

악취성 Carbonyl 화합물의 카트리지 채취 분석: 습도가 채취효율에 미치는 영향

이민희 · 김기현★

세종대학교 환경에너지융합학과

(2011. 12. 13. 접수, 2012. 1. 3. 수정, 2012. 1. 3. 승인)

The effect of relative humidity on the performance of DNPH-cartridge sampling for odorous aldehydes

Min-Hee Lee and Ki-Hyun Kim★

Dept. of Environment & Energy, Sejong University

(Received December 13, 2011; Revised January 3, 2012; Accepted January 3, 2012)

요 약: DNPH 카트리지 방식으로 카보닐 성분들을 채취할 때, 습도변화에 따른 채취효율의 특성을 체계적으로 진단하였다. 6개의 카보닐 성분(formaldehyde (FA), acetaldehyde (AA), propionaldehyde (PA), butyraldehyde (BA), isovaleraldehyde (IA), valeraldehyde (VA))을 함유한 기체상 표준시료를 DNPH카트리지로 흡수 후 용출하여 HPLC/UV 검출기로 분석하였다. 이 결과를 비슷한 수준으로 조제한 액상 혼합표준용액의 검정 결과와 비교하였다. 액상 표준시료와 대비하였을 때, 상대적으로 저분자 성분(폼알데하이드, 아세트알데하이드)에 비해 고분자 성분(프로피온알데하이드 이상)들의 회수율이 낮게 나타났다. 습도변화에 따른 기체상 표준시료의 채취효율을 0-80% 상대습도 범위에서 비교한 결과, 20~80%에서 저분자량과 고분자량 카보닐 화합물들 간에 채취효율의 차이가 유지되었다. FA와 AA와 같은 저분자량 카보닐 화합물의 경우, 습도의 변화에 대해 미미한 변화를 보였다. 그러나 PA 이상의 성분들은 회수율이 증가하는 경향을 보였다. 이러한 경향은 비교분석을 시도한 3개 제품에서 모두 유사한 경향을 보였으며, 고분자 카보닐 화합물의 경우, 습도에 따른 회수율-변화를 적절히 보정할 필요가 있다.

Abstract: In this study, the effect of humidity change on DNPH cartridge sampling efficiency for carbonyl compounds (CCs) has been investigated. For this analysis, gaseous standard of 6 different CCs (formaldehyde (FA), acetaldehyde (AA), propionaldehyde (PA), butyraldehyde (BA), isovaleraldehyde (IA), and valeraldehyde (VA)) was calibrated after derivatization with three types of DNPH cartridge products. Their calibration results derived at RH values between 0 and 80% were then compared against liquid phase standards. If the results of our analysis are compared by the RH values between 20 and 80%, the effect of RH can be distinguished between light and heavy CCs. For lighter CCs (like FA and AA), there was no significant change. However, for the ones heavier than PA, there was fairly noticeable increase in relative recovery ratio in RH value between

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)2-3408-3233 Fax : +82-(0)3408-4320

E-mail : khkim@sejong.ac.kr

20 and 80%. Such patterns are seen consistently from all three DNPH products tested for comparison. The results of our analysis suggest that proper correction for RH change may be needed for heavier CCs by the cartridge method.

Key words: carbonyl compounds, liquid standard, gaseous standard, recovery, percent difference (%)

1. 서 론

대기 중의 카르보닐 화합물 (CCs: carbonyl compounds) 은 소각시설, 제지, 접촉제 등과 같은 제조공정이나 자동차로부터 배출되며, 대다수는 광화학 반응에 의한 부산물로 생성되어 1차 또는 2차 대기오염물질로 존재한다.^{1,2} 다수의 카르보닐 화합물은 대부분이 강한 냄새를 동시에 지니고 있어, 악취문제를 유발할 소지도 동시에 내재하고 있다. 따라서, 이들은 악취관리의 중요한 대상으로 다루어져 왔다.³ 환경부는 현재 아세트알데하이드(AA: acetaldehyde), 프로피온알데하이드(PA: propionaldehyde), 부티르알데하이드(BA: Butyraldehyde), 이소발레르알데하이드(IA: isovaleraldehyde), 발레르알데하이드(VA: valeraldehyde)를 포함하는 총 22가지 지정악취물질들을 관리하고있다.⁴

2,4-DNPH는 알데하이드 뿐만 아니라 케톤과도 쉽게 반응하여 안정한 DNPH 유도체를 형성한다. 이에 기반한 DNPH 카트리지방식으로 시료를 채취 할 경우, 상온에서 2주, 냉장보관에서는 4주 동안 안정한 것으로 알려져 있다.⁵ 그러나 각 시료채취시 간섭성분인 오존을 제거하는 것이 분석오차를 줄이는데 중요하다.⁶ 카보닐 계열 성분들의 분석은 분리능과 정밀도가 뛰어난 HPLC 방법을 주로 권장하고 있다.

본 연구는 실내오염물질로 잘 알려진 formaldehyde (FA)와 5종의 카보닐계 지정악취물질들을 선정하여 카트리지 채취기법의 특성을 습도변화(0-80%)에 연계하여 비교연구하였다. 본연구진은 이미 선행연구를 통해 기체상 시료에 대한 카트리지 방식의 회수율을 상대 습도가 0 인 구간에서 비교분석하였다.⁷ 본 연구에서는 습도가 변화하는 조건을 기존의 동일한 분석법에 적용하여 습도의 변화가 회수율에 미치는 영향을 조사하였다. 이를 위해, 일반적으로 사용하는 3가지 종류의 DNPH 카트리지 제품(제조사: Top trading, Waters, Supelo)을 선정하여, 0-80%로 습도의 범위가 변화하는 조건에서 기체상 표준시료를 채취하였다. 이를 통해 습도가 시료채취에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 각 제품별 분석편차도 동시에 비교하였다.

2. 연구방법







2.1. 분석장비

본 연구는 HPLC/UV 검출법에 기초하여, 조사대상 성분으로 선정한 6가지 카르보닐 성분(Table 1)들에 대한 채취특성을 습도변화에 연계하여 비교·분석하고자 하였다. HPLC용 펌프는 이중 헤드펌프(dual head pump)를 이용하여, 이동상의 압력 변화에 따른 노이즈(noise)를 최소화하였다. CC 화합물의 검출은 비극성인 DNPH 화합물의 형태로 이루어진다. 따라서 이들을 효과적으로 분리하기 위해, 비극성 컬럼인 HICHROM 5C18 (25 cm × 4.6 mm, particle size 5 μm)를 사용하였다. 용리액은 70% acetonitrile (acetonitrile : water = 7:3) 을 사용하였고, 유량은 1.5 mL/min으로 고정시켰다. 카르보닐 성분들의 검출에 사용한 UV 검출기는 감도가 10⁻¹⁰ g/mL로 다른 분석방법에 비해 뛰어난 편이다.⁸ UV검출기(Lab Alliance, Model 500)는 카르보닐화합물 시료에 2,4-DNPH를 가하여 유도체화 반응으로 발색시킨 후, 최대흡광파장인 360 nm에서 검출하였다.

2.2. 표준시료의 조제 및 정량

습도변화에 따른 가스상 표준시료를 조제하기 위해, FA성분은 N₂를 채운 1 L bag에 35%액상 상태의 표준물질을 50 μL 주입 후, 24 시간 기화시켜 농도를 확인하였다. 나머지 5 종의 aldehyde성분은 한국 Rigas사에서 제조한 10 ppm의 기체상 표준시료를 이용하였다. 이들을 20 L 소형챔버(TVA-101, Top Trading Eng Co., Korea)를 통과한 초순수 질소(nitrogen: N₂, 99.999%)를 이용하여 작업용 표준시료를 4단계의 농도(FA: 82.1, 164, 660, 1326 ppb)와 혼합가스(AA 기준: 65.2, 131, 262, 524, 1058 ppb)로 희석조제 하였다 (Table 2). 이때 챔버 내부의 온도는 25 °C로 일정하게 유지하고, 습도의 변화를 5 단계(0, 20, 40, 60, 80%)로 설정하여 비교하였다. 기체상 표준시료의 회수율을 평가하기 위한 수단으로 액상표준시료를 동시에 활용하였다. 액상시료의 경우, 미국 Supelco 사의 제품(TO11/IP-6A Aldehyde/ Ketone -DNPH Mix, 15 μg/mL)을 구

Table 1. List of 6 target carbonyl compounds (CC) investigated in this study

Order	Name of target compounds		Molecular formula	MW (g/mole)	Density	MDL ^a		RSD ^c %	Structure
	Full name	Short name				ng	ppb ^b		
1	Formaldehyde	FA	HCHO	30.0	1.08	0.02	0.62	0.84	
2	Acetaldehyde	AA	CH ₃ CHO	44.1	0.79	0.03	0.55	0.95	
3	Propionaldehyde	PA	CH ₃ CH ₂ CHO	58.1	0.80	0.04	0.54	1.75	
4	Butyraldehyde	BA	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CHO	72.1	0.82	0.05	0.54	1.73	
5	Isovaleraldehyde	IA	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CHO	86.1	0.82	0.06	0.55	1.43	
6	Valeraldehyde	VA	CH ₃ (CH ₂) ₃ CHO	86.1	0.81	0.06	0.56	0.84	

^aMethod detection limit (MDL): absolute mass in 20 μ L injection

^bMDL in concentration unit: a total volume of 8L is assumed for this computation

^cRelative standard deviation

Table 2. The calibration preparation for gaseous carbonyl compounds (CC) standards

A. Operation conditions

Temperature (°C)	V (L/mole)	Flow rate (L/min)	Loading time (min)	Total gas sample volume (L)	Disolved Vol. (mL)	Injection (μ L)
25	24.5	1	8	8	5	20

B. Primary standard

(unit: ppb)

Chemical Acronym	Formaldehyde FA	Acetaldehyde AA	Propionaldehyde PA	Butyraldehyde BA	Isovaleraldehyde IA	Valeraldehyde VA
MW (g/mole)	30	44	58	72	86	86
Concentration	2001460	99600	20100	18600	19600	15100

C. Final working standards at 4 concentration levels

Order	Gas volume ¹⁾			Concentration (ppb)						Absolute amount (ng ³⁾)					
	N ₂ Vol (mL)	FA Vol (mL)	Mix gas Vol (mL) ²⁾	FA	AA	PA	BA	IA	VA	FA	AA	PA	BA	IA	VA
1	9993	0.48	6.54	96.1	65.1	13.1	12.2	12.8	9.88	3.77	3.75	1.00	1.15	1.44	1.11
2	9986	0.95	13.1	190	130	26.3	24.4	25.7	19.8	7.46	7.51	2.00	2.30	2.89	2.23
3	9944	3.82	52.3	765	521	105	97.3	103	79.0	30.0	30.0	7.98	9.17	11.54	8.89
4	9887	7.64	105	1529	1046	211	195	206	159	60.0	60.2	16.0	18.4	23.2	17.8

¹⁾ Total volume: 10 L

²⁾ Mix gas cylinder (AA, PA, BA, IA, VA, RIGAS, Korea)

³⁾ Amount of CC introduced by the injection of 20 μ L Working Standards

매한 후 5 단계로 희석(0.15, 0.3, 0.6, 1.2, 2.4 μ g/mL) 한 작업용 표준시료(working standard: WS)를 준비하여 사용하였다.

2.3. 시료채취 및 분석

각 습도별 기체상 작업용 표준시료는 20 L 소형 챔

버를 이용하여 조제하였다. 습도별 실험은 챔버 습도를 설정값으로 맞춘 후 안정화를 위해 30 분간 기다리고, 10 L bag를 이용하여 원표준시료와 습도를 맞춘 희석용 공기를 주입하는 방식으로 각 습도에 맞는 작업용 표준시료를 조제하였다. 그 후 적산유량형 소형펌프(SIBATA-300, Japan)를 이용하여 일반적인 시

료채취법과 동일하게 1 L/min의 유속으로 총 8 L 시료를 DNPH-카트리지에 흡수시켰다. 시료 채취시 타성분의 간섭을 최소화하기 위해, 요오드화 칼륨(KI)으로 충전한 ozone scrubber를 카트리지 제조사별로 각각 전단에 장착하여 사용하였다. 제조한 기체상 표준시료를 액상으로 용출하기 위하여 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. 또한, 카트리지의 제조사별 성능을 비교하기 위해, 보편적으로 시중에서 구매가 가능한 3 개의 제조사 제품(T: Top trading, W: Waters, S: Supelo)을 선정하여 사용하였다. 그리고 선정대상 성분의 분석과 관련된 검출한계, 정밀도 등 기본적인 분석 특성을 비교하고 평가하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. 정량 분석을 위한 기본

분석 시스템의 특성을 평가하기 위해 검출한계 (method detection limit: MDL)와 상대표준편차 (relative standard deviation: RSD)를 산출하여 Table 1에 제시하였다. 결과값의 농도는 절대 질량(ng)으로 구한 후, 시료의 부피를 8 L로 감안하여 ppb로도 산출하였다. MDL을 위해 악취공정시험법에 제시한 알데하이드류의 분석법에 따라 검출한계에 근접한 농도수준의 시료를 조제한 후 7회 반복 측정한 결과의 표준편차에 3.14 (7 회 반복분석에 대한 99% 신뢰구간에서의 t값)를 곱하여 계산하였다.⁴ 검출한계 시료의 조제는 액상 혼합표준시료를 이용하여 아세트알데하이드를 기준으로 signal과 noise 피크가 구별되는 최소값(S/N=3)을 감안 하였다. 실험결과 MDL은 각 성분별로 0.02~0.06 ng (0.55~0.62 ppb)수준으로 나타났다. 재현성을 평가하기 위해 0.6 ng/μL의 액상혼합표준시료를 3 회 반복 분석하는 방식으로 RSD값을 산출하였다.

$$RSD(\%) = \frac{SD}{Mean} \times 100$$

여기에서 RSD (%)는 상대표준 오차, SD는 3 회 반복 분석한 측정치의 표준편차 ($=SD \cdot \sqrt{n}$), Mean은 반복분석 측정치의 평균을 의미한다. 그 결과, 각 성분별로 RSD 가 0.48~1.75%로 모두 안정적인 결과를 보였다.

3.2. 3사 DNPH카트리지의 바탕시험

2,4-DNPH 카트리지 방식으로 시료를 채취할 경우,

제품공정 과정에서 채취대상물질인 카르보닐성분들이 일정 수준 오염에 노출되는 경우가 대부분이다. 이런 부분을 고려하지 않고 분석할 경우, 저농도 시료들은 바탕값으로 인해 상대적으로 매우 큰 오차가 발생할 수 있다.⁹ 따라서 정량분석 전 단계에 3 가지 종류의 카트리지 바탕농도를 확인하였다. 바탕농도는 절대 질량(ng)으로 구한 후, 시료의 부피를 8 L로 감안하여 ppb로도 산출하였다. 그 결과, T 제품의 FA = 0.33 ng (0.014 ppb), AA = 0.43 ng (0.012 ppb)으로 나타났다. 그리고 W 제품의 경우 FA = 0.16 ng (0.011 ppb), AA = 0.32 ng (0.009 ppb)검출되었다. S제품의 경우 FA = 0.27 ng (0.011 ppb), AA = 0.10 ng (0.003 ppb)가 검출되었다. 이외에 PA, BA, IA, VA 성분은 3사 제품에서 모두 검출되지 않았다.

3.3. 액상과 가스상 표준시료의 회수율 비교

본연구진의 선행연구에서 제시한 바와 같이, 검출기에 바로 주입하는 액상표준시료의 검량자료에 기체상 시료의 검량결과를 대비하는 방식으로 회수율을 산출하였다.⁷ 습도 0% 상태에서의 기체상 표준시료를 2,4-DNPH 카트리지로 흡수한 후 HPLC로 검량 분석한 결과를 실제 액상혼합표준시료를 검량하여 분석한 결과와 비교하였다(Fig. 1). 3 사 제품의 카트리지를 이용하여 회수율을 비교한 결과, 상대적으로 저분자 (FA, AA)에 대비하여 고분자 성분들(PA, BA, IA, VA)의 회수율이 현저하게 낮게 나타났다. 액상 혼합표준시료와 기체상 표준시료의 검량 오차의 크기를 판정하기 위해 percent difference(PD in % = [(RF (liq) - RF (gas))/RF (liq)] × 100)로 구하였다(Table 2). FA, AA

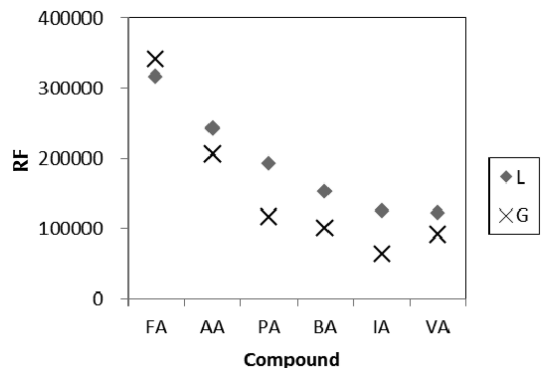


Fig. 1. Comparison of calibration results between liquid and gaseous CC standard at RH = 0%: For gaseous data, the mean RF values of 3 cartridge products are derived for comparison.

성분의 경우 액상 혼합표준용액과 기체상 표준시료와의 차이가 각각 -7.68%, 15.02%로 양표준시료간의 차이가 미미한 것으로 나타났다. 그러나 상대적으로 고분자에 속하는 PA, BA, IA, VA 성분의 경우 양표준 시료간의 차이가 약 26~48% 차이를 보였다. 앞선 선행 연구^{7,10}에서도 액상 혼합표준시료와 기체상 표준시료 양자간에 40~60% 정도 차이를 보이는 것으로 제시한 바 있다. 이러한 선행연구결과들과 본 연구를 통해 카트리지에 흡수를 유도한 기체상 표준시료는 일부 또는 상당 수준 회수가 이루어지지 않은 것으로 나타났다.

3.4. 가스상 표준시료의 습도별 회수율 비교

대기 중에 카르보닐성분의 시료를 채취할 경우 습도의 변화가 검량결과에 미치는 영향을 파악하는 것은 중요한 의미를 지닌다. 본 연구에서는 그러한 가능성을 확인하기 위해, 0, 20, 40, 60, 80%의 상대습도에서 Table 1에 제시한 기준으로 농도별 시료를 검량 분석하였다. 습도변화에 따른 기체상 표준시료의 검량값을 Table 3에 제시하였다. 그리고 각 습도조건의 실험을 진행할 때, 각 시점의 비교기준으로 액상혼합표

준시료의 검량결과를 제시하였다. 따라서 액상검정 결과는 습도의 변화와는 무관한 비교기준으로 활용하였다. 성분별로 분석을 통해 구한 결과의 피크면적을 이용해 습도변화에 따른 기체상 표준시료의 회수율을 Fig. 2에 제시하였다. 그 결과, 전 성분에서 습도변화에 따른 회수율이 비슷하게 나타나 그 차이가 미미하다는 것을 확인하였다.

검량 강도(감응 계수: response factor (RF)를 이용하여 습도변화에 따른 6 개 카르보닐 화합물의 회수율정도를 살펴보고(Fig. 3), 이를 각 성분별로 구분하여 습도변화에 따른 회수율을 차이를 제조사별로 확인하였다(Fig. 4). 습도가 증가할 때 회수율의 변화는 뚜렷한 경향성을 보이지 않았고, 그 정도의 차이도 크지 않았다. 습도변화에 따른 6 개의 카르보닐 화합물의 차이를 수치로 확인하기 위해 최소한의 습도를 가미한 상대 습도 20%에 대비하여 최대의 습도를 가한 80% 상태의 기체상 표준시료 결과값을 카트리지 제조사별로 구분하여 percent difference (PD in% = [(RF (80%) - RF (20%))/RF (20%)]×100)를 산출하였다(Table 4). 성분별로 3 개 제품의 평균을 취한 후 절대값을 기준으로 변화의 폭을 보면, 최대 +25.1% (BA)의 차이를 보

Table 3. Summary of RF values of individual carbonyl compounds (CC) as a function of relative humidity (RH)

RH %	Cartridge for gas phase sampling ^b							Liq L	Cartridge for gas phase sampling					
	Liq ^a L	T	W	S	Mean	PD(%) ^c	T		W	S	mean	PD(%)		
	FA							AA						
0	316128	318867	370711	331656	340411	-7.68	242385	197595	215871	204434	205967	15.0		
20	360710	377813	358139	379586	371846	-3.09	274789	188109	185414	173582	182368	33.6		
40	339128	424679	346807	338634	370040	-9.12	261842	205862	199121	184693	196559	24.9		
60	325587	350112	389072	341138	360107	-10.6	246328	161494	185436	138326	161752	34.3		
80	338584	332930	372554	358108	354531	-4.71	260755	176751	184751	178190	179897	31.0		
	PA							BA						
0	192326	115743	111119	120138	115667	39.9	152896	105145	98417	96015	99859	34.7		
20	213706	110313	97480	86627	98140	54.1	172262	101668	99966	88097	96577	43.9		
40	204656	118623	115757	104798	113059	44.8	164590	113912	116503	100102	110172	33.1		
60	191729	95677	115560	88559	99932	47.9	153075	97578	123546	82880	101335	33.8		
80	200083	113309	105214	115429	111317	44.4	161714	139464	100235	122817	120839	25.3		
	IA							VA						
0	125470	71281	62687	58682	64217	48.8	122671	92166	94289	87513	91323	25.6		
20	144432	51018	57319	51964	53434	63.0	140423	68241	78885	76074	74400	47.0		
40	136200	61179	56278	58725	58727	56.9	132091	93384	88107	81244	87578	33.7		
60	121570	49085	60677	43952	51238	57.9	124279	72698	84524	61934	73052	41.2		
80	125809	57658	58495	57695	57949	53.9	124727	80098	83888	82205	82064	34.2		

^aLiquid phase calibration data not affected by RH change and are presented as reference value

^bCartridge products: T = Top trading, W = Waters, and S = Supelo

^cPD(percent difference) = [(slope(liq) - slope(gas))/slope(liq)]×100

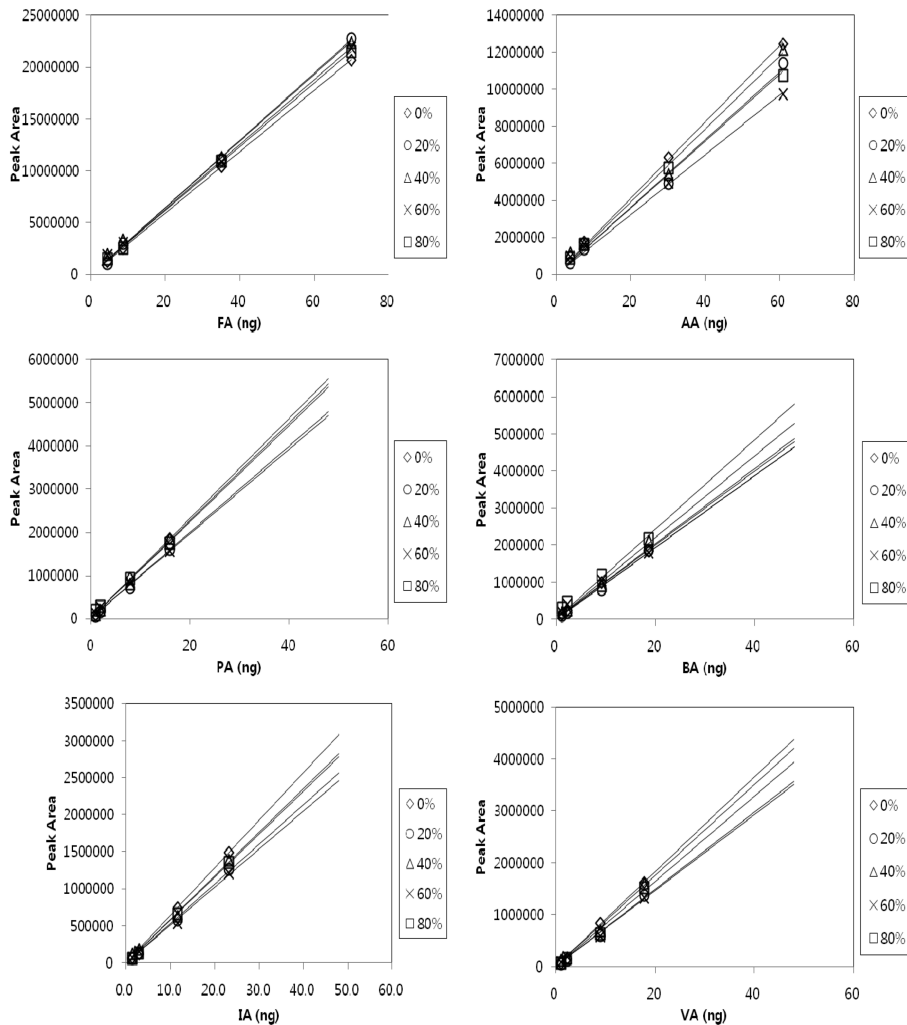


Fig. 2. Comparison of response factors (RF) for each individual carbonyl compounds as a function of relative humidity between 0 and 80%.

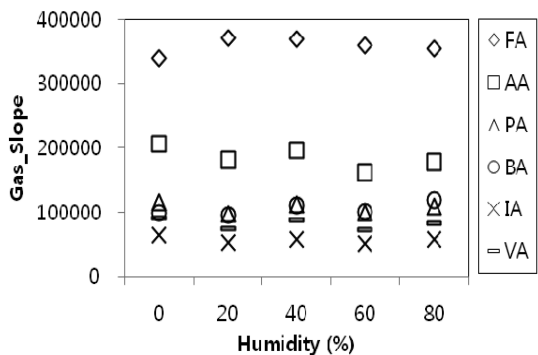


Fig. 3. Comparison of RF values of carbonyl compounds across relative humidity.

이고 최소 -1.35% (AA)의 차이를 보인다. 이러한 모든 성분들에 대한 결과를 총괄적으로 평균을 취하면, 약 +8.5%의 차이가 나타난다. 성분별로 그 경향성을 비교하면, 알데하이드 성분들의 분자량에 따라 조금씩 차이가 나타난다. 따라서 20에서 80%로 상대습도를 변화할 경우, 기체상 혼합표준시료를 이용한 DNPH 카트리지에 대한 회수율의 변화경향은 FA와 AA 같은 저분자성분들은 불변화 또는 미세한 감소의 경향을 보이는 것으로 나타났다. 반면, 이들보다 고분자 성분들은 상당히 증가하는 경향을 취할 가능성이 큰 것으로 판단된다. 공기 중 습도가 낮을 때보다 높을 때의 알데하이드(특히 포름알데하이드)의 농도는 더

Table 4. Comparison of RF values of carbonyl compounds (as percent difference) between two relative humidity values (20% and 80%)

RH %	Cartridge for gas phase sampling ^a					
	T	W	S	Mean	SD ^b	CV ^c
FA						
20	377813	358139	379586	371846	11904	0.03
80	332930	372554	358108	354531	20053	0.06
PD ^d	-11.9	4.02	-5.66	-4.66	8.01	-1.72
AA						
20	188109	185414	173582	182368	7728	0.04
80	176751	184751	178190	179897	4265	0.02
PD	-6.04	-0.36	2.65	-1.35	4.41	-3.26
PA						
20	110313	97480	86627	98140	11857	0.12
80	113309	105214	115429	111317	5391	0.05
PD	2.72	7.93	33.2	13.4	16.3	1.22
BA						
20	101668	99966	88097	96577	7393	0.08
80	139464	100235	122817	120839	19689	0.16
PD	37.2	0.27	39.4	25.1	22.0	0.88
IA						
20	51018	57319	51964	53434	3398	0.06
80	57658	58495	57695	57949	473	0.01
PD	13.0	2.05	11.0	8.45	5.84	0.69
VA						
20	68241	78885	76074	74400	5516	0.07
80	80098	83888	82205	82064	1899	0.02
PD	17.4	6.34	8.06	10.3	5.94	0.58

^aCartridge products: T = Top trading, W = Waters, S = Supelo

^bStandard deviation

^cCoefficient of variation: mean/SD

^dPercent difference = [(RF (80%) - RF (20%))/RF (20%)]×100

증가한다. 즉, 건조한 상태에서 DNPH 카트리지를 통한 기체상 표준시료를 채취할 때 보다 높은 습도에서보다 회수율이 높게 나타나는 것으로 보고한 바 있다.¹¹⁻¹³ 그러나 본 연구에서 확인한 결과, 상대습도 변화에 따른 회수율의 차이는 고분자 카보닐 성분들에서 비교적 뚜렷한 경향성을 취할 가능성이 큰 것으로 나타났다.

습도변화에 따른 기체상 표준시료만의 차이는 미미하여 액상 혼합표준시료와의 비교를 통한 차이를 확인하고자 하였다. 이를 위해 액상혼합표준시료와 습도 변화에 따른 기체상 표준시료의 차이를 cartridge 제조사별로 구분 후 이들의 평균값을 이용하여 percent

difference (PD in % = [(RF (liq) - RF (gas))/RF (liq)] × 100) 로 제시하였다(Fig. 5). 그 결과, 폼알데하이드의 경우 습도가 변하여도 액상과의 차이가 평균적으로 약 10%이내에 미미한 차이를 보였다. 아세트알데하이드의 경우 습도 0%에서는 액상과의 차이가 약 15% 정도로 큰 차이를 보이지 않았으나 이후 습도를 높여 분석하였을 경우 습도 0% 상태 일 때보다 약 두 배 정도 차이가 나타났다. 반면, 프로피온알데하이드, 뷰틸알데하이드, 이소발레르알데하이드, 발레르알데하이드의 경우 액상 혼합표준시료와 기체상 표준시료의 차이가 평균적으로 약 40% 정도의 수준 차이를 나타냈다.

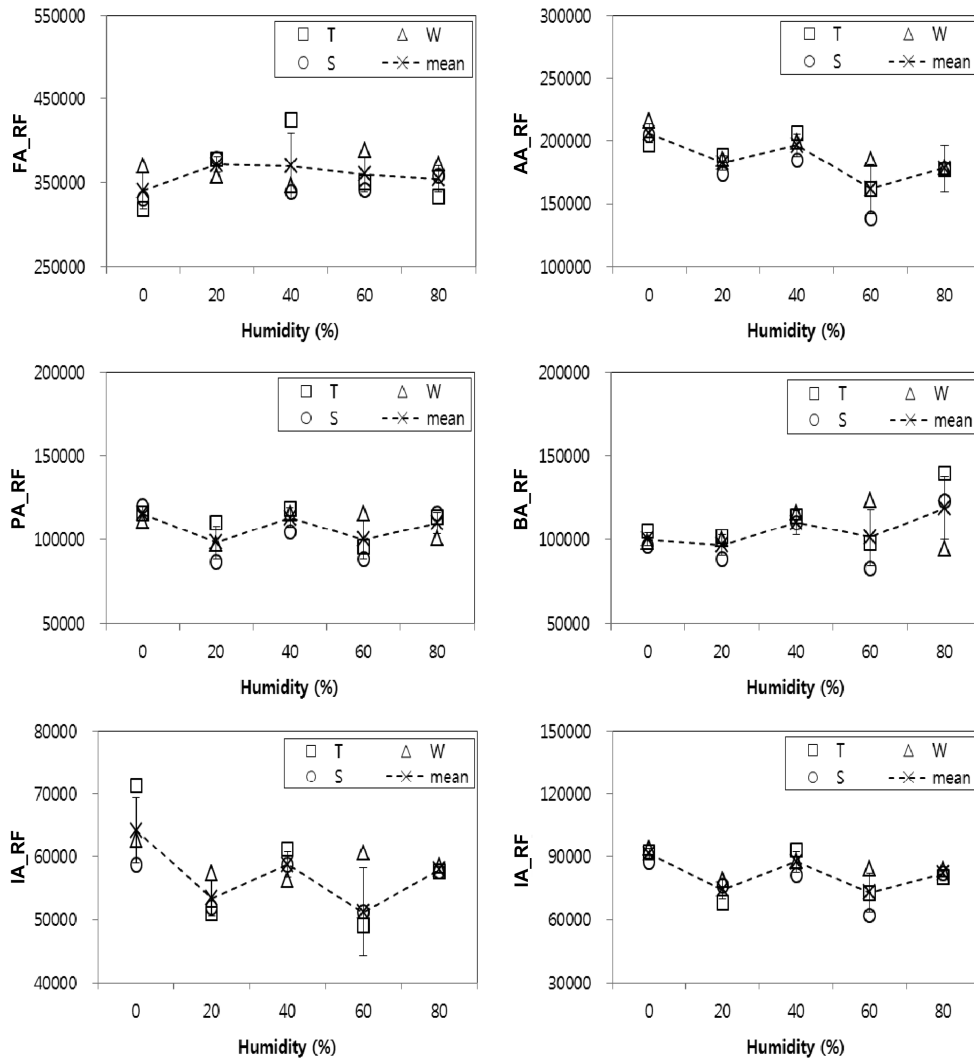


Fig. 4. Comparison of RF values of 6 carbonyl compounds as a function of humidity.

4. 결론

환경부에서 제정한 악취공정시험법의 카르보닐 화합물에 대한 채취는 DNPH 카트리지 방식을 주분석법으로 규정하였다. 그러나 대기 중 카보닐 시료를 실제 현장조건에서 채취시 기상조건에 따른 다양한 변수가 발생할 수 있다. 본 연구에서는 대기 중 습도변화에 따른 카트리지 방식의 분석에 미치는 여러가지 분석 오차를 비교분석하고자 하였다. 이를 위해 다양한 습도조건에서 준비한 기체상 표준시료를 DNPH 카트리지 방식으로 채취하였다. 그리고 이를 추출한 후, HPLC/UV검출 분석법을 이

용하였다.

기체상 표준시료를 이용한 DNPH 카트리지 회수율 정도를 습도변화에 따른 차이로 비교해 본 결과 0~80% 상대습도 구간에서의 저분자량 카보닐 성분들은 회수율의 차이가 미미하였다. 반면, 고분자량 카보닐 성분들은 습도가 증가할수록 회수율이 상승할 가능성이 일정 수준 이상으로 나타났다. 따라서 카보닐 성분의 채취는 대상 성분의 분자량이나 채취시점의 습도에 따라 어느 수준 영향을 받을 가능성이 있는 것으로 사료된다. 따라서 실제 대기 중 카보닐화합물을 정확하게 분석하고자 할 경우, 고분자화합물들에 대한 습도의 영향을 감안할 필요가 있다.

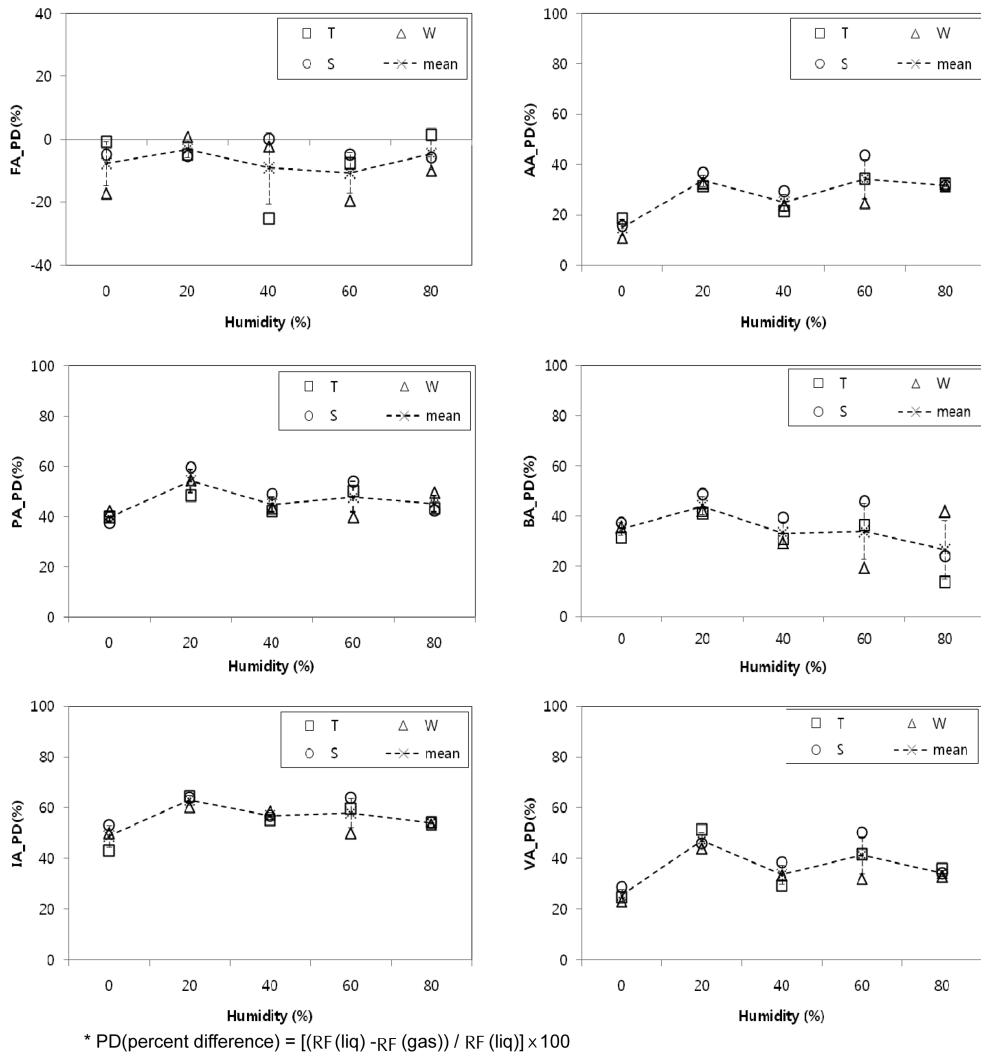


Fig. 5. Relative recovery of 6 carbonyl compounds in gas phase standard samples as a function of humidity.

감사의 글

본 연구는 한국연구재단의 지원을 통해 수행하였기에 감사의 말씀을 전합니다 (2009-0093848).

참고문헌

1. M. B. Chang and C. C. Lee, *Environ. Sci. Technol.*, **29**(1), 181-186 (1995).
2. A. P. Altshuller, *Atmos. Environ.*, **27**(1), 21-32 (1993).
3. Y. J. Hong and K. H. Kim, *Anal. Sci. Tech.*, **18**(1), 44-50 (2005).
4. Korea Ministry of Environment (KMOE) Malodor Prevention law of Korea Ministry of Environment (2008).
5. J. Slemr, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **340**, 672-677 (1991).
6. Y. J. Hwang, S. K. Park and S. O. Baek, *J. KAPRA*, **12**(2), 199-209 (1996).
7. M. H. Lee and K. H. Kim, *Anal. Sci. Tech.*, (In press).
8. Frank Sandner, Wolfgang Dott and Juliane Hollander, *Int J. Hyg. Environ. Health.*, **203**(3), 2475-279 (2001)
9. O. F. Hong, S. M. Lim, K. H. Kim, E. H. Lee and Y. S. Kim, *KOSIE*, **7**(3), 135-146 (2010).
10. Y. J. Hwang, S. K. Park and S. O. Baek, *J. KAPRA*, **14**(5), 519-524 (1998).

11. C. S. Park, J. H., Yoo and M. G. Kim, *Anal. Sci. Tech.*, **24**(4), 282-289 (2011).
12. U. Shigehisa and Y. Otsubo, *Anal. Chem.*, **80**, 3285-3290 (2008).
13. U. Shigehisa, Naito, S., Matsumoto, M., Y. Inaba and N. Kunugita, *Anal. Chem.*, **81**, 6552-6557 (2009).