

악취 센서의 신뢰성 평가에 관한 연구

공부주^{1*} · 홍유덕¹ · 서석준¹ · 김영환² · 한진석³ · 임재현¹ · 이동원¹ · 홍지형¹

¹국립환경과학원, ²FITI시험연구원 환경바이오평가팀, ³안양대학교 환경에너지공학과

Reliability evaluation of odor sensor

Bu Ju Gong^{1*} · You Deog Hong¹ · Seok Jun Seo¹ · Young Hwan Kim² · Jin Seok Han³
Jae Hyeon Lim¹ · Dong Won Lee¹ · Ji Hyung Hong¹

¹National Institute of Environmental Research

²Environment and Bio Assessment Team, FITI Testing and Research Institution

³Department of Environmental and Energy Engineering, Anyang University

(Received 12 June, 2015; Revised 3 August, 2015; Accepted 24 August, 2015)

Abstract

In this study, a correlation analysis of odor was performed in order to assess the reliability and the field applicability of the Odorous gas sensor for continuous real-time monitoring. Hydrogen sulfide was found to have a correlation of 41.5~65.8%, and Ammonia is was found to have very low correlation in less than 200 ppb concentration. Reactivity evaluation result, hydrogen sulfide is the reactivity was higher than the low concentration condition of 100 ppb or less indicated by 31.3~36.4% in the 100 ppb or more high density condition based on the reference density value. For ammonia was very low reactivity in the low-concentration conditions below 200 ppb. TVOC and composite odor assessment did not occur Reactivity no reference concentration value, the specific comparison between both sensors showed a similar trend. In the same Odorous gas sensor accuracy between the result, 40.3~130.6% hydrogen sulfide, ammonia, 69.1~104.9%, TVOCs is 24.7~98.6%, exhibited human odor intensity from 5.5~33.2%.

Keywords : Odorous gas sensor, Human odor intensity, Hydrogen sulfide, Ammonia, TVOC

1. 서 론

악취는 직접 후각으로 느끼는 불쾌감이나 혐오감을 일으키는 감각공해이다. 악취방지법에서는 악취는 황화수소, 메트캅탄류, 아민류 그 밖의 자극성이 있는 상태의 물질이 사람의 후각을 자극하여 불쾌감과 혐오감을 주는 냄새로 정의하고 있다. 이러한 악취는 원인물질이 다양하고 복합적이며, 순간적으로 발생하고 소멸한다. 현재 악취공정시험법에서는 악취의 측정방법으로 GC 등을 이용한 기기분석법과 공기희석관능법이 사용되고 있지만, 장비가 고가이고, 실시간으로 측정이

불가능한 문제점을 지니고 있다(MOE, 2007).

이에 최근 들어 악취물질에 대한 실시간 연속 측정 및 평가가 가능한 악취 센서의 활용성이 더욱 강조되고 있다. 악취 센서는 분석기기에 비해 가격이 저렴하고 악취물질에 대한 순응 현상이 없으며, 악취 현상의 실시간 해석에 활용 가능하다. 하지만, 악취 센서는 소자 표면에서의 악취함유 화합물의 전기화학적 반응 정도를 전기신호로 표현하는 장치이기 때문에 측정가능한 물질군과 감지능력에는 한계가 존재하고 현장에서 사용되는 악취 센서의 효율성 및 실용성에 대하여 구체적으로 검증된 사례가 부족한 실정이다. 따라서, 본 연구에서는 악취를 실시간으로 측정할 수 있는 악취 센서의 현장 적용성과 신뢰성을 평가하고자 하였다.

*Corresponding author
Tel : +82-32-560-7348

E-mail : bjkong@korea.kr

Table 1. Classification and characteristics of odorous gas sensors

Type of odor component detector	Principles of detector	Odor components
Electrochemical sensor	Specific power formed by the combination of electrode material and the electrolyte is generated in response to the corresponding specific gas current between two electrodes.	H ₂ S and NH ₃
Metal oxide semiconductor sensor	Odor materials contained in the gas, such as SnO ₂ the oxidation degree of the semiconductor device surface into an electric signal output value (mV).	Human odor intensity
Photo ionization detector	Odor materials contained in the gas ionized by the UV light and amplifying the current generated by applying a voltage between the anode-conversion.	TVOC

**Fig. 1.** Performance evaluation site of odorous gas sensors.

2. 연구내용 및 방법

2.1 악취 센서의 종류 및 특성

현재 우리나라에서 사용되고 있는 악취 센서의 종류는 3가지가 있으며, 암모니아, 황화수소, TVOC 등의 단일물질군에 선택적 반응을 나타내는 전기화학식 악취 센서와 사람의 후각과 유사하게 반응하는 복합악취 측정용으로 반도체식 센서가 가장 많이 사용되고 있다 (Kim et al., 2010; NIER, 2014). 각 악취 센서의 측정 원리 및 장·단점의 특성은 Table 1에 나타내었다 (Park et al., 2008)

2.2 악취 센서의 평가방법

악취 센서의 평가 지점은 Fig. 1과 같이 주변에 침출

수 저류조, 배출수 처리 및 저장고 등의 다수 오염원이 존재하여 고농도의 악취 발생 가능성이 높은 수도권매립지 남동측 지점으로 선정하였다. 악취 센서 평가는 2012년 11월 24일부터 약 6개월 동안 진행하였으며, Fig. 2와 같이 국내 5개 업체의 황화수소 및 암모니아 측정용 전기화학식 악취 센서, TVOC 측정용 광이온화 (PID) 악취 센서, 복합악취 측정용 반도체식 센서의 동일 악취 센서 3set 씩을 건물 옥상 2층에 설치하여 최소시간 5분 간격, 24시간 연속측정을 통하여 신뢰성 평가를 수행하였다. 악취 센서의 특성은 Table 2에 나타내었다.

악취 센서의 평가 항목은 상관성 분석, 반응성 평가, 정확성 평가를 수행하였으며, 상관성 분석 및 반응성 평가를 위하여 황화수소 측정기 (Teledyne 101E, API,



Fig. 2. Odorous gas sensors and NH₃, H₂S measuring equipment.

Table 2. Characteristics of odorous gas sensors

Company	Odor components	Odorous gas sensor type	Measuring range	
A	H ₂ S	Electrochemical sensor	0~3,000 ppb	
	NH ₃	Electrochemical sensor	0~10,000 ppb	
	TVOC	Photo Ionization Detector	0~10,000 ppb	
B	H ₂ S	Electrochemical sensor	0~5,000 ppb	
	NH ₃	Electrochemical sensor	0~5,000 ppb	
	TVOC	Photo Ionization Detector	0~10,000 ppb	
C	Complex odor	Metal Oxide Semiconductor sensor	-	
	TVOC	Photo Ionization Detector	0~15,000 ppb	
D	Complex odor	Metal Oxide Semiconductor sensor	-	
	1 set	H ₂ S	Electrochemical sensor	0~75,000 ppb
		NH ₃	Electrochemical sensor	0~100,000 ppb
		TVOC	Photo Ionization Detector	0~20,000 ppb
	2 set	H ₂ S	Electrochemical sensor	0~1,000 ppb
		NH ₃	Electrochemical sensor	0~36,000 ppb
TVOC		Photo Ionization Detector	10~16,000 ppb	
E	Complex odor	Thermal Semiconductor sensor	-	
NIER	NH ₃	Teledyne T101E	0~10,000 ppb	
	TVOC	Teledyne T201E/501 NH ₃	0~2,000 ppb	

Meteorological equipment (Temperature, Humidity, Wind direction, Wind speed, Atmospheric pressure and etc.)

Table 3. Correlation analysis of odorous gas sensors

Odor material		Reference	A	B	D
H ₂ S	Reference	1	-	-	-
	A	0.66	1	-	-
	B	0.49	0.43	1	-
	D	0.41	0.42	0.93	1
NH ₃	Reference	1	-	-	-
	A	0.07	1	-	-
	B	0.06	0.35	1	-
	D	0.01	0.38	0.34	1

USA)와 암모니아 측정기(Teledyne, 201E API, USA)를 동일한 위치에 설치하여 동시 측정하여 비교하였다 (이하 기준 농도값으로 표기). 평가방법은 다음과 같이 악취 센서의 상관성, 반응성 및 재현성을 평가하였다.

- 기준측정기 : 동시에 운영되는 NH₃, H₂S 악취 연속측정장비
- 상관성(R²) : 기준 농도 측정값과 센서 측정값과의 상관성 분석

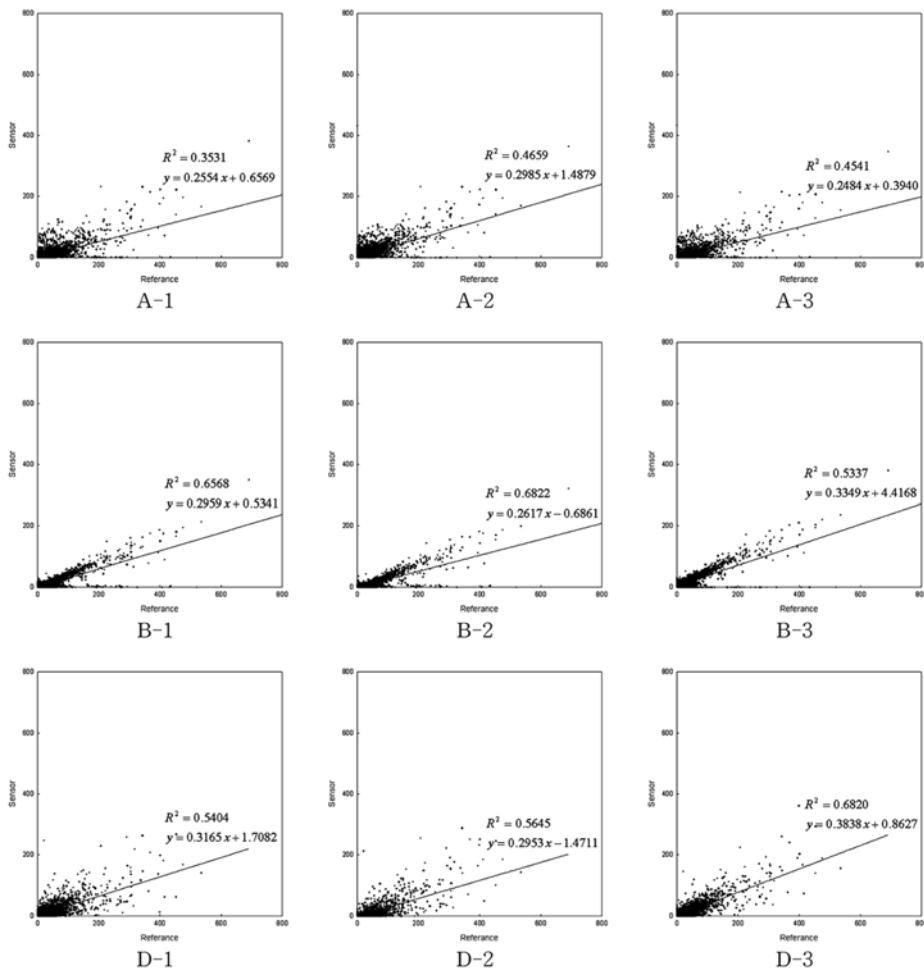


Fig. 3. Results of correlation analysis for H₂S.

- 반응성(%) = 악취 센서의 측정값(ppb) / 기준농도 값(ppb) × 100
- 재현성(%) = 동일 악취 센서 간의 상대표준편차 (RSD)

악취 센서의 교정 수행은 아래와 같이 실시하였다.

- 주기적으로 황화수소, 암모니아, TVOC 표준가스 등으로 교정 실시
- 복합악취 센서 방식의 경우 관능법 간의 비교결과를 산출하여 수시로 교정

3. 연구결과 및 고찰

3.1 악취 센서의 상관성

암모니아 측정기(TEI)와 NH₃ 전기화학식 센서 반응

의 상관성은 0.07 이하로 낮게 나타났으며, NH₃ 전기화학식 센서의 반응성 평가결과 대기 중 NH₃ 농도가 낮아 100 ppb 이하의 조건에서 평가가 이루어져 A, B, D사 모두 반응성(%)이 낮게 나타나, 저농도에서는 NH₃를 감지하지 못하는 것으로 판단되어 반응성을 평가하기가 어려웠으며, TVOC 광이온화(PID) 센서는 비교 기준이 되는 reference 측정값이 없어 상관성 평가가 이루어지지 못했다.

전체 측정기간(2012. 11~2013. 5) 동안 황화수소와 암모니아의 기준농도값과 전기화학식 악취 센서 측정값의 상관성 분석을 수행하였다. Table 3과 같이 황화수소 악취 센서는 A가 약 66%, 센서 B가 약 49%, 센서 D가 약 41%의 상관성을 가진 것으로 나타났다. 암모니아 악취 센서의 상관성은 7% 미만으로 나타나 상관관계가 매우 낮은 것으로 나타났다. Fig. 3과 Fig. 4

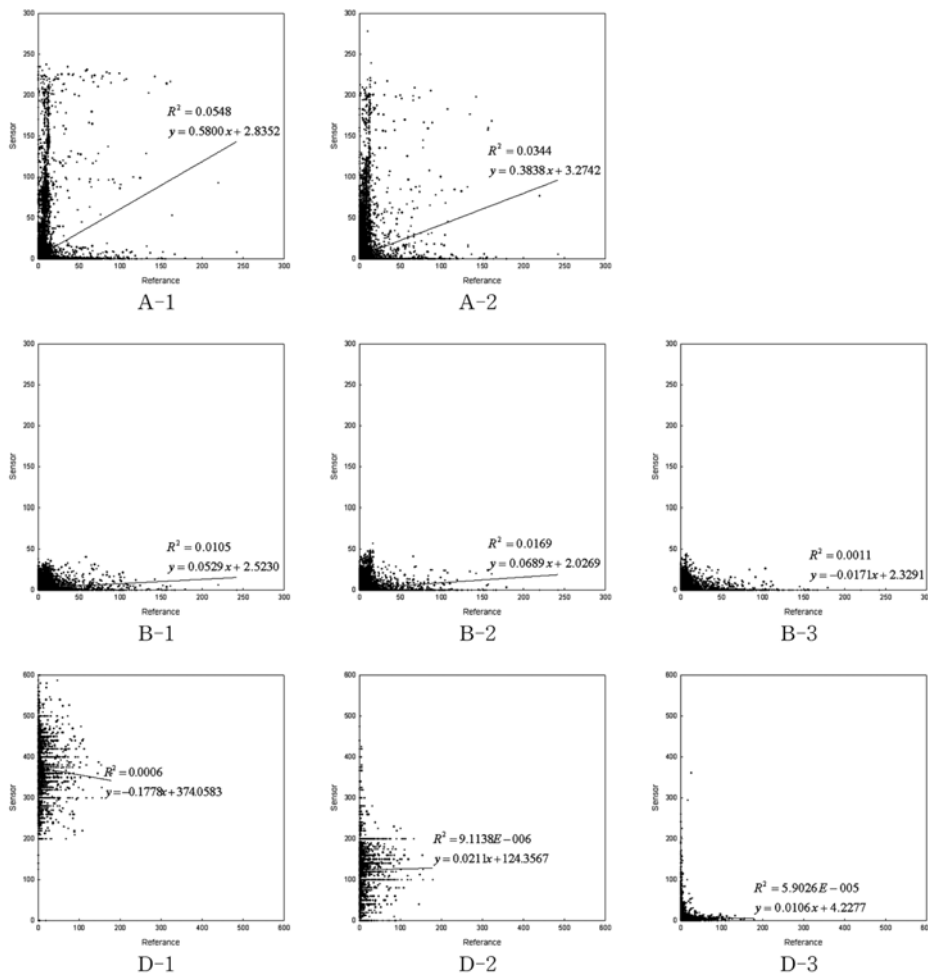


Fig. 4. Results of correlation analysis for NH₃.

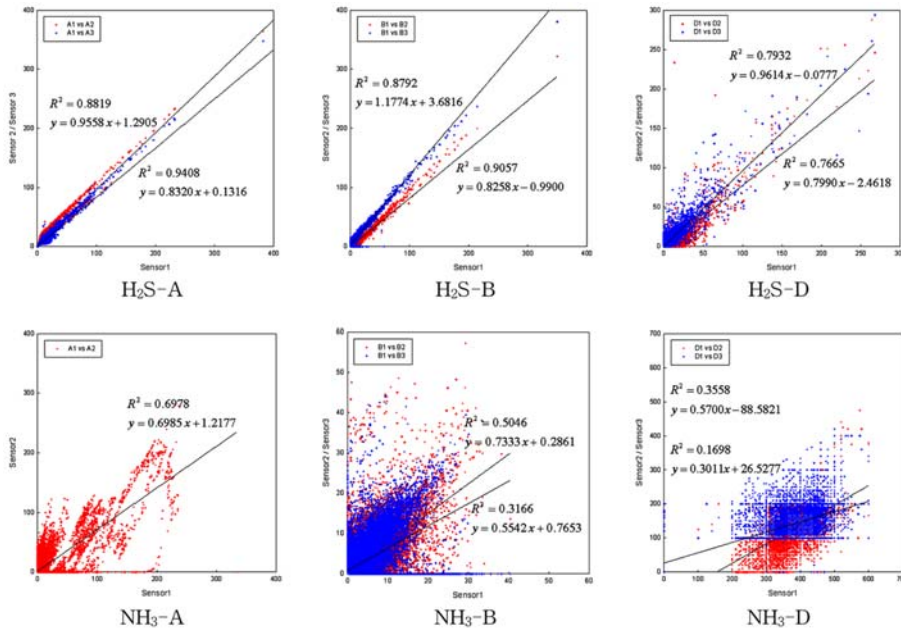


Fig. 5. Results of correlation analysis for same type odorous gas sensors.

는 각 업체별 악취 센서로 측정된 황화수소 및 암모니아의 농도와 측정기(TEI)로 측정한 기준 농도값과의 상관성을 나타낸 그림이다.

Fig. 5는 정확한 평가를 위해 중복으로 설치된 H₂S와 NH₃ 성분에 대하여 동일한 악취 센서간 농도 상관성을 살펴보았다. 동일 센서간 상관성은 황화수소의 경우 A, B, D 센서가 모두 79% 이상으로 상관성이 높게 나타났으며, 암모니아는 A, B, D 센서가 약 16~70%의 상관성을 나타내었다.

3.2 악취 센서의 반응성

악취 센서의 반응성은 기준농도값을 기준으로 하여 비교 평가하였다. 황화수소의 경우 전체 측정기간 동안 기준농도값의 최고농도는 818.2 ppb였으며, 평균농도는 7.9 ppb 수준으로 나타났다. 100 ppb 이상의 고농도 사례는 측정기간 동안 총 274회로 이 때의 감지율은 3개 제작사 모두 100%로 나타났다.

Table 4는 황화수소 측정기(TEI)의 농도를 기준으로 100 ppb 이상과 50~100 ppb를 기준으로 H₂S 전기화학식 센서의 반응성을 평가하였다. 기준 농도값이 100 ppb 이상이었을 때 센서의 반응성은 A센서는 기준값의 약 31%, B센서는 약 36%, D센서는 약 33% 수준으로 나타났고, 기준농도값이 50~100 ppb 범위에서는 반응성이 25~31%로 나타났으며, 전체적으로 50 ppb

Table 4. Responsibility evaluation of H₂S (Unit : %)

H ₂ S	A	B	D
> 100 ppb	31.3	36.4	32.9
50 ppb < Concentration < 100 ppb	26.2	31.1	25.1

이하의 저농도에서는 A, B, D 센서 모두 반응성이 상대적으로 낮게 나타났다.

암모니아는 측정기간 동안 기준농도값의 대부분이 200 ppb 이하로, 후각 최소감지농도와 업체별 센서의 감지능력을 고려하였을 때 저농도 수준인 것으로 나타났다. 이 기간 동안 기준농도값과 유사한 수준의 반응성을 나타내는 센서는 없었다. 기존의 연구결과에 의하면 실험실 조건에서 암모니아 가스센서의 측정기 성능 평가 결과 암모니아 농도를 5, 50, 200, 500 ppb 구분하여 실험한 결과 전기화학식 센서와의 상관성이 0.99 이상으로 나타나 정확한 평가를 위해서는 센서별 최소 감지농도 평가 및 고농도 사례에서의 장시간 모니터링이 필요할 것으로 판단된다(NIER, 2015).

암모니아 측정기(TEI)와 NH₃ 전기화학식 센서 반응의 상관성은 0.07 이하로 낮게 나타났으며, NH₃ 전기화학식 센서의 반응성 평가결과 대기 중 NH₃ 농도가 낮아 100 ppb 이하의 조건에서 평가가 이루어졌다. 따라서 A, B, D사 모두 반응성(%)이 낮게 나타나, 저농도에서는 NH₃를 감지하지 못하는 것으로 판단되어 반

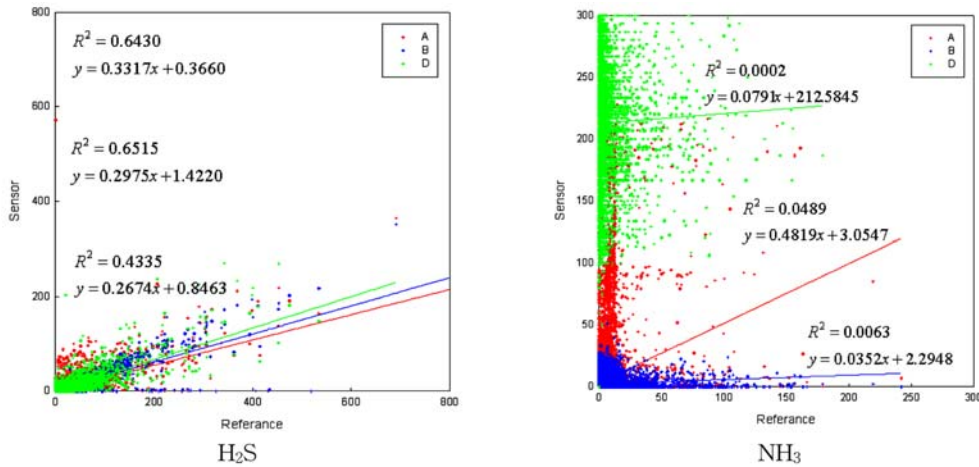


Fig. 6. Results of correlation analysis for multiple Odorous gas sensors and odor measuring equipments.

Table 5. Reproducibility analysis of NH₃, H₂S, TVO and, Human odor sensors (Unit : %)

Odor material	A	B	C	D	E
H ₂ S Total	40.3	130.6	-	110.7	-
> 100 ppb	13.8	26.8	-	40.5	-
NH ₃	104.9	94.8	-	69.1	-
TVOC	60.0	98.6	24.7	Sensor error	-
Human odor	-	-	33.2	25.1	5.5

응성을 평가하기 어려웠다.

Fig. 6는 황화수소 측정기(TEI)와 암모니아 측정기(TEI)를 기준으로 H₂S와 NH₃ 측정용 전기화학식 센서의 반응성을 살펴보았다. H₂S 측정용 센서의 반응성은 30 ppb 이하의 저농도에서는 A, B, D사 모두 반응성이 낮았으며, 저농도보다 100 ppb 이상의 고농도에서 반응성이 상대적으로 우수하였다. NH₃ 측정용 센서의 반응성은 전반적으로 낮게 나타났다.

3.3 악취 센서의 재현성

악취 센서의 재현성을 비교하기 위한 상대표준편차를 Table 5에 나타내었다. H₂S 측정용 전기화학식 센서의 재현성은 100 ppb 이상의 고농도를 기준으로 상대표준편차는 A사의 경우 평균 13.8%, B사는 26.8%, D사는 40.5%로 나타났다. NH₃ 측정용 전기화학식 센서의 상대표준편차는 A사의 경우 평균 104.9%, B사는 94.8%, D사는 69.1%로 나타났다. TVOC 측정용 PID 센서의 재현성은 상대표준편차가 A사는 60.0%, B사는 98.6%, C사는 24.7%로 나타났다. 복합악취 반도체식 센서의 재현성은 상대표준편차가 약 6~26%로 나타나 전기화학식 센서에 비해 약간 우수하였다. TVOC 측정

용 PID 센서는 A, B, D사 모두 경향성이 일치하는 것으로 나타났다. PID 센서는 온·습도의 영향을 받을 가능성이 있으며, 저농도에서의 장기적인 초기 Signal값의 안정성 평가 확인이 필요한 것으로 판단된다.

전체 측정기간 동안 악취 센서의 재현성 평가 결과 전기화학식 센서의 측정값의 상대표준편차는 크게 나타나 동일 센서간의 정확성이 약간 떨어지는 것을 알 수 있었는데, 이는 센서의 최소감지농도 이하 조건(황화수소의 전체 기준농도값의 평균은 7.9 ppb, 암모니아는 전체 기준농도값의 평균은 3.6 ppb)에서 측정된 사례가 대부분이기 때문인 것으로 판단된다.

4. 결 론

악취를 실시간으로 연속 측정이 가능한 악취 센서의 신뢰도 평가를 위하여 상관성 분석, 반응성 평가 및 재현성을 평가하였다.

황화수소(H₂S) 측정용 전기화학식 센서의 상관성 분석 결과 악취 센서 A는 약 66%, B는 약 49%, D는 약 41%의 상관성을 가진 것으로 나타났고, 암모니아는 200 ppb 이하의 저농도에서는 상관성이 매우 낮은 것

으로 나타났다.

반응성 평가 결과 황화수소(H_2S)는 기준 농도값 기준으로 100 ppb 이상에서는 32~36%로 나타났고, 50~100 ppb 구간에서는 25~31%로 나타나 저농도보다 고농도 구간에서 반응성이 높게 나타났다. 암모니아의 경우는 주로 저농도 조건에서 평가가 이루어져 매우 낮은 반응성을 보였다. TVOC 및 복합악취 센서는 비교 대상 기준 농도값이 없어 반응성 평가가 이루어지지 못했지만, 업체별 센서 간 비교에서는 모두 유사한 경향을 보이는 것으로 평가된다.

동일 센서 간 센서의 재현성 평가 결과, 황화수소는 40~131%, 암모니아는 69~105%, TVOC는 25~99%, 복합악취는 6~33%로 나타났다.

현재까지 악취 센서 측정결과 악취의 경향성 등을 판단하는 데는 가능할 것으로 보이나 악취배출허용 기준 등을 평가하는 데는 적용할 수 없을 것으로 판단되며, 향후, NH_3 의 반응성 평가는 고농도 조건에서의 평가 등 장시간 모니터링에 대한 평가가 더 필요하며, 악취 센서의 기본적인 감지능력 및 온·습도의 영향 등에 대한 추가적인 평가가 필요하다. 또한, 보다 정확하고 신뢰성 있는 악취 센서 평가를 위해서는 lab scale의 밀폐공간에서 센서의 세부적인 기본감지능력 평가가 필요할 것으로 판단된다.

악취 연속측정장비는 중농도, 고농도 수준에서 활용

가능성이 있는 것으로 나타났고, 실시간 연속측정 결과 값을 확보할 수 있다는 장점을 지닌 것으로 판단되었다.

References

- Han, J. S., Lim, Y. J., Park, S. J., 2012. A study on the calculation methods of odor threshold value of the specified offensive odor substances. *Korean Journal of Odor Research and Engineering* 11(1), 24-33.
- Kim Y. H., Kim S. T., Kim H. S., Ga M. H., 2010. The correlation between olfactory results and sensor responses with the odor sources, *Fall Conference of odor Research and Engineering*, 173-178.
- Ministry of Environment (MOE), 2007. *Odor Standard Method*.
- National Institute of Environmental Research (NIER), 2014. *Metropolitan landfill odor monitoring research(II)*.
- National Institute of Environmental Research (NIER), 2015. *Establishing improvement ways to efficiently manage odor - Examining validity of the odor measuring instruments and automatic odor taking instruments -*.
- Park S. J., Kang I. S., Lee H. S., Lee S. Y., Yun U. H., 2008. Characteristics of odor sensor for 12 legal malodorous components in Korea, *Spring Conference of odor Research and Engineering*, 87-89.