

연구논문

SIFT-MS실시간측정시스템을 이용한 지정악취물질 측정방법의 정도관리방안 연구, 방법검출한계 산정 및 적용

이동호[†] · 박성재 · 김계환 · 정인호
경상남도보건환경연구원 대기환경연구부

QC Approaches for an Odor Measurement Method Using SIFT-MS Real Time Monitoring System, Determination of the MDL and Application

Dong-Ho Lee[†], Seong-Jae Park, Gye-Hwan Kim, and In-Ho Jeong

Department of Atmospheric Environment Research, Gyeongnam Institute of Health and Environment, Jinju,
Gyeongsangnam-do, 52732, Korea

Received February 04, 2025 / Revised March 07, 2025 / Accepted March 21, 2025

The SIFT-MS measurement system is a new useful analytical tool for odor analysis due to its high sensitivity detection and quantification of multiple odorants simultaneously in real time. However, the Korean analytical standard technique lacks a QA/QC methodology for real-time measurement. In this study, three distinct Method Detection Limit (MDL) estimation procedures were evaluated to determine the optimal quality control strategy for the SIFT-MS real-time analytical method: (1) MDL_s created with spiked samples, (2) MDL_b based on method blanks, and (3) LOD provided in the instrument operating manual. The results revealed that the MDL_s were the most significant of the three estimated results, followed by the MDL_b and the LOD. The US EPA procedure recommends selecting the greater value, which in this study corresponds to the MDL_s; however, the absence of gas-phase CRMs for 18 out of the 22 odor compounds limited the applicability of MDL_s. As a result, we selected the MDL_b estimation based on ambient background air as the most appropriate approach for determining the MDL in the real-time monitoring system. In 2024, monitoring data obtained using the SIFT-MS measurement system in a casting industrial complex in Gyeongsangnam-do revealed that hydrogen sulfide, toluene, acetaldehyde, and xylenes are the key management target compounds of the odor emission sources.

Key words: SIFT-MS, odor measurement, real time monitoring, MDL_b, quality control

1. 서 론

악취는 황화합물(sulfides, mercaptans), 질소화합물(ammonia, amines)과 휘발성유기화합물(esters, acids, aldehydes, ketones, alcohols) 등의 휘발성 화학물질을 코로 흡입함으로써 유발되는 불쾌한 감각현상이다.¹⁾ 이러한 악취오염물질에 대한 노출은 일상생활에 불편을 야기할 뿐만 아니라 두통이나 호흡기 질환, 그리고 자산 가치의 하락을 초래하는 등 인간 생활의 여러 부문에 걸쳐서 부정적인 영향을 미친다. 환경문제로서의 악취는 인위적인

오염원이 원인을 제공하는 경우가 많은데 오폐수처리시설, 식품산업, 석유정제플랜트, 매립지, 주물공장, 그리고 도축장 등이 대표적인 악취 배출시설이다.²⁾

우리나라의 경우에 사업장이 배출하는 악취를 국민건강과 생활환경에 피해를 유발하는 주요한 환경오염으로 규정하고 국가 차원에서 본격적으로 대응한 것은 악취방지법이 시행된 2005년부터라고 할 수 있다. 2005년 2월 복합악취 및 지정악취물질 12종에 대한 배출허용기준을 설정하여 배출사업장에 대한 규제를 시작한 이래로 2008년 휘발성유기화합물질 5종, 그리고 2010년에 지방산 4종 및

[†]To whom correspondence should be addressed.

Tel: 82-55-254-2362, E-mail: estlake@korea.kr

휘발성유기화합물 1종을 각각 추가하여 현재는 화학물질 22종에 대한 배출허용기준을 적용하고 있다.³⁾

이처럼 정부가 악취 문제 해결을 위해 관련 법규정을 강화하는 등 적극적으로 대응하고 있지만, 전국적으로 악취 피해 신고 건수는 2018년 32,452건으로 10년 전(2008년 5,954건)보다 5배 이상 증가했으며, 같은 기간 악취 민원에 원인을 제공한 사업장 수 역시 2,862개소에서 9,854개로 3.4배 이상 증가하는 등 국민이 체감하는 악취 대기질은 지속적으로 악화하고 있다.^{4,5)}

악취로 인한 피해는 그 문제의 구성이 다면적이고, 문제 발생지역만의 개별적인 특수성이 투영되어 있어서(site-specific) 일반화하기가 쉽지 않고, 해결되어야 할 요소들, 예를 들면 법적인 규제, 사회구성원의 인식, 사회-경제적인 고려 등이 복잡하게 혼재된 특수성을 가지고 있어서 환경문제 중에서도 해결이 쉽지 않은 대표적인 난제라 할 수 있다.⁶⁾

인천지역을 중심으로 2014년부터 2018년까지의 5년간 전국 악취 민원 현황을 분석한 박 등은 악취 민원 급증의 주요 원인으로 도시의 급격한 팽창과정에서 주거지역과 배출 사업장 간 충분한 거리를 확보하지 않은 채 진행된 친환경적이지 못한 도시계획을 들었다.⁷⁾

악취 문제에 대한 대응과 해결이 쉽지 않은 또 하나의 이유는 악취 유발물질이 배출구 이외의 부분으로 누출되어 기류를 따라 부지 바깥으로 배출되는 경우, 즉 비정형 배출이 많고 배출 경로에 유동성이 커서 오염물질 농도 측정 등 현황 파악을 위한 진단이 쉽지 않다는 점 때문이다.

악취 진단의 기술적 어려움에도 불구하고 악취 문제 대응을 위한 첫 번째 단계가 악취오염 현상에 대한 정확한 이해라는 점 때문에 기존의 악취 검사법이 가진 한계를 넘어서는 새로운 개념의 측정분석 수단이 필요하다는 인식이 확산하고 있고 최근 이에 관한 연구가 활발하게 이루어지고 있다.⁸⁻¹¹⁾

SIFT-MS를 활용한 기체상태 물질 분석방법은 영국에서 의생명과학분야에 처음 도입되어 사용된 이래로 분석 기법이 가진 장점들, 실시간측정이 가능하고, 표준물질이 필요치 않고, 수분함유율이 높은 공기 측정이 가능하다는 점 때문에 사용영역이 화학분석 분야 전반으로 확대되고 있다.¹²⁻¹⁴⁾

우리나라에서도 SIFT-MS 측정기법을 활용한 공기 중의 유해대기화학물질 모니터링 관련 연구가 비교적 활발하게 이루어지고 있으며 산업단지와 같은 넓은 범위의 대기오염도를 신속하게 파악할 수 있다는 장점 때문에 악

취관리분야 활용가능성이 주목받고 있다.¹⁵⁻¹⁸⁾

그러나 SIFT-MS 실시간 측정 시스템은 악취공정시험기준에서 정한 시험방법이 아니라는 점, 그리고 검사방법에 대한 체계화 된 정도관리기법이 제시되지 않은 점이 새로운 개념의 측정 기법, 즉 대기 중에 존재하는 여러 종류의 오염물질 농도를 동시에 실시간 측정할 수 있는 장점을 가진 효율적인 검사 시스템 활용에 걸림돌이 되고 있다.

또한, 우리나라의 공정시험기준을 비롯한 환경분야 시험방법 대부분은 현장에서 채취한 시료를 실험실에서 분석하는 시험검사 절차에 대한 규정으로 시료의 채취 및 전처리 공정의 유무, 단위 시간 동안 획득 가능한 농도데이터의 개수 등에서 연속 자동측정방법과는 현저한 차이가 있어서 공정시험기준에 규정된 정도관리요소 산정방법을 그대로 이용하기에는 한계가 있으므로 실시간 연속 측정시스템에 적용할 수 있는 새로운 정도관리기법의 도입이 필요하다.

이를 위해 본 연구에서는 공정시험기준에 사용된 대표적인 정도관리평가 요소인 방법검출한계 산정방식 3가지¹⁹⁻²¹⁾를 비교평가하고 연속측정시스템에 가장 적합한 방식을 선정하고자 하였다. 또한, 선정된 방식으로 지정악취물질 22종의 방법검출한계값을 산출하고, 그 결과를 SIFT-MS 측정데이터의 유효성 평가에 적용해 보았다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실시간 연속측정법의 신뢰도 보증을 위한 방법 검출한계 산정방식 비교

방법검출한계를 산정하는 방식은 방법바탕시료를 사용하는 방법, 검출한계부근 기지농도시료를 반복측정하는 방법, 그리고 기기의 signal-to-noise ratio 활용 등 다양하다. 본 연구에서는 세 가지 검출한계 산정방식 즉, 기지농도시료를 이용하는 방법^{19,21)} (MDL_s , MDL based on spiked samples), 방법바탕시료를 사용한 방법²¹⁾ (MDL_b , MDL based on method blanks), 그리고 SIFT-MS 질량 분석시스템 운영매뉴얼에 제시된 검출한계 (LOD) 산정 방법²⁰⁾을 각각 적용하여 방법검출한계를 계산해서 비교하였다.

위 세 가지 방식 중에서 MDL_b 는 SIFT-MS 측정시스템이 탑재된 차량을 청정지역 측정지점으로 이동 주차한 상태로 자동측정기를 24시간 연속으로 가동하여 수집한 농도 데이터로 계산하였다. 반면에, 나머지 두 방식은 압축 용기에 담긴 고순도 질소 (LOD) 혹은 지정악취물질

을 기지 농도로 함유한 표준 가스 시료 (MDL_s)를 측정 기기에 주입하여 실험을 진행했다. MDL_s 실험은 표준 가스 구입에 추가적인 비용이 필요할 뿐만 아니라 지정악취물질 22종 모두를 포함하는 가스상 표준 물질 제조가 기술적으로 쉽지 않다는 점, 그리고 실험에 필요한 농도로 표준 가스를 희석하는 절차를 추가로 거쳐야 하는 번거로움 등의 이유 때문에 실제 측정현장에서 채택하기에는 쉽지 않은 방법이다. 그럼에도 불구하고 본 연구에서 방법검출한계 산정 방식으로 채택하여 시험에 사용한 이유는 환경분야 시험검사에서 MDL_s가 가지는 대표성을 고려한 때문이다. 즉, 우리나라 환경부의 공정시험기준 전 분야, 수질²²⁾, 대기²³⁾, 토양²⁴⁾, 악취¹⁹⁾ 등 거의 모든 분야 시험방법에 규정된 방법검출한계 산정 방식은 MDL_s를 채택하고 있고 미국 EPA 표준시험방법²¹⁾ 역시 기지 농도 시료 분석결과로 산정한 방법검출한계를 기준으로 하고 있는 점을 고려하여 표준 가스가 확보된 일부 항목 (황화합물계 지정악취물질 4종)의 MDL_s 산정 실험을 실시하고 나머지 두 가지 산정방식 결과와 비교하였다.

본 연구에서 우선적으로 검토하는 방법검출한계 산정 절차는 미국 EPA가 발간하는 물리화학적 실험법에 포괄적으로 적용하는 방식으로, 기지농도시료 측정값을 기반으로 구한 MDL_s와 방법바탕시료로부터 구한 MDL_b를 비교하여 둘 중에 더 큰 값을 방법검출한계로 선택하는 방식이다.²¹⁾

우선, 기지농도시료를 사용한 방법검출한계 계산식은 다음과 같다.

$$MDL_s = t_{(n-1, \alpha=0.01)} \times S \tag{1}$$

여기서, MDL_s = 기지농도시료 n개의 반복 측정값에서 구한 방법검출한계

$t_{(n-1, \alpha=0.01)}$ = 99% 신뢰도 단측 검정, 자유도 (n-1)에서의 t-분포 값

S = 기지농도시료 측정 값의 표준편차

우리나라의 공정시험기준에서는 통상 정량한계 부근의 농도가 되도록 조제한 기지농도시료 n개를 반복 측정하여 얻은 결과의 표준편차값에 99% 신뢰도에서의 t-분포 값을 곱하도록 하고 있다.^{19,22-24)} 미국 EPA는 위의 식에 사용할 기지시료의 농도를 MDL초기값의 2~10배로 제시하고 있으며,²¹⁾ 본 연구에서는 지정악취물질 가운데 황화합물 4종 (메틸메르캅탄, 황화수소, 다이메틸설파이드, 다이메틸다이설파이드) 농도가 10 ppb가 되도록 제조한 공기와 질소를 각각 기지 농도 시료로 사용했다.

다음으로, 방법바탕시료를 사용한 검출한계 산출 수식은 다음과 같다.

$$MDL_b = \bar{X} + t_{(n-1, 1-\alpha=0.99)} S_b \tag{2}$$

여기서, MDL_b = 방법바탕시료 n개의 반복 측정값에서 구한 방법검출한계

\bar{X} = 방법바탕시료 측정 값의 평균 (음의 값은 0을 사용)

$t_{(n-1, 1-\alpha=0.99)}$ = 99% 신뢰도 단측 검정, 자유도 (n-1)에서의 t-분포 값

S_b = 방법바탕시료 측정 값의 표준편차

MDL_b 산정 실험의 사전 단계로, 실시간 질량분석시스템에 가장 적합한 방법바탕시료를 선정하기 위하여 3가지 종류의 바탕시료 (고순도 질소, 고순도 에어, 청정지역 공기)를 대상으로 적정성을 비교해 보았다. 실시간 연속측정시스템에 사용할 방법바탕시료의 구비 요건 몇가지를 생각해 볼 수 있는데, 첫째가 분석대상시료와의 물리화학적 동질성이고, 둘째 분석대상물질 함유량이 작을수록 (analyte-free matrix) 좋고, 셋째 측정시스템이 연속가동되는 전체 기간(수시간~수일)의 변동성 평가에 소요되는 다량의 시료 확보가 용이해야 한다는 점 등을 기준으로 적정성을 평가하였다. 첫째 요건인 분석대상시료와의 동질성은 지표부근 청정공기 (ambient background air)가 가장 우수하고 그 다음으로 고순도 에어, 그리고 고순도 질소 순으로 시료의 매질일치도가 높다고 볼 수 있다. 무엇보다 많은 양의 시료를 연속적으로 사용하기에 용이하다는 점 등을 고려하여 본 연구에서는 지표 부근 청정 공기를 방법바탕시료로 사용하기로 하였다.

청정 공기를 이용한 방법바탕시료 측정은 SIFT-MS 실시간 질량분석시스템이 탑재된 차량을 지리산 해발 800m 지점에 위치한 경상남도환경교육원 부지 내에 주차한 상태에서 측정장비를 24시간 연속으로 가동하고 실시간 농도 자료를 매 30초마다 한 번의 빈도로 수집하는 방식으로 진행했다.

마지막으로, 국립환경과학원이 2023년 발간한 실시간 이동형질량분석시스템 운영 가이드 라인 이 제시하는 검출한계 산정식은 다음과 같다.²⁰⁾

$$LOD = \frac{3 \times sd(y)}{\sqrt{points}} \tag{3}$$

여기서, sd(y) = 측정 항목별 농도값의 표준편차
points = 측정값의 개수

실시간 이동형질량분석시스템 운영 가이드라인에는 검출한계 산정에 고순도 질소의 10 ~ 20분간 측정자료를 사용하도록 하고 있는데 본 연구에서는 20분간 연속 측정자료에 해당하는 ppbv 농도 40개를 사용했다.

2.2. SIFT-MS 시스템을 이용한 지정악취물질 측정

본 연구에서 지정악취물질 농도를 모니터링하기 위해 사용한 SIFT-MS 측정방법은 악취공정시험기준에 규정된 지정악취물질 측정방법에 비하여 몇가지 뚜렷한 장점을 가진다. 먼저, 공정시험기준이 정한 방법으로 지정악취물질 22종을 모두 분석하기 위해서는 최소 6번의 실험을 별도로 행해야 하지만 본 연구에서 사용한 SIFT-MS 측정방법은 한 번의 측정으로 22종을 동시에 모니터링할 수 있다. 또한 채취한 시료를 공정시험기준에서 정하는 분석기기(UV, LC, GC-MS)로 측정하기 위해서는 다양한 방식의 전처리 절차를 거쳐야 하지만 SIFT-MS 측정법은 별도의 전처리 절차가 필요하지 않기 때문에 전처리과정에서 발생 가능한 오차를 줄일 수 있고, 정성과 정량을 위한 별도의 표준 물질이 필요하지 않다는 점, 그리고 시료 채취 후 분석결과 확인까지 소요되는 시간이 5 ~ 30초로 짧아 실시간 측정이 가능하다는 점 또한 큰 장점이다.

GC-MS 측정법에 비해 화학물질의 정성 능력 (오염물질 간 분리 능력)이 떨어지는 점은 SIFT-MS 측정법이 악취측정분야에서 활용도가 제한되는 주요 이유가 되고 있다. 지정악취물질 22종 중에서 다이메틸다이설파이드($C_2H_6S_2$), 프로피온알데하이드(C_3H_6O), 자일렌(C_8H_{10}),

그리고 메틸에틸케톤(C_4H_8O) 등 4개의 물질은 각각 분자량이 같은 페놀(C_6H_5OH), 프로필렌옥사이드(C_8H_{10}), 에틸벤젠(C_8H_{10}), 그리고 아크릴산($C_3H_4O_2$)과 분리하여 측정되지 않으므로 경우에 따라서는 실제 지정악취물질의 농도보다 과대평가될 수 있다.^{18,20)}

그리고 악취방지법에서 배출허용기준을 정하고 있는 지정악취물질 22개 항목 중에는 동일한 물질의 동위원소 2가지 물질 각각에 대하여 별도의 배출허용기준을 설정한 2가지 경우가 있는데, 발레르알데하이드(n-발레르알데하이드, i-발레르알데하이드) 2종류와 발레르산(n-발레르산, i-발레르산) 2종류는 SIFT-MS 측정에서는 질량이 동일한 프로덕트이온(Product ion)을 형성하고 동일한 물질로 인식되어 측정된다.^{18,20)}

2.2.1. 기간 및 측정장소

SIFT-MS 실시간 질량분석시스템을 이용한 측정 대상 지역은 최근 3년간 진행되었던 SIFT-MS를 이용한 산업단지 유해대기물질 조사결과에서 메틸메르캅탄, n-부틸산 등 지정악취물질이 배출허용기준치 (메틸메르캅탄 0.004 ppm, n-부틸산 0.002 ppm) 이상으로 높게, 그리고 황화수소가 배출기준치 (0.06 ppm)의 80% 수준까지 측정된 이력이 있는 주물산업단지 한 곳을 선정하였다. 연구대상 산업단지에는 금속주물생산 사업장 52개가 소재하고 있고 산업단지부지 주변 1km 내에 대형 아파트단지를 비롯한 주거지역이 위치해 있어 악취를 포함한 대기오염피해 민원이 많이 발생하는 곳이다.

Table 1. List of 22 designated Odor Compounds measured in this study

No	Odor Compounds	Chemical formula	No	Odor Compounds	Chemical formula
1	Ammonia	NH ₃	12	Butyraldehyde	C ₄ H ₈ O
2	Methyl Mercaptan	CH ₄ S	13	Toluene	C ₇ H ₈
3	Hydrogen Sulfide	H ₂ S	14	Xylenes	C ₈ H ₁₀
4	Dimethyl Sulfide	C ₂ H ₆ S		Ethylbenzene*	C ₈ H ₁₀
5	DimethylDisulfide	C ₂ H ₆ S ₂	15	Methylethylketone	C ₄ H ₈ O
	Phenol*	C ₆ H ₅ OH		Acrylic acid*	C ₃ H ₄ O ₂
6	Trimethylamine	C ₃ H ₉ N	16	Methylisobutylketone	C ₆ H ₁₂ O
7	Acetaldehyde	C ₂ H ₄ O	17	Butyl acetate	C ₆ H ₁₂ O ₂
8	Styrene	C ₈ H ₈	18	Propionic acid	C ₃ H ₆ O ₂
9	Propionaldehyde	C ₃ H ₆ O	19	n-Butyric acid	C ₄ H ₈ O ₂
	Propylene OxideI*	C ₃ H ₆ O	20	n-Valeric acid**	C ₅ H ₁₀ O ₂
10	n-Valeraldehyde**	C ₅ H ₁₀ O	21	i-Valeric acid**	C ₅ H ₁₀ O ₂
11	i-Valeraldehyde**	C ₅ H ₁₀ O	22	i-Butyl alcohol	C ₄ H ₁₀ O

*Non Odor Compounds which are not separated in SIFT-MS measurements.

**Odor Compounds which are not separated in SIFT-MS measurements.



Fig. 1. Location of the monitoring site and SIFT-MS monitoring system.

Table 2. Timetable of Odor Compounds measurements at the site using the SIFT-MS system

Measurement Date	The Number of Acquired Valid Data
March 27 - April 2	17,800
April 22 - April 29	19,596
June 3 - June 8	15,058
Sept 30 - Oct 7	11,096

연구기간 동안 SIFT-MS를 이용한 현장 측정은 3월, 4월, 6월, 그리고 10월에 각 1번씩 총 4번 실시했으며 구체적인 측정 내역은 Table 2에 나타난 바와 같다.

2.2.2. 측정방법

SIFT-MS 실시간측정시스템 모니터링 결과의 신뢰성 확보를 위해서 현장 측정 시작 전에 국립환경과학원이 발행한 『실시간 이동형 질량분석시스템 운영 가이드라인』²⁰⁾이 정한 3단계 (Validation, 고농도 용매 노출 감응도 확인, 검출한계 산정) 정도관리 절차를 수행하였다. Validation은 내장된 프로그램에 따라 10개 단계로 구성되며 장비 가동 시작 전에 Quadrupoles, Carrier gas, 샘플유량, 검출기 등 장비의 측정준비상태 적합여부를 점검한 이후에 측정을 시작하였으며 SIFT-MS 실시간측정시스템의 측정

Table 3. Operating conditions of the SIFT-MS system for Odor Compounds measurements

Parameter	Value
Sample plate temperature	120°C
Inlet pipe temperature	120°C
Flow tube temperature	120°C
Flow tube pressure	440 mTorr
Source pressure	996 mTorr
Upstream pressure	5.3E-04 Torr
Downstream pressure	50 mTorr

장비 가동 조건은 Table 3과 같다.

지정악취물질측정은 차량을 시속 10 km 이하 서행으로 산업단지 내 도로를 일주하면서 측정을 진행한 이동 모드측정과 산업단지 관리공단 주차장에 주차한 상태로 수일간 연속으로 측정한 고정모드측정을 병행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 방법검출한계 산정

황화합물계 지정악취물질 4종 (메틸메르캅탄, 황화수소, 다이메틸설파이드, 다이메틸다이설파이드)의 농도가 10 ppb가 되도록 약취 포집 용기에 공기와 질소로 각각 희석하여 조제한 기체 상태 시료 두 가지를 SIFT-MS 측정시스템 시료유입관에 연결하여 매 30초 마다 1번씩 약 40분간 연속 측정했다. 물질 별로 각 81개의 반복 측정값 (자유도 80)에서의 t-분포값 2.374를 방법검출한계 계산식에 적용하여 MDL_s를 계산하고 공기와 질소 시료 두 가지에 대한 결과를 비교하여 Table 4에 나타내었다. 표에서 보면 공기와 질소 시료의 방법검출한계 산출값 편차는 항목별로 0.1~0.5 ppb로 크지 않아서 고순도 산소와 질소 두 가지 모두 표준가스 희석 매질로 사용하기에 적합한 것으로 볼 수 있다. 항목별 MDL_s 값은 1.3~2.3 ppb로 악취공정시험기준이 정하고 있는 방법검출한계 목표치 (메틸메르캅탄으로 0.2 ppb)보다 9~10배 높게 나타났다.

Table 4. Estimated MDL_s for air and nitrogen spiked samples

Odor Compounds	Estimated MDL _s (n = 81), ppb	
	10 ppb Spiked Air	10 ppb Spiked Nitrogen
Methyl mercaptan	1.8	2.0
Hydrogen sulfide	2.3	1.8
Dimethyl sulfide	2.0	2.2
Dimethyl disulfide	1.4	1.3

Table 5. Average concentrations of 22 Odor Compounds across three method blank species

Odor Compounds	Concentrations (ppbv)			
	Nitrogen (99.999%)	Air (99.999%)	Ambient background air	MDL target values in NIER Standard Method
Ammonia	5.5	9.2	16.3	10
Methyl mercaptan	0.2	0.4	0.4	0.2
Hydrogen sulfide	0.7	0.8	0.7	-
Dimethyl sulfide	0.0	0.0	0.2	-
Dimethyl disulfide	1.8	0.7	0.2	-
Trimethylamine	0.2	0.3	0.6	0.5
Acetaldehyde	6.1	3.8	3.8	1
Styrene	0.0	0.0	0.1	10
Propionaldehyde	2.8	0.9	1.3	1
Butyraldehyde	0.5	0.6	1.2	1
n-Valeraldehyde				1
i-Valeraldehyde	0.4	0.7	0.5	1
Toluene	0.3	0.4	0.5	10
Xylenes	0.7	0.3	0.4	10
Methyl ethyl ketone	0.3	0.3	1.4	10
Methyl isobutyl ketone	0.4	0.5	0.7	10
Butyl acetate	0.1	0.2	0.4	10
Propionic acid	0.5	0.3	0.9	5
n-Butyric acid	0.3	0.6	0.9	5
n-Valeric acid				5
i-Valeric acid	0.4	0.3	0.5	5
i-Butyl alcohol	0.4	0.6	0.7	10

바탕 시료의 적정성 평가 요건 세가지 중에서 측정결과를 활용한 정량적 고찰이 필요한 둘째 요건의 평가를 위해 3종의 바탕시료를 대상으로 지정악취물질 22항목 농도를 측정하고 그 결과를 공정시험기준에 제시된 방법검출한계 목표치와 함께 Table 5에 정리하였다. 표에 나타난 지정악취물질 농도는 SIFT-MS 자동측정기를 4시간 연속 가동하여 약 30초마다 1개씩 수집된 항목별 농도 461개의 산술평균값이다. 표에서 보면, 지정악취물질 22항목 중에서 국립환경과학원(NIER)이 정한 공정시험기준에서 제시하는 방법검출한계(MDL)와 비교해서 현저하게 높은 농도 (2배 이상)로 함유된 아세트알데하이드는 3종의 바탕시료 모두에서 방법검출한계 제시값 1 ppb보다 3.8배 이상 높았다. 아세트알데하이드를 제외한 나머지 21종은 공정시험기준 방법검출한계보다 약간 높거나 낮아서 방법바탕시료 3종 모두가 위에서 제시한 분석대상물질 최소 함유 (analytes-free) 요건을 만족하는 것으로 볼 수 있다.

수집한 방법바탕시료 501개 측정값을 이용하여 평균값

(\bar{X}) 및 표준편차 (S_b)를 산정하고, 자유도 500에서의 t-분포값 2.334를 위 계산식에 적용해서 산출한 방법검출한계 (MDL_b)를 악취공정시험기준의 각 항목별 시험방법이 제시하는 방법검출한계 목표치와 비교해 Table 6에 나타내었다. Table 6에서 보면 방법검출한계 목표치 (MDL_{target})는 항목별로 0.2~10 ppb로 비교적 편차가 큰 편인데 이는 시료의 채취 및 전처리 과정에서 일어나는 손실의 차이, 사용하는 분석 장비의 검출 감도 차이 등이 목표치에 반영되었기 때문이다. 산출된 방법검출한계값을 목표치와 비교해 보면, 암모니아, 황화합물 4종, 트리메틸아민, 알데하이드류 5종 등 11항목은 MDL_b/MDL_{target} 비가 1.0~7.7로 SIFT-MS 연속측정법의 방법검출한계 산출값이 방법검출한계 목표치 보다 최고 7.7배까지 크게 나타났고, 휘발성유기화합물 7종과 지방산 4종 등 11항목은 MDL_b/MDL_{target} 비 0.03~0.3 사이로 악취공정시험기준 목표치의 30% 이하로 낮게 나타났다. 휘발성유기화합물 등의 방법검출한계 목표치는 공정시험기준의 복잡한 시료채취 및 전처리과정에서의 손실 등이 반영되어 10 ppb로 비교적

Table 6. Estimated MDL based on ambient background air method blanks

Odor Compounds	MDL _b (n=501), ppb	MDL _{target} *	MDL _b / MDL _{target}
Ammonia	23.6	10	2.36
Methyl mercaptan	1.0	0.2	5.0
Hydrogen sulfide	2.5	-	-
Dimethyl sulfide	0.4	-	-
Dimethyl disulfide	0.5	-	-
Trimethylamine	1.2	0.5	2.4
Acetaldehyde	7.7	1	7.7
Styrene	0.3	10	0.03
Propionaldehyde	2.2	1	2.2
Butyraldehyde	2.1	1	2.1
n-Valeraldehyde	1.0	1	1.0
i-Valeraldehyde	1.0	1	1.0
Toluene	0.9	10	0.09
Xylenes	0.9	10	0.09
Methyl ethyl ketone	2.4	10	0.24
Methyl isobutyl ketone	1.2	10	0.12
Butyl acetate	1.0	10	0.1
Propionic acid	1.5	5	0.3
n-Butyric acid	1.6	-	-
n-Valeric acid	1.0	-	-
i-Valeric acid	1.0	-	-
i-Butyl alcohol	1.2	10	0.12

*MDL_{target}: 악취공정시험기준의 항목별 시험방법에 제시된 방법검출한계 목표치

높게 정해진 것으로 볼 수 있다. 반면에, SIFT-MS 실시간 연속측정시스템 측정방법은 측정대상지역의 공기를 질량분석기로 직접 유입시켜 측정하도록 되어 있어서 손실이 최소화될 뿐만 아니라 검출기로 사용된 질량분석기가 공기 중 VOCs를 pptV 농도까지 정량 할 수 있는 감도를 제공한다는 점을 고려할 때 공정시험기준 목표치의 3~30%에 해당하는 낮은 방법검출한계 산출 값도 수용 가능한 수준이라 생각된다.

실시간 이동형질량분석시스템²⁰⁾이 제시한 계산식으로 산정한 검출한계값 (LOD)은 0.0~0.6 ppb범위에 있으며, 암모니아 등 5항목을 제외한 17항목이 0.1 ppb 이하값을 나타내는 등 전반적으로 0에 근접한 낮은 값을 나타내었

는데 이는 항목별 표준편차값의 47%에 해당하는 수치로 방법검출한계로 사용하기에는 부적합한 것으로 판단된다.

위에서 기술한 세 가지 산정방식을 적용해서 평가한 방법검출한계치의 크기를 비교해 나타낸 Table 7에서 보면 MDL_s (based on spiked air sample)가 가장 크고, 다음으로 MDL_b (ambient background air), LOD 순서를 나타낸다. 미국 EPA에서 사용하는 MDL 산정 절차에 따르면 계산 값이 가장 큰 MDL_s를 SIFT-MS 연속측정시스템의 방법검출한계 산정방식으로 우선해서 선택함이 타당하나, 본 연구에서는 악취방지법에서 정한 지정악취물질 22종 중에서 황화합물계열 4종을 제외한 나머지 18종의 가스상 표준물질을 확보하지 못해서 지정악취물질 전체

Table 7. Comparison of the estimated MDL based on three different approaches

Odor Compounds	Estimated MDL, ppb		
	MDL _s (10 ppb Spiked Air)	MDL _b (ambient background air)	LOD (99.999% nitrogen)
Methyl mercaptan	1.8	1.0	0.1
Hydrogen sulfide	2.3	2.5	0.2
Dimethyl sulfide	2.0	0.4	0.0
Dimethyl disulfide	1.4	0.5	0.2

Table 8. Descriptive statistics of Odor Compounds measurement data in a Casting Industrial Complex in Gyeongsangnam-do

Odor Compound	Descriptive Statistics (n = 63,550), ppbv				MDL _b	Emission Standard
	Min	Average	99.9 percentile	Max		
Ammonia	0.8	7.6	28.1	38.8	23.6	2,000
Methyl mercaptan	0.0	0.3	1.7	2.5	1.0	4
Hydrogen sulfide	0.0	1.8	20.0	86.6	2.5	60
Dimethyl sulfide	0.0	0.5	2.4	4.2	0.4	50
Dimethyl disulfide	0.0	0.2	1.9	2.6	0.5	30
Trimethylamine	0.0	0.7	4.2	6.8	1.2	20
Acetaldehyde	0.0	3.7	11.3	23.9	7.7	100
Styrene	0.0	0.1	1.1	3.7	0.3	800
Propionaldehyde	0.0	2.0	6.7	8.5	2.2	100
Butyraldehyde	0.0	1.1	8.4	25.6	2.1	100
n-Valeraldehyde	0.0	0.8	4.1	6.6	1.0	26
i-Valeraldehyde	0.0	0.8	4.1	6.6	1.0	26
Toluene	0.0	1.6	14.9	62.8	0.9	30,000
Xylenes	0.0	1.7	10.7	37.5	0.9	2,000
Methyl ethyl ketone	0.0	0.9	10.0	27.7	2.4	35,000
Methyl isobutyl ketone	0.0	0.6	2.6	17.2	1.2	3,000
Butyl acetate	0.0	0.4	6.8	20.6	1.0	4,000
Propionic acid	0.0	0.7	4.6	18.0	1.5	70
n-Butyric acid	0.0	0.4	2.5	4.9	1.6	2
n-Valeric acid	0.0	0.3	2.5	3.9	1.0	6
i-Valeric acid	0.0	0.3	2.5	3.9	1.0	6
i-Butyl alcohol	0.0	0.6	4.5	19.9	1.2	4,000

항목에 대한 비교실험을 진행하지 못한 한계가 있다. 그렇지만 이번 연구를 통하여 MDL_g가 SIFT-MS를 이용한 지정악취물질 측정방법에서 가장 우선적으로 고려해야 할 방법검출한계 산출 방식이라는 점이 확인되므로, 향후 지정악취물질 22종 전체를 대상으로 하는 MDL_g 산정 등 추가 연구가 필요하다.

3.2. MDL을 적용한 지정악취물질 실시간 모니터링 자료 해석

위에서 살펴본 바에 따르면 SIFT-MS 실시간질량분석 시스템을 이용한 지정악취물질 모니터링 측정방법의 정도관리를 위한 방법검출한계 산정은 지정악취물질을 기지 농도로 첨가한 MDL_g 산정방식을 사용하는 것이 최적이지만 지정악취물질 22종 전체에 대한 MDL_g를 확보하지 못한 본 연구에서는 차선책으로 청정지역 공기 측정 결과값으로 산정한 MDL_b를 지정악취물질 실시간 모니터링 자료 분석을 위한 방법검출한계로 사용하였다. 공기 중 지정악취물질 농도 측정은 도내 주물산업단지에서 4회에 걸쳐서 25일간 진행했으며, 항목별로 63,550개씩 수

집된 데이터의 기술통계값을 방법검출한계 및 배출허용 기준과 비교하여 Table 8에 나타내었다.

표에 나타난 자료를 바탕으로 SIFT-MS 실시간질량분석시스템으로 측정된 지정악취물질 측정데이터의 활용도와 관련하여 두 가지 관점으로 평가해 보았다. 우선, 청정공기 측정값으로 산출한 MDL_b를 배출허용기준치와 비교해 보면, 지정악취물질 22종 중에서 배출허용기준이 가장 엄격하게 설정된 항목인 n-부틸산은 방법검출한계 값이 배출허용기준치의 80% 수준으로 높아서 배출허용기준치 부근의 측정값으로 기준초과 유무를 판단하기에는 통계적 유의성이 부족하다. 그러나, 나머지 21개 항목은 배출허용기준값이 검출한계 산정 치 보다 최소 4배 이상 높아서 SIFT-MS 측정값을 배출허용기준치와 비교할 목적으로 활용이 가능하다고 볼 수 있다.

다음으로, SIFT-MS 측정데이터를 특정지역에서 악취 유발물질의 종류와 농도 수준을 확인하기 위한 목적으로 사용하는 경우의 활용타당성을 살펴 보기 위해서 주물산업단지의 지정악취물질 농도 데이터 중에서 고농도 측정값, 여기서는 외부 요인에 의한 극한값을 배제하기 위해

99.9 백분위수 농도를 MDL_b 와 비교해 보았다. 산업단지 공기 중 지정악취물질의 99.9 백분위수 농도는 항목별로 1.1~28.1 ppb 범위를 나타내는데, 이는 각 물질의 방법검출한계보다 1.2배~17배에 해당하는 수준으로 이 방법검출한계 대비 측정값 비율이 높은 물질일수록 측정 지점 부근에 배출원의 존재 가능성이 높다고 볼 수 있다.

이처럼 SIFT-MS 실시간 측정시스템을 이용하여 수집한 지정악취물질 모니터링 결과를 MDL_b 와 비교해서 방법검출한계 이상의 통계적으로 유의미한 ($p < 0.01$) 데이터를 구분할 수 있고, 배출허용기준 대비 유의미한 농도를 나타내는 물질, 즉 악취원인물질을 식별하는데 유용함을 알 수 있다. 예를 들어 Table 8에서 보면, 지정악취물질 22개 항목 중에서 배출허용기준 대비 농도가 높은 황화수소와 아세트알데하이드, 그리고 MDL_b 에 대한 99.9 백분위수 농도 비가 10을 초과한 톨루엔 및 자일렌 등 4가지는 해당 산업단지에서 중점 관리가 필요한 지정악취물질로 분류하여 배출사업장 관리에 활용할 수 있다. 황화수소는 주물 틀 제작 공정에서, 그리고 아세트알데하이드, 톨루엔, 자일렌 등 3종은 주물 투입, 냉각, 탈사공정에서 배출되는 것으로 알려져 있다.^{25,26)}

4. 결 론

SIFT-MS 실시간 질량분석시스템 측정 기법을 지정악취물질 측정방법으로 사용하기에 적절한지 평가해보았다. 우선, 측정데이터의 신뢰도 관리 방안으로 연속 측정시스템에 적용하기에 적절한 방법검출한계 산정방식을 찾기 위해 3가지 산출 식을 비교해보았으며, 선정된 최적 방법검출한계 산정결과를 주물산업단지에서 측정된 지정악취물질 농도데이터에 적용해 보고 아래의 내용을 확인할 수 있었다.

국립환경과학원이 발간한 실시간 이동형 질량분석시스템 운영 가이드 라인에서 제시하는 방식 즉, 고순도질소 가스를 10~20분간 연속으로 주입하고 측정된 농도 값으로 계산한 LOD는 항목별 표준편차값의 47% 수준으로 너무 낮아 연속측정기법에 적용하기에는 적절치 않음을 확인하였다.

두 가지 방법검출한계 산정방식에 따라 구한 MDL_s (기지농도시료에 기반한 계산 결과)와 MDL_b (방법바탕 시료에 기반한 계산 결과)를 비교한 결과, 산출 값의 크기가 전반적으로 크게 나타난 MDL_s 가 SIFT-MS 실시간 연속측정방법에 적용하기에 보다 적절한 방법검출한계 산정방식임이 확인되었다.

그러나, 지정악취물질 22종 모두의 MDL_s 결과값 산출을 위해서는 기지농도 시료 제조에 필요한 22항목 전부에 대한 가스상 표준물질 (Reference Material)이 필요한데 이를 위한 기술적 경제적 비용 및 방법검출한계 주기적인 재 산정 필요성 등을 고려하면 MDL_b 가 실행 가능한 현실적이고 효율적 대안이 될 것이라 판단된다. 하지만, MDL_b 의 활용도를 높이기 위해 22종 전체 항목에 대한 MDL_s 값을 구하여 두 값의 비교를 통한 MDL_b 의 유효성을 추가로 확인할 필요가 있다.

청정지역의 지표 부근 공기를 이용하여 산정한 MDL_b 를 SIFT-MS로 수집한 악취물질 측정데이터에 적용해본 결과, SIFT-MS 실시간 연속측정방법으로 확보한 공기중 지정악취물질 농도 데이터에 대한 통계적 유의성 ($p < 0.01$)이 인정되며, SIFT-MS 측정방법이 악취 문제 해결을 위한 악취유발물질의 종류 및 농도 수준 확인에 유용하게 활용될 수 있는 새로운 개념의 연속측정기법임을 확인하였다.

주물산업단지에서 25일간 수집한 실시간 악취 모니터링 데이터 분석 결과, 배출허용기준 대비 농도가 높은 황화수소와 아세트알데하이드, 그리고 (99.9 백분위수 농도) / (MDL_b)비가 10을 초과한 톨루엔 및 자일렌 등 4개 항목은 해당 산업단지에서 중점 관리가 필요한 지정악취물질로 식별되었다.

감사의 글

이 연구는 환경부 국립환경과학원의 환경분야시험검사 국제적 적합성 기반구축 사업비 지원으로 수행되었습니다. 본문에 사용된 영어 표현은 Editage (www.editage.co.kr) 교정 서비스 지원을 받았습니다.

참고문헌

1. G. Leonardos, D. Kendall, and N. Barnard, "Odor Threshold Determinations of 53 Odorant Chemicals", *Journal of the Air Pollution Control Association*, **1969**, 19(2), 91-95.
2. M. Brancher, K. David Griffiths, D. Franco, and H. de Melo Lisboa, "A review of odour impact criteria in selected countries around the world", *Chemosphere*, **2017**, 168, 1531-1570.
3. 환경부, "악취방지법 시행규칙 별표 3", **2023**.
4. 국립환경과학원, "제2차 악취방지 종합시책 수립을 위한 연구", **2018**, 4-5.

5. 환경부, https://stat.me.go.kr/portal/stat/easyStatPage.do?cateId=106H_01_001005, 2025년 3월.
6. A. Bokowa, C. Diaz, J. A. Koziel, M. McGinley, J. Barclay, G. Schaubberger, J. M. Guillot, R. Sneath, L. Capelli, V. Zorich, C. Izquierdo, I. Bilsen, A. C. Romain, M. de C. Cabeza, D. Liu, R. Both, H. V. Belois, T. Higuchi, and L. Wahe, "Summary and Overview of the Odour Regulations Worldwide", *Atmosphere*, **2021**, 12(2), 206.
7. 박찬진, 유지예, "도시환경 개선을 위한 민원유형별 악취관리 방안 연구", *J. Odor Indoor Environ*, **2020**, 19(2), 120-127.
8. 국립환경과학원, "악취 우심지역의 악취배출량 산정 및 실시간 악취 감시연구(I)", **2021**.
9. 국립환경과학원, "악취 우심지역의 악취배출량 산정 및 실시간 악취 감시연구(II)", **2022**.
10. V. S. Langford, M. J. McEwan, M. Askey, H. A. Barnes, and J. G. Olerenshaw, "Comprehensive Instrumental Odor Analysis Using SIFT-MS: A Case Study", *Environments*, **2018**, 5(4), 43; doi:10.3390/environments5040043.
11. C. Bax, S. Sironi, and L. Capelli, "How Can Odors Be Measured? An Overview of Methods and Their Applications", *Atmosphere*, **2020**, 11(1), 92.
12. D. Smith and P. Spanel, "SIFT-MS and FA-MS methods for ambient gas phase analysis: developments and applications in the UK", *Analyst*, **2015**, 140(8), 2573-2591.
13. D. Smith, P. Spanel, N. Demarais, V. S. Langford, and M. J. McEwan, "Recent developments and applications of selected ion flow tube mass spectrometry(SIFT-MS)", *Mass Spectrometry Reviews*, **2023**, 44(2), 101-134.
14. A. Lehnert, T. Behrendt, A. Ruecker, G. Pohnert, and S. E. Trumbore, "SIFT-MS optimization for atmospheric trace gas measurements at varying humidity", *Atmos. Meas. Tech.*, **2020**, 13(7), 3507-3520.
15. V. S. Langford, M. Cha, D. B. Miligan, and J. Lee, "Adoption of SIFT-MS for VOC Pollution Monitoring in South Korea(Review)", *Environments*, **2023**, 10(12), 201.
16. 신현준, 공현철, 김재성, 김덕현, 박승준, "드론 및 실시간 대기질 측정장비를 이용한 악취 유발물질 및 휘발성유기화합물 배출원의 효율적 조사 방법 연구", *J. Odor Indoor Environ*, **2020**, 19(1), 20-28.
17. 손현동, 안준건, 하성용, 김기범, 임은희, "선택적다중이온질량분석기를 이용한 대기 중 휘발성유기화합물 실시간 동시분석법 개발 및 적용", *한국대기환경학회지*, **2018**, 34(3), 393-405.
18. 최성우, 박승우, 차영욱, 이서이, 유은철, "실시간대기이동측정시스템을 이용한 산업단지 주변 대기오염물질 분포특성", *대한환경공학회지*, **2021**, 43(6), 476-489.
19. 국립환경과학원, "악취공정시험기준 ES 09001.a", **2018**.
20. 국립환경과학원, "실시간 이동형 질량분석시스템 운영 가이드라인", **2023**, 3rd edition.
21. US Environmental protection agency, "Definition and Procedure for the Determination of the Method Detection Limit", **2015**, Revision2.
22. 국립환경과학원, "수질오염공정시험기준 ES 04001.b", **2014**.
23. 국립환경과학원, "대기오염공정시험기준 ES 01001.b", **2023**.
24. 국립환경과학원, "토양오염공정시험기준 ES 07001.a", **2013**.
25. US Environmental protection agency, "Profile of the Metal Casting Industry", **1998**.
26. US Department of Energy, "Energy and Environmental Profile of the U.S. Metal casting Industry", **1999**, DOI:<https://doi.org/10.2172/1218648>