



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

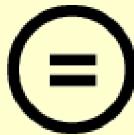
다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학박사 학위논문

양자전이 비행시간형 질량분석기를 활용한
미량 다 성분 악취분석 및 원인물질 연구



2022년 2월

부경대학교 대학원

지구환경공학연합동과정

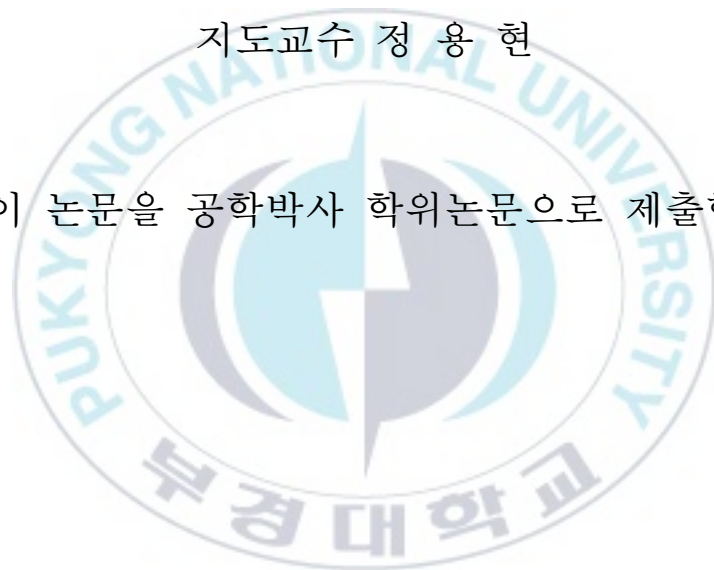
황 인 자

공학박사 학위논문

양자전이 비행시간형 질량분석기를 활용한
미량 다 성분 악취분석 및 원인물질 연구

지도교수 정 용 현

이 논문을 공학박사 학위논문으로 제출함



2022년 2월

부경대학교 대학원

지구환경공학연합동과정

황 인 자

황인자의 공학박사 학위논문을 인준함

2022년 2월 25일



위원장 이학박사 최 경 식



위원 공학박사 서 정 민



위원 이학박사 문 효 방



위원 공학박사 서 용 수



위원 공학박사 정 용 현



목 차

List of Tables	iv
List of Figure Captions	vii
List of Formulas	x
Abstract	xi
한글 요약문	xi v
 제 1 장 서 론	 1
 제 2 장 문헌 고찰	 4
2.1 PTR-ToF-MS	4
2.2 PTR-ToF-MS의 구성과 특성	6
2.2.1 Ion source와 양성자의 형성	6
2.2.2 Drift tube와 양자 전이 반응	10
2.2.3 Ion funnel 과 Ion guide	11
2.2.4 ToF mass spectrometer	11
2.3 PTR-ToF-MS를 통한 절대정량	12
2.4 악취물질의 특성과 최소감지농도값	16
2.4.1 악취물질의 특성	16
2.4.2 최소감지농도	19
2.4.3 악취물질의 배출허용기준	23
2.5 악취물질의 기기분석방법	25
2.5.1 악취공정시험법	26
2.5.2 ATD-GC-MS	27
2.5.3 PTR-ToF-MS	27
2.5.4 PTR-ToF-MS 실시간 분석	28
2.6 예상악취강도 평가방법	31

제 3 장 PTR-ToF-MS를 활용한

미량 다 성분 악취물질 동시분석 연구	32
3.1 서론	32
3.2 실험 장치 및 재료	34
3.2.1 PTR-ToF-MS	34
3.2.2 PTR-ToF-MS와 시료 도입부의 구성	35
3.2.3 PTR-ToF-MS의 분석 조건	36
3.2.4 표준물질	38
3.2.5 PTR-ToF-MS mass calibration	40
3.2.6 이온 통과율(transmission rate)	41
3.3 실험 결과	43
3.3.1 알콜류 (Alcohols)	43
3.3.2 알데히드류 (Aldehydes)	51
3.3.3 지방산류 (Fatty acids)	58
3.3.4 에스테르류 (Esters)	66
3.3.5 황화합물류 (Sulfurs)	69
3.3.6 Trimethylamine	74
3.3.7 방향족류 (Aromatics)	77
3.3.8 PTR-ToF-MS와 ATD-GC-MS의 비교시험	81
3.3.9 표준물질을 통한 주요 변수의 확인	84
3.3.10 효율성과 경제성 평가 정리	89
3.3.11 PTR-ToF-MS와 악취공정시험방법	90
3.4 결론	92

제 4 장 PTR-ToF-MS를 활용한 산업폐수위탁처리 공정의

악취특성과 원인물질확인 연구	93
4.1 서론	93
4.2 실험장치 및 방법	94

4.2.1 폐수위탁처리업체 및 현장 시료 채취	94
4.2.2 악취관능평가 및 TVOCs	96
4.2.3 PTR-ToF-MS에 의한 악취분석	97
4.2.4 ATD-GC-MS에 의한 악취분석	99
4.3 연구결과 및 고찰	100
4.3.1 폐수처리공정별 악취 특성	100
4.3.2 최종배출가스의 악취특성	101
4.3.3 악취원인물질과 악취저감 방안	102
4.4 결론	107
제 5 장 총괄 결론	108
참고 문헌	110



List of Tables

Table 2-1. Proton affinities of some common substances	8
Table 2-2. Reagent gas is a production ion and efficiency	9
Table 2-3. Characteristics of odorous substances	18
Table 2-4. Composition, Mass(M+1), TLV(Threshold limit values) and proton affinity of 223 odor compounds	20
Table 2-5. The permission criteria to emission by odors sensing test method in Korea	24
Table 2-6. The permission criteria to emission odors in Korea	24
Table 2-7. Test methods of odorous compounds related with environmental law in Korea	30
Table 3-1. The specification of PTR-ToF-MS in this study	34
Table 3-2. Operating conditions of PTR-ToF-MS	37
Table 3-3. Initial standard material used in this study	39
Table 3-4. VOCs concentrations corrected by isotope mass ratio	41
Table 3-5. The abundance ratio of each alcohol fragmented mass	48
Table 3-6. Target ion for simultaneous quantitation, proton affinity, measured rate coefficient, method detection limit, ncps/ppbv of 5 alcohols	50
Table 3-7. The abundance ratio of each aldehyde fragmented mass	55
Table 3-8. Target ion for simultaneous quantitation, proton affinity, measured rate coefficient, method detection limit, ncps/ppbv of 6 aldehydes	57
Table 3-9. The abundance ratio of each fatty acid fragmented mass	63
Table 3-10. Target ion for simultaneous quantitation, proton affinity, measured rate coefficient, method detection limit, ncps/ppbv of 7 fatty acids	65
Table 3-11. The abundance ratio of each ester fragmented mass	68

Table 3-12. Target ion for simultaneous quantitation, proton affinity, measured rate coefficient, method detection limit, ncps/ppbv of 2 esters	68
Table 3-13. Target ion for simultaneous quantitation, proton affinity, measured rate coefficient, method detection limit, ncps/ppbv of 4 sulfurs	73
Table 3-14. Target ion for simultaneous quantitation, proton affinity, measured rate coefficient, method detection limit, ncps/ppbv of trimethylamine	76
Table 3-15. Target ion for simultaneous quantitation, proton affinity, measured rate coefficient, method detection limit, ncps/ppbv of 4 aromatics	80
Table 3-16. 84 odor compounds TLV, proton affinities, selected target quantitation ions mass of the product ion and reaction rate coefficients related to proton transfer reaction with H_3O^+ on the PTR-ToF-MS for the 13 functional groups	86
Table 3-17. Expected and required time of the procedures in 3 difference test methods	91
Table 4-1. Odor impact description according to direct sensual impact degree	96
Table 4-2 Operating conditions of Automatic Thermal Desorption (ATD) and GC-MS	99
Table 4-3. Site A odor-causing substances by major processes	103
Table 4-4. Site B odor-causing substances by major processes	104
Table 4-5. Site A 15 major odor substances and expected odor intensity at the final outlet	105
Table 4-6. Site B 15 major odor substances and expected odor intensity at the final outlet	106

List of Figures

Fig. 2-1. Schematic drawing of the PTR-ToF-MS instrument.	6
Fig. 2-2. Ion source-hollow cathode discharge.	9
Fig. 2-3. Second part of the source.	9
Fig. 2-4. Drift tube-proton affinity reaction.	10
Fig. 3-1. Dynamic sample injection system and the PTR-ToF-MS in this study.	36
Fig. 3-2. Mass calibration curve of PTR-ToF-MS.	40
Fig. 3-3. PTR-ToF-MS transmission ratio along with mass.	42
Fig. 3-4. Fragmentation patterns of 2-propanol by proton transfer reaction with H_3O^+	46
Fig. 3-5. Fragmentation patterns of n-butanol by proton transfer reaction with H_3O^+	46
Fig. 3-6. Fragmentation patterns of isobutanol by proton transfer reaction with H_3O^+	47
Fig. 3-7. Fragmentation patterns of n-pentanol by proton transfer reaction with H_3O^+	47
Fig. 3-8. Fragmentation patterns of 2-pentanol by proton transfer reaction with H_3O^+	48
Fig. 3-9. The linearity of alcohols cps vs concentrations in transfer reaction with H_3O^+ on the PTR-ToF-MS.	49
Fig. 3-10. Fragmentation patterns of acetaldehyde and Propanal by proton transfer reaction with H_3O^+	53
Fig. 3-11. Fragmentation patterns of butanal by proton transfer reaction with H_3O^+	53
Fig. 3-12. Fragmentation patterns of n-pentanal by proton transfer reaction with H_3O^+	54
Fig. 3-13. Fragmentation patterns of isopentanal by proton transfer reaction with H_3O^+	54

Fig. 3-14. Fragmentation patterns of n-hexanal by proton transfer reaction with H_3O^+ .	55
Fig. 3-15. The linearity of aldehydes cps vs concentrations in transfer reaction with H_3O^+ on the PTR-ToF-MS.	56
Fig. 3-16. Fragmentation patterns of acetic acid by proton transfer reaction with H_3O^+ .	60
Fig. 3-17. Fragmentation patterns of propionic acid by proton transfer reaction with H_3O^+ .	60
Fig. 3-18. Fragmentation patterns of n-butyric acid by proton transfer reaction with H_3O^+ .	61
Fig. 3-19. Fragmentation patterns of isobutyric acid by proton transfer reaction with H_3O^+ .	61
Fig. 3-20. Fragmentation patterns of n-valeric acid by proton transfer reaction with H_3O^+ .	62
Fig. 3-21. Fragmentation patterns of isovaleric acid by proton transfer reaction with H_3O^+ .	62
Fig. 3-22. Fragmentation patterns of n-hexanoic acid by proton transfer reaction with H_3O^+ .	63
Fig. 3-23. The linearity of fatty acids cps vs concentrations in transfer reaction with H_3O^+ on the PTR-ToF-MS.	64
Fig. 3-24. Fragmentation patterns of methyl acetate by proton transfer reaction with H_3O^+ .	67
Fig. 3-25. Fragmentation patterns of ethyl acetate by proton transfer reaction with H_3O^+ .	67
Fig. 3-26 The linearity of esters cps vs concentrations in transfer reaction with H_3O^+ on the PTR-ToF-MS.	68
Fig. 3-27. Fragmentation patterns of hydrogen sulfide and methyl mercaptane by proton transfer reaction with H_3O^+ .	71
Fig. 3-28. Fragmentation patterns of N_2 gas background by proton transfer reaction with H_3O^+ .	71

Fig. 3-29. Fragmentation patterns of dimethyl sulfide and dimethyl disulfide by proton transfer reaction with H_3O^+ .	72
Fig. 3-30. The linearity of sulfurs cps vs concentrations in transfer reaction with H_3O^+ on the PTR-ToF-MS.	72
Fig. 3-31. Fragmentation patterns of trimethylamine by proton transfer reaction with H_3O^+ .	75
Fig. 3-32. The linearity of trimethylamine cps vs concentrations in transfer reaction with H_3O^+ on the PTR-ToF-MS.	75
Fig. 3-33. Fragmentation patterns of aromatics by proton transfer reaction with H_3O^+ .	79
Fig. 3-34. Fragmentation patterns of styrene by proton transfer reaction with H_3O^+ .	79
Fig. 3-35. The linearity of aromatics cps vs concentrations in transfer reaction with H_3O^+ on the PTR-ToF-MS.	80
Fig. 3-36. Signal flow charts of diluted injection BTEX in proton transfer reaction with H_3O^+ on the PTR-ToF-MS(initial concentration benzene 125.9 ppbv, toluene 66.05 ppbv, ethyl benzene + m,p,o-xylene 202.45 ppbv)	82
Fig. 3-37. The comparisons of detecting concentrations in PTR-ToF-MS (H_3O^+ reaction) and ATD-GC-MS.	83
Fig. 4-1. Flow diagram of industrial wastewater treatment processes (site A and B).	95

List of Formulas

Formula 2-1		4
Formula 2-2		4
Formula 2-3		12
Formula 2-4		13
Formula 2-5		14
Formula 2-6		14
Formula 2-7		14
Formula 2-8		31



A Study on the analysis and causative chemicals of trace multi-component odor using Proton Transfer Reaction-Time of Flight-Mass Spectrometer

In-Ja Hwang

*Interdisciplinary Program of Earth Environmental Engineering
Pukyong National University*

Abstract

In various industrial sites and living environments, odorous substances generate multiple components and cause odors even in trace amounts. Above all, it is important to identify odor-causing substances through quantitative analysis of odor-causing substances.

However, the analysis of trace odor substances of multi-component has different sampling and storage methods for each substance, and it is difficult to analyze with different pretreatment and detection methods. In order to simplify this difficult analysis procedure, sample injection devices such as ATD (automatic thermal desorption) and cryogenic concentrators and GC-MS have been used, but low molecular weight and highly volatile substances are easily lost by oxidation or decomposition, making it difficult to analyze. In addition, concentration media such as liquid nitrogen or liquid oxygen are required during the low-temperature concentration process, and it is not economical because it takes a lot of time and manpower due to the complex analysis processes.

Recently, proton transfer reaction-mass spectrometer (PTR-MS) and selected flow tube-mass spectrometer (SIFT-MS), which contain a quadrupole separator, are analytes that can be directly injected into equipment without sample pretreatment and quantitatively measured in real time.

However, these quadrupole separation methods have limitations in

multi-component simultaneous analysis because they have the disadvantage that many substances with the same mass act as obstacles due to low resolution (1 m/z).

On the other hand, multi-component simultaneous quantitative analysis is possible with high resolution (5500 m/ Δ m, FWHM) and high sensitivity (detection limits for m/z 181, 5 pptv in average over 60 sec) through time-of-flight mass separation.

In this study, 84 substances that frequently cause odors in industrial sites were selected, and simultaneous quantitative analysis was confirmed in PTR-ToF-MS (PTR-TOF 6000 $\times$ 2, Ionicon Analyticik Ges.m.b.H., Austria). The main variable values for quantitative analysis were obtained through comparative experiments of 34 standard substances with research data from other researchers. The analysis method using PTR-ToF-MS was verified by applying it to each process and exhaust gas analysis at industrial wastewater consignment treatment facilities.

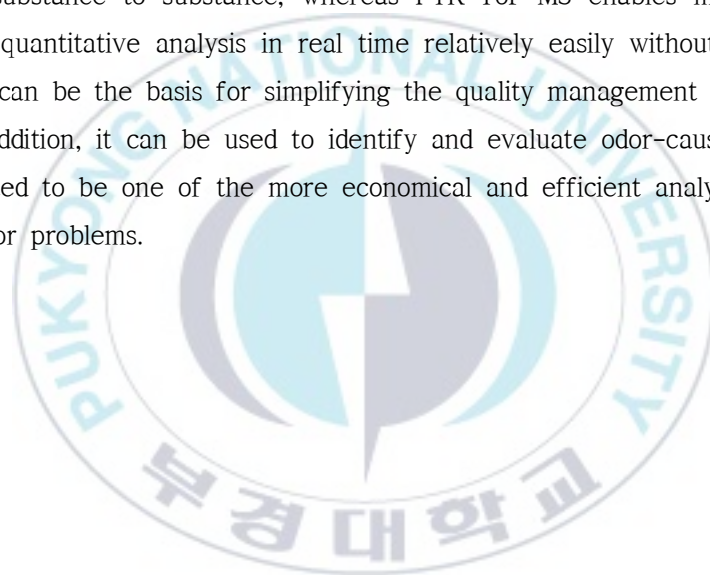
Specifically, two main characteristic data required for PTR-ToF-MS analysis are important: proton transfer reaction rate constant and yield ratio of target ion. The proton transfer reaction rate constant and yield ratio were measured directly by other researchers and obtained by theoretical calculation. In addition, in this study experiment, 34 standard substance experimental data were compared and utilized.

As a result of quantitative analysis of 34 standard substances with PTR-ToF-MS, both showed linearity in correlation between each substance concentration and cps (count per second), and detection sensitivity (sensitivity, cps/ppbv) showed a value of 197 cps/ppbv (detected contract of 5 pptv) for toluene. In addition, preparing 6 substances of BTEX standard substances, the comparative quantitative analysis of ATD-GC-MS and PTR-ToF-MS showed a correlation of 0.994 (r^2) or more. However, PTR-ToF-MS can detect high-resolution mass separation, but there are fundamental limitations in individual quantities for isomers and isobaric. This limitation was confirmed to be overcome through separation by ATD-GC-MS, and simultaneous quantitative analysis of 84 odorous substances was possible.

This analysis method using PTR-ToF-MS and ATD-GC-MS was used to identify odor-causing substances by measuring odor gases for each process of two types of industrial wastewater consignment treatment facilities that frequently cause odor complaints.

The gas generated in each wastewater treatment process is treated in a wet scrubber and then discharged to the exhaust. As a result of examining the substances that cause odor in the final outlet gas, company A was found to be pentanal, acetaldehyde, methylmercaptane, hexanol, and butanal company B was found to be decanal, nonanal, acetaldehyde, butanal, 4-octen-3-one. In both companies, most of the substances that cause odors were substances with low water solubility and could cause odors even in very small amounts.

In conclusion, the existing odor substance analysis method is complex and uneconomical because sample collection, pretreatment and device detection methods differ from substance to substance, whereas PTR-ToF-MS enables multi-component simultaneous quantitative analysis in real time relatively easily without pretreatment. This method can be the basis for simplifying the quality management system of odor analysis. In addition, it can be used to identify and evaluate odor-causing substances and is expected to be one of the more economical and efficient analysis approaches to solving odor problems.



양자전이 비행시간형 질량분석기를 활용한 미량 다 성분 악취분석 및 원인물질 연구

부경대학교 지구환경공학연합동과정

요약문

각종 산업현장 및 생활환경에서 악취물질들은 다 성분이 복합적으로 발생되고, 미량에서도 악취를 유발하는 특성이 있다. 이러한 악취 관리는 무엇보다도 악취물질 정량분석을 통한 악취원인물질 확인이 중요하다.

하지만 다 성분 미량 악취물질들의 분석은 물질마다 시료 채취 및 보관 방법이 다르고, 서로 다른 전처리 및 검출 방법으로 분석에 어려움이 있다. 이러한 어려운 분석 절차를 간단히 하기 위해 자동열탈착기, 극저온농축장치와 같은 시료 주입 장치와 GC-MS를 활용해 왔으나 분자량이 적고 휘발성이 강한 물질들은 쉽게 산화 혹은 분해로 소실되는 특성으로 분석에 많은 어려움이 있다. 또한 저온 농축 과정에서 액체질소 혹은 액체산소 등의 농축 매체가 필요하기도 하며, 복잡한 분석과정들로 인한 시간과 인력이 많이 소요되므로 경제적이지 못한 단점이 있다.

최근 사중극자(quadrupole) 분리기가 내재된 PTR-MS(proton transfer reaction-mass spectrometer)와 SIFT-MS(selected ion flow tube-mass spectrometer)는 시료 전처리 없이 장비에 직접 주입하여 실시간으로 정량측정 가능한 분석기기로 대기 중에 HAPs(hazardous atmospheric pollutants), 오존 전구물질 (ozone precursors), VOCs (volatile organic compounds) 분석에 활용되고 있다.

그러나 이들 사중극자형 분리방법은 낮은 분해능 (1 m/z)에 의해 질량이 같은 많은 물질이 방해요소로 작용하는 단점이 있어 다 성분 동시 분석에 한계성이 있다.

반면 비행시간형 질량 분리를 통한 고분해능 (mass resolution, $5500\text{ m}/\Delta m$, FWHM)과 고감도 (detection limits for $m/z\ 181$, 5 pptv in averaged over 60 sec)로 다 성분 동시 정량분석 가능성이 있다.

본 연구에서는 산업현장에서 빈번하게 악취를 유발하는 84종을 선정하고,

PTR-ToF-MS (PTR-TOF 6000×2, Ionicon Analytik Ges.m.b.H., Austria)에서 동시 정량 분석 가능한 방법을 확인하였다. 정량분석을 위한 주요변수 값은 다른 연구자들의 연구자료들과 34종 표준물질 비교실험을 통해 확보하였다. PTR-ToF-MS를 이용한 분석방법은 산업폐수 위탁처리시설에서 각 공정 및 최종배출구 가스 분석에 적용하여 검증되었다.

구체적으로, PTR-ToF-MS 분석에 필요한 주요 특성 자료는 양자전이 반응속도상수, target ion의 이온 강도를 두 가지가 중요하다. 양자전이 반응속도상수와 이온 강도는 다른 연구자들이 직접 실험 측정한 값과 이론적 계산에 의해 얻어진 값을 활용하였다. 그리고 본 연구실험에서 34종 표준물질 실험 자료와 비교 활용하였다.

34종 표준물질을 PTR-ToF-MS로 정량분석 한 결과, 각 물질 농도와 cps (count per second)와의 상관관계에서 모두 직진성을 보였으며, 검출감도 (sensitivity, cps/ppbv)는 톨루엔의 경우 197 cps/ppbv (검출한계 약 5pptv)의 값을 나타내었다. 또한 BTEX 6종 표준물질을 제조하여 ATD (automatic thermal desorption)-GC-MS와 PTR-ToF-MS에서 동일하게 비교 정량분석한 결과 0.994 (r^2)이상의 상관성을 보였다. 그러나 PTR-ToF-MS는 고분해 질량분리 검출은 가능하지만, 이성질체와 동중원소에 대한 개별 정량에 근본적인 한계성이 존재하고 있다. 이러한 한계성은 ATD-GC-MS로 분리를 통하여 극복 가능성을 확인하고, 84종의 악취물질에 대하여 동시 정량분석이 가능하도록 하였다.

이러한 PTR-ToF-MS와 ATD-GC-MS를 이용한 분석 방법은 악취민원을 빈번히 유발하는 두 군데의 산업폐수 위탁처리시설 공정별 악취가스를 측정하여 악취원인물질 확인에 활용되었다.

각 폐수처리 공정에서 발생한 가스는 두 업체 모두 습식세정장치에서 처리된 다음 최종배출구로 배출된다. 최종배출구 가스의 악취원인물질을 조사한 결과 A업체의 경우에는 pentanal, acetaldehyde, methyl mercaptane, hexanol, butanal로 나타났고, B업체의 경우 decanal, nonanal, acetaldehyde, butanal, 4-octen-3-one으로 나타났다. 두 업체 모두 악취원인물질은 대부분 물 용해도가 낮은 물질이며, 극미량에서도 악취를 유발할 수 있는 물질이었다.

결론적으로 기존의 악취물질 분석방법은 시료의 채취, 전처리, 기기 검출 방법이 물질마다 서로 상이하여 복잡하고 비경제적인 것에 비해 PTR-ToF-MS는 전처리과정 없이 전 과정이 비교적 손쉽게 실시간으로 다 성분 동시 정량분석이 가능하였다. 이러한 분석방법은 악취분석의 품질 관리체계도 간단히 할 수 있는 기반이 될 수 있다.

또한 악취원인물질 확인 및 악취평가에 활용할 수 있으며, 악취문제 해결에 보다 경제적, 효율적 분석 접근 방법 중에 하나로 될 수 있을 것으로 기대된다.



제 1 장 서 론

악취란 황화합물이나 메르캅탄, 아민류 등 자극성이 있는 기체상태의 물질이 사람의 후각을 자극하여 심미적으로 불쾌감과 혐오감을 주는 대표적 감각공해이다(환경부, 2019). 악취의 원인이 되는 물질은 그 종류가 대단히 많을 뿐만 아니라 악취물질간의 복합적인 작용이나 후각의 개인적인 차이 등으로 인하여 느끼는 정도나 피해정도를 일률적으로 나타내기가 어려워 환경오염 중에서도 가장 까다롭고 해결하기 어려운 공해문제 중 하나이다(환경부, 2012).

악취 발생은 생산시설, 폐기물을 처리하는 시설 및 생활환경 처리시설, 화학 공장, 제지, 염색, 주물 작업 등의 주요 산업공정 등 다양한 발생원이 있다. 인위적으로 발생하는 악취물질들은 공정에 따라 단일성분 또는 여러 가지 성분이 복합된 상태로 발생하는데 업종 뿐 아니라 기업규모, 작업방법, 가공공정, 관리방법, 기후조건 및 입지장소 등에 따라 취기의 정도에 상당한 차이가 있을 뿐만 아니라 다 성분이 복합적으로 배출되고 있어 정확한 발생원을 찾기도 어려움이 있다(환경부, 2012).

우리나라는 인구밀도가 높고 주거지역과 공업지역이 혼재하고 있는 악취오염에 취약한 도시형성을 하고 있다. 환경부 혹은 각 지방자치단체는 악취저감에 많은 노력을 기울이고 있으나, 최근 국민들의 환경 보호 의식 및 좋은 환경에 생활하려는 욕구가 증가하고 있어 악취 민원은 지속적으로 증가되고 있다.

각 종 산업현장의 악취를 저감하기 위해서는, 악취물질을 배출하는 시설에서 비롯된 악취물질들에 대해 정확한 측정·분석을 실시하여 주요 악취원인물질을 규명하여야 한다(Baek et al., 2004; Mao et al., 2006). 이러한 이유는 주요한 악취원인물질을 확인하여야 객관적이고 과학적인 악취처리 방법을 선택할 수 있다. 그러나 산업현장의 대부분의 악취물질들은 복합적으로 혼합되어 여러 가지 성분이 극히 낮은 농도로 배출되기 때문에 종합적인 악취분석에 큰 어려움이 있다. 대부분의 악취 연구자들은 황화합물, 알데히드류, 지방산류 등 각 개별적인 부분의 악취분석에 국한되고 있어 종합적인 분석을 통한 악취평가를 찾아보기 힘들다(Kim et al., 2002; Murari 2007; Dongbei et al., 2014; Yuta et al., 2020).

악취를 종합적으로 측정하는 방법은 크게 후각을 토대로 복합악취의 취기를 측정하는 관능시험법과 대기 중에 포함된 악취물질의 농도수준을 정량적으로 평가하는 기기분석법으로 구분할 수 있다(김선태, 2004; 환경부 2012). 두 방법의 가장 큰 차이는 관능시험법은 악취강도와 쾌불쾌도 등을 감각기관을 통해 비교적 주관적으로 평가하

며, 기기분석법은 GC-MS (gas chromatography-mass spectrometer)와 같은 기기검출을 통하여 개별 악취물질을 정량분석하는 것이다.

관능시험법은 악취물질에 대한 순응(피로), 표현방법이 비과학적이고 판정자의 주관적 및 심리적 요소 개입 등의 단점이 있기 때문에 악취저감을 위해서는 기기분석적 접근 방법이 필요하다.

그러나 기기분석법을 활용한 악취분석은 다 성분이 복합적으로 미량 배출되는 특성에 의하여 여러 종류의 기기와 검출기가 필요하며 복잡한 시료의 전처리 과정 또한 필요한 단점이 있다(Shukla, 1991; Ramel and Nomine, 2000; Kim et al., 2002; Park, 2003; Rappert and Müller, 2005; Helsper et al., 2006; Mao et al, 2006).

이를 극복하기 위하여 자동열탈착기와 GC-MS(Broadway, 1991, 1992; US EPA Method TO17, 1999; ASTM D 6196-03, 2003; Seo et al., 2010), 극저온농축주입 GC-MS가 활용되어 왔다(Schmidbauer et al., 1988; US EPA Method TO14, 1997; Jeon et al., 1999; ASTM D 5466-01, 2001; Seo et al., 2010).

자동열탈착기와 GC-MS는 상온에서 흡착 채취하기 때문에 메틸알코올, 아세트알데히드, 트리메틸아민 등 휘발성이 크고 분자량이 작은 물질은 흡착 채취가 용이하지 않고, 황화수소, 메틸메르캅탄, 지방산 등은 340 °C 정도의 열탈착 과정에서 시료의 분해, 소실 등으로 신뢰성 있는 정량분석이 어려움이 있는 것으로 보고하고 있다(Seo et al., 2010). 이와 유사하게 캐니스터를 통한 극저온농축주입장치와 GC-MS의 경우에는 농축과정에서 고가의 액체질소 혹은 액체산소가 소요되기 때문에 분석비용이 비교적 높은 단점이 있다(US EPA Method TO14, 1997; Kumar and Viden, 2007; Krol et al., 2010).

최근 선택적다중이온 질량분석기 (selected ion flow tube-mass spectrometer, SIFT-MS)와 양성자전이 질량분석기 (proton transfer reaction-mass spectrometer, PTR-MS)는 시료 전처리 없이 장비에 직접 주입하여 실시간으로 정성, 정량분석 가능한 분석기기로 대기 중의 HAPs (hazardous atmospheric pollutants), 오존 전구물질 (ozone precursors), VOCs (volatile organic compounds) 분석에 활용되고 있다 (Lindinger et al., 1998; Hansel et al., 1998; Moser et al., 2005; Smith and Spanel, 2005; De Gouw and Warneke, 2007; Steele et al., 2011; Kim et al., 2013; Son et al., 2018; Shin et al., 2020).

SIFT-MS와 PTR-MS는 모두 표준물질을 통한 교정 없이 신뢰성 있는 실시간 정량 분석이 가능한 장점이 있지만, 사중극자형 (quadrupole) 질량 분석관 (mass analyzer)

으로 단지 1 m/z만을 구분하는 단위 분리능 (unit resolution) 분석관으로 정수단위의 질량 값이 같은 여러 다른 물질들을 분석하는 데는 한계점이 존재한다.

본 연구에서 활용한 양자전이 비행시간형 질량분석기 (proton transfer reaction-time of flight-mass spectrometer, PTR-ToF-MS)는 앞서 얘기한 기기들과 이온화 방법은 동일하나 질량 분석관 부분이 사중극자형 대신 비행시간형 (time of flight)으로 채택되어, 질량분해능 ($m/\Delta m$)이 5,500이상으로 $m=0.01$ 이하까지 질량 (exact mass) 측정이 가능하고, 단시간에 미량 가스를 동시 측정할 수 있다(Robert et al., 2004; Cappellin et al., 2011).

따라서 본 연구에서는 산업현장에서 빈번하게 발생하는 악취물질 84종을 선정하고, PTR-ToF-MS에서 다 성분 미량 악취물질 동시 정량분석 가능한 방법을 확인하였다. 정량분석에 주요 변수인 양자반응속도상수, target ion 및 이온 강도율은 다른 연구자들의 연구자료를 정리하고, 본 연구에서 34종의 악취표준물질 실험을 통해 확보하였다.

PTR-ToF-MS로 정량분석 신뢰성을 더하기 위해 각 물질 농도와 PTR-ToF-MS에서 검출되어 나타나는 cps (count per second)와의 상관관계인 감도 (sensitivity, cps/ppbv)를 확인하였으며, BTEX로 ATD (automatic thermal desorption)-GC-MS와 PTR-ToF-MS에서 동일 표준으로 비교 정량분석을 수행하여 악취분석 및 평가에 활용 가능성을 확인하고자 하였다.

이러한 연구는 산업폐수위탁처리시설에 적용을 통한 악취원인물질확인 및 악취평가에 활용하여 최적의 악취저감에 기초자료로 활용할 수 있도록 한 것이다. 또한 기존의 분석 기술 및 악취 평가 기술보다 경제적, 효율적이며 빠른 악취문제 대응의 기반을 마련할 수 있을 것으로 기대된다.

제 2 장 문헌 고찰

2.1 PTR-ToF-MS

양자전이 비행시간형 질량분석기 (proton transfer reaction-time of flight-mass spectrometer, PTR-ToF-MS)는 주로 대기 중에 ppbv 수준의 유해대기오염물질 (hazardous air pollutants, HAPs), 휘발성유기화합물 (volatile organic compounds, VOCs), 오존 전구물질 (ozone precursors), 악취물질들을 실시간으로 분석한 연구가 주목을 받고 있다(Lindinger et al., 1998; Seo et al., 2013; Perraud et al., 2016; Kim et al., 2019; Johanna et al., 2021). PTR-ToF-MS는 운반 가스 없이 시료를 실시간 직접 주입으로 전처리 없이 정량분석 할 수 있다.

음이온이나 중성 원자 또는 분자의 양자 친화도 (proton affinity, PA, kcal/mol)는 정량적으로 해당 화학종 1몰이 양성자(+) 1몰과 반응할 때 발생하는 에너지의 양으로 표현한다. 식 (2-1)과 같이 기체상에서 어떤 음이온이 양성자 전이가 일어나면 중성 원자 또는 분자가 되고, 양자와 물질분자 사이에서 반응에서 엔탈피 (enthalpy) change의 음수이다. 이 반응들은 기체상에서 항상 발열반응이며, 에너지는 방출되며 엔탈피는 음의 값이다. 반면 양자 친화도는 양의 값을 가진다.



즉, 위 수식에서 표시된 방향으로 진행(정반응)될 때 에너지가 방출되어 엔탈피 값은 음수로서 발열 (exothermic) 반응이지만, 양자 친화도는 그 값의 절대값인 양수로 표현한다. 즉, 양의 값은 어떤 화학종이 양성자와의 반응에서 열을 방출하는 것을 의미한다.

Chong et al.(2003)는 물의 양자 친화도는 168 kcal/mol로 연구된 바 있으며, Isabelle et al.(2013)은 165 kcal/mol로 언급하고 있으며, NIST (National Institute of Standards and Technology, U. S. Department of Commerce)에서는 Hunter et al.(1998)의 연구에 의하여 물의 양자 친화도는 691 kJ/mol (165.31 kcal/mol)인 것으로 보고하고 있다. 많은 연구자들의 물의 양자 친화도 자료로부터 일반적으로 166.5 kcal/mol를

이용한다.

보통 중공음극관에서 H_2O , O_2 , NO 등의 어느 하나 이상을 reagent gas로 하여 양자 이온을 생성하고, 생성된 양자 이온이 일정한 구간에서 해당 시료 분자를 양자전이반응이 일어나게 한다. 그리고 양자 전이된 분자 이온을 보통 질량분석기로 검출한다. 양자전이반응과 ToF-MS의 검출 방식을 결합한 형태의 정밀 분석기기를 일반적으로 PTR-ToF-MS라고 말한다.



2.2 PTR-ToF-MS의 구성과 특성

2.2.1 Ion source와 양성자의 형성

PTR-ToF-MS 구성을 Fig. 2-1에 나타내었다. PTR-ToF-MS는 1. Ion source - hollow cathode glow discharge, 2. Drift tube - DC only drift tube, 3. Ion funnel - RF ion funnel, 4. Ion guide - hexapole RF ion guide, 5. Mass spectrometer - orthogonal-acceleration reflectron ToF-MS으로 구성되어 있고 이 중 주요한 부분은 Ion Source, Drift Tube, Mass Spectrometer이다.

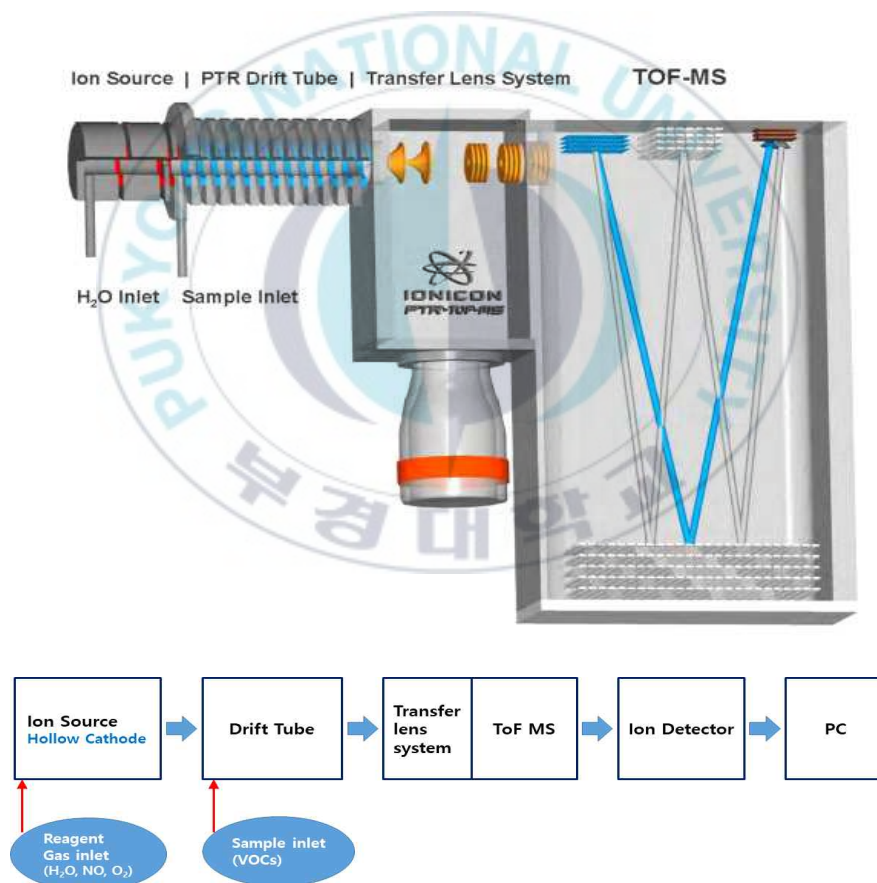


Fig. 2-1. Schematic drawing of the PTR-ToF-MS instrument.

이온화원(ion source)으로 유입된 reagent gas (H_2O , O_2 , NO 등)가 중공음극방전으로 이온화 및 조각화가 된다. Table 2-1은 대기 중 많이 존재하는 물질들과 VOCs 및 악취물질들의 양자 친화도를 나타내었다. 공기 중의 대부분을 차지하고 있는 N_2 , O_2 , Ar , CO_2 등은 물의 양자 친화도 166.5 kcal/mol보다 낮기 때문에 양자 전이 되지 못하여 PTR-ToF-MS에서 검출되지 못한다. 양자 친화도가 물보다 높은 VOCs 및 악취 물질은 쉽게 양자 전이가 가능하여 PTR-ToF-MS로 검출이 가능하다. 질량분석기는 전하를 띠는 물질들만 분석이 가능하기 때문에 분석 물질들을 이온화 시켜야 한다.

양자전이반응은 화학적 이온화 (chemical ionization, CI) 방법의 하나이다. 화학적 이온화 방법은 전자를 붙이거나 제거하여 전하를 띠게 하는 이온화 방식으로 생성물의 형성과정에서 전자전달이 일어나지 않아 반응물의 조각화 경향이 매우 적어 soft ionization이라고 할 수 있다. 이에 반해 전자충격 이온화 (electron impact ionization, EI) 방법은 70 eV 열전자 에너지가 중성 분자 또는 원자와 충돌하여 많은 조각 이온들을 만들어 질량 스펙트럼을 만들고 이를 hard ionization이라고 한다.

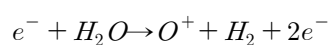
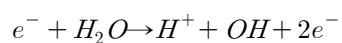
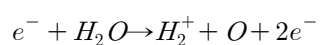
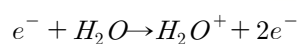
전자충격 이온화 방법은 많은 조각이온으로 분자 구조 확인이 용이하지만 모분자 이온 검출은 힘든 반면에 화학적 이온화 방법은 조각화가 거의 일어나지 않아 해석하기 쉬운 질량 스펙트럼을 얻기 때문에 신속하게 데이터를 얻을 수 있다. 따라서 VOCs 및 악취 물질을 실시간으로 분석할 수 있다.

Table 2-1. Proton affinities of some common substances

Name	Component	PA* (kcal/mol)	Name	Component	PA* (kcal/mol)
Water	H ₂ O	166.5	Hydrogen sulfide	H ₂ S	170.2
<i>Air components</i>			Hydrogen cyanide	HCN	171.4
Name	Component	PA* (kcal/mol)	Formaldehyde	CH ₂ O	171.6
Helium	He	42.5	Benzene	C ₆ H ₆	181.9
Neon	Ne	48.5	Methanol	CH ₃ OH	181.9
Argon	Ar	88.6	Acetonitrile	CH ₃ CN	188.0
Oxygen	O ₂	100.9	Ethanol	C ₂ H ₅ OH	188.3
Nitrogen	N ₂	118.2	Propanol	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	190.7
Carbon dioxide	CO ₂	130.9	Acetone	CH ₃ COCH ₃	196.7
Methane	CH ₄	129.9	Diethyl ether	(C ₂ H ₅) ₂ O	200.3
Nitrous oxide	N ₂ O	136.5	Dimethyl sulfide	(CH ₃) ₂ S	200.5

*PA; Proton Affinity

Fig. 2-2.에서와 같이 H₂O를 reagent gas로 이용한 경우 중공음극방전으로 아래의 반응이 일어난다.



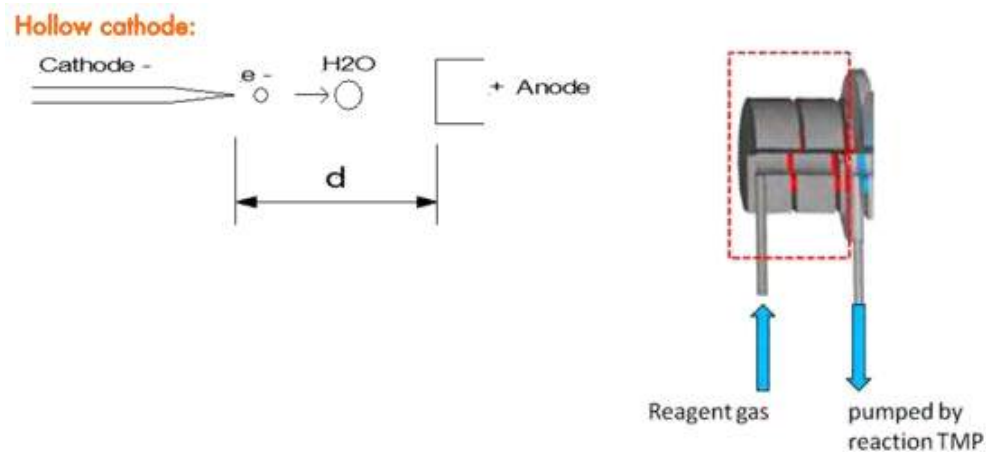


Fig. 2-2. Ion source-hollow cathode discharge.

여기서 생성된 이온들과 H_2O 와 두 번째 단계에서 반응하여 매우 높은 순도(> 99.5 %)를 가진 양성화 된 물 이온(H_3O^+)으로 재결합하여 생성된다(Fig. 2-3). Table 2-2는 reagent gas(H_2O , O_2 , NO)의 생성이온과 효율, 불순물을 나타내었다.

Production of H_3O^+ - Ion Molecule Reactions

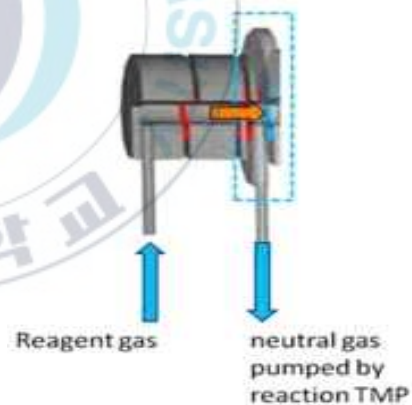
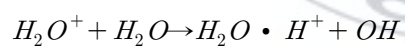
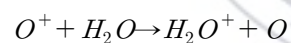
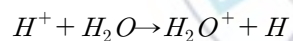
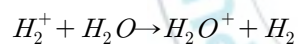


Fig. 2-3. Second part of the source.

Table 2-2. Reagent gas is a production ion and efficiency

Reagent gas	Production ion	Impurity ion	Efficiency(%)
Water	H_3O^+	O_2^+, NO^+	99
Oxygen	O_2^+	H_3O^+, NO^+, NO_2^+	90-95
Oxygen, Nitrogen	NO^+	H_3O^+, O_2^+, NO_2^+	90-95

2.2.2 Drift tube와 양자 전이 반응

이온화원에서 만들어진 H_3O^+ 와 VOCs(B) 의 양자전이반응이 이루어지는 곳이다(Fig. 2-4). 양성화 된 물이온(H_3O^+)과 VOCs(B) 가 상호작용 하는 동안 양성자는 물이온(H_3O^+)에서 VOCs(B) 로 전달되어 이온화된 생성이온(BH^+)및 중성 물분자(H_2O)로 된다. PTR-ToF-MS의 기본 프로세스는 다음과 같다.

Proton Transfer Reaction: $\text{AH}^+ + \text{B} \rightarrow \text{A} + \text{BH}^+$

Charge Transfer Reaction: $\text{A}^+ + \text{B} \rightarrow \text{A} + \text{B}^+$

Chemical Ionization reaction scheme: $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{B} \xrightarrow{k} \text{BH}^+ + \text{H}_2\text{O}$

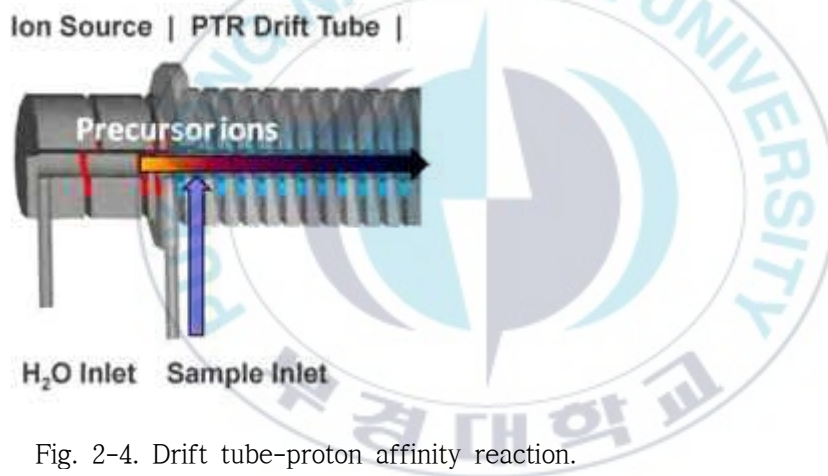


Fig. 2-4. Drift tube-proton affinity reaction.

2.2.3 Ion funnel 과 Ion guide

PTR-ToF-MS에서 ion funnel은 반응 영역의 일부가 아니라 주로 이온을 비행시간형 질량 분석관으로 집중시키기 위한 것이다. 헥사폴 ion guide는 반응 영역과 질량 분광계 사이에 설치되며 높은 초점 파워 뿐만 아니라 넓은 질량 범위를 통해 탁월한 focusing 기능을 갖추고 있다. 이런 이온 초점 장치인 ion funnel과 ion guide가 직렬로 연결되어 있고 분해나 다른 반응이 일어나지 않게 설정되어 있어 PTR drift tube에서 lens system (ion funnel, ion guide)을 통과하는 동안 이온 손실이 줄어들어 감도와 질량 분해능은 높이고 검출 한계는 낮추는 역할을 한다.

2.2.4 ToF mass spectrometer

비행시간형 질량분석기는 이온을 가속시키는 가속 (acceleration)영역과 질량이 분리되는 Field-free영역으로 구분된다. 이온화된 샘플 가스는 비행시간형 질량분석 챔버로 유입되어 Pulser에서 전기적인 힘으로 수직으로 가속된다. 전위차 U 를 통해 Field-free 영역으로 가속된 이온은 V 모양으로 비행을 하며 질량의 크기에 따라 분리된다. 이온이 가속 된 후 속도는 질량에 반비례하고, 시간에 따라 식을 정리하면 m/z 를 계산할 수 있다. 비행시간형 챔버에서 반사구역 (reflector)을 두 개 사용하면 W mode로 사용 가능하고, W mode로 분석 시 비행시간이 2배 길어지기 때문에 질량 분해능이 늘어난다. 질량 분해능이 늘어나는 대신 reflector에서 이온의 손실이 커진다.

검출기 (microchannel plate, MCP)는 두 개의 플레이트로 이루어져 있으며 단계별로 전자를 증폭한다. 플레이트는 직경 약 $10\mu\text{m}$ 의 micro-channel로 이루어져 있고, 첫 번째 플레이트는 약 8° 정도 기울어 있다. 많은 micro-channel에서 동시에 전자를 증폭하여 수명은 사용 조건(전압, 압력)에 따라 다르며 진공상태가 좋지 않은 경우 수명이 짧아진다.

2.3 PTR-ToF-MS를 통한 절대정량

PTR-ToF-MS는 기본적으로 절대 정량법을 사용한다. Drift tube에 reagent gas ion이 과량으로 존재하기 때문에 이온-분자 반응은 1차 반응속도로 일어난다. 따라서 농도는 H_3O^+ 를 통해 반응속도, 시간을 이용하여 계산 할 수 있다.

Chemical Ionization reaction scheme: $H_3O^+ + B \xrightarrow{k} BH^+ + H_2O$

Chemical Kinetics: $d[H_3O^+] = -k[H_3O^+][B]dt_r$

$[H_3O^+]$ Concentration of primary ions

$[B]$ Concentration of the trace gas

k Reaction rate constant

t_r Reaction time t

k 는 반응속도상수이고 t_r 은 VOCs가 drift tube에 체류하는 시간으로 전압, 온도, 압력에 따라 (2-3) 식으로 계산할 수 있다.

$$t_r = \frac{L}{v_d} = \frac{L}{\mu(p, T) \cdot E} = \frac{L^2}{\mu(p, T) \cdot U} \dots\dots\dots (2-3)$$

L Length of the drift tube

$\mu(p, T)$ Ion mobility

U Drift voltage

v_d Drift velocity

반응시간은 drift tube 길이를 drift tube 속도로 나누어 구할 수 있으며 속도는 ion mobility와 전기장 세기에 변화한다.

$$v_d = \mu \cdot E$$

전기장 세기는 거리와 전압으로 표시 할 수 있다.

$$E = \frac{U}{L}$$

위의 화학반응식에서 다음과 같이 속도 방정식을 풀 수 있다. reagent gas ion의 감소는 VOCs이온의 증가에 해당한다.

$$-\frac{d[H_3O^+]}{dt} = \frac{d[BH^+]}{dt} = k[H_3O^+][B]$$

$$-\frac{d[H_3O^+]}{dt} = k[H_3O^+][B]$$

$$\frac{1}{[H_3O^+]} d[H_3O^+] = -k[B]dt$$

$$\int_0^t \frac{1}{[H_3O^+]} d[H_3O^+] = \int_0^t -k[B]dt$$

$$[\ln[H_3O^+]]_0^t = \int_0^t -k[B]dt$$

$$\ln[H_3O^+]_t - \ln[H_3O^+]_0 = \int_0^t -k[B]dt$$

$$\ln \frac{[H_3O^+]_t}{[H_3O^+]_0} = -k[B] \cdot t$$

$$[H_3O^+]_t = [H_3O^+]_0 \cdot e^{-k[B]t}$$

VOCs 이온의 증가는 (2-4)와 같다.

$$\frac{d[BH^+]}{dt} = k[H_3O^+][B] = k[H_3O^+]_0 \cdot e^{-k[B]t} \cdot [B] \dots\dots\dots (2-4)$$

반응시간 0에서 t_r 까지 적분하면

$$[BH^+] = \int_0^{t_r} k[H_3O^+]_0 \cdot e^{-k[B]t} \cdot [B]$$

$$[BH^+] = k[H_3O^+][B] \cdot \frac{1}{-k[B]} \cdot e^{-k[B]t|_0} = [H_3O^+] \cdot (1 - e^{-k[B]t})$$

$$[B] = \ln\left(1 - \frac{[BH^+]}{[H_3O^+]}\right) ; \ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} \dots$$

$$[B] \approx \frac{[BH^+]}{-k \cdot t \cdot [H_3O^+]_0}$$

reaction chamber 내에 공기의 밀도는 (2-5)와 같다.

$$[air] = \frac{273.15K \cdot 6.02 \cdot 10^{23} cm^{-3} \cdot P_{drift}[hpa]}{T_{drift}[K] \cdot 22400 \cdot 1013[hpa]} \dots\dots\dots (2-5)$$

P_{drift} Drift pressure
 T_{drift} Drift temperature

반응 시간은 다음과 같다.

$$t_r = \frac{L^2}{\mu U} = \frac{L^2 \cdot 273.15K \cdot P_{drift}[hpa]}{\mu_0 \cdot T_{drift}[K] \cdot 1013[hpa] \cdot U} ; \mu_0 = 2.8 \left[\frac{cm^2}{Vs} \right]$$

최종적으로 절대정량이 가능한 산정식은 식 (2-6)과 (2-7)에 나타내었으며, 식 (2-6)의 농도[ppbv] 계산식에서 세부 단위를 넣어 표현하면 (2-7)과 같이 나타낼 수 있다.

$$[B]_{ppbv} = \frac{[B]}{[air]} 10^9$$

$$= \frac{[BH^+] \cdot \mu_0 \cdot T_{drift}^2 \cdot 1013^2 \cdot U}{-k \cdot L^2 \cdot (273.15)^2 \cdot P_{drift}^2 \cdot [H_3O^+]_0} \cdot \frac{22400}{6.02 \cdot 10^{23}} \cdot \frac{Tr_{H_3O^+}}{Tr_{BH^+}} \cdot 10^9 \dots\dots (2-6)$$

$$= \frac{[BH^+] \cdot \mu_0 \left[\frac{cm^2}{Vs} \right] \cdot T_{drift}^2 [K]^2 \cdot 1013^2 [hpa]^2 \cdot U [V]}{-k \left[\frac{cm^3}{s} \right] \cdot L^2 [cm^2] \cdot (273.15K)^2 \cdot P_{drift}^2 [hpa]^2 \cdot [H_3O^+]_0} \cdot \frac{22400}{6.02 \cdot 10^{23} cm^{-3}} \cdot \frac{Tr_{H_3O^+}}{Tr_{BH^+}} \cdot 10^9$$

\dots\dots\dots (2-7)

$Tr_{H_3O^+}$	transmission factor for mass of reagent ions ($H_3O^+ = 21$)
Tr_{BH^+}	transmission factor for mass of product ion (BH^+)
BH^+	product ion signal [cps or A]
μ_0	ion mobility = $2.8 [cm^2/Vs]$
T_{drift}	drift temperature [K]
U	drift voltage [V]
k	reaction rate constant [cm^3/s]
L	length of the drift tube [cm]
P_{drift}	drift pressure [hpa]
H_3O^+	reagent ions signal [cps or A] To avoid detector saturation effects, the isotope of H_3O^+ (on m/z 21) is measured and the signal is corrected by the isotopic ratio ($\times 488$). This is not shown in the formula.

PTR-ToF-MS의 절대 정량법은 필요한 모든 변수를 알면 방정식을 통해 가스 표준 없이 측정된 공기 볼륨에서 악취 물질의 농도를 계산할 수 있다. 여기 변수 중에서 drift 압력, 온도, 길이, 전압, H_3O^+ 시그널 등은 PTR-ToF-MS의 분석조건에서 거의 일정하다. 반면 가장 중요한 변수는 반응속도상수(k)와 이온 통과율(Tr)로 조건에 따라 변화 할 수 있으며, 물질마다 다르게 나타나는 변수로 질량분석에 중요한 요소이다. 분석 조건에서 drift tube에서 H_3O^+ 이온과 VOCs의 반응시간(체류시간)이 항상 일정하게 유지되고 반응속도상수를 일정하게 $2 \times 10^{-9} cm^3s^{-1}$ 으로 적용한다면 실시간으로 VOCs 농도를 얻을 수 있지만 일반적으로 H_3O^+ 사용 시 VOCs의 편차는 $\pm 30\%$ 정도이다. VOCs 반응속도는 이온과 분자의 충돌속도에 의존하므로 반응속도상수는 이론적으로 계산 할 수 있고 실험적으로 얻을 수도 있으며 많은 문헌에서 찾을 수 있다. 하지만 아직 확인되지 않은 많은 VOCs 반응속도상수들이 있고 정확한 정량분석을 위해서는 그에 따른 많은 연구가 이루어져야 한다.

2.4 악취물질의 특성과 최소감지농도값

“악취”란 황화수소, 메르캅탄류, 아민류, 그 밖에 자극성이 있는 물질이 사람의 후각을 자극하여 불쾌감과 혐오감을 주는 냄새로 정의하고 있다(환경부, 2019). 악취는 기체상의 물질로 냄새를 유발하는 주요 악취오염물질만도 1,000여 종에 이르고 있으며 이들은 한 가지 물질의 냄새로 영향을 주기보다 여러 물질이 섞여 복합적으로 작용하며, 인간의 호흡에 의해 공기 중에 포함되어 있는 악취를 곧바로 감지하기 때문에 건강상 피해와 정신적, 심미적으로 심각하게 악영향을 초래한다(Selena, 2006). 그러나 개인적인 후각의 차이, 정신적, 육체적 상태 및 환경조건에 따라서 피해의 정도가 다르게 나타나기 때문에 악취를 평가하고 구체적으로 입증하기가 곤란하다. 최근 악취문제는 웰빙현상과 더불어, 산업현장에서 지속적인 악취저감이 이루어지고 있으나, 맑은 공기를 요구하는 웰빙 가속화에 그 민원도 점차 증대되어 극미량 분석을 통한 악취저감 및 관리가 요구되고 있는 시점이다(환경부, 2012).

2.4.1 악취물질의 특성

악취의 주요 발생원으로는 악취물질을 원료로 하는 화학·공업 계통의 고무·페인트·주물·약품·플라스틱·제지·도장·도금 공정 등의 주변이나 축산 계통, 분뇨·하폐수처리장, 산업폐수 등 폐수 처리장과 도시, 공공시설인 생활하수 처리장, 쓰레기매립장 등 배출시설이 매우 다양하다. 각 종 발생원에서 배출되는 악취 유발물질들은 유기성 가스가 대부분을 차지하고 있고 관능기에 따라서 유기산류, 알코올류, 아민류, 방향족화합물류, 알데하이드류, 에스테르류, 황화합물류 등이 있으며, 냄새는 물질의 종류에 따라 차이가 있으며 이러한 물질 일부가 악취로 인식되게 된다. 악취의 주요 형태로는 계란·생선 등이 썩는 것과 같은 부패성 냄새, 암모니아성 냄새, 땀 냄새, 강한 자극을 주는 냄새 등으로 구분하여 볼 수 있다. 일반적으로 냄새를 유발하는 물질은 쉽게 휘발될 수 있는 분자량이 300보다 작고, 비이온성인 화학물질로 분자 구조 및 작용기에 따라 냄새 특성이 각기 다르다. Table 2-3에 화합물에 따른 냄새의 특성을 나타내었다(김동술, 2011).

우리 몸의 모든 감각기관은 동일한 종류와 강도의 자극이 지속적으로 주어지면 시간이 지날수록 그 자극에 무쳐지게 되어 결국 뇌가 거의 반응하지 않게 되는데 이를 순응현상이라고 한다. 이 순응 현상이 후각에도 나타나게 되는데 대기 중에 악취물질이 장기간 존재하는 경우 처음에는 이를 강하게 인식하나, 시간경과에 따라 냄새에 익숙해지는 현상으로 후각의 피로(疲勞)현상이라고도 하며 이는 악취에 대한 방어 수

단으로 볼 수 있다. 또 선택적 피로란 순응적 피로 상태 하에서도 다른 냄새인 경우 금방 냄새를 식별하는 것을 말한다. 예를 들어 특정업종에 근무하는 종업원이 자기가 근무하는 사업장보다 다른 공장에서 발생하는 악취에 대하여는 민감하게 반응하는 사례는 이러한 현상과 밀접한 관련이 있다.

후각의 피로나 순응에 따른 회복시간은 짧으며, 자극강도와 순응시간은 비례하는 경향이 있다. 일반적으로 냄새에 대한 반응시간은 0.2~0.5초, 순응 시간은 15~30초로 알려져 있다.

후각의 피로는 무후(無嗅)의 상태와 관련이 있는데, 무후란 악취물질이 대기 중에 존재하더라도 이를 인식하지 못하는 상태, 완전한 피로 상태를 말하며, 악취물질이 최소감지농도 이하인 무취(無臭) 상태와는 차이가 있다.

악취는 온도나 습도와도 밀접한 관계가 있다. 통상의 악취물질은 26~30 ℃에서 강한 영향을 미치며, 온도가 낮아질수록 악취의 세기가 감소하는 경향이 있고 습도는 60~80 %의 상대습도에서 민감하게 반응한다. 따라서 저기압이나 기온역전 등 대기 확산이 불량한 기상조건에서는 발생원 주위뿐만 아니라 원거리까지 영향을 미치게 되는데, 특히 풍향, 풍속 등 기상조건이 피해의 정도를 좌우하는 주요 원인으로 작용하고 있다.

Table 2-3. Characteristics of odorous substances

Compounds	Characteristics of odor	Substances
Sulfurs compounds	onions, rotten cabbages smell	Methyl mercaptane(CH_3SH), Methyl sulfide($(\text{CH}_3)_2\text{S}$), Methyl disulfide(CH_3SSCH_3) et al.
	eggs rotten smell	Hydrogen sulfide(H_2S) et al.
Nitrogen compounds	excrement smell	Ammonia(NH_3), Ethylamine($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$) et al.
	fishes rot smell	Methylamine(CH_3NH_2), Trimethylamine($(\text{CH}_3)_3\text{N}$) et al.
Aldehydes	stimulating, sour, burning smell	Acetaldehyde(CH_3CHO), Propionaldehyde($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$), n-Butyraldehyde($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CHO}$), i-Butyraldehyde($(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$), n-Valeraldehyde($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CHO}$), i-Valeraldehyde($(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CHO}$) et al.
Hydrocarbons	stimulating thinner smell	Ethyl acetate($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$), Methyl isobutyl ketone($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) et al.
	gasoline smell	Toluene($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$), Styrene($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{CH}=\text{CH}_2$), Xylene($\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$) et al.
Fatty acids	stimulating sour smell	Propionic acid($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$) et al.
	sweat smell	n-Butyric acid($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$) et al.
	wet shoes smell	n-Valeric acid($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$), i-Valeric acid($(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOH}$) et al.
Halogen	stimulating smell	Chlorine, Fluoride et al.

2.4.2 최소감지농도

최소감지농도 (threshold limit value, TLV)는 사람이 냄새로 느낄 수 있는 최저농도로 환경부에서 정의하고 있다. “최소감지농도”란 악취성분이 낮은 농도에서는 감각기에 인지되지 않으나 농도가 증가되면서 감각기에 인지(반응)되는데 이러한 경계치 농도 값을 말하며, 이를 역치(閾値)라고도 한다. 악취의 세기(강도) 측정은 관능시험법 중 공기희석관능법을 이용한다. 우리나라와 일본에서 주로 공기희석관능법 중 공기희석방법을 3의 지수형태로 희석배수를 증가해 가면서 악취 판정인 별로 감지할 수 있는 희석배수를 측정하는 3점 하강법을 채택하고 있으며, Nagata (1990), Ishikawa 와 Nishida (2000)의 연구에 따르면 희석배수 증가에 따라 최종단계에서 감지한 희석배수와 최초로 감지 못한 희석배수의 중간 희석배수에 해당하는 농도를 최소감지농도로 산정하고 있다.

Table 2-4는 Nagata (1990)가 연구한 악취물질 223종의 최소감지농도를 포함하여 분자량이 작은 물질부터 높은 물질 순으로 하여 composition, mass(M+1), proton affinity에 대해 정리하였다. 이 중 환경부에서 지정한 주요 악취물질 22종을 포함하고 있다.

최소감지농도는 냄새원인 물질에 따라 큰 차이가 있다. 이는 악취원인 물질의 제반특성에 기인하며 특히 높은 증기압을 갖는 원인물질 일수록 대기에 더 많은 분자를 제공하므로 악취강도가 강하며 용해도가 높을수록 후각기관의 점액층에 잘 침투하므로 작은 악취농도에서도 악취를 쉽게 느낀다.

이러한 최소감지농도 값은 기기분석을 통해 획득된 악취물질농도 정량값을 해당 최소감지농도값으로 나누는 방법으로 각 물질별 예상악취강도 산정과 악취특성 평가에 중요한 자료가 된다.

Table 2-4. Composition, Mass(M+1), TLV(Threshold limit values) and proton affinity of 223 odor compounds(~continuous)

No	Compounds	Composition	Mass(M+1)	TLV ^b (ppmv)	Proton affinity ^{2a, 3} (kcal/mol)
1	Ammonia	NH ₃	18.0338	1.5	204.21
2	Formaldehyde	CH ₂ O	31.0178	0.5	170.55
3	Methylamine	CH ₅ N	32.0500	0.035	214.90
4	Methanol	CH ₄ O	33.0335	33	180.45
5	Hydrogen sulfide*	H ₂ S	34.9950	0.00041	168.50
6	Chlorine	Cl	35.9761	0.049	122.80
7	Acetonitrile	C ₂ H ₃ N	42.0338	13	186.41
8	propene	C ₃ H ₆	43.0542	13	179.81
9	Acetaldehyde*	C ₂ H ₄ O	45.0335	0.0015	183.85
10	Propane	C ₃ H ₈	45.0699	1500	150.50
11	Ethylamine	C ₂ H ₇ N	46.0651	0.046	218.18
12	Dimethylamine	C ₂ H ₇ N	46.0651	0.033	222.37
13	Nitrogen dioxide	NO ₂	47.0007	0.12	141.10
14	Ethanol	C ₂ H ₆ O	47.0490	0.52	185.74
15	Ozone	O ₃	49.0000	0.0032	149.64
16	Methyl mercaptane*	CH ₄ S	49.0106	0.00007	185.02
17	Acrylonitrile	C ₃ H ₃ N	54.0338	8.8	187.73
18	1,3-Butadiene	C ₄ H ₆	55.0542	0.23	187.42
19	Acrolein	C ₃ H ₄ O	57.0335	0.0036	190.67
20	1-Butene	C ₄ H ₈	57.0699	0.36	
21	Isobutene	C ₄ H ₈	57.0699	10	
22	Acetone	C ₃ H ₆ O	59.0491	42	194.26
23	Propionaldehyde*	C ₃ H ₆ O	59.0497	0.001	187.60
24	n-Butane	C ₄ H ₁₀	59.0861	1200	
25	n-Propylamine	C ₃ H ₉ N	60.0808	0.061	219.57
26	Isopropylamine	C ₃ H ₉ N	60.0808	0.025	221.00
27	Trimethylamine*	C ₃ H ₉ N	60.0808	0.000032	227.01
28	Carbonyl sulfide	COS	60.9748	0.155	150.20
29	Methyl formate	C ₂ H ₄ O ₂	61.0284	130	187.20
30	Acetic acid	C ₂ H ₄ O ₂	61.0284	0.006	190.2
31	n-Propanol	C ₃ H ₈ O	61.0648	0.094	188.16
32	IsoPropanol	C ₃ H ₈ O	61.0648	26	189.71
33	Dimethyl sulfide*	C ₂ H ₆ S	63.0263	0.003	198.80
34	Ethyl mercaptane	C ₂ H ₆ S	63.0263	0.0000087	188.90
35	Sulfur dioxide	SO ₂	64.9692	0.87	160.50
36	Methacrylonitrile	C ₄ H ₅ N	67.0892	8	
37	Isoprene	C ₅ H ₈	69.0699	0.048	197.70
38	Furane	C ₄ H ₄ O	69.0700	9.9	
39	Methacrolein	C ₄ H ₆ O	71.0491	0.0085	193.01
40	Crotonaldehyde	C ₄ H ₆ O	71.0491	0.023	198.70
41	Cyclopentane	C ₅ H ₁₀	71.0855	2.5	
42	1-Pentene	C ₅ H ₁₀	71.0855	0.1	
43	2,5-Dihydrofuran	C ₄ H ₆ O	71.0900	0.093	
44	Isobutyraldehyde*	C ₄ H ₈ O	73.0648	0.00035	190.70
45	n-Butyraldehyde*	C ₄ H ₈ O	73.0653	0.00067	189.50
46	Methyl ethyl Ketone	C ₄ H ₈ O ₂	73.0653	0.44	197.80
47	n-Pentane	C ₅ H ₁₂	73.1012	1.4	
48	Isopentane	C ₅ H ₁₂	73.1012	1.3	
49	n-Butylamine	C ₄ H ₁₁ N	74.0964	0.17	220.45
50	Diethylamine	C ₄ H ₁₁ N	74.0964	0.048	227.85
51	Isobutylamine	C ₄ H ₁₁ N	74.1400	0.0015	
52	sec. Butylamine	C ₄ H ₁₁ N	74.1400	0.17	
53	tert. Butylamine	C ₄ H ₁₁ N	74.1400	0.17	
54	Ethyl formate	C ₃ H ₆ O ₂	75.0441	2.7	191.24
55	Methyl acetate	C ₃ H ₆ O ₂	75.0441	1.7	196.56
56	Propionic acid*	C ₃ H ₆ O ₂	75.0441	0.0057	227.01
57	n-Butanol	C ₄ H ₁₀ O	75.0804	0.038	188.80
58	Isobutanol*	C ₄ H ₁₀ O	75.0804	0.011	188.80
59	tert. Butanol	C ₄ H ₁₀ O	75.0804	4.5	192.00
60	sec. Butanol	C ₄ H ₁₀ O	75.0810	0.22	194.80
61	Carbon disulfide	CS ₂	76.9515	0.21	163.13
62	n-Propyl mercaptance	C ₃ H ₈ S	77.0425	0.000013	189.70
63	Isopropyl mercaptance	C ₃ H ₈ S	77.0425	0.000006	192.20
64	Benzene	C ₆ H ₆	79.0542	2.7	179.52
65	Pyridine	C ₅ H ₅ N	80.0495	0.063	222.49
66	Dichloromethane	CH ₂ Cl ₂	84.9606	160	151.00
67	Thiophene	C ₄ H ₄ S	85.0107	0.00056	194.98
68	Methylcyclopentane	C ₆ H ₁₂	85.1012	1.7	181.60
69	1-Hexene	C ₆ H ₁₂	85.1012	0.14	192.63
70	Methyl acrylate	C ₄ H ₆ O ₂	87.0441	0.0035	194.80
71	Diacetyl	C ₄ H ₆ O ₂	87.0441	0.00005	192.10
72	Isovaleraldehyde*	C ₅ H ₁₀ O	87.0804	0.0001	
73	n-Valeraldehyde*	C ₅ H ₁₀ O	87.0804	0.00041	190.70
74	Methyl n-propyl Ketone	C ₅ H ₁₀ O ₂	87.0810	0.028	200.00
75	Methyl isopropyl Ketone	C ₅ H ₁₀ O	87.0810	0.5	200.00

Table 2-4. Composition, Mass(M+1), TLV(Threshold limit values) and proton affinity of 223 odor compounds(~continuous)

No	Compounds	Composition	Mass(M+1)	TLV ^b (ppmv)	Proton affinity ^{a, c} (kcal/mol)
76	n-Hexane	C6H14	87.1168	1.5	
77	Isohexane(2-MPen)	C6H14	87.1168	7	
78	3-Methylpentane	C6H14	87.1168	8.9	
79	2,2-Dimethylbutane	C6H14	87.1168	20	
80	Methyl allyl sulfide	C4H8S	89.0419	0.00014	
81	Allyl sulfide	C4H8S	89.0419	0.00022	
82	Tetrahydrothiophene	C4H8S	89.0419	0.00062	203.00
83	n-Propyl formate	C4H8O2	89.0597	0.96	193.30
84	Isopropyl formate	C4H8O2	89.0597	0.29	193.90
85	Methyl propionate	C4H8O2	89.0597	0.098	198.50
86	n-Butyric acid*	C4H8O2	89.0597	0.00019	
87	Isobutyric acid	C4H8O2	89.0597	0.0015	
88	Ethyl acetate*	C4H8O2	89.0597	0.87	199.93
89	n-Pentanol	C5H12O	89.0961	0.1	192.80
90	Isopentanol	C5H12O	89.0961	0.0017	
91	sec. Pentanol	C5H12O	89.0961	0.29	
92	tert. Pentanol	C5H12O	89.0961	0.088	
93	Diethyl sulfide	C4H10S	91.0581	0.000033	204.50
94	n-Butyl mercaptance	C4H10S	91.0581	0.0000028	191.70
95	Isobutyl mercaptance	C4H10S	91.0581	0.0000068	191.90
96	sec. Butyl mercaptance	C4H10S	91.0581	0.00003	194.30
97	tert. Butyl mercaptance	C4H10S	91.0581	0.000029	195.10
98	2-Ethoxyethanol	C4H10O2	91.0754	0.58	
99	Toluene*	C7H8	93.0699	0.33	187.56
100	Dimethyl disulfide*	C2H6S2	94.9984	0.0022	195.05
101	Diethyl disulfide	C2H6S2	94.9984	0.002	
102	Phenol	C6H6O	95.0491	0.0056	195.53
103	Methylcyclohexane	C7H14	99.1168	0.15	
104	1-Heptene	C7H14	99.1168	0.37	
105	Ethyl acrylate	C5H8O2	101.0597	0.00026	
106	Methyl methacrylate	C5H8O2	101.0597	0.21	198.90
107	n-Hexylaldehyde	C6H12O	101.0961	0.00028	190.36
108	Methyl n-butyl Ketone	C6H12O	101.0961	0.024	201.50
109	Methyl isobutyl Ketone*	C6H12O	101.0961	0.17	
110	Methyl sec.butyl Ketone	C6H12O	101.0961	0.024	
111	Methyl tert.butyl Ketone	C6H12O	101.0961	0.043	200.98
112	2,3-Dimethylbutane	C7H16	101.1325	0.42	
113	n-Heptane	C7H16	101.1325	0.67	
114	Isoheptane(2-MHex)	C7H16	101.1325	0.42	
115	3-Methylhexane	C7H16	101.1325	0.84	
116	2,2-Dimethylpentane	C7H16	101.1325	38	
117	2,3-Dimethylpentane	C7H16	101.1325	4.5	
118	2,4-Dimethylpentane	C7H16	101.1325	0.94	
119	Triethylamine	C6H15N	102.1277	0.0054	234.88
120	n-Butyl formate	C5H10O2	103.0754	0.087	192.82
121	Isopropyl acetate	C5H10O2	103.0754	0.16	200.14
122	Ethyl propionate	C5H10O2	103.0754	0.007	200.00
123	Methyl n-butyrate	C5H10O2	103.0754	0.0071	202.20
124	Isobutyl formate	C5H10O2	103.0754	0.49	
125	n-propyl acetate	C5H10O2	103.0754	0.24	
126	Methyl isobutyrate	C5H10O2	103.0754	0.0019	
127	n-Valeric acid*	C5H10O2	103.0754	0.000037	
128	Isovaleric acid*	C5H10O2	103.0754	0.000078	
129	n-Hexanol	C6H14O	103.1117	0.006	191.15
130	Styrene*	C8H8	105.0699	0.035	200.84
131	n-Amyl mercaptance	C5H12S	105.0732	0.00000078	193.60
132	Isoamyl mercaptance	C5H12S	105.0732	0.00000077	193.70
133	Ethylbenzene	C8H10	107.0855	0.17	188.52
134	o-Xylene*	C8H10	107.0855	0.38	190.43
135	m-Xylene*	C8H10	107.0855	0.041	194.26
136	p-Xylene*	C8H10	107.0855	0.058	190.05
137	o-Cresol	C7H8O	109.0648	0.00028	
138	m-Cresol	C7H8O	109.0648	0.0001	
139	p-Cresol	C7H8O	109.0648	0.000054	194.93
140	1-Octene	C8H16	113.1325	0.001	
141	n-Hepthylaldehyde	C7H14O	115.1117	0.00018	
142	Methyl n-amyl Ketone	C7H14O	115.1117	0.0068	202.10
143	Methyl isoamyl Ketone	C7H14O	115.1117	0.0021	
144	n-Octane	C8H18	115.1481	1.7	
145	Isooctane(2-MHep)	C8H18	115.1481	0.11	
146	3-Methylheptane	C8H18	115.1481	1.5	
147	4-Methylheptane	C8H18	115.1481	1.7	
148	2,2,4-Trimethylpentane	C8H18	115.1481	0.67	
149	3-Ethylhexane	C8H18	115.2363	0.37	
150	Isobutyl acetate	C6H12O2	117.0910	0.008	

Table 2-4. Composition, Mass(M+1), TLV(Threshold limit values) and proton affinity of 223 odor compounds

No	Compounds	Composition	Mass(M+1)	TLV ¹⁾ (ppmv)	Proton affinity ^{2), 3)} (kcal/mol)
151	sec. Butyl acetate	C6H12O2	117.0910	0.0024	202.40
152	tert. Butyl acetate	C6H12O2	117.0910	0.071	
153	n-Propyl propionate	C6H12O2	117.0910	0.058	
154	Isopropyl propionate	C6H12O2	117.0910	0.0041	
155	Ethyl n-butyrate	C6H12O2	117.0910	0.00004	
156	Ethyl isobutyrate	C6H12O2	117.0910	0.000022	
157	Methyl n-valerate	C6H12O2	117.0910	0.0022	
158	Methyl isovalerate	C6H12O2	117.0910	0.0022	
159	n-Hexanoic acid	C6H12O2	117.0910	0.0006	
160	Isohexanoic acid	C6H12O2	117.0910	0.0004	
161	n-Butyl acetate	C6H12O2	117.0910	0.016	191.15
162	n-Heptanol	C7H16O	117.1274	0.0048	
163	Indole	C8H7N	118.0651	0.0003	
164	Chloroform	CHCl3	118.9217	3.8	
165	n-Hexyl mercaptance	C6H14S	119.0889	0.000015	
166	2-n-Butoxyethanol	C6H14O2	119.1067	0.048	
167	n-Propylbenzene	C9H12	121.1012	0.0038	
168	Isopropylbenzene	C9H12	121.1012	0.0084	
169	1,2,4-Trimethylbenzene	C9H12	121.1012	0.12	
170	1,3,5-Trimethylbenzene	C9H12	121.1012	0.17	200.05
171	o-Ethyltoluene	C9H12	121.1012	0.074	
172	m-Ethyltoluene	C9H12	121.1012	0.018	
173	p-Ethyltoluene	C9H12	121.1012	0.0083	
174	1-Nonene	C9H18	127.1481	0.00054	
175	n-Butyl acrylate	C7H12O2	129.0910	0.00055	
176	Isobutyl acrylate	C7H12O2	129.0910	0.0009	
177	n-Octylaldehyde	C8H16O	129.1274	0.00001	
178	n-Nonane	C9H20	129.1638	2.2	
179	2,2,5-Trimethylhexane	C9H20	129.1638	0.9	
180	Trichloroethylene	C2HCl3	130.9217	3.9	191.15
181	n-Propyl n-butyrate	C7H14O2	131.1067	0.011	
182	Isopropyl n-butyrate	C7H14O2	131.1067	0.0062	
183	n-Propyl isobutyrate	C7H14O2	131.1067	0.002	
184	Isopropyl isobutyrate	C7H14O2	131.1067	0.035	
185	Ethyl isovalerate	C7H14O2	131.1067	0.000013	
186	n-Butyl propionate	C7H14O2	131.1067	0.036	
187	Isobutyl propionate	C7H14O2	131.1067	0.02	
188	Ethyl n-valerate	C7H14O2	131.1067	0.00011	
189	n-Octanol	C8H18O	131.1430	0.0027	
190	Isooctanol	C8H18O	131.1430	0.0093	193.71
191	Skatole	C9H9N	132.1720	0.0000056	
192	2-Ethoxyethyl acetate	C6H12O3	133.0859	0.049	
193	1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene	C10H12	133.1012	0.0093	
194	1-Butoxy-2-propanol	C7H16O2	133.1223	0.16	
195	o-Diethylbenzene	C10H14	135.1168	0.0094	
196	m-Diethylbenzene	C10H14	135.1168	0.07	
197	p-Diethylbenzene	C10H14	135.1168	0.00039	
198	n-Butylbenzene	C10H14	135.1168	0.0085	189.45
199	1,2,3,4-Tetramethylbenzene	C10H14	135.1168	0.011	
200	Ethyl-o-toluidine	C9H13N	136.1126	0.026	
201	α -Pinene	C10H16	137.1325	0.018	
202	β -Pinene	C10H16	137.1325	0.033	
203	Limonene	C10H16	137.1325	0.038	
204	n-Nonylaldehyde	C9H18O	143.1430	0.00034	
205	n-Decane	C10H22	143.1794	0.62	
206	n-Propyl n-valerate	C8H16O2	145.1223	0.0033	
207	n-Propyl isovalerate	C8H16O2	145.1223	0.000056	189.45
208	n-Hexyl acetate	C8H16O2	145.1223	0.018	
209	n-Butyl n-butyrate	C8H16O2	145.1223	0.0048	
210	Isobutyl n-butyrate	C8H16O2	145.1223	0.0016	
211	n-Butyl isobutyrate	C8H16O2	145.1223	0.022	
212	Isobutyl isobutyrate	C8H16O2	145.1223	0.075	
213	n-Nonanol	C9H20O	145.1587	0.0009	
214	Diallyl disulfide	C6H10S2	147.0297	0.00022	
215	Carbon tetrachloride	CCl4	152.8827	4.6	
216	n-Decylaldehyde	C10H20O	157.1587	0.0004	189.45
217	n-Undecane	C11H24	157.1951	0.87	
218	n-Butyl isovalerate	C9H18O2	159.1380	0.012	
219	Isobutyl isovalerate	C9H18O2	159.1380	0.0052	
220	n-Decanol	C10H22O	159.1743	0.00077	
221	Tetrachloroethylene	C2Cl4	164.8827	0.77	
222	n-Dodecane	C12H26	171.2107	0.11	
223	Geosmin	C12H22O	183.1743	0.000065	

1) TLV is threshold limit value from the research data of Ishikawa and Nishida (2002), 2) Proton affinity value is from NIST Chemistry WebBook(<https://webbook.nist.gov>), 3) Pagonis et al., <https://tinyurl.com/PTRLlibrary> (2019), * Control criteria of environmental law in Korea.

2.4.3 악취물질의 배출허용기준

악취의 측정은 악취공정시험방법에 의하여 공기희석관능법으로 실시하되, 부지경계선에서 채취한 시료 중에 기기분석법에 규정된 22가지의 악취물질이 있다고 판단되는 경우에는 기기분석법을 병행하며, 이 경우 어느 하나의 방법에 의하여 기준을 초과할 때에는 배출허용기준을 초과한 것으로 본다.

공기희석관능법은 배출구와 부지경계선에서 측정할 수 있으며, 배출구 높이가 5 m 이상인 경우에는 배출구 및 기타 악취배출원을 고려하여 부지경계선 또는 배출구에서 측정하며, 그 이외의 경우에는 부지경계선에서 측정함을 원칙으로 한다.

Table 2-5는 한국의 악취방지법의 복합악취 배출허용기준을 나타낸 것이고, Table 2-6은 지정악취물질 22종의 배출허용기준을 나타낸 것이다. 지정악취물질의 엄격한 배출허용기준은 물질마다 다르고, 알데히드류, 지방산류, 황화합물류의 기준농도가 다른 악취물질류에 비하여 ppb 수준으로 낮다.

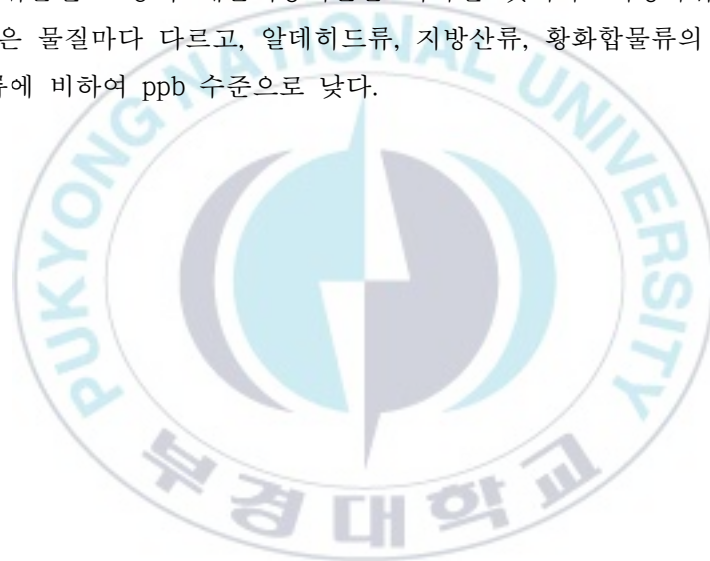


Table 2-5. The permission criteria to emission by odors sensing test method in Korea

Division	Emission standard(dilution rate)		Strict emission standards	
	Industrial region	Other region	Industrial region	Other region
Vent	1000 below	500 below	500 - 1000	300 - 500
Site boundary	20 below	15 below	15 - 20	10 - 15

Table 2-6. The permission criteria to emission odors in Korea

Compounds		Emission standard(ppm)		Strict emission standards(ppm)
		Industrial region	Other region	Industrial region
1	Ammonia	2	1	1 - 2
2	Methyl mercaptan	0.004	0.002	0.002 - 0.004
3	Hydrogen sulfide	0.06	0.02	0.02 - 0.06
4	Dimethyl sulfide	0.05	0.01	0.01 - 0.05
5	Dimethyl disulfide	0.03	0.009	0.009 - 0.03
6	Trimethylamine	0.02	0.005	0.005 - 0.02
7	Acetaldehyde	0.1	0.05	0.05 - 0.1
8	Styrene	0.8	0.4	0.4 - 0.8
9	Propionaldehyde	0.1	0.05	0.05 - 0.1
10	Butyraldehyde	0.1	0.029	0.029 - 0.1
11	n-Valeraldehyde	0.02	0.009	0.009 - 0.02
12	iso-Valeraldehyde	0.006	0.003	0.003 - 0.006
13	Toluene	30	10	10 - 30
14	Xylene	2	1	1 - 2
15	Methyl ethyl ketone	35	13	13 - 35
16	Methyl isobutyl ketone	3	1	1 - 3
17	Butyl acetate	4	1	1 - 4
18	Propionic acid	0.07	0.03	0.03 - 0.07
19	n-Butyric acid	0.002	0.001	0.001 - 0.002
20	n-Valeric acid	0.002	0.0009	0.0009 - 0.002
21	iso-Valeric acid	0.004	0.001	0.001 - 0.004
22	iso-Butyl alcohol	4.0	0.9	0.9 - 4.0

2.5 악취물질의 기기분석방법

악취물질을 배출하는 시설에 대해 정확한 측정·분석을 실시하여 주요 악취원인 및 유발물질을 규명하고, 적합한 방지시설을 선정하여 설치함으로써 악취물질 배출을 최소화 시킬 수 있다. 이러한 악취물질 해결 방안 절차 중 가장 선행적으로 이뤄져야 하는 것이 주요 악취물질을 확인하는 단계인데, 이를 위해서는 악취물질을 얼마만큼 정확히 측정하고 분석하느냐에 따라 결과는 매우 달라진다.

악취물질의 분석방법은 크게 관능에 의한 방법과 기기분석에 의한 방법으로 나누어지며, 악취를 평가하는데 있어서 관능시험법과 기기분석법을 상호 보완적으로 사용하고 있다.

관능시험법은 일정의 시료채취와 회석 등을 통하여 간접적으로 악취를 평가하는 공기회석관능법을 시행하고 있으며, 인간의 후각을 활용한 방법으로 냄새의 질과 세기를 동시에 평가가 가능하며, 악취물질 간 상호반응에 따른 변화를 순간 또는 종합적으로 판단할 수 있는 장점을 가지나 악취물질에 대한 순응(피로)현상, 패널의 표현방법이 비과학적이거나 주관적으로 나타내는데 단점이 있다.

기기분석에 의한 악취분석은 악취물질의 정성분석을 통한 냄새성분 규명이나 정량 분석, 냄새의 세기(강도)수준을 수치화하여 평가는 가능하지만 냄새를 순간 또는 종합적으로 판단하는 경우에는 여러 종류의 장비와 검출기를 이용해야 하는 어려움이 있다.

Table 2-7에 현재 우리나라 악취방지법에서 지정악취물질 22종에 대한 악취공정시험기준에서 제시하는 분석방법을 나타내었다.

악취분석은 다 성분이 복합적으로 미량 배출되는 특성에 의하여 여러 종류의 기기와 검출기가 필요하며 복잡한 시료의 전처리 과정 또한 필요한 단점이 있다(Shukla, 1991; Ramel and Nomine, 2000; Kim et al., 2002; Park, 2003; Rappert and Müller, 2005; Helsper et al., 2006; Mao et al., 2006).

이를 극복하기 위하여 최근 자동열탈착기와 GC-MS(Broadway, 1991, 1992; US EPA Method TO17, 1999; ASTM D 6196-03, 2003), 캐니스터를 이용한 극저온농축주입 GC-MS가 활용 및 시도되어 왔다(Schmidbauer et al., 1988; US EPA Method TO14, 1997; Jeon et al., 1999; ASTM D 5466-01, 2001).

자동열탈착기와 GC-MS는 상온에서 흡착 채취하기 때문에 메틸알코올, 아세트알데히드, 트리메틸아민 등 휘발성이 크고 분자량이 작은 물질은 흡착 채취가 용이하지 않고, 황화수소, 메틸메르캅탄, 지방산 등은 340℃ 정도의 열탈착 과정에서 시료의 분

해, 소실 등으로 신뢰성 있는 정량분석이 어려움이 있는 것으로 보고하고 있다(Seo, 2010). 이와 유사하게 캐니스터를 통한 극저온농축주입장치와 GC-MS의 경우에는 농축과정에서 고가의 액체질소 혹은 산소가 소요되기 때문에 분석비용이 비교적 높은 단점이 있다(US EPA Method TO14, 1997; Kumar and Viden, 2007; Krol et al., 2010).

최근 SIFT-MS와 PTR-MS는 시료 전처리 없이 장비에 직접 주입하여 실시간으로 정성, 정량분석 가능한 분석기기이다(Lindinger et al., 1998; Hansel et al., 1998; Smith and Spanel, 2005; De Gouw and Warneke, 2007).

SIFT-MS와 PTR-MS는 일반적으로 GC/MS에 비하여 조각이온이 발생하지 않아 질량스펙트럼 해석이 용이하며, 반응이온과 생성이온의 양, 화합물의 반응속도상수, 충돌 상수, 반응 비율 등을 이용하여 pptv 수준까지 실시간 정량분석을 할 수 있다(Lindinger et al., 1998; Hansel et al., 1998; Smith and Spanel, 2005; De Gouw and Warneke, 2007; Kim et al., 2013; Son et al., 2018.; Shin et al., 2020). 의학, 제약, 식품분야, 대기 환경분야 등에서 배출되는 VOCs 측정 등 다양한 분야에서 적용되고 있다(Smith and Spanel, 2005; Son et al., 2018).

SIFT-MS와 PTR-MS는 모두 표준물질을 통한 교정 없이 신뢰성 있는 실시간 정량분석이 가능한 장점이 있지만, 사중극자형 (quadrupole) 질량 분석관 (mass analyzer) 으로 단지 1 m/z 만을 구분하는 단위 분리능 (unit resolution) 분석관으로 정수단위의 질량 값이 같은 여러 다른 물질들을 분석하는 데는 한계점이 존재한다.

PTR-ToF-MS는 앞서 얘기한 PTR-MS와 이온화 방법은 동일하나 mass analyzer 부분이 사중극자형 대신 비행시간형 (time of flight)으로 채택되어, 질량분해능($m/\Delta m$)이 5,500 이상으로 $m=0.01$ 이하에서 정확한 질량(exact mass) 측정이 가능하여 사중극자형보다 더 많은 물질을 분리하고 정성할 수 있고, 전체 질량 범위에서 동시에 캡처되는 멀티채널 데이터 수집으로 단시간에 많은 미량 가스 성분간의 복잡한 상호작용을 측정할 수 있다(Robert et al., 2004; Cappellin et al., 2011).

2.5.1 악취공정시험법

분석절차를 살펴보면 악취물질 22종은 6개 그룹으로 Ammonia, Trimethylamin, Sulfurs(4종), Fatty acids(4종), Aldehydes(5종), VOCs(7종)이며 각 그룹마다 시료채취, 전처리 방법이 서로 다르며 검출방법도 여러 가지 기기와 검출기를 사용하여 분석해야한다. Ammonia는 임핀저에 봉산용액 흡수법 또는 인산함침 여과지법으로 시료채취하고 비색법 또는 초음파 추출 후 비색법으로 전처리하여 UV 또는 IC를 이용하여 분

석한다. Trimethylamin은 임핀저 방법과 산성여과지 방법을 시료채취방법으로 하고 KOH수용액으로 분해 후 Headspace하여 저온농축하거나 SPME 방법으로 전처리한 후 GC-FID/NPD로 분석한다. Sulfurs는 흡인상자법을 시료채취방법으로 하고 저온농축하여 GC-FPD/PFPD를 이용하여 분석한다. Fatty acids는 알칼리함침필터법, 알칼리수용액 흡수법을 시료채취방법으로 하고 2 % 황산을 첨가하여 Headspace SPME로 전처리하고 GC-FID/MSD로 분석한다. Aldehydes는 DNPH 카트리지로 시료채취하여 acetonitrile로 액-액 추출로 전처리하고 HPLC, GC-FID/NPD/MSD로 분석한다. VOCs는 흡착튜브로 흡착채취하고 열탈착기로 탈착하여 GC-FID/MSD로 분석한다. 모든 물질은 표준물질을 이용하여 검정곡선 작성 후 시료가스 농도를 구할 수 있다.

2.5.2 ATD-GC-MS

시료채취는 폴리에틸렌 알루미늄 백에 흡인상자를 이용하여 채취한다. 채취한 시료가스는 Triple-bed 흡착튜브에 상온에서 흡착한 다음 ATD-GC-MS에 장착한다. 그리고 열과 운반가스에 의하여 수 분 동안 열탈착 (heating rate 30℃/sec)을 통하여 2차 트랩 (-30℃)으로 이동과 동시에 농축된다. 2차 트랩은 다시 열탈착과 운반가스에 의하여 GC 컬럼으로 도입된다. 1차 트랩의 탈착온도와 시간은 350℃에서 4분으로 하고, 2차 트랩의 농축온도는 -30℃, 2차 튜브의 탈착온도 및 시간은 350℃에서 1분으로 하여 분석을 수행한다. GC로 주입된 시료는 컬럼으로 유입되어 35℃(10 min)-8℃/min-120℃(10 min)-12℃/min-180℃(7 min)-15℃/min-230℃(10 min)의 컬럼오븐온도 조건에 따라 총 61 min 동안 분리되어 MS로 검출된다. MS는 full scan mode로 분석하고, 분리되어 나온 각 피크의 질량스펙트럼을 기기 소프트웨어의 라이브러리로 동정한다. 정량분석은 정량하고자하는 물질의 표준가스를 농도별로 만들어 ATD-GC-MS로 분석한 후 얻은 검정곡선으로 시료가스의 농도를 구한다. 정량분석시 MS는 목적이온 추출 (selected ion monitoring, SIM)방법을 사용하여 정량하고자하는 물질 외에 검출되지 않도록 하여 미량물질의 감도를 높여 분석한다.

2.5.3 PTR-ToF-MS

시료채취는 폴리에틸렌 알루미늄 백 (PE Al bag)에 흡인상자를 이용하여 채취하였다. PTR-ToF-MS는 시료가스 분석을 위해 먼저 mass calibration 보정과 transmission rate 측정 및 교정을 수행하여 정확한 질량 측정이 가능하도록 하였다. 채취한 시료가스 PE Al bag은 기기의 도입부 부분에 연결한 후 PE Al bag 밸브를 열지 않고 희석

가스인 헬륨가스만 흐르게 한 뒤 기기분석을 시작하여 background를 먼저 측정하였다. background 신호가 안정 되면 시료 bag 밸브를 열고 MFC로 유량 조절을 통해 시료가스를 희석하여 분석을 수행하였다. 분석을 시작하고 수분 내에 악취물질 84종에 대해 정성 및 정량 데이터를 실시간으로 확인할 수 있었다.

2.5.4 PTR-ToF-MS 실시간 분석

PTR-ToF-MS는 전처리 없이 실시간으로 연속측정이 가능하며, 표준물질 없이 pptv 수준의 극미량 물질 정성, 정량분석 할 수 있다. VOCs 및 악취물질들은 온도, 습도, 풍향, 풍속 등의 기상조건과 주변 환경에 따라 국지적 순간적으로 발생하기 때문에 실시간 분석에 효과적으로 활용 할 수 있다. 따라서 많은 연구자들에 의해 환경, 식품, 대기화학, 의학, 생물과학에 이르기까지 다양하고 광범위하게 실시간 분석에 의해 연구가 이루어지고 있다.

Kim et al.(2014), Kim et al.(2019)은 PTR-ToF-MS를 이용해 화학사고 원인물질 분석을 연구하였다. 화학사고의 대부분은 유해화학물질의 취급과정 중에 부주의, 시설결함 등에 의해 발생하는 가스상 화학물질들로 대기 중으로 확산되면 주변 환경 및 인체에도 심각한 영향을 미칠 수 있는 것으로 보고하고 있다. 여기에 PTR-ToF-MS는 신속하게 복합 유해화학물질 정성, 정량분석을 수행하고, 화학사고 원인물질 파악과 빠른 주민 복귀를 결정하는데 도움이 될 수 있다고 서술하고 있다.

Park et al.(2015), Park et al.(2018), Seo et al.(2013), Kim et al.(2021)은 도시 대기 중 VOCs와 악취 관측 및 특성연구를 수행하였다. Park et al.(2015)은 미세먼지와 산화된 VOCs 관계를 파악하기 위해 서울지역에 산화된 VOCs를 실시간으로 관측하여 일변동 특성을 파악하고 PM_{1.0}유기성분의 산화특성을 비교하여 고찰한 사례도 있다.

Park et al.(2018)은 이차유기 에어로졸 형성에 기여하는 요인 중 하나인 VOCs에 대한 실시간 농도를 서울지역에서 측정하여 그 분포와 특성을 연구한 바 있다.

Seo et al.(2013)은 쓰레기 매립지와 축산 사업장에서 다양한 가스상 시료에서 지정 악취물질 22종을 포함한 기타 악취물질을 중심으로 분석한 바 있다. PTR-ToF-MS를 통한 측정 및 분석결과는 극미량 분석도 가능하며 지정악취물질 22종 외에 기타물질도 일부 정성분석 할 수 있었다고 언급하고 있다.

Kim et al.(2021)은 석유화학단지 주변의 VOCs가 시간대별 농도 편차가 크게 나타나기 때문에 공정시험방법으로 분석 시 신뢰성 높은 값을 얻을 수 있지만 시료채취한 시간에 따라 상이한 결과를 도출할 수 있음을 언급하고 있다. 따라서 실시간 측정장

비나 이동관측장비를 이용하면 지역적 오염특성을 파악할 수 있고 개선대책 마련에 많은 도움을 줄 수 있을 것으로 보고하고 있다.

결론적으로 PTR-ToF-MS는 VOCs 및 악취물질에 한해 신속하고 정확한 분석으로 어떤 위기 상황에 빠르게 대처가 가능하고 환경 정책 및 개선 대책 마련을 위한 기초 자료로 활용될 수 있다.



Table 2-7. Test methods of odorous compounds related with environmental law in Korea

Compounds		Sampling	Pretreatment	Seperation and detection
Ammonia (1)	Ammonia	H ₃ BO ₃ absorption by impinger	colorimetric	UV/vis IC
		H ₃ PO ₄ filter adsorption	sonication extracts and colorimetric	
Trimethylamine (1)	Trimethylamine	acidic filter adsorption	KOH base Headspace or cryo-focusing injection	GC (FID, NPD)
		impinger adsorption	SPME	
Sulfurs (4)	Hydrogen sulfide Methyl mercaptan Dimethyl sulfide Dimethyl disulfide	tedlar or PE bag	cryo-focusing injection	GC (FPD, PFPD)
Fatty acids (4)	Propionic acid n-Butyric acid n-Valeric acid i-Valeric acid	alkali filter adsorption alkali solution absorption	headspace SPME with adding 2% H ₂ SO ₄	GC (FID, MSD)
Aldehydes (5)	Acetaldehyde Propionaldehyde Butyraldehyde n-Valeraldehyde i-Valeraldehyde	DNPH cartridge	acetonitrile extraction	HPLC-UV
				GC (FID, NPD, MSD)
VOCs (7)	Styrene Toluene Xylene Methyl ethyl ketone Methyl isobutyl ketone Butyl acetate i-Butyl alcohol	tube adsorption, canister, tedlar or PE bag	tube desorption, cryo-focusing injection headspace SPME	GC(FID, MSD)

UV/vis : ultraviolet/visible spectroscopy, IC : ion chromatography, GC : gas chromatography, SPME : solid phase micro extraction, cryo-focusing injection : using liquid oxygen or nitrogen and peltier as concentration material, DNPH : 2,4-dinitrophenylhydrazine, FID : flame ionization detector, NPD : nitrogen phosphorus detector, FPD : flame photometric detector, PFPD : pulsed flame photometric detector, MSD : mass spectrometer detector, HPLC : high performance liquid chromatography

2.6 예상악취강도 평가방법

예상악취강도는 그 냄새가 최소감지농도값에 이를 때까지 무취공기로 희석시킬 때 필요한 희석배율로 나타나므로 냄새가 단일 물질로 구성된 경우, 예상악취강도는 다음 식(2-8)과 같이 구할 수 있다.

$$O_{CT} = C_i / T_{hi} \quad \dots\dots\dots (2-8)$$

O_{CT} : Expected odor intensity

C_i : Measured odor concentration(ppmv)

T_{hi} : TLV(Threshold Limit Value) of measured odor compounds(ppmv)

본 예상악취강도 계산식에서 측정된 악취물질만이 악취를 유발한다는 가정이 존재하며, 223종 외에 최소감지농도값이 알려져 있지 않은 물질의 경우 동일 그룹의 물질, 분자량이 유사한 물질류들로부터 추정된 값을 이용하였다.

각 종 현장에서 냄새의 원인이 될 수 있는 모든 물질을 정량하고, 해당 악취물질의 최소감지농도 값으로부터 각각의 예상악취강도를 구한다음 악취강도 순으로 나열하는 방법으로 악취원인물질을 확인할 수 있다.

Seo et al.(2009)은 본 예상강도추정방법을 통하여 악취특성과 원인물질확인을 수행한 바 있으며, 이를 통해 효과적이고 과학적인 악취저감방법을 제시한 바 있다.

제 3 장 PTR-ToF-MS를 활용한

미량 다 성분 악취물질 동시분석 연구

3.1 서론

악취측정방법은 사람의 후각을 이용하는 관능시험방법과 기기를 이용하여 악취의 성분을 분석하는 기기분석법이 있다. 기기분석법은 악취의 원인이 되는 물질의 종류와 농도를 정확히 파악할 수 있기 때문에 악취저감을 위해서는 기기분석적 접근 방법이 필요하다.

악취공정시험방법에서 지정악취물질 22종에 대하여 각기 다른 시료채취 및 보관, 전처리, 기기분석방법을 규정하고 있다. 시료채취는 봉산용액 흡수법, 인산함침 여과지법, 흡인상자법, DNPH 카트리지법, 알카리 함침 여과지법, 고체흡착관 방법 등이 있고, 전처리 방법에는 액-액 추출방법, 흡착-채취 주입 방법, 극저온 농축 주입 방법, SPME법 등이 있으며, 여기에 따르는 기기 및 검출기는 GC(FID, FPD, PFPD, NPD, MSD), HPLC 등 다양한 장비가 활용된다(Park, 2003).

이와 같이 다양한 악취물질들을 정량분석하기 위해서는 시료채취 및 전처리에 많은 시간, 인력, 비용이 소요되고 과정이 매우 복잡하고 다양해서 분석에 어려움이 크다(Shukla, 1991; Ramel and Nomine, 2000; Kim et al., 2002; Park, 2003; Rappert and Müller, 2005; Helsper et al., 2006; Mao et al, 2006).

이러한 어려운 분석절차를 간단히 하기 위해 자동열탈착기, 극저온농축장치와 같은 시료 농축 주입 장치와 GC-MS를 활용해 왔으나 분자량이 적고 휘발성이 강한 물질들은 쉽게 산화 분해로 소실되는 특성이 있어 분석에 어려움이 있다. 또한 저온농축 과정에서는 액체질소 혹은 액체산소 등의 농축 매체가 필요하기도 하며, 복잡한 분석과정으로 인한 시간과 인력이 많이 소요되므로 경제적이지 못한 단점이 있다(US EPA Method TO14, 1997; Kumar and Viden, 2007; Seo, 2010).

따라서 본 연구에서는 고분해능, 고감도 질량분석기인 PTR-ToF-MS를 활용하여 위의 한계를 극복하고자 한다. 일본의 Nagata(1990)가 연구한 악취물질 223종에서 산업 현장에서 빈번하게 발생하는 84종을 선별하여 PTR-ToF-MS로 동시 정량분석 가능하도록 연구를 진행하였다.

PTR-ToF-MS의 시료 도입부는 악취분석에 적합하도록 새로이 구성하였으며, ToF-MS에서 정확한 질량 측정을 위한 질량 보정(mass calibration)과 이온 통과율

(transmission rate, Tr)의 측정 및 보정하여 산업현장에서 발현되는 다 성분의 극미량 악취 물질들을 동시 정량분석이 가능하도록 하였다.

정량분석에 주요 변수인 양자반응속도상수, target ion 및 이온 강도율은 선행 연구자들의 연구자료들과 본 연구에서 34종 악취표준물질 실험을 통해 확보하였다.

또한 PTR-ToF-MS의 정량분석 신뢰성을 더하기 위해 각 물질 농도와 PTR-ToF-MS에서 검출되어 나타나는 cps (count per second)와의 상관관계인 감도 (sensitivity, cps/ppbv)를 확인하였으며, BTEX로 ATD (auto thermal desorption)-GC-MS 와 PTR-ToF-MS에서 동일 표준으로 비교 정량분석을 수행하여 악취분석 및 평가에 활용 가능성을 확인하고자 하였다.



3.2 실험 장치 및 재료

3.2.1 PTR-ToF-MS

본 연구에서 활용된 PTR-ToF-MS는 PTR-ToF Series 6000×2, 오스트리아의 IONICON에서 제조되었다. 주요 성능은 Table 3-1에 나타난 바와 같이 response time 100 ms, resolution 5,500 $m/\Delta m$ (FWHM), linearity range 5 pptv-500 ppbv이며 벤젠 기준으로 detection limit < 10 pptv이다.

양자화를 위해 사용하는 reagent ion은 H_2O , O_2 , NO를 공급할 수 있도록 셋업되어 있다.

Table 3-1. The specification of PTR-ToF-MS in this study

Mass resolution	5,500 $m/\Delta m$ (FWHM)
Response time	100 ms
Sensitivity	> 800 cps/ppbv for m/z 79 @ Resolution > 5,500 > 1,000 cps/ppbv for m/z 181 @ Resolution > 5,500
Detection limits	< 10 pptv (averaged over 60 sec) m/z 79 < 5 pptv (averaged over 60 sec) for m/z 181
Linearity range	5 pptv - 500 ppbv
Pulse frequency	up to 200 kHz
Adjustable flow	50 - 500 sccm
Inlet system heating range	up to 180 °C
Reaction chamber heating range	40 - 120 °C

3.2.2 PTR-ToF-MS와 시료 도입부의 구성

Fig. 3-1은 PTR-ToF-MS와 시료 도입부의 구성을 나타내었다. 악취 분석에 있어서 특정 고농도의 물질이 존재할 경우에 해당 물질이 양자화 반응 과정에서 H_3O 이온과 반응하는 양이 많기 때문에 다른 미량의 물질이 H_3O 이온과 반응에 영향을 미친다. 따라서 분석 시료에 특정 고농도 물질 (5 ppmv 수준 이상일 경우 희석 주입을 고려하여야 한다.)이 있는 경우 불가피하게 희석하여 주입해야 양호한 정량이 가능하다. 따라서 본 연구에서는 산업현장에서 발생하는 악취물질들을 동시에 분석하기 위한 효과적 시료 주입 시스템을 구성하였다.

시료 가스를 희석 주입하기 위한 가스는 99.9999 %의 헬륨을 이용하였다. 시료 가스와 헬륨은 악취물질이 부착에 의한 소실 등이 비교적 적은 1/8인치 PTFE 튜브로 구성된 라인에 MFC (mass flow controller)를 통하여 유량조절이 가능하도록 하였다. 도입된 시료와 헬륨은 mixing box에서 혼합되고 120 °C heating line을 통하여 dirt tube에 도입되어 이온 소스에서 양자화된 reagent ion과 반응하여 양자화 반응이 일어나도록 구성하였다. heating line의 세부 구성은 가장 안쪽에는 1/8인치 스텐인레스 튜브가 존재하고 해당 튜브의 내부 벽면에는 실리카 성분이 코팅되어 있어 악취물질의 부착 혹은 반응 손실을 최소화하였다. 해당 튜브의 외부에는 열을 가할 수 있도록 heating coil이 감겨져 있으며 이를 통해 주입 라인의 온도를 조절할 수 있도록 되어 있다.

Jardine et al.(2010)과 Barbara et al.(2016)은 PTR-ToF-MS를 통한 황화합물 실시간 분석 시스템에서 분석 자료의 신뢰성을 확보하기 위하여 본 연구와 유사하게 시스템을 구성하여 연구한 바가 있다.

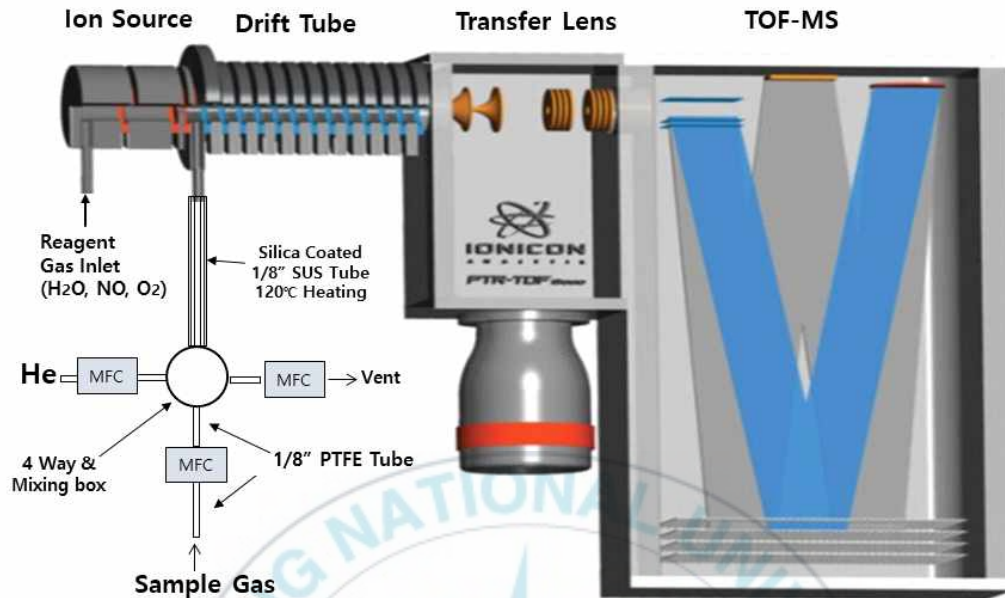


Fig. 3-1. Dynamic sample injection system and the PTR-ToF-MS in this study.

3.2.3 PTR-ToF-MS의 분석 조건

본 연구에서 Table 3-2는 PTR-ToF-MS의 분석 조건을 자세히 나타내고 있다. Table 3-2에서 보면 양자화를 위한 reagent ion으로서 H_3O^+ 로서 대부분의 약취 물질들을 분석할 수 있도록 하였으며, 암모니아는 H_3O^+ 의 질량에 영향을 크게 받는 것으로 알려져 있어 O_2 를 reagent ion으로 분석하였다(Lindinger et al., 1998). 양자 전이 반응이 일어나는 구간인 drift tube 내에 온도와 압력은 2.81 mbar, 393.15K (120°C)로 설정하였다. 그리고 형성된 이온이 ToF-MS로 도입이 원활하게 이루어질 수 있도록 하는 amplitude 전압은 DC 모드일 때 125 V이며, AC 모드로 가동할 때에는 45 V가 더 가해지도록 하였다. drift tube 내에 전장강도, E/N은 97 Td로 하였다. 전체적으로 ToF 내부의 진공도는 5.7×10^{-7} mbar로 하였다. 시료의 희석가스로는 99.9999 % 헬륨을 사용하였다.

Table 3-2. Operating conditions of PTR-ToF MS

Parameters	Conditions
Reagent ion	H ₃ O ⁺ and O ₂ ⁺
P-drift (Drift pressure)	2.81 mbar
T-drift (Drift temperature)	393.15K
V-drift (Drift voltage)	600 V
U-Funnel (Funnel voltage)	125V(45V)
Amplitude Voltage	0 (55V)
E/N	97 Td
Pressure in TOF-MS	5.7 x 10 ⁻⁷ mbar
Hexapoles	on
Dilution gas	99.9999 % He
H ₂ O inj.	6 mL/min
Mode	AC or DC

가. 반응속도상수(reaction rate constant)

반응속도상수는 이론적 계산 또는 실험에 의해 획득할 수 있다. 반응속도상수는 계산에 의해 이론적 값을 얻을 수 있는 것으로 많은 연구자들이 언급하고 있다(Zhao and Zhang, 2004). 반응속도상수에 영향을 미치는 주요 변수는 양자친화도와 연관성이 깊은 Polarizability (cm³)와 Dipole Moment (D), 전장강도, 온도, Parent Ion Mass 등인 것으로 보고하고 있다(Su and Chesnavich, 1982; Spanel et al. 1995; and 1997).

실험적으로는 농도를 알고 있는 물질을 분석하며 앞에서 언급한 수식 (2-6)과 (2-7)에서 나타난 농도계산방법의 역계산으로 반응속도상수를 얻을 수 있다.

대부분의 VOCs 반응속도상수는 보통 $1.5 \sim 4.0 \times 10^{-9}$ cm³/s 범위에 있으며, 주로 2.0×10^{-9} cm³/s 수준의 물질이 많다.

나. Isotope pattern

PTR-ToF-MS는 고분해능 질량분석기이므로 동위원소(isotope)에 대한 고려가 필요하다. 예를 들어 산소의 동위원소는 ^{16}O , ^{17}O , ^{18}O 3가지가 존재하고, 각각 100 %, 0.038 %, 0.205 %의 비율로 존재한다.

PTR 분석기에서 사용하는 H_3O^+ 는 ^{18}O 을 기준으로 분석한다. Sulfur나 Chlorine이 포함된 화합물의 경우 동위원소 비율이 크기 때문에 데이터 분석에 활용 가능하다.

3.2.4 표준물질

본 연구에서 Nagata(1990)가 선행 연구한 악취물질 223종에 대한 양자친화도, 반응 속도상수, 조각이온 패턴을 조사한 결과 양자친화도가 물보다 낮은 물질도 존재하였으며 반응속도상수 및 조각이온 패턴을 확인하기 어려운 물질도 많이 존재하여 절대 정량을 하기에는 기초자료에 한계성이 존재하였다.

따라서 본 연구에서는 223종 중 산업현장에서 주요한 악취물질로 자주 발견되는 34종을 선별하여 동시 정량분석 가능하도록 주요 변수인 반응속도상수, 조각이온 패턴과 이온 강도율을 확립하고자 하였다.

본 연구에서 이용된 표준물질은 Table 3-3에 나타난 바와 같이 가스상 표준물질과 액체 표준시약을 활용하여 제조되었다. 가스상 표준물질은 가스 희석용 주사기로 폴리에틸렌 (PE)이 코팅된 알루미늄 bag에 초고순도 헬륨으로 희석하여 제조되었다. 액체 표준시약으로 제조된 표준가스는 마이크로 실린지로 먼저 ppm 수준으로 제조된 다음 이를 다시 가스상 표준물질처럼 희석하여 제조되었다. 제조된 표준물질들은 알코올류 5종, 알데히드류 7종, 방향족류 7종, 에스테르류 2종, 지방산류 7종, 황화합물류 4종, 트리메틸아민, 암모니아이며 47.5 ~ 5,000 ppbv의 범위로 dynamic dilution injection system에서 희석 주입하는 방법으로 분석에 활용되었다.

Table 3-3. Initial standard material used in this study

Components		Conc. level (ppbv)	Maker
Alcohols(5)	2-Propanol	118.89	junsei (l)
	1-Butanol	99.51	junsei (l)
	Isobutanol	97.39	junsei (l)
	1-Pentanol	83.86	tci (l)
	2-Pentanol	81.81	merck (l)
Aldehydes(7)	Acetaldehyde	49.35	Rigas (g)
	Propanal	48.55	Rigas (g)
	n-Butanal	47.5	Rigas (g)
	Isobutanal	47.8	Rigas (g)
	n-Pentanal	84.76	merck (l)
	Isopentanal	83.71	alfa (l)
	Hexanal	71.42	tci (l)
Trimethylamine		66.07	merck (l)
Aromatic hydrocarbons (7)	Benzene	125.9	Rigas (g)
	Toluene	66.05	Rigas (g)
	Styrene	79.57	junsei (l)
	Ethylbenzene	50.35	Rigas (g)
	m-Xylene	50.35	Rigas (g)
	o-Xylene	51.40	Rigas (g)
	p-Xylene	50.35	Rigas (g)
Esters(2)	Methyl acetate	109.63	junsei (l)
	Ethyl acetate	93.65	alfa (l)
Fatty acids(7)	Acetic acid	158.94	sigma aldrich (l)
	Propionic acid	121.87	sigma aldrich (l)
	Isobutyric acid	98.97	sigma aldrich (l)
	n-Butyric acid	98.04	sigma aldrich (l)
	Isovaleric acid	83.60	alfa (l)
	n-Valeric acid	82.44	sigma aldrich (l)
	n-Hexanoic acid	71.84	merck (l)
Sulfurs(4)	Hydrogen sulfide	667	Rigas (g)
	Methyl mercaptane	680	Rigas (g)
	Dimethyl sulfide	673	Rigas (g)
	Dimethyl disulfide	673	Rigas (g)
Ammonia		5,000	Rigas (g)

l : liquid phase, g : gas phase

3.2.5 PTR-ToF-MS mass calibration

ToF-MS의 mass calibration은 수많은 이온들의 출발 시간 측정의 한계, 서로 다른 비행거리, 가속과 반사의 영향이 있기 때문에 질량교정을 최소 두 가지 물질 이상에 대한 비행시간을 측정하여야 가능하다. PTR-ToF-MS mass calibration은 여러 연구자 (Jordan et al., 2009; Kim et al., 2017)가 수행했던 방법과 유사하게 ^{16}O 의 동위원소 ^{18}O 를 이용하여 H_3O^+ isotope (m/z 21.0221)와 내부 표준물질(1,3-diiodobenzene, 330.8480 m/z)과 그 조각이온 (203.9430 m/z)을 이용하였으며, mass calibration curve를 Fig. 3-2에 나타내었다

Fig. 3-2에 보는 바와 같이 x축은 이온의 질량 대 전하비 (m/z), y축은 이온의 비행 시간 (timebin)을 나타낸 것이다. 이온의 비행시간은 비행시간 챔버로 유입된 이온에 인가된 전기에너지와 이온이 가지는 운동에너지를 통해서 보통 micro second로 산정 표현 되지만, 본 장비는 데이터 처리의 용이성을 위해 timebin으로 전환하여 나타내고 있다. PTR-ToF-MS는 지속적으로 고분해능을 유지할 수 있도록, 30초 단위로 mass calibration를 자동 수행하도록 설정하여 분석이 수행되었다.

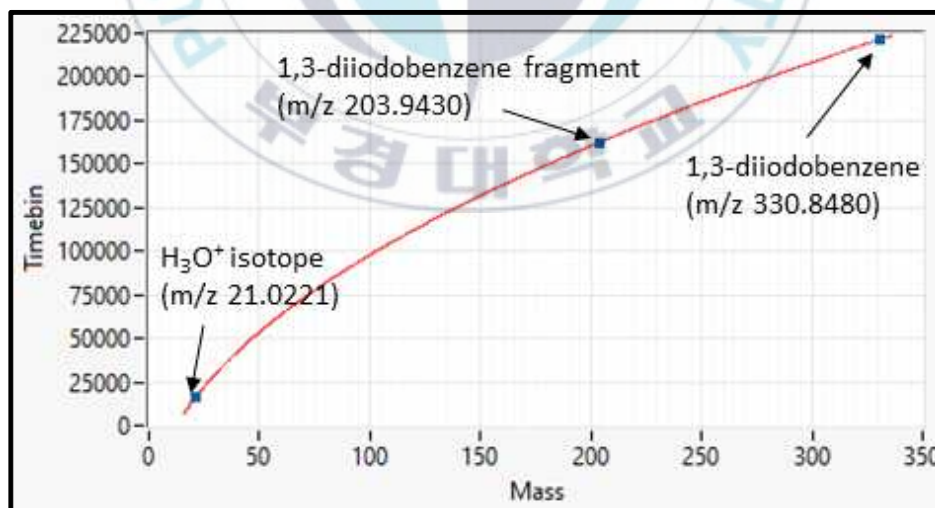


Fig. 3-2. Mass calibration curve of PTR-ToF-MS.

3.2.6 이온 통과율(transmission rate)

transmission rate는 이온이 transfer lens를 통과 후 ToF-MS로 pulsing 될 때 각각의 이온이 가진 분자량 (m/z)의 크기에 따라 통과율이 다르기 때문에 분석물질의 분자량 범위를 포함한 이온성분의 손실을 보정해주기 위한 것이다.

통과율 측정은 먼저 활성탄트랩 (Supelco, USA)을 이용하여 약 10분 이상 장비의 배경농도를 측정한 후 약 100 ppb VOCs 표준물질 (Resteck, TO-14A aromatics mix 14 components, U.S.A.)을 측정하여 구하였다. 이 때 표준시료의 농도는 배경농도의 평균 cps 값을 보정하며, isotope의 비율도 고려하였다. isotope의 비율 고려 이유는 chlorobenzene, dichlorobenzene, trichlorobenzene의 경우 염소이온의 동위원소 비율 ($^{35}\text{Cl} : ^{37}\text{Cl} = 75.75 \% : 24.22 \%$)로 인하여 제공된 표준 농도와 비교하여 실제 동위원소를 고려한 농도 차이를 동위원소 비율로서 보정해야 하기 때문이다. 그래서 표준시료의 농도를 동위원소 비율로 보정 재산정 하였으며, 그 결과를 Table 3-4에 나타내었다. Fig. 3-3에 transmission curve는 측정한 VOCs 표준물질 이온들에 대하여 동위원소가 보정된 농도의 감도를 각각 산출하고, trichlorobenzene ($181\ m/z$)을 최대치 1을 기준으로 다른 물질들의 상대적인 값을 산정하여 나타낸 것이다. transmission rate은 $21\ m/z\ (\text{H}_3\text{O}^+)$ 부터 $200\ m/z$ 범위에서 질량이 높아질수록 증가하는 경향이 보였다.

Table 3-4. VOCs concentrations corrected by isotope mass ratio

Name	Formula	Mass	Protonated mass	Concentration (ppbv)	Isotope corrected concentration (ppbv)
Benzene	C_6H_6	78.0470	79.0548	100.0	93.73
Toluene	C_7H_8	92.0626	93.0704	101.0	93.64
Ethylbenzene	C_8H_{10}	106.0783	107.0861	101.0	92.63
Xylene	C_8H_{10}	106.0783	107.0861	306.0	280.63
Trimethylbenzene	C_9H_{12}	120.0939	121.1017	208.0	188.68
Dichlorobenzene	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	145.9690	146.9763	312.0	167.89
Trichlorobenzene	$\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3$	179.9300	180.9373	107.0	43.63

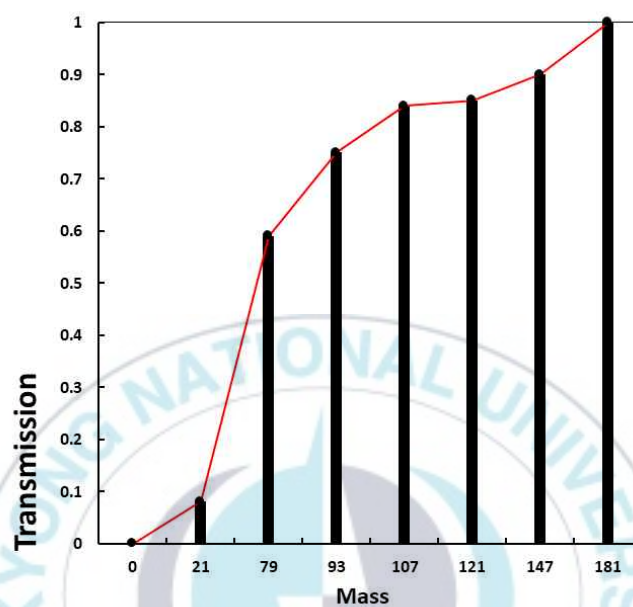


Fig. 3-3. PTR-ToF-MS transmission ratio along with mass.

3.3 실험 결과

3.3.1 알콜류 (Alcohols)

보통 환경 현장에서 휘발악취로 발현되는 대표적인 알콜류로서 2-propanol, n-butanol, isobutanol, n-pentanol, 2-pentanol 등이 있다. Fig. 3-4에서 Fig. 3-8은 이들 주요 알콜 5종에 대하여 H_3O^+ 에 의한 양자전이반응에서 나타나는 질량 스펙트럼과 조각이온 형성 패턴을 보여주고 있다.

Fig. 3-4에서 나타나는 2-propanol의 경우 41 m/z, 43 m/z, 61 m/z 이온이 나타나고 있으며 이들 조각이온들 중 41 m/z가 가장 높은 이온강도를 보여주며 다음으로 43 m/z와 61 m/z로 나타났다.

Fig. 3-5와 Fig. 3-6에 n-butanol과 isobutanol의 이성질체의 양자전이에 의해 나타나는 질량 스펙트럼은 매우 유사한 패턴을 보였으며, 41 m/z, 57 m/z가 주를 이루었으며 57 m/z가 41 m/z에 비해 다소 높게 나타났다.

Fig. 3-7와 Fig. 3-8의 n-pentanol과 2-pentanol의 경우에도 butanol 이성질체와 동일한 경향으로 질량 스펙트럼이 유사하게 나타났다. 주요 조각이온은 41 m/z, 43 m/z, 71 m/z 순으로 나타나는 특성을 보였다. 두 종류의 알콜의 이성질체에 분석의 결과로서 이성질체의 알콜류 물질은 H_3O^+ 에 의한 양자전이반응에서 나타나는 조각이온의 패턴은 유사한 경향을 보여 다른 종류의 이성질체 알콜 분석에도 참고할 만하다.

5종의 알콜의 조각화 패턴 특성을 Table 3-5에 나타내었으며, 41 m/z, 43 m/z는 알콜류의 동시 정량분석에 상호 영향을 미칠 수 있는 조각이온으로 평가되었다.

따라서 2-propanol은 61 m/z, n-butanol과 isobutanol은 57 m/z, n-pentanol과 2-pentanol은 71 m/z로 상호 영향 없이 복합 정량 가능한 것으로 확인되었다.

Lindinger et al.(1998)은 다수의 휘발성 화합물을 online-monitoring 하기 위하여 PTR-MS에서 H_3O^+ 에 의한 양자전이 특성을 조사한 바 있다. Lindinger et al.(1998)은 propanol이 H_3O^+ 에 의한 양자전이 과정에서 정량에 활용할 수 있는 조각 이온은 61 m/z와 43 m/z인 것으로 언급하고 있으며, 61 m/z가 비교적 아주 낮은 abundance를 나타내는 것으로 보고하고 있다. 대표적인 예로, alcohols에서 propanols (2-propanol, iso-propanol, n-propanol)은 본 연구와 다른 연구자의 연구 자료에서 41 m/z, 43 m/z이 다른 알콜류의 조각이온으로도 출현되기 때문에 불가피하게 방해받지 않는 61 m/z로 정량 가능하지만, 이온 강도율이 1 %로 낮아 분석 시 편차유발 가능성이 비교적 높아 표준을 통한 검증단계가 필요할 수 있다.

Lindinger et al.(1998)이 2-propanol의 반응속도상수 (rate coefficient 10^{-9} cm³/s, k)의 경우에는 측정값과 이론적으로 계산한 값이 동일하게 2.8인 것으로 보고하고 있으며, 본 연구에서 측정된 값 2.47과 비교하면 다소 차이가 있으나 양자전이 과정에서의 분석 및 시료 도입 조건 등이 다르기 때문인 것으로 판단된다.

Buhr et al.(2002)은 PTR-MS로 알코올류 18종 및 각 이성질체들의 조각화 패턴에 대해서 연구한 바 있다. 본 연구에서 분석한 알코올류 5종과 비교하였을 때 양자전이에 의한 조각화 패턴은 유사하게 나타나지만 그 abundance는 다소 차이가 있었다. 이는 양자전이반응을 지배하는 주요 조건인 전장강도, 온도, 압력, 운반가스의 종류, drift tube 길이 등이 다르기 때문에 나타나는 것으로 판단된다. 이러한 조각화 과정은 H₃O⁺에 의한 양자전이반응을 할 때 생성되는 충돌에너지에 의해 약한 결합고리를 가진 물질들이 물을 형성하면서 조각화 되는 것으로 확인되었다.

Buhr et al.(2002)은 propanol, butanol, hexanol, octanol의 각 이성질체들의 조각화 패턴이 거의 동일한 abundance를 나타내고 있는 것으로 보고하고 있다. 이는 본 연구에서 수행한 butanol과 pentanol 각 이성질체들의 조각 이온들의 abundance가 유사하게 나타난 것과 동일한 연구 결과로 판단되어 진다. 또한 Spanel, P.과 Smith, D. (1997)의 연구에서도 동일한 결과를 언급하였다.

Fig. 3-9는 PTR-ToF-MS에서 H₃O⁺에 의한 양자전이 반응 후 각 농도별로 나타나는 signal의 값, cps를 나타낸 것으로 알코올 5종 모두 직진성을 표현하는 상관계수 (r)의 자승 값이 0.997이상으로 나타나 양호한 직진성을 보였다.

Table 3-6는 알코올 5종의 정량이온과 양자친화도, 측정된 양자반응속도상수, 검출 한계, cps와 농도의 상관관계를 나타내었다. 동시 정량을 위한 target 이온은 양자전이 반응 질량분석에서 절대 정량분석을 위한 것으로 조각화 된 다양한 이온들 중 방해요인으로 작용할 수 있는 이온은 제외하고 정량에 적합한 이온을 선정한 것이다. 알코올류에서 주요하게 발현되는 조각이온 중 41 m/z는 알코올 5종 모두에서 나타나며, 43 m/z는 propanol, pentanol에서 나타난다. 따라서 동시 정량분석을 위해 41 m/z와 43 m/z를 제외한 조각이온 중 abundance가 비교적 높은 이온을 각각 선택하여 혼재된 알코올을 각각 정량분석 가능케 하였다.

따라서 각 알코올 물질의 정량을 위한 선택 이온은 2-propanol은 61 m/z (2 %), n-butanol과 isobutanol은 57 m/z (100 %), n-pentanol은 89 m/z (40 %), 2-pentanol은 89 m/z (43 %)로 하였다.

알코올 5종의 양자친화도는 188.8 kcal/mole ~ 192.8 kcal/mole의 범위로 양호하게

양자전이가 가능하며, 양자전이 반응속도상수는 $2.47 \cdot 10^{-9} \text{cm}^3/\text{s} \sim 2.8 \cdot 10^{-9} \text{cm}^3/\text{s}$ 범위에 있었다. 방법검출한계는 0.03 ~ 0.48의 범위로 2-propanol의 경우 61 m/z의 abundance가 다른 물질에 비해 낮아 높은 값을 보였으며, 감응도의 지표가 되는 ncps/ppbv의 값도 106.65로 낮은 값을 보였다.



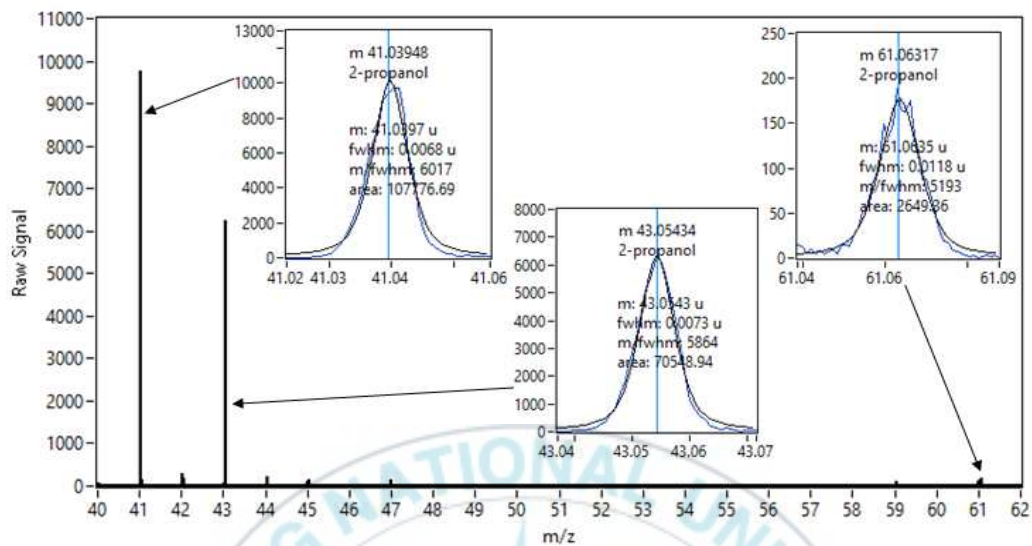


Fig. 3-4. Fragmentation patterns of 2-propanol by proton transfer reaction with H_3O^+ .

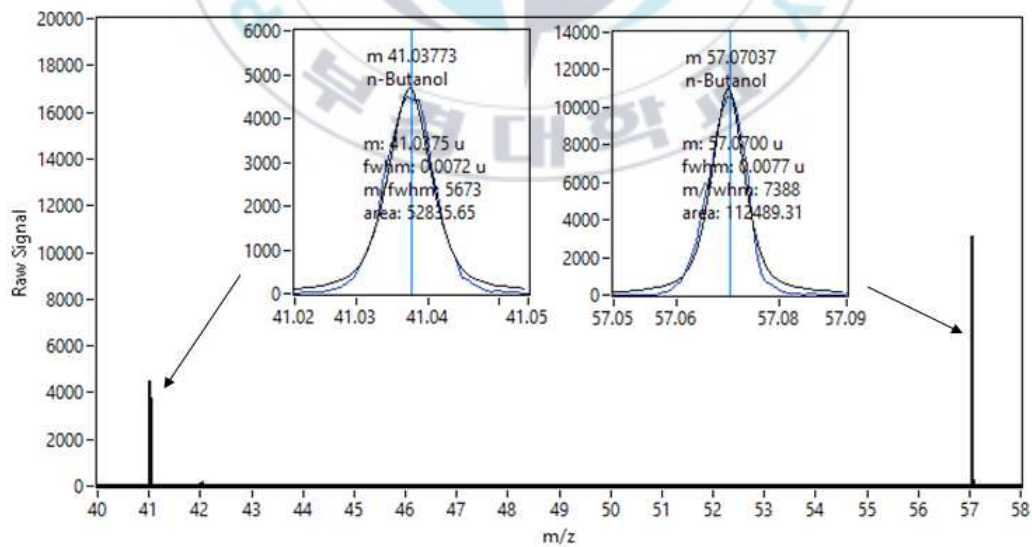


Fig. 3-5. Fragmentation patterns of n-butanol by proton transfer reaction with H_3O^+ .

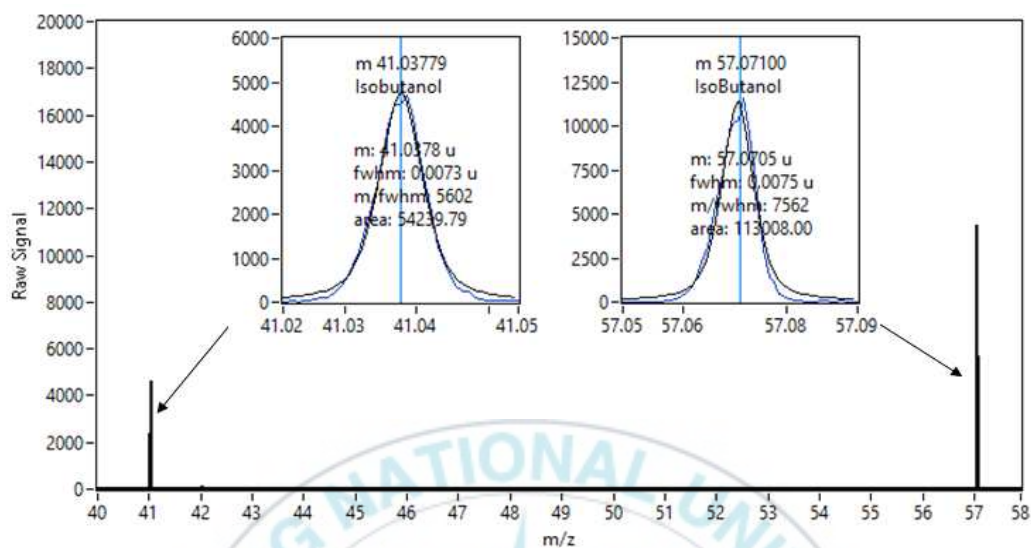


Fig. 3-6. Fragmentation patterns of isobutanol by proton transfer reaction with H_3O^+ .

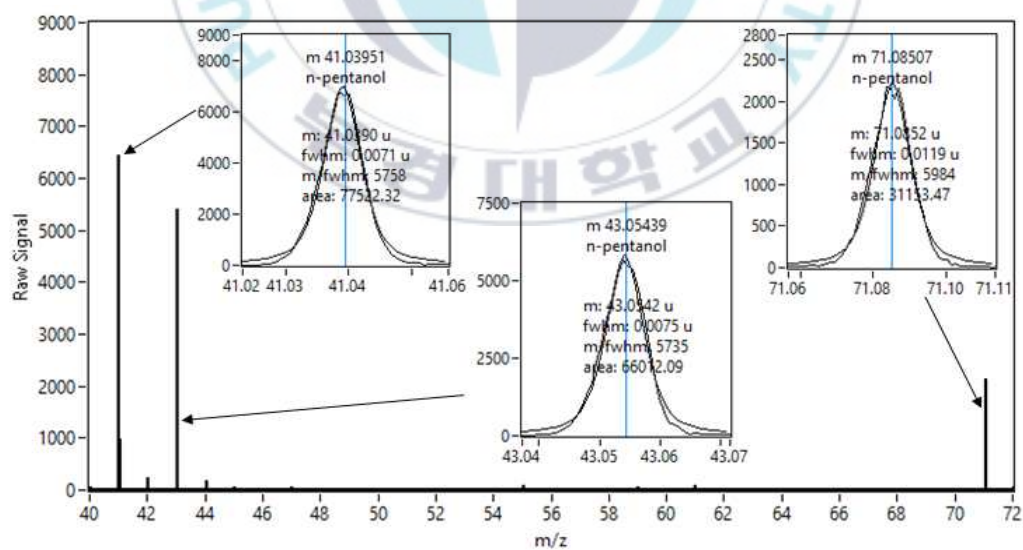


Fig. 3-7. Fragmentation patterns of n-pentanol by proton transfer reaction with H_3O^+ .

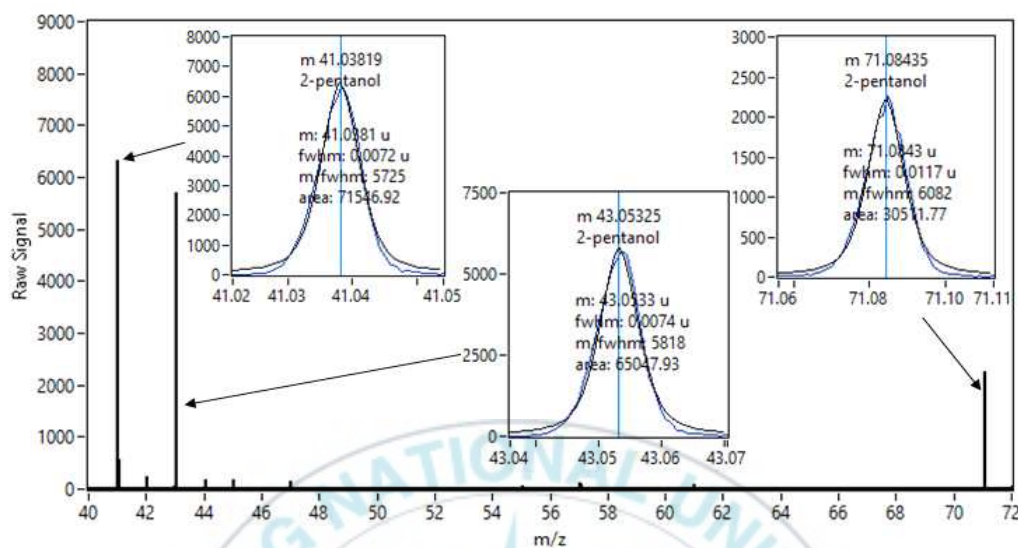


Fig. 3-8. Fragmentation patterns of 2-pentanol by proton transfer reaction with H_3O^+ .

Table 3-5. The abundance ratio of each alcohol fragmented mass

Compounds	Composition	M+1	Major		2nd		3rd		4th	
			m/z	ratio %	m/z	ratio %	m/z	ratio %	m/z	ratio %
2-propanol	C ₃ H ₈ O	61.0648	41.0386	100	43.0542	65	61.0648*	2		
n-Butanol	C ₄ H ₁₀ O	75.0804	57.0699*	100	41.0386	57				
Isobutanol	C ₄ H ₁₀ O	75.0804	57.0699*	100	41.0386	48				
n-pentanol	C ₅ H ₁₂ O	89.0961	41.0386	100	43.0542	85	71.0855*	40		
2-pentanol	C ₅ H ₁₂ O	89.0961	41.0386	100	43.0542	91	71.0855*	43		

*Target ion for simultaneous quantitation of 6 alcohols

Data is presented by normalising the background and transmission corrected counts per second of the most abundant mass fragment to a value of 100. All other intensities are calculated relative to the most abundant mass fragment. Data on mass fragments with intensities below 5 not shown.

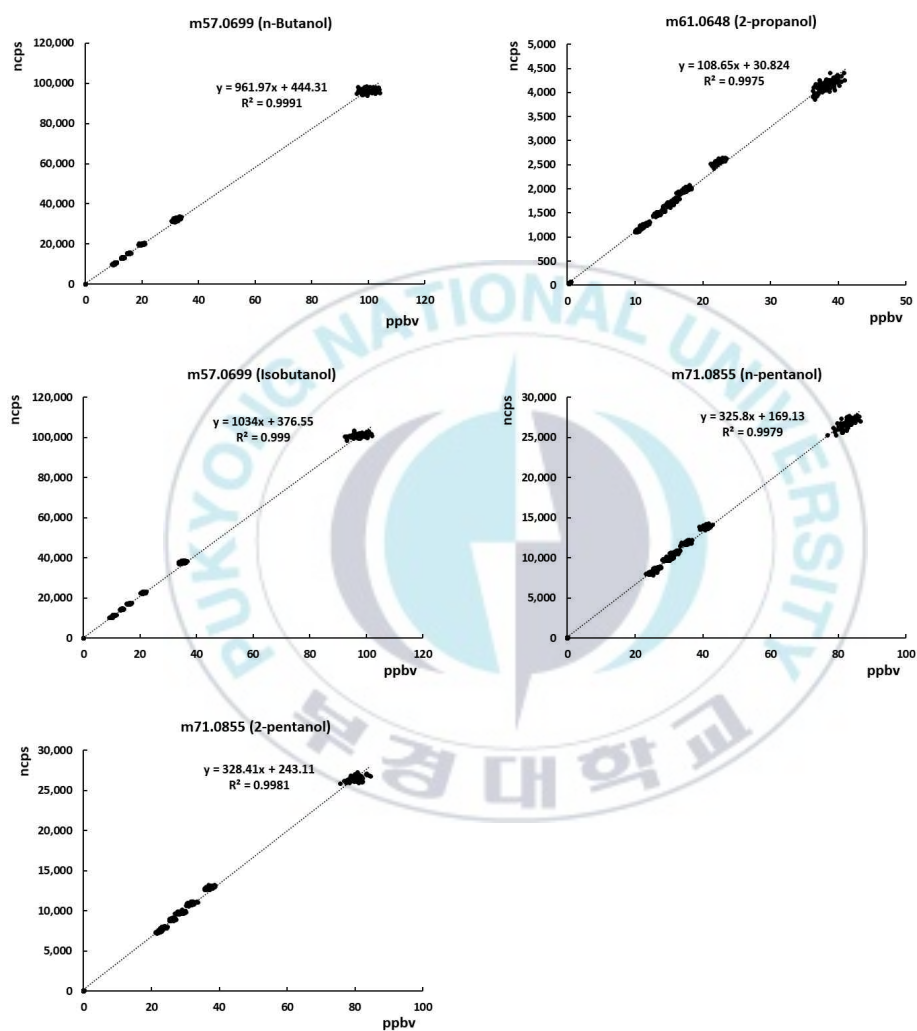


Fig. 3-9. The linearity of alcohols cps vs concentrations in transfer reaction with H_3O^+ on the PTR-ToF-MS.

Table 3-6. Target ion for simultaneous quantitation, proton affinity, measured rate coefficient, method detection limit, ncps/ppbv of 5 alcohols

Compounds	M+1	Target ion for simultaneous quantitation (m/z)	Abundance ratio (%)	Proton affinity (kcal/mole)	Measured rate coefficient, k (cm ³ /s, 97Td, 393K)	MDL (ppbv)	ncps/ppbv
2-propanol	61.0648	61.0648	1	189.71	2.47	0.48	108.65
n-butanol	75.0804	57.0699	100	188.80	2.50	0.04	961.97
Isobutanol	75.0804	57.0699	100	188.80	2.50	0.03	1034
n-pentanol	89.0961	71.0855	40	192.80	2.80	0.10	325.8
2-pentanol	89.0961	71.0855	43	192.80	2.80	0.11	328.41

3.3.2 알데히드류 (Aldehydes)

알데히드류는 acetaldehyde, propanal, butanal, pentanal, isopentanal, hexanal 6종에 대하여 H_3O^+ 에 의한 양자전이반응 질량 스펙트럼과 조각이온 형성 패턴을 Fig. 3-10 ~ Fig. 3-14에 나타내었다.

Fig. 3-10에서 나타나는 acetaldehyde의 경우 45 m/z에서 100 % abundance를 나타내었다. acetaldehyde는 어미분자 ($M=44$ m/z)에 H_3O^+ 의 수소이온에 의해 양자화 되어 $M+1 = 45$ m/z 질량 이온이 검출되고 조각 이온은 확인할 수 없었다. Propanal의 경우에도 어미분자 ($M=58$ m/z)이 $M+1$ 로 양자화 되어 59 m/z 질량 이온이 100 % abundance로 검출되었다.

n-butanal의 경우에는 acetaldehyde 및 propanal과 다르게 어미분자 ($M=72$ m/z)가 양자화되어 $M+1 = 73$ m/z 이온이 검출됨과 동시에 조각화 된 55 m/z도 검출되었으며, 스펙트럼 패턴을 Fig. 3-12에 보여주고 있다.

n-pentanal과 그 이성질체 isopentanal은 어미분자 ($M=86$ m/z)가 양자화 된 $M+1$ (87 m/z)과 조각화 된 69 m/z도 검출되었다. Pentanal 두 이성질체의 조각화 특성이 알코올류 이성질체들이 나타낸 조각화 특성과 동일하게 나타났다. 따라서 이성질체들 끼리는 동일한 조각화 패턴을 지니는 것으로 유추할 수 있었다. Pentanal의 두 이성질체의 양자전이반응에 의한 조각화 패턴을 Fig. 3-12와 Fig. 3-13에 나타내었다.

비교적 분자량이 큰 n-hexanal의 경우 55 m/z와 $M+1$ (83 m/z) 조각 이온 특성을 나타내었다.

6종의 알데히드류의 조각화 패턴 특성을 Table 3-7에 나타내었으며, hexanal의 55 m/z가 butanal에서도 조각이온이기 때문에 정량분석에 상호 영향을 미칠 수 있는 것으로 확인되었다. 따라서 acetaldehyde은 45 m/z, Propanal 59 m/z, Butanal 73 m/z로 $M+1$ 로 정량가능 하였으며, pentanal 과 isopentanal은 69 m/z, hexanal은 83 m/z로 조각화 된 이온으로 복합 정량 가능한 것으로 확인되었다.

Lindinger et al.(1998)은 acetaldehyde의 반응속도상수 (rate coefficient $10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$, k)의 경우 측정값 3.6, 이론적으로 계산한 값이 3.7인 것으로 보고하고 있으며, 본 연구에서 측정된 값 3.75와 비교하면 유사하게 나타났다. Butanal과 propanal의 k rate 이론적 계산값은 3.8, 3.6인 것으로 보고하고 있으며 본 연구에서는 3.42, 3.62인 것으로 실측되었다.

Buhr et al.(2002)은 PTR-MS로 알데히드류 7종과 본 연구에서 수행한 양자전이 조각화 특성을 비교한 결과 abundance는 물질별로 다소 차이가 있으나 조각 이온 패턴

은 동일하게 나타났다.

Fig. 3-15는 PTR-ToF-MS에서 H_3O^+ 에 의한 양자전이 반응 후 각 농도별로 나타나는 signal의 값, cps를 나타낸 것으로 알데히드 6종 모두 직진성을 표현하는 상관계수 (r)의 자승 값이 0.996이상으로 나타나 양호한 직진성을 보였다.

Table 3-8는 알데히드 6종의 정량이온과 양자친화도, 측정된 양자반응속도상수, 검출한계, cps와 농도의 상관관계를 나타내었다. 알데히드류에서 주요하게 발현되는 조각이온 중 55 m/z는 n-hexanal과 n-butanal에서 각각 나타나, 정량의 방해요소로 작용할 수 있는 것으로 확인되었다. 따라서 각 알데히드 물질의 정량을 위한 선택 이온은 acetaldehyde는 45 m/z (100 %), n-propanal 59 m/z (100 %), n-butanal 73 m/z (100 %), n-pentanol과 iso-pentanal은 69 m/z (100 %), hexanal은 83 m/z (78 %)로 하였다.

알데히드 6종의 양자친화도는 183.85 kcal/mole ~ 190.7 kcal/mole 의 범위로 양호하게 양자전이가 가능하며, 양자전이 반응속도상수는 $3.34 \cdot 10^{-9} \text{cm}^3/\text{s}$ ~ $3.75 \cdot 10^{-9} \text{cm}^3/\text{s}$ 범위에 있었다. 방법검출한계는 0.02 ~ 0.46의 범위로 n-propanal의 경우 비교적 높은 값을 나타내었으며, 감응도의 지표가 되는 ncps/ppbv의 값은 833.5 ~ 1422로 나타나 높은 감응도를 보였다.

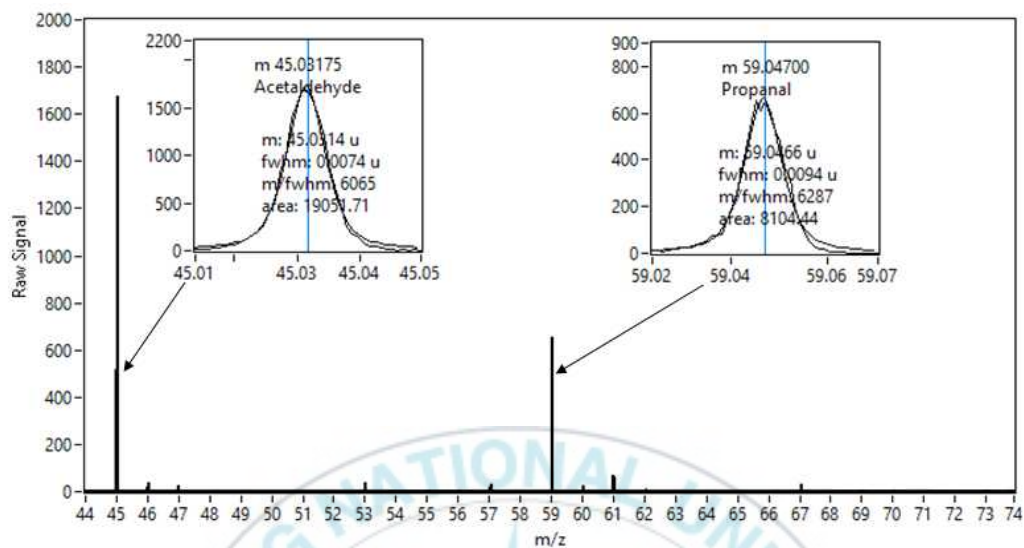


Fig. 3-10. Fragmentation patterns of acetaldehyde and propanal by proton transfer reaction with H_3O^+ .

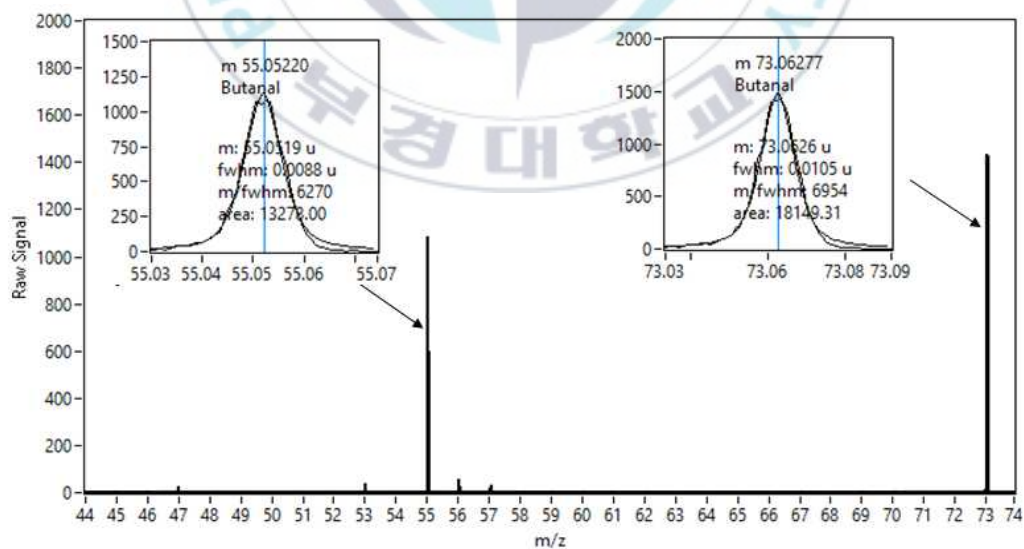


Fig. 3-11. Fragmentation patterns of butanal by proton transfer reaction with H_3O^+ .

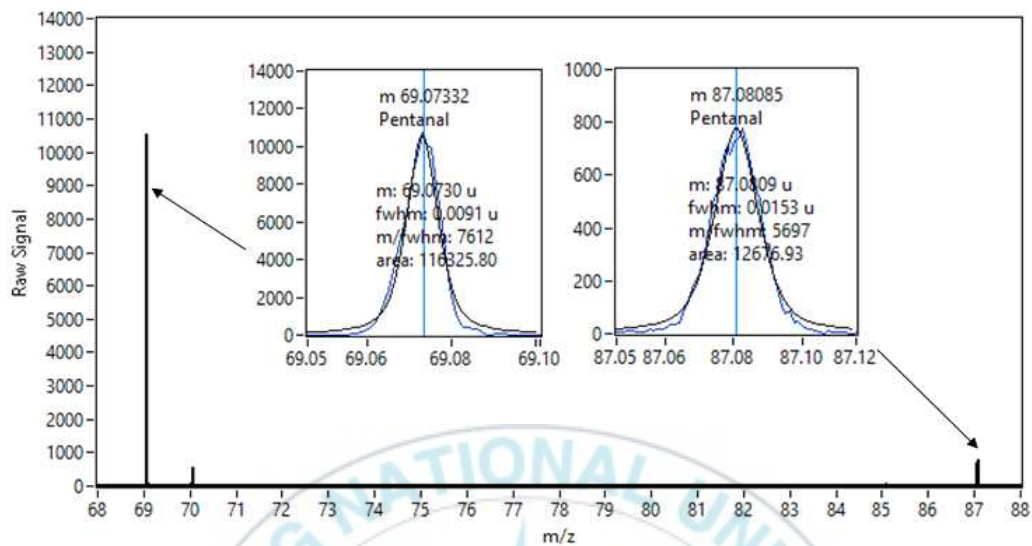


Fig. 3-12. Fragmentation patterns of n-pentanal by proton transfer reaction with H_3O^+ .

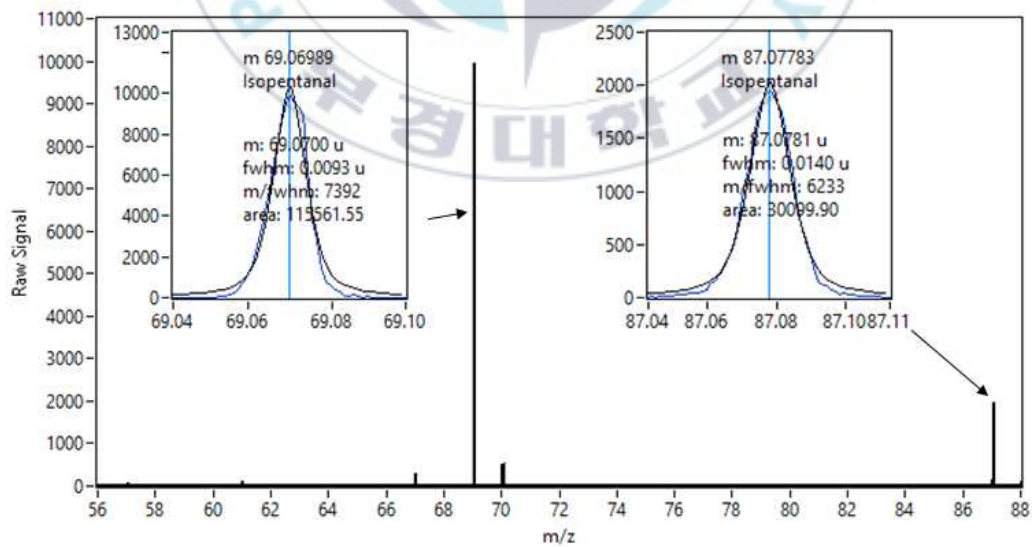


Fig. 3-13. Fragmentation patterns of isopentanal by proton transfer reaction with H_3O^+ .

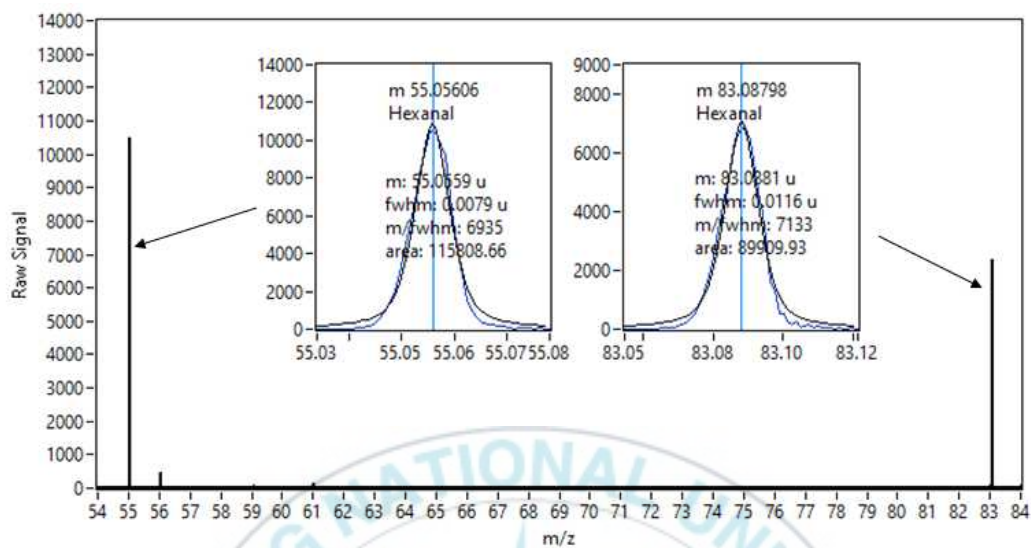


Fig. 3-14. Fragmentation patterns of n-hexanal by proton transfer reaction with H_3O^+ .

Table 3-7. The abundance ratio of each aldehyde fragmented mass

Compounds	Composition	M+1	Major		2nd	
			m/z	ratio %	m/z	ratio %
Acetaldehyde	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	45.0335	45.0335*	100		
Propanal	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	59.0497	59.0497*	100		
(i and n)-Butanal	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	73.0648	73.0648*	100	55.0542	73
n-Pentanal	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$	87.0504	69.0699*	100	87.0804	11
Isopentanal	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$	87.0504	69.0699*	100	87.0804	26
n-Hexanal	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$	101.0961	55.0542	100	83.0855*	78

*Target ion for simultaneous quantitation of 6 aldehydes

Data is presented by normalising the background and transmission corrected counts per second of the most abundant mass fragment to a value of 100. All other intensities are calculated relative to the most abundant mass fragment. Data on mass fragments with intensities below 5 not shown.

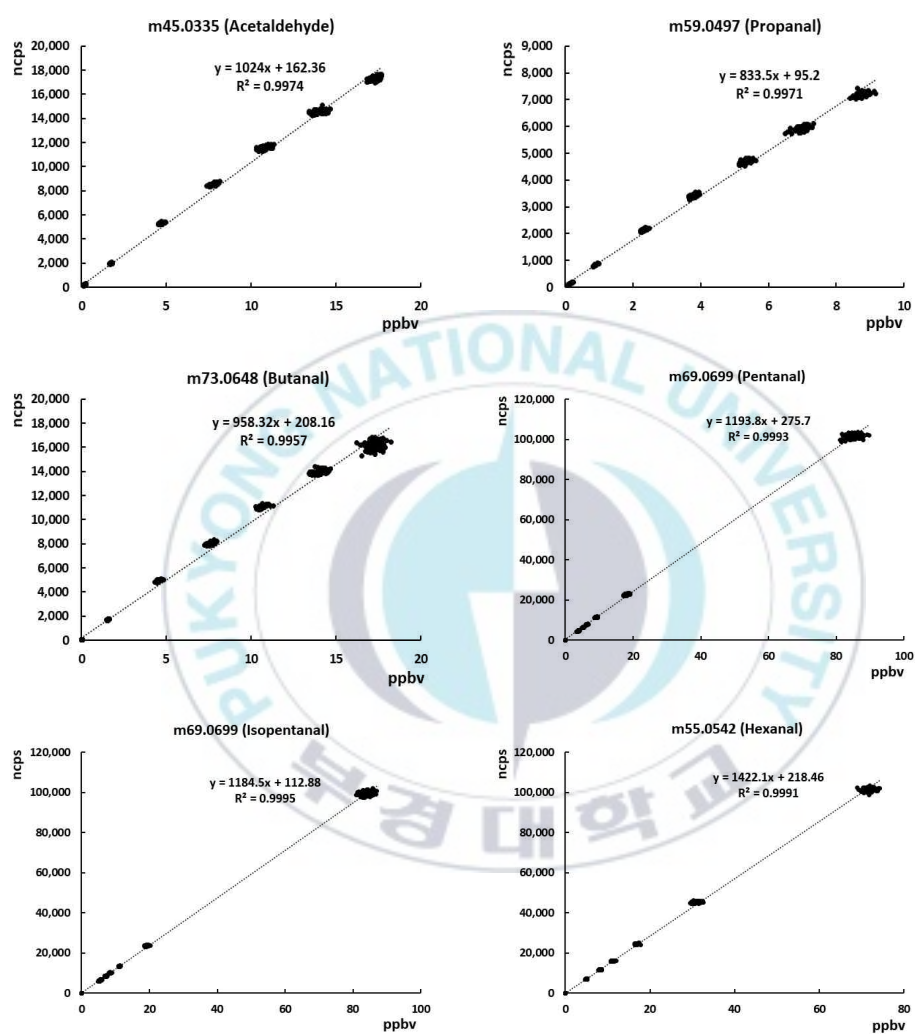


Fig. 3-15. The linearity of aldehydes cps vs concentrations in transfer reaction with H_3O^+ on the PTR-ToF-MS.

Table 3-8. Target ion for simultaneous quantitation, proton affinity, measured rate coefficient, method detection limit, ncps/ppbv of 6 aldehydes

Compounds	M+1	Target ion for simultaneous quantitation (m/z)	Abundance ratio (%)	Proton affinity (kcal/mole)	Measured rate coefficient, k (cm ³ /s, 97Td, 393K)	MDL (ppbv)	ncps/ppbv
Acetaldehyde	45.0335	45.0335	100	183.85	3.75	0.075	1024
n-Propanal	59.0497	59.0497	100	187.60	3.62	0.46	833.5
n-Butanal	73.0648	73.0648	100	190.70	3.42	0.049	958.3
n-Pentanal	87.0504	69.0699	100	190.70	3.35	0.02	1194
Isopentanal	87.0504	69.0699	100	190.70	3.35	0.02	1185
n-Hexanal	101.0961	83.0655	78	190.36	3.34	0.04	1422

3.3.3 지방산류 (Fatty acids)

자연계 및 식품류 등 다양한 환경에서 악취를 유발시키는 지방산류는 acetic acid, propionic acid, n-butyric acid, isobutyric acid, n-valeric acid, isovaleric acid, n-hexanoic acid 7종에 대하여 H_3O^+ 에 의한 양자전이반응 질량 스펙트럼과 조각이온 형성 패턴을 Fig. 3-16 ~ Fig. 3-22에 나타내었다.

Fig. 3-16에서 나타낸 지방산 중에서 비교적 낮은 질량을 가진 acetic acid의 경우 $\text{M}+1$ (61 m/z)가 major ion으로 나타났으며, 다음으로는 43 m/z가 조각화되어 나타났다. 해당 43 m/z의 exact mass는 43.0178로 알코올류에서 나타난 43.0542와는 다른 질량값으로서 상호 영향을 주지 않는 것으로 확인하였다. 이는 PTR-ToF-MS의 resolution이 5,500 m/ Δ m (FWHM)으로 Δ m이 0.01 이하까지 분리 가능하기 때문에 정확한 질량값을 측정 할 수 있다.

Haase et al.(2012) 연구에 의하면 acetic acid의 경우 PTR-MS에서 조각화 패턴이 본 연구와 동일하게 $\text{M}+1$ (61 m/z)와 43 m/z으로 나타난 것으로 보고한 바 있으며, abundance ratio는 기기 종류와 조건이 상이하여 미소한 차이가 있는 것으로 나타났다.

그 외 나머지 지방산 propionic acid 75 m/z, n-butyric acid 89 m/z, isobutyric acid 89 m/z, n-valeric acid 103 m/z, isovaleric acid 103 m/z, n-hexanoic acid 117 m/z로 $\text{M}+1$ 로 정량 가능하였으며 Table 3-9에 나타내었다. butyric acid와 valeric acid 각각의 이성질체들도 조각화 되지 않는 패턴으로 동일하게 나타났다.

따라서 앞에서 언급한 알코올류의 이성질체, 알데히드류의 이성질체와 본 시험에서 나타난 지방산의 이성질체들의 H_3O^+ 에 의한 양자전이반응 과정에서 나타나는 조각화 패턴은 이성질체들끼리는 매우 유사한 특성을 보이기 때문에 다른 화학물질의 이성질체의 경우에도 동일한 패턴을 보일 것으로 예상된다.

Lindinger et al.(1998)은 acetic acid의 반응속도상수 (rate coefficient 10^{-9} cm³/s, k)의 경우 측정값 3.0, 이론적으로 계산한 값이 2.7인 것으로 보고하고 있으며, 본 연구에서 측정된 값 2.6과 비교하면 유사하게 나타났다. 나머지 지방산류에 대해서는 아직 연구된 바를 찾아보기 힘들며 지속적인 연구가 필요하다.

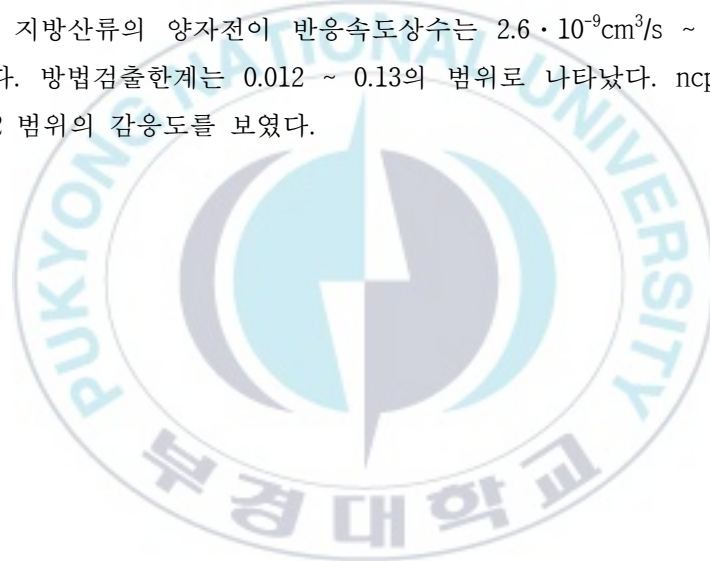
Acetic acid의 양자전이 조각화 특성은 조각화가 일어나지 않는 것으로 Lindinger et al.(1998)이 보고한 바 있다. 본 연구에서도 동일하게 나타났으며, acetic acid 외 나머지 6종의 지방산에서도 조각화가 일어나지 않는 안정된 검출 특성을 보였다.

직진성의 지표가 되는 cps와 농도의 상관계수 (r)의 자승 값이 0.998이상으로 나타

났다.

Table 3-10는 지방산 7종의 정량이온과 양자친화도, 측정된 양자반응속도상수, 검출한계, cps와 농도의 상관관계를 나타내었다. 지방산의 경우에는 다른 화합물 그룹과 다르게 양자전이 과정에서 조각화 현상이 일어나지 않아 상호 방해 작용이온이 없는 것으로 확인되었다. 따라서 각 지방산 물질의 정량을 위한 선택 이온은 acetic acid는 61 m/z, propionic acid 75 m/z, n-butyric acid과 iso-butyric acid 89 m/z, n-valeric acid과 iso-valeric acid은 103 m/z, n-hexanoic acid은 117 m/z로 복합 지방산을 동시 정량 가능한 것으로 확인하였다.

지방산류의 양자친화도는 acetic acid 190.2 kcal/mole, propionic acid 190.71 kcal/mole로 참고문헌에서 확인할 수 있었으나, 그 외 지방산의 양자친화도는 찾아보기 어려웠다. 지방산류의 양자전이 반응속도상수는 $2.6 \cdot 10^{-9} \text{cm}^3/\text{s}$ ~ $2.92 \cdot 10^{-9} \text{cm}^3/\text{s}$ 범위에 있었다. 방법검출한계는 0.012 ~ 0.13의 범위로 나타났다. ncps/ppbv의 값은 720.71 ~ 1042 범위의 감응도를 보였다.



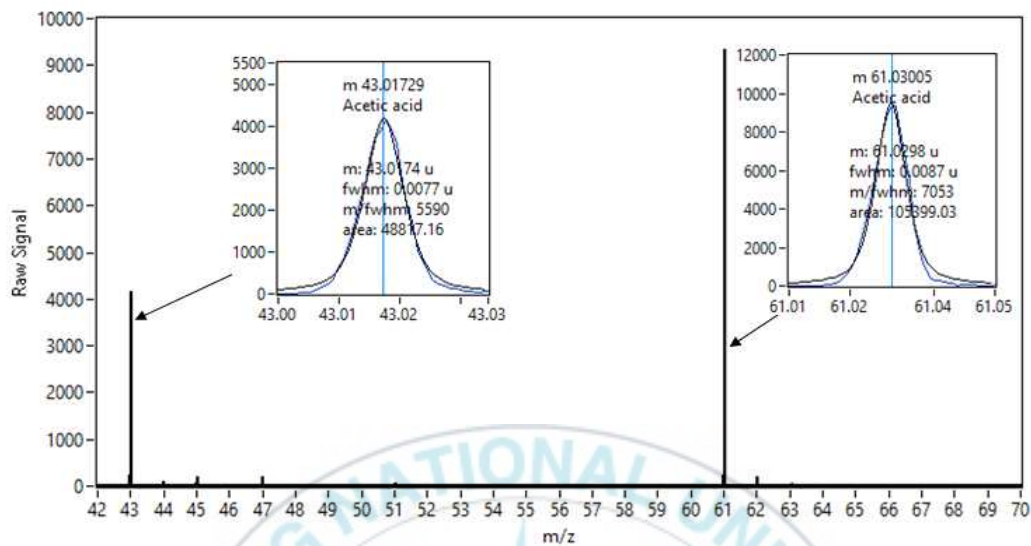


Fig. 3-16. Fragmentation patterns of acetic acid by proton transfer reaction with H_3O^+ .

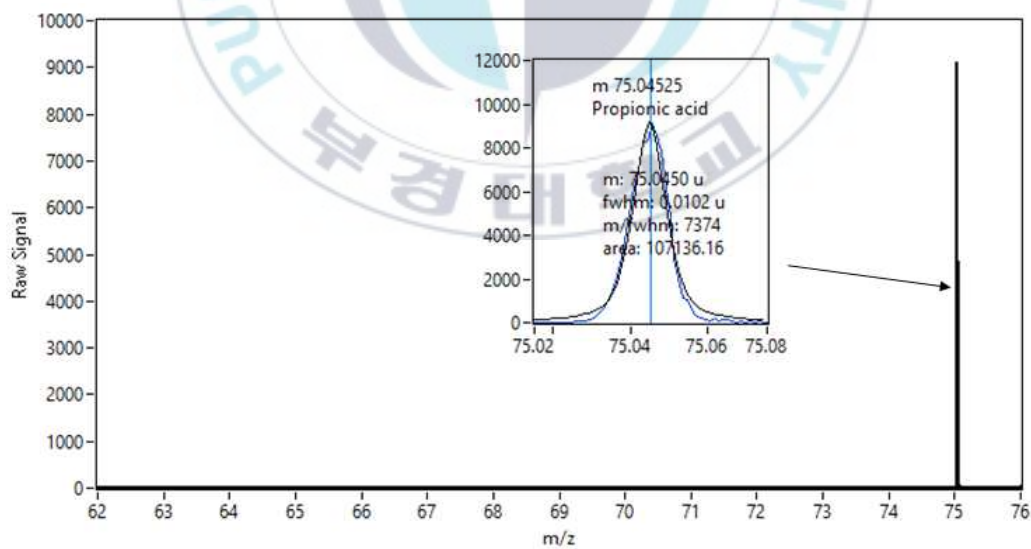


Fig. 3-17. Fragmentation patterns of propionic acid by proton transfer reaction with H_3O^+ .

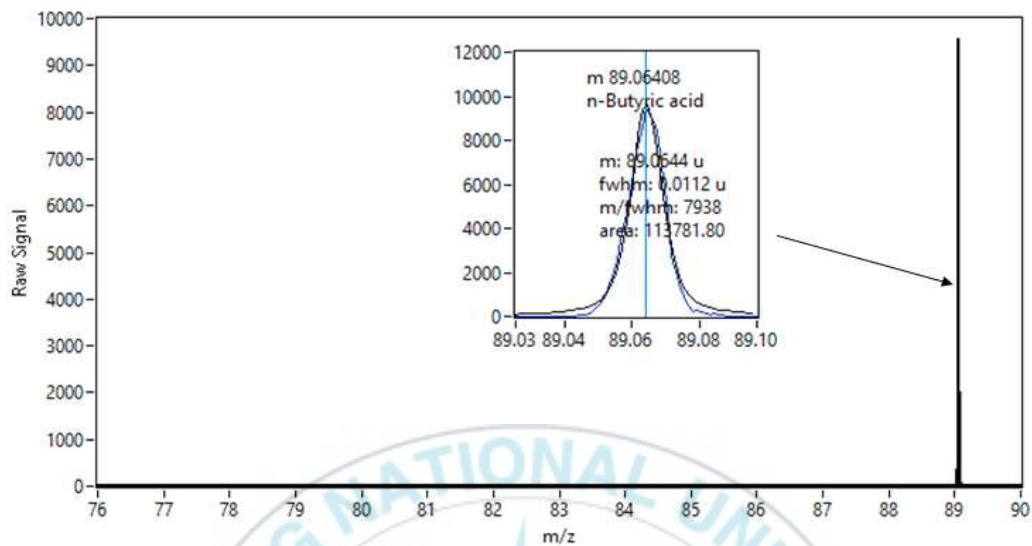


Fig. 3-18. Fragmentation patterns of n-butyric acid by proton transfer reaction with H_3O^+ .

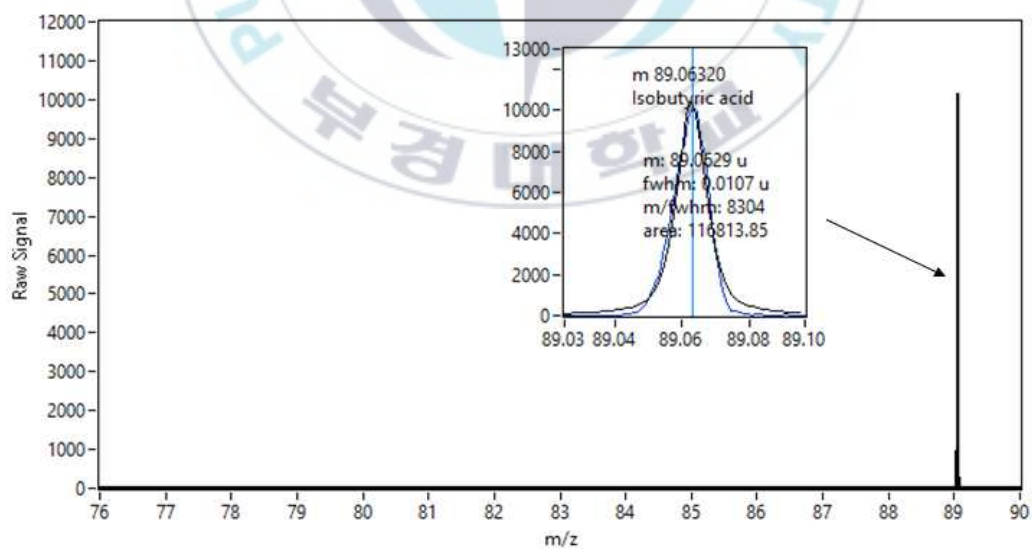


Fig. 3-19. Fragmentation patterns of isobutyric acid by proton transfer reaction with H_3O^+ .

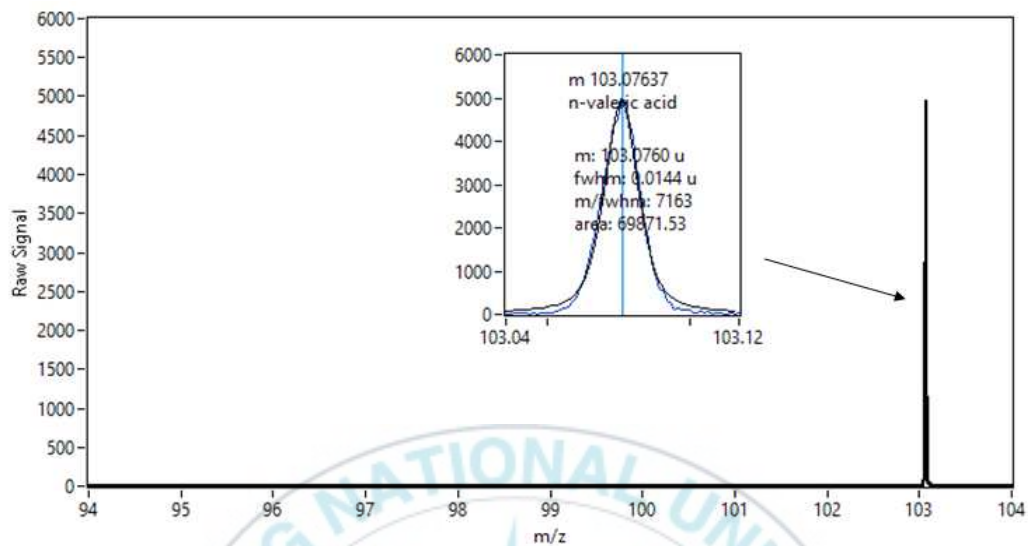


Fig. 3-20. Fragmentation patterns of n-valeric acid by proton transfer reaction with H_3O^+ .

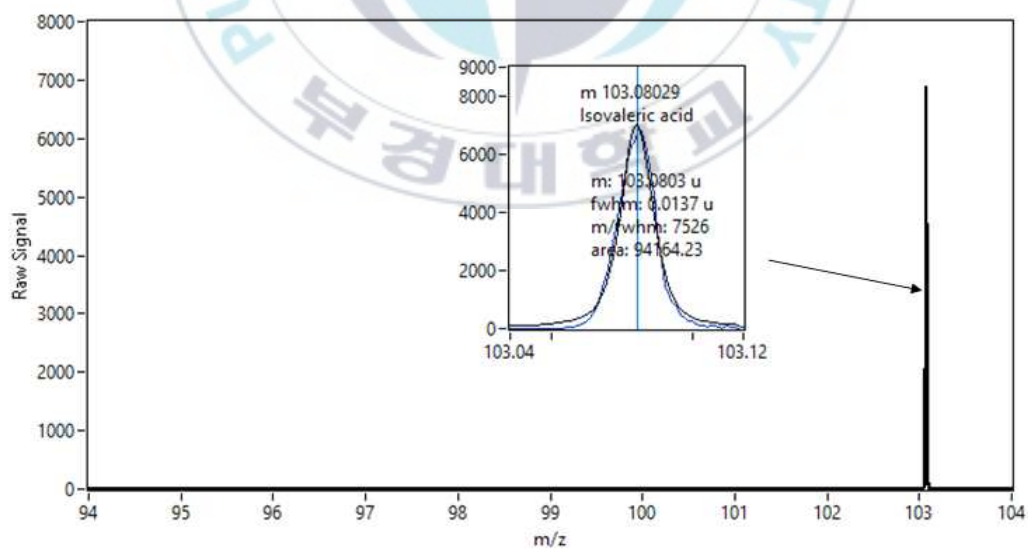


Fig. 3-21. Fragmentation patterns of isovaleric acid by proton transfer reaction with H_3O^+ .

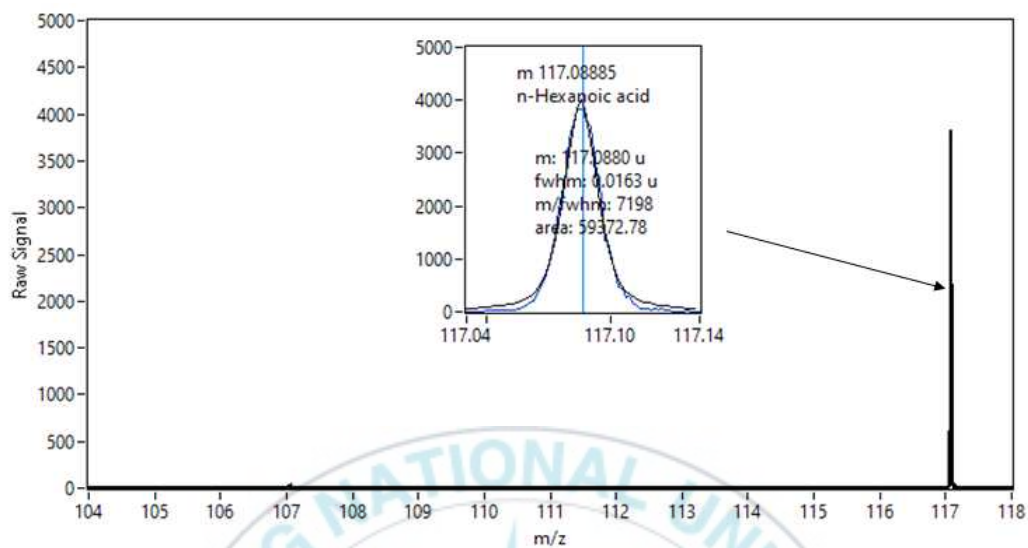


Fig. 3-22. Fragmentation patterns of n-hexanoic acid by proton transfer reaction with H_3O^+ .

Table 3-9. The abundance ratio of each fatty acid fragmented mass

Compounds	Composition	M+1	Major		2nd	
			m/z	ratio %	m/z	ratio %
Acetic acid	C ₂ H ₄ O ₂	61.0284	61.0284*	100	43.0178	46
Propionic acid	C ₃ H ₆ O ₂	75.0441	75.0441*	100		
n-butyric acid	C ₄ H ₈ O ₂	89.0597	89.0597*	100		
Isobutyric acid	C ₄ H ₈ O ₂	89.0597	89.0597*	100		
n-valeric acid	C ₅ H ₁₀ O ₂	103.0754	103.0754*	100		
Isovaleric acid	C ₅ H ₁₀ O ₂	103.0754	103.0754*	100		
n-hexanoic acid	C ₆ H ₁₂ O ₂	117.0910	117.091*	100		

*Target ion for simultaneous quantitation of 7 acids

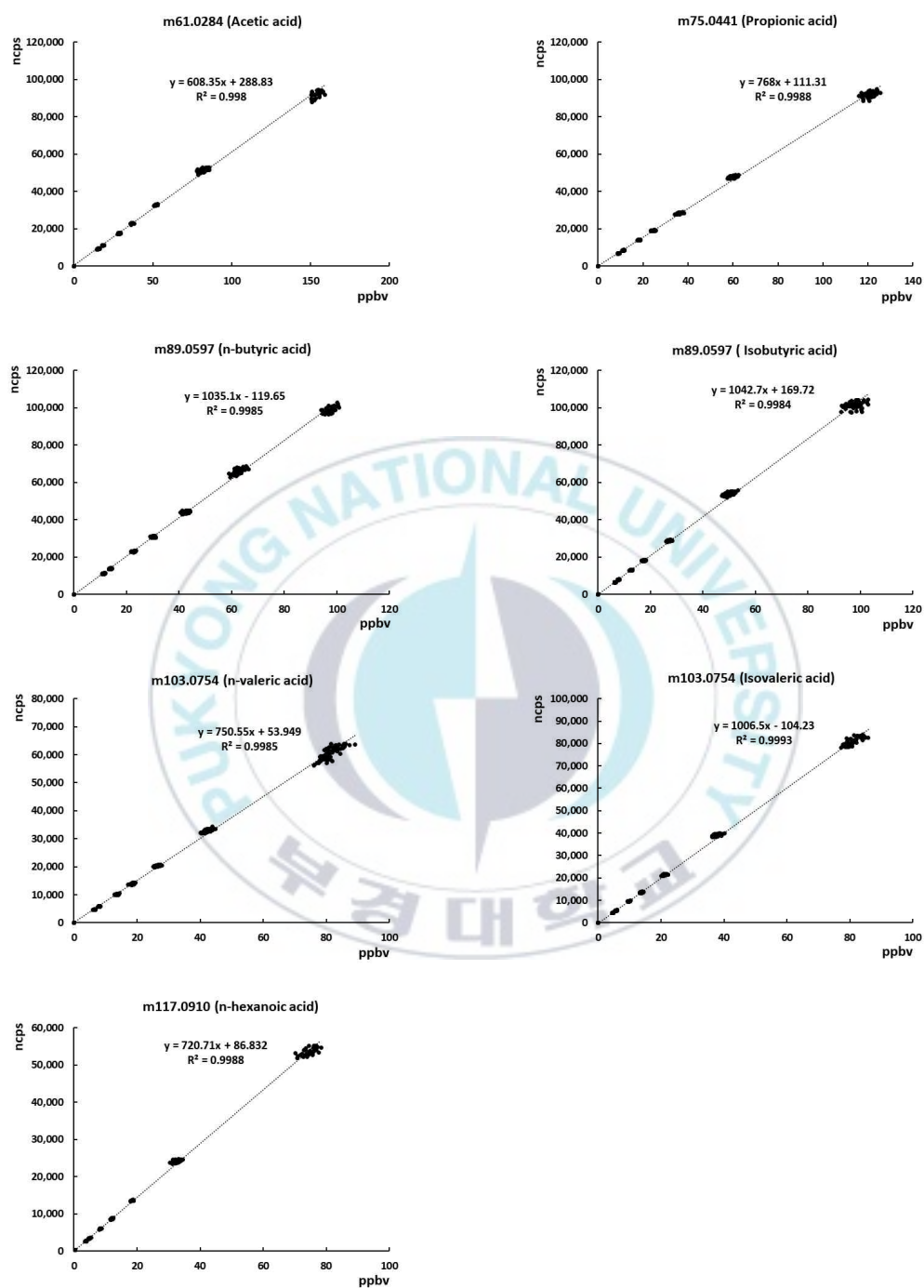


Fig. 3-23. The linearity of fatty acids cps vs concentrations in transfer reaction with H_3O^+ on the PTR-ToF-MS.

Table 3-10. Target ion for simultaneous quantitation, proton affinity, measured rate coefficient, method detection limit, ncps/ppbv of 7 fatty acids

Compounds	M+1	Target ion for simultaneous quantitation (m/z)	Abundance ratio (%)	Proton affinity (kcal/mole)	measured rate coefficient, k (cm ³ /s, 97Td, 393K)	MDL (ppbv)	ncps/ppbv
Acetic acid	61.0284	61.0284	100	190.2	2.60	0.055	608.35
Propionic acid	75.0441	75.0441	100	227.01	2.63	0.025	768
n-butyric acid	89.0597	89.0597	100		2.72	0.012	1,035.1
Isobutyric acid	89.0597	89.0597	100		2.72	0.066	1,042.7
n-valeric acid	103.0754	103.0754	100		2.90	0.03	750.55
Isovaleric acid	103.0754	103.0754	100		2.90	0.051	1,006.5
n-hexanoic acid	117.0910	117.0910	100		2.92	0.13	720.71

3.3.4 에스테르류 (Esters)

에스테르류 중에서 빈번히 악취에 영향을 주는 물질로 methyl acetate, ethyl acetate에 대하여 H_3O^+ 에 의한 양자전이반응 질량 스펙트럼과 조각이온 형성 패턴을 Fig. 3-24 ~ Fig. 3-25에 나타내었다.

Fig. 3-24와 Fig. 3-25의 methyl acetate와 ethyl acetate에서 공통적으로 43 m/z가 조각이온으로 나타나 상호 정량에 방해가 되기 때문에 methyl acetate는 M+1 (75 m/z), ethyl acetate는 61 m/z를 선택 이온으로 하여 각각 정량 가능하도록 할 수 있었다.

Buhr et al.(2002)은 methyl acetate는 75 m/z, ethyl acetate는 61 m/z가 각각 major 조각 이온인 것으로 보고한 바 있으며, 본 연구의 조각화 특성과 동일하게 나타났다.

반응속도상수 (rate coefficient $10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$, k)의 경우 이론적으로 계산한 값이 2.25, 2.36인 것으로 보고하고 있으며, 본 연구에서 측정된 값 2.25, 2.5로 유사하게 나타났다(<https://tinyurl.com/PTRLlibrary>).

직진성의 지표가 되는 cps와 농도의 상관계수 (r)의 자승 값 이 0.998이상으로 나타났다.

Table 3-12는 에스테르 2종의 정량이온과 양자친화도, 측정된 양자반응속도상수, 검출한계, cps와 농도의 상관관계를 나타내었다. 각 에스테르 물질의 정량을 위한 선택 이온은 methyl acetate는 75 m/z, ethyl acetate는 61 m/z로 여러 물질과 동시 정량 가능한 것으로 확인하였다. 하지만 분석된 에스테르의 물질 수가 2종에 지나지 않기 때문에 또 다른 방해 조각 이온이 존재할 가능성을 배제할 수 없어 분석에 있어 세심한 주의가 필요할 수 있다.

Methyl acetate와 ethyl acetate의 방법검출한계는 0.021로 동일하게 나타났으며, ncps/ppbv의 값은 858, 1133로 각각 나타났다.

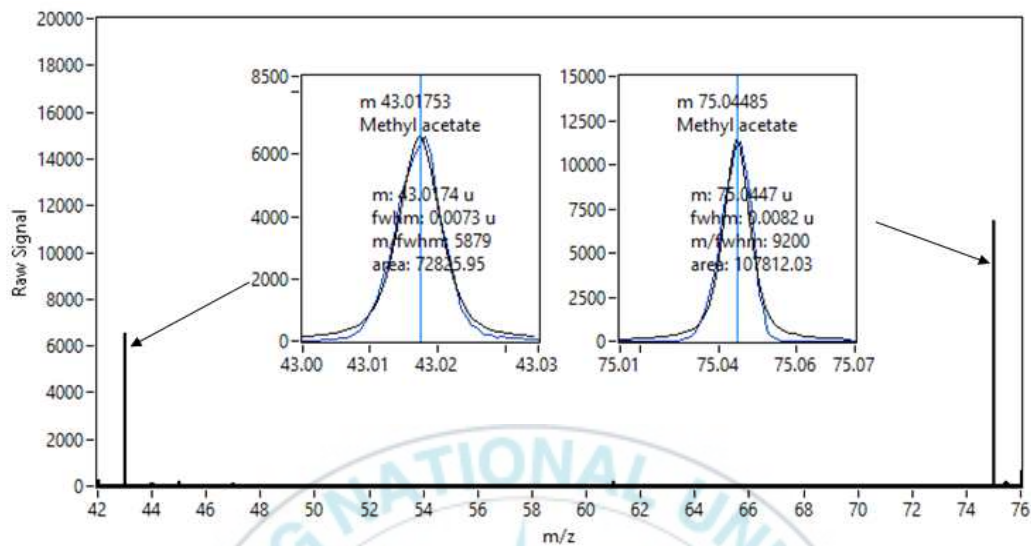


Fig. 3-24. Fragmentation patterns of methyl acetate by proton transfer reaction with H_3O^+ .

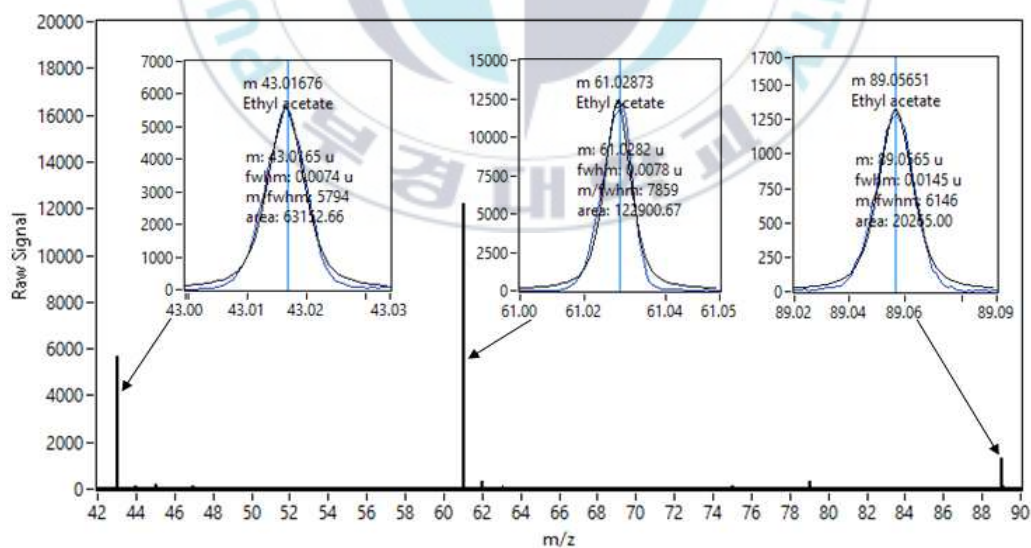


Fig. 3-25. Fragmentation patterns of ethyl acetate by proton transfer reaction with H_3O^+ .

Table 3-11. The abundance ratio of each ester fragmented mass

Compounds	Composition	M+1	Major		2nd		3rd	
			m/z	ratio %	m/z	ratio %	m/z	ratio %
Methyl acetate	C ₃ H ₆ O ₂	75.0441	75.0441*	100	43.0178	68		
Ethyl acetate	C ₄ H ₈ O ₂	89.0597	61.0284*	100	43.0178	51	89.0597	16

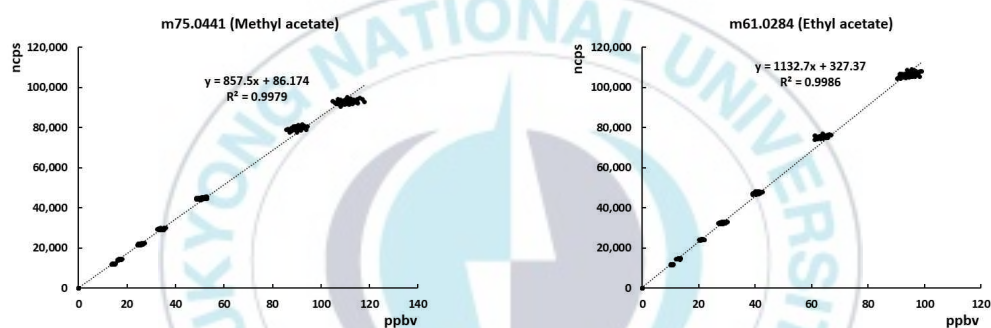


Fig. 3-26 The linearity of esters cps vs concentrations in transfer reaction with H_3O^+ on the PTR-ToF-MS.

Table 3-12. Target ion for simultaneous quantitation, proton affinity, measured rate coefficient, method detection limit, ncps/ppbv of 2 esters

Compounds	M+1	Target ion for simultaneous quantitation (m/z)	Abundance ratio (%)	Proton affinity (kcal/mole)	Measured rate coefficient, k (cm ³ /s, 97Td, 393K)	MDL (ppbv)	ncps/ppbv
Methyl acetate	75.0441	75.0441	100	196.56	2.25	0.021	858
Ethyl acetate	89.0597	61.0284	100	199.93	2.50	0.021	1133

3.3.5 황화합물류 (Sulfurs)

황화합물류는 hydrogen sulfide, methyl mercaptane, dimethyl sulfide, dimethyl disulfide 4종에 대하여 H_3O^+ 에 의한 양자전이반응 질량 스펙트럼을 Fig. 3-27 ~ Fig. 3-29에 나타내었다.

Fig. 3-27에서 35 m/z, 37 m/z, 42 m/z, 49 m/z 질량 이온이 나타났다. 여기서 35 m/z와 49 m/z 질량 이온은 hydrogen sulfide와 methyl mercaptane의 각각 어미분자 34 m/z와 48 m/z이 M+1로 양자화 된 것으로 확인되었다. Fig. 3-27의 스펙트럼에서 37 m/z와 42 m/z 질량 이온은 PE aluminum bag 내의 N_2 gas background에서 나오는 이온들인 것으로 확인되었고 Fig. 3-28에 보여주고 있다. 따라서 hydrogen sulfide와 methyl mercaptane는 M+1 질량 이온이 100 % abundance로 검출되고 조각 이온은 나타나지 않았다.

Fig. 3-29에서 나타낸 dimethyl sulfide와 dimethyl disulfide의 경우에도 각각 어미분자 62 m/z와 94 m/z가 M+1로 양자화 되어 63 m/z과 95 m/z 질량 이온이 100 % abundance로 검출되었다.

Lindinger et al.(1998)의 연구에서도 hydrogen sulfide와 dimethyl sulfide의 경우 H_3O^+ 에 의한 양자전이반응에 의한 양자화 과정에서 조각화가 일어나지 않고 M+1로 양자화 되는 것으로 보고한 바 있다. 또한 Lindinger et al.(1998)은 hydrogen sulfide와 dimethyl sulfide의 반응속도상수 (rate coefficient $10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$, k)의 경우 측정값이 각각 1.4와 2.1, 이론적으로 계산한 값이 각각 1.9와 2.6인 것으로 보고하고 있으며, 이와 유사하게 본 연구에서 측정된 값은 1.66과 2.3로 나타났다.

Spanel과 Smith (1998)의 연구에서도 유기황화합물의 양자전이반응 연구에서 dimethyl sulfide, dimethyl disulfide가 H_3O^+ 에 의한 양자전이반응이 100 % abundance로 M+1로 양자화 되는 것으로 보고하고 있다.

직진성의 지표가 되는 cps와 농도의 상관계수 (r)의 자승 값이 0.999이상으로 나타났다.

Table 3-13는 황화합물 4종의 정량이온과 양자친화도, 측정된 양자반응속도상수, 검출한계, cps와 농도의 상관관계를 나타내었다. 황화합물의 경우에는 다른 화합물 그룹과 다르게 양자전이 과정에서 조각화 현상이 일어나지 않아 상호 방해 작용이온이 없는 것으로 확인되었다. 따라서 각 황화합물질의 정량을 위한 선택 이온은 hydrogen sulfide 35 m/z와 methyl mercaptane 49 m/z, dimethyl sulfide 63 m/z, dimethyl disulfide 95 m/z로 동시 정량 가능한 것으로 확인하였다.

황화합물 4종의 양자친화도는 168.5 kcal/mole ~ 198.8 kcal/mole의 범위로 양호하게 양자전이가 가능하며, 양자전이 반응속도상수는 $1.66 \cdot 10^{-9} \text{cm}^3/\text{s}$ ~ $2.74 \cdot 10^{-9} \text{cm}^3/\text{s}$ 범위에 있었다. 방법검출한계는 0.087 ~ 2.94의 범위로 hydrogen sulfide가 다소 높게 나타났으며, ncps/ppbv에서는 24.5로 낮은 감응도를 보였다.

Table 3-13에 보는 바와 같이 황화합물 중 황화수소는 다른 물질에 비하여 검출한계가 높고, cps/ppbv의 값이 낮게 나는 특성을 보였다. 이는 황화수소의 양자친화도가 H_2O (165.2 kcal/mole)에 가까운 168.5 kcal/mole로서 다른 물질에 비해 양자친화도가 많이 낮기 때문인 것으로 판단된다.



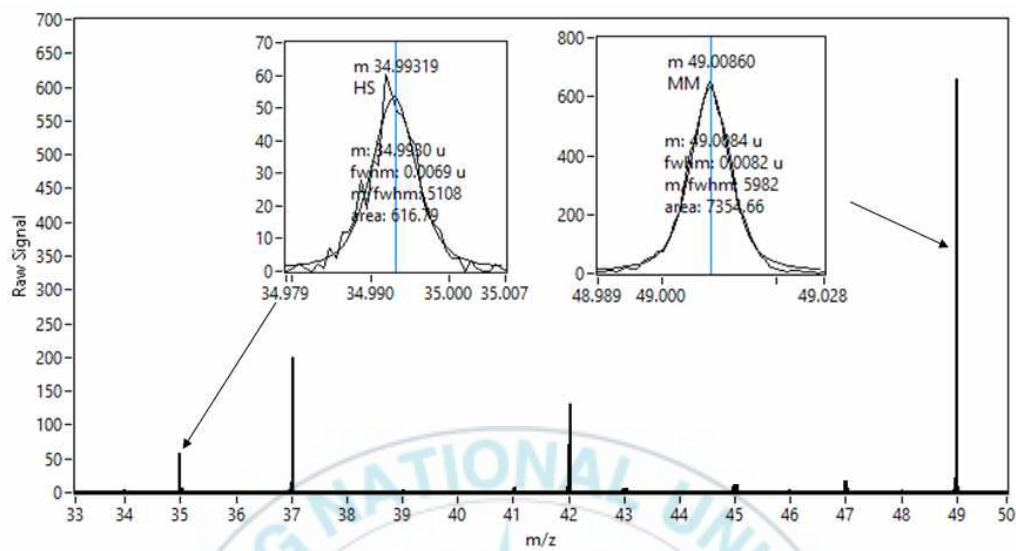


Fig. 3-27. Fragmentation patterns of hydrogen sulfide and methyl mercaptane by proton transfer reaction with H_3O^+ .

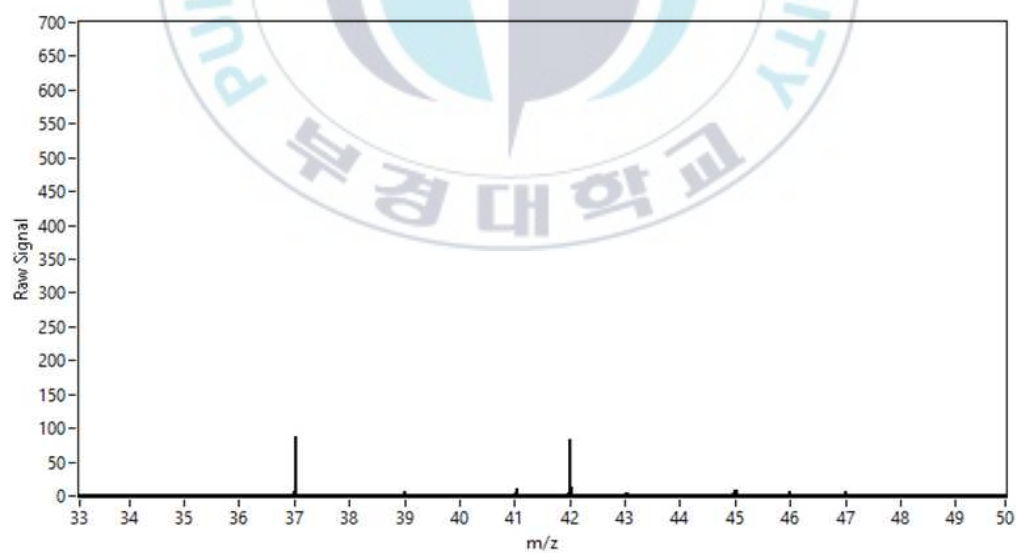


Fig. 3-28. Fragmentation patterns of N_2 gas background by proton transfer reaction with H_3O^+ .

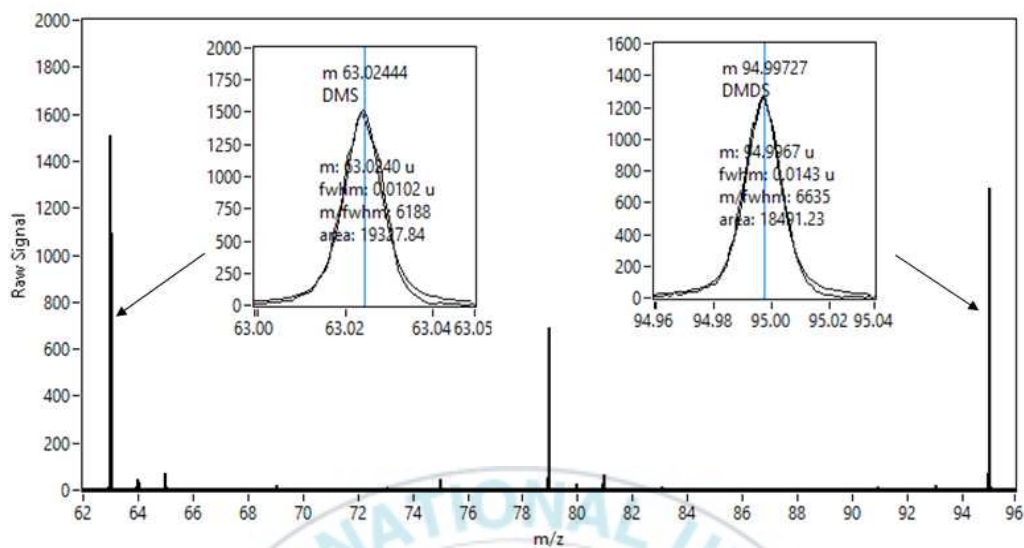


Fig. 3-29. Fragmentation patterns of dimethyl sulfide and dimethyl disulfide by proton transfer reaction with H_3O^+ .

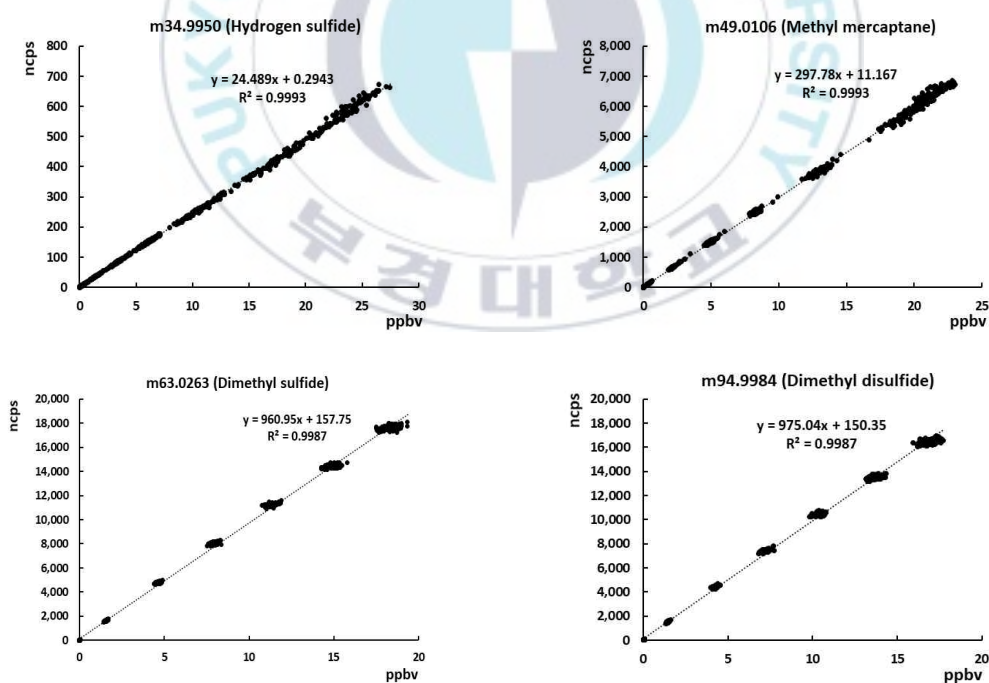


Fig. 3-30. The linearity of sulfurs cps vs concentrations in transfer reaction with H_3O^+ on the PTR-ToF-MS.

Table 3-13. Target ion for simultaneous quantitation, proton affinity, measured rate coefficient, method detection limit, ncps/ppbv of 4 sulfurs

Compounds	M+1	Target ion for simultaneous quantitation (m/z)	Abundance ratio (%)	Proton affinity (kcal/mole)	Measured rate coefficient, k (cm ³ /s, 97Td, 393K)	MDL (ppbv)	ncps/ppbv
HS	34.9950	34.9950	100	168.50	1.66	0.61	24.5
MM	49.0106	49.0106	100	185.02	1.92	0.033	298
DMS	63.0263	63.0263	100	198.80	2.30	0.01	961
DMDS	94.9984	94.9984	100	195.05	2.74	0.03	975

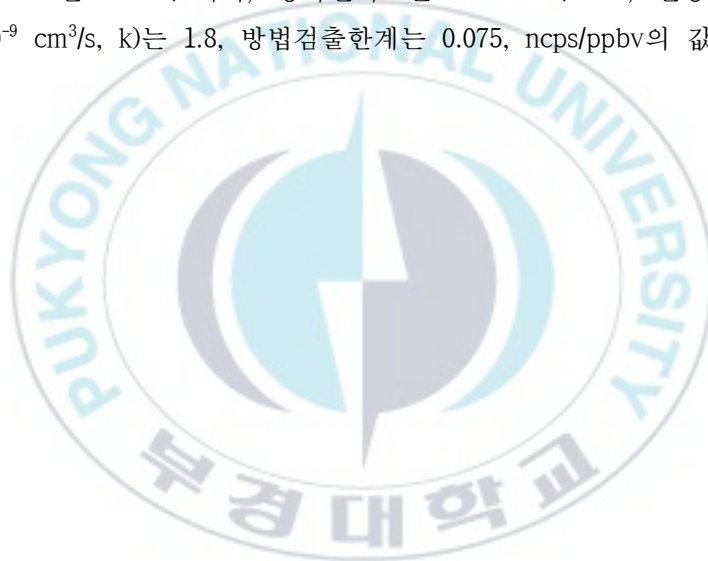
3.3.6 Trimethylamine

Trimethylamine은 낮은 농도에서도 악취에 영향을 주는 물질로 H_3O^+ 에 의한 양자 전이반응 질량 스펙트럼과 조각이온 형성 패턴을 Fig. 3-31에 나타내었다.

Trimethylamine은 어미분자 ($M=59 \text{ m/z}$)가 양자화되어 $M+1$ (60 m/z) 이온이 major ion으로 검출됨과 동시에 조각화 된 58 m/z 도 검출되었다.

Fig. 3-32에는 직진성의 지표가 되는 cps와 농도의 관계를 나타냈는데, 상관계수 (r)의 자승 값이 0.998으로 나타났다.

Table 3-14는 trimethylamine의 정량이온과 양자친화도, 측정된 양자반응속도상수, 검출한계, cps와 농도의 상관관계를 나타내었다. Trimethylamine의 정량을 위한 선택 이온은 major ion인 60 m/z 이며, 양자친화도는 227 kcal/mole , 반응속도상수 (rate coefficient $10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$, k)는 1.8, 방법검출한계는 0.075, ncps/ppbv의 값은 702로 나타났다.



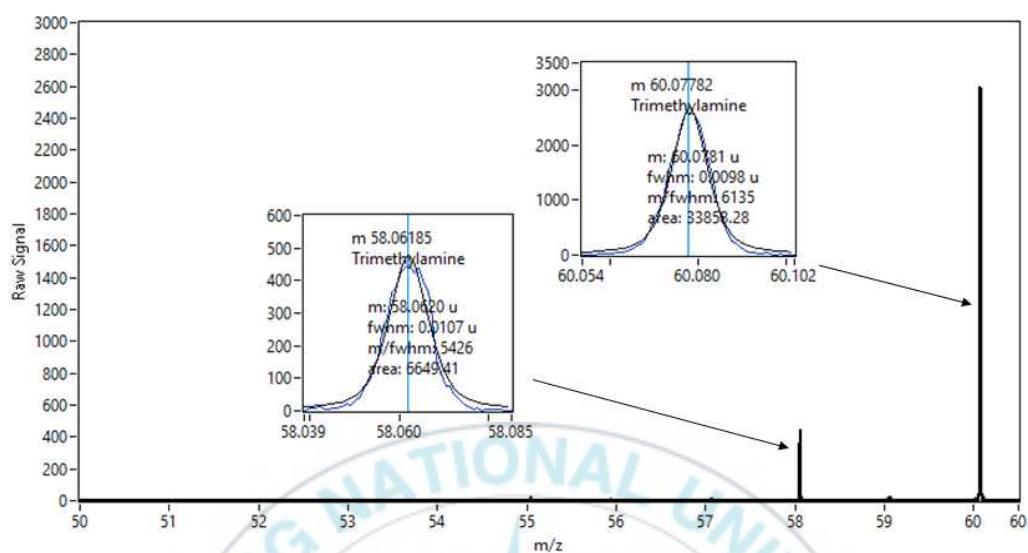


Fig. 3-31. Fragmentation patterns of trimethylamine by proton transfer reaction with H_3O^+ .

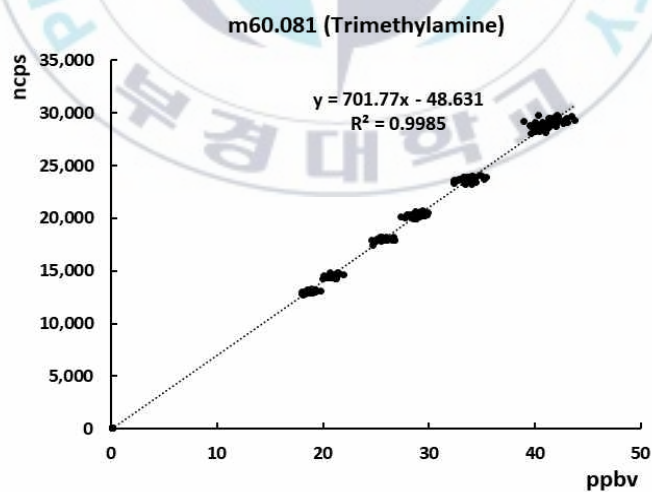


Fig. 3-32. The linearity of trimethylamine cps vs concentrations in transfer reaction with H_3O^+ on the PTR-ToF-MS.

Table 3-14. Target ion for simultaneous quantitation, proton affinity, measured rate coefficient, method detection limit, ncps/ppbv of trimethylamine

Compounds	M+1	Target ion for simultaneous quantitation (m/z)	Abundance ratio (%)	Proton affinity (kcal/mole)	Measured rate coefficient, k (cm ³ /s, 97Td, 393K)	MDL (ppbv)	ncps/ppbv
Trimethylamine	60.0808	60.0808	100	227.01	1.80	0.075	702

3.3.7 방향족류 (Aromatics)

방향족류는 benzene, toluene, ethyl benzene, xylene, styrene 5종에 대하여 H_3O^+ 에 의한 양자전이반응 질량 스펙트럼을 Fig. 3-33과 Fig. 3-34에 나타내었다.

방향족 5종은 모두 어미분자(M)이 M+1로 양자화되어 benzene M+1 (79 m/z), toluene M+1 (93 m/z), ethyl benzene M+1 (107 m/z), xylene M+1 (107 m/z), styrene M+1 (105 m/z)로 각각 100 % abundance로 검출되었다. 이 중 ethyl benzene과 xylene는 이성질체로 같은 질량값을 가지며 H_3O^+ 에 의한 양자전이반응 후 생성이온도 M+1로 동일하기 때문에 각각의 정량분석은 어려울 것으로 판단된다.

Gueneron et al.(2015)의 가솔린 탄화수소가 H_3O^+ 에 의한 양자전이반응에 따른 조각화 패턴 연구를 살펴보면, ethylbenzene, xylene이 전장강도 (Td) 80에서는 M+1로 이온화되고, 전장강도 120에서는 ethylbenzene이 M+1 major ion과 조각 이온이 생성된다고 보고하고 있다.

Warneke et al.(2003)은 분리의 기능을 가진 GC와 PTR-MS를 결합하여 이성질체를 분리, 각각 정량할 수 있음을 보고하고 있다.

따라서 이성질체를 양자전이반응에 따른 질량분석 시 조각화가 일어나지 않는 특성일 경우에는 GC 사전분리 방법을 사용하는 것도 고려해 볼 만하다.

Lindinger et al.(1998)은 반응속도상수 (rate coefficient $10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$, k)의 측정값/이론값 경우 benzene 2.1/1.9, toluene 2.1/2.2, xylene -/2.2인 것으로 보고하고 있으며, Spanel and Smith(1998)의 연구에서는 benzene 1.9/1.9, toluene 2.2/2.2, xylene 2.2~2.4/2.2~2.4 으로 나타내고 있다. 본 연구에서 측정된 값 benzene 2.2, toluene 2.15, ethyl benzene+xylene 2.25와 비교하면 유사하게 나타났다.

직진성의 지표가 되는 cps와 농도의 상관계수 (r)의 자승값이 0.998이상으로 나타났다.

Table 3-15는 방향족 5종의 정량이온과 양자친화도, 측정된 양자반응속도상수, 검출한계, cps와 농도의 상관관계를 나타내었다. Ethyl benzene과 xylene 경우 이성질체로 양자전이과정에서 조각화 현상이 일어나지 않고 M+1로 동일한 질량 이온으로 확인되었다. 따라서 ethyl benzene과 xylene은 두 물질의 합으로 정량분석을 진행하였다. benzene, toluene, styrene는 M+1 이온으로 복합 방향족류 분석을 동시 정량 가능한 것으로 확인하였다.

방향족류의 양자친화도는 179.52 kcal/mole ~ 200.84 kcal/mole로 양호하게 양자전이가 가능하며, 양자전이 반응속도상수는 $2.15 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$ ~ $2.29 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$ 범위에 있

었다. 방법검출한계는 0.085 ~ 0.48의 범위로 나타났으며, ncps/ppbv의 값은 157.89 ~ 884.45 범위의 감응도를 보였다.



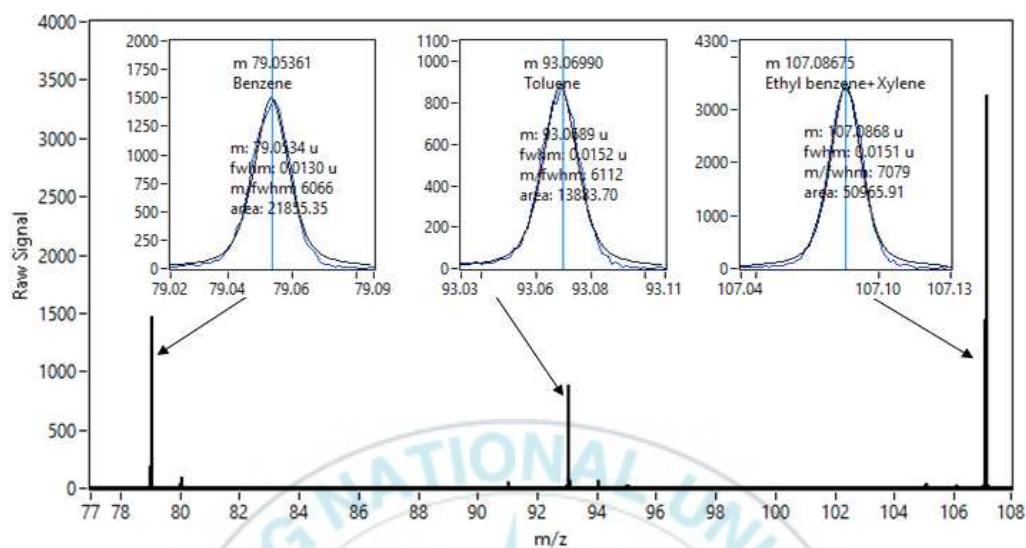


Fig. 3-33. Fragmentation patterns of aromatics by proton transfer reaction with H_3O^+ .

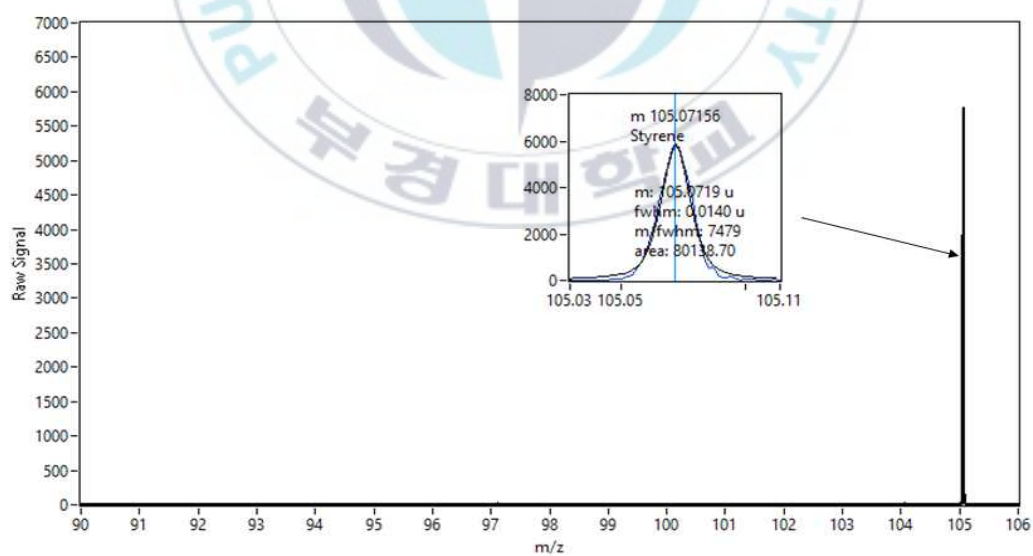


Fig. 3-34. Fragmentation patterns of styrene by proton transfer reaction with H_3O^+ .

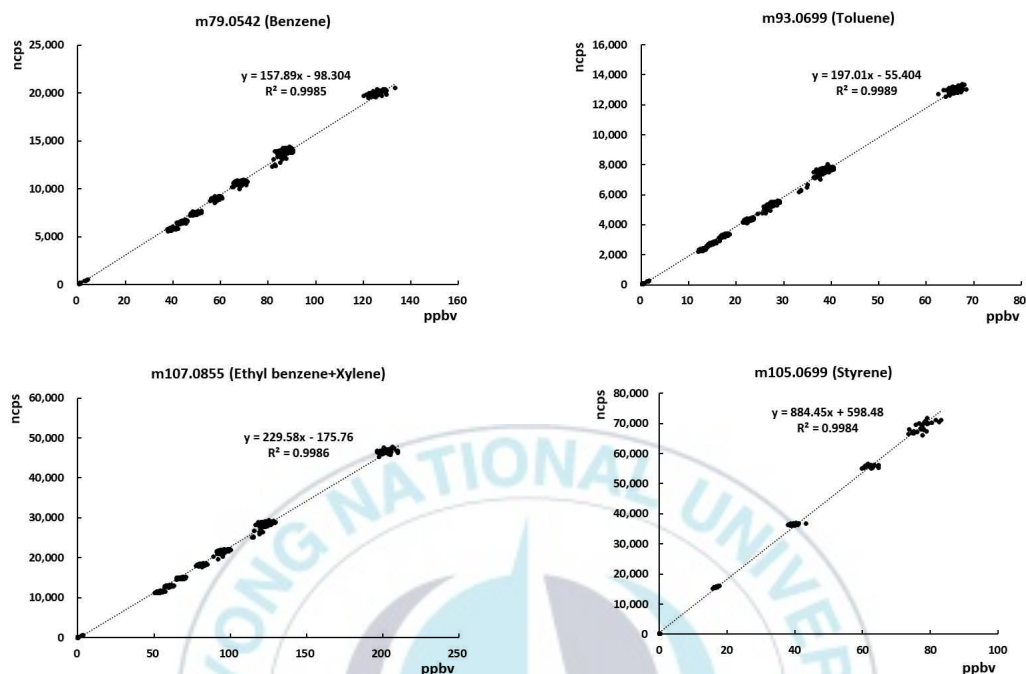


Fig. 3-35. The linearity of aromatics cps vs concentrations in transfer reaction with H_3O^+ on the PTR-ToF-MS.

Table 3-15. Target ion for simultaneous quantitation, proton affinity, measured rate coefficient, method detection limit, ncps/ppbv of 4 aromatics

Compounds	M+1	Target ion for simultaneous quantitation (m/z)	Abundance ratio (%)	Proton affinity (kcal/mole)	Measured rate coefficient, k (cm ³ /s, 97Td, 393K)	MDL (ppbv)	ncps/ppbv
Benzene	79.0542	79.0542	100	179.52	2.2	0.43	157.89
Toluene	93.0699	93.0699	100	187.56	2.15	0.48	197.01
Ethyl benzene + Xylene	107.0855	107.0855	100	190.81*	2.25	0.20	229.58
Styrene	105.0699	105.0699	100	200.84	2.29	0.085	884.45

*The mean of proton affinity(Kcal/mole) for Ethyl benzene 188.52, o-Xylene 190.43, m-Xylene 194.26, p-Xylene 190.05

3.3.8 PTR-ToF-MS와 ATD-GC-MS의 비교시험

본 연구에서는 ATD(ATD650, Perkin Elmer, USA)-GC-MS(QP 2010, Shimadzu, Japan)와 PTR-ToF-MS에서 동일하게 비교 정량분석 평가하여, 이성질체를 각각 분리 정량할 수 있음을 확인하고 비교 정량방법으로 분석 신뢰성을 확인하였다.

가스상 표준물질 BTEX 6종에 대하여 표준을 제조하여 ATD-GC-MS에서 먼저 분석하고, 동일하게 해당 표준시료를 PTR-ToF-MS에서 분석을 수행하여 두 정량적 자료를 평가하여 분석 신뢰성을 확인하였다.

Fig. 3-36은 초당 (1 cycle) 1개의 정량자료를 생산하는 PTR-ToF-MS의 1,000 cycle 동안의 분석자료를 보여주고 있다. BTEX의 최초농도는 benzene 125.9 ppbv, toluene 66.05 ppbv, 이성질체로써 분자량이 동일한 ethyl benzene과 xylene의 농도 합 202.45 ppbv으로 분석이 진행되었으며, 이를 각각 dynamic dilution injection system에서 희석 주입하여 나타난 농도 signal chart를 나타내고 있다.

표준가스 희석 주입시 PTR-ToF-MS의 농도 signal 감응속도는 수초 이내에 안정된 값을 나타내어 악취물질의 정량분석 값을 얻을 수 있음을 확인할 수 있었다.

각 BTEX 물질별 ToF-MS의 signal 값인 cps와 희석 주입된 ppbv 단위의 농도 값을 비교한 결과는 Fig. 3-35에 보는 바와 같이 상관계수 (r)의 자승 값이 0.998의 직진성을 보였다.

Fig. 3-37은 PTR-ToF-MS와 ATD-GC-MS의 검출농도 비교 시험을 수행한 결과이다. BTEX 동일 농도 표준을 이용하여 PTR-ToF-MS (H_3O^+ reaction)에서 나타난 농도 값과 ATD-GC-MS를 통한 분석에서 정량된 농도 값을 비교한 결과 상관계수 (r)의 자승 값이 0.994의 상관성을 나타내고 있어 두 장비의 정량 결과가 거의 일치하는 분석 신뢰성을 확인할 수 있었다.

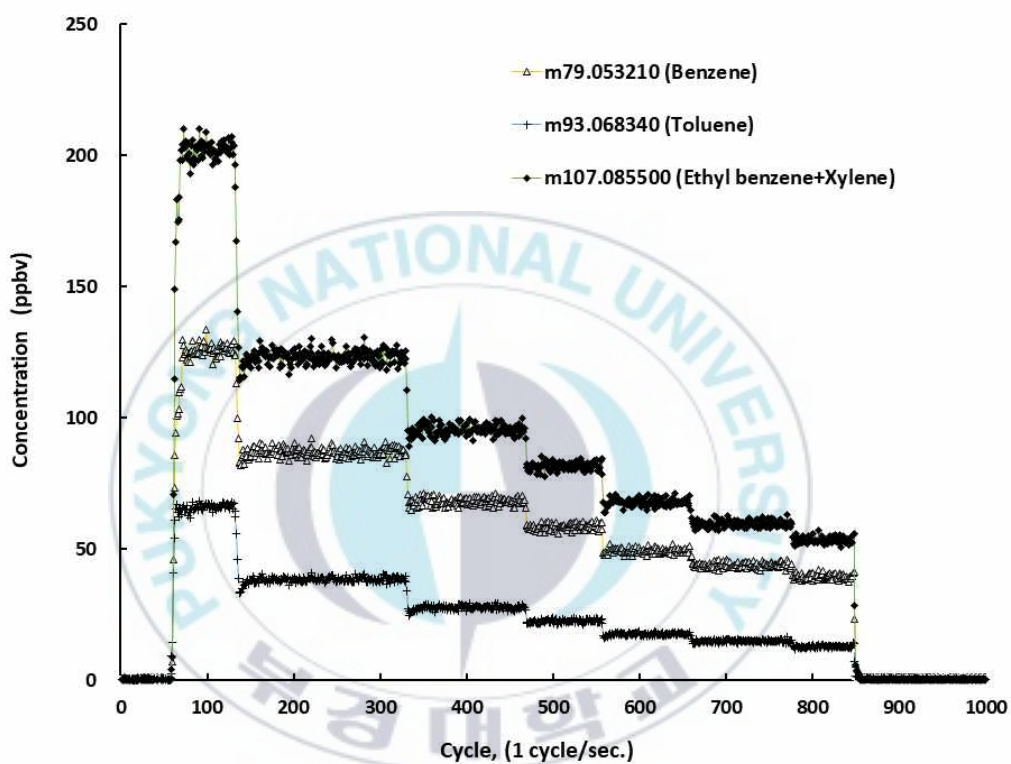


Fig. 3-36. Signal flow charts of diluted injection BTEX in proton transfer reaction with H_3O^+ on the PTR-ToF-MS(initial concentration benzene 125.9 ppbv, toluene 66.05 ppbv, ethyl benzene + m,p,o-xylene 202.45 ppbv)

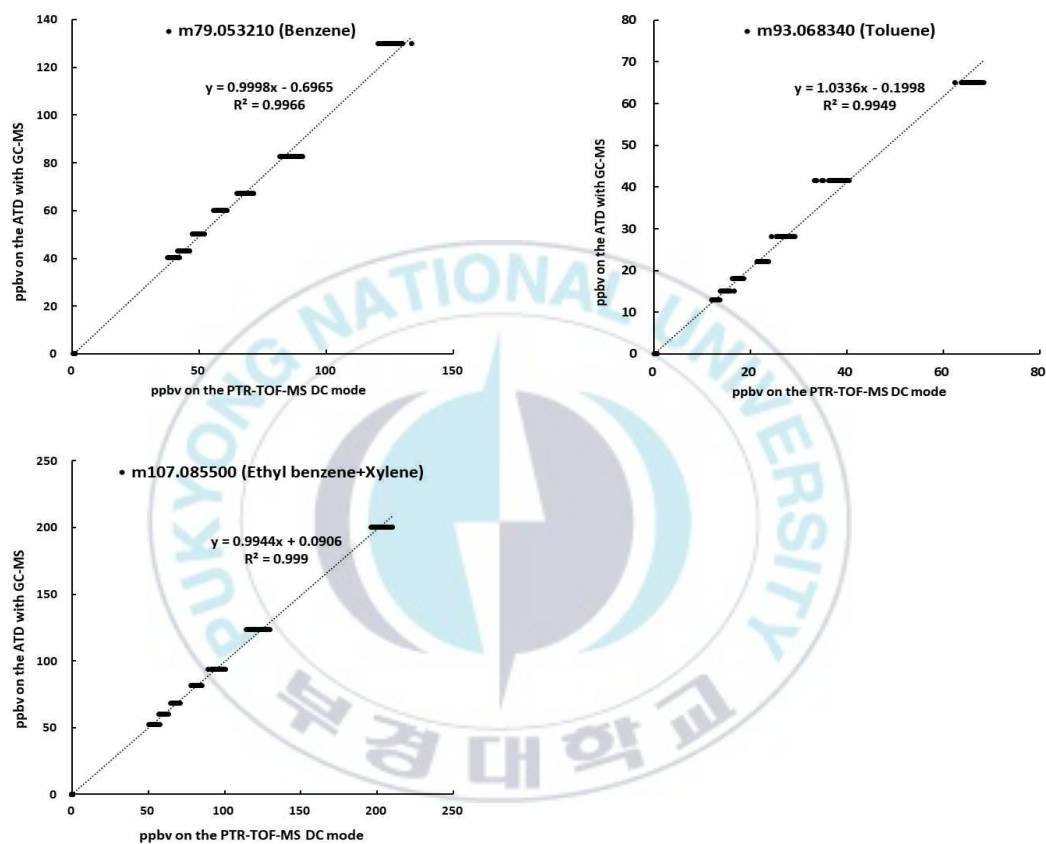


Fig. 3-37. The comparisons of detecting concentrations in PTR-ToF-MS(H_3O^+ reaction) and ATD-GC-MS.

3.3.9 표준물질을 통한 주요 변수의 확인

본 연구에서 특히나 일반 산업현장에서 많이 배출되는 물질 34종을 선정하여 표준 물질 제조 후 실제 시험조건에서 분석을 통하여 얻은 조각이온 패턴과 이온 강도를, 양자전이반응속도상수 등 주요 특성들을, 많은 선행 연구자들의 연구 자료와 비교해 보고 좀 더 신뢰성 있는 분석결과를 얻을 수 있도록 하였다. 본 분석방법의 신뢰성 확보를 위하여 34종 Alcohols(5), Aldehydes(7), Aromatic hydrocarbons(7), Esters(2), Fatty acids(7), Sulfurs(4), Trimethylamin, Ammonia로써 각 물질 그룹에서도 빈번하게 악취영향을 주는 물질이다. 이들의 조각이온 패턴을 면밀히 분석하여, 다른 연구자들의 결과와 비교해 분석편차요인이 어디서 비롯될 수 있는지 확인하고, 반응속도상수 값에 대해서도 비교하였다. 본 34종 표준에 의한 직접 실험을 통한 주요변수의 확인은 더 많은 악취물질을 포함하여 동시분석 할 수 있도록 한 기초실험이었다.

위의 34종의 직접 실험 결과를 토대로 산업현장 및 생활환경에서 빈번하게 발생하는 악취물질 84종에 대하여 Alcohols(10), Aldehydes(12), Aliphatic hydrocarbon(8), Amins(2), Aromatic hydrocarbons(9), Esters(5), Fatty acids(8), Ketones(5), Nitrogenous compounds(7), Oxides(3), Phenol · Cresol(4), Sulfurs(7), Terpenes(4) 13개 그룹으로 나누고 각 물질별 M+1의 질량값, TLV, 양자친화도, H_3O^+ 로 양자화 될 때 나타나는 조각이온 패턴과 이온 강도를, 동시 정량에 필요한 target ion과 양자반응속도상수를 Table 3-16에 나타내고 있다.

Table 3-16에서 나타낸 Mass(M+1)는 각 물질의 화학식으로부터 결정될 수 있는 exact mass 값에 H_3O^+ 에 의해 양자화 되어 나타날 수 있는 양성자(+H) 질량 값을 더하여 나타낸 것이다. 최소감지농도값(TLV)은 예상악취강도평가에 활용되는 주요한 자료로 Nagata(1990)의 223종의 연구 자료를 활용하였다. 양자친화도 (proton affinity)는 해당 물질이 양자화 될 수 있는 주요 지표를 나타내는 특성값으로 The National Institute of Standards and Technology(NIST) chemistry WebBook(2021)과 Pagonis et al.(2019)의 값을 활용하였으며, 모두 물의 양자친화도보다 높은 것으로 확인 되었다. 참고 문헌에서 확인할 수 없었던 양자친화도는 유사 그룹 물질의 물리화학적 특성이 유사하다는 점을 고려할 때, 선정된 악취 84종 모두는 양호하게 양자화 되는 것으로 판단된다.

악취 정량에 직접적으로 활용되는 target ion은 H_3O^+ 에 의해 양자화 될 때 생성되는 조각이온 중 동시 정량분석 시 선택한 조각이온을 나타낸 것이다. 선택한 조각이온은 다 성분 물질을 동시 분석할 때 상호 방해되지 않도록 하는 범위 내에서 비교적

조각이온 강도(yield)가 높은 것을 채택한 것이다. 또한 다 성분이 동시에 양자화 되는 과정에서 약한 결합력 고리를 가진 물질 분자는 불가피하게 조각이온들이 발생하며, 해당 조각이온들이 이성질체 혹은 동중원소로 변화되어 각 물질 질량에 방해가 될 가능성도 있다.

대표적인 예로, alcohols에서 propanols(2-propanol, iso-propanol, n-propanol)은 본 연구와 다른 연구자의 연구 자료에서 조각화 현상이 비교적 뚜렷하고 61 m/z의 이온 강도율이 1 %로 나타났다. 이는 Table 3-5에서 보는 바와 같이 41 m/z, 43 m/z는 다른 알콜류의 조각이온으로도 출현되기 때문에 불가피하게 방해를 받지 않는 61 m/z로 정량 가능하지만, 이온 강도율이 1 %로 낮아 분석 시 편차유발 가능성이 비교적 높아 표준을 통한 검증단계가 필요할 수 있다.

각 물질의 농도 정량계산에서 선택된 이온 강도율 (yield ratio)을 고려하여 산정되기 때문에 본 연구를 통하여 확보된 값 외에 다른 연구자, Spanel et al.(1997), Spanel et al.(1998), Lindinger et al.(1998), Buhr (2002), Warneke et al.(2003), Wang et al.(2004), Haase et al.(2012), Pagonis et al.(2019)의 값을 참고하여 활용할 수 있도록 하였다. 84종의 악취물질 중 조각화 패턴이 나타나는 alcohols, aldehydes, aliphatic hydrocarbons, esters, terpenes 물질 중 일부는 정량분석 시 drift tube 온도, 전압 등의 조건에 따른 이온 강도율 변화를 고려하여야 하며 더 많은 연구가 필요하다.

악취물질 84종의 양자반응속도상수는 여러 PTR-MS 연구자(Spanel et al., 1995, 1997, 1998b; Lindinger et al., 1998; Buhr, 2002; Pagonis et al., 2019)의 측정된 값과 이론적으로 계산한 값들을 먼저 정리하고, 본 실험에서 주요 악취성분 34종을 채택하여 표준물질을 통한 실험결과 값과 수식(2-6)에서 역계산 방식을 통하여 확보하여 여러 연구자들의 양자반응속도상수 값과 차이를 비교 할 수 있도록 하였다. 총괄 정리된 양자반응속도상수는 기기의 분석조건이나 이론적인 계산 방식에 따라서 차이가 있을 수 있지만, 평균하여 사용하거나 편차가 다소 큰 물질은 표준물질을 통해 보정된 양자반응속도상수를 활용하는 것이 필요할 것으로 평가되었다.

Table 3-16. 84 odor compounds TLV, proton affinities, selected target quantitation ions mass of the product ion and reaction rate coefficients related to proton transfer reaction with H₃O⁺ on the PTR-ToF-MS for the 13 functional groups(~ continuous)

No	Groups	Compounds	Mass(M+1)	TLV ^b	Composition	Proton affinity ^{2, 15} (kcal/mol)	Target ion and yield ratio ⁹			Rate coefficient(10 ⁻⁹ cm ³ /s)		
							target ion	reference yield(%)	yield(%)	measured ⁹	calculated ⁹	This work ⁹
1	Alcohols	Methanol	33.0335	33	CH4O	180.45	33.0335	100 ⁹ , 100 ¹⁰ , 100 ¹¹		2.1 ⁷ , 2.2 ¹⁰	2.7 ⁷ , 2.3 ¹⁵	2.47
2		Ethanol	47.0490	0.52	C2H6O	185.74	47.0490	100 ⁹ , 100 ¹⁰		2.7 ⁷	2.8 ¹⁰ , 2.31 ¹⁵	
3		2-Propanol	61.0648		C3H8O	189.71	61.0648		1		2.7 ⁸ , 2.22 ¹⁵	
4		IsoPropanol	61.0648	26	C3H8O	189.71	61.0648	1 ¹⁶			2.7 ⁸ , 2.22 ¹⁵	
5		n-Propanol	61.0648	0.094	C3H8O	188.16	61.0648	1 ¹⁶		2.3 ¹⁰	2.7 ⁸ , 2.16 ¹⁵	
6		Isobutanol*	75.0804	0.011	C4H10O	188.80	57.0699		68		2.7 ⁸	
7		n-Butanol	75.0804	0.038	C4H10O	188.80	57.0699		68		2.8 ⁸ , 2.31 ¹⁵	
8		2-Pentanol	89.0961	0.1	C5H12O	192.80	71.0855		18	2.8 ⁸		
9		n-Pentanol	89.0961	0.1	C5H12O	192.80	71.0855		18	2.8 ⁸		
10		n-Hexanol	103.1117	0.006	C6H14O	191.15	85.1012	24 ¹⁵		2.9 ⁸	2.9 ¹⁵	
11	Aldehydes	Formaldehyde	31.0178	0.5	CH2O	170.55	31.0178	100 ¹⁰ , 100 ¹⁵		3 ¹⁰	3.3 ¹⁰ , 2.73 ¹⁵	3.75
12		Acetaldehyde*	45.0335	0.0015	C2H4O	183.85	45.0335	100 ¹⁰ , 100 ¹²	100	3.5 ⁷ , 3.6 ¹⁰	3.7 ⁷ , 3.09 ¹⁵	
13		Acrolein	57.0335	0.0036	C3H4O	190.67	57.0335	100 ¹⁵		4.2 ¹⁵		
14		Propionaldehyde*	59.0497	0.001	C3H6O	187.60	59.0497	100 ¹⁰	100		3.6 ¹⁰	
15		Isobutylaldehyde*	73.0648	0.00035	C4H8O	190.70	73.0648		58	3.8 ¹⁵	3.17 ¹⁵	
16		n-Butylaldehyde*	73.0648	0.00067	C4H8O	189.50	73.0648		58	3.8 ¹⁵	3.8 ¹⁰ , 3.17 ¹⁵	
17		Isovaleraldehyde*	87.0804	0.0001	C5H10O		69.0699	78 ¹²	79	3.6 ¹⁵		
18		n-Valeraldehyde*	87.0804	0.00041	C5H10O	190.70	69.0699		90	3.6 ¹⁵		
19		n-Hexylaldehyde	101.0961	0.00028	C6H12O	190.36	83.0588	57 ¹²	44	3.7 ¹⁵		
20		n-Hepthylaldehyde	115.1117	0.00018	C7H14O		115.1117	5 ¹⁵		3.7 ¹⁵		
21		n-Octylaldehyde	129.1274	0.00001	C8H16O		129.1274	11 ¹⁵		3.8 ¹⁵		
22		n-Nonylaldehyde	143.1430	0.00034	C9H18O		143.1430	19 ¹⁵		3.9 ¹⁵		
23	Aliphatic hydrocarbons	Isohexane(2-MPen)	87.1168	7	C6H14		87.1168	100 ¹⁵				2.9 ⁹ , 2.05 ¹⁵ 2.2 ¹⁵ , 2.3 ¹⁵ , 2.17 ¹⁵ 2.3 ¹⁵ 2.3 ⁹ , 2.31 ¹⁵ 2.4 ¹⁵ 1.6 ⁹ , 2.5 ¹⁵ 2.7 ¹⁵
24		n-Hexane	87.1168	1.5	C6H14		87.1168	100 ⁹				
25		1-Heptene	99.1168	0.37	C7H14		99.1168	25 ¹⁵				
26		1-Octene	113.1325	0.001	C8H16		113.1325	30 ¹⁵		2.4 ¹⁵		
27		n-Octane	115.1481	1.7	C8H18		115.1481	100 ⁹		2.4 ¹⁵		
28		1-Nonene	127.1481	0.00054	C9H18		127.1481	30 ¹⁵		2.5 ¹⁵		
29		n-Decane	143.1794	0.62	C10H22		143.1794	100 ⁹ , 100 ¹⁵		2.6 ⁹		
30		n-Dodecane	171.2107	0.11	C12H26		171.2107	100 ⁹ , 100 ¹⁵		2.8 ⁹		

Table 3-16. 84 odor compounds TLV, proton affinities, selected target quantitation ions mass of the product ion and reaction rate coefficients related to proton transfer reaction with H_3O^+ on the PTR-ToF-MS for the 13 functional groups(~ continuous)

No	Groups	Compounds	Mass(M+1)	TLV ¹⁾	Composition	Proton affinity ^{2), 15)} (kcal/mol)	Target ion and yield ratio ⁹⁾			Rate coefficient(10^{-9} cm ³ /s)		
							target ion	reference yield(%)	yield(%)	measured ⁶⁾	calculated ⁶⁾	This work ⁶⁾
31	Amines	Trimethylamine*	60.0808	0.000032	C3H9N	227.01	60.0808				1.81 ¹⁵⁾	1.80
32		Triethylamine	102.1277	0.0054	C6H15N	234.88	102.1277	80 ¹⁵⁾	84	2.5 ¹⁵⁾	2.17 ¹⁵⁾	
33	Aromatic hydrocarbons	Benzene	79.0542	2.7	C6H6	179.52	79.0542	100 ⁹⁾ , 100 ¹²⁾	100	2.1 ¹⁰⁾	1.9 ⁹⁾ , 1.93 ¹⁵⁾	2.20
34		Toluene*	93.0699	0.33	C7H8	187.56	93.0699	100 ⁹⁾ , 100 ¹²⁾	100	2.3 ⁷⁾	2.1 ¹⁰⁾ , 2.06 ¹⁵⁾	2.15
35		Styrene*	105.0699	0.035	C8H8	200.84	105.0699	100 ¹²⁾	100	2.33 ¹⁵⁾	2.24 ¹⁵⁾	2.29
36		Ethylbenzene	107.0855	0.17	C8H10	188.52	107.0855	100 ⁹⁾ , 100 ¹²⁾	100	2.4 ⁹⁾¹⁵⁾	2.22 ¹⁵⁾	2.25
37		m-Xylene*	107.0855	0.041	C8H10	194.26	107.0855	100 ⁹⁾ , 100 ¹²⁾	100	2.3 ⁹⁾¹⁵⁾	2.2 ¹⁵⁾	2.25
38		o-Xylene*	107.0855	0.38	C8H10	190.43	107.0855	100 ⁹⁾ , 100 ¹²⁾	100	2.4 ⁹⁾¹⁵⁾	2.25 ¹⁵⁾	2.25
39		p-Xylene*	107.0855	0.058	C8H10	190.05	107.0855	100 ⁹⁾ , 100 ¹²⁾	100	2.2 ⁹⁾¹⁵⁾	2.2 ¹⁵⁾	2.25
40		1,2,4-Trimethylbenzene	121.1012	0.12	C9H12	121.1012	121.1012	100 ⁹⁾ , 100 ¹²⁾		2.4 ⁹⁾¹⁵⁾		
41		1,3,5-Trimethylbenzene	121.1012	0.17	C9H12	200.05	121.1012	100 ⁹⁾ , 100 ¹²⁾		2.3 ⁹⁾¹⁵⁾		
42	Esters	Methyl formate	61.0284	130	C2H4O2	187.20	61.0284	95 ¹⁵⁾		2.90 ¹⁵⁾	2.26 ¹⁵⁾	2.25
43		Ethyl formate	75.0441	2.7	C3H6O2	191.24	75.0441	95 ¹⁵⁾		3 ¹⁵⁾	2.47 ¹⁵⁾	
44		Methyl acetate	75.0441	1.7	C3H6O2	196.56	75.0441		60	2.8 ¹⁵⁾	2.25 ¹⁵⁾	
45		Ethyl acetate*	89.0597	0.87	C4H8O2	199.93	61.0284	51 ¹⁵⁾	60	2.9 ¹⁵⁾ , 2.7 ⁷⁾	2.9 ⁷⁾ , 2.36 ¹⁵⁾	
46		n-Hexyl acetate	145.1223	0.018	C8H16O2		85.1012	6 ¹⁵⁾			3.20 ¹⁵⁾	2.50
47	Fatty Acids	Acetic acid	61.0284	0.006	C2H4O2	190.2	61.0284	100 ¹⁰⁾ , 81.8 ¹⁴⁾	68	3 ¹⁰⁾	2.7 ¹⁰⁾ , 2.2 ¹⁵⁾	2.60
48		Propionic acid*	75.0441	0.0057	C3H6O2	227.01	75.0441		100	2.7 ¹⁵⁾	2.28 ¹⁵⁾	2.63
49		Isobutyric acid	89.0597	0.0015	C4H8O2		89.0597		100	2.9 ¹⁵⁾		2.72
50		n-Butyric acid*	89.0597	0.00019	C4H8O2		89.0597		100	2.9 ¹⁵⁾	2.23 ¹⁵⁾	2.72
51		Isovaleric acid*	103.0754	0.000078	C5H10O2	103.0754	103.0754		100	2.9 ¹⁵⁾		2.90
52		n-Valeric acid*	103.0754	0.000037	C5H10O2	103.0754	103.0754		100	2.9 ¹⁵⁾		2.90
53		Isohexanoic acid	117.0910	0.0004	C6H12O2		117.0910	100 ¹⁵⁾		2.9 ¹⁵⁾		
54		n-Hexanoic acid	117.0910	0.0006	C6H12O2		117.0910		100	2.9 ¹⁵⁾		2.92
55	Ketones	Acetone	59.0491	42	C3H6O	194.26	59.0491	100 ¹⁵⁾ , 100 ¹⁰⁾		3.9 ¹⁰⁾ , 4.1 ⁷⁾	3.9 ⁷⁾¹⁰⁾ , 3.23 ¹⁵⁾	
56		Methyl ethyl Ketone	73.0653	0.44	C4H8O2	197.80	73.0653	100 ¹⁵⁾ , 100 ¹²⁾			3.21 ¹⁵⁾	
57		Methyl isopropyl Ketone	87.0810	0.5	C5H10O	200.00	87.0810	100 ¹⁵⁾		3.9 ¹⁵⁾	3.19 ¹⁵⁾	
58		Methyl n-butyl Ketone	101.0961	0.024	C6H12O	201.50	101.0961	100 ¹⁵⁾		4.0 ¹⁵⁾		
59		Menthol	157.1587		C10H20O		157.1587	100 ⁸⁾		3.1 ⁹⁾¹⁵⁾	3.1 ⁸⁾	

Table 3-16. 84 odor compounds TLV, proton affinities, selected target quantitation ions mass of the product ion and reaction rate coefficients related to proton transfer reaction with H₃O⁺ on the PTR-ToF-MS for the 13 functional groups

No	Groups	Compounds	Mass(M+1)	TLV ¹⁾	Composition	Proton affinity ^{2), 15)} (kcal/mol)	Target ion and yield ratio ³⁾			Rate coefficient(10 ⁻⁹ cm ³ /s)		
							target ion	reference yield(%)	yield(%)	measured ⁴⁾	calculated ⁵⁾	This work ⁶⁾
60	Nitrogenous compounds	Ammonia (O ² reaction)	18.0338	1.5	NH ₃	204.21	18.0338		100		2.34 ¹⁵⁾	2.39
61		Acetonitrile	42.0338	13	C ₂ H ₃ N	186.41	42.0338	100 ¹⁵⁾ , 100 ¹⁰⁾ , 100 ¹²⁾		4.7 ¹⁰⁾	5.1 ¹⁰⁾ , 3.98 ¹⁵⁾	
62		Acrylonitrile	54.0338	8.8	C ₃ H ₃ N	187.73	54.0338	100 ¹⁵⁾		4.74 ¹⁵⁾	4.16 ¹⁵⁾	
63		Pyridine	80.0495	0.063	C ₅ H ₅ N	222.49	80.0495	100 ¹⁵⁾ , 100 ¹³⁾			3.3 ¹⁵⁾ , 2.79 ¹⁵⁾	
64		Indole	118.0651	0.0003	C ₈ H ₇ N	223.30	118.0651	100 ¹⁵⁾ , 100 ¹³⁾			3.3 ¹⁵⁾ , 3.62 ¹¹⁾	
65		Skatole	132.1720	0.000056	C ₉ H ₉ N		132.1720	100 ¹⁵⁾ , 100 ¹³⁾			3.3 ¹⁵⁾	
66		Nicotine	162.2316		C ₁₀ H ₁₄ N ₂	230.48	162.2316	100 ¹³⁾ , 100 ¹⁵⁾		4.2 ¹⁵⁾	4.2 ¹⁵⁾	
67	Oxides	Furane	69.0700	9.9	C ₄ H ₄ O	192.20	69.0700	100 ¹³⁾ , 100 ¹⁵⁾		2 ¹⁵⁾	2 ¹³⁾	
68		1,4-Dioxane	89.0597		C ₄ H ₈ O ₂	190.77	89.0597	100 ¹²⁾ , 100 ¹⁵⁾		1.9 ¹³⁾	1.9 ¹⁰⁾ , 1.8 ¹³⁾	
69		Geosmin	183.1743	0.000065	C ₁₂ H ₂₂ O		165.1638	99 ¹⁵⁾			3.16 ¹¹⁾	
70	Phenol-Cresol	Phenol	95.0491	0.0056	C ₆ H ₆ O	195.53	95.0491	100 ¹⁵⁾ , 100 ¹⁰⁾		2.7 ⁸⁾¹⁵⁾	2.16 ¹⁵⁾	
71		m-Cresol	109.0648	0.0001	C ₇ H ₈ O		109.0648	100 ¹⁵⁾		2.8 ¹⁵⁾		
72		o-Cresol	109.0648	0.00028	C ₇ H ₈ O		109.0648	100 ¹⁵⁾		2.8 ¹⁵⁾		
73		p-Cresol	109.0648	0.000054	C ₇ H ₈ O	194.93	109.0648	100 ¹⁵⁾		2.8 ¹⁵⁾		
74	Sulfurs	Hydrogen sulfide*	34.9950	0.00041	H ₂ S	168.50	34.9950	100 ¹⁰⁾	100	1.4 ¹⁰⁾	1.9 ¹⁰⁾ , 1.66 ¹⁵⁾	1.66
75		Methyl mercaptane*	49.0106	0.00007	CH ₄ S	185.02	49.0106		100			1.92
76		Dimethyl sulfide*	63.0263	0.003	C ₂ H ₆ S	198.80	63.0263	100 ⁹⁾	100		2.1 ¹⁰⁾ , 2.5 ⁹⁾	2.30
77		Carbon disulfide	76.9515	0.21	CS ₂	163.13	76.9515	100 ¹⁵⁾ , 100 ⁹⁾			1.8 ⁹⁾	
78		Thiophene	85.0107	0.00056	C ₄ H ₄ S	194.98	85.0107	100 ¹⁵⁾			1.88 ¹⁵⁾	
79		Dimethy disulfide*	94.9984	0.0022	C ₂ H ₆ S ₂	195.05	94.9984	100 ⁹⁾	100	2.6 ¹⁵⁾	2.6 ⁹⁾	2.74
80		Diallyl disulfide	147.0297	0.00022	C ₆ H ₁₀ S ₂		147.0297	100 ¹⁵⁾ , 100 ⁹⁾		3 ¹⁵⁾	3 ⁹⁾	
81	Terpenes	α -Pinene	137.1325	0.018	C ₁₀ H ₁₆		137.1325	62 ¹²⁾ , 50 ¹⁵⁾			2.6 ¹⁵⁾	
82		β -Pinene	137.1325	0.033	C ₁₀ H ₁₆		137.1325	67 ¹²⁾ , 57 ¹⁵⁾			2.6 ¹⁵⁾	
83		3-Carene	137.1325	0.038	C ₁₀ H ₁₆		137.1325	75 ¹²⁾ , 75 ¹⁵⁾			2.6 ¹⁵⁾	
84		Limonene	137.1325	0.038	C ₁₀ H ₁₆		137.1325	80 ¹²⁾ , 80 ¹⁵⁾			2.6 ¹⁵⁾	

1) TLV is threshold limit value from the research data of Ishikawa and Nishida (2002). 2) Proton affinity value is from NIST Chemistry WebBook(<https://webbook.nist.gov/>). 3) The selected target ions for quantitation in the product ion masses fragmented after reactions with H₃O⁺. 4) and 5) Rate coefficient(10⁻⁹ cm³/s) is reference data from other researchers. 6) Measurements made in this laboratory. 7) Spanel et al. (1995). 8) Spanel et al. (1997). 9) Spanel et al. (1998). 10) Lindinger et al. (1998). 11) Buhr (2002). 12) Warneke et al. (2003). 13) Wang et al. (2004). 14) Haase et al. (2012). 15) Pagonis et al., <https://tinyurl.com/PTRLibrary> (2019). 16) Presume value from 2-propanol yield ratio of this work. *) Control criteria of environmental law in Korea.

3.3.10 효율성과 경제성 평가 정리

기존의 악취공정시험방법상의 악취 22종 분석방법, ATD-GC-MS 및 PTR-ToF-MS에 대하여 세부적인 분석 절차를 비교하였다.

해당 분석절차에서 보면 악취공정법상에 악취 22종 분석방법은 6가지의 서로 다른 시료채취 방법, 전처리 방법 그리고 서로 다른 분리 및 검출 방법으로 세부적인 각각의 절차에 따른 각각의 소요시간을 산정하여 비교 평가하는 것이 필요하나 대략의 절차만으로 추정하자면 최소 50배 이상의 시간이 소요되는 것으로 판단된다. 더하여 각각의 세부 분석절차에서 준비 작업과 소요되는 부대 장비의 수량, 검출분리과정에서 안정화과정 그리고 각각의 표준물질의 확보, 보관, 검량선 작성 등을 고려하면 상당한 인력과 시간 및 비용이 소요됨을 추정할 수 있다. 또한 악취 22종의 물질은 22종으로 한정되기 때문에 각 종 산업현장에 악취원인물질을 추정하기에는 한계가 많은 시험방법이다. 실제 산업현장에서 악취원인물질은 악취 22종에 해당하지 않는 물질이 상당히 존재하며 악취물질은 약 40여만종에 이르는 것으로 보고하고 있다.

자동열탈착기 GC-MS와 극저온농축장치 GC-MS는 기존 악취시험방법의 복잡한 분석절차를 간단히 한 다성분 복합 악취물질 동시 분석법이다. 하지만 이 분석 방법도 메틸알코올, 아세트알데히드, 트리메틸아민 등 분자량이 작고 휘발성이 강한 물질은 흡착채취가 용이하지 못하고 황화수소, 메틸메르캅탄, 지방산 등은 고온의 열탈착 과정에서 산화분해 소실이 있어 신뢰성 있는 정량분석에 어려움이 있는 것으로 보고하고 있다. 검출분리과정에서 안정화과정 그리고 각각의 검량선 작성, 개별 물질들의 정성 작업 및 해당물질의 정량작업을 위한 표준물질의 확보, 보관 그리고 검량선의 작성 등을 고려하면 상당한 인력과 시간과 비용이 소요됨을 추정할 수 있다.

이에 반하여 PTR-ToF-MS는 각 악취물질의 반응속도상수, target ion 및 그 강도율이 확보된다면 자동적인 질량 교정과 주기적인 이온통과율 교정으로 각각의 표준물질이 없더라도 정량할 수 있다. 본 연구는 결국 개별적인 표준물질이 없다 하더라도 다성분의 악취물질을 악취공정법상의 22종의 분석방법 및 자동열탈착기와 GC-MS의 분석방법과 달리 경제적, 효율적으로 분석할 수 있는 분석 방법을 정리한 것이라 할 수 있다.

각 분석방법에 대한 경제성 분석은 세부적인 분석 절차에 대한 소요인력과 시간, 표준물질의 확보 및 보관비용 등을 모두 고려해야 하기 때문에 정량적 제시가 어려울 수 있으나, 대략의 추정 소요시간만으로 경제성을 평가하여 Table 3-17에 나타내었다.

Table 3-17에서 보면 PTR-ToF-MS로써의 악취원인물질의 분석은 다른 두 분석방

법에 비하여 각각 50배, 13배 정도 수준의 시간절약을 가질 수 있는 효율성과 경제성이 있는 것으로 평가되어 진다.

3.3.11 PTR-ToF-MS와 악취공정시험방법

PTR-ToF-MS분석은 악취공정시험방법보다 더 많은 악취물질들을 빠르게 정성, 정량분석이 가능하지만 기존의 악취시험법과 PTR-ToF-MS분석은 분명 그 의의가 다르다. 기존의 악취시험법은 표준물질을 통한 정확한 정량분석으로 악취규제기준 초과여부를 판별하기 위한 것이고, PTR-ToF-MS는 표준물질 없이 양자전이 반응식과 관계한 여러 수식에 의해 산정된 식에 의한 정량값으로 정확한 정량결과로 하기에는 더 많은 연구가 이루어져야 하기 때문에 아직은 다소 어려움이 따른다. 또한 분리 기능이 없기 때문에 동중원소 또는 이성질체에 대해 정확한 분리 정량이 어려운 한계성도 있다. 따라서 PTR-ToF-MS를 이용한 악취분석은 전처리 없이 실시간 분석을 통해 악취 원인물질을 빠르게 파악하여 악취평가를 하고 악취저감을 위한 기초자료로 활용가능하게 하는데 그 의의가 있다고 할 수 있다

Table 3-17. Expected and required time of the procedures in 3 difference test methods

Procedure	The time required of the each test procedure (min)		
	Test methods of 22 odor ¹⁾	ATD-GC-MS	PTR-ToF-MS
Sampling	$6 \times 10 = 60$	10	10
Pretreatment	$6 \times 10 = 60$	15	-
Seperation and detection	$6 \times 40 = 240$	60	10
Data processing (identification and 3 point calibration)	$6 \times 120 = 720$	$60+60 \times 3 = 240$	-
Limitation	• a limited analysis of 22 odor • can't identify the odor-causing substances.	• difficult to analysis of low molecular weight and high volatile compounds as like methylalcohol, acetaldehyde, TMA, H₂S, CH₄S etc. • separation column and operation condition are different to material group or family.	• isobaric or isomers can't be separated.
Standard	• need all 22 compounds	• need all compounds	• only mixed standard (transmission rate calibration)
SUM	1,080	265	20

1) expected and required time according to the six test procedures of each other's difference.

3.4 결론

본 연구에서 PTR-ToF-MS를 활용한 산업현장에서 빈번하게 발견되는 다 성분의 미량 악취물질 동시 정량분석이 가능하도록 하기 위해 수행한 연구결과에 대한 결론은 다음과 같다.

1. PTR-ToF-MS의 주요 변수인 양자반응속도상수, target ion과 이온 강도율은 실험과 다른 연구자들의 자료들을 정리하여 확보하고, 표준물질을 통해 mass calibration, 이온 통과율을 주기적으로 보정하여 다 성분의 미량 악취물질을 실시간 정량 가능하도록 할 수 있었다.

2. PTR-ToF-MS는 고분해능 질량분석기로 질량값 $m=0.01$ 이하까지 질량을 분리하여 검출할 수 있지만, 이성질체와 동중원소가 존재할 경우에는 개별 동시 정량에는 한계성이 존재한다. 이를 보완하기 위해서는 ATD-GC-MS를 통한 정성분석 자료를 활용하거나, 이성질체 및 동중원소에 대한 더 많은 자료를 확보하고 정량 방해 요소에 대한 검증 단계를 거치도록 하는 체계화 연구가 더 필요하다.

3. 기존의 악취분석이 시료의 채취, 전처리, 기기분석 과정까지 복잡하고 비경제적인 것에 비해 PTR-ToF-MS는 전과정이 비교적 손쉬우며, 빠르게, 실시간으로 전처리 없이 다 성분 동시 정량분석의 가능성을 확인하였다. 이는 앞으로 악취분석의 품질 관리 체계도 간단히 할 수 있는 기반이 되며, 각 종 악취현장에 실시간 악취평가가 가능하도록 할 수 있도록 하였다.

제 4 장 PTR-ToF-MS를 활용한 산업폐수위탁처리 공정의 악취특성과 원인물질확인 연구

4.1 서론

산업폐수위탁처리산업은 복잡한 공정에서 악취가 발생하고 있으며, 발생원별 근본적인 악취원인물질의 정성·정량 분석을 통한 확인이 필요한 실정이다.

각 종 산업에서 불가피하게 발생하는 산업폐수를 적합하게 수탁처리하는 산업은 불법 방류 등으로 인한 환경오염유발을 사전에 차단케 하는 주요 환경 산업 중의 하나로 우리가 지대한 관심을 가지고 악취문제를 해결할 필요가 있는 산업이다. 폐수 위탁 처리공정은 매우 복잡하고, 유입되는 폐수마다 그 성상이 달라 악취를 유발하는 원인 물질의 종류가 미량이면서도 비교적 다양한 편이다. 이러한 이유로 일시적이고 단기적인 악취 분석 및 평가만으로는 악취문제를 해결할 수 없는 어려움이 있다.

악취문제를 해결하기 위해서는 무엇보다도 관능에 의한 악취 평가보다는 객관적이고 과학적 근거가 있는 기기분석 방법을 통한 악취원인물질확인이 중요하다. 이러한 악취원인물질확인 방법으로는 Seo et al.(2010)이 연구한 바와 같이 예상악취강도추정 방법이 활용될 수 있다. 예상악취강도추정방법은 미량의 다 성분의 악취물질을 정량 분석하고 해당 농도값을 사람이 인지할 수 있는 최소감지농도값 (TLV)으로 나누어 예상악취강도를 구할 수 있다. 결국 악취원인물질을 확인하기 위해서는 복합적으로 배출되는 산업현장에 미량의 악취물질들을 동시에 정량분석 하는 것이 필요하다.

따라서 본 연구에서는 산업현장에서 빈번하게 발생하는 84종 악취물질에 대하여 PTR-ToF-MS로 정량분석하고 예상악취강도추정법을 통하여 악취원인물질을 확인하고자 하였다. 이성질체 등이 존재하는 악취물질의 경우 ATD-GC-MS로 분리 검출하여 PTR-ToF-MS의 정량분석 자료를 검증 및 보정하여 분석 신뢰성을 확보하였다.

연구대상의 폐수위탁처리업체로는 부산 S구에 있는 두 업체를 선정하였으며, 노후화된 폐수위탁처리업체이며, 고질적인 악취 민원을 유발하고 있다. 두 업체의 각 공정과 최종배출구 가스를 분석하여 악취원인물질확인 및 배출가스의 특성을 조사하였다. 이를 통해 악취저감 방안과 최종악취처리설비의 선택에 있어서 기초자료를 제공하고자 하였다.

4.2 실험장치 및 방법

4.2.1 폐수위탁처리업체 및 현장 시료 채취

연구조사 대상 폐수위탁처리업체는 부산 S구 소재하는 두 업체를 선정하였으며, Fig. 4-1에 보는 바와 같이 두 업체의 전체적인 폐수처리 주요 공정과 악취처리 흐름도를 보여주고 있다. 두 업체 모두 유입폐수가 환원성폐수, 산화성폐수, 산폐수, 알칼리폐수 등으로 다양할 뿐 만 아니라 고농도 폐수와 저농도 폐수의 처리공정 라인을 달리하고 있었으며, 폐수저장조, 유량 조정, pH 조정, 응집, 침전, 폭기, 반응, 부상, 산화, 탈수 여과 등 복잡한 처리공정이 있었다.

각 처리공정에서 발생된 악취 가스는 후드와 덕트를 통하여 흡입·배기되어 습식세정장치로 처리되고 있다. A업체의 경우에는 일가동시간이 24시간으로 습식세정장치의 악취가스 처리용량은 $500 \text{ m}^3/\text{min}$ 이며, B업체는 일가동시간이 10시간으로 3개의 습식세정장치 장치가 직렬로 연결되어 최종적으로 $160 \text{ m}^3/\text{min}$ 의 용량으로 악취가스를 처리하고 있었다. 두 업체 모두 슬러지 처리용 진공증발농축과 건조시설을 보유하고 있으며, 건조과정에서 생성되는 수증기는 응축하여 제거하고 있으며, 감압진공과정에서 형성된 악취가스는 최종적으로 습식세정장치에서 처리하고 있다.

악취시료채취는 악취공정시험법에 따라 폴리에틸렌으로 코팅된 알루미늄 bag (3 L~10 L)으로 진공흡인상자를 통해 흡입-채취하였다. 각 두 업체의 시료채취 지점은 악취를 유발하는 각 공정의 인근 또는 상부에서 흡입-채취하였으며, 채취한 시료의 수량은 A업체의 경우 12개, B업체의 경우 14개 하였으며, 이들 시료 중에는 악취처리 설비인 습식세정장치 후단의 악취가스를 포함하고 있다.

현장의 악취 특성들을 보다 면밀히 조사하기 위하여 5명으로 구성된 악취평가 패널로 하여금 현장에서 발현된 악취표현들을 기록하도록 하였다. 채취된 시료는 당일 실험실로 이송하여 가능한 악취물질이 소실되기 이전에 직접 관능과 공기희석관능실험을 실시하였으며, 흡착 튜브에 흡착-채취하여 자동열탈착기로 분석을 하였다. PTR-ToF-MS에 의한 분석은 시료채취 한 다음날 분석을 수행하였다.

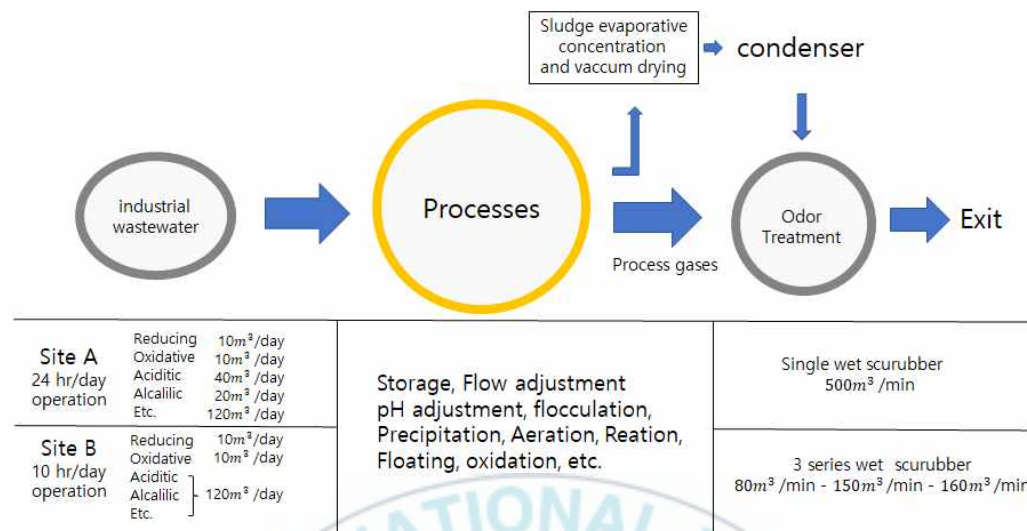


Fig. 4-1. Flow diagram of industrial wastewater treatment processes (site A and B).

4.2.2 악취관능평가 및 TVOCs

악취관능평가는 직접관능평가방법과 공기희석관능평가방법으로 남자 3인, 여자 2인으로 하여 총 5명의 패널을 구성하여 평가하였다. 직접관능평가는 Table 4-1에 나타난 바와 같이 0에서 6까지 총 7단계로 구분하여 수치가 증가할수록 악취가 강함을 나타내고 있으며, 악취도 2의 경우 무슨 냄새인지 표현할 수 있을 정도로 냄새를 느끼는 강도수준이며, 악취도 3은 무슨 냄새인지 명확히 느끼는 냄새수준이다.

공기희석관능시험은 한국의 악취공정시험방법에 따라 수행하였으며, 무취공기제조장치(model OA-301A, Top trading ENG, Korea)를 활용하여 무취공기로 냄새를 감지하지 못하는 수준까지 희석하면서 실시하였다.

각 공정에서의 발생하는 총괄 휘발성 유기물질의 농도를 확인하기 위하여 자동열탈착기(ATD650, Perkin Elmer, USA)와 GC-MS(QP 2010, Shimadzu, Japan)를 활용하여 TVOCs-A(Total volatile organic compounds, as toluene for total area of range from hexadecane to acetaldehyde)를 정량하였으며, 각 공정의 악취와 농도 배출 특성을 비교할 수 있도록 하였다.

Table 4-1. Odor impact description according to direct sensual impact degree

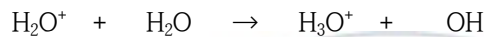
Impact degree	Odor description
0	Can't feel a smell at all.
1	Don't know what it smells like, but I can smell it a little.
2	Can feel it enough to express what kind of smell it is.
3	Can clearly feel what kind of smell it is.
4	Feel a strong smell that is easily detectable.
5	Feel disgust, strong pleasure or displeasure with a strong smell.
6	It's a very strong smell that's hard to resist.

4.2.3 PTR-ToF-MS에 의한 악취분석

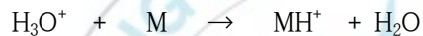
3장에서 언급한 Fig. 3-1은 PTR-MS의 양성자전이 질량분석기의 모습에서 보는 바와 같이 먼저 이온소스 부분에서 reagent ion을 생성하게 되고, drift tube에 유입된 가스시료와 양자전이반응하여 이온을 형성하고, 최종적으로 Time of Flight Mass Analyzer(비행시간형 질량분리)를 통하여 분리정량한다.

이를 단계적으로 설명하면

1단계 : Ion source에서 중공 음극 방전으로 물분자가 H_3O^+ 이온형성



2단계 : Drift tube에서 H_3O^+ 와 도입 시료분자와 양자전이반응



3단계 : MH^+ ions이 비행시간형 질량분석기(Time of Flight Mass Analyzer)

4단계 : Microchannel-Plate (MCP) 검출기에서 m/z 79 (Benzene) 기준 10 pptv 수준까지 검출할 수 있다.

본 연구에서는 PTR-ToF-MS를 통하여 Nagata(1990)가 연구한 최소감지농도값이 나타나 있는 223종의 물질들 중에서 산업 현장에서 비교적 많이 검출되고 있는 84종의 악취물질에 대하여 정량하여 예상악취강도추정법을 통하여 원인물질을 확인하고자 하였다. 이성질체 등이 존재하는 악취물질의 경우 ATD-GC-MS로 분리 검출하여 PTR-ToF-MS의 정량분석 자료를 검증 및 보정하여 분석 신뢰성을 확보하였다.

PTR-ToF-MS의 분석조건은 3장의 Table 3-1와 Table 3-2에서 나타냈던 바와 같이 drift voltage (V_{drift})= 600 V, P_{drift} = 2.81 mbar, T_{drift} = 393K에서 황화합물(4종) 표준, 알데히드류(6종) 표준, BTEX 표준들을 99.9999 %의 헬륨으로 희석하여 직진성과 검량선을 검토하였다. 나머지의 악취물질의 정량은 이미 많은 연구자들이 실험적 또는 이론적으로 검토한 양자전이반응속도상수 (k = reaction rate for the VOC of interest)와 본 연구의 실험에서 획득한 값을 이용하여 정량하였다.

PTR-ToF-MS 정량분석에 정확성에 대한 추가적인 검정을 위하여 ATD-GC-MS에서 검출 정량된 값과 비교하여 분석편차 10 % 이내임을 검토하여 악취평가에 활용하였

다.

위와 같은 방법으로 암모니아의 경우에는 이미 연구자(Lindinger et al., 1998)가 분석한 방법과 같이 산소를 통한 양자전이가 이루어 졌으며, 0.1 ~ 25 ppm의 범위의 표준으로 검증하여 정량 가능하도록 하였다.

현장에서 채취된 시료는 당일 실험실로 이송되어 먼저 흡착튜브로 흡착채취하여 ATD-GC-MS에서 분리 정성을 위해 분석을 수행하였다. 그리고 다음날 PTR-ToF-MS로 28개 시료를 분석하였다. 각 시료 당 분석시간은 약 10분이 소요되었으며, 전체 분석시간은 약 6시간 만에 분석이 완료되었다. 이는 서로 다른 시료채취와 전처리 그리고 검출 분리 방법에 의존하는 기존 악취분석방법에 비하여 효과적으로 분석할 수 있음을 확인할 수 있었다.



4.2.4 ATD-GC-MS에 의한 악취분석

본 연구에서 채취된 시료의 악취원인물질을 확인하기 위하여 먼저 PTR-ToF-MS로 정량분석이 수행되었으며, 이성질체 등에 의한 물질분리가 필요한 경우 악취물질의 정성, 정량적 확인을 위하여 흡착-채취 열탈착 시스템 (ATD650, Perkin Elmer, USA)와 GC-MS (QP 2010, Shimadzu, Japan)를 이용하였다. ATD-GC-MS 분석결과로부터 TVOCs (Total volatile organic compounds, as toluene for total area of range from hexadecane to hexane.)를 산정하였다.

본 연구에서 사용된 ATD-GC-MS의 분석조건을 Table 4-2에 나타내었다. 흡착-채취 열탈착 시스템에 의한 악취규제물질의 분석에 있어서 사용된 흡착튜브는 3중 흡착관을 이용하였으며, 이는 배출구가스 혹은 고농도가스의 악취원인물질의 확인에 있어서 유효한 방법인 것으로 확인된 바 있다(Seo et al., 2010).

Table 4-2. Operating conditions of Automatic Thermal Desorption (ATD) and GC-MS

	Parameters	Conditions
ATD650 (Perkin Elmer, UK)	Primary tube type Cold trap type 1st Desorption 2nd Cryo temp. 2nd Desorption Desorb flow Inlet split Outlet split	Triple-bed Tenax-TA 20 mg 350°C -4 min -30°C 350°C -1 min 50.2 mL/min No 11.5 mL/min
	Oven temp.	35°C -10 min 8°C/min-120°C -10 min 12°C/min-180°C -7 min 15°C/min-230°C -10 min
GC-MS (Shimadzu, Japan)	Column Interface temp. Mass range Column pressure MS Det. temp. Carrier gas Mass filter type	AT1-60 m×0.32 mm×1.0 μm 230°C 20-350 m/z 15.9 psi 250°C He (99.9999 %) Quadrupole

4.3 연구결과 및 고찰

4.3.1 폐수처리공정별 악취 특성

Table 4-3은 A업체의 주요 공정별 공기희석 관능평가, 직접관능, TVOC-A 측정된 결과를 나타내고 있다.

A업체 현장 냄새 특성은 폐수처리 전 공정에 걸쳐서 두리안, 지린내, 썩은 음식 냄새 등이 직접관능방법에 의한 악취강도가 적게는 강도 1.4에서 무슨 냄새인지 알 수 없으나 감지할 수 있는 냄새수준에서 냄새 강도가 높은 곳은 강도 5.4로 강한 냄새로 혐오감이나 강한 불쾌감을 느끼는 수준이었다.

공기희석 관능평가방법에 의한 냄새 특성은 희석배수 53에서 6,500정도 수준까지 나타났다. 전체적으로 현장 악취 특성은 각 주요 공정에서는 많은 악취가 유발되고 있는 것을 확인할 수 있었다.

B업체의 경우에는 Table 4-4에서 보는 바와 같이 A업체의 경우와 유사한 현장 냄새 특성을 보였으며, 직접 관능방법에 의한 악취 강도가 0.8에서 4.0로 쉽게 감지할 수 있는 정도의 냄새를 느끼는 수준까지 나타났다.

공기희석 관능평가방법에 의한 냄새 특성은 희석배수 10에서 227정도 수준까지 나타났다.

유입 폐수 중 침출수, 식품폐수 등과 같이 유기성 폐수의 처리과정에서 충격성이 높은 악취가 유발되는 경우가 많다. 이러한 악취유발 가능성이 높은 유기성 폐수를 처리하기 위해서는 악취를 완벽히 저감할 수 있도록 하는 고효율의 악취저감시설이 설치되어야 하지만 극미량에서 악취를 유발하는 악취물질의 특성으로 어려운 점이 있다. 따라서 침출수 혹은 고악취성의 유기성 폐수의 유입을 금지하여 처리하지 않는 것을 고려하여야 할 것이다. 그리고 이러한 폐수들은 폐수차량에서 폐수공정으로 유입 시에도 외부 대기에 노출되는 경우가 많아 외부 대기로의 확산차단을 위하여 도어의 밀폐가 필요하다.

현장에서는 창문이 다 수 열려진 상태로 자연환기를 하고 있는 것으로 확인되었으며, 창문의 개구 면적 2 m^2 와 대기 평균 풍속 1 m/s 를 고려하면 각 층에서 약 $120 \text{ m}^3/\text{min}$ 풍량의 악취가스가 창문을 통하여 배출 된다고 추정되었다.

A, B 두 업체의 폐수처리공정 집수조, 포기조, 유량조정조 등에서의 가스의 예상악취강도가 비교적 다른 공정에 비하여 높은 수준으로 꼼꼼한 밀폐와 함께 음압-흡입 배출을 통한 악취저감이 이루어져야 할 것으로 판단된다.

4.3.2 최종배출가스의 악취특성

A업체의 최종배출구 가스 중에 존재하는 주요 악취원인물질과 예상악취강도 그리고 해당물질의 악취 기여율을 Table 4-5에 나타내었다.

악취원인물질은 pentanal, acetaldehyde, methyl mercaptan, hexanol, butanal 순으로 나타났으며 5종의 악취기여율의 합은 약 86 %를 차지하였다. 예상악취강도는 pentanal이 171로 가장 높게 나타났으며 다음으로 acetaldehyde가 40으로 나타났다. 이 두가지 물질 모두 최소감지농도값이 각각 0.41 ppbv와 1.5 ppbv로 미량에서도 악취를 유발하는 물질이다. 주요 악취원인물질 Top 15의 총괄 농도는 1,655 ppbv, 예상악취강도 합은 319, 악취기여율의 합은 96 %로 나타났다.

B업체의 최종배출구 가스 중에 존재하는 주요 악취원인물질과 예상악취강도 그리고 해당물질의 악취 기여율을 Table 4-6에 나타내었다.

악취원인물질은 decanal, nonanal, acetaldehyde, butanal, 4-Octen-3-one 순으로 나타났다으며 5종의 악취기여율의 합은 약 83 %를 차지하였다. 예상악취강도는 decanal이 20.5로 가장 높게 나타났으며 다음으로 nonanal이 16으로 나타났다. 이 두 가지 물질 모두 최소감지농도값이 각각 0.4 ppbv와 0.34 ppbv로 미량에서도 악취를 유발하는 물질이다. 주요 악취원인물질 Top 15의 총괄 농도는 1,479 ppbv, 예상악취강도 합은 83, 악취기여율의 합은 97 %로 나타났다.

A업체와 B업체의 악취원인물질 Top 15의 예상악취강도 합을 비교하면 319와 83으로 각각 나타나 B업체가 다소 낮은 악취강도를 보였다.

4.3.3 악취원인물질과 악취저감 방안

A업체의 각 공정별 주요 악취원인물질을 Table 4-3에 나타내었다. 결과에 보는 바와 같이 methyl mercaptan, acetaldehyde, butanal, propanal, hexanal, n-decanal, n-nonanal, ethanamine, 2-propanal, acetic acid, ethyl ester, diethylamine, pentanoic acid, dimethyl sulfone, butyric acid, pentanal, heptanal, diallyl sulfide, dimethyl ethanamine, dimethylamine, 1-fluoro octane, DMS로 나타났다. 해당 악취 물질들은 대부분이 최소감지농도 값이 낮고 미량에서도 악취를 유발하는 특성이 있는 물질로 대부분 물의 용해도가 비교적 낮은 물질들이 영향을 미치고 있음을 확인할 수 있다. 따라서 해당 가스를 흡입, 이송하여 최종적으로 처리하는 과정에서 수용성 물질을 효과적으로 제거할 수 있는 습식세정장치만으로는 높은 악취 제거 효율을 기대할 수 없음을 확인할 수 있다.

Table 4-4에서 B업체의 공정별 주요 악취원인물질은 acetaldehyde, trimethylamine, nonanal, methyl mercaptan, hydrogen sulfide 등으로 A업체 특성과 유사하게 모두 물의 용해도가 비교적 낮은 물질들이다. 따라서 단순 방식의 세정집진설비로는 악취를 제어하기에는 어려움이 있는 것으로 평가되었다.

세정집진장치가 집진의 기능 이외의 악취저감을 위한 기능을 가지려면, 최소한 순환수의 교체주기를 짧게 하여 수용성의 악취저감을 이루고, 순환수에서 발산되는 악취물질은 최소화 하여야 할 것으로 평가된다.

상기의 이유로 후처리설비는 악취를 저감하는 설비가 아니라 현재에는 집진을 하기 위한 설비로 추가적인 악취처리설비나 세정집진장치의 개선이 필요할 것으로 판단된다.

Table 4-3. Site A odor-causing substances by major processes

Process	TVOC-A	Sensing test		Each sum of top 15 odor component		Major 5 odor-causing substances
		Dilution geometric mean	Direct impact degree	Conc. (ppmv)	EOI (-)	
Oxydation	1.6	53	1.40	2.425	2,763	methyl mercaptane, acetaldehyde, butanal, propanal, hexanal
Reduction	1.1	57	1.40	0.614	582	acetaldehyde, decanal, nonanal, butanal, methyl mercaptane
general tank-A	4.2	1,667	4.40	18.80	1,095	ethanamine, acetaldehyde, 2-propanal, acetic acid, ethyl ester, hexanal
general tank-B	4.7	1,500	3.40	17.7	940	acetaldehyde, diethylamine, nonanal, decanal, butanal
general tank-C	45.8	933	3.60	181	48,717	pentanoic acid, butanal, dimethyl sulfone, butyric acid, pentanal
Alkali tank	11.1	6,500	5.40	60	11,372	heptanal, methyl mercaptane, diallyl sulfide, acetaldehyde, dimethylethanamine
Acid tank	14.4	400	5.00	39.2	3,718	pentanal, acetaldehyde, butanal, dimethylethanamine, dimethylamine
Aeration-A	17.7	500	4.0	22.2	36,33	pentanal, acetaldehyde, fluorooctane, dimethyl sulfide, butanal
Aeration-B	8.8	367	2.40	11.6	1,875	pentanal, acetaldehyde, decanal, nonanal, dimethyl sulfide
Aeration-C	4.2	267	2.60	0.614	428	acetaldehyde, pentanal, butanal, methyl mercaptane, decanal
1st Sedimentation	6.6	283	3.60	2.34	621	pentanoic acid, acetaldehyde, butanal, decanal, nonanal
Atmosphere air of vacuum dry process	3.9	87	4.20	3.06	798	acetaldehyde, pentanal, dimethyl sulfide, methyl mercaptane, dimethylethanamine

Table 4-4. Site B odor-causing substances by major processes

Process	TVOC-A	Sensing test		Each sum of top 15 odor component		Major 5 odor-causing substances
		Dilution geometric mean	Direct impact degree	Conc. (ppmv)	EOI (-)	
Low-concentration wastewater screen	3.6	30	3.6	33.53	253	acetaldehyde, 2-propyl-1-pentanol, nonanal, hexanal, trimethylamine
Oil-water separation	2.4	180	4.0	3.47	256	acetaldehyde, trimethylamine, nonanal, hexanal, hydrogen sulfide
Low-concentration 1st flow control	2.5	190	3.8	2.10	242	acetaldehyde, trimethylamine, nonanal, propane 1-methoxy, methyl mercaptane
general tank-A	3.2	27	1.2	2.33	246	butanal, nonanal, dec-2-en-1-ol, trimethylamine, acetaldehyde
general tank-B	1.4	22	1.0	0.76	147	nonanal, trimethylamine, butanal, acetaldehyde, dimethyl disulfide
1st Neutralization	1.6	12	0.8	0.69	64	nonanal, acetaldehyde, hydrogen sulfide, trimethylamine, methyl mercaptane
1st reaction	3.1	22	1.2	2.49	246	acetaldehyde, nonanal, methyl mercaptane, hexacosanol, octadecanoic acid, ethyl ester
1st cohesion	5.6	18	1.0	10.16	396	acetaldehyde, methyl mercaptane, nonanal, trimethylamine, hexacosanol
1st sedimentation	6.2	18	1.0	8.70	306	acetaldehyde, nonanal, methyl mercaptane, octadecanoic acid, ethyl ester, hexacosanol
Tank A for flow control	10.7	227	3.8	7.00	368	acetaldehyde, methyl mercaptane, nonanal, trimethylamine, hydrogen sulfide
Tank B for flow control	2.1	10	0.8	1.61	592	acetaldehyde, nonanal, octanal, methyl mercaptane, trimethylamine
Tank E for flow control	14.7	77	2.8	28.60	722	methyl mercaptane, hexenal, acetaldehyde, trimethylamine, methyl thiophene
Condensate tank A for flow control	6.5	37	1.4	16.30	401	acetaldehyde, nonanal, propanol, methyl mercaptane, trimethylamine
Condensate tank B for flow control	9.7	12	0.8	18.10	570	acetaldehyde, butanol, methyl mercaptane, trimethylamine, nonanal

Table 4-5. Site A 15 major odor substances and expected odor intensity at the final outlet

No.	Compounds	TLV (ppbv)	Concentration (ppb)	Expected odor intensity	Odor contribution rate(%)
1	Pentanal	0.41	70	171.00	51.5
2	Acetaldehyde	1.5	60	40.00	11.8
3	Methyl mercaptane	0.07	2.18	31.10	9.39
4	Hexanol	6	160	26.70	8.04
5	Butanal	0.67	11.6	17.3	5.23
6	Pentenal	0.41*	3.04	7.41	2.23
7	Hydrogen sulfide	0.41	2.19	5.34	1.61
8	Isobutanal	0.35	1.68	4.80	1.45
9	Propanol, methoxy-, acetate	94*	380	4.04	1.23
10	Dimethyl disulfide	2.2	8.01	3.64	1.10
11	Formic acid	6*	17.9	2.98	0.90
12	Hexenal	0.28*	0.46	1.64	0.50
13	Isopropyl peroxide	290*	420	1.45	0.43
14	Heptanal	0.18	0.2	1.11	0.33
15	Ethanol	520	518	1.00	0.30
Total			1655	319.28	96.04

TLV : threshold limit value(Nagata, 1990).

*TLVs are presumed from the same family or group, formic acid's TLV is from acetic acid, Pentenal's TLV is from pentanol, propanol methoxy acetate's TLV is from propanol, hexenal's TLV is from hexanol, isopropyl peroxide's TLV is from sec-pentanol.

Table 4-6. Site B 15 major odor substances and expected odor intensity at the final outlet

No.	Compounds	TLV (ppbv)	Concentration (ppb)	Expected odor intensity	Odor contribution rate(%)
1	Decanal	0.4	8.2	20.50	24.18
2	Nonanal	0.34	5.5	16.18	17.94
3	Acetaldehyde	1.5	21.7	14.47	17.05
4	Butanal	0.67	7.9	11.79	13.91
5	4-Octen-3-one	1*	8.6	8.60	10.06
6	Propanol	94	458.4	4.88	5.74
7	Dimethyl sulfide	3	9.1	3.03	3.57
8	Ethyl alcohol	520	734.2	1.41	1.66
9	Isobutyl alcohol	11	12.2	1.11	1.31
10	Cyclopentane, methyl	150*	66.8	0.45	0.52
11	Toluene	330	85.4	0.26	0.30
12	Methyl mercaptane	0.07	0.0141	0.20	0.24
13	Styrene	35	5.6	0.16	0.19
14	Methyl ethyl ketone	440	54.6	0.12	0.15
15	Formic acid	6*	0.741	0.12	0.15
Total			1479	83.28	96.97

TLV : threshold limit value(Nagata, 1990).

*TLVs are presumed from the same family or group, 4-Octen-3-one's TLV is from 1-octene, cyclopentane, methyl's TLV is from methylcyclohexane, formic acid's TLV is from acetic acid.

4.4 결론

다 성분 극미량 악취물질들을 동시 절대정량 가능한 PTR-ToF-MS를 이용하여 폐수위탁처리시설의 악취물질 정성 및 정량 분석하고, 악취물질들을 효과적으로 저감하기 위해 각 공정별 악취특성 및 최종배출구의 배출가스 특성을 평가한 결과에 대한 결론은 다음과 같다.

1. PTR-ToF-MS를 통한 미량 다 성분 악취물질의 동시분석은 기존의 다양한 시료 채취방법과 전처리방법 그리고 여러 가지의 기기와 검출기를 이용하는 분석방법보다 빠른 시간 내 많은 시료를 분석할 수 있어 시간과 인력을 절감할 수 있는 경제적이고 효과적인 방법임을 검증할 수 있었다.

2. PTR-ToF-MS는 이성질체와 동중원소를 분리분석 할 수 없는 한계성이 존재하지만, ATD-GC-MS의 분석으로 이를 보완하여 악취물질을 정량하여, 폐수위탁처리 공정별 악취원인물질을 추정할 수 있었으며, 이를 통해 비교적 과학적인 악취저감 방안을 위한 주요 자료로 활용할 수 있었다.

3. A, B 업체의 폐수위탁처리 공정별 주요 악취원인물질은 대부분이 최소감지농도 값이 낮고 미량에서도 악취를 유발하는 특성이 있는 물에 용해도가 비교적 낮은 물질이 영향을 미치고 있음을 확인할 수 있었다. 따라서 해당 가스를 흡입, 이송하여 최종적으로 처리하는 과정에서 수용성 물질을 효과적으로 제거할 수 있는 습식세정장치만으로는 높은 악취 제거 효율을 기대할 수 없음을 확인할 수 있었다. 이러한 비수용성 물질을 효과적으로 제거하기 위한 추가적인 악취 처리설비나 세정집진장치의 개선이 필요할 것으로 판단된다.

4. 본 분석방법은 비록 환경기준 초과 여부를 판정하기 위한 높은 신뢰성의 항목 시험보다는 다소 신뢰성이 낮을 수 있으나, 다 성분의 복합 악취물질에서의 예상악취 강도를 추정하는 방법으로는 유효할 수 있는 것으로 판단된다.

제 5 장 총괄 결론

본 연구에는 기존의 대기 중 VOCs 및 악취물질 중의 일부 물질에만 한정하여 분석하던 한계성을 극복하고 산업현장과 일상생활에서 빈번하게 영향을 주는 주요 악취물질들을 동시 정량분석 할 수 있도록 한 것이다. 이를 위해 다 성분의 극미량 악취물질들을 동시에 절대 정량이 가능하도록 84종의 악취물질에 대하여 최소감지농도값, 양자반응속도상수, target ion과 이온 강도율 등의 주요 변수들을 본 연구실험 및 선행 연구자들의 연구자료들으로써 확보하고, 이를 이용하여 폐수위탁처리시설에서 배출되는 악취가스 분석에 적용하여 예상악취강도추정법을 통한 악취특성을 평가한 결과에 대한 결론은 다음과 같다.

1. PTR-ToF-MS를 통한 미량 다 성분 악취물질의 동시분석은 기존의 다양한 시료 채취방법과 전처리방법 그리고 여러 가지의 기기와 검출기를 이용하는 분석방법보다 빠른 시간 내 많은 시료를 분석할 수 있어 시간과 인력을 절감할 수 있는 경제적이고 효과적인 방법임을 검증할 수 있었다. 이는 앞으로 악취분석의 품질 관리 체계도 간단히 할 수 있는 기반이 되며, 각 종 악취현장에 실시간 악취평가가 가능하였다.

2. PTR-ToF-MS는 고분해능, 고감도 질량분석기로 실시간으로 정성 및 정량분석이 가능하지만, 이성질체와 동중원소가 존재할 경우 이를 개별 정량에는 한계성이 존재한다. 이를 보완하기 위해서는 ATD-GC-MS를 통한 정성분석 자료를 활용하거나, 이성질체 및 동중원소에 대한 더 많은 자료를 확보하고 정량 방해 요소에 대한 검증 단계를 거치도록 하는 체계화 연구가 더 필요한 것으로 판단된다.

3. PTR-ToF-MS를 이용해 산업폐수위탁처리시설 공정별 악취특성과 최종배출 가스의 악취특성을 평가한 결과 주요 악취원인물질들은 대부분 최소감지농도값이 낮고 물에 용해도가 비교적 낮은 물질들로 확인되었으며, 배출악취가스의 물리화학적 특성 자료로 비교적 과학적인 악취저감 방안을 마련할 수 있을 것으로 기대되었다.

4. PTR-ToF-MS를 통한 다 성분 악취물질 동시분석은 비록 환경기준 초과 여부를 판정하기 위한 높은 신뢰성의 항목 시험보다는 다 성분의 복합 악취물질에서의 예상 악취강도추정법을 통한 악취평가에 유효하게 활용 가능하였다.

5. 악취물질들의 양자전이 관련한 데이터베이스를 확대해 가는 연구에 관심을 가져야 할 것으로 판단된다. 그리고 이성질체, 동중원소의 방해요소에 대한 더 많은 연구와 체계화가 필요하며, 본 연구가 악취문제 해결에 보다 경제적, 효율적 분석 접근 방법 중에 하나로 될 수 있을 것으로 기대된다.



참고 문헌

- An, S. Y. and Choi, S. W., "A study on the aldehyde compounds analysis in ambient air using DNPH cartridge/HPLC method", Korean Journal of Odor Research and Engineering, 4(2), 69-74, 2005.
- Andrew M. Ellis and Christopher A. Mayhew, "Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry", John Wiley & Sons, United Kingdom, 90-95, 2014.
- ASTM D 5197-03, "Standard Test Method for Determination of Formaldehyde other Carbonyl Compounds in Air(Active Sampler Methodology)", ASTM International, West Conshohocken, PA, US, 2002.
- ASTM D 5466-01, "Standard Test Method for Determination of Volatile Organic Chemicals in Atmospheres(Canister Sampling Methodology)", ASTM International, West Conshohocken, PA, US, 2001.
- ASTM D 6196-03, "Standard practice for selection of sorbents, sampling, and thermal desorption analysis procedures for volatile organic compounds in air", PA, US, 2003.
- ASTM D 6520-06, "Standard Practice for the solid phase Micro Extraction (SPME) of water and headspace for the analysis of volatile and Semi-volatile organic compounds", ASTM International, West Conshohocken, PA, US, 2006.
- Baek, S. O., Huh, M., Heo, G. S., "A Feasibility Study on the Application of Adsorbent Sampling and Thermal Desorption with GC/MS Analysis for the Measurement of Volatile Organic Odorants", Korean Journal of Odor Research and Engineering, 3(4), 240-249, 2004.
- Bhatia, M., Biasioli, F., Cappellin, L., Piseri, P., Manini, N., "Ab initio calculation of the proton transfer reaction rate coefficients to volatile organic compounds related to cork taint in wine", J. Mass Spectrom., 55:e4592, 2020.
- Biasioli, F., Gasperi, F., Odorizzi, G., Aprea, E., Mott, D., Marini, F., Autiero, F., Rotondo, G., Märk, T. D., "PTR-MS monitoring of odour emissions from composting plants", International Journal of Mass Spectrometry, 239(2-3), 103-109, 2004,
- Broadway, G. M. and Trewern, T., "Design Considerations for the Optimization of a

- Packed Thermal Desorption Cold Trap for Capillary Gas Chromatography” , Proc. 13th Int’l Symposium on Capil. Chrom. Baltimore, MD, 310-320, 1991.
- Broadway, G. M., “An Automated System for use Without Liquid Cryogen for the Determination of VOCs in Ambient Air” , Proc. 14th Int’l. Symposium on Capil. Chrom., Baltimore, MD, 1992.
- Buhr, K., “Analysis of volatile flavour compounds by Proton Transfer Reaction–Mass Spectrometry: fragmentation patterns and discrimination between isobaric and isomeric compounds” , International Journal of Mass Spectrometry, 221(1), 1-7, 2002.
- Capozzi, V., Lonzarich, V., Khomenko, I., Cappellin, L., Navarini, L., and Biasioli, F., “Unveiling the molecular basis of mascarpone cheese aroma: VOCs analysis by SPME–GC/MS and PTR–ToF–MS” , Molecules, 25(5), 1242, 2020.
- Capozzi, V., Yener, S., Khomenko, I., Farneti, B., Cappellin, L., Gasperi, F., Scampicchio, M., Biasioli, F., “PTR–ToF–MS Coupled with an Automated Sampling System and Tailored Data Analysis for Food Studies: Bioprocess Monitoring, Screening and Nose-space Analysis. Journal of visualized experiments” , JoVE, (123), 54075, 2017.
- Cappellin, L., Biasioli, F., Granitto, P. M., Schuhfried, E.; Soukoulis, C., Costa, F., Märk, T. D., Gasperi, F., “On data analysis in PTR–TOF–MS: From raw spectra to data mining” , In Sensors & Actuators: B. Chemical, ,155(1), 183-190, 2011.
- Choi, G. H., Kim, K. H., Choi, Y. J. and Song, H. N., “Comparison of sampling materials Used in the collection of odorous sulfur compounds” , Korean Journal of Odor Research and Engineering, 4(2), 112-119, 2005.
- Chong, S. L., Myers Jr, R. A. and Franklin, J. L., “Proton Affinity of Water” , The Journal of Chemical Physics, 56(5), 2003.
- De Gouw J. and Warneke C., “Measurements of volatile organic compounds in the earth’s atmosphere using proton-transfer-reaction mass spectrometry” , Mass Spectrometry Reviews, 26, 223-257, 2007.
- Dongbei Y., Bing H., Yue S., Ting Y., “Sulfide emissions from different areas of a municipal solid waste landfill in China” , Waste Management, 34(6), 1041-1044, 2014.

- Dunne E., Galbally Ian E., Cheng M., Selleck P., Molloy Suzie B., Lawson Sarah J., “Comparison of VOC measurements made by PTR-MS, adsorbent tubes-GC-FID-MS and DNPH derivatization-HPLC during the Sydney Particle Study, 2012: a contribution to the assessment of uncertainty in routine atmospheric VOC measurements” , *Atmos. Meas. Tech.*, 11, 141-159, 2018
- Graus, M., Müller, M.; Hansel, A., “High Resolution PTR-TOF: Quantification and Formula Confirmation of VOC in Real Time” , *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 21(6), 1037-1044, 2010.
- Gueneron M., Erickson M. H., VanderSchelden G. S., Jobson B. T., “PTR-MS fragmentation patterns of gasoline hydrocarbons” , *International Journal of Mass Spectrometry*, 379, 97-109, 2015
- Haase K. B., Keene W. C., Pszenny A. A. P., Mayne H. R., Talbot R. W., Sive B. C., “Calibration and intercomparison of acetic acid measurements using proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS)” , *Atmos. Meas. Tech.*, 5, 2739-2750, 2012.
- Hansel, A., Jordan, A., Warneke, C., Holzinger, R. and Lindinger, W., “Improved detection limit of the proton-transfer reaction mass spectrometer: on-line monitoring of volatile organic compounds at mixing ratios of a few pptv” , *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 12, 871-875, 1998.
- Helsper, J. P., Bücking, M., Muresan, S., Blaas, J., Wietsma, W. A., “Identification of the volatile component(s) causing the characteristic foxy odor in various cultivars of *fritillaria imperialis* L.(Liliaceae)” , *J. Agric. Food Chem.*, 54(14), 5087-5091, 2006.
- Hornbrook, R. S., Blake, D. R., Diskin, G. S., Fried, A., Fuelberg, H. E., Meinardi, S., Mikoviny, T., Richter, D., Satche, G. W., Vay, S. A., Walega, J., Weibring, P., Weinheimer, A. J., Wiedinmyer, C., Wisthaler, A., Hills, A., Riemer, D. D., and Apel, E. C., “Observations of nonmethane organic compounds during ARCTAS - Part 1: Biomass burning emissions and plume enhancements,” *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 11103-11130, 2011.
- Hunter, E. P. and Lias, S. G., “Evaluated Gas Phase Basicities and Proton Affinities of Molecules: An Update” , *J. Phys. Chem.*, 27, 3, 413-656, 1998.

- Hunter, Edward P. L. and Lias, Sharon G., "Evaluated Gas Phase Basicities and Proton Affinities of Molecules: An Update", *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 27, 413, 1998.
- Ishikawa, Y. and Nishida, K. (translation) "A Review of 20 years of standardization of odor concentration measurement by dynamic olfactometry in europe", *Journal of odor research and engineering*, 31(3), 6-13, 2000.
- Iwasaki, Y. and Ishiguro, T. "Measurement of odor by triangle odor bag method (I)", *Japan Society Atmospheric Environment*, 13(6), 34-39, 1978.
- Jardine, K. J., Henderson, W. M., Huxman, T. E., Abrell, L., "Dynamic solution Injection: a new method for preparing pptv-ppbv standard atmospheres of volatile organic compounds", *Atmos. Meas. Tech.*, 3, 1569-1576, 2010.
- Jeon, S. J. and Heo, G. S., "Measurement of Volatile Organic Sulfur Compounds in Ambient Air by Canister and Tedlar-bag Sampling Method", *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 15(4), 417-428, 1999.
- Johanna P., Tavs N., Michael J. H., Anders F., "Emissions of NMVOC and H₂S from field-applied manure measured by PTR-TOF-MS and wind tunnels", *Science of The Total Environment*, 767, 2021.
- Jordan, A., Haidacher, S., Hanel, G., Hartungena, E., Märka, L., Seehauser, H., Schottkowsky, R., Sulzer, P., and Märk, T. D., "A high resolution and high sensitivity proton-transfer-reaction time-of-flight mass spectrometer (PTR-TOF-MS)", *International Journal of Mass Spectrometry*, 286, 122-128, 2009.
- Kassebacher, T., Sulzer, P., Jürschik, S., Hartungen, E., Jordan, A., Edtbauer, A., Feil, S., Hanel, G., Jaksch, S., Märk, L., Mayhew, C. A., and Märk, T. D., "Investigations of chemical warfare agents and toxic industrial compounds with proton-transfer-reaction mass spectrometry for a real-time threat monitoring scenario," *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 27, 325-332, 2015.
- Kim, C. H., Kim, J. H., Noh, S. J., Lee, S. Y., Yoon, S. H., Lee, S. S., Park, J. S., Kim, J. B., A Study on Temporal-Spatial Characteristics of Volatile Organic Compounds Distributed near Petrochemical Industrial Complex using PTR-ToF-MS, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 37(5), 812-828, 2021.

- Kim, H. O., Nochetto, C. and McConnell, L. L., "Gas-Phase Analysis of Trimethylamine, Propionic and Butyric Acids, and Sulfur Compounds Using Solid-Phase Microextraction" , Anal. Chem., 74, 1054-1060, 2002.
- Kim, J. H., Park, J. S., Min, C. H., Kim, S. Y., Yoon, G. H., Kim, S. D., "A study on the trimethylsilanol analysis method of semiconductor processing using a proton transfer reaction - time of flight mass spectrometer" , Journal of the Korean Society of Urban Environment, 17(1), 85-95, 2017.
- Kim, J. H., Yoon, G. H., Mark, L., Lee, J. J., Park, J. S., Ahn, J. Y., Han, J. S., Kim, S. D., "Comparison of Real-time Mass Spectrums on the Main- and Side-stream Smoke of Cigarette using an Proton Transfer Reaction-Mass Spectrometer (PTR-MS)" , Journal of the Korean Society of Urban Environment, 13, 117-127, 2013.
- Kim, K. H., Hilton Swan, Yang, G. S., Kim, J. Y., Shon, Z. H., Lee, G. W. and Kang, C. H., "Analysis of Atmospheric Sulfur Compounds in Cheju" , Jour. Korean Earth Science Society, 23(5), 416-423, 2002.
- Kim, K. J., Yoon, Y. S., Lee, J. S., Park, H. J., Seo, S. J., Yoon, J. H., Seok, G. S., Choi, K. H., "Analysis of chemical accident causing substances using PTR-TOF-MS-case study of chemical accident by reaction process with epoxy and acrylic acid" , J. of the Korean Society for Environmental Analysis, 17(1), 21-28, 2014.
- Kim, M. G., Jung, Y. R., Park, J. J., Seo, Y. M. and Yoon, I. K., "Evaluation method of odor- active compounds combine sensory method with instrumental analysis" , Korean Journal of Odor Research and Engineering, 1(1), 31-38, 2002.
- Kim, S. Y., "Analysis of Chemical Accident-Causing Substances Using a Proton Transfer Reaction-Timer of Flight Mass Spectrometer" , Fire Sci. Eng, 33(6), 80-86, 2019
- Kim., "Analysis of Chemical Accident-Causing Substances Using a Proton Transfer Reaction-Time of Flight Mass Spectrometer" , Fire Sci. Eng., 33(6), 80-86, 2019
- Krzymien, M. E. and Elias, L., "Feasibility study on the determination of fish freshness by trimethylamine headspace analysis" , Journal of Food Science, 55(5), 1228-1232, 1990.

- Kumar, A., Viden, I., "Volatile organic compounds: sampling methods and their worldwide profile in ambient air", *Environmental Monitoring and Assessment*, 131(1-3), 301-321, 2007.
- Lindinger, W., Hansel, A., Jordan, A., "On-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels by means of proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS) medical applications, food control and environmental research", *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, Vol. 173(3), 191-241, 1998.
- Mao, I. F., Tsai, C. J., Shen, S. H., Lin, T. F., Chen, W. K. and Chen, M. L., "Critical components of odors in evaluating the performance of food waste composting plants", *Science of the Total Environment*, Nov 1, 370(2-3), 323-329, 2006.
- MDHS 75 "Aromatic amines in air and on surfaces", Health and Safety Executive, Sheffield, UK, 1993.
- Micone P.G. and Guy C., "Odour quantification by a sensor array: An application to landfill gas odours from two different municipal waste treatment works", *Sensors and Actuators B*, 120, 628-637, 2007.
- Moser, B., Bodrogi, F., Eibl, G., Lechner, M., Rieder, J., Lirk, P., "Mass spectrometric profile of exhaled breath field study by PTR-MS", *Respiratory Physiology and Neurobiology*, 145(2-3), 295-300, 2005.
- Müller, M., Mikoviny, T., Feil, S., Haidacher, S., Hanel, G., Hartungen, E., Jordan, A., Märk, L., Mutschlechner, P., Schottkowsky, R., Sulzer, P., Crawford, J. H., and Wisthaler, A., "A compact PTR-ToF-MS instrument for airborne measurements of volatile organic compounds at high spatiotemporal resolution," *Atmospheric Measurement Techniques*, 7, 3763-3772, 2014.
- Murari M., "HPLC Analysis of Aldehydes in Automobile Exhaust Gas: Comparison of Exhaust Odor and Irritation in Different Types of Gasoline and Diesel Engines", *International Energy Journal*, 8, 199-206, 2007.
- Nagata Y., "Measurement of Odor Threshold by Triangle Odor Bag Method - Odor Measurement Review", Office of Odor Noise and Vibration Environment Management Bureau, Ministry of the Environment, Government of Japan, 2003.

- Nagata, Y., "Measurement of odor threshold by triangle odor bag method", Bulletin of Japan Environmental Sanitation Center, 17, 118-127, 1990.
- NIST(The National Institute of Standards and Technology), USA, "NIST Chemistry WebBook, SRD 69", <https://webbook.nist.gov>, Last update to data 2021.
- Pagonis, D., Sekimoto, K. and de Gouw, J. A., "A library of proton-transfer reactions of H₃O⁺ ions used for trace gas detection", J. Am. Soc. Mass Spectrometer, <https://tinyurl.com/PTRLibrary>, 2019.
- Park, J. S., Song, I. H., Kim, H. W., Lim, H. B., Park, S. M., Shin, S. N., Shin, H. J., Lee, S. B., Kim, J. S., Kim, J. H., "Characteristics of Diurnal Variation of Volatile Organic Compounds in Seoul, Korea during the Summer Season", J. of the Korean Society for Environmental Analysis, 21(4), 264-280, 2018.
- Park, S. J., "A study on odor concentration of malodorous Gases Emitted form sewage treatment plants using air dilution sensory test", Korean Journal of Odor Research and Engineering, 2(1), 32-37, 2003.
- Park, S. M., Park, J. S., Song, I. H., Shin, H. J., Hong, Y. D., Kim, J. H., "Characteristics of Oxygenated-VOCs and Oxidation of Organic Component in PM_{1.0} at an Urban Site of Seoul during June, 2014", Journal of the Korean Society of Urban Environment, 15(3), 207-218, 2015.
- Perraud, V., Meinardi, S., Blake, D. R., Finlayson-Pitts, B. J., "Challenges associated with the sampling and analysis of organosulfur compounds in air using real-time PTR-ToF-MS and offline GC-FID", Atmos. Meas. Tech., 9, 1325-1340, 2006.
- Peterson, B. V., Hummerisk, M., Roberts, M. S., Krumins, V., Kish, A. L., Garland, J. L., Maxwell, S. and Milles, A., "Characterization of microbial and chemical composition of shuttle wet waste with permanent gas and volatile organic compound analyses", Advances in Space Research., 34, 1470-1476, 2004.
- Pollien, P., Jordan, A., Lindinger, W., Yeretizian, C., "Liquid-air partitioning of volatile compounds in coffee: dynamic measurements using proton-transfer-reaction mass spectrometry", International Journal of Mass Spectrometry, 228(1), 69-80, 2003.
- Portillo-Estrada, M., Van Moorlehem, C., Janssenswillen, S., et al., "Proton-transfer-reaction time-of-flight mass spectrometry (PTR-TOF-MS) as a

- tool for studying animal volatile organic compound (VOC) emissions” , *Methods Ecol Evol.*, 12, 748– 766, 2021.
- Ramel, M. and Nomine, M., “Physicochemical characterisation of odours” , *Analysis* 28(3), 171-179, 2000.
- Rappert, S. and Müller, R., “Odor compounds in waste gas emissions from agricultural operations and food industries” , *Waste Management*, 25(9), 887-907, 2005.
- Robert S. B., Christopher W., Ceri O. H., Andrew M. E., and Paul S. M., “Demonstration of Proton-Transfer Reaction Time-of-Flight Mass Spectrometry for Real-Time Analysis of Trace Volatile Organic Compounds” , *Anal. Chem.*, 76, 13, 3841-3845, 2004.
- Schmidbauer, N. and Oehme, M., “Comparison of Solid Adsorbent and Stainless Steel Canister Sampling for Very Low ppt-concentrations of Aromatic Compounds (>C6) in Ambient Air From Remote Areas” , *6 Fresenius Z Anal. Chem.*, 331, 14-19, 1988.
- Selena S., Laura C., paolo C., Renato D.R., and Massimiliano I.G., “Odor emission factors for the prediction of odour emissions from plants for the mechanical and biological treatment of MSW” , *Atmospheric Environment*, 40, 7632 ~ 7643 (2006).
- Seo, G. S., Jung, K. H. and Jeon, J. M. “Characteristics of Sulfur Compounds in Yeosu Industrial Complex”, *Korean Journal of Odor Research and Engineering*, 2(2) 109-116, 2003.
- Seo, S. J., Kong, B. J., Lim, J. H., Lee, M. D., Kim, Y. H., Kim, J. H., “A Study on Odor Analysis in Ambient air by PTR-ToF/MS” , *Korean Society for Atmospheric Environment*, 99-99, 2013.
- Seo, Y. S., Jang, K. H., Lee, H. H., Kim, Y. S., Lee, J. K., “Construction and evaluation of cryogenic-preconcentrator for the analysis of gaseous sulfur compounds in sub ppb level” , *Korean Journal of Odor Research and Engineering*, 8(1), 31-39, 2009.
- Seo, Y. S. and Lee, J. K., “Simultaneous analyses for trace multi-odorous and volatile organic compounds in gas using a triple-bed adsorbent tube” , *Korean Chem. Eng. Res.*, 48, 244-252, 2010.

- Shin, H. J., Kong, H. C., Kim, J. S., Kim, D. H., Park, S. J., “Study on the efficient investigation method for sources of odor-inducing substances and volatile organic compounds using drones and real-time air quality monitoring equipments.” , J. Odor Indoor Environ., 19(1), 20-28, 2020.
- Shukla, N. P., “Air pollution by odour-sources, identification and control” , Rev. Environ. Health, 9(4), 239-244, 1991.
- Smith, D. and Spanel, P. “Selected ion flow tube mass spectrometry (SIFT-MS) for on-line trace gas analysis” , Mass Spectrometry Reviews, 24(5), 661-700, 2005.
- Son, H. D., An, J. G., Ha, S. Y., Kim, G. B., Yim, U. H., “Development of real-time and simultaneous quantification of volatile organic compounds in ambient with SIFT-MS” , Journal of Korean Society for Atmospheric Environment, 34(3), 393-405, 2018.
- Spanel, P. and Smith, D., “Selected ion flow tube studies of the reactions of H_3O^+ , NO^+ , and O_2^+ with several aromatic and aliphatic hydrocarbons” , International Journal of Mass Spectrometry, 181(1-3), 1-10, 1998a.
- Spanel, P. and Smith, D., “Selected ion flow tube studies of the reactions of H_3O^+ , NO^+ , and O_2^+ with some organosulphur molecules” , International Journal of Mass Spectrometry, 176(3), 167-176, 1998b.
- Spanel, P. and Smith, D., “SIFT studies of the reactions of H_3O^+ , NO^+ and O_2^+ with a series of alcohols” , International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 167-168, 6375-388, 1997.
- Spanel, P., Pavlik, M., Smith, D., “Reactions of H_3O^+ and OH^- ions with some organic molecules; applications to trace gas analysis in air” , International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 145, 177-186, 1995.
- Steele, D. A., Short, R. D., Brown, P., Mayhew, C. A., “On the Use of SIFT-MS and PTR-MS Experiments to Explore Reaction Mechanisms in Plasmas of Volatile Organics: Siloxanes” , Plasma Processes and Polymers, 8(4), 287-294, 2011.
- Su, T. and Chesnavich, W. J., “Parametrization of the ion-polar molecule collision rate constant by trajectory calculations,” Journal of Chemical Physics, 76, 5183-5185, 1982.

- Todd Pittman, “It’s a Good Time for Time-Bin Qubits”, Department of Physics, University of Maryland, Baltimore County, Baltimore MD 21250, USA, October 9, • Physics 6, 110, 2013.
- US EPA Method TO11A, “Determination of Formaldehyde in Ambient Air Using Adsorbent Cartridge Followed by high Performance Liquid Chromatography”, 2nd Ed., 1999.
- US EPA Method TO14A, “Determination of VOCs in ambient air using specially prepared canister with subsequent analysis by GC”, 2nd Ed., 1997.
- US EPA Method TO17A, “Determination of VOCs in ambient air using active sampling into sorbent tubes”, 2nd Ed., 1999.
- Véronique Perraud et al., “Challenges associated with the sampling and analysis of organosulfur compounds in air using real-time PTR-ToF-MS and offline GC-FID”, Atmos. Meas. Tech., 9, 1325-1340, 2016
- Wang, T., Spanel, P., Smith, A., “A selected ion flow tube, SIFT, study of the reactions of H_3O^+ , NO^+ and $\text{O}_2\text{radical dot}^+$ ions with several N- and O-containing heterocyclic compounds in support of SIFT-MS”, 237, 2-3(1), 167-174, 2004.
- Warneke C., de Gouw J. A., Kuster W. C., Goldan P. D., Fall R., “Validation of Atmospheric VOC Measurements by Proton-Transfer- Reaction Mass Spectrometry Using a Gas-Chromatographic Preseparation Method”, Environ. Sci. Technol. , 37(11), 2494-2501, 2003.
- Yang, S. B., “The Offensive Odor Regulation in Korea”, Korean Journal of Odor Research and Engineering, 1(1), pp6~15, 2002.
- Yuta S., Hirokazu T., Tsunenori N., Akio O., Hiroaki K., Michihiro A., “Exploration of an odorous aldehydes and ketones produced by *Uroglena americana* using high resolution mass spectrometry, GC-Olfactometry, and multivariate analysis”, Chemosphere, Vol. 257, 127-174, 2020.
- Zhao, J. and Zhang., R., “Proton transfer reaction rate constants between hydronium ion (H_3O^+) and volatile organic compounds”, Atmospheric Environment, 38, 2177-2185, 2004.
- 김동술, “인천남동공단 내 주요 업종별 악취배출 특성 규명 및 관리방안”, 인천지역

환경기술개발센터, 2011.

김선태, “악취 후각측정의 기술적 과제 및 국내성과, 첨단 환경기술”, 12(7), 5 ~ 14, 2004.

환경부, 악취공정시험법, 국립환경과학원고시 제2019-17호, 2019.

환경부, 악취관리편람, 2012.

