

Urine 시료 중 지정악취성분에 대한 분석연구: 시료의 보관방법과 채취조건의 연계성 연구

Comparative Analysis of Offensive Odorants in Urine Samples in Relation to Sample Treatment Conditions

이민희 · 김용현 · 조상희 · 최시온¹⁾ · 사인영¹⁾ · 김기현*

한양대학교 건설환경공학과, ¹⁾김벌리클라크 이노베이션

(2014년 7월 1일 접수, 2014년 7월 27일 수정, 2014년 9월 18일 채택)

Min-Hee Lee, Yong-Hyun Kim, Sang-Hee Jo, Si-On Choi¹⁾,

Inyoung Sa¹⁾ and Ki-Hyun Kim*

Department of Civil & Environmental Engineering, Hanyang University,

¹⁾*Kimberly-Clark Innovation*

(Received 1 July 2014, revised 27 July 2014, accepted 18 September 2014)

Abstract

In this study, emission characteristics of volatile odorant species released from urine samples were investigated in relation to two key variables: [1] storage conditions before sampling and [2] incubation conditions during sampling. To this end, 20 offensive odorants were quantified by four different analytical systems and then sorted according to seven functional groups. It is indicated that benzene (B), styrene (S), isobutyl alcohol (i-BuAl), butyl acetate (BuAc), butyraldehyde (BA), isovaleraldehyde (IA), and valeraldehyde (VA) did not contribute to urine odor because their concentration levels were measured below detection limits in all samples. On the other hand, emission concentrations of toluene (T), methyl ethyl ketone (MEK), methyl mercaptan (CH_3SH), carbon disulfide (CS_2), and ammonia (NH_3) were generally higher than other compounds. In terms of odor intensity (OI), CH_3SH and NH_3 showed the largest OI values in the range of 2 ~ 4. According to t-test (storage approach and urine temperature), the results of T, CS_2 , and NH_3 were statistically distinguished from each other in terms of differences in sampling temperature. Likewise, the emissions of certain odorants from urine samples were affected by changes in sample treatment conditions to a degree.

Key words : Ammonia, Methyl mercaptan, Storage condition, Sampling temperature condition

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)2-2220-2325, E-mail : khkim@hanyang.ac.kr

1. 서 론

Urine은 물질대사 결과 체내에서 생긴 여러 노폐물을 수용액의 형태로 축적하여 저장한 용액을 인체가 체외로 배출하는 액체에 해당한다. Urine 시료에 다양한 분석을 적용할 경우, 식습관은 물론 몸 상태, 복용한 약물의 정보까지도 알아낼 수 있다(Yun *et al.*, 2010). Urine을 이용한 약물검사의 대상성분 중 톨루엔(T: Toluene)은 환각성 유기용매로서, 본드, 니스, 락카, 신나 등을 통해 체내로 유입될 수 있다. 따라서 이를 환각의 목적으로 흡입하는 경우, 법에 의한 규제가 이루어지고 있다(NPA, 2001; Heo *et al.*, 2004). 또한 이 성분은 지정악취 물질로도 구분되므로 환경학적 측면에서도 매우 중요한 물질이다(Park *et al.*, 2012). 통상적으로 이들 성분에 대한 검출은 urine 시료에 직접 약물검사를 하는 것과 같이 건강진단 위주로 이루어졌다(Pandey and Kim, 2011). 그러나 urine을 통한 성분분석은 전처리가 상당히 까다롭고, 분석방법에 따라 그 단계 및 절차가 복잡해서 다양한 오차의 요인으로 작용할 수 있다(Han *et al.*, 2006; Fujii *et al.*, 1999; Mürer *et al.*, 1994; Tomokuni and Ogata, 1972). Urine의 경우 그 악취를 유발할 수 있는 가능성이 높은 물질이지만 위와 같은 이유로 인해 urine에서 발생하는 다양한 물질들의 파악이 이루어지지 않고 있는 실정이다.

본 연구에서는 urine에서 발생하는 다양한 냄새성분들의 발생특성을 파악하기 위한 초기실험으로써 환경부에서 지정한 주요 악취물질을 주 조사대상으로 설정하여 분석하였다. 또한, 이를 기반으로 urine에서 발생하는 성분들의 그룹을 파악하고 추후 심층 연구를 통해 지정 악취물질 이외의 성분을 조사하기 위한 기반을 마련하고자 하였다. 본 실험을 위해, 시료의 보관방법(실온, 냉장, 냉동)을 차별화한 조건에서 보관하는 방식으로 urine의 냄새물질에 대한 안정성을 조사하였다. 동시에 시료채취 단계에서 온도조건(실온, 인체의 온도)과 노출시간(0시간, 4시간)의 변화가 농도에 미치는 영향도 함께 조사하였다. 이를 통해, 시료의 보관방법과 시료채취 시점의 온도조건의 변화와 같은 요인들이 urine의 냄새성분에 미치는 영향을 조사하고자 하였다. 인체에서 방출하는 다양한 악취물질(구취, 땀냄새 등) 중 하나인 urine는 일

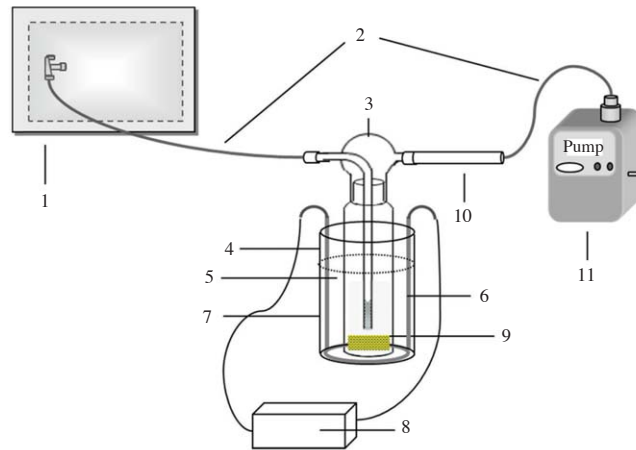
반적으로 NH_3 성분이 많은 부분을 기여한다고 알려져 있다(Zlatkis *et al.*, 1973). 본 연구를 통해 NH_3 성분과 기타 냄새성분들 간의 관계를 확인함으로써 악취발생 기여도를 파악하고자 하였다.

2. 실 험

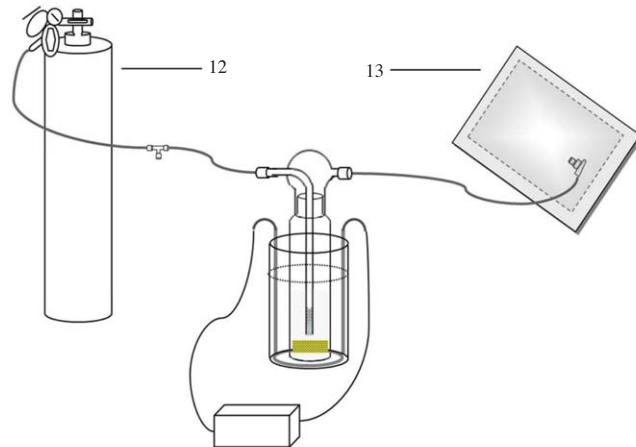
2.1 시료채취방법

본 연구에서는 urine 시료의 보관방법과 시료채취 시 온도유지 조건에 따른 냄새물질들의 안정성을 비교 분석하고자 하였다. 시료는 깨끗이 세척한 임핀저를 이용하여 120 mL의 urine 시료를 담았다. 시료의 보관은 실온(25°C)상태, 냉장(4°C)상태, 냉동(-15°C)상태로 구분하여, 시료채취 24시간 전에 임핀저에 옮겨 담은 후 상온에 두었다가 실험을 진행하였다. 또한, 최종분석단계 직전에 시료채취 직전의 온도유지 방식에 따라 실온(25°C)과 인체의 온도(37°C)에 맞추어 물중탕 방식으로 온도를 조절한 후 분석을 실시하였다(그림 1).

대상성분의 시료채취 시 분석기기 조건에 따라 고순도 질소와 고순도 공기를 구분하여 진행하였다. 고순도 공기를 이용한 VOC 시료채취 후 GC/MS로 분석할 경우 light한 성분들에 의해 분석하고자 하는 대상성분이 간섭을 받을 수 있다. 따라서, 상대적으로 안정한 고순도 질소를 이용하여 시료채취를 진행하였다. 이외의 성분들을 분석하기 위한 기기들의 경우 대상성분에 영향을 주지 않아 고순도 공기를 이용하여 시료를 채취하였다. VOC (Volatile Organic Compounds) 성분의 분석을 위한 시료를 확보하기 위하여, 임핀저의 기체유입부에 고순도 질소 가스(high purity nitrogen: 99.999%)를 가득 채운 10 L PEA bag (Polyester aluminum bag: TOP Trading, Korea)을 연결하였다. 기체 배출부에는 고체흡착관(2 bed sorbent tube: Carbo-pack B+Tenax)을 전단부에 연결하였다. 고체흡착관의 후단부에는 Mass Flow Controller(MFC)를 장착한 펌프(SIBATA MP-Σ30, Japan)를 연결하여, 50 mL/min의 유속으로 총 500 mL의 시료를 채취하였다. 이외에 전체 성분(RSC: Reduced Sulfur Compounds, Aldehyde, NH_3)들에 대한 기기분석 위해 다음과 같이 준비하였다. 임핀저의 기체유입부에 고순도 공기(high purity air: 99.999%)를 장착 후, 100



(a) Approach to use a sorbent tube for analysis of volatile compounds



(b) Approach to use a polyester aluminum bag for analysis of sulfur, aldehyde and NH_3 compounds

Fig. 1. Schematic of impinger system used for the collectors of odorants and reference compounds released from urine samples. Labels: 1. 10 L polyester aluminum bag filled with ultra-pure N_2 ; 2. Silicon tubing; 3. Impinger bottle; 4. Aluminum container; 5. Water heated to 25°C ; 6. Heater; 7. Sensor; 8. Temperature regulator; 9. urine (120 mL); 10. Sorbent tube; 11. Mini vacuum pump; 12. Pure air gas cylinder; and 13. 10 L PEA bag filled with pure (99.999%).

mL/min의 유속으로 100분간 임핀저 내부로 주입하였다. 기체배출부에는 10 L 용량의 polyester aluminum bag으로 대상성분 분석을 위한 시료를 채취하였다. 시료를 채취하지 않을 때는 임핀저의 유입부와 배출부를 막아 시료의 손실을 최소화하였다.

시료의 보관방법과 채취시점의 온도 유지조절에 따른 냄새물질들의 발생특성을 비교 분석하기 위하여 우선 시료의 보관방법을 기준으로 각각 3회에 걸쳐

시료를 채취하였다. 이때 시료채취 방법에 따라 Sample code는 실험 순서를 첫번째 숫자, 두번째 숫자를 보관방법, 세번째 숫자를 시료채취 온도조절로 구분하여 명명하였다(표 1).

2.2 기기 및 분석 조건

본 연구에서는 urine의 보관 및 시료채취 온도에 따른 냄새물질들의 발생특성을 평가하기 위해, 4가지

의 분석시스템(표 2)을 이용하여 총 20가지의 냄새 성분들을 분석하였다(표 3). 분석에 이용한 기기들의 최소검출한계(Method detection limit: MDL)와 상대 표준오차(Relative standard error: RSE) 등에 대한 자세한 내용은 최근 본 연구실에서 보고한 선행연구의 결과에 제시한 바 있다(Jo *et al.*, 2013).

2. 2. 1 VOC (Volatile Organic Compounds)의 분석방법
Benzene (B), Toluene (T), p-Xylene (p-X), Styrene (S), Methyl ethyl ketone (MEK), Methyl isobutyl ketone (MIBK), isobutyl alcohol (i-BuAl), Butyl acetate (BuAc)를 비롯한 총 8개의 VOC 성분들에 대한 분석을 위해 GC/MS [(Shimadzu GC-2010, Japan)/(Shimadzu GCMS-

Table 1. Information of urine sample coding for comparative analysis: (1) storage conditions and (2) pretreatment temperature.

(a) Explanation of sample code

1st number	Experiment No. (1, 2, and 3)
2nd letter	O (not in refrigerator), r (Refrigerator), and F (frozen)
3rd letter	L (low temp), H (high temp), and H' (high temp. with 4 hr storage)

(b) Information of sampling^a

Order	Exp No.	Sample Code ^b	Storage condition	Pretreatment Temp (°C)	Incubation waiting (h)
1	1	1-O-L	Not in refrigerator	25	0
2		1-O-H'	"	37	4
3	2	2-R-L	Refrigerate	25	0
4		2-R-H'	"	37	4
5		2-F-L	Freeze	25	0
6		2-F-H'	"	37	4
7	3	3-R-H	Refrigerate	37	0
8		3-R-H'	"	37	4
9		3-F-H	Freeze	37	0
10		3-F-H'	"	37	4

^aSample volume fixed at 50 mL; and stripping gas was supplied at 100 mL/min for 99 min.

^b1st number: Experiment No. (1, 2, and 3); 2nd letter: O (room temp), R (in refrigerates), and F (in freezer); 3rd letter: L (low temp), H (high temp), and H' (high temp. with 4 hr waiting)

Table 2. The operational conditions of instrumental systems for the analysis of target odorants.

(a) GC/MSD and AS/TD^a

[1] GC (SHIMADZU GC-2010, JAPAN), MSD (SHIMADZU GCMS-QP2010, JAPAN)			
Column: VOCOL-Supelco (diameter: 0.32 mm, length: 60 m, film thickness: 1.8 mm)			
	Oven setting		Detector setting
Oven Temp :	35°C (4 min.)	Ionization mode:	EI (70 eV)
Oven rate :	4°C min ⁻¹	Ion source temp.:	200°C
Max Oven Temp :	200°C (10 min)	Interface temp.:	200°C
Total Time :	55.25 min	TIC scan range:	35 ~ 250 m z ⁻¹
Carrier gas:	He (99.999%)	Threshold:	100
[2] Thermal desorber (Unity, Markes, Ltd., UK)			
Cold trap:	Carbopack B+Tenax		
Split ratio:	20	Trap low:	5°C
Split flow:	10 mL min ⁻¹	Trap high:	300°C
Hold time:	5 min flow	Path temp:	120°C

^aTD (UNITY, Markes International, Ltd., UK)

Table 2. Continued.

(b) TD/GC/PFPD

[1] GC (CP-3800, Varian, CA, USA)			
Column: BP-1, SGE (Australia, diameter: 0.32 mm, length: 60 m, and film thickness: 5 μ m)			
Oven setting		PFPD detector	
Initial temp:	80°C	Detector temp:	200°C
Rate:	8°C min ⁻¹	Air(1) flow:	17 mL min ⁻¹
Final temp:	200°C	Air(2) flow:	10 mL min ⁻¹
Initial hold:	5 min	H ₂ flow:	14 mL min ⁻¹
Final hold:	5 min		
Total time:	25 min		
[2] Combined application of air server (AS) and thermal desorber (TD) ^b			
Cold trap:	Carbopack B+Silica Gel=1.5 : 2.5 (Volume ratio)		
Split ratio:	0.417	Trap low:	-15°C
Split flow:	15 mL min ⁻¹	Trap high:	250°C
Hold time:	5 min	Flow path temp:	80°C

^bTD (UNITY, Markes International, Ltd., UK)(c) HPLC/UV^c

[1] Injector		[3] UV detector	
Model:	Spectra System AS3000	Model:	Spectra System UV2000
Injection volume:	20 μ L	Wavelength:	360 nm
[2] Pump		[4] Column (Agilent Technologies)	
Model:	Spectra System P4000	Model:	ZORBAX Extend-C18 (4.6 $\times$ 250 mm)
Flow rate:	1.5 mL $\cdot$ min ⁻¹	Particle size:	5 μ m
Mobile phase:	ACN : H ₂ O = 7 : 3	Temp:	25°C
Analysis time:	16 min		

^cHPLC (Thermo Scientific, USA)

(d) UV/VIS

[1] Absorption of NH ₃		[2] Analysis of NH ₃	
Instrument: Impinger		System Instrument: UV/VIS Detector	
		Model:	GenesysTM 10 series Thermo Electron Corp. (USA)
Pump Flow rate:	2.5 L min ⁻¹	Wavelength:	635 nm
Volume absorbed:	5 L		
Total Absorption time:	2 min		
Temperature during absorption:	20°C	Temperature during reading:	20°C
Boric acid volume:	50 mL		

QP2010, Japan)]와 저온농축열탈착시스템 (TD, Unity, Markes International, Ltd, UK)을 장착한 분석시스템을 활용하였다. 고체흡착관에 채취한 시료는 열탈착 분석을 위해 Carbopack B와 Carbopack C를 1 : 1의 부피비로 혼합한 cold trap (CT)을 -10°C에서 저온농축하였다. 이들 시료는 다시 320°C에서 열탈착을 유도한 후, CP-Wax (diameter: 0.25 mm, length: 60 m, film thickness: 0.25 μ m) Column을 장착한 GC/MS를 이용해 분석하였다. 각 시료는 성분별 분석 주기를 매 회

55.25분으로 GC/MS 시스템을 설정하였다(표 2a).

2. 2. 2 RSC (Reduced Sulfur Compounds)의 분석방법

Sulfur 성분 (Hydrogen sulfide (H₂S), Methyl mercaptan (CH₃SH), Dimethyl sulfide (DMS), Carbon disulfide (CS₂), Dimethyl disulfide (DMDS))는 저온농축 열탈착시스템 (TD)과 GC/PFPD [(CP-3800, Varian, USA) / (pulsed flame photometric detector, Varian, USA)]를 연계하여 분석하였다. PEA bag으로 채취한 시료는 표

Table 3. A list of target odorants and reference compounds investigated in this study.

Order	Group	Full name	Short name	MW (g/mol)	Density (g mL ⁻¹)	Formula	MDL (ppb)	RSE (ppb)	CAS number	Used machinery
1	Aromatic	Benzene ^a	B	78.11	0.87	C ₆ H ₆	0.11 ~ 0.36	0.10 ~ 0.41	71-43-2	GC/MS
2		Toluene	T	92.14	0.865	C ₇ H ₈			108-88-3	
3		p-Xylene	p-X	106.16	0.864	C ₈ H ₁₀	0.07 ~ 0.27		106-42-3	
4		Styrene	S	104.15	0.909	C ₈ H ₈			100-42-5	
5	Ketone	Methyl ethyl ketone	MEK	72.11	0.805	C ₄ H ₈ O	0.10 ~ 0.32	0.14	78-93-3	
6		Methyl isobutyl ketone	MIBK	100.2	0.8	C ₆ H ₁₂ O			108-10-1	
7	Alcohol	Isobutyl alcohol	i-BuAl	74.12	0.802	C ₄ H ₁₀ O	0.22 ~ 0.59		78-83-1	
8	Ester	Butyl acetate	BuAc	116.16	0.88	C ₆ H ₁₂ O ₂	0.10 ~ 0.35		123-86-4	
9	RSC	Hydrogen sulfide	H ₂ S	34.1	1.363	H ₂ S	0.18 ~ 0.25		7783-06-4	PFPD
10		Methyl mercaptan	CH ₃ SH	48.1	1.66	CH ₃ SH			74-93-1	
11		Dimethyl sulfide	DMS	62.1	0.846	C ₂ H ₆ S	0.09 ~ 0.11		75-18-3	
12		Carbon disulfide	CS ₂	76.1	1.261	CS ₂			75-15-0	
13		Dimethyl disulfide	DMDS	94.2	1.06	C ₂ H ₆ S ₂			624-92-0	
14	Aldehyde	Formaldehyde	FA	30	0.8153	CH ₂ O	0.54	50-00-0	HPLC	
15		Acetaldehyde	AA	44.1	0.784	C ₂ H ₄ O	0.48 ~ 0.50	75-07-0		
16		Propionaldehyde	PA	58.1	0.81	C ₃ H ₆ O	0.45 ~ 0.48	123-38-6		
17		Butyraldehyde	BA	72.1	0.8016	C ₄ H ₈ O	0.50 ~ 0.64	123-72-8		
18		Isovaleraldehyde	IA	86.1	0.797	C ₅ H ₁₀ O	0.64 ~ 0.99	590-86-3		
19		Valeraldehyde	VA	86.1	0.8095	C ₅ H ₁₀ O	0.64 ~ 1.07	110-62-3		
20	Ammonia	Ammonia	NH ₃	17	0.86	NH ₃			7664-41-7	UV/VIS

^aOdorant components other than specified

2b에 제시한 바와 같이 air server (AS)로 TD 주입조건을 조절하였다. GC/PFPD의 분석 컬럼은 BP-1, SGE (Australia, diameter: 0.32 mm, length: 60 m, film thickness: 5 µm)을 이용하여, 매회 25분 주기로 분석하였다.

2. 2. 3 Carbonyl Compounds (CC)의 분석방법

CC의 경우, 주요 악취계열의 Aldehyde 성분 (Acetaldehyde (AA), Propionaldehyde (PA), Butyraldehyde (BA), Isovaleraldehyde (IA), Valeraldehyde (VA))들과 주요 실내오염물질에 해당하는 Formaldehyde (FA)를 중심으로 분석하였다. 이들은 분리능과 정밀도가 뛰어난 HPLC/UV시스템을 이용해 분석하였다. UV검출기 (Thermo, Spectra System UV2000)를 이용한 카보닐 화합물의 분석은 빛의 파장을 흡수할 수 있는 발색단을 가져야 한다. 따라서 채취한 시료를 2,4-DNPH의 유도체 화합물을 형성시킨 후, 감응도가 뛰어난 360 nm의 파장 검출하였다. 이를 위해, PEA bag에 채취한 시료는 DNPH Cartridge (TOP Trading, Korea)를 이용하여 흡수 및 유도체화 후 acetonitrile (ACN, HPLC grade, B&J)로 용출하였다.

시료 흡착 시 요오드화 칼륨(KI)으로 충전한 ozone

scrubber (Top trading)를 DNPH 카트리지 전단에 장착하여 타 성분의 간섭을 최소화하였다. 시료의 용출을 위해 acetonitrile (ACN, HPLC grade, B&J) 용액 5 mL를 주입하여 탈착을 유도하였다. 용출 시에는 GHP Acrodisc 13 mm (0.45 µm, PALL)를 사용하여, 타 물질의 간섭을 최소화하였다. 이동상 용액은 70% acetonitrile (acetonitrile : water=7 : 3)을 사용하였다. 이동상의 유량은 1.5 mL/min으로 고정시킨 조건에서 분석하였다. 카보닐화합물의 검출은 비극성인 DNPH 화합물의 형태로 이루어진다. 따라서 이들을 효과적으로 분리하기 위해, 비극성 컬럼인 Acclaim120 C18 (25 cm × 4.6 mm, particle size 5 µm)를 사용하였다 (표 2c).

2. 2. 4 NH₃ (Ammonia)의 분석방법

암모니아(NH₃)의 분석은 환경부의 공정시험법에 서 제시하는 주 공정법인 인도페놀법을 이용하여 시료를 발색시킨 후 흡광광도를 측정하였다 (KMOE, 2008). PEA bag으로 채취한 공기시료 중 NH₃의 농도를 정량하기 위해, 5% 봉산용액 50 mL에 펌프 (SIBATA MP-Σ300, Janpan)를 연결하여 2.5 L/min

의 유속으로 2분간 총 5 L의 공기시료를 흡수시켰다. 시료의 흡수가 끝난 봉산용액 중 10 mL를 분취하여 페놀-니트로프루시드(phenol-nitroprusside)용액과 차아염소산 나트륨(sodium hypochlorite)용액을 각각 5 mL씩 첨가하였다. 준비한 시료는 약 1시간 동안 상온에서 발색을 유도하여 635 nm의 파장에서 UV/VIS 분광계측기(Model Genesys 10 series, Thermo Scientific, USA)를 사용하여 흡광도를 측정하였다(표 2d).

3. 결과 및 토의

3.1 Urine에서 발생하는 냄새물질들의 발생농도의 분포

본 연구진은 urine에서 발생하는 냄새물질을 4개의 기기분석시스템을 이용하여 urine 시료의 보관방법 및 시료채취 온도에 따른 냄새물질의 특성과 배출 농도를 조사하였다. Urine에서 발생하는 20가지 대상 성분들은 7개의 그룹으로 구분하여 제시하였다. 농도

의 산출결과를 살펴보면, (1) aromatic그룹에서 B, S 성분, (2) alcohol그룹과 ester그룹의 해당하는 i-BuAl 성분과 BuAc 성분, (3) aldehyde그룹의 BA, IA, VA 성분은 총 10개의 모든 시료에서 검출한계 이하로 나타났다. 즉, urine의 냄새에 기여도가 미미한 것으로 나타났다. 반면, aromatic그룹의 T 성분, ketone그룹의 MEK 성분, sulfide그룹의 CH₃SH, CS₂ 성분, NH₃ 성분의 경우, 전체 시료에서 모두 적정 수준 이상으로 나타나 urine 냄새에 기여한다는 것을 확인할 수 있었다(표 4). 특히 지정악취물질에 해당하는 NH₃의 경우, 총 10개 중 6개의 시료에서 기타 지역 기준치인 1,000 ppb 이상의 농도값을 나타냈다.

즉, NH₃의 발생은 실온상태인 25°C에서 보다 37°C에 노출 시 그 발생량이 증가하는 것을 확인하였다. 그러나 그 이외에 4개의 시료에서도 600 ppb 이상의 높은 농도값을 나타냈다. 따라서 NH₃ 성분의 경우 urine 냄새에 양적으로 상당부분 차지하는 것을 확인하였다.

Table 4. Concentration of VOCs and reference compounds determined from urine samples treated by different approaches (in ppb).

Order	Group	Compounds	Threshold ^a (ppbv)	Concentration									
				1-O-L	1-O-H'	2-R-L	2-R-H'	2-F-L	2-F-H'	3-R-H	3-R-H'	3-F-H	3-F-H'
1	Aromatic	B	2,700	<u>0.11^b</u>	<u>0.11</u>	<u>0.15</u>	<u>0.15</u>	<u>0.15</u>	<u>0.15</u>	<u>0.36</u>	<u>0.36</u>	<u>0.36</u>	<u>0.36</u>
2		T	330	18.4	15.2	21.3	26.3	20.1	21.5	42.3	3.35	14.9	29.3
3		p-X	58.0	0.99	0.74	<u>0.10</u>	<u>0.10</u>	<u>0.10</u>	<u>0.10</u>	1.37	<u>0.41</u>	0.44	0.44
4		S	35.0	<u>0.07</u>	<u>0.07</u>	<u>0.27</u>	<u>0.27</u>	<u>0.27</u>	<u>0.27</u>	<u>0.27</u>	<u>0.27</u>	<u>0.27</u>	<u>0.27</u>
5	Ketone	MEK	440	0.88	2.62	1.62	3.35	1.52	3.27	1.38	0.59	0.59	1.35
6		MIBK	170	<u>0.10</u>	<u>0.10</u>	0.36	0.51	0.50	0.46	<u>0.32</u>	<u>0.32</u>	<u>0.32</u>	<u>0.32</u>
7	Alcohol	i-BuAl	11	<u>0.22</u>	<u>0.22</u>	<u>0.59</u>	<u>0.59</u>	<u>0.59</u>	<u>0.59</u>	<u>0.59</u>	<u>0.59</u>	<u>0.59</u>	<u>0.59</u>
8	Ester	BuAc	16	<u>0.10</u>	<u>0.10</u>	<u>0.35</u>	<u>0.35</u>	<u>0.35</u>	<u>0.35</u>	<u>0.35</u>	<u>0.35</u>	<u>0.35</u>	<u>0.35</u>
9	Sulfide	H ₂ S	0.41	2.79	5.61	<u>0.25</u>	9.75	<u>0.25</u>	1.26	<u>0.18</u>	0.85	<u>0.18</u>	1.15
10		CH ₃ SH	0.07	0.94	1.07	0.74	32.6	1.55	7.01	2.43	4.36	1.37	4.91
11		DMS	3.00	9.37	9.23	0.88	9.80	0.77	1.95	1.04	1.14	<u>0.14</u>	1.26
12		CS ₂	210	0.90	2.13	0.80	3.86	0.32	0.31	1.89	1.95	1.50	2.07
13		DMDS	2.20	0.11	0.76	0.76	12.4	0.66	1.89	<u>0.09</u>	1.46	<u>0.09</u>	1.48
14	Aldehyde	FA	500	<u>0.54</u>	<u>0.54</u>	<u>0.54</u>	<u>0.54</u>	<u>0.54</u>	<u>0.54</u>	10.2	<u>0.54</u>	4.26	<u>0.54</u>
15		AA	1.50	<u>0.50</u>	18.5	<u>0.48</u>	<u>0.48</u>	<u>0.48</u>	21.4	18.1	21.2	1.64	23.6
16		PA	1.00	<u>0.45</u>	3.85	<u>0.46</u>	0.22	<u>0.46</u>	0.65	<u>0.48</u>	<u>0.48</u>	<u>0.48</u>	<u>0.48</u>
17		BA	0.67	<u>0.53</u>	<u>0.53</u>	<u>0.64</u>	<u>0.64</u>	<u>0.64</u>	<u>0.64</u>	<u>0.50</u>	<u>0.50</u>	<u>0.50</u>	<u>0.50</u>
18		IA	0.10	<u>0.64</u>	<u>0.64</u>	<u>0.99</u>	<u>0.99</u>	<u>0.99</u>	<u>0.99</u>	<u>0.67</u>	<u>0.67</u>	<u>0.67</u>	<u>0.67</u>
19		VA	0.41	<u>0.64</u>	<u>0.64</u>	<u>1.07</u>	<u>1.07</u>	<u>1.07</u>	<u>1.07</u>	<u>0.71</u>	<u>0.71</u>	<u>0.71</u>	<u>0.71</u>
20	Ammonia	NH ₃	1,500	805	724	720	1470	630	2250	1757	2956	1673	3179

^aRefer to Nagata (2003)

^bUnderline (blue) value means concentration level below the detection limit

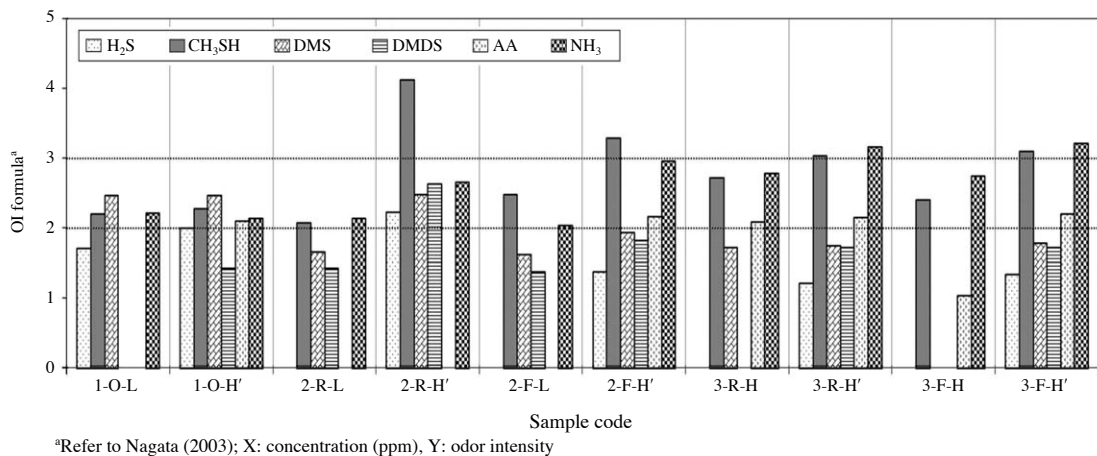


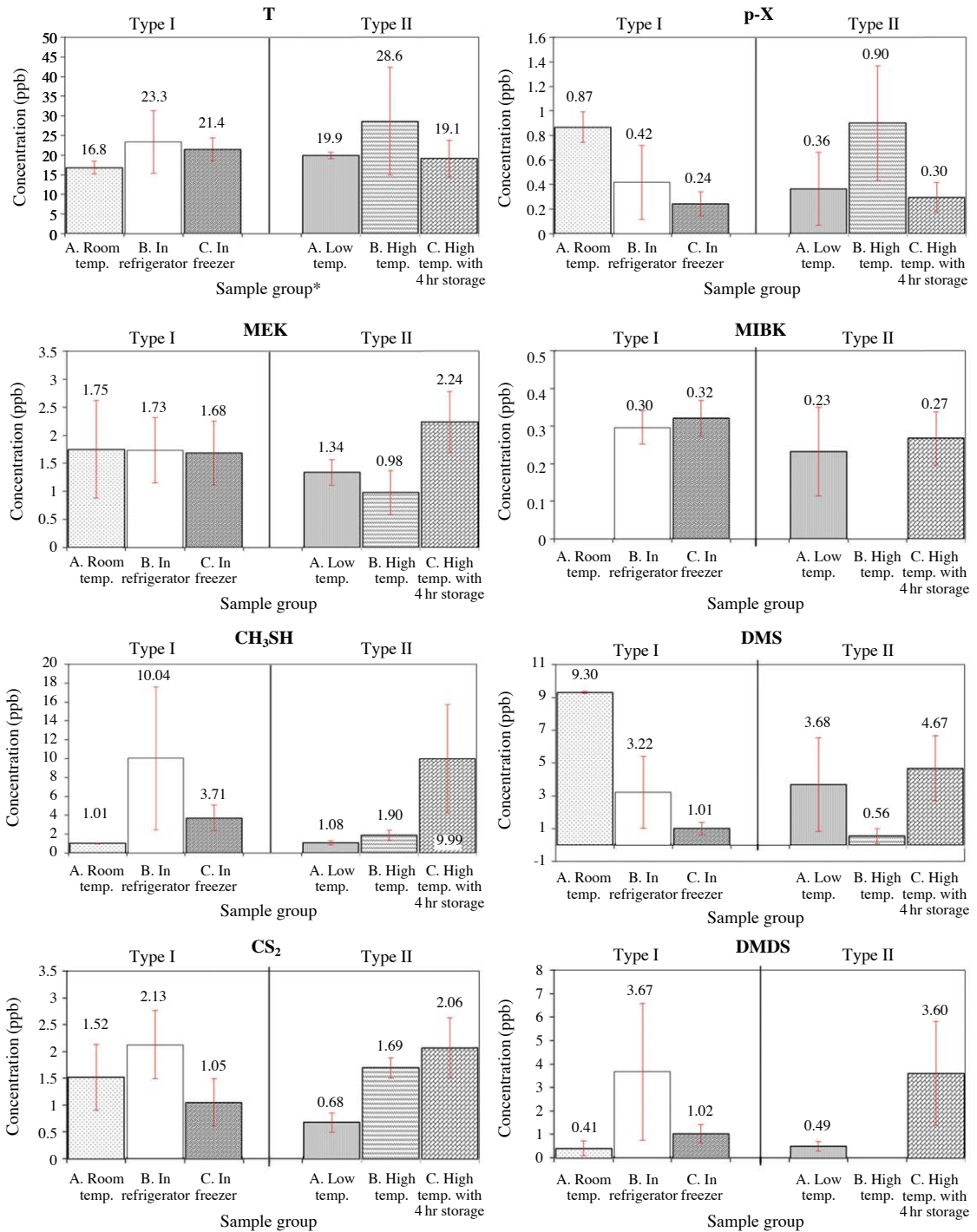
Fig 2. Odor intensity (OI) formula for each odorant and the resulting OI values.

3. 2 Urine에서 발생하는 냄새물질들의 기여도 평가

이를 좀 더 객관적인 기준으로 비교하기 위해, 시료의 보관방법과 시료채취 온도 조건에 따라 urine에서 발생하는 냄새물질의 기여도 평가를 진행하였다. 이를 위해, sample code별로 측정된 개별성분 농도의 결과를 함수식(Nagata, 2003)에 대입한 후 악취강도(Odor intensity: OI)로 환산하여 제시하였다(그림 2). 이때, 기기검출한계 이하의 결과값과 환산을 위한 함수식이 없거나 환산치가 음의 값을 나타낸 경우는 제외하였다. 결과값은 보통 0~5도의 범위로 나뉘 표기하며, [0] 무취(취기를 전혀 감지하지 못함), [1] 감지취기(약간의 취기를 감지), [2] 보통취기(보통정도의 취기를 감지), [3] 강한취기(강한취기를 감지), [4] 극심한 취기(아주강한 취기를 감지), [5] 참기 어려운 취기(견딜 수 없는 취기)로 구분할 수 있다. 그 결과, Sulfide 그룹과 Ammonia 성분이 urine에서 발생하는 악취에 기여하는 정도가 가장 큰 것으로 나타났다. 특히, CH_3SH 성분과 NH_3 성분의 경우 전체시료에서 2~4도의 값으로 urine에서 발생하는 냄새의 가장 중요한 성분으로 나타났다. 특히, CH_3SH 성분의 경우 냉장보관(R)과 냉동보관(F)을 거쳐 각각 37°C에서 4시간 경과(H') 후 분석한 시료에서 악취강도 3 이상의 값으로 나타나 urine 냄새에 기여도가 높은 것을 확인하였다.

3. 3 시료의 보관방법과 시료채취 온도조절에 따른 냄새물질 발생 경향성 비교

전체의 시료 중 기기검출한계 이하의 결과값으로 나타난 7개의 성분(B, S, i-BuAl, BuAc, BA, IA, VA)을 제외한 나머지 13개의 성분을 시료의 보관방법(Type I)과 시료채취 온도조절(Type II)로 구분하여 각 성분별 다른 발생특성을 확인하고자 하였다(그림 3). 우선 Type I의 결과를 비교해 본 결과, 3가지의 조건에서 전체의 결과값이 나타난 성분은 총 11개(T, p-X, MEX, CH_3SH , DMS, CS_2 , DMDS, NH_3 , H_2S , AA, PA)의 성분으로 나타났다. NH_3 , AA의 경우 3가지의 보관방법 중 실온상태에서 발생농도가 가장 낮게 나타났다. 냉장상태와 냉동상태의 순으로 농도가 증가하였다. 이와 반대로 p-X, MEX, DMS, H_2S 의 경우 실온상태>냉장상태>냉동상태의 순으로 농도가 감소하는 패턴으로 나타나는 것을 확인할 수 있었다. T, CH_3SH , CS_2 , DMDS 성분의 경우 실온상태와 냉동상태에 비해 냉장상태로 보관했을 때의 발생 농도값이 높은 경향을 보이는 것으로 나타났다. 그러나 PA 성분은 냉장상태로 보관했을 경우, 실온상태와 냉동상태로 보관했을 때보다 발생농도가 낮은 것으로 나타났다. 시료채취 온도에 따른 발생패턴을 확인하기 위해, Type II 시료를 비교 분석하였다. 결과, CH_3SH , CS_2 , NH_3 은 실온<인체온도<인체온도 4시간 경과 순으로 농도가 증가하는 패턴으로 나타났다. MEK, DMS의 성분도 37°C에서의 농도값보다 실온과 37°C



*Comparison made after excluding compounds below the method detection limit (B, S, i-BuAl, BuAc, BA, IA and VA).

Fig. 3. Comparison of urine odorant levels between different storage conditions (Type I) and sampling temperature conditions (Type II).

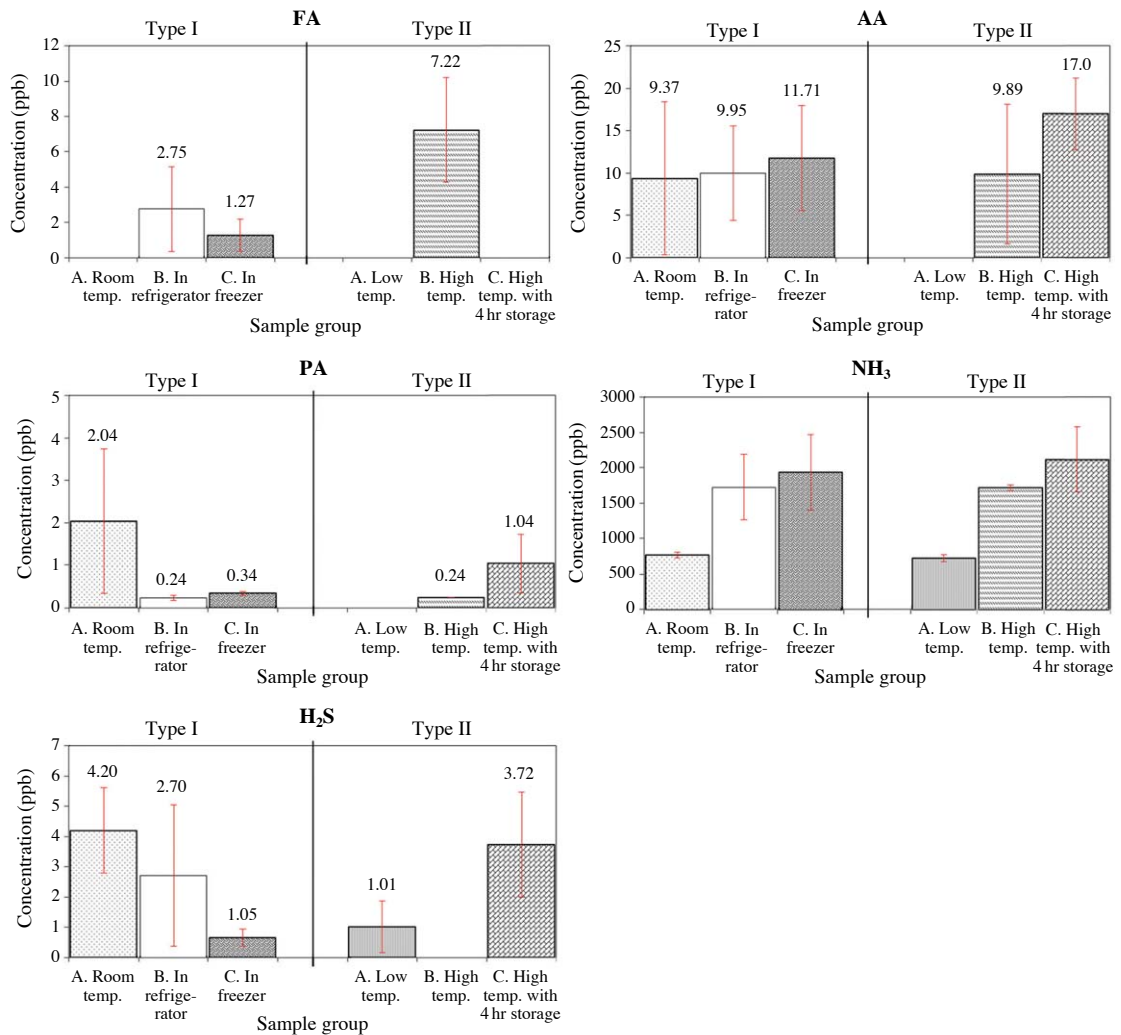


Fig. 3. Continued.

에서 4시간 경과 후 분석한 농도의 값이 더 높은 패턴을 보였다. 그러나 이러한 전반적인 경향보다 AA, PA 성분들은 실온, DMDS, MIBK, H₂S 성분은 37°C, FA 성분은 실온과 37°C에서 4시간 경과 후 분석하였을 경우 검출한계 이하로 나타나 경향성을 확인할 수 없었다. 따라서 이런 예외적인 경우들을 제외하면, 전반적으로 고온도 상태에서 장시간(4시간) 방치할 경우, 미생물의 활동이 증가하여, 악취의 발생을 촉진하는 것으로 나타났다.

3. 4 통계적 유의성 검정

Urine에서 발생하는 악취물질들의 발생특성을 명확하게 평가하기 위해, 시료보관방법(실온상태: O, 냉장상태: R, 냉동상태: F)과 시료채취 온도(실온: L, 인체온도: H, 인체온도 4시간 경과: H')의 차이를 통계적으로 판단하기 위하여 t-test를 실시하였다(표 5). 이 때, 전체의 시료에서 검출한계가 나타난 성분을 제외한, 즉 전체의 시료에서 모든 농도값이 나타난 5개(T, MEK, CH₃SH, CS₂, NH₃)의 성분을 이용하여 검정을 실시하였다. 우선 보관방법에서의 각 성분

Table 5. Results of the paired t-test between different storage conditions and sampling temperature conditions.

		Storage conditions			Sampling conditions		
		O/R	O/F	R/F	L/H	L/H'	H/H'
T	p-value	0.62	0.37	0.83	0.04	0.90	0.02
	t	0.54	1.01	0.22	3.63	0.14	3.60
MEK	p-value	0.99	0.95	0.95	0.23	0.27	0.78
	t	0.02	0.07	0.06	1.50	1.20	0.29
CH ₃ SH	p-value	0.47	0.26	0.44	0.01	0.29	0.55
	t	0.80	1.32	0.82	5.41	1.17	0.65
CS ₂	p-value	0.59	0.57	0.21	0.00	0.12	0.22
	t	0.59	0.61	1.39	9.95	1.82	1.40
NH ₃	p-value	0.24	0.22	0.78	0.00	0.06	0.15
	t	1.38	1.46	0.29	37.6	2.28	1.71

따라 O/R, O/F, R/F로 구분하여 t-test를 실시한 결과, 5개의 성분이 3개의 조건에서 p값이 0.22 이상으로 나타나 모두 유의하지 않은 것을 확인하였다. 반면, 각 성분을 시료채취 시 온도조건으로 구분하여 L/H, L/H', H/H'로 나눠 t-test를 실시한 결과, L/H 조건에서 T, CH₃SH, CS₂, NH₃ 성분의 p값이 각각 0.04, 0.00, 0.00, H/H' 조건에서 T 성분의 p값이 0.02 이하의 값으로 나타나 양자 간의 차이가 유의한 것을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 urine에서 발생하는 냄새물질의 배출특성을 파악하고자, 시료저장방법을 실온상태: 25°C (O), 냉장상태: 4°C (R), 냉동상태: -15°C (F)로 구분하여 보관한 시료를 다시 설정한 온도조건으로 맞춘 후 분석하였다. 즉, 이들 시료를 이용하여, 실제 시료채취 시 실온: 25°C (L), 인체온도: 37°C (H), 인체온도 4시간 경과: 37°C (H')로 구분하여 채취 분석함으로써 발생특성을 두가지 기준을 조합하여 평가하였다. 이때, 발생성분의 특성을 고려하여 4개의 기기분석(GC/MS, GC/PFPD, HPLC/UV, UV/VIS)을 이용한 정량분석을 실시하였다.

분석결과 T, MEK, CH₃SH, CS₂, NH₃의 성분은 전체 시료에서 모두 적정수준 이상으로 검출됨에 따라 urine의 냄새 기여물질임을 확인할 수 있었다. Urine의 경우 악취를 유발할 수 있는 물질이지만 이에 대

한 악취기준은 없는 실정이다. 따라서, 이를 평가하기 위해 환경부에서 제시한 기타 지역 악취배출허용기준을 기반으로 urine에서 발생하는 악취도를 평가하였다. 그 결과, 다수의 시료에서 CH₃SH, NH₃ 성분이 기준을 초과하는 것으로 나타나 주요 냄새물질임을 확인할 수 있었다. 발생 기여도를 객관적인 수치로 확인하기 위해 개별성분 농도의 결과를 합수식에 대입한 후 악취강도(OD)를 확인한 결과 CH₃SH 성분과 NH₃ 성분의 경우 전체 시료에서 2~4도의 값으로 urine에서 발생하는 냄새의 주요물질로 나타났다. 이와 반대로 B, S, i-BuAl, BuAc, BA, IA, VA는 모든 전체 시료에서 검출한계 이하의 값으로 나타나 urine에서 발생하는 냄새에는 기여하지 않는 것으로 나타났다.

시료 보관방법과 시료채취 온도에 따른 패턴을 구분하여 확인하였다. 우선 시료 보관방법에 따른 비교 결과 p-X, MEK, DMS, H₂S, PA 성분은 실온상태에서, T, CH₃SH, CS₂, DMDS, FA 성분은 냉장상태에서, NH₃, MIBK, AA 성분은 냉동상태에서 각각 높은 값을 나타냈다. 시료채취 온도에 따른 패턴을 확인해 본 결과, 인체온도에서 T, p-X, FA, 인체온도 4시간 경과 후 분석결과에서는 MEK, CH₃SH, DMS, CS₂, DMDS, NH₃, MIBK, H₂S, AA, PA 성분에서 농도값이 높게 나타났다. 실온에서 시료채취를 진행할 때 타 조건에 비해 높게 나타나는 성분은 없었다. 이들의 특성을 통계적으로 평가하고자 전체 시료에서 모든 농도값이 나타난 5개의 성분을 이용하여 t-test를 실시한 결과, 시료 보관방법에서는 통계적 유의성이 나타나지 않았으나, 시료채취 방법에서는 L/H 조건(T, CS₂, NH₃)

과 H/H' 조건(T)에서 통계적 유의성을 나타냈다. 즉, urine의 냄새물질은 시료의 보관방법에 따른 차이보다 시료채취 조건온도변화에 따른 영향이 urine의 냄새물질의 활성화에 기여한다는 점에서 보다 더 발생특성에 크게 영향을 미치는 것으로 사료된다. 추후 심화 연구를 통해 urine에서 발생하는 악취물질의 다양한 성분들의 물리화학적 특성과 시료채취 시 환경 조건(온도 및 습도 등)과의 관계를 확인하고, 이와 더불어 미생물이 악취발생에 미치는 영향을 파악해야 할 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구를 지원한 한국연구재단에 감사의 말씀을 전합니다(2009-0093848).

References

- Fujii, T., S. Kawabe, T. Horike, T. Taguchi, and M. Ogata (1999) Simultaneous determination of the urinary metabolites of toluene, xylene and styrene using high-performance capillary electrophoresis Comparison with high-performance liquid chromatography, *J. Chromatogr. B*, 730, 41-47.
- Han, S.-B., S.-J. Lee, C.-W. Lee, S.-H. Yoon, S.-K. Joung, and J.-R. Youm (2006) Rapid and simultaneous determination of metabolites of organic solvents in human urine by high-performance liquid chromatography using a monolithic column, *Anal. Sci. Technol.*, 19(5), 433-440. (in Korean with English abstract)
- Heo, S.-C., J.-S. Min, J.-S. Park, M.-A. Lim, and S.-W. Park (2004) Method Validation and Uncertainty Estimation for Toluene Measurement in Biological Fluids by HS-GC, *Anal. Sci. Technol.*, 17(6), 443-453. (in Korean with English abstract)
- Jo, S.-H., K.-H. Kim, Y.-H. Kim, M.-H. Lee, J.-H. Ahn, J.E. Szulejko, J.-R. Shon, C.E.-Y. Ryu, and A.Y.-H. Kim (2013) Study of odor from boiled eggs over time using gas chromatography. *Microchem. J.*, 110, 517-529.
- Korea Ministry of Environment (KMOE) (2008) Malodor Prevention law of Korea Ministry of Environment.
- Mürer, J.L., J.M. Christensen, and T. Midtgaard (1994) Determination of the urinary metabolites of styrene: estimation of the method evaluation function and evaluation of reference values in Danish subjects, *Int. Arch. Occup. Environ. Health.*, 65, 313-318.
- Nagata, Y. (2003) Measurement of odor threshold by triangle odor method, odor Measurement Review, Ministry of Environment (MOE), Japan, pp. 118-127.
- National Police Agency (NPA) (2001) Korean National Police Agency White Paper.
- Pandey, S. and K.-H. Kim (2011) Human body-odor components and their determination, *Trends Anal. Chem.*, 30, 784-796.
- Park, H.-W., D.-A. Ko, D.-S. Lee, S.-H. Hwang, and Y.-M. Jo (2012) Decomposition of Odorous Toluene Vapor by Peroxide Ions, *KOSORE*, 11(4), 159-166. (in Korean with English abstract)
- Tomokuni, K. and M. Ogata (1972) Simple method for determination of urinary δ -aminolevulinic acid as an index of lead exposure, *Clin Chem*, 18(12), 1534-1538.
- Yun, S.-H., S.-Y. Kim, T.-Y. Hwang, K.-C. Won, J.-Y. Do, S.-J. Lee, Y.-M. Park, K.-S. Jun, G.-H. Lee, D.-Y. Lee, K.-S. Park, and J. Sakong (2010) The Concentration of Cadmium in Urine, and Its Role in Health-risk Assessment of Residents in the Vicinity of Abandoned Mines in Gyeongsangbuk-do, Korea, *Korean J Occup Environ Med*, 22(3), 251-261. (in Korean with English abstract)
- Zlatkis, A., W. Bertsch, H.A. Lichtenstein, A. Tishbee, F. Shunbo, H.M. Liebich, A.M. Coscia, and N. Fleischer (1973) Profile of volatile metabolites in urine by gas chromatography-mass spectrometry, *Anal. Chem.*, 45, 763-767.