

대기 중 카보닐 계열 성분의 분석기법의 연구: 포름알데하이드와 DNPH의 반응 특성을 중심으로

홍윤정 · 김기현*

세종대학교 지구환경과학과

(2004. 6. 30 접수, 2004. 10. 14 승인)

Some considerations for the determination of carbonyl compounds in air: Reaction characteristics of formaldehyde with 2,4-DNPH

Y.-J. Hong and K.-H. Kim*

Dept. of Earth & Environmental Sciences, Sejong University, Seoul, Korea 143-747

(Received Jun. 30, 2004, Accepted Oct. 14, 2004)

요 약 : 독성과 자극성을 지닌 포름알데하이드와 아세트알데하이드 등을 위시한 카보닐계 성분들은 실내오염 및 악취의 주요 성분으로 지목되고 있다. 따라서 이들에 대한 정성, 정량적 분석방법을 이해하는 것은 실내오염 및 악취 등과 연계된 환경 문제를 규명하기 위한 가장 기초적인 출발점으로서의 의미를 지닌다. 본 연구에서는 HPLC/UV법에 기초하여 포름알데하이드와 관련된 환경분석학적 특징을 다각도에서 진단하였다. 이를 위해 실제 환경시료 중에서 이들을 분석하는 것과 유사한 조건으로 여러 가지 검출특성을 평가하였다. 표준용액 시료를 다양한 농도 대에서 반복 분석한 결과를 토대로 정밀도를 평가한 결과, 대체로 2% 내외의 양호한 수준의 상대표준오차를 확인하였다. 또한 포름알데하이드의 검출한계를 5 L의 대기시료로부터 채취한 것으로 가정하였을 때, 그 값은 0.5 ppb 수준으로 나타났다. 또한 장기간에 걸쳐 확보한 다수의 검량곡선 자료를 이용하여 검량선의 변이특성을 평가한 결과, 검량곡선의 기울기 값에 대한 상대표준오차가 3% 내외로 대단히 안정적인 조건을 유지하는 것으로 확인되었다. 실제 포름알데하이드와 2,4-DNPH의 용액상 반응을 평가한 결과, 평행에 도달하기 까지 비교적 긴 시간 (약 1시간 30분 정도)이 소요되는 것으로 나타났다. 적정수준의 포름알데하이드를 검출하기 위해서는 DNPH의 농도를 적정수준으로 유지하여 한다는 점도 확인 하였다. 예를 들어, 실내공기 규제 기준의 20배 수준의 포름알데하이드 (90 L 공기를 임핀저로 채취할 때, 흡습액 중에 6 ng/ μ L 수준의 농도)를 검출하기 위해서는 DNPH의 농도를 적정수준 (약 160 ng/ μ L 이상)으로 유지해야 하는 것으로 나타났다. 결과적으로 대기시료의 채취에 사용되는 카트리지 용출방식의 안정도에 대해서도 다양한 평가가 필요한 것으로 사료된다.

* Corresponding author

Phone : +82+(0)2-3408-3233 Fax : +82+(0)2-499-2354

E-mail : khkim@sejong.ac.kr

Abstract : A number of carbonyl compounds including formaldehyde and acetaldehyde are well known for their toxicity and irritancy. Hence, acquisition of both qualitative and quantitative tool for their analysis is essential to resolve issues associated with malodor or indoor pollution. Using HPLC/UV method, we examined various aspects involved in the measurements of formaldehyde in environmental samples. The results of our analysis indicated that its detection was made as low as 0.5 ppb (assuming 5 L of sample volume), while its precision was maintained near 2% in terms of relative standard error (RSE). When the stability of calibration was checked by variability of slope values obtained over long-term period (e.g., one month), its values were found to remain constantly with RSE values of 3%. It was also found that liquid-phase reaction between formaldehyde and DNPH proceed very slowly to attain equilibrium (one and half hour), while requiring adequate amount of DNPH to form their derivatives. The overall results of our study thus suggest that there are a number of factors to consider for the accurate analysis of formaldehyde in ambient air.

Key words : formaldehyde, acetaldehyde, indoor pollution, malodor, air sample

1. 서 론

많은 현대인들은 사무실 및 가정을 위시한 실내 공간에서 오랜 시간 동안 체류하게 된다. 그런데 일반적으로 실내 공기 중에는 일산화 탄소, 포름알데히드, 부유분진, 질소 산화물, 라돈 등을 위시한 여러 가지 오염물질들이 실외보다 높은 수준으로 존재한다.¹ 근래에 들어 각종 건축장비 및 설비자재의 고급화에 따라 이들의 제조과정에서 직간접적으로 유입된 유해물질들이 증기 또는 가스의 형태로 배출되며, 장기간 지속적으로 실내공기를 오염시키는 것으로 밝혀지고 있다.² 특히 이와 같은 실내오염인자들 중에서 발암성 및 자극성을 띤 포름알데하이드의 유해성이 알려지면서, 주요 관리대상으로 다루어 지고 있다.³ 실내 공기질에 대한 일반 대중의 관심 증가로 인해, 공기청정기를 비롯한 관련 분야의 제품들이 무수하게 개발되고 있는 실정이다.

포름알데하이드는 건축물과 관계된 질병의 직접적인 원인 물질로서, 그 농도가 1 ppm 또는 그 이상에서 눈, 코, 목의 이상 증상을 초래하는 것으로 보고되고 있다.³ 포름알데하이드는 주로 일반 주택 및 공공건물에 많이 사용되는 단열재용 건설 재료 (urea formaldehyde foam insulation; UFFI), 접착제, 실내가구의 옷 (동양에서 천 연도료로써 오래 전부터 사용되어 온 옷칠은 생활도구나 식기의 표면에 입혀주면 견고한 막을 형성시킴), 가스난로의 연소 과정, 흡연 등을 통해 발생하는 것으로 보고되고 있다.⁴ UFFI를 사용하는 주택의 주민을 조사

한 결과, 장기간의 노출에 따른 정신적 불안정, 기억력 상실, 정신집중 결여 등의 증상을 경험하는 것으로 보고되고 있다.⁴ 아크롤린 또한 휘발성과 독성이 강한 물질로, 눈, 코의 점막, 호흡기, 피부를 자극하는 것으로 알려져 있다.⁵ 아세톤의 경우 200~300 ppm에서 강한 냄새를 느끼고, 500 ppm에서는 눈, 코, 목에 자극을 느끼게 되며, 1000 ppm 이상에서는 두통, 구역질을 경험하는 것으로 알려져 있다.⁶ 프로피온 알데하이드의 경우, 흰쥐를 이용한 실험에서 8000 ppm 수준에서 4시간 이상 노출될 경우, 대부분 사망하는 것으로 확인되고 있다. 사람의 경우, 강한 마취성과 함께 피부점막에 자극을 받고, 간장해, 돌연변이 유발, 폐장해 등이 초래되는 것으로 알려져 있다.⁷

카보닐 계열의 성분들은 대부분이 강한 독성을 동시에 지니고 있어, 악취문제를 위시한 여러 가지 환경 문제를 유발할 소지도 동시에 안고 있다. 따라서 이들 성분에 대한 이해를 높이기 위해, 이들의 정성, 정량적 분석 방법과 관련된 기초 자료를 확보하는 것은 중요한 의미를 지닌다. 현재 카보닐 계열을 분석하는 방법으로는 크게 GC/ECD 또는 GC/MS 방법과 HPLC/UV방법 등이 주로 활용되고 있다.⁸ 그러나, GC로 분석할 경우, carbonyl compounds를 DNPH로 유도체화 할 경우의 부반응을 일으키는 문제점이 지적되었다.⁹ 따라서 본문에서는 기존의 분석 방법 중 가장 보편적으로 활용되는 HPLC/UV 방법을 이용하여, 포름알데하이드에 대한 환경분석학적 연구를 하였다.

2. 연구 방법

일반적으로 저분자량인 카보닐 계열의 성분들을 분리하기 위하여, 분리능과 정밀도가 뛰어난 HPLC와 UV 방법이 주로 권장되고 있다.¹⁰ 본 연구에서도 HPLC/UV법에 기초하여, 포름알데하이드의 분석 특성을 연구하고자 하였다. HPLC용 펌프는 이중 헤드펌프 (dual head pump)를 이용하여, 이동상의 압력 변화에 따른 노이즈 (noise)를 최소화 시켰다. 이러한 분석 방법을 사용할 경우, carbonyl 화합물의 검출은 비극성인 DNPH 화합물의 형태로 이루어 진다. 따라서 이들을 효과적으로 분리하기 위해, 25 cm × 4.6 mm id particle size 5µm 비극성 컬럼인 Hichrom 5 C18를 사용하였다. 또한 이동상 용액은 머무름시간 (RT)이 거의 비슷한 acrolein, acetone, propionaldehyde 성분들에 대해, 효과적인 분리율을 보이는 70% acetonitrile 용액 (acetonitrile : water = 7:3) 을 사용하였다. 이동상의 유량은 1 mL/min으로 고정된 조건에서 분석을 수행하였다.

알데하이드 성분의 검출에 사용된 UV 방식은 감도가 10⁻¹⁰ g/mL로 다른 분석방법에 비해 뛰어난 편이다.⁹ 또한 시료에 대한 선택성이 강하고, 기울기 용리의 적용이 가능한 특성을 가지고 있다. UV검출기 (Lab Alliance, Model 500)는 빛의 파장을 흡수할 수 있는 발색단을 가져야 검출이 가능하기 때문에, 카보닐 계열 화합물들과 2,4-DNPH의 혼합물을 형성시킨 후, 이들 유도체의 감응

도가 가장 뛰어난 360 nm에서 검출하였다.

실제 대기 중 포름알데하이드의 채취와 분석에 관련된 검출과정의 화학반응적 특성을 규명하기 위해, 공정 시험법 등에서 제시된 바와 같이 HPLC분석 방법을 위주로 연구를 하였다. 이를 위해 실험실에서 제조한 DNPH 용액에 임편저를 이용해 흡수시키는 방식을 위주로 실험하였다. 그리고 이와 동시에 실제로 대기질 분석에 가장 많이 사용되는 Lp-DNPH 카트리지를 이용한 분석도 보조적인 방식으로 비교분석에 활용하였다. DNPH 용액은 2,4-디니트로페닐하이드라존 (Aldrich, 97%) 0.2 g을 인산 (H₃PO₄, Aldrich, 85%) 0.5 mg을 포함한 acetonitrile (J.T. Baker, 99.9%) 용액 1L에 가하는 방식으로 제조 하였다.¹¹ 본 논문에서는 포름알데하이드의 표준용액 (formalin 용액 (호리제약주식회사, formaldehyde 수용액 37%)을 단계별로 희석하여, 1/10,000배인 37 ng/µL 수준의 formaldehyde 표준용액을 제조)을 이용하여, DNPH와의 화합물 형성 과정을 여러 각도로 분석하였다. 그리고 알데하이드 성분의 분석과 관련된 검출한계, 정밀도 등 기본적인 분석 특성을 비교하고 평가하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. 정밀도와 검출한계

각 카보닐 성분들의 계측과 관련된 정밀도를 평가하기 위하여, Carbonyl-DNPH (MIX 1 Catalog NO. 47649-

Table 1. Results of triplicate analysis for the computation of precision in terms of relative standard error (RSE)

[A] Concentration of standard analytes used for triplicate analysis: All concentrations in ng								
NO.	Dilution factor	Formaldehyde	Acetaldehyde	Acrolein	Acetone	Propionaldehyde	Butyraldehyde	Benzaldehyde
Primary standard	1	215	196	119	122	122	143	185
Solution A	1:75	2.87	2.61	1.59	1.63	1.63	1.91	2.47
Solution B	1:3000	0.07	0.07	0.04	0.04	0.04	0.05	0.06
[B] Results of triplicate analysis of working standard solution A (75 times dilution of primary standard): All concentrations in ng								
Order of analysis		Formaldehyde	Acetaldehyde	Acrolein	Acetone	Propionaldehyde	Butyraldehyde	Benzaldehyde
1st		3.03	2.79	1.71	0.16	0.17	0.19	0.25
2nd		3.10	2.86	1.75	0.16	0.17	0.19	0.25
3rd		2.97	2.73	1.68	0.15	0.16	0.19	0.24
Mean		3.03	2.79	1.72	0.16	0.17	0.19	0.25
RSE		1.25	1.29	1.26	2.20	1.30	1.37	0.76
[C] Results of triplicate analysis of working standard solution B (3000 times dilution of primary standard): All concentrations in ng								
Order of analysis		Formaldehyde	Acetaldehyde	Acrolein	Acetone	Propionaldehyde	Butyraldehyde	Benzaldehyde
1st		0.07	0.07	0.04	0.04	0.04	0.05	0.06
2nd		0.07	0.07	0.04	0.04	0.04	0.05	0.07
3rd		0.07	0.07	0.04	0.04	0.04	0.05	0.07
Mean		0.07	0.07	0.04	0.04	0.04	0.05	0.06
RSE		0.71	0.77	0.73	1.29	0.76	1.43	2.46

U, Supelco)의 원액(acetaldehyde-DNPH 1000 µg/mL, acetone-DNPH 500 µg/mL, acrolein-DNPH 500 µg/mL, benzaldehyde-DNPH 500 µg/mL, n-butyraldehyde-DNPH 500 µg/mL, formaldehydes-DNPH 1500 µg/mL, propionaldehyde-DNPH 500 µg/mL 농도로 acetonitrile에 녹인 시약을 각각 75, 3000 배 희석 시킨 두 가지 희석배수의 작업용 표준시료를 각각 제조 사용 하였다(Table 1). 편의상 이들은 각각 [A], [B]로 명명하였다. 이처럼 농도 차이가 40배 이상인 두 가지 용액 [A], [B]를 동일한 조건에서 3회 반복 분석하였다. 이러한 분석 결과로 상대

표준오차 값 (relative standard error: RSE)을 산출하므로써, 재현성을 평가하였다.

$$RSE(\%) = \frac{SE}{Mean} \times 100$$

여기에서 RSE (%)=상대표준 오차, SE = 3회 반복분석한 측정치의 표준오차 (=SD/√N), Mean=반복분석 측정치의 평균을 의미한다. [A], [B] 표준용액에 함유된 각 성분들의 RSE는 각각 0.76~2.20%와 0.71~2.46%

Table 2. Derivation of detection limits of various aldehydes using HPLC method

(A) Computation of minimum quantifiable values of various aldehyde species (all in pg units).								
Order	Date	Formaldehyde	Acetaldehyde	Acrolein	Acetone	Propionaldehyde	Butyraldehyde	Benzaldehyde
1	04-2-12	12.7	16.8	18.6	22.2	22.0	27.0	36.7
2	04-2-13	18.1	24.1	26.5	31.7	31.5	38.6	52.5
3	04-2-16	20.9	27.8	30.6	36.6	36.4	44.5	60.6
4	04-2-19	14.9	19.7	21.8	26.0	25.9	31.6	43.1
5	04-2-26	16.5	21.9	24.2	28.9	28.7	35.1	47.8
6	04-2-26	17.9	23.7	26.2	31.3	31.1	38.1	51.8
7	04-2-26	18.4	24.4	26.9	32.1	31.9	39.1	53.2
8	04-2-26	13.7	18.2	20.1	24.0	23.9	29.2	39.8
9	04-2-26	18.3	24.3	26.8	32.0	31.8	39.0	53.0
10	04-2-26	17.1	22.7	25.1	30.0	29.8	36.4	49.6
11	04-2-27	21.8	29.0	32.0	38.2	38.0	46.4	63.2
12	04-3-4	18.5	24.6	27.1	32.4	32.2	39.4	53.7
13	04-3-4	19.1	25.3	27.9	33.4	33.2	40.6	55.2
14	04-3-4	19.8	26.3	29.0	34.6	34.4	42.1	57.3
15	04-3-4	13.4	17.8	19.6	23.4	23.3	28.5	38.8
16	04-3-4	34.3	45.5	50.2	60.0	59.6	72.9	99.2
17	04-3-5	15.3	20.3	22.4	26.8	26.6	32.6	44.4
18	04-3-5	22.6	29.9	33.0	39.4	39.2	47.9	65.2
19	04-3-5	22.4	29.7	32.8	39.1	38.9	47.6	64.8
20	04-3-5	22.2	29.4	32.5	38.8	38.5	47.2	64.2
21	04-3-9	15.8	20.9	23.1	27.5	27.4	33.5	45.6
22	04-3-9	18.8	25.0	27.6	32.9	32.7	40.0	54.5
23	04-3-9	20.3	26.9	29.7	35.5	35.3	43.2	58.8
24	04-3-10	12.7	16.8	18.5	22.1	22.0	26.9	36.6
25	04-3-12	15.8	20.9	23.1	27.6	27.4	33.5	45.6
26	04-3-16	20.2	26.8	29.5	35.3	35.1	42.9	58.4
27	04-3-16	21.5	28.5	31.4	37.6	37.3	45.7	62.2
Mean		18.6	24.7	27.3	32.6	32.4	39.6	53.9
SD		4.34	5.75	6.35	7.58	7.54	9.22	12.55
(B) Computation of detection limits (DL)								
Absolute mass (pg)*		13.0	17.3	19.0	22.8	22.6	27.7	37.7
Concentration (ppb)**		0.52	0.47	0.41	0.47	0.47	0.46	0.43

* For absolute DL, minimum quantifiable value is determined by calibrating the peak areas for 20 µL of samples; three times SD value of minimum quantifiable values are used as absolute DL.

** Values are derived by assuming 5 liter air at 20 °C and 1 atm pressure.

수준으로 나타났다.

HPLC 분석결과에서 noise와 peak가 구별되는 최소값 (S/N=3)을 이용하여 검출한계치 (detection limit: DL)를 구하였다 (Table 2). 이를 위해 2004년 2월 12일부터 3월 17일까지 한달 여 기간 동안 측정한 자료로부터 최소 검출 수준의 농도를 정하고, 이들 자료로부터 구한 표준 편차에 3배를 하여 DL값을 산출 하였다. 주요 알데하이드 성분들에 대한 DL값을 질량 단위의 절대값 (ng)으로 구한 결과는 Table 2에 제시된 바와 같다. 그리고 5 L의 대기시료 (20 °C, 1atm)를 DNPH 카트리지로 채취하고 5 mL의 acetonitrile 용액으로 이를 추출하였다고 가정하고, 시료의 부피를 감안한 DL 값 (ppb 단위)도 동시에 제시 하였다. (Table 2 (B))

3.2. 검량곡선의 안정도

카보닐 성분들에 대한 HPLC/UV 검량곡선의 시간적 변화추이를 평가하기 위한 한 가지 방법으로 검량곡선의 기울기 값 변화 추이를 일정기간에 걸쳐 비교 평가 해 보았다. 이를 위해 2004년 2월 6일부터 3월 9일 까지 한달 간 확보한 formaldehyde와 acetaldehyde의 검량곡선 기울기 값 자료를 이용하였다. Fig. 1에 제시된 결과를 보면, 비교적 긴 기간동안 확보한 기울기 값의 변화가 크지 않다는 것을 알 수 있다. Table 3에는 전체 비교기간의 검량기울기 값들에 대한 기본적인 통계량을 제시 하였다. Formaldehyde와 acetaldehyde는 각각 2.78 및 3.77%의 상대표준오차를 보이는 것 나타났다. Fig. 1과 Table 3에 제시된 결과를 보면, 이와 같은 HPLC/UV 방식의 분석은 시간적 관점에서 볼 때, 상당히 안정된 검량곡선을 생성한다는 것을 확인할 수 있다.

3.3. Formaldehyde-DNPH 유도체의 형성반응의 소요시간

용액상의 formaldehyde와 2,4-DNPH의 평형 반응을 시간의 함수로 평가하기 위한 실험을 시도 하였다. 이를 위해, 별도의 formaldehyde 표준용액을 다음과 같이 준비 하였다. 우선 formalin 용액을 37 ng/μL 수준의 formaldehyde 표준용액으로 단계별로 희석 제조하였다. 이 용액의 농도는 앞서 정밀도 등의 평가를 위해 사용한 카보닐 계열의 성분들이 복합적으로 함유된 Carbonyl-DNPH MIX 1 Catalog NO. 47649-U의 원액을 70배 희석한 것과 같은 농도 수준이다. 이 용액을 200 ng/μL의 2,4-DNPH 용액과 혼합 시켜 줌으로서 (formaldehyde

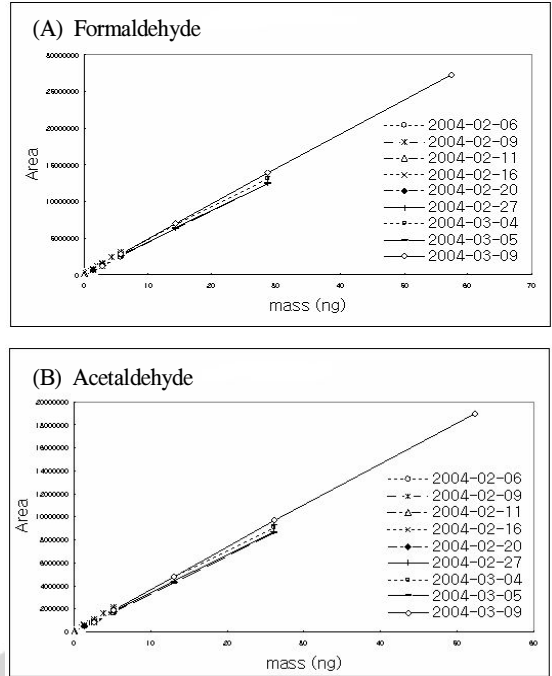


Fig. 1. Examination of long-term stability of calibration slopes: all slope values obtained for the total duration of one month period are compared for this purpose. Refer to Table 3 for the actual slope values.

Table 3. Changes in calibration slope values of formaldehyde and acetaldehyde through time (one month duration)

Day	Formaldehyde		Acetaldehyde	
	Calibration Slope	r ²	Calibration Slope	r ²
2004-02-06	412561	1.00	312628	1.00
2004-02-09	544900	1.00	417938	1.00
2004-02-11	501428	0.99	267762	0.99
2004-02-16	481781	0.99	367660	1.00
2004-02-20	492861	1.00	379171	1.00
2004-02-26	415375	1.00	319379	1.00
2004-02-27	450044	0.99	344363	1.00
2004-03-04	463288	1.00	353059	1.00
2004-03-05	435266	1.00	329861	1.00
2004-03-09	477846	1.00	363655	1.00
Mean	467535	1.00	345548	1.00
SD	41086	0.00	41246	0.00
RSE	2.78	0.09	3.77	0.09

표준용액 : 2,4-DNPH용액 = 1 : 4), 최종적으로 7.4 ng/ μ L 수준의 formaldehyde가 검출되는데 소요되는 시간적 변화 추이를 비교하였다. 실험당일인 2004-2-27에 확보한 검량곡선을 이용하여 농도를 산출하였다. Fig. 2에 제시된 바와 같으며, 용액상에서 양자 간의 반응은 비교적 느리게 진행된다는 것을 알 수 있다. Fig. 2에 나타난 것과 같이 약 1.5 시간이 소요된 시점부터 평형 농도에 근접하는 것을 확인할 수 있다.

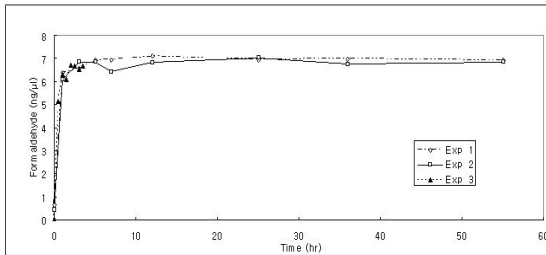


Fig. 2. A test of duration to check for the acquisition of equilibrium status of formaldehyde - DNPH derivatives as a function of time (Formaldehyde standard solution at concentration 7.4 ng/ μ L (Time of each experiments: Exp 1=04-03-17; Exp 2=04-03-09; and Exp 3= 04-03-16).

3.4. 포름알데하이드와 DNPH 유도체 형성의 조 절인자로서 DNPH 농도

본 연구에서 사용된 HPLC/UV 방식의 분석특성을 감안할 때, 카보닐류는 적정량의 DNPH와 결합이 되었을 때 UV로 검출이 이루어진다. DNPH량의 적정수준을 평가하기 위해, 다음과 같은 추가적인 실험을 수행하였다. 일단 포름알데하이드의 실내 기준농도인 100 ppb 의

최대 20배 수준을 임의의 기준으로 설정하고, 이를 공정 시험법에서 권장하는 바와 같이 임편저 방식으로 채취하고 검출하는 조건으로 가정해 보았다. Formaldehyde 2000 ppb은 3.33ng/mL (20 °C 1 atm)이므로 이 농도의 공기 90 L에는 약 0.30 mg의 formaldehyde가 존재하게 되고 이를 흡수액인 2,4-DNPH가 50 mL 들어 있는 임편저에 흡수 시킬 경우, 약 6.03 ng/ μ L의 formaldehyde를 검출되어야 한다. (이러한 조건이 맞을 때, 2 ppm 수준의 포름알데하이드가 존재한다고 볼 수 있다.)

Table 4에는 DNPH 용액과 formaldehyde의 표준용액을 혼합시켜, 양자의 유도체가 형성되는 과정을 DNPH 농도의 함수로 비교 하였다. 이러한 비교를 위해 혼합 용액에 포름알데하이드의 농도가 7.4 ng/ μ L로 고정되는 조건을 유지시키되, DNPH의 농도는, 20, 40, 80, 128, 160, 192, 224 ng/ μ L까지 7단계의 수준으로 변화되는 조건을 설정하였다. 그 결과 Fig. 3(A)에 제시된 바와 같이 DNPH의 농도가 80 ng/ μ L 수준 이상부터 실제 용액 중에 함유된 포름알데하이드의 농도와 유사한 수준으로 검출되는 것이 확인된다. 그림 Fig. 3 (B)에는 포름알데하이드와 반응하기 직전 및 반응 후 시점에 DNPH의 피크면적 차이를 농도의 함수로 비교하였다. 양 그림 모두 DNPH의 양이 포름알데하이드의 검출에 제한인자로 작용한다는 점을 명확하게 보여준다.

4. 결 론

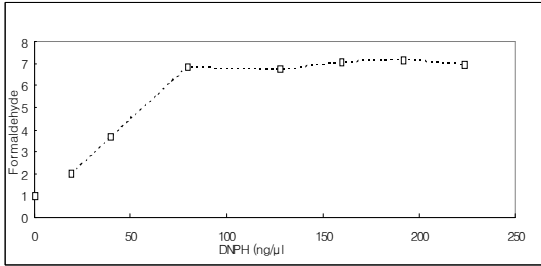
본 연구에서는 실내오염의 주성분 또는 주요 악취 유발성분인 포름알데하이드를 중심으로 카르보닐계 성분들에 대한 정성, 정량적 분석방법을 비교 분석하고자 하였다. 이를 위해, 본 연구에서는 HPLC/UV 법을 사용하여,

Table 4. The limiting role of DNPH in the detection of HCHO. The maximum detectible amount of HCHO is quantified at varying DNPH concentration of 20 to 224 ng/ μ L. All experiments were made at fixed HCHO concentration of 7.4 ng/ μ L.

DNPH concentration (ng/ μ L) in mixed solution	Formaldehyde detected (ng/ μ L)	DNPH Peak Area (unitless)	
		Before mixing with HCHO	After mixing with HCHO
20	1.97	7381890	47113
40	3.64	16002737	101361
80	6.87	40002190	1956725
128	6.76	64535601	22265312
160	7.08	80506702	39169095
192	7.15	98972598	54905985
224	6.94	116777545	72615681

*Experiment date : 04-02-27; ** All data taken after 1.5 h

(A) Amount of formaldehyde detected as a function of DNPH added. For this experiment, formaldehyde concentration was maintained at 7.4 ng/μL.



(B) Changes in integrated peak areas of DNPH both before and after reaction with HCHO (* experiment date : 04-02-27; and all data taken after 1.5 hr).

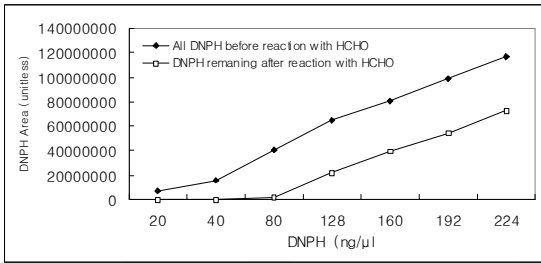


Fig. 3. A test to check for limiting role of DNPH in the formation of formaldehyde-DNPH derivatives. (Refer to Table 4 for the data used to draw this Fig. 3.

포름알데하이드의 환경분석학적 특징을 다각도에서 비교 진단하였다. 정밀도는 표준용액 시료를 다양한 농도대에서 반복 분석한 자료로 평가한 결과, 대체로 2% 내외의 양호한 수준의 상대표준오차를 유지하는 것으로 나타났다. 또한 5 L의 대기시료를 DNPH Cartridge에 채취한 조건을 가정하여 이들의 검출한계를 산출할 경우, 포름알데하이드의 DL은 0.52 ppb 수준으로 나타났다. 또한 한달 간 확보한 검량 결과 자료들로부터 기울기 값의 변화 추이를 검정하는 방식으로 검량선의 안정도를 평가하였다. 그 결과, 상대표준오차가 4% 이하 수준으로, 검량곡선의 변화가 미미하다는 것을 확인하였다. 카보닐 성분들의 검출에 사용되는 2,4-DNPH가 유도체를 형성하는데 소요되는 시간과 농도의 변화양상을 찾아보기 위해, 여러 가지 비교 실험을 추가적으로 수행하였다. 그 결과 시간적으로 평형에 도달하기 까지 약 1시간 30 분 정도 소요된다는 것을 확인 할 수 있었다. 또

한 포름알데하이드와 DNPH의 유도체 형성은 후자의 농도가 약 160 ng/μL 이상에서 안정적으로 이루어지는 것을 확인 할 수 있었다. 결론적으로 용액상에서 양자간의 반응을 정확하게 분석하기 위해서는 최소 160ng/μL 이상의 2,4-DNPH의 농도가 유지되는 조건에서 카보닐 성분들을 90분 이상 흡수 시켜야 할 것이다. 따라서 본 연구에 활용된 HPLC/UV 방식으로 카보닐 성분들을 정상적으로 분석하기 위해서는 이와 같은 한계 수준의 농도를 감안하여 DNPH 용액과 반응시키는 것이 중요하다는 것을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국학술진흥재단의 기초과학 연구 지원 사업 (2003-015-C00680)의 지원으로 이루어졌습니다.

참고 문헌

1. 이석일, “대구광역시 일부 지하 환경에서의 공기중 포름알데하이드 농도에 관한 연구”, 환경관리학회지, pp.49-66(1997).
2. Edvard Karlsson and Ueli Huber, “Influence of desorption on the indoor concentration of toxic gases” *Hazardous Materials*, **49**(1), 15-27(1996).
3. J. B. Schoenberg and C. A. Mitchell “ Airway disease caused by phenolics (Phenol-Formaldehyde) resin exposure”, *Arch. Environ. Health*, **30**, 572-577 (1975).
4. M. B. Schenker and S. T. Weiss, “Health Effects of indoor formaldehyde exposure”, *International Symposium on Indoor Air Pollution, Health and energy conservation, Mass*(1981).
5. WHO working group, “Acrolein”, *Environmental Health Criteria*, 127, 111(1992).
6. WHO working group, “Acetone”, *Environmental Health Criteria* 207, 141(1998).
7. National library of medicine SIS. (1997) <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/f?./temp/~xFlb9G:2>, “propionaldehyde”, *Toxikologische Bewertung. Heidelberg, Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie* 207, 23(1991).
8. 정지연 박승현 이광용 오세민, “2,4-DNPH와 가스스크

- 로마토그래프를 이용한 포름알데하이드 분석방법”, 한국산업위생학회지, Vol.10, No.1, 126-147(2000).
9. Frank Sandner, Wolfgang Dott and Juliane Hollender, “Sensitive indoor air monitoring of formaldehyde and other carbonyl compounds using the 2,4-dinitrophenylhydrazine method”, *Int. J. Hyg. Environ. Health* **203**, 275-279(2001).
 10. 홍윤정, 박상곤, 백성욱, “공기 중 포름알데히드 측정을 위한 크로모트로핀산법과 DNPH / HPLC 방법의 비교 평가”, 한국대기보전학회지, Vol.14, No.5, 519-524(1998).
 11. 대기오염연구회, “환경분석을 위한 대기환경 시험법”, 동화기술, pp.494-496(2000).

K C I