

음식물의 악취 황화합물 발생특성 조사: 계란, 우유, 고기통조림, 딸기에 대한 사례 연구

Emission Characteristics of Odorous Sulfur Gases from Food Types: A Case Study on Boiled Egg, Milk, Canned Meat, and Strawberry

김보원 · 안정현 · 김기현* · 조상희

세종대학교 환경에너지융합학과

(2013년 4월 11일 접수, 2013년 6월 1일 수정, 2013년 8월 7일 채택)

Bo-Won Kim, Jeong-Hyeon Ahn, Ki-Hyun Kim* and Sang-Hee Jo

Department of Environment & Energy, Sejong University

(Received 11 April 2013, revised 1 June 2013, accepted 7 August 2013)

Abstract

In this study, the emission patterns of reduced sulfur compounds (RSC) were investigated using four different types of food samples (boiled egg, milk, canned meat and strawberry) between fresh and decaying stages. To this end, the concentrations of RSCs were measured at storage days of 0, 1, 3, 6, and 9 under room temperature. Four sulfur compounds (H_2S , CH_3SH , DMS and DMDS) were selected as target compounds along with two reference compounds (CS_2 and SO_2). Their concentrations were quantified using GC-PFPD equipped with thermal desorption (TD) system. The boiled egg showed the highest concentration of H_2S (3,655 ppb) at D-1, while CH_3SH reached its maximum value of 64.4~78.5 ppb after 3 days. In milk samples, concentration of CH_3SH , DMS, and DMDS went up to 487, 16.3, and 578 ppb, respectively with the progress of decay (D-9). In case of canned meat, concentration of H_2S and CH_3SH peaked in the beginning (D-0) such as 345 and 66.6 ppb. In case of strawberry, CH_3SH and DMDS showed the maximum concentrations 135 and 50.5 ppb at D-1, respectively. The olfactometry dilution-to-threshold (D/T) ratio by air dilution sensory (ADS) test showed similar patterns when sum of odor intensity (SOI) was derived via conversion of odorant concentration data. The results of this study confirm that the time of strong RSC emissions is distinguished for each food type between fresh (e.g., strawberries) and decaying conditions (e.g., milk).

Key words : Food, Odorant, Sulfur gas, Elapsed time, Decay

1. 서 론

현대인은 규칙적으로 음식물 쓰레기를 생성하고

있다. 음식물 쓰레기의 발생량을 경기도 지역을 예로 보면, 1998년 2,037톤/일에서 2008년에는 3,328톤/일로 해마다 대략 130톤이 증가하는 추세를 보였다. 이러한 음식물 쓰레기들은 매립(0.4%), 소각(6.8%), 재활용(92.8%) 등의 방식으로 처리하고 있다(2008년 기준)(Lee, 2010).

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)2-3408-3233, E-mail : khkim@sejong.ac.kr

음식물 쓰레기의 부패는 악취 발생과 같은 문제를 야기한다(Jeon *et al.*, 2003). 이러한 현상은 주로 음식물 쓰레기들이 미생물들에 의해 분해하는 과정에서 다양한 형태의 냄새물질들을 생성 및 배출하는 결과를 반영한다. 그중 황화수소를 위시한 다양한 환원황화합물(Reduced Sulfur Compounds: RSC)들은 잘 알려진 악취물질로서 악취관리의 주요대상으로 다루어지고 있다(KMOE, 2008).

환경부 지정 주요 관리대상에 속하는 22종의 악취물질 중 환원황성분들은 H₂S(황화수소), CH₃SH(메틸메르캡탄), DMS(황화메틸), DMDS(이황화메틸)를 위시한 총 4종을 포함한다. 특히, H₂S는 사람들이 강한 불쾌감을 느끼는 계란 썩는 냄새, CH₃SH, DMS, DMDS 등은 양파와 양배추 같은 채소가 썩는 냄새를 발생하는 것으로 잘 알려져 있다(Nagata, 2003). 이러한 냄새물질들은 우리들의 일상 생활환경에서도 많이 찾아 볼 수 있다. 대표적으로 일반 가정집 냉장고에서 장 기간 음식물들을 방치하였을 때, 미생물들에 의한 부패가 진행되면서 악취 발생이 증폭할 수 있다. 그리고 부패가 진행 중인 음식물의 경우 미생물에 의한 독성이 증가할 수도 있다. 사람이 이런 부패한 음식을 섭취하게 되면 독성에 의해 몸에서 구토, 두통, 소화기 장애 등 이상증상이 나타나기도 한다(KMOE, 2007). 일반적으로 부패가 의심스러운 음식들은 1차적으로 냄새를 맡아서 판별한다. 부패한 음식은 신선했을 때와 다른 냄새가 나는 것을 감지할 수 있다.

음식물이 부패 시 주로 황화합물과 아민류 등이 발생한다. 이 중 황화합물은 삶은 계란 및 우유와 같은 유제품에서 많이 발생하며, 아민류는 자연조건에서 생선류가 가장 주요 발생원 역할을 한다. 본 연구에서는 환원황화합물을 중점적으로 분석하였으며 삶

은 계란과 우유를 대표적인 음식물로 선택하였다. 이들 참고 조사대상으로 비교적 대중적인 가공식품, 고기통조림과 제철에 맞게 수확한 신선한 과일인 딸기를 선택하였다. 이들 네 가지 음식물을 이용하여 시간의 경과에 따른 환원황화합물의 발생경향을 연구하고자 하였다. 이를 위해, 신선한 시점부터 부패가 이루어지는 시점까지, 총 9일간의 시간대에 걸쳐 환원황화합물의 발생농도를 측정하였다. 본 연구결과를 토대로, 여러 가지 음식물에 대한 환원황화합물의 기본적인 배출특성을 파악하고자 하였다.

2. 연구 방법

2.1 조사대상 환원황화합물의 선정 및 표준시료 준비

본 연구에서는 음식물의 신선한 시점에서 부패한 시점에 이르기까지 시간대별로 발생하는 환원황화합물성분의 배출특성을 조사하고자 하였다. 이를 위하여, 환원황화합물들 중 지정악취성분에 해당하는 4종(H₂S, CH₃SH, DMS, DMDS)을 중심으로 측정을 실시하였다. 그리고 이외에도 참고성분으로 CS₂와 SO₂ 성분들을 추가로 정량 분석하였다(표 1). 그러나 SO₂는 모든 시료에서 검출한계 이하로 나타났다. 따라서 SO₂ 자료는 경향성분석에서 제외하였다. 본 연구에서 설정한 모든 조사대상 성분들을 일괄적으로 분석하기 위해, 각 성분별 농도가 10 ppm인 기체상 원표준시료를 구매하였다(Rigas, Korea). 원표준시료는 Polyester aluminum bag (PEA bag; TOP Trading Eng., Korea)을 이용하여 초고순도 질소(N₂, 99.999% 이상)로 10 ppb 농도대로 희석하여 조제하였다. 이들 표준시료는 TD-

Table 1. Information of the target sulfur compounds investigated in this study.

Order	Full name	Short name	CAS No.	Chemical formula	Molecular weight (g/mol)	MDL ^a (ng)	RSE ^b (%)
Major odorous sulfur compound							
1	Hydrogen sulfide	H ₂ S	7783-06-04	H ₂ S	34.1	0.019	2.17
2	Methyl mercaptan	CH ₃ SH	74-93-1	CH ₄ S	48.1	0.022	2.71
3	Dimethyl sulfide	DMS	75-18-3	C ₂ H ₆ S	62.1	0.024	2.21
4	Dimethyl disulfide	DMDS	624-92-0	C ₂ H ₆ S ₂	94.2	0.017	0.11
Reference sulfur compounds							
5	Sulfur dioxide	SO ₂	7446-09-05	SO ₂	64.1	0.025	0.79
6	Carbon disulfide	CS ₂	75-15-0	CS ₂	76.1	0.013	0.71

^aMDL: Method detection limit; ^bRSE: Relative standard error

GC-PFPD를 이용하여 정량하고 조사대상성분들에 대한 기본적인 정도관리 변수로 검출한계 (MDL)와 재현성 (relative standard error: RSE)을 반복실험을 통해 산출하였다(표 1).

2. 2 음식물 준비 및 시료채취

본 연구에서는 일상적으로 사용하는 네 가지 일반적인 음식물들을 소재로 정해, 최대 9일까지 시간의 경과에 따라 각각의 음식물에서 발생하는 환원황화합물성분들의 배출 경향성을 비교 분석하였다. 이를 위하여, 본 연구실 주변의 대형마트에서 (1) 국내산 날계란, (2) 국내산 생우유, (3) 미국산 고기통조림, (4) 국내산 딸기를 구매하였다. 날계란은 끓는 물에 약 15분간 삶은 후, 상온으로 식혀서, 전자 저울을 이용하여 50.22 g의 시료를 측정 후, 8조각으로 자른 시료

를 확보하였다. 국내산 우유는 신선한 생우유를 상온 상태에서 메스실린더를 이용하여 50 mL의 시료를 확보하였다. 국내산 딸기는 육안으로 신선도가 높은 딸기를 전자 저울을 이용하여 50.09 g의 시료를 측정 후, 약 8조각으로 자른 시료를 확보하였다. 미국산 폐지 살코기로 만든 고기통조림을 개봉 후, 전자 저울을 이용하여 49.95 g 대의 시료를 측정 후, 12조각으로 자른 시료를 확보하였다. 그리고 이들 각각의 시료들에 대한 약칭 코드는 표 2에 제시한 코드명을 사용하였다.

이렇게 확보한 시료들을 약 750 mL 부피의 임핀저 안에 넣고 최초시점 (0일)으로부터 9일까지 보관하면서, 총 5회의 경과시간 (Elapsed Day=D: D-0, D-1, D-3, D-6, D-9)대 별로 채취하여 분석에 활용하였다. 실험 진행기간 동안 임핀저는 물이 담긴 알루미늄 수

Table 2. Information of target food samples and samples codes used in this study.

A. Basic information of four food sample type

Order	Information of sample (Sample code)	Country of origin	Mass (or Volume)
1	Boiled Egg (EG)	Korea	50.2 g
2			
3			
4			
5			
6	Milk (ML)	Korea	50 mL
7			
8			
9			
10			
11	Canned Meat (CM)	U.S.A.	49.9 g
12			
13			
14			
15			
16	Strawberry (ST)	Korea	50.1 g
17			
18			
19			
20			

B. Code name of food samples through time

Order	Elapsed time (day)	Day code	Sampling date	EG	ML	CM	ST
1	0	D-0	12-01-31	EG-0	ML-0	CM-0	ST-0
2	1	D-1	12-02-01	EG-1	ML-1	CM-1	ST-1
3	3	D-3	12-02-03	EG-3	ML-3	CM-3	ST-3
4	6	D-6	12-02-06	EG-6	ML-6	CM-6	ST-6
5	9	D-9	12-02-09	EG-9	ML-9	CM-9	ST-9

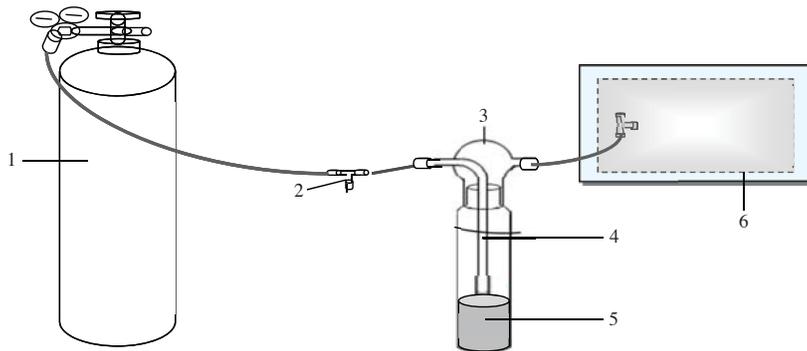


Fig. 1. Illustration of sampling device and impinger system. 1. Ultra pure air (99.999%); 2. N₂ flow regulator; 3. Impinger bottle; 4. Glass tubing with a bubbler tip to evenly distribute the diluent gas; 5. Food samples: Egg, Milk, Canned Meat, Strawberry; 6. 10 L polyester aluminum bag (Collect gas samples from food samples).

조에 바닥이 닿지 않게 고정시킨 후, 채취시스템 온도를 온도 조절기를 이용하여 25°C로 유지시켰다. 시료를 채취할 때는 임핀저 전단에 고순도 공기 실린더와 연결 하여 일정한 유속 (100 mL/min)으로 100분간 주입시켜 주었다. 이때 동시에 후단에는 PEA bag을 연결시켜 임핀저로부터 흘러나오는 시료를 채취하였다(그림 1). 이를 이용하여 시료 확보 당일부터 부패가 심화하는 과정까지 기간대 별로 시료를 채취하였다.

시료를 채취하지 않은 시간에는 임핀저 전단, 후단을 모두 개방시켜 충분한 공기가 통과할 수 있게 하여, (자연 환경과 근접한) 호기성 상태를 유지시켜 주었다.

2. 3 Reduced Sulfur Compounds의 분석 방법

본 연구에서는 네 가지 악취황성분(H₂S, CH₃SH, DMS, DMDS) 중심으로 음식물로부터 발생하는 환원 황화합물들의 배출특성을 조사하였다. 이들의 분석은 황성분들을 고감도로 검출할 수 있는 Gas chromatography (GC: CP-3800, Varian, USA) - Pulsed flame photometric detector (PFPD: Varian, USA)를 이용하였다. 저농도의 표준시료 또는 음식물로부터 확보한 실제 시료를 분석하기 위해, 저온농축열탈착시스템(Thermal desorber (TD), Unity, Markes International, Ltd, UK)을 GC-PFPD에 조합하여 활용하였다. 채취한 시료는 열탈착시스템 내부에서 시료나 공기의 양을 자유롭게 조절할 수 있는 분배기능을 갖춘 Air-server를 이용하여 시료의 주입량을 일정범위(0.5~

500 mL) 이내에서 조절하였다. 이때, TD 내부의 저온농축을 유도하는 Cold Trap (CT)은 -15°C 조건으로 설정하여 분석을 진행하였다. CT는 Carboxpack B와 Silica gel 흡착제를 1.5 : 2.5의 부피비로 혼합하여 조제하였다. CT로 흡착을 유도한 분석 대상 성분들은 250°C로 탈착을 유도하고, 이를 다시 GC로 주입하였다. GC 내부에서는 BP-1 column (film thickness: 5 µm, diameter: 0.32 mm, length: 60 m, SGE, Australia)으로 성분들의 분리를 유도하였다. 분리가 이루어진 성분들은 200°C 조건의 검출부를 통하여 최종적으로 검출이 이루어졌다. 악취황성분의 검출한계는 17 (DMDS) ~ 24 pg (DMS)로 산출되었다. 재현성을 상대 표준 오차로 산출 결과, 0.11% (DMDS)~2.71% (CH₃SH)의 범위로 나타났다(표 3).

2. 4 희석배수의 산정방법

악취공정시험방법에서 제시하는, 공기희석관능법(Air dilution sensory (ADS) test)을 통해 희석배수(Dilution to threshold ratio; D/T-ratio)를 산정하였다. 이에 대한 자세한 내용은 Jo *et al.* (2012) 등의 선행연구에서 상세하게 제시한 바 있다.

3. 결과 및 토의

3. 1 시간의 경과에 따른 부패단계에서 발생하는 냄새의 특성

본 연구는 상온상태에서 임핀저에 보관한 음식물

Table 3. Information concerning the operation condition of TD/GC/PFPD system for the sulfur gas analysis.

A. Laboratory condition

Sample ID	Temp °C	mVol (1 atm) L/mole
Lab	23	24.3

B. Operational conditions of TD/GC/PFPD system for RSCs analysis

GC-PFPD system (CP-3800, Varian, CA, USA)			
1) Injector		3) Column	
Off		BP-1, SGE (Australia)	
		Film thickness:	5 μm
		Length:	60 m
		Diameter:	0.32 mm
2) Oven		4) PFPD detector	
Initial temp:	80 °C	Detector temp:	200 °C
Rate:	8 °C/min	Air (1) flow:	17 mL/min
Final temp:	200 °C	Air (2) flow:	10 mL/min
Initial hold:	5 min	H ₂ flow:	14 mL/min
Final hold:	5 min		
Total time:	25 min		
AS/TD (UNITY, Markes International, Ltd., UK)			
Cold trap:	Carbopack B+Silica Gel=1.5 : 2.5 (Volume ratio)		
Split ratio:	10 : 1	Trap (low): temperature	-15 °C
Split flow:	15 mL/min	Trap (high): temperature	250 °C
Hold time:	5 min	Flow path temp:	80 °C

들을 9일 동안 보존하면서 신선한 상태와 부패한 상태에 황화합물의 발생특성을 동시에 포괄적으로 분석하고자 하였다. 이를 위해 0, 1, 3, 6, 9일에 걸쳐 발생하는 환원황화합물성분의 농도를 측정시점에 따라 관측하였다. 그리고 이들 자료를 시간적 인자의 차이에 따라 비교 분석함으로써 배출경향성을 파악하였다. 표 4에 요약 제시한 결과에 의하면, 환원황화합물의 배출농도는 음식물에 따라 신선기(신선한 시기로 예상되는 부분)와 부패기(부패한 시기로 예상되는 부분)의 경향에 차별화가 이루어지는 것을 확인할 수 있다.

그림 2의 결과를 살펴보면, 삶은 계란의 경우, 모든 조사대상 음식물들 중에서 H₂S 성분이 가장 높은 농도로 나타났다. 특히, H₂S 성분은 계란을 삶은 직후(D-0)에 최고수준인 3,655 ppb를 기록하였다. 이는 계란을 삶은 직후, 신선한 상태에서 황화합물의 배출이 가장 강하게 이루어지고 시간이 지나면서 빠른 속도로 사라지는 것을 의미한다. 그리고 다시 부패가 진행하면서, 2차적으로 새롭게 황화합물의 배출이 새롭게 증가하는 것으로 나타났다. CH₃SH 성분은 11.3

ppb로 H₂S 성분에 비해 낮지만, 다른 음식물들에 비해 여전히 높은 수준으로 나타났다. 그러나 D-1시점에 이들 두 가지 성분은 각각 약 10배 이하인 1.85와 0.50 ppb로 감소하였다가 3일차부터 다시 증가하는 경향을 보였다. 다른 두 성분(DMS, DMDS)도 이와 어느 정도 유사한 경향성을 보였다.

고기통조림의 경우에도 삶은 계란처럼 시료를 준비한 D-0과 D-1에서 H₂S, CH₃SH 성분이 16.9~345 ppb의 고농도로 검출이 이루어졌다. DMS, CS₂ 성분은 이보다 낮은 2.16~4.70 ppb로 검출되었다. 즉 고기통조림은 0일차와 1일차에 환원황화합물의 농도가 상대적으로 높은 수준을 유지하였다. 그러나 시간의 경과에 따라 초기의 농도보다 감소하는 경향을 보였다. 특히, H₂S, CH₃SH 성분은 마지막 날에 각각 0.22, 1.11 ppb까지 줄어든 것을 볼 수 있다. 이에 반해, CS₂ 성분은 계속 일정한 수준(2.06~4.70 ppb)으로 발생하였다.

우유의 경우, 계란이나 고기통조림과는 또 다른 시간적 경향성을 보였다. 전반적으로 H₂S와 같은 성분은 거의 미미하게 나타났던 데 반해, DMS 성분의 역할

Table 4. Concentration of target sulfur compounds measured from four target food samples for the duration of up to 9 days: all concentrations in ppb unit.

Order	Sample	Sample code	H ₂ S	CH ₃ SH	DMS	CS ₂	DMDS
1	Egg	EG-0	3,655	11.3	0.82	0.98	0.01 ^a
2		EG-1	1.85	0.50	0.02	0.10	0.01
3		EG-3	13.5	67.1	16.1	0.18	4.30
4		EG-6	101	78.5	75.3	0.49	6.20
5		EG-9	123	64.4	3.20	0.56	1.83
6	Milk	ML-0	0.02	0.65	8.41	0.09	0.63
7		ML-1	0.54	0.50	1.79	0.29	0.48
8		ML-3	0.02	0.26	1.57	0.17	0.99
9		ML-6	0.02	8.36	23.4	0.09	2.90
10		ML-9	0.02	487	16.3	0.01	578
11	Canned Meat	CM-0	345	66.6	2.81	2.94	0.30
12		CM-1	107	16.9	2.16	4.70	0.17
13		CM-3	27.8	5.18	0.56	2.75	0.01
14		CM-6	2.00	1.00	0.02	3.84	0.01
15		CM-9	0.22	1.11	0.02	2.06	0.01
16	Strawberry	ST-0	0.02	31.0	0.02	0.01	4.88
17		ST-1	0.02	135	1.50	0.01	50.5
18		ST-3	0.02	0.40	0.36	0.07	9.24
19		ST-6	0.02	0.02	0.02	0.10	0.15
20		ST-9	0.02	0.25	0.02	0.01	0.20

^aThe underlined values imply below detection limit (BDL) of each sample in each analysis

이 상대적으로 타 시료에 비해 크게 나타났다. DMS는 D-0시료에서 8.41 ppb로 나타났지만 1~3일차에서는 2 ppb 미만으로 줄어들었다. 그리고 6~9일차에 다시 크게 증가하여, 최대 23.4 ppb까지 나타났다. 이와 같은 결과 값이 나타난 요인은 미생물 활동의 변화가 가장 큰 원인으로 예상할 수 있다. Jo *et al.* (2012)은 계란의 부패과정에 대해 이와 같은 요인을 중요한 변수로 제시한 바 있다. 또한 CH₃SH, DMDS 성분도 0~3일차까지 1 ppb 이하로 검출하였지만, 6~9일차에는 각각 8.36~487 ppb와 2.90~578 ppb로 높게 증가하는 경향을 보였다.

딸기는 다른 음식물들에 비해 환원황화합물성분이 가장 낮은 수준으로 나타났다. 그렇지만 딸기의 경우에도 CH₃SH, DMS, DMDS가 초기 (D-0)에는 각각 31.0, 0.02, 4.88 ppb 수준을 유지하였다. 그리고 D-1에 135, 1.50, 50.5 ppb로 상당 수준 증가하였다가, 다시 감소하여 1 ppb 미만까지 감소하는 패턴을 보였다.

실험에 사용한 음식물들에서 SO₂ 성분을 제외한 5가지 황성분들은 거의 규칙적으로 검출이 이루어졌다. 그러나 SO₂의 경우, 모든 시료에서 한번의 예외도 없이 검출한계 이하 수준으로 나타났다. 그리고

H₂S 성분은 삶은 계란에서 최대치의 농도로 검출되었다. 그리고 부패의 진행상황에 따른 성분의 농도 변화를 보면 삶은 계란과 우유는 전반적으로 초반에는 감소하다, 후반부에 증가하는 경향이 나타났다. 반면, 고기통조림과 딸기는 초반에 상대적으로 높은 농도로 나타나다가 시간이 지날수록 감소하는 경향을 유지하였다.

음식물에서 발생하는 환원황화합물성분들의 발생 특성을 비교하기 위해, 선행연구의 결과들과 비교 분석하였다. 우선 Kim *et al.* (2009)의 선행연구에서 사용한 삶은 메추리 알은 충분한 공기가 통과할 수 있고, 호기성 상태에서 한 달 동안 10여 차례에 걸쳐 음식물에서 방출되는 시료를 채취, 분석하였다. 이때 CH₃SH와 DMDS 성분은 대략 2,000 ppb 그리고 DMS는 대략 400 ppb로 나타났다. 단, H₂S는 본 연구의 결과보다 몇만 배 낮은 0.01 ppb로 나타났다. H₂S 성분을 제외한 나머지 성분들이 발생한 비율을 보면, 삶은 계란이 부패하는 시점(3, 6, 9일)의 결과와 비교해 볼 수 있다. 이 외에도, 생선과 오징어를 15일간 5회에 걸쳐 분석한 부패과정에서도 CH₃SH 성분의 농도는 평균 75.8, 56.7 ppb로 높게 검출되었다(Hong

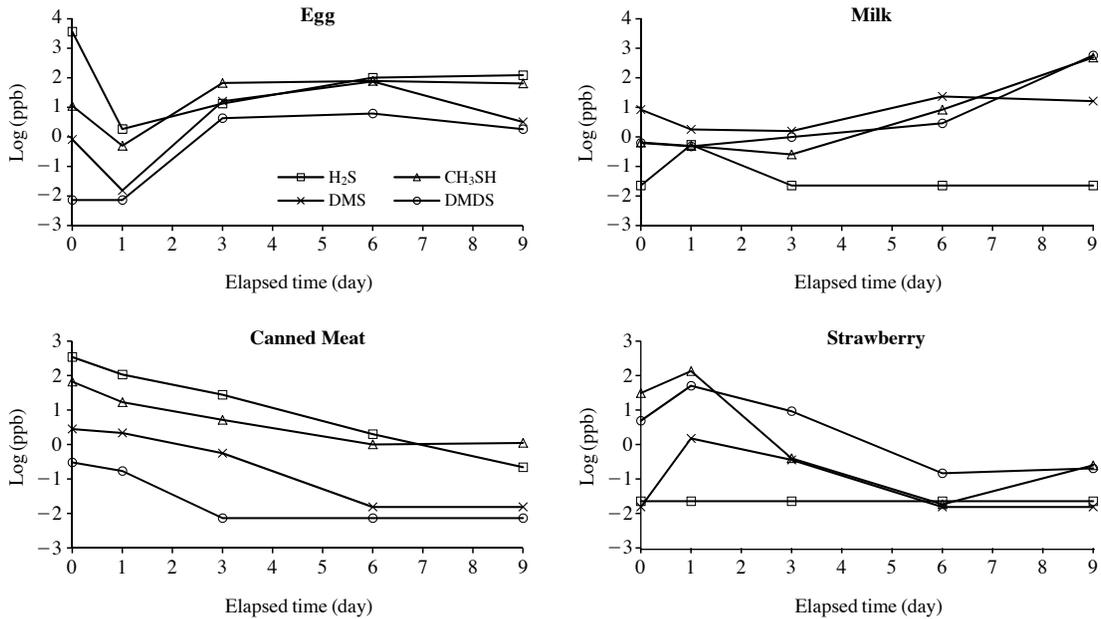


Fig. 2. Concentration of all four reduced sulfur compounds measured from food samples as a function of time.

and Kim, 2009). 그리고 전처리 과정을 거친 신선한 우유에 SPME를 이용하여 headspace를 채취, 분석한 선행연구의 자료에서 H₂S, CH₃SH, CS₂, DMDS 성분의 농도를 12.0, 23.9, 0.06, 0.03 ppb로 보고하였다 (Vazquez-Landaverde *et al.*, 2006). 이 결과와 본 연구에서 신선한 우유의 상태 (D-0)를 비교해 보면, H₂S가 검출한계수준이고 타 성분들도 전반적으로 일정 수준 이상으로 나타난 것을 알 수 있다.

3.2 악취강도 중심의 비교

본 연구에서 기기분석으로 검출한 각 성분들의 농도결과 값을 선행 연구에서 주로 활용한 악취도환산식에 대입하는 방식으로 개별성분들의 악취강도(odor intensity=OI) 값을 계산하였다(Nagata, 2003). 그리고 이러한 방식을 통해, 분석결과를 다양한 각도에서 의미를 파악하고자 하였다. Nagata (2003)가 제안한 변환식을 이용하여, 네 가지 환원황화합물 악취성분들에 대한 OI의 산출결과를 표 5에 제시하였다. 이때 검출한계 이하로 나타난 값들은 미산출(Not calculated: NC)로 표기하였다. OI로 산출한 결과값의 최고치를 각각 살펴보면, H₂S와 CH₃SH 성분은 삶은 계란이 각각 4.67 (D-0), 4.61 (D-6), 고기통조림은 각각 3.70 (D-

0), 4.52 (D-0)로 나타났다. 우유는 CH₃SH과 DMDS 성분이 각각 5.60 (D-9), 2.78 (D-6)로 나타났다. 그리고 딸기는 CH₃SH과 DMDS 성분이 각각 4.90 (D-1), 3.23 (D-1)로 나타났다. 각 음식물마다 성분들이 다른 결과값을 나타내는 것을 보면 음식물마다 핵심 악취성분들의 차별성을 구분할 수 있다.

위의 과정으로 구한 개별 성분들의 OI를 이용하여, 이들을 포괄적으로 취합하는 악취강도의 합(Sum of odor intensity; SOI)을 다음 (1)식을 이용하여 산출해 보았다.

$$SOI = \text{Log}\{10^{OI(i)1} + 10^{OI(i)2} + 10^{OI(i)3} + 10^{OI(i)4}\} \quad (1)$$

(I=네 가지 개별 환원황화합물성분들의 악취도)

SOI는 개별성분의 기여도를 지수함수적으로 더해 주는 개념이므로, 결과적으로 가장 기여도가 큰 성분의 효과를 극대화하는 경향을 보여준다. 이러한 특성을 감안하여, SOI 값을 희석배수와 연계하여 비교 분석해 보았다(그림 3)(Kim and Park, 2008). SOI의 개념은 악취도가 높은 성분의 영향이 지배하는 상황을 보여주는 데 효과적이다. 즉, 결과적으로 이러한 비교를 통해 연계성을 확인할 수 있다면, 이는 여러 가지 혼합현상 중에서 상대적으로 마스킹 효과의 영향을

Table 5. Odor intensity (OI) formula for each odorant and the resulting OI values and the corresponding D/T ratio.

Order	Code	H ₂ S	CH ₃ SH	DMS	DMDS	SOI	D/T-ratio ^a
OI formula ^b		Y=0.950logX+4.14	Y=1.250logX+5.99	Y=0.784logX+4.06	Y=0.985logX+4.51		
1	EG-0	4.67	3.56	1.64	NC ^c	4.71	2,080
2	EG-1	1.54	1.87	NC	NC	2.04	300
3	EG-3	2.36	4.52	2.65	2.18	4.53	300
4	EG-6	3.19	4.61	3.18	2.34	4.64	669
5	EG-9	3.28	4.50	2.10	1.81	4.53	300
6	ML-0	NC	2.00	2.43	1.36	2.60	10
7	ML-1	1.04	1.86	1.91	1.24	2.26	14
8	ML-3	NC	1.50	1.86	1.55	2.15	448
9	ML-6	NC	3.39	2.78	2.01	3.50	250
10	ML-9	NC	5.60	2.66	4.28	5.62	2,080
11	CM-0	3.70	4.52	2.06	1.04	4.58	2,080
12	CM-1	3.22	3.77	1.97	0.80	3.89	669
13	CM-3	2.66	3.13	1.51	NC	3.27	173
14	CM-6	1.58	2.24	NC	NC	2.33	67
15	CM-9	0.66	2.30	NC	NC	2.31	45
16	ST-0	NC	4.10	NC	2.23	4.11	2,080
17	ST-1	NC	4.90	1.85	3.23	4.91	9,655
18	ST-3	NC	1.74	1.36	2.51	2.60	6,694
19	ST-6	NC	NC	NC	0.73	0.73	3,000
20	ST-9	NC	1.48	NC	0.87	1.58	100

^aDilution to threshold (D/T) ratio

^bRefer to Nagata (2003); X: concentration (ppm), Y: odor intensity

^cNC: Not calculated

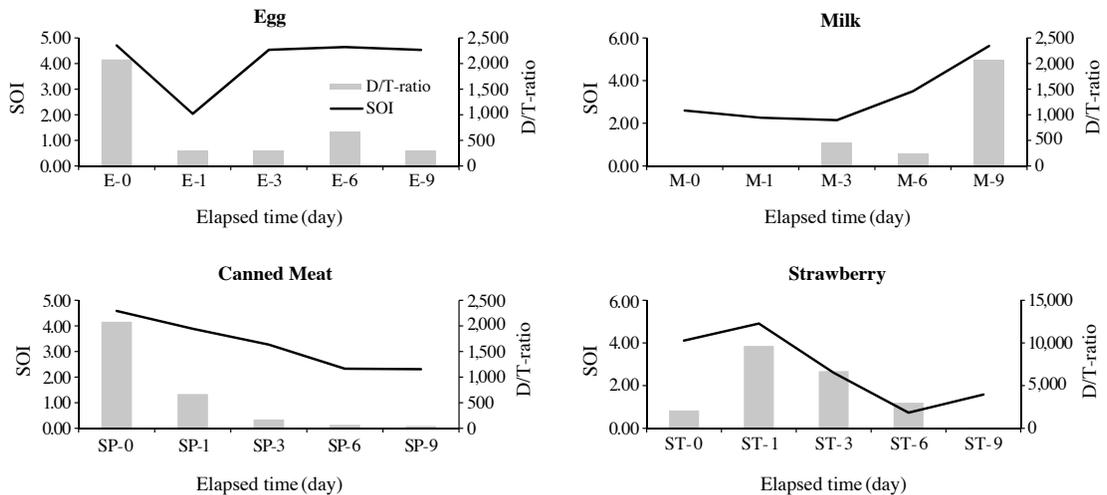


Fig. 3. Comparison between D/T ratio and SOI measured during decay experiment for each target food sample.

설명하는 데 용이하다. 만약 이들 조사 대상 음식들이 마스킹 효과와 같이 지배성분의 영향을 크게 반영한다면, D/T 값과 좋은 연계성을 보일 수 있다.

SOI 값이 가장 높은 시점에 각 시료들의 결과를 보면, EG-0 (4.71), ML-9 (5.62), CM-0 (4.58), ST-1 (4.91)와 같다. 따라서 이러한 결과들을 감안하면, 희

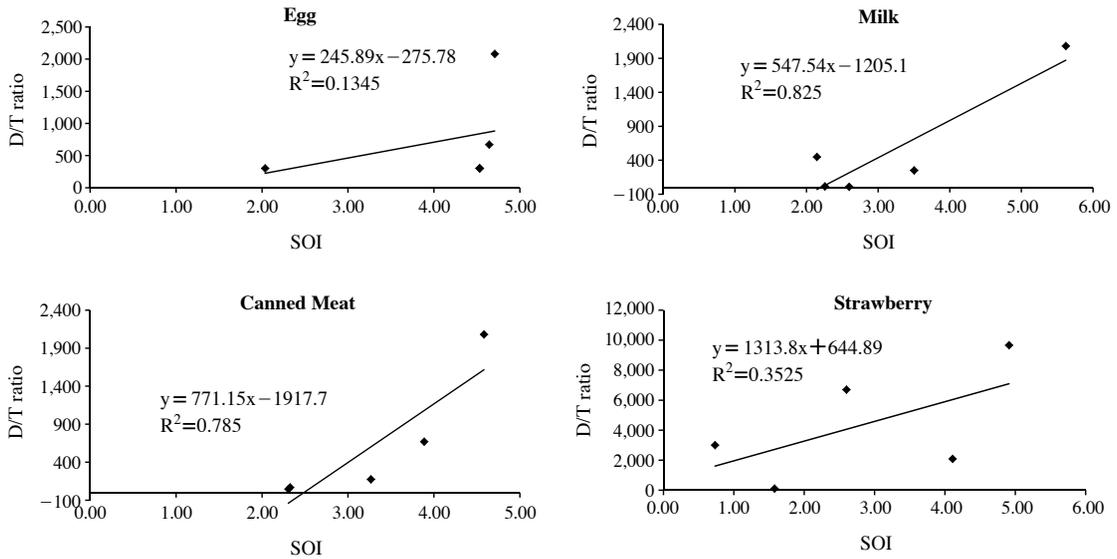


Fig. 4. Results of correlation analysis between D/T ratio and SOI.

석배수도 높은 수치(EG-0(2,080), ML-9(2,080), CM-0(2,080), ST-1(9,655))를 기록한 것을 확인할 수 있다. 또한, 환원황화합물성분의 농도도 높은 것을 확인할 수 있다(표 5). 따라서 이렇게 높은 악취강도를 보이는 시료들의 경우, 악취강도를 표기하는 방법이나 개별 성분들 간에도 전반적으로 높은 연관성이 있는 것을 알 수 있다.

선행연구들(Kim and Park, 2008)의 결과에 의하면 악취강도가 떨어질 경우, D/T와 SOI 상관성이 크게 떨어지는 것으로 알려져 있다. 이러한 특성을 감안하면, 사람의 후각으로 측정할 D/T-ratio 값이 특정한 조건에서는 악취도와도 높은 연관성을 보일 수도 있다는 점을 확인할 수 있다. 그러나 앞서 언급한 것과 같이, 예외적인 경우도 뚜렷하게 나타난다. 예를 들어, EG-3과 EG-9의 경우 SOI 값은 4.53과 4.63으로 높지만 D/T-ratio는 각각 300으로, 그런 경향과 무관한 것을 확인할 수 있다. D/T-ratio와 SOI 연관성을 알아보기 위해, 두 결과를 상관분석방식으로 분석한 결과를 그림 4에 제시하였다. 우유, 고기통조림, 딸기 등은 각각 r^2 가 0.825(P 값: 0.0329), 0.785(P 값: 0.0454), 0.353(P 값: 0.2912)으로 상대적 높은 상관관계를 보였다. 반면, 삶은 계란은 0.134(P 값: 0.5437)으로 낮은 상관관계를 확인하였다. 이러한 현상은 대부분의

음식물이 부패의 진척에 따라 악취강도의 변화가 일어나는 것에 반해, 계란의 경우, 부패의 유무 또는 시간의 경과에 크게 영향을 받지 않고 실험초기부터 강력하게 황을 배출한 영향을 반영한 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 신선한 음식물을 호기성조건으로 유지하면서 시간의 경과에 따른 부패 과정에서 발생하는 주요 악취성분인 환원황화합물들을 분석하였다. 이를 통해, 음식물 간 또는 시간에 따른 환원황화합물성분의 배출 특성을 H_2S , CH_3SH , DMS , $DMDS$ 을 중심으로 정량분석하였다. 그리고 참고성분으로 CS_2 와 SO_2 성분들도 추가적으로 정량 분석하였다. 또한 공기희석관능법을 통해 희석배수를 산출하여 기기분석자료와 비교하는 데 활용하였다.

조사대상 음식물로는 삶은 계란, 우유, 고기통조림, 딸기를 사용하였다. 음식물들이 신선한 시점(D-0)부터 부패한 시점(D-9)까지 발생한 환원황화합물성분을 비교한 결과, D-0 결과를 제외할 경우 뚜렷한 차이가 나타났다. 삶은 계란과 우유는 지속적으로 악취 성분들이 증가 경향을 고기통조림과 딸기는 반대로

감소 경향을 보였다. 그리고 발생한 성분들을 비교해 보면, 각각의 음식물의 구성 성분과 가공 과정 등의 처리에 따라 부패 과정과 그에 따른 환원황화합물성분의 발생도 다양하게 차별화하는 것을 알 수 있다.

측정한 환원황화합물성분의 농도를 지수함수적으로 악취도의 합(SOI)개념을 적용하여 비교해 보았다. 본 실험에서 SOI가 5.62로 가장 높게 나타난 우유(D-9)는 CH₃CH, DMS, DMDS 성분이 각각 487, 16.3, 578 ppb로 높게 나타났다. 그리고 SOI가 0.73으로 가장 낮게 나타난 딸기(D-6)에는 DMDS 성분이 0.15 ppb로 낮게 나타났다. 위의 두 시점을 보면 환원황화합물성분의 농도는 SOI와 같은 개념을 적용하여 설명하는 것도 용이하다.

본 연구에서는 네 가지 음식물의 환원황화합물성분을 집중적으로 정량, 분석하였다. 이와 같이 신선기와 부패기의 냄새물질 발생특성을 비교하는 과정을 통해, 이러한 음식물들을 폐기물의 형태로 관리할 때 악취성분의 배출 특성을 예측평가 할 수 있다. 사람들의 후각을 이용하여 주관적으로 판단하는 정보와 기기분석을 통해 확보한 악취발생특성을 동시에 체계적으로 연계를 시도할 경우, 보다 객관적으로 신선기와 부패기의 기준을 구분할 수 있다. 나아가 부패에 영향을 미치는 미생물들에 동시에 연구할 경우, 이로부터 부패와 악취의 연계성에 대하여 보다 심층적인 분석이 가능할 것이다.

감사의 글

본 연구는 2012년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원(연구사업: No. 2009-0093 848)을 받아 수행한 연구임.

References

- Hong, O.F. and K.H. Kim (2009) The emission characteristics of reduced sulfur compounds in relation to food decay, *Korean Journal of Odor Research and Engineering*, 8, 12-19.
- Jeon, E.C., J.H. Kim, J.H. Sa, S.H. Lee, S.T. Kim, M.S. Park, D.H. Kim, and B.D. Yoo (2003) The study on the estimation of emission from the odor sources, *Korean Society for Atmospheric Environment*, 299-300.
- Jo, S.H., K.H. Kim, H.J. Jo, M.H. Lee, Y.H. Kim, J.H. Ahn, E.Y. Ryu, and Y.W. Kim (2012) Changes in Odorant Emission Patterns of Boiled Egg Samples between Fresh and Decayed Stages, *Korean Journal of Odor Research and Engineering*, 11, 65-79.
- Kim, K.H. and S.Y. Park (2008) A comparative analysis of malodor samples between direct (olfactometry) and indirect (instrumental) methods, *Atmospheric Environment*, 42, 5061-5070.
- Kim, K.H., R. Pal, J.W. Ahn, and Y.H. Kim (2009) Food decay and offensive odorants: A comparative analysis among three types of food, *Waste Management*, 29, 1265-1273.
- Korean Ministry of Environment (2007) Odor characteristics.
- Korean Ministry of Environment (2008) Malodor Prevention Act.
- Lee, J.I. (2010) A study in Environmental pollution improvement of food waste facilities, *Policy Study*, 86, 126.
- Nagata, Y. (2003) Measurement of odor threshold by triangle odor bag method, *Odor Measurement Review*, Ministry of Environment (MOE), Japan, 118-127.
- Vazquez-Landaverde, P.A., J.A. Torres, and M.C. Qian (2006) Quantification of trace volatile sulfur compounds in milk by solid-phase microextraction and gas chromatography-pulsed flame photometric detection, *American Dairy Science Association*, 89, 2919-2927.