 본 연구진에 의하여 체계적인 연구가 이루어진 황계열 냄새성분들( $H_2S$ ,  $CH_3SH$ , DMS, DMDS)을 주 분석대상으로 설정하였다(Kim, 2006; Kim, 2005a, b). 이들 성분들은 GC/PFPD 기법을 적용할 경우, 수 pg 영역에서 정밀하게 검출하는 것이 가능하다. 따라서 이와 같은 연구목적에 가장 적합한 냄새성분의 하나로 간주할 수 있다. 그런데 이런 성분들에 대한 실질적인 조사과정에서는 피복류에 의한 흡탈착 현상을 분석하기 위한 여러 가지 추가적인 고려가 필요하였다. 가장 우선적으로 드러난 기술적인 문제점은 다음과 같이 요약할 수 있다. 피복류에 냄새성분을 적정량만큼 접촉(또는 주입)시켜 주었을 때, 이들 중 대단히 작은 일부분만이 피복류에 체류하게 된다. 실제 예비적인 실험결

과, 냄새성분의 절대량을 수 ng 대의 수준에서 피복류와 반응시킬 경우, 그 중에서 수 백분의 1 또는 수 천분의 1 정도만이 피복류에 잔존하는 것을 확인하였다. 그런데 황계열 성분을 검출하는 GC/PFPD 기법의 경우, 성분별로 직선성의 영역이 제한되어 있다. 예를 들어, 검출의 직선성이 비교적 넓은 황화수소의 경우, 동일한 감도설정에서 10<sup>3</sup> 정도 이상의 범위대에서 검출이 가능하지만, 가장 직선성이 좁은 DMDS와 같은 성분은 10<sup>2</sup> 범위대를 벗어나기 어렵다(Kim, 2005b).

이들 성분들에 대한 관측을 흡착 및 탈착을 유도하는 단계에서, 모두 동일한 분석 감도 영역을 유지하면서 관찰하는 것은 현실적으로 불가능하다(Kuster and Goldan, 1987). 또 한 가지의 문제는 흡착을 유도하기 위해 상대적으로 고농도대의 표준시료를 취급하는 작업은 용이하게 이루어질 수 있다. 그렇지만, 실제로 초기 주입량에 비해, 극미량이 의복류의 표면에 흡착된다는 점을 감안하면 고농도대의 표준시료를 취급하는 분석조건은 복잡해진다. 의복표면에 흡착된 극미량대의 성분들로부터 탈착을 유도하고, 그렇게 탈착이 이루어진 pg 영역의 극미량 성분들을(다시 시료의 손실 없이) 검출기에 바로 주입시키고, 검출하는 것이 어렵다. 본 연구에서는 이러한 문제들을 해결하기 위하여 다음과 같이 흡착과 탈착 과정을 두 개의 독립된 방법으로 분리하고 분석단계를 간소화 하는 방식으로 실험을 접근하였다.

**2.2 황성분을 이용한 흡탈착 유도방법**

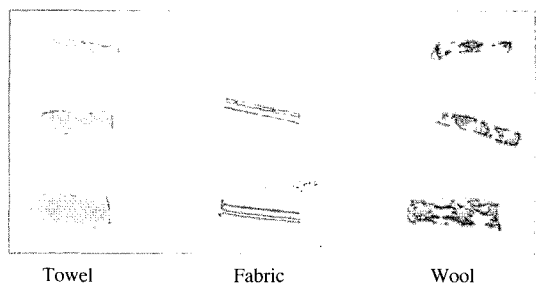
본 연구에서는 냄새가 옷감에 잔존하는 가의 여부를 과학적으로 실험할 수 있는 방법을 도출하기 위해, 많은 시행착오 과정을 경험하였다. 이와 같은 시행착오의 과정을 거치면서, 다음과 같이 임의의 실험 조건을 설정하여 실험을 진행하였다. 먼저 흡착의 경우, 실험의 목적에 맞게 10 ppm 수준의 고농도 표준시료를 적정 수준으로 의복류에 노출시키는 방법으로 진행하였다. 냄새성분을 흡착하기 위한 의복류의 대상으로 다른 옷감류에 비해 비교적 표면적이 크고 부드러운 면소재의 타월을 선택하였다. 이들을 세로 방향으로 길게 자르고(05×3 cm), 그 무게는 대략 0.05에서 0.06 g 범위를 유지하는 선에서 실험에 활용하였다. 이들 소재를 준비하면, 이들을 1/4인치 직경과 길이 12 cm를 유지하는 석영튜브(부피: 3.8 cm<sup>3</sup>)

에 관입하였다(그림 1). 타월이 적재된 튜브에 황성분의 표준시료(10 ppm 등 농도를 유지하는 황성분 표준시료)를 표 1에 제시한 것과 같이 100 mL/min의 유속으로 10분간 노출시켜 주었다(튜브 통과 시간: 2.28초). 이렇게 노출시켜 주면, 개별 성분별 총량기준으로 황화수소는 가장 작은 수준인 14 µg, DMDS는 최대인 39 µg 수준까지 개별 성분들이 타월과 접촉하였다고 볼 수 있다.

흡착이 유도된, 즉 황성분이 흡착된 타월 시료는 석영관 튜브 그대로 Markes 열탈착기의 Air Server 유닛과 연결하였다. 그리고 에어서버에 석영관을 연

**Table 1. Experimental conditions for RSC loading on clothing pieces.**

[1] GC setting and RSC standards used				
GC/TD setting	PFPD (OI) plus TD (Markes Air Server)			
Target analytes	10 ppm standard ( 4 S gases)			
RSC STD loading condition	10 ppm std for 10 min at FR of 100 mL/min			
[2] Basic condition for low mode analysis				
Detector temp. of PFPD	220°C			
Flow rate (mL/min)	Air (1)=10, Air (2)=10, H <sub>2</sub> =11.5, N <sub>2</sub> (Carrier)=1.2			
[3] Additional condition for low mode analysis only				
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			
[4] Amount of RSC loaded to the clothing piece for each experiment				
Compound	H <sub>2</sub> S	CH <sub>3</sub> SH	DMS	DMDS
Amount (ng) at 24°C	13,984	19,741	25,499	38,654



**Fig. 1. Comparison of clothing pieces to induce adsorption and desorption of RSC. Only towel pieces of Thinnest size (top left) were used for this comparative study.**

**Table 2. Experimental conditions for RSC deloading for all experiments conducted in this study.**

Exp No.	Desorption conditions for RSC from clothing piece			
	Flow rate (mL/min)	Duration (min)	Total volume (mL)	Cloth mass (g)
1	20	20	400	0.0517
2	20	40	800	0.0524
3	20	80	1,600	0.0523
4	40	10	400	0.0549
5	40	20	800	0.0566
6	40	40	1,600	0.0605
7	60	6.66	400	0.0585
8	60	13.33	800	0.0582
9	60	26.66	1,600	0.0543

결시킨 후, 석영관 뒤에는 다시 초순수 질소로 충전한 테들러 백을 연결해 주었다. 에어서버에 내장된 MFC를 표 2에 제시된 것과 같이 다양한 유량과 시간대로 조절해 줌으로써, 튜빙에 흡착된 황성분시료의 탈착을 유도하였다. 이러한 방식으로 에어서버 유닛을 가동할 경우, 튜빙 속의 섬유에 흡착된 황성분을 자연스레 물리적 탈착을 유도할 수 있다. 또한 에어서버에 의해 물리적으로 탈착이 이루어진 황성분들은 다시 열탈착 시스템 내부로 유입됨으로써, 펠티어 쿨러에 의한 저온농축 단계를 거친 후 GC/PFPD에 의해 검출이 이루어진다.

타월에 흡착된 황성분들에 대한 물리적인 탈착은 다음과 같이 시도하였다. 표 2에 제시한 바와 같이 3가지 탈착유속, 20, 40, 60 mL/min으로 고정된 상태에서 탈착간격을 다시 3단계로 구분하여 주었다. 탈착을 MFC로 조절하였기 때문에 모든 탈착은 일정한 조건(유속)으로 진행되었다고 볼 수 있다. 그리고 각각의 단계에서 5회씩 반복하는 방식으로 실험을 진행하였다. 예를 들어, 20 mL/min에서의 실험은 20, 40, 80분 주기로 모두 5회씩 반복 실험을 하였다. 마찬가지로 60 mL/min에서의 실험도 6.7, 13.3, 26.7분 주기로 모두 5회씩 반복 실험을 하였다. 결과적으로 각각의 유속에서 모두 동일하게, 400, 800, 1,600 mL의 탈착공기를 주입한 효과를 유도하였다. 이와 같이 다른 유량과 다른 시간적 주기에서 물리적 탈착을 유도하면서, 이러한 과정을 반복시켜 주었다. 이를 통해, 흡착된 성분들의 탈착과정을 다양한 관점에서 비교할 수 있는 근거를 확보하였다.

## 2. 3 분석시스템의 구성

본 연구에서는 석영관 내부의 피복류에서 진행되는 흡탈착과정을 면밀하게 분석하기 위하여, 앞서 언급한 두 가지 방식 중 저농도 모드에 기초하여 분석을 수행하였다. 본 연구에 활용한 분석방식을 간략하게 소개하면, (우수한 감도로 황성분을 검출하는데 적합한 것으로 알려진) PFPD (O.I. Co., Model 5380) 방식의 검출기를 장착한 GC 시스템 (Donam Instruments, Model DS 6200)에 해당한다. 고농도 모드에 대비되는 저농도 모드는 이미 본 연구진이 발표한 환경대기 중 ppt 수준의 황 화합물들을 대상으로 한 분석기법으로 주로 활용하였다(최여진 등, 2004).

본 연구에서 사용한 열탈착기 (UNITY air server, Markes, LTD, UK)의 세부적인 구성은 다음과 같다. 시스템 내부에는 시료를 적정 수준으로 조절하며 흡입할 수 있는 펌프와 유량계 (Mass Flow Controller: MFC)가 장착되어 있다. 이를 통해, 시료 채취 시간과 유속을 각각 0.1~999.9 min 또는 5~100 mL/min 범위 내에서 자유로이 조절할 수 있다. PC 프로그램을 통해, 원하는 시간 간격으로 자동분석을 수행하는 것이 가능하다. 본 연구의 경우, 석영관 내부에서 탈착된 황성분의 저온농축을 위해, Carbopack B와 Silicagel를 흡착제로 충전한 콜드트랩 (cold trap)을 사용하였다. 이 콜드트랩은 액체질소 대신  $-15^{\circ}\text{C}$  수준에서 전기냉각 (Peltier cooling) 방식으로 황성분의 저온농축을 유도한다. 참고로 이와 같은 저온농축 방식은 상온에서 나타나는 이들 흡착제의 제한적인 흡착능을 보완하기 위해, 빙점 이하의 저온에서 저온농축을 촉진하는 방식에 해당한다. 이러한 방식은 단순히 모든 분석대상 성분을 비등점 이하의 영역, 예를 들어,  $-196^{\circ}\text{C}$ 를 유지하는 액체질소로 냉각 농축하는 방식과는 구별된다. 저농도 모드에서는 석영관으로부터 탈착된 시료를 TD에 유입시킨 상태에서, 황성분의 분석을 유도하였다. 검량방식 등에 대한 세부적인 정보는 아래에 제시하였다.

## 2. 4 시스템의 운용 및 표준/작업용 시료의 준비

본 연구에서 활용한 저농도 모드는 물리적으로 탈착된 성분들이 직접 TD 내부의 cold trap을 통과하며, 극저농도의 황성분을 효과적으로 저온농축을 유도하는 데 있다. 이와 같은 구성에서는 일차적으로

극저농도, 예를 들어, pg 수준의 황성분들이 함유된 시료를 분석에 적절한 용량만큼 cold trap에 유입시켜 줌으로써 효과적인 저온 농축을 유도하는데 있다. 이 때, cold trap을 350°C 수준으로 5분간 열탈착시킨 후, GC의 칼럼으로 이송시켜줌으로써, PFPD에 의한 황 성분의 분석을 유도한다. 이 때 GC분석은 100도에서 5분 유지 후, 분당 6도씩 상승시켜서 200도로 올려 주는 방식으로 21분 사이클로 진행시켰다.

분석에 활용한 PFPD검출기는 황 화합물의 연소를 pulse 형태로 전환하기 때문에, 연소를 통해 발생하는 불꽃의 체류시간 (lifetime)을 연장시키는 것이 가능하다. 이때, 황화물의 고유 파장영역에서 빛의 검출 및 증폭을 통해 신호를 얻고, 이를 데이터 수집 프로그램에 전달함으로써 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 DB-1 (60 m×0.32 mm, 1.8 μm) 칼럼을 사용하였다. 기타 분석에 관련된 기기 조건을 정리하면 다음과 같다.

- [1] Basic condition for low mode analysis  
 Detector temp. of PFPD: 220°C  
 Flow rate (mL/min): Air (1)=10, Air (2)=10,  
 H<sub>2</sub>=11.5, N<sub>2</sub> (Carrier)=1.2

- [2] Additional condition for low mode analysis only  
 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

### 3. 결과 및 토론

#### 3.1 탈착유도 실험의 전체적인 경향성

앞서 표 2에서 정리한 바와 같이, 본 연구는 3개의 유량대와 각각의 유량대에서 다시 3가지의 반복분석 기간을 설정하여 진행하였다. 따라서 총 9가지의 개별적인 조건에서 실험을 수행하였다고 정의할 수 있다. 표 2에는 9개의 실험을 다시 다음과 같이 3가지의 기준을 적용하여 구분할 수 있도록 표시하였다: [1] 탈착을 유도하기 위한 유속(모든 실험에 3가지의

통일된 조건 적용: 20, 40, 60 mL/min), [2] 각각의 유속에서 반복실험의 기준 간격(20 mL/min의 경우, 20, 40, 80분), [3] 탈착을 유도하기 위해 유입된 총유량을 통한 구분(통일된 3가지 조건: 400, 800, 1,600 mL). 본 실험에서 4가지 황성분을 동시에 조사하고자 하였다. 그러나 실제 분석 시점에는 콜드트랩과 관련한 기기적인 문제로 인해 황화수소의 분석감도가 떨어지는 현상이 지속되었다. 따라서 본 논문에서는 황화수소를 제외한 나머지 3가지 성분들에 대해서만 실질적인 분석결과 및 자료를 확보하였다.

표 3에는 3가지 성분에 대한 탈착유도 실험의 결과를 각각의 성분별로 제시하였다. 또한 5회 반복 탈착된 총량을 sum으로 표기하고, 이로부터 우수한 흡취효율 (odorizing efficiency)도 제시하였다(흡취 효율에 대한 설명은 아래 참조). 표 2에 제시된 9차례의 실험은 모두 각각의 석영관에 타월조각에 동일한 조건으로 동일한 양의 RSC 표준시료를 노출시킨 후, 5회씩 연속반복적으로 탈착을 유도하는 조건으로 수행하였다. 표 3에는 각 실험에서 반복 탈착을 유도하여, TD를 거친 후GC를 통해 검출한 황성분의 절대농도 (ng)을 기록한 것이다. 실제 5회씩 반복분석한 결과를 보면, 여러 가지 특성을 확인할 수 있다. 일부 부분에서는 성분별로 또는 실험조건별로 어느 정도 규칙성과 차별성이 나타나는 것을 볼 수 있다. 그렇지만, 또 다른 부분들에서는 그러한 차이가 뚜렷하지 않다는 것을 알 수 있다. 5회씩 반복적으로 탈착을 유도한 결과를 보면, 대략 다음과 같이 요약하는 것이 가능하다. 우선 그림 1에도 추가적으로 제시한 것처럼, 실험이 반복될수록 검출되는 양이 현격하게 떨어진다. 특히 분자량이 작은 성분일수록 흡취효능이 떨어지기 때문에 그런 경향이 강하게 나타났다. 멀캅턴의 경우 2, 3회 반복후 검출이 이루어지지 않은 경우도 뚜렷하게 확인이 된다. 그리고 실험 1, 2, 3번이 가장 낮은 유속에서 진행되었고, 7, 8, 9번이 가장 고 유속에서 진행되었다는 점을 감안하면, 탈착을 유도하는 유속이 증가할수록 실제 탈착량은 감소하는 경향이 어느 정도 감지된다는 것을 알 수 있다. 탈착을 유도하기 위해 흘려준 총유량을 비교해 보아도 어느 정도 경향이 나타나는 경우를 볼 수 있다. 예를 들어, 실험 1, 4, 7은 가장 작은 유량(400 mL)를 그리고, 실험 3, 6, 9번은 최대 유량(1,600 mL)를 주입하였다. 이처럼 유속이나 탈착 시간과 관련된 특성은 일반적인

Table 3. The amount of RSC released by repetitive desorption treatment (all quantities in ng).

Exp No.	Number of repetitive analysis					Sum	Odoring Eff* ppm
	1	2	3	4	5		
<b>[A] CH<sub>3</sub>SH</b>							
1	1.696	0.044	0.019			1.758	89.1
2	2.486	0.061	0.029	0.015	0.013	2.603	131.9
3	2.040	0.099	0.061	0.028	0.029	2.775	140.5
4	2.763	0.219	0.020			3.002	152.1
5	1.690	0.085	0.035	0.014	0.011	1.835	93.0
6	0.838	0.038	0.027	0.021	0.015	0.938	47.5
7	1.002	0.040				1.042	52.8
8	0.729	0.020				0.748	37.9
9	0.671	0.033				0.704	35.7
Avg	1.546	0.071	0.032	0.083	0.082	1.712	86.7
SD	0.781	0.061	0.016	0.134	0.139	0.908	46.0
<b>[B] DMS</b>							
1	5.471	0.619	0.226	0.165	0.124	6.605	259.0
2	6.348	0.831	0.453	0.315	0.241	8.188	321.1
3	6.408	0.941	0.655	0.119	0.096	8.218	322.3
4	6.115	1.505	0.339	0.201	0.104	8.265	324.1
5	4.964	0.775	0.486	0.311	0.321	6.857	268.9
6	4.738	0.791	0.665	0.583	0.517	7.293	286.0
7	3.460	0.361	0.101	0.037	0.000	3.960	155.3
8	2.239	0.156	0.079	0.038	0.037	2.549	100.0
9	2.361	0.493	0.148	0.155	0.024	3.183	124.8
Avg	4.678	0.719	0.350	0.214	0.163	6.124	240.2
SD	1.634	0.386	0.227	0.171	0.169	2.277	89.3
<b>[C] DMDS</b>							
1	8.972	1.246	0.449	0.205	0.094	10.968	283.7
2	10.233	1.335	0.403	0.149	0.075	12.194	315.5
3	9.916	1.136	0.511	0.018	0.011	11.592	299.9
4	10.392	4.336	1.603	0.917	0.446	17.695	457.8
5	8.706	1.558	0.582	0.237	0.139	11.221	290.3
6	8.733	1.200	0.587	0.375	0.267	11.161	288.7
7	10.803	2.158	0.664	0.273	0.099	13.997	362.1
8	8.012	0.712	0.296	0.103	0.062	9.185	237.6
9	6.842	1.092	0.290	0.200		8.424	217.9
Avg	9.179	1.641	0.598	0.275	0.149	11.826	306.0
SD	1.277	1.084	0.398	0.261	0.141	2.726	70.5

\*Odoring efficiency=(the amount of RSC released from cloth piece)/(the original amount of RSC loaded to the cloth piece). The odoring efficiency of CH<sub>3</sub>SH in the first experiment is computed in the following manner. Odoring Efficiency=(1.6955+0.0439+0.0189)\*1000000/19741=89.07 ppm.

로 예측할 수 있는 경향과는 정반대로 나타나는 경우도 빈번하게 확인된다. 특히 이러한 경향은 CH<sub>3</sub>SH에서 유난히 두드러진다. 탈착 유속을 증가시켜 주거나 탈착 시간을 늘려 줄 때, 표 3에 나타난 것과 같이 다수의 실험결과에서는 오히려 탈착량이 감소하는 경향도 볼 수 있다. 결과적으로 현재의 분석결과로만 볼 때는 탈착의 정도를 일정 수준 확인

할 수 있지만, 정확한 경향성을 설명하거나 이해하기에는 어려움이 따른다. 이런 결과는 아마 초기에 흡착을 유도하는 단계에서 충분히 평형에 도달하지 않은 조건에서 실험을 시도하였을 가능성 등이 작용하였을 가능성을 무시할 수 없을 듯 하다. 향후 이러한 특성을 보다 구체적으로 진단하기 위한 추가적인 연구가 필요할 것이다.

표 4에는 각각의 실험에서 반복 탈착된 총량에 대비하여 개별적으로 검출된 성분의 분율을 계산하여 제시하였다. 이 결과에 의하면, 실험방법의 종류나 차이에 상관없이, 대체로 각각의 화학성분들의 상대적인 탈착 거동은 유사하게 일어난다는 것을 알 수 있다. 예를 들어, 멀캡틴의 경우, 1차 탈착 유도단계에서 90% 이상이 탈착되므로, 가장 약하게 또는 불안정하게 흡착이 이루어졌다는 것을 알 수 있다. 반면, 분자량이 큰DMS나 DMDS와 같은 성분들은1차 탈착 유도 단계에서 80% 이하의 탈착이 이루어진다. 궁극적으로 어떤 성분이든 간에 2차례 이상으로 탈착을 유도하여야 전체 흡착량의 90% 이상이 탈착된다는 것을 확인할 수 있다.

### 3.2 실험간 흡취효율의 비교

본 연구에서는 타일 조각을 이용하여, 피복에 황성분의 흡착반응을 유도하고, 이로부터 다시 황성분의 탈착을 유도하는 과정을 반복적으로 수행하였다. 결과적으로 최초로 흡착을 유도하기 위해 노출시킨 황성분의 양적인 정보와 함께 최종적으로 탈착이 이루어진 양적인 정보를 동시에 공유할 수 있다. 따라서 양자의 관계로부터 흡착 또는 탈착과 관련된 효율을 정량적으로 설명하는 것도 가능하다. 9회에 걸쳐 진행된 전체 실험은 모두 동일하게 5회씩 반복하여 탈착을 유도하였고, 실제로 반복이 진행될수록 탈착되는 농도가 현저하게 경감하는 경향이 확인되었다(그림 2). 따라서 이러한 결과를 감안할 때, 실제 최초로 흡착을 유도하든 시점에 흡착이 이루어진 황성분의 총량은 타일로부터 반복적으로 탈착된 양의 합과 동일하다고 가정할 수 있을 것이다. 그러면 이들의 관계를 이용하여, 다음과 같이 황성분의 흡취효율 (odorizing efficiency)을 산출하는 것이 가능하다.

$$\text{Odorizing Efficiency} = \frac{[\text{Amount released as results of desorption treatment}]}{[\text{Amount exposed to induce adsorption of odorous compounds}]}$$

표 3의 말미에는 흡취효율 (odorizing efficiency)로 산출한 결과를 제시하였다. 표 3의 결과를 보면, 노출시켜준 양에 비해 실제로 흡착이 이루어진 부분은 상당히 작다는 것을 알 수 있다. 대략 최초 노출량에 비해 1/1000의 수준에서 흡착이 이루어졌다는 것을

알 수 있다. 따라서 흡취효율은  $10^{-3}$  전후 수준에서 결정되기 때문에, 이렇게 산출되는 흡취효율을 정수

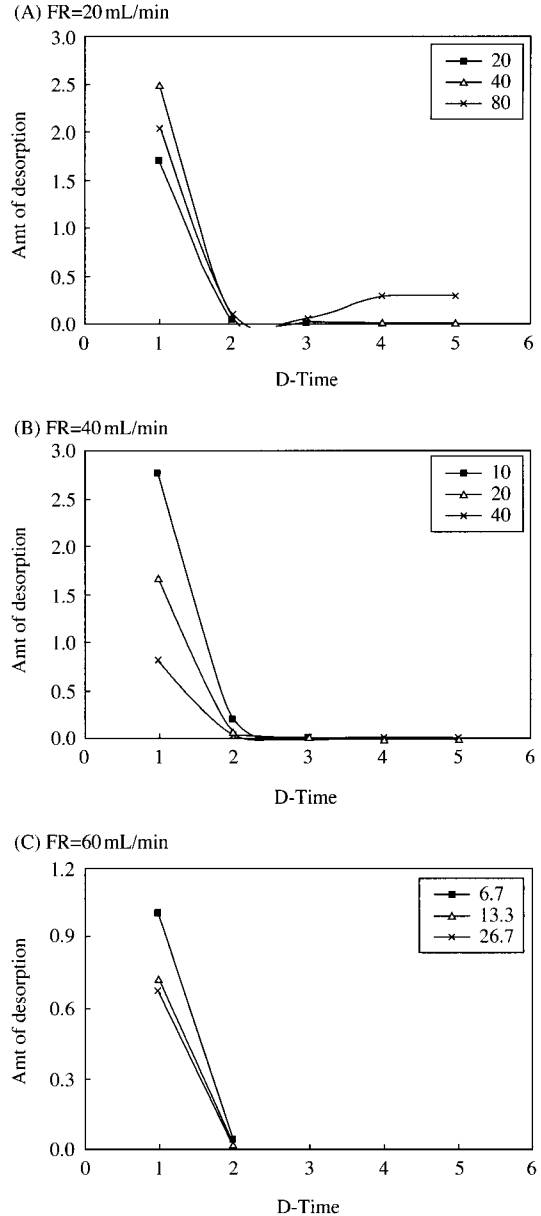


Fig. 2. Comparison of CH<sub>3</sub>SH desorption patterns. The absolute amount of desorption (ng) are compared by the duration for each repetitive treatment. Numbers in the legend box are three different durations (min) for a given flow rate.

단위로 표기하기 위하여 ppm( $10^{-6}$ ) 개념을 사용하였다. 실제 이러한 결과를 보면, 성분들간에 어느 정도 차이가 존재한다는 것을 알 수 있다. 각 실험에서 실험방법의 차이(유속 조건 등)를 감안하지 않고, 흡착 효율을 전체 9회 실험의 평균으로 비교해 보면, 분자량이 증가할수록 흡착효율이 커진다는 것을 알 수 있다. 일반적으로 분자량이 가벼운 성분보다는 무거운 성분이 의복류나 표면에 잘 흡착될 수 있다는 것은 쉽게 예상할 수 있다. 가장 가벼운 메틸 메캅탄이 87 ppm을 기록한데 반해, DMS는 중간치인 240 ppm, DMDS는 가장 큰 306 ppm을 기록하였다. 비록 제한적인 결과이기는 하지만, 이러한 연구결과는 냄새성분의 일반적인 거동특성에 대한 예상과 상당히 일치한다. 예를 들어, DMDS에서 흡착효율이 가장 크게 나타나는 결과는 분자량이 클수록 무겁기 때문에 쉽게 피복류에 흡착이 잘될 것이라는 기대에 잘 부응한다고 볼 수 있을 것이다.

### 3. 3탈착을 결정짓는 인자들에 대한 고찰

표 3에 제시된 결과를 보면, 탈착이 될 부분들은 대개 1차 탈착에서 80% 전후가 탈착되고, 2차 단계에서 90% 이상이 탈착된다는 것을 알 수 있다. 이 중에서도 특히 1차 탈착 시도에서 전체의 대부분이 탈착된다는 점을 감안하면, 1차로 탈착되는 결과로부터 탈착을 일으키는 물리적인 특성들에 대하여 몇 가지 관점에서 진단하는 것이 가능하다. 표 4에는 1차로 탈착된 수치자료들을 탈착을 유도하기 위한 유속의 변화와 총유입유량이라는 두 가지 공통변수를 기준에 따라 성분별로 정리한 결과를 제시하였다. 보다 구체적으로 탈착을 유도하기 위한 유속은 20, 40, 60 mL/min을 적용하였고, 각각의 유속에서 탈착 반복 간격을 조절함으로써, 모든 실험의 유입유량을 단순히 400, 800, 1,600 mL로 조정만 하였다. 참고로 실험 1은 20 mL/min 유속에서 20분 간격으로 탈착한 데 반해, 실험 9는 60 mL/min으로 26.67분 간격으로 진행하였다.

결과적으로 표 4에 제시된 모든 탈착 자료들은 탈착 유속이나 총 유량이라는 두 가지의 공통변수들에 대해 동일한 방식으로 영향을 받았다는 것을 알 수 있다. 따라서 이들 개별 성분들을 중심으로 요약한 결과에 2요인 분산분석(2-way analysis of variance)을 적용하고, 그 결과를 성분별로 구분하여 해석해 보았

**Table 4. A statistical summary of RSC desorption experiment. Original results shown in Table 2 are reorganized in terms of deloading flow rate against deloading volume.**

[A] CH <sub>3</sub> SH	Deloading flow rate (mL)			Avg	
	20	40	60		
Deloading Volume (mL)	400	1.6955*	2.7631	1.0023	1.8203
	800	2.4861	1.6904	0.7287	1.6351
	1,600	2.0401	0.8376	0.6712	1.1830
	Avg	2.0739	1.7637	0.8007	1.5461
[B] DMS	Deloading flow rate (mL)			Avg	
	20	40	60		
Deloading Volume (mL)	400	5.4705	6.1150	3.4598	5.0151
	800	6.3477	4.9638	2.2389	4.5168
	1,600	6.4082	4.7378	2.3615	4.5025
	Avg	6.0755	5.2722	2.6867	4.6781
[C] DMDS	Deloading flow rate (mL)			Avg	
	20	40	60		
Deloading Volume (mL)	400	8.9722	10.3918	10.8028	10.0556
	800	10.2325	8.7057	8.0122	8.9834
	1,600	9.9161	8.7329	6.8419	8.4970
	Avg	9.7069	9.2768	8.5523	9.1787

\*All four digit values are quantities of RSC (in ng) released via desorption treatment.

다. 10% 유의수준에서 검정하면, 다음과 같은 결과를 도출할 수 있다. 메틸 메캅탄이나 DMS의 경우, 탈착 유속이 느려질수록 탈착량이 증가하는 현상은 유의한 것으로 나타났다. 반면 DMDS의 경우, 그러한 특성의 유의성을 확인할 수 없었다. 총유량의 경우, 어느 성분에서도 실질적으로 차별화된 경향성을 도출하기 어려웠다. 이러한 분석결과를 감안하면, 실질적으로 탈착을 유도하기 위한 유속은 전체적인 분석결과에 어느 정도 영향을 미칠 수 있다는 것을 짐작할 수 있다. 만약에 이러한 요인들이 중요한 인자로 작용을 한다면, 가급적 빠른 유속으로 탈착을 유도하는 것 보다는 느린 유속으로 탈착을 유도할 때가 더 효과적으로 작용할 가능성을 예측할 수 있을 것이다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 저온농축/열탈착(PC/TD)과 GC/PFPD가 조합된 시스템을 구동하여 주요 냄새식별성분인 황화합물들의 피복류에 대한 흡탈착 거동을 조



사하였다. 본 연구에서는 타월조각과 같은 천 종류에 대하여, 냄새성분의 흡착과 탈착 현상이 어떻게 진행되는가를 분석하기 위하여, 두 가지 현상을 동일한 기준으로 비교할 수 있는 실험을 단계적으로 수행하였다. 1차적으로 작은 타월조각에 황화합물 성분들의 흡착을 유도하고, 흡착이 이루어진 조각들을 다시 반복적으로 탈착하면서, 탈착된 성분들을 곧바로 GC 방식으로 검량하였다.

본 연구의 결과에 의하면, 이들 흡착된 성분들을 타월조각으로부터 탈착시켜 주기 위한 실험의 조건들을 통계적인 기준으로 판단하면, 탈착을 유도하기 위해 주입시켜 준 공기의 양에 크게 영향을 받지 않는 대신, 탈착 유속과 같은 변수에 보다 민감하게 영향을 받을 수 있는 것으로 나타났다. 특히 메틸메캅턴과 DMS 같은 성분들은 탈착 유속이 감소할수록 탈착효율이 증가하는 것으로 나타났다. 또한 타월과 같은 천 종류에 대한 냄새 성분들의 흡착강도를 흡취효율과 같은 변수로 산출해 보면, 노출시켜 준 양에 대비하여 대략 1/1000 전후의 수준에서 흡취가 결정된다는 것을 확인할 수 있었다. 특히 이러한 흡착효율은 분자량이 큰 성분일수록 상대적으로 크게 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

본 연구에서 활용한 방법을 적용할 경우, 냄새 성분들이 피복류에 흡탈착하는 과정의 일부를 분석학적으로 평가하는 것이 가능하다. 그러나 현재 본 연구진이 제시한 실험자료는 여러 가지 면에서 실험의 제한적 한계도 동시에 보여 주고 있다. 가장 심각한 문제점으로는 탈착 유속이나 탈착 유도시간과 같은 주변수를 이용하여, 탈착 조건의 변화를 주었을 때, 충분히 예측 가능한 것과는 반대의 경향도 동시에 확인되었다. 즉, 탈착 유속이나 탈착 시간 등을 증가시켜 주었을 때, 일부 성분들에서는 오히려 탈착량이 감소하는 경향도 확인되었다. 따라서 초기 흡착을 유도하는 조건 등에서 충분히 평형상태를 유도하지 못하였을 가능성 등을 배제하기 어렵다. 결과적으로 이러한 자료는 탈착의 상대적인 경향성에 대해서는 어느 정도 의미있는 결과라고 볼 수 있겠지만, 동시에 계량적인 자료를 확보하는 부분에서는 여러 가지 제한점을 동시에 보여 주었다. 따라서 본 연구진은 현재 이러한 문제를 극복할 수 있는 후속연구를 추가

적으로 진행 중에 있다.

## 감사의 글

본 연구를 지원한 삼성전자에 사의를 표하는 바이다.

## 참 고 문 헌

- 최여진, 김기현, 오상인, 손장호 (2004) 연속측정방법을 이용한 도심권 대기질 내 저농도 황화합물의 관측에 대한 연구, 한국대기환경학회지, 20(2), 195-204.
- Delmas, R., J. Baudet, J. Servant, and Y. Baziard (1980) Emissions and concentrations of hydrogen sulfide in the air of the Tropical forest of the Ivory coast and of temperate regions in France. *J. Geophys. Res.*, 85, 4468-4474.
- Firor, R.L. and B.D. Quimby (2001). A comparison of sulfur selective detectors for low level analysis in gaseous streams. Application Note provided by Agilent Technologies, Inc. 5988-2426EN. 16 Aug. 2001.
- Kim, K.-H. (2005a) Performance characterization of the GC/PFPD for H<sub>2</sub>S, CH<sub>3</sub>SH, DMS, and DMDS in air, *Atmos. Environ.*, in press.
- Kim K.-H. (2005b) Some insights into the gas chromatographic determination of reduced sulfur compounds (RSC) in air. *Environ. Sci. & Technol.* 39(17), 6765-6769.
- Kim, K.-H. (2006) A dual-mode GC analysis of reduced sulfur compounds in air over a wide concentration range. *International Journal of Environ. Analyt. Chemistry*. In Press.
- Kim, K.-H., Y.-J. Choi, and H.-S. Yang (submitted) An investigation of odorizing efficiency of reduced sulfur compounds on textile surfaces. *Colloids and Surfaces*.
- Kuster, W.C. and P.D. Goldan (1987) Quantification of losses of gaseous sulfur compounds to enclosure walls. *Environmental Science and Technology*, 21, 810-815.
- Muezzinoglu, A. (2003) A study of volatile organic sulfur emissions causing urban odors. *Chemosphere* 51, 245-252.

