



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0137626
(43) 공개일자 2014년12월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 33/00 (2006.01) G01N 30/02 (2006.01)
G01N 1/22 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0058357
(22) 출원일자 2013년05월23일
심사청구일자 2013년05월23일

(71) 출원인
주식회사 태성환경연구소
울산광역시 남구 대학로 44 (무거동)
(72) 발명자
김석만
울산 남구 와와로 78, 201호 (무거동)
김재현
울산 울주군 범서읍 천상길 43, 107동 908호 (경
동대원하이빌아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인태백

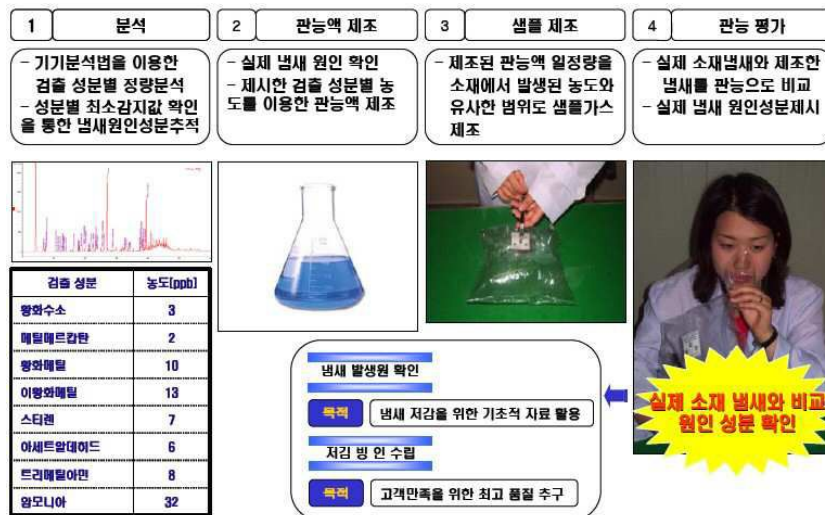
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 냄새발생원에 대한 냄새유발 원인성분 규명방법

(57) 요약

본 발명은 냄새발생원에 대한 냄새유발 원인성분 규명방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 냄새발생원에서 발생 되는 냄새물질을 비닐백에 채취하는 샘플채취 단계; 직접 관능법을 이용하여 냄새물질 종류를 확인하는 관능평가 단계; 냄새물질 종류별로 기기분석을 통해 검출성분을 확인하는 기기분석 단계; 검출성분에 대한 최소감지값을 확인하는 최소감지법 평가 단계; 및 냄새 물질로 선정된 물질만을 대상으로 샘플에서 확인된 농도와 동일한 관능 평가용 샘플가스를 제조하고, 상기 제조된 가스를 샘플과의 비교 관능평가를 통해 냄새질 동일성을 평가하는 재현성 평가 단계를 포함하는 냄새발생원에 대한 냄새유발 원인성분 규명방법에 관한 것이다.

대표도 - 도3



(72) 발명자

박육진

부산광역시 금정구 중앙대로 1929번길 48-1 101동
1709호

문남구

울산 남구 신복로71번길 13, 102동 704호 (무거동,
무거현대아파트)

손태환

울산 울주군 청량면 삼정로 92, 203동 502호 (쌍용
하나빌리지2단지)

특허청구의 범위

청구항 1

냄새발생원에서 발생하는 냄새물질을 비닐백에 채취하는 샘플채취 단계; 직접 관능법을 이용하여 냄새물질 종류를 확인하는 관능평가 단계; 냄새물질 종류별로 기기분석을 통해 검출성분을 확인하는 기기분석 단계; 검출성분에 대한 최소감지값을 확인하는 최소감지법 평가 단계; 및 냄새 물질로 선정된 물질만을 대상으로 샘플에서 확인된 농도와 동일한 표준가스를 제조하고, 상기 표준가스를 샘플과의 비교 관능평가를 통해 냄새질 동일성을 평가하는 재현성 평가 단계를 포함하는 냄새발생원에 대한 냄새유발 원인성분 규명방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 비닐백은 폴리에스테르로 이루어진 비닐백인 것을 특징으로 하는 냄새발생원에 대한 냄새유발 원인성분 규명방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 관능평가는 관정자 선정 단계; 원샘플 평가 단계; 무취 공기 제조 단계; 샘플 가스 제조 단계; 샘플 관능 평가 단계; 및 결과 산출 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 냄새발생원에 대한 냄새유발 원인성분 규명방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서, 상기 기기분석에 사용된 장비는 가스크로마토그래프로 분리관 오븐의 온도 승온조작이 가능하고, 분리관 유량을 조정하여 일정하게 할 수 있는 것을 특징으로 하는 냄새발생원에 대한 냄새유발 원인성분 규명방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서, 상기 최소감지법 평가는 표준용액을 표준샘플병에 주입하고 기화시켜 1차 가스를 제조하는 1차 고농도 가스 제조 단계; 상기 1차 고농도가스를 무취가스가 들어있는 다수의 백 중 어느 한 곳에만 일정량 주입하고 희석하는 관능평가용 샘플가스 제조 단계; 다수의 관정원이 냄새를 맡아 감지농도가 가장 낮고, 가장 높은 결과가 나올 때까지 평가하는 샘플 관능 평가 단계; 및 감지한계 농도가 가장 낮고, 가장 높은 관정원을 제외한 나머지 관정원을 대상으로 결과를 확인하는 최소감지값 확인 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 냄새발생원에 대한 냄새유발 원인성분 규명방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 냄새발생원에서 발생하는 성분들중 실제 냄새에 영향을 미치고 있는 냄새유발 원인성분 선정을 위한 보다 정확하고 용이하게 판별하기 위한 냄새평가방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 냄새에는 향과 같이 좋은 냄새와 하수구 냄새와 같은 불쾌한 냄새가 있다. 이러한 불쾌한 냄새를 일반적으로 악취라 한다. 우리나라의 악취방지법에서는 악취를 황화수소, 메르캅탄, 아민류 기타 자극성 있는 기체상 물질이 사람의 후각에 작용하여 불쾌감과 혐오감을 주는 냄새라고 정의하고 있다.

[0003] 냄새물질은 대기오염물질의 한 종류이며 휘발성 유기화합물(VOC)과 비슷한 특성을 갖고 있으므로 비슷하게 취급되는 경향도 있지만, 냄새는 불쾌감을 유발한다는 점이 다른 대기오염물질과의 가장 큰 차이점이다.

[0004] 현재, 우리나라의 악취방지법에 의한 지정악취물질은 총 22종 즉, 암모니아, 메틸머캅탄, 황화수소, 다이메틸설파이드, 다이메틸다이설파이드, 트라이메틸아민, 아세트알데하이드, 스타이렌, 프로피온알데하이드, 뷰티르알데하이드, n-발레르알데하이드, i-발레르알데하이드, 톨루엔, 자일렌, 메틸에틸케톤, 메틸아이스뷰티르케톤, 뷰티

트라이세테이트, 프로피온산, n-뷰티르산, n-발레르산, i-발레르산, i-뷰티르알코올로 관리되고 있다.

[0005] 한편, 냄새물질은 육안식별이 불가능하여, 인간의 후각에 의존적인 정신적·생리학적 스트레스를 유발하는 감각성 오염물질이다. 냄새발생원 역시 매우 다양하며 대부분 단일물질보다는 여러 화합물의 복합적 성질에 의해 발생한다. 또한 기상상태, 인간의 감각 등 여러 요인에 의해 영향을 받으므로 객관적인 측정 및 평가가 매우 어려운 오염물질이기도 하다. 따라서 냄새발생원에서 발생하는 냄새 물질의 냄새 재현성을 통해 냄새발생원에서 발생하는 냄새물질의 객관적인 측정 및 평가가 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 이에, 본 발명의 목적은 냄새발생원별 실제 직접적인 영향을 주는 원인성분을 보다 정확하고 용이하게 판별하기 위한평가방법에 관한 것으로서, 냄새발생원에서 발생하는 냄새유발 원인성분 무엇인지를 정확히 규명하여 냄새저감 방안을 위한 기초자료로 활용하여 환경오염 및 제품의 품질향상을 도모하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 냄새발생원에서 발생하는 가스를 직접 관능법을 이용하여 냄새물질 종류를 확인하는 관능평가 단계; 냄새발생원에서 발생하는 가스를 비닐백에 채취한 후 냄새종류별 흡착 및 흡수, 또는 냄새발생원에서 발생되고 있는 가스를 직접 냄새종류별로 흡착 및 흡수하는 가스샘플 전처리 단계; 냄새물질 종류별로 기기분석을 통해 검출성분을 확인하는 기기분석 단계; 검출성분에 대한 최소감지값을 확인하는 최소감지법 평가 단계; 냄새 물질로 선정된 물질만을 대상으로 샘플에서 확인된 농도와 동일한 표준가스를 제조하고, 상기 표준가스를 샘플가스와 비교 관능평가를 통해 냄새질에 대한 동일성 여부를 판단하는 냄새재현성 평가 단계를 포함하는 냄새발생원에 대한 냄새유발 원인물질 선정 과정에 대한 평가방법을 제공한다.

[0008] 상기 비닐백은 폴리에스테르로 이루어진 비닐백일 수 있다.

[0009] 상기 관능평가는 관정자 선정 단계; 원샘플 평가 단계; 무취 공기 제조 단계; 샘플 가스 제조 단계; 샘플 관능평가 단계; 및 결과 산출 단계를 포함할 수 있다.

[0010] 상기 기기분석에 사용된 장비는 가스크로마토그래프로 분리관 오븐의 온도 승온조작이 가능하고, 분리관 유량을 조정하여 일정하게 할 수 있다.

[0011] 상기 최소감지법 평가는 기기분석을 통해 검출된 성분을 대상으로 단일물질의 시약을 가스제조용 유리병에 주입하고 기화시켜 제조하는 1차 가스 제조 단계; 상기 1차 가스를 무취가스가 들어있는 다수의 백 중 어느 한 곳에 만 일정량 주입하고 희석하는 관능평가용 샘플 제조 단계; 다수의 관정원이 냄새를 맡아 감지농도가 가장 낮고, 가장 높은 결과가 나올 때까지 평가하는 샘플 관능 평가 단계; 및 감지한계 농도가 가장 낮고, 가장 높은 관정원을 제외한 나머지 관정원을 대상으로 결과를 확인하는 최소감지값 확인 단계를 포함할 수 있다. 단 검출성분의 시약이 가스로 된 성분일 경우 1차 가스 제조 단계를 생략하여 바로 무취가스가 들어있는 백에 희석을 해서 관능평가용 샘플을 제조할 수 있다.

[0012] 상기 냄새재현성 평가는 기기분석을 이용한 검출성분별 정량분석과 최소감지값 확인을 통한 냄새발생 원인성분을 추적하는 냄새발생원인 추적 단계; 실제 냄새발생원인을 확인하고, 검출성분별 농도를 이용한 관능액을 제조하는 관능액 제조 단계; 상기 관능액 일정량을 냄새발생 원인에서 발생된 농도와 유사한 범위로 샘플가스를 제조하는 샘플가스 제조 단계; 및 실제 냄새발생원인과 제조한 샘플가스를 관능으로 비교하여 실제 냄새 원인 성분을 제시하는 냄새 원인 성분 규명 단계를 포함한다.

발명의 효과

[0013] 본 발명에 따른 냄새발생원에 대한 냄새유발 원인성분 규명방법은 실질적 냄새유발 원인성분을 보다 정확하고 용이하게 판별하기 위한 평가방법으로서, 특히 냄새발생원에서 발생하는 냄새의 종류에 따라 냄새저감 방안 수립과, 이에 따른 제품 효율성 향상을 도모함으로써 하여 환경오염도 방지할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 관능 평가 단계를 나타낸 것이고,

도 2는 최소감지법 평가 단계를 나타낸 것이고,
도 3은 재현성 평가 단계를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

이하, 본 발명에 따른 냄새 재현성 평가방법을 세부공정에 따라 보다 상세하게 설명한다.

1. 샘플채취 단계

냄새발생원 제품과 원료에서 발생하는 성분을 채취하기 위해 냄새나 VOC가 없는 폴리에스테르로 만들어진 비닐 백을 사용한다. 평가에 사용될 수 있는 백은 여러 가지 냄새 성분과의 반응이 극히 적어야 한다. 본 발명에 사용된 샘플채취용 백은 두께가 38미크론에 불과하지만 잘 찢어지지 않으며, 샘플이 강산이나 강염기가 아닌 경우 열화되지 않고, 또한 냄새를 구성하는 여러 가지 가스, 유기용제 증기, 질소, 산소, 이산화탄소 등 모든 기체에 대해 우수한 가스차단성을 갖는다.

2. 관능 평가 단계

기체상태의 물질이 사람의 후각을 자극하여 불쾌감과 혐오감을 주는 냄새세기 및 냄새질을 측정하기 위해 적용되는 방법으로서, 전체적인 진행 과정을 도 1에 나타내었다. 기기분석법에 비해 짧은 시간에 평가할 수 있는 장점이 있지만, 냄새 시험에 참가하는 판정자별 냄새 종류에 따라 민감성이 다르고 동일한 상태의 유지관리가 어렵기 때문에 동일한 샘플에 대한 결과의 오차가 클 수 있는 단점이 있다.

3. 기기 분석 단계

평가 항목의 선정은 우리나라 악취방지법에서 규제하고 있는 22가지 지정악취 물질을 근거로 암모니아, 아민류, 황화합물류, 알데하이드류, 휘발성 유기화합물, 저급 지방산을 대상으로 검출성분을 확인한다. 각 성분별 평가 방법을 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

분석 성분	샘플채취	전처리	검출기
암모니아	비닐 백	붕산 흡수법	UV/VIS
아민류		황산 흡수법	MSD
황화합물류		저온농축	FPD
알데하이드류		DNPH 카트리지 반응채취 후 아세트나이트릴 용매 추출	HPLC
휘발성 유기화합물		저온농축	MSD
저급 지방산		알카리 흡수법	MSD

1) 암모니아

암모니아 분석은 분석용 샘플용액에 페놀-펜타시아노 니트로실 철(III)산나트륨용액 5ml와 차아염소산 나트륨용액 5ml를 가하고 25 ~ 30℃의 수욕조에서 1시간 방치 후 암모늄이온과 반응시켜 생성되는 인도페놀류의 흡광도를 측정하여 암모니아를 정량하는 방법인 인도페놀법을 이용하여 청색으로 발색시킨 후 UV/vis (CARY-50, USA)를 이용하여 640nm 파장에서 분석한다. 암모니아 분석에는 UV/vis 분광분석기(spectrophotometer)를 사용한다.

2) 트라이메틸아민

트라이메틸아민 분석은 분석용 샘플용액을 넣은 바이알에 50% KOH 5ml를 가하고 전처리 장비인 SPME auto sampler(MH01-00B)를 이용하여 5분 교반 후 바이알 상층부 기체층으로 트라이메틸아민이 용출되면 SPME 흡착(15분) 후 이를 가스크로마토그래피(GC/MSD)로 주입하여 분석한다. 트라이메틸아민 분석에는 GC/MSD를 사용한다.

3) 황화합물

황화합물은 펌프 내장형의 진공흡인상자(Model1062, 영화과학)와 Tedlar bag(5ℓ, 10ℓ, JAPAN)을 이용하여 측정한다. 황화합물 측정에 사용한 Tedlar bag은 측정 전 고순도 질소(99.999%)로 3회 이상 세척하였으며, 현장 샘플로 1회 이상 채우고 배기한 후 샘플을 채취한다. 샘플채취가 완료된 백은 상온(15 ~ 25℃)의 유지와 직사광선을 피하여 보관 및 운반하며, 분석은 24시간 이내에 실시한다.

- [0029] 황화합물에 선택성이 좋은 불꽃광도검출기(PFPD)가 설치된 GC(CP3800, Varian, U.S.A)를 사용하여 분석한다. 황화합물의 분석에는 GC/PFPD를 사용한다.
- [0030] 4) 알데하이드
- [0031] 알데하이드류는 카보닐화합물과 2,4-DNPH(Dinitrophenylhydrazine)와의 반응에 의해 생성되는 DNPH 유도체를 분석하는 방법으로 측정 시 알데하이드류 뿐만 아니라 케톤과도 반응하여 안정한 유도체를 형성하는 2,4-DNPH 유도체화 방법을 이용하였다.
- [0032] 카보닐화합물과 2,4-DNPH와의 유도체화 반응을 통해 카보닐화합물은 안정한 2,4-DNPH hydrazone 유도체 형태로 전환되고 H₂O를 부산물로 생성하게 된다. 알데하이드류 샘플채취 매체는 폴리프로필렌 튜브에 고순도로 정제된 2,4-DNPH가 코팅되어 있는 2,4-DNPH 카트리지와 알데하이드류 측정 시 방해물질로 작용하는 오존을 제거하기 위하여 2,4-DNPH 카트리지 전단부에 KI가 채워져 있는 오존 스크러버를 이용한다.
- [0033] 측정이 완료된 샘플은 내·외부가 알루미늄으로 코팅되어 있는 용기에 개별 포장하여 용매추출 전까지 4℃ 이하에서 냉장보관 하며, 아세토니트릴 2.5ml를 사용하여 매우 느린 속도(1ml/min)로 추출한다. 알데하이드류의 분석에는 액체크로마토그래피(HPLC)를 사용한다.
- [0034] 5) 휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compounds, VOCs)
- [0035] 휘발성유기화합물 중 냄새물질로 관리되고 있는 스타이렌(Styrene), 톨루엔(Toluene), 자일렌(Xylene), 메틸에틸케톤(MEK), 메틸아이소부티르케톤(MIBK), 부티르아세테이트(Butyl acetate), 아이소부틸알코올(i-Butyl alcohol) 등 7개 물질은 Tenax-TA 흡착제가 200mg 이상 충전되어 있는 Tenax-TA 흡착튜브(Supelco, U.S.A)를 이용하여 측정한다.
- [0036] 측정이 끝난 Tenax-TA 흡착튜브는 4℃ 이하에서 냉장보관 하며, GC/MSMS(3800GC /1200L, Varian, U.S.A)로 분석한다. VOCs 분석에는 GC/MS를 사용한다.
- [0037] 6) 유기산
- [0038] 유기산 분석은 분석용 샘플용액을 넣은 바이알에 NaCl 2.3g 넣은 후 2% 황산 1ml를 가하고 충분히 섞은 후 전처리 장비인 SPME auto sampler(MH01-00B)를 이용하여 교반(90℃, 20분) 후 바이알 상층부 기체층으로 유기산이 용출되면 SPME 흡착(15분) 후 이를 가스크로마토그래피(GC/MSD)로 주입하여 분석한다. 유기산 분석에는 GC/MSD를 사용한다.
- [0039] 4. 최소감지법 평가 단계
- [0040] 기기분석을 통해 배출구별 검출성분을 평가하고, 이들 성분에 대해 판정자가 감지할 수 있는 최소감지값을 확인하여 실제 냄새에 직접적인 영향을 주는 성분을 선정한다. 이때, 전체적인 진행 과정을 도 2에 나타내었다.
- [0041] 5. 재현성 평가 단계
- [0042] 선정된 성분이 실제 냄새물질이 맞는지에 대한 신뢰성을 확보하기 위해 도 3와 같은 냄새 재현성 평가법을 적용한다. 즉, 냄새예상물질로 선정된 성분을 샘플에서 검출된 농도와 동일한 농도로 표준가스를 제조하고, 이를 샘플냄새와 비교하여 냄새종류가 유사한지를 평가하는 방법이다. 이를 통해 기기분석에서 검출된 성분들 중에서 실제 냄새유발 원인성분만을 제시하게 된다.
- [0043] 최종적으로 이들 결과물을 근거로 가장 효율적인 냄새 저감방안을 확보하기 위한 기초자료로 활용할 수 있다.
- [0044] 이상과 같이, 본 발명은 비록 한정된 실시예에 의해 설명되었으나, 본 발명은 이것에 의해 한정되지 않으며 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술 사상과 아래에 기재될 청구범위의 균등 범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능함은 물론이다.

도면

도면1

1 판정자 선정

판정자 선정 용액

- 1) Acetic acid
- 2) Trimethylamine
- 3) Methylcyclopentenolone
- 4) β -Penylethylalcohol



판정자 선정 평가

-5개 리트머스종 3개에만 위의 판정용액을 묻혀 모두 감지하는 자를 판정자로 선정함



2 원시료 평가

원시료에 대한 냄새 종류를 사전에 인지하여 희석 샘플에 대한 냄새 유무에 활용



3 무취 공기 제조

일반 대기가스를 종류수, 실리카겔, 활성탄에 통과시켜 무취가스로 사용



4 샘플 가스 제조

3L 냄새관능용 백에 무취가스를 각각 3L씩 주입하여 3개를 준비

No. 1

No. 2

No. 3

위의 3개의 백 중에 1개만 원시료 가스를 일정량 주입하여 평가용 가스를 제조

No. 1

No. 2

No. 3

희석배수 계산식

$$C = \frac{V}{I} \times \frac{C'}{I'}$$

V : 희석배수
C : 백무피 [mL]
I : 샘플량 [mL]

[예] 3,000mL 백에 원시료 3mL를 주입한 경우?
: 3,000 / 3 = 1,000 배

5 샘플 관능 평가

마스크를 사용하여 원시료 가스가 들어있는 백의 냄새 유무를 확인



6 결과 산출

판정자	관능 농도 [단위 : ppb]				관능 결과
	30	30	100	300	
A	○	○	X		최소
B	○	○	○	X	최대
C	○	○	○	X	100
D	○	○	○	X	100
E	○	○	X		30

시료 가스의 농도에 따라 적당한 희석을 하여 평가하고, 최종적으로 최대 및 최소를 뺀 나머지의 가하평균 값을 공기희석배수로 산정

도면2

1 1차 표준가스 제조

일정량의 표준용액을 일정한 용량의 표준시료병에 주입, 기화시켜 1차 표준가스 제조



2 평가 샘플 제조

1차 표준가스를 무취가스가 들어있는 3개의 백 중에 한곳에만 일정량 주입, 희석하여 제조

Sample 1

Sample 2

Sample 3

Sample1 : 무취가스
Sample2 : 무취가스+표준가스
Sample3 : 무취가스

3 샘플 관능 평가

5인 이상의 판정원이 냄새를 맡아 감지농도가 가장 낮고, 가장 높은 결과가 나올 때까지 평가



4 최소감지값 확인

감지한계 농도가 가장 낮고, 가장 높은 사람을 제외한 나머지 사람을 대상으로 결과 확인

[농도 계산식]

$$C(\text{ppm}) = \frac{22.4 \times 1000 \times d \times v}{g \times V}$$

22.4 : 이상기체의 부피
C(ppm) : 1차 표준가스 농도
d : 밀도
V(μL) : 표준용액 주입량
g : 표준용액 분자량
V(L) : 표준시료병 용량

[농도 계산식]

$$C(\text{ppb}) = \frac{C' \times V'}{V}$$

C(ppb) : 샘플가스 농도
C' (ppm) : 1차 표준가스 농도
V(L) : 샘플백의 무취가스 부피
V' (L) : 샘플백에 주입된 1차 표준가스 부피

[계산식]

판정원 자적은 아래에 제시한 관능용 표준물질 5가지를 감지할 수 있는 사람에 한하여 적용

- 페닐에틸알콜
- 메틸시크로펜테논
- 이소발레르산
- 준디카락톤
- 스카톨

최소감지값(ppb) = $\sqrt[3]{10 \times 5 \times 5}$
= 6.3 ppb

검출 성분	농도 [ppb]	최소감지값 [ppb]
황화수소	3	0.41
메틸메르캅탄	2	0.07
스티렌	44	35
들루엔	120	330
트리메틸아민	8	0.032

도면3

