

냄새성분 측정을 위한 기체 크로마토그래피/불꽃이온화 검출/후각 검출법의 개발

김만구* · 정영림 · 서영민 · 양희화
강원대학교 자연과학대학 환경과학과
(2001. 1. 29 접수)

Method Development for the Odor-Active Compound Determination by Gas Chromatography/Flame Ionization Detection/Olfactometry

Man-Goo Kim*, Young-Rim Jung, Young-Min Seo and Hee-Hwa Yang

Department of Environmental Science, Kangwon National University, 192-1,

Hyoja-dong, Chunchon, Kangwon, 200-701, KOREA

(Received January 29, 2001)

요 약: 화합물에 포함된 냄새를 유발하는 물질은 다양한 성분으로 되어 있다. 냄새를 유발하는 휘발성 화합물의 분석에는 GC 또는 GC/MSD 등이 많이 사용된다. 그러나, 이를 분석기기는 전체 휘발성 성분의 profile이나 특정성분의 함량을 정량적으로 분석할 수는 있으나, 냄새를 유발하는 지배적인 성분이 무엇인지 파악하기가 어렵다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 사용되는 방법에는 GC-Sniffing 또는 GC-Olfactometry 법 등이 있다. 본 연구에서는 복합적인 냄새성분을 검출하기 위해 사람의 후각을 이용하는 olfactometry를 기준 GC에 결합시켜 분리컬럼에서 분리된 시료가 동시에 검출되는 GC/FID/Olfactometry를 개발하였다. FID와 ODP 신호간의 시간차이는 물질의 종류와 농도, 그리고 패널에 따라 다르게 나타났다. 일반적으로 휘발성과 냄새강도가 큰 물질일수록, 패널의 호흡주기가 짧을수록 두 신호간의 시간차이가 적었다. 그러므로, 정확한 냄새 원인물질의 규명에는 이들 신호의 관계에 대한 고찰이 필요하다.

Abstract: Odor-active compounds are complex in a sample. These compounds are usually analyzed by GC or GC/MSD while such analytical measurement can quantify specific volatile organic compounds, it has limitations in identifying odor-active compounds. To resolve this problem, GC-Sniffing or GC-Olfactometry method has been attempted. In this study, GC/FID/Olfactometry system was developed. This system can simultaneously sniff and detect GC effluents by traditional GC combined with human olfactory system. The time gap between FID and ODP response was dependent on the kinds and concentrations of chemicals and panels, with more volatile, stronger and shorten breath cycle of panel showing narrow time gap. Thus, clear relationship between FID and ODP should be considered to identify the odor-active compounds.

Key words: odor-active compound, olfactometry, GC/O, aroma, sniffer, GC

* Corresponding author

Phone : +82-(0)33-250-8576 Fax : +82-(0)33-251-3991

E-mail : mgkim@kangwon.ac.kr

1. 서 론

악취는 한국과 같이 공장지역과 주거지역이 잘 구분되지 않고 인접한 지역에서 심각한 환경문제로 부각되고 있으며, 주로 주민들의 민원에 의해 문제가 야기되고 있는 특징이 있다. 또한 악취는 감각공해라는 점 때문에 그 규제에 대한 판정에 쉽게 수긍하지 않은 경향이 있다. 일본의 경우, 악취배출원이 되는 사업주가 명확한 악취원인의 제시를 요구하는 경향을 나타냈으며 이에 따라 주관적인 판정이 수반될 수 있는 관능적 측정보다는 기기분석을 통해 악취 성분을 측정하는 농도규제가 초창기 악취방지법의 내용에 반영되었다. 그러나 기기측정법에 의한 몇 가지 악취성분에 대한 규제기준만으로는 다양한 악취오염에 대한 규제를 적절히 할 수 없음에 따라 1996년부터는 기기측정법과 병행하여 후각측정법에 의한 규제기준을 마련하여 실시하고 있다.¹

우리 나라의 경우, 악취물질의 분석은 주로 직접관능법에 의존해 왔으나, 1994년 1월부터 기기분석법과 공기회석관능법이 대기오염 공정시험법으로 채택되었다.² 악취 측정은 악취의 배출 허용을 판정하는데 매우 중요한 기술이라 할 수 있다. 우리 나라의 경우 악취배출 허용기준은 대기환경보전법에 명시되어 있으며 그 규제기준의 준법성 여부는 직접 관능법에 의한 악취 세기, 회석배율(악취농도) 및 기기측정에 의한 악취성분의 농도에 의해 판정하고 있다.³ 일본에서는 이미 오래 전에 악취 공해방지를 위한 사회적 요청과 관계기관의 악취에 대한 연구가 활발히 이루어져왔고 규제 기준이 마련되었다. 그러나, 지역에 따라 악취유발물질도 다르고 악취의 감각과 감성이 나라마다 다를 수 있어 우리나라 실정과 정서에 맞는 기준과 측정 기술이 필요하다.

여러 종류의 다양한 냄새를 하나의 평가 척도로 평가하는 것은 대단히 어려운 일이다. 따라서, 여러 가지 평가척도에 대한 장단점을 잘 파악하여 평가척도의 특징을 충분히 인식하고 수치화의 목적에 맞는 평가척도를 이용할 필요가 있다. 냄새에 대한 측정방법은 크게 두 가지로 나눌 수 있는데, 인간의 후각을 이용하여 냄새를 수치화 하는 관능시험법과 냄새를 구성하는 화학물질의 농도로 표시하는 성분농도 표시법이 있다.⁴

그러나, 이들 측정방법은 독립적으로 각기 장·단점을 가지고 있다. 따라서, 이들 방법을 병행하는 방법이 지난 30년 전부터 식품분야를 중심으로 연구가 진행되어 왔다. 인간의 후각을 이용한 관능법 중 하나인 olfactometry법을 냄새를 유발하는 화합물을 분석에 많이 사용되고 있는 GC에 결합하는 GC-Olfactometry(이하, GC/O) 또는 GC-Sniffing법 등이 있다. 이는 GC 컬럼에서 분리된 성분을 split시켜 일부는 검출기로 보내고 나머지 일부는 관능검출기(olfactory detector port, ODP)로 보내어 냄새를 맡는 방법이다.^{5,6} 이러한 분석방법은 냄새성분의 강도를 인위적으로 표시할 수 있는 장점이 있으며 어떤 성분이 냄새를 유발하는 지배적인 성분인지 알 수 있는 객관적인 수단이다.

향기연구분야에서는 GC에서 분리되어 나온 물질의 냄새를 맡아 휘발성이 강하지만 향기가 없는 물질들 중에서 향기를 가진 화합물을 분리하는 수단으로써 널리 사용되어 왔다.⁷ 과거에는 GC에서 나오는 물질을 냄새맡기 위한 간단한 방법으로 열전도도 검출기(TCD)와 같은 비파괴형 검출기의 출구에 코를 가까이 대거나 수소가스를 끈 상태의 불꽃이온화 검출기(FID) 출구 가까이에 코를 대고 고온의 배출가스 냄새를 맡았다.⁸ 그러나 배출가스의 탈수효과와 고온으로 유지된 검출기의 금속표면 때문에 냄새를 맡는 판정원(panel, 이하 패널)에게는 많은 어려움과 불편함이 따랐다. 또한, 모세관 GC 컬럼에서 나오는 배출가스의 유량은 2 mL/min 정도로 선속도는 30 cm/s 또는 그 이상으로 매우 빠르다. 따라서, 냄새를 유발하는 물질의 연속적인 기체 덩어리는 가우시안 분포를 나타내고 2-5초 정도의 지속시간을 갖는다. 그러므로, 냄새성분의 덩어리가 이동상 기체와 함께 코로 전달되는 과정에서 분리능의 손실을 최소화하도록 장치가 설계되어야 한다. 그리고, 코 접막이 전조되는 것을 최소화하기 위해 GC 배출가스에 수분이 포함된 공기를 혼합하도록 고려하여야 한다.⁹ Drawer와 Christoph,¹⁰ Acree¹¹ 등은 내경 0.3 mm의 좁은 모세관 컬럼을 사용하여 빠른 선속도를 갖는 GC 배출가스가 많은 부피의 수분이 포함된 공기와 혼합될 때 일어나는 분리능의 손실을 막았다. 이렇게 개발된 GC/O는 인간 후각의 민감성과 선택성을 갖춘 GC 모세관 컬럼의 높은 분해능을 결합시킨 분석기술로¹² 민감도가 높은 GC/MS 검출한계 이하로 존재하는 0.16 ppb 농도의 2,

4,6-trichloroanisole (TCA)을 검출한 보고도 있다.¹³ 본 연구에서는 냄새를 유발하는 휘발성 유기화합물들의 분석 및 성분 규명을 위해 GC/FID/Olfactometry 시스템을 개발하였다. 그리고, 냄새를 판정하는 패널의 호흡주기, 각 물질의 종류 및 농도에 관한 FID와 ODP의 신호간의 관계에 대해 고찰하였다.

2. 실험

2.1. GC/FID/Olfactometry 시스템

본 연구에서 개발한 GC/FID/Olfactometry 시스템은 GC 분리컬럼에서 분리된 시료가 불꽃이온화 검출기 (flame ionization detector, FID)와 Olfactometry (or olfactory detector port, ODP) 두 개의 검출기에서 동시에 검출할 수 있도록 제작하였다. 시스템의 전체 모식도는 Fig. 1에 나타냈다. GC 분리컬럼은 UA-624 모세관 컬럼 (60 m × 0.25 mm I.D., 1.0 μm film, Frontier Lab., Japan)을 사용하였다. 이 컬럼의 고정상은 Cyanopropylphenylpolysiloxane이며, 스테인레스 재질로 이루어져 있어 극 저온에서도 파손될 위험이 없고, 사용이 편리한 장점을 가지고 있다.

GC 분리컬럼의 출구에 사방형 crosspiece (GC 06842-45, Gerstel Co., Germany)를 설치하였다. Crosspiece는 내경 0.32 mm의 dead volume이 없는 spilt connector로 왼쪽에는 분리컬럼 출구를, 오른쪽과 아래쪽은 비활성 용융 실리카 모세관 컬럼 (i.d. 0.32 mm, ODP)의 신호간의 관계에 대해 고찰하였다.

Table 1. Experimental conditions

GC		
Gas chromatograph	Younglin M600D (Anyang, Korea)	
Column	UA-624 (60 m × 0.25 mm I.D., 1.0 μm film, Frontier Lab., Japan)	
Carrier gas	He (1.5 mL/min)	
Oven temp.	150°C (3 min)-5°C/min-250°C (5 min)	
Split ratio	1 : 2	
Detector		
FID	Temp.	230°C
	H ₂	30 mL/min
	Air	350 mL/min
	Make-up gas	20 mL/min
Olfactometry	Transfer line temp.	100°C
	Humidified air	120 mL/min
	Make-up gas	10 mL/min

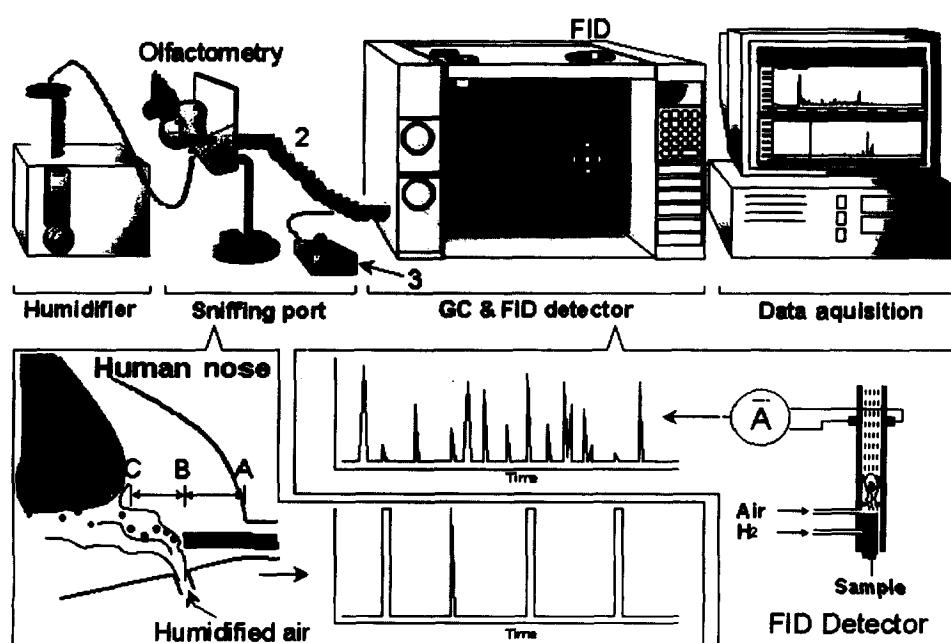


Fig. 1. Schematic diagram of gas chromatograph/flame ionization detection/olfactometry system. 1: glass funnel, 2: transfer line, 3: intensity device, 4: crosspiece

Alltech Co., U.S.A.)을 연결하여 각각 FID와 ODP에 연결하였다. 냄새나는 물질의 경우 사람의 후각은 FID나 MS 등의 검출기보다 훨씬 민감하다.¹⁴ 따라서 분리컬럼에서 분리된 시료를 ODP보다 FID에 많이 도입시킬 필요가 있다. 본 연구에서는 분리컬럼에서 FID, ODP까지의 길이를 각각 70 cm, 140 cm로 하여 유량비를 2:1로 조절하여 FID의 감도를 증가시켰다. Crosspiece의 나머지 위쪽에는 30 mL/min의 보조 헬륨기체를 흘려주었다. 보조 헬륨의 역할은 두 검출기로 흐르는 유량차이로 FID와 ODP에 도달하는 시간 차이가 생기는 것을 줄이기 위한 것으로, 분리컬럼에서 분리된 시료가 두 검출기에 도달하는 이론적 시간 차이를 0.48초 이내로 줄일 수 있었다. 또한, FID용 보조기체의 역할도 하였다.

Olfactometry는 sniffing port, humidifier와 intensity device(이하, ODP 신호기)의 세 부분으로 나누어져 있다. Sniffing port는 사람이 GC 분리컬럼에서 분리된 시료를 코로 맡는 부분으로 유리 깔대기와 이송관으로 구성되어 있다. 유리 깔대기는 Fig. 1(1)에 나타낸 것과 같이 직경 100 mm, 두께 3 mm의 파이렉스로 제작하였으며, 두 개의 가지가 달려 있다. 유리 깔대기의 오른쪽 가지는 crosspiece에서 ODP까지 연결한 내경 0.32 mm 비활성 용융실리카 모세관 컬럼이 나오는 곳이고, 아래쪽에는 습한 공기가 공급되도록 가지를 제작하였다. 이송관은 내경 1/4", 길이 80 cm의 황동관에 리본히터(폭 2.6 cm, 길이 100 cm, 200 W)를 감아 100°C의 온도를 유지하도록 제작하였다. 이송관을 가열하는 이유는 분리컬럼에서 분리된 시료가 GC 오븐에서 sniffing port까지 운반되는 동안 황동관 내에서 흡착되거나 응축되는 것을 방지하기 위함이다. Humidifier는 여과된 공기를 증류수에 일정한 유량으로 흘려주어 수증기가 포함된 공기(습한 공기)를 발생시키는 장치이다. 습한 공기의 역할은 오랜 시간 냄새를 맡을 때 코의 점막이 건조해지는 현상인 후각피로를 방지하는 것이다. ODP 신호기는 on-off 스위치와 A/D converter(Autochro data module, YoungLin Co., Korea)로 이루어진 것으로, 냄새를 인지한 순간부터 냄새가 사라질 때까지 스위치를 누르도록 했다. Olfactometry 신호는 Fig. 1에 나타난 바와 같이 피크로 나타나며, 피크폭은 냄새의 지속시간을 나타낸다. FID와 ODP에서 나온 신호는 A/D converter를 이용하여 10 Hz의 속도로 데이터를 수집하였다. 실험에 사용

용된 기기와 최적의 분석조건은 Table 1에 나타냈다.

2.2. 표준용액 제조

본 연구에 사용한 표준용액은 octanal, decanal, benzothiazole(Sigma-Aldrich Co., U.S.A)과 phenol(Junsei Co., Japan)을 methanol(J.T. Baker Co., U.S.A)로 희석하여 50, 500, 1000 mg/L 농도의 혼합용액으로 제조하였다. 제조한 혼합용액을 사용하여 냄새를 판정하는 패널들의 호흡주기, 각 물질의 종류와 농도에 관한 FID와 ODP 신호간의 관계를 알아보았다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 패널선정

우리 나라에서 악취의 측정은 직접판능법으로 하는 것을 원칙으로 하고 있다.¹⁵ 그리고 악취 판정을 위한 패널의 선정방법은 acetic acid(1.0 wt%), trimethylamine(0.1 wt%), phenol(1.0 wt%)의 3종류의 시험액을 모두 알아 맞추는 사람을 패널로 선정하고 있다. 본 연구에서는 이 중 acetic acid과 phenol을 23-30세 연령의 여성 10명, 남성 5명 총 15명에게 시험하여 냄새의 판별과 강도를 조사하여 Fig. 2에 나타냈다. 이들 중 남성 5명은 모두 담배 흡연자였으며, 여성은 비흡연자였다. Fig. 2에 나타난 시험결과 15명 모두 두 시험액을 판별하였으나, 물질별 냄새에 대한 강도는 약·중·강의 세 단계로 분류하였을 때 같은 농도에서도 phenol에 비해 acetic acid이 강하게 나타났다. 그리고, 15명 모두 acetic acid을 중간 이상의 강도로 감지하였다. 본 연구에서는 15명 중 두 시험액의 냄새강

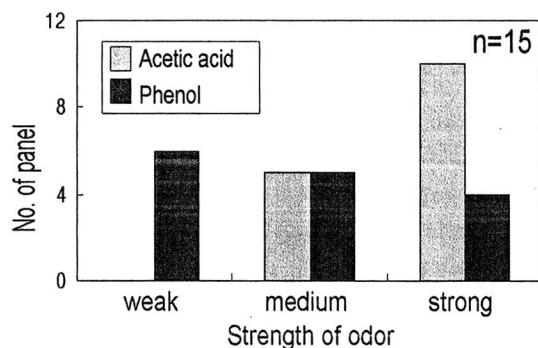


Fig. 2. Odor strength of odor for acetic acid and phenol against number of panels.

도를 강하게 인지한 여성 3명, 남성 1명을 패널로 선정하였다.

3.2. Sniffing port의 최적조건

냄새를 맡는 부분인 Sniffing port의 최적조건을 구하기 위해 컬럼 끝의 위치와 습한 공기의 유량에 따라 1000 mg/L의 phenol을 3 μL 주입하여 얻은 FID와 ODP간의 머무름 시간차이와 ODP의 피크폭을 Fig. 3과 4에 각각 나타내었다.

Sandra 등¹⁶은 냄새를 판정하는 패널의 코를 컬럼 끝에서 매우 가까이에 위치해 놓고, GC 분리컬럼에서 분리되어 sniffing port까지 연결된 컬럼을 구리관안에 넣고 가열해서 사용한 결과 시료의 오염과 응축문제를 해결할 수 있었고, 불감부피의 최소화 등 여러 잇점들을 얻을 수 있었다고 보고하였다.

Fig. 3에서 컬럼 끝의 위치는 Fig. 1의 sniffing port에 나타낸 바와 같이 A, B, C이고, 이때 A와 B간의 거리는 6.2 mm, B와 C간의 거리는 5.2 mm였다. 실험 결과, 두 검출기간의 머무름 시간차이는 없는 것으로 나타났으나 ODP 피크의 폭은 컬럼 끝이 B에 위치했을 때 가장 크게 나타났다. B의 위치는 컬럼 끝이 습한 공기가 공급되는 위치 H와 일치한다. 따라서, 분리된 시료가 습한 공기와 함께 코 안으로 들어가 냄새를 인지하는데 가장 좋은 위치였다.

Sniffing port 출구에 습한 공기를 공급하는 것은 Dravnieks와 O'Donnell⁹에 의해 처음 시도된 이후 olfactometry에 일반적으로 적용되어 왔다. 습한 공기는 냄새를 맡을 때 사람의 코 점막의 건조를 막아 후각 피로를 최소화하고,^{8, 10, 17} sniffing port의 벽에 GC

로부터 분리된 물질의 응축되는 것을 막기 위해,⁹ GC에서 분리된 물질을 효과적으로 sniffing port의 컬럼 끝까지 운반해주기 위해¹⁸ 공급해 주고 있다. Sniffing port의 출구에 공급해 주는 습한 공기유량에 따라 냄새를 인지하는 정도가 달라질 수 있는데, olfactometry를 사용한 많은 연구에서 다양한 습한 공기유량을 사용하였다. Lopez 등,¹⁹ Goodner 등²⁰은 11 mL/min 유량의 air를 사용하였고, Abbott 등⁷은 25 mL/min, Spadone 등¹³은 50 mL/min, Drawer와 Christoph,¹⁰ Charles 등²¹은 100 mL/min, Acree,^{22, 23} Bravo²⁴ 등은 20 L/min의 유량을 사용하였다. 그러나 보고된 이들 연구에서는 사용한 습한 공기유량에 구체적인 설명이나 유량을 설정하기 위한 보충실험이 없었다. 최근 Hanaoka 등¹⁸은 몇몇 공기역학적인 요소들이 GC/O의 냄새유발물질의 검출과 강도측정에 영향을 준다고 보고하였고, 25, 200, 500 mL/min으로 습한 공기유량을 다르게 하였을 때, 200과 500 mL/min의 높은 유량에서 냄새의 검출빈도수가 증가한 것으로 나타났다. 그러나, 냄새감지 강도는 50 mL/min 이상의 높은 유량에서는 증가하지 않는 것으로 나타났다.

본 연구에서는 습한 공기유량에 따라 FID와 ODP간의 머무름 시간차이와 ODP 피크폭에 미치는 영향을 Fig. 4에 나타내었다. 습한 공기유량은 GC에서 분리되어 나온 컬럼 끝과 일치하는 sniffing port의 유리깔대기 H위치에서 70, 120, 180 mL/min로 조절하여 훈려주었다. 실험결과, 유량이 120 mL/min인 경우가 ODP 피크폭이 가장 크게 나타났고, 두 검출기간의 머무름 시간차이도 적었다. 이에 비해 유량이 적은 70 mL/min과 많은 180 mL/min 경우 모두 ODP 피크폭은 약 4배 정도 작게 나타났다.

Tucker²⁵는 바다거북의 냄새인지 능력에 관한 연구에서 임계시간이내에 후각 점막에 냄새분자들의 충분히 존재해야만 냄새를 인지하다고 보고하였다. Schneider 등²⁶은 이 개념을 인간에게 적용하였고, Bowers와 MacLeod²⁷에 의하면, 냄새를 인지할 수 있는 임계시간을 200 ms로 보고하였다. 그리고, Hanaoka 등¹⁸은 sniffing port에서 공기유량을 첨가해 주지 않으면서 숨을 들이마실 때 200 ms의 일시적인 시간동안 휘발성 분자들 중 한 부분만 후각점막에 도달하나, 공기유량을 첨가해 주면 짧은 시간내에 휘발성 분자들이 모두 숨을 들이마실 때 패널 후각의 상피조직에 도달하게 되어 냄새를 인지하는 검출 빈도수가 증가

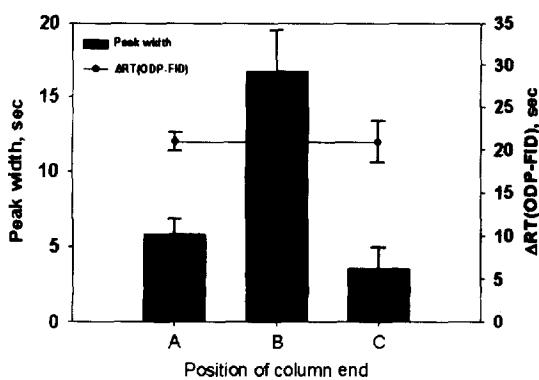


Fig. 3. Effect of column end position on ODP response.

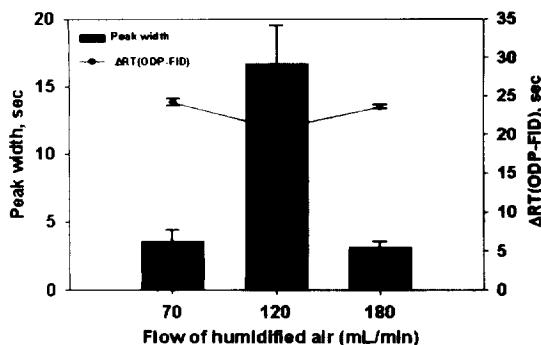


Fig. 4. Effect of humidified air flow on ODP reponse.

한다고 보고하였다.

따라서, Fig. 4에 나타난 결과에서 70 mL/min보다 많은 120 mL/min의 유량일 때, ODP 피크폭이 4배 정도 크게 나타난 것은 GC 분리컬럼으로부터 나온 분자들의 선속도가 증가하여 짧은 시간내에 모든 분자들이 패널 후각의 점막에 도달하게 되어 냄새를 인지할 수 있었기 때문으로 생각된다. 그리고 120 mL/min보다 많은 180 mL/min의 유량에서 ODP 피크폭이 작게 나타났는데, 이는 시료 중에 포함된 분자들의 농도가 오히려 회복되기 때문으로 생각된다. 냄새 감지강도에 영향을 주는 제한요소로는 GC 컬럼 유량과 주입된 용액의 분자들의 농도 등이 있다.¹⁸ 따라서, 휘발성이 강한 물질일수록 습한 공기유량을 증가시키면 오히려 ODP의 피크폭이 작아질 것으로 예상된다.

3.3. FID와 ODP간의 신호비교

냄새는 휘발성 물질이 코 안으로 들어와 취각신경을 자극시켜 흥분케 함으로써 일어나는 것이다. 즉, 자극을 주는 물질은 공기 중에 미세한 분자로서 휘발하여 이것이 기류에 의하여 코 점막에서 녹게 되면 점막 중에 많이 분포되어 있는 취각신경을 자극함으로써 냄새를 감지할 수 있게 된다. 따라서, 휘발성이 강한 물질일수록 후각신경을 먼저 자극하여 냄새를 빨리 감지하게 된다.

본 연구에서는 냄새를 유발하는 물질의 확인을 위해 기기 화학검출기인 FID와 인간의 후각을 이용한 ODP의 이중 검출시스템을 사용하였다. 따라서, 같은 물질이 컬럼에서 분리되어 각각의 검출기에 도달할 때 검출기의 특성 때문에 신호차이가 나리라 예상하였다. 또한, 본 연구에서는 민감도가 더 높은 ODP와

감도를 맞추기 위해 FID로 더 많은 유량이 흐르도록 조절하였기 때문에 분리컬럼으로부터 각 검출기까지의 길이에 따라 물질이 도달하는 시간차이가 났다. 즉, 두 검출기까지 도달하는 이론적인 시간차이는 ODP가 FID보다 0.48초 빠르게 도달하였다. 그러나, 분리되는 피크간의 시간차이와 피크폭을 감안할 때 이 시간차이는 매우 적은 것이다. 그리고, FID의 머무름 시간은 피크 최고점에서 기록된 것이고, ODP의 머무름 시간은 냄새가 감지되자마자 기록한 것이므로 여기에서도 시간차이가 생긴다. 따라서, 본 연구에서는 GC 분리컬럼을 통해 분리된 물질의 FID 머무름시간과 ODP 머무름 시간에 대한 차이를 비교하여 보았다. 이 때 머무름시간은 FID와 ODP 모두 피크의 시작점으로 하였다.

Fig. 5는 표준용액의 각 농도에 따라 FID의 크로마토그램과 ODP의 olfactogram을 겹쳐서 나타낸 것이다. 실험결과, 농도가 높을수록 4가지 물질 모두 ODP와 FID의 피크 시작점간의 거리가 좁아졌다. 즉 FID와 ODP간의 머무름 시간차이가 작아졌다. 그리고 ODP 피크폭은 커졌다. 분리되어 나온 피크순서는 끓는점이 낮은 물질부터 나왔다. 각 물질에 대한 FID와 ODP간의 머무름 시간차이는 octanal이 가장 작았으며, decanal, phenol, benzothiazole 순으로 차이가 커졌다. 4가지 물질의 물리적 특성을 살펴보면, octanal은 4가지 물질 중 끓는점이 171°C로 가장 낮고 분자량은 128.2로 두 번째로 작다. 분자량은 두 번째 피크인 phenol이 94.1로 4가지 물질 중 가장 작으나 끓는점이 40.5°C로 매우 높아 상온에서도 고체로 존재하기 때문에 octanal에 비해 휘발성이 작다. 그리고 머무름 시간차이가 가장 큰 물질은 benzothiazole로 4가지 물질 중 끓는점이 231°C로 가장 높아 휘발성이 작다. 이에 비해, decanal은 분자량이 156.3으로 benzothiazole보다 크나 밀도나 끓는점이 낮아 휘발성이 높다. 각 물질의 증기압을 보면 decanal, octanal, benzothiazole, phenol순으로 커으며, 25°C의 상온에서 각각 0.665, 0.321, 0.196, 0.0555 kPa의 증기압을 가졌다. 이들 물질적 특성으로 물질에 대한 두 신호간의 머무름 시간차이는 물질의 휘발성 차이에 영향을 받음을 알 수 있었다. FID 피크정점과 ODP 피크시작점과 비교해 보면 octanal의 경우 FID에서 검출되기 전에 ODP에서 먼저 검출되었다. 이는 FID에서 피크가 정점에 도달하기 전에 민감도가 훨씬 높은 사람의 후각이 먼저

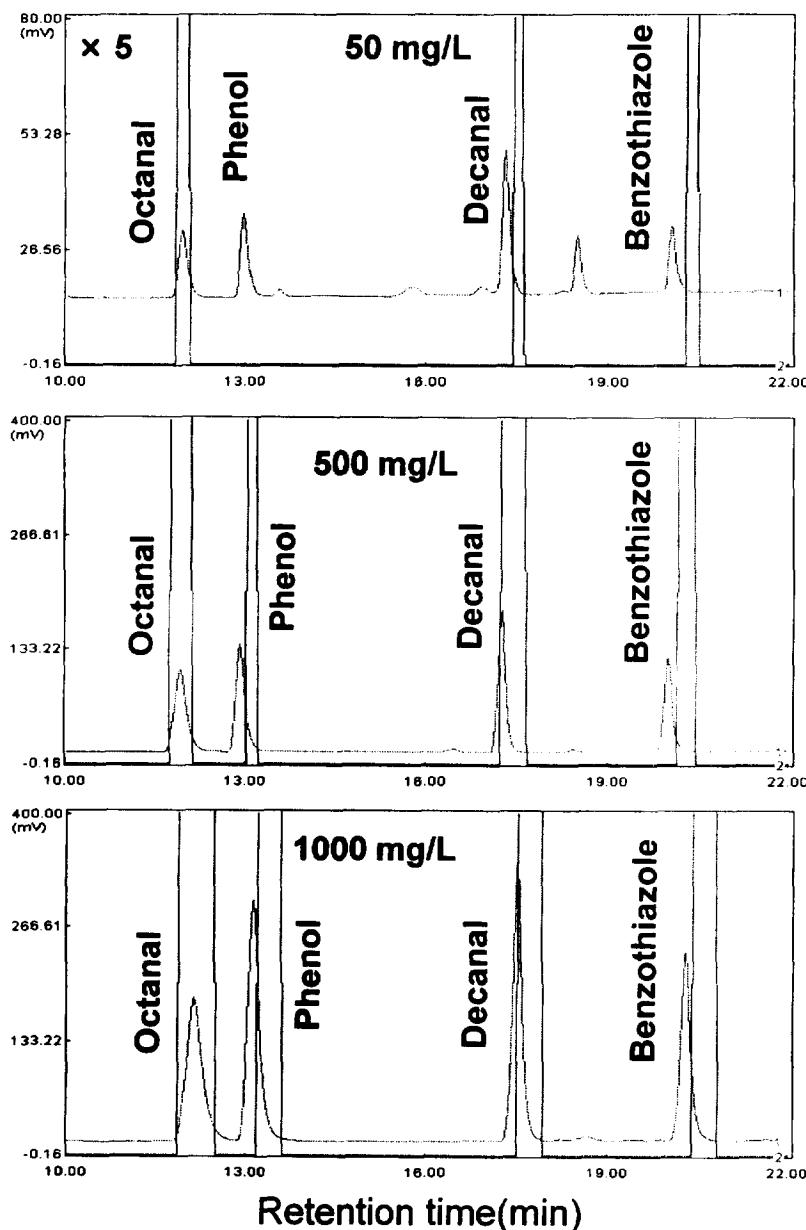


Fig. 5. Olfactograms overlaid with chromatograms for each concentration of octanal, phenol, decanal and benzothiazole.

감지하기 때문이다. 이를 결과로서 휘발성이 강한 화합물일수록 냄새인지가 빠르다는 것을 알 수 있었다. 그리고 같은 농도에서도 4가지 물질 중 냄새 최소감지농도가 낮은 것은 decanal이었고, 높은 것은 phenol로 나타났다. 다른 연구결과에서도 decanal의 냄새 최소감지농도는 0.1-2 $\mu\text{g}/\text{L}$ (in water)로 나타나 있다. 이

에 비해 phenol은 5.9 mg/L 로 보고되고 있다.²⁸ 본 연구에서는 phenol의 경우 50 mg/L 의 시료를 주입했을 때 ODP로 감지할 수 없었는데, GC의 주입구에 주입한 50 mg/L 3 μL 가 분리컬럼을 통해 분리되어 make up gas에 의해 회석되어 sniffing port의 컬럼 끝으로 나올 때의 농도로 환산하면 1.9 mL/m^3 정도이다.

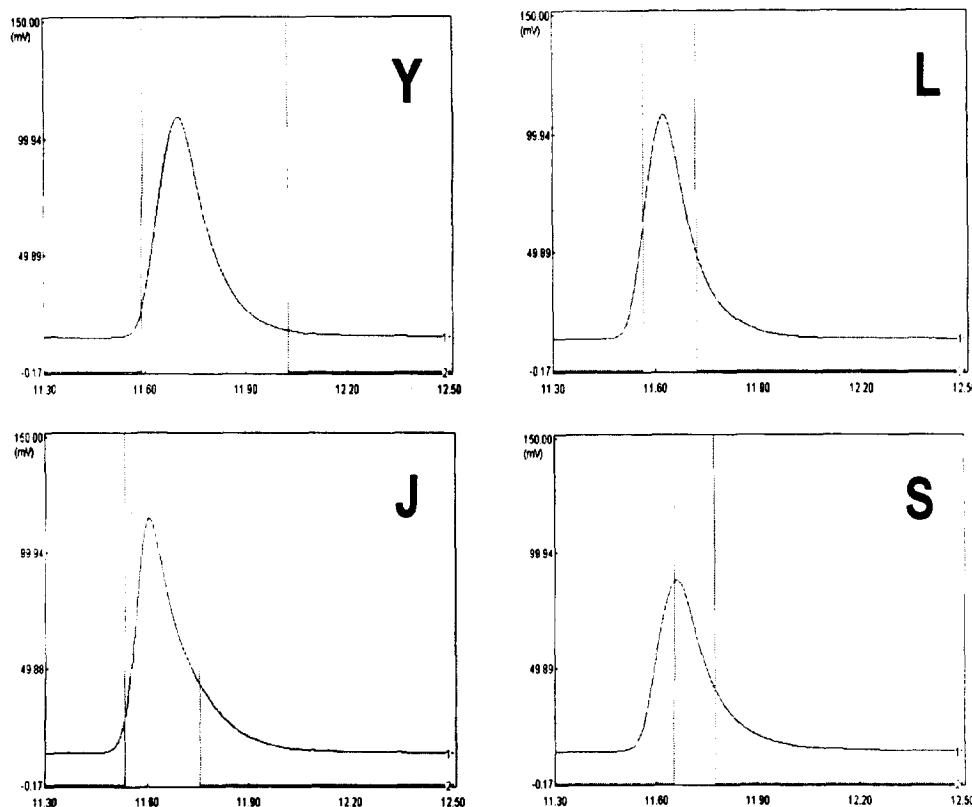


Fig. 6. Comparison between the four panels for olfactogram overlayed with chromatogram of octanal (500 mg/L, 3 μ l injection).

Fig. 6은 500 mg/L의 octanal에 대한 선정된 패널 4명의 냄새강도를 비교한 것이다. 여성 3명, 남성 1명으로 구성된 패널의 연령은 23-30세이며 남성은 흡연자였고, 여성은 모두 비흡연자였다. 실험 30분전부터는 4명의 패널들에게 담배를 피거나 음식을 먹지 않도록 준비하였다. 또한 패널들은 향수를 뿐린 옷을 입지 않았고, 향기가 나지 않는 비누로 손을 씻도록 하여 냄새를 맡을 때 시료 외의 냄새나는 원인을 최소화 시켰다.

후각은 시각·청각·촉각·미각 등과 함께 특수감각이라 일컬어지며 이들 중 미각과 후각은 화학물질에만 반응을 나타내는 기능을 갖는 화학감각에 속한다. 후각은 예민하며 그 예민함의 정도는 온도, 습도 등의 대기조건, 생태적 조건, 심리적 조건 그리고 연령, 성별 등의 개인차에도 영향을 받지만 후각피로나 순응, 선택성, 후각이상, 농도에 따른 질의 변화, 감각

적 상호작용(상승, 상쇄) 등 그 밖의 감각과는 다른 특성을 가지고 있다.²⁹ 이러한 후각의 특성으로 인해 개인차가 존재하는 후각측정에 의한 방법으로 객관적인 분석 및 통계방법에 관한 연구가 많이 진행되고 있다. Bliss 등³⁰은 냄새를 판정하는 패널에게 영향을 주는 요인에 관한 연구결과, 연령이 높아질수록 냄새에 대한 민감도가 감소한다고 보고하였다. 이 결과는 Cain 등³¹과 Murphy³²의 연구결과와도 일치한다. 그리고 냄새판정에 대한 변동은 40세 이상의 패널들이 젊은 연령의 패널들보다 커으며, 성별에 대한 유의차는 없는 것으로 나타났다고 보고하였다.

본 연구결과 octanal에 대해 가장 민감하게 반응한 패널은 Y로 여성이며, 비흡연자로 FID와 ODP간의 머무름 시간차이가 7초로 가장 적었고 피크폭도 거의 일치하였다. 이에 비해 가장 둔감하게 반응한 패널은 S로 흡연 남성으로 FID보다 11초 늦게 냄새를 인지

하였고, ODP 피크폭도 26.2초로 나타난 Y보다 3.6배 작은 7.3초로 나타나 냄새에 대한 민감도가 가장 작은 것으로 나타났다.

냄새물질은 sniffing port에서 들숨과 날숨에 의해 패널의 코로 전달되기 때문에, 호흡주기에 따라서 ODP의 신호에 영향을 줄 것이다. Fig. 7은 각 패널들의 호흡주기에 따른 octanal의 FID와 ODP 신호간 머무름 시간차이와 ODP 피크폭을 비교한 것이다. 4명의 패널 중 Y, J, L은 여성으로 비흡연자이고 S는 남성으로 흡연자이다. 약한 냄새를 맡기 위해서 호흡을 짧게 끊어서 호흡주기를 짧게 하면 냄새를 보다 확실하게 확인 할 수 있다.²⁹ 그래서 본 연구에서는 호흡주기를 정상적인 주기보다 2배 정도 짧게 하였다. Fig. 7(A)를 보면, 4명 중 호흡주기가 1.0초/회로 가장 짧은 패널 Y와 1.7초/회로 가장 긴 호흡주기를 가진 패널 S의 최초 냄새감지 시각은 4초 차이를 나타냈다. 그리고 두 검출기간의 머무름 시간 차이가 가장 작은 패널 J에 비해 패널 S는 5.7초 늦게 냄새를 감지했다. 호흡주기가 길수록 두 검출기간의 머무름 시간 차이도 커짐을 알 수 있었고, 이들의 상관관계는 0.75의 R^2 값을 나타냈다. Fig. 7(B)는 Fig. 6과 일치하는 결과로 패널들의 호흡주기에 따라 octanal에 대한 ODP 피크폭은 0.81의 R^2 값을 갖는 반비례 관계를 나타냈다. 즉, 호흡주기가 짧을수록 ODP의 피크폭도 커졌다. 이는 호흡주기가 짧을수록 단위시간에 후점막에 도달하는 냄새분자빈도를 높이기 때문으로 생각된다. 패널들의 반복실험에 대한 표준편차를 보면, 두 검출기간의 머무름 시간차이에 대해 패널 S가 0.26초로 가장 적은 표준편차를 나타내었다. 패널 S는 흡연남성으로 나머지 비흡연 여성 패널들의 0.48-1.04초의 표준편차에 비해 작게 나타났다. 표준편차가 적은 것은 냄새에 대한 민감도가 낮기 때문으로 생각되며, 이들 결과로 패널들의 흡연 여부가 냄새에 대한 민감도에 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. 이와 같이 FID신호와 ODP 신호간의 차이는 패널의 호흡주기와 냄새에 대한 민감도가 복합된 결과로 나타난다. 즉, Fig. 7(A)와 (B)에서 나타난 것과 같이 패널간의 ODP신호 지속시간의 차이는 최초 냄새감지 시각차이의 2배 정도로 나타났다.

따라서 후각측정법은 기기분석법의 기술적인 문제 이상으로 냄새를 판정하는 패널들의 관리에 대한 문제가 대단히 중요하다고 할 수 있다. 일본의 경우 후

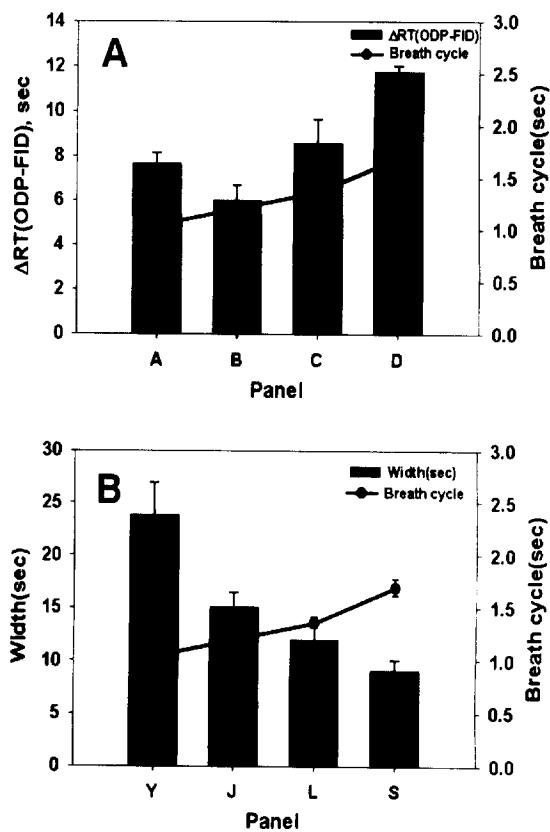


Fig. 7. Comparison of time gap between FID and ODP Response (A) and peak width of ODP (B) with breath cycle of the four panels obtained by octanal (500 mg/L, 3 μ L injection).

각측정의 정밀성과 신뢰성을 유지시키기 위해 이를 관리 운영할 수 있는 사람에게 국가에서 자격증을 부여하고 있으며, 이들은 악취발생업소나 악취측정 대행 업소에서 종사하고 있다. 이러한 악취오염의 측정을 전문적으로 실시하는 사람을 악취판정사라고 하며 1988년부터 매년 평균 100명 정도 배출하고 있다.³³ 이에 비해 우리나라의 경우는 각 물질에 대한 최소감지농도값이나 후각에 의한 측정결과에 대한 통계기법 등에 대한 연구결과가 거의 없다. 그러므로 GC/FID/Olfactometry의 객관적이고 신뢰성 있는 결과를 얻기 위해서는 후각에 대한 지속적인 연구가 진행되어야 한다고 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 복합적인 냄새성분을 검출하기 위해 사람의 후각을 이용하는 olfactometry를 기준 GC에 결합시켜 분리컬럼에서 분리된 시료가 동시에 검출되는 GC/FID/Olfactometry를 개발하였다. FID와 ODP 신호간의 시간차이는 물질의 종류와 농도, 그리고 패널에 따라 다르게 나타났다. 일반적으로 휘발성과 냄새강도가 큰 물질일수록, 패널의 호흡주기가 짧을수록 두 신호간의 시간차이가 적었다. 그러므로, 정확한 냄새 원인물질의 규명에는 이들 신호의 관계에 대한 고찰이 필요하다.

개발된 GC/FID/Olfactometry는 기존의 관능법보다 냄새 원인물질을 보다 객관적으로 정확히 규명할 수 있기 때문에 공업분야에서는 제품의 냄새관리에, 환경 분야에서는 악취물질을 유발하는 원인자 규명에 유용하게 활용될 수 있을 것이다.

감사의 글

본 연구는 1998년도 한국 학술진흥재단의 자유공모 연구과제(과제번호: 0898073-1-2)와 2000년도 청정생산기술 사업의 일부지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 일본 치바현, 환경백서, 149-153, 1996.
2. 환경부, 환경부 고시 제 1994-3호, 1994.
3. 양성봉, 김현정, 김석만, “악취 측정과 시료채취기법이 악취세기 및 성분농도 평가에 미치는 영향”, 2000년 한국대기환경 춘계학술대회 요약집, p.127-128, 2000.
4. 환경부, “악취 관리방안 연구보고서”, 1997.
5. H. B. Heath, and G. Reineccius, “Flavor Chemistry and Technology”, Macmillan, U.K, p.3, 1986
6. I. D. Norton and A. J. Macleod, “Food Flavors, In Sensory Basis and Perception of Flavour”, Elsevier, New York, p.6, 1989.
7. N. Abbott, P. Etievant, S. Issanchou and D. Langlois, “Critical Evaluation of Two Commonly Used Techniques for the Treatment of Data Extract Dilution Sniffing Analysis”, *J. Agric. Food Chem.*, **41**, 1698-1703 (1993).
8. G. H. Fuller, G. A. Steltenkamp, G. A. Tisser, *Annals. N.Y. Acad. Sci.*, **116**, 711-24 (1964).
9. A. Dravnieks and A. O'Donnell, *J. Agric. Food Chem.*, **19**, 1049-56 (1971).
10. F. Drawer and N. Christoph, “Signification of the sniffing technique for the determination of odour thresholds of aroma impacts of trace volatiles”, *Analysis of volatiles* (Schreier, P.(Ed.)), De Gruyter, Berlin, 1984.
11. T. E. Acree, R. M. Butts, R. R. Nelson and C. Y. Lee, “Sniffer to determine the odor of gas chromatographic effluents”, *Anal. Chem.*, **48**, 1821-1822 (1976).
12. P. Pollien, L. B. Fay, M. Baumgartner and A. Chaintreau, “First attempt of odorant quantitation using gas chromatography-olfactometry”, *Anal. Chem.*, **71**(23), 5391-5397 (1999).
13. J. C. Spadone, G. Takeoka and R. Liardon, *J. Agric. Food Chem.*, **38**, 226-233 (1990).
14. T. E. Acree, Analytical Chemistry News & Features, March 1, 170A-175A (1997).
15. 환경부 고시 98호, “대기오염 공정시험방법”, 동화기 술, p.606, 1998.
16. P. Sandra, T. Saeed, G. Redant, M. Godefroot, M. Verstappe and M. Verzele, *J. High Resolut. Chromatogr. Commun.*, **3**, 107 (1980).
17. D. Khiari, L. Brenner, G. A. Burlingame and I. H. Suffet, *Wat. Sci. Tech.*, **25**(2), 97-104 (1992).
18. K. Hanaoka, J.M. Sieffermann and P. Giampaoli, *J. Agric. Food Chem.*, **48**, 2368-2371 (2000).
19. A. Veijanen, M. Lahtipera, R. Paukku, H. Kaarainen and J. Paasivirta, *Water Sci. Technol.*, **15**(6), 161(1983).
20. K. L. Goodner, P. Jella and R. L. Rouseff, *J. Agric. Food Chem.*, **48**, 2882-2886 (2000).
21. M. Charles, B. Martin, C. Ginies, P. Etievant, G. Coste and E. Guichard, *J. Agric. Food Chem.*, **48**, 70-77 (2000).
22. T. E. Acree, R. M. Butts, R. R. Nelson and C. Y. Lee, *Anal. Chem.*, **48**, 1821-1822 (1976).
23. T. E. Acree, J. Barnard and D. G. Cunningham, *Food Chem.*, **14**, 273-286 (1984).
24. A. Bravo, J. H. Hotchkiss and T. E. Acree, *J. Agric. Food Chem.*, **40**, 1881-1885 (1992).
25. D. Tucker, *J. Gen. Physiol.*, **46**, 453-489 (1963).
26. R. A. Schneider, C. E. Schmidt and J. P. Costiloe, *J. Appl. Physiol.*, **21**(1), 10-14 (1966).
27. M. Bowers and P. Macleod, *J. Physiol.*, **64**(3), 303-310 (1972).
28. www.leffingwell.com.
29. 양성봉, 정연만, 서홍원, 김현정, “악취의 관능측정”,

- 도서출판 福, 1998.
30. P. J. Bliss, T. J. Schulz, T. Senger and R. B. Kaye, *Wat. Sci. Tech.*, **34**(3-4), 549-556 (1996).
31. W. M. Cain, G. F. Gent, R. B. Goodspeed and G. Leonard, *Laryngoscope*, **98**, 83-88 (1988).
32. C. Murphy, *J. Gerontology*, **38**, 217-222 (1983).
33. 환경부, “약취물질 발생원 관리방안 개선을 위한 조사연구” 2차 중간보고서, p. 208, 2001.