

액체 크로마토그래프법에 의한 대기시료중 미량 알데히드류의 정량

Determination of Trace Aldehydes in Ambient Air by Liquid Chromatography

이 용 근 · 정 태 우
연세대학교 이과대학 화학과

Yong-Keun Lee, Tae-Woo Jung
Dept. of Chemistry, Yonsei University

Abstract

The purpose on this study is to optimize the chromatographic determination method of trace aldehydes in ambient air. Carbonyl compounds in urban air were trapped at C_{18} DNPH-coated cartridges, and generated hydrazone derivatives were separated by HPLC and detected by UV-vis spectroscopic detector at 360nm.

Formaldehyde and acetaldehyde compounds could be isolated from urban(Seoul) air with more than 95% collection efficiency. The analytical detection limits for formaldehyde and acetaldehyde are 0.06ppbv, 0.08 ppb, for 108 L air samples, respectively. The precision of this method are 3~4%(RSD) for multiple injection of hydrazone standards. Separation of seven dinitrophenylhydrazones could be achieved in approximately 20 minutes operation time using C_{18} column with appropriate eluent. The method was applied to the analysis of aldehydes and ketone in Seoul ambient air. The 24-h ambient levels of formaldehyde, acetaldehyde reached up to 6~14 and 3~8ppbv, respectively. The daily average concentration ratio were 0.60 for acetaldehyde /formaldehyde.

1. 서 론

대기중 알데히드 및 케톤 등의 카르보닐 화합물은 대기중 광화학 스모그에 주요원인 물질로 관심의 대상이 되고 있다. 알데히드 화합물은 탄화수소의 불완전연소의 부산물로써 생성되는 1차 화합물일 뿐 만 아니라 대기중 유기 화합물의 광산화에 의해서 중간생성물로 형성되는 2차 화합물이기도 하다. 카르보닐 화합물은 탄화수소의 산화물로써, 오존을 포함하는 산화제의 전구체로써 광화학반응에 참여하고 유기 에어졸, 자유 라디칼의 기원으로 도 작용한다.

카르보닐 화합물의 형성은 일련의 자유 라디칼 반응을 통해서 진행되는데 이 반응은 보통 hydroxyl 라디칼(OH)과 탄화수소와의 반응을 통한 carbon-centered 라디칼(R)의 형성에 의해서 시작된다. 또한 nitrate 라디칼(NO_3)과의 반응 또는 치환성이 있는 화합물의 광산화에 의해서도 형성될 수 있다(Carlier et al., 1986; Vairavamurthy et al., 1992). 카르보닐 화합물은 광화학반응에 의하여 생성되는 이외에도 많은 양이 자동차의 직접배출 또는 다양한 생물기원에 의해서 방출된다(Carlier et al., 1986). 최근들어 일부 국가에서는 자동차의 연료로써 가솔린에 메탄올, 에탄올을 첨가한 대체연료를 사용하기 때문에 불완전 연소에 의한 알데히드

방출이 증가하고 있다. 일례로 브라질에서는 가솔린에 에탄올을 첨가한 연료를 사용하기 때문에 전세계 어느 지역 보다도 아세트알데히드 농도가 높고 아세트알데히드와 포름알데히드의 비가 2~3으로 정상치보다 약 4배 정도 높은것으로 보고되어 있다(Grosjean et al., 1990).

근래에 일본은 독자적인 법규제(악취환경 고시 72호, 94. 4. 1)를 발표하였다. 종래 12가지 종류의 대기환경 오염물에서 황화물, 알데히드류, 유기산을 포함한 22종류로 확대, 법적으로 규제하고 있다(일본규격협회, 1994). 우리나라에서는 대기중 알데히드류의 농도를 간헐적으로 분석한 예는 있으나 체계적으로 분석하고 모니터링 하고 있는 예는 없으며 국내 자동차 회사에서 자동차 배기가스를 직접 분석하고 있으나 이 배기가스는 도시 대기 농도보다 현저히 높으므로 극미량 농도로 존재하는 대기시료에 직접 적용하는데는 많은 제한이 있다. 또한 80년대 이후 대기중 알데히드류 분석에 대한 여러 논문이 보고되고 있지만 분석방법의 차이가 있고 일관성 있는 데이터는 그리 많지 않은 실정이다. 이에따라 대기중 극미량으로 존재하는 알데히드류에 대하여 종류별로 재현성있는 분석 데이터를 얻기 위해서는 선택성 및 감도가 높은 분석법 개발이 필수적이고 기존의 방법들은 농축, 분리, 회수와 같은 시료 전처리를 요구한다. 현재 보고되어 있는 미량 알데히드류의 분석방법으로는 다음과 같은것들이 있다. 우리나라 대기오염 공정시험법(환경처, 1991)에는 알데히드중 포름알데히드만이 chromotropic acid법, acetylacetone법으로 측정하도록 배출 허용기준으로 규정되어 있을 뿐, 대기중의 알데히드류의 환경기준은 아직 설정되어 있지 않은 실정이다. 그러나 이 방법들은 포름알데히드 이외에 다른 알데히드가 방해효과를 나타내며, 측정범위가 높아 대기시료 중의 극미량의 알데히드에 적용하기는 어렵다.

미량 알데히드류의 분석방법에서는 알데히드류의 몰흡광계수가 낮기때문에 분석, 정량시 보통 유도체로 만드는데 UV-vis, 형광, 화학발광법(Nondek et al., 1992) 등으로 측정한다. Hantzsch reaction에 의한 diacetyl-1, 4-dihydrolutidine의 형성반응을 이용하여 형광과장(ex/em; 412/510nm)에서 diffusion scrubber를 이용하여 대기시료중 포름알데히드의 농도만을 직접측정하는 방법이 보고되어 있다(Dasgupta et al., 1988). 그러나 이방법은 scrubber에 에어로졸의 흡착이라는 단점과 형광강도가 포름알데히드에서 상대적으로 크다는 것을 가정하고 실험했기 때문에 다른 알데히드류 즉, acrolein, glyoxal 등이 같이 검출될 가능

성이 있다(Vairavamurthy et al., 1992). 또한 enzyme-catalysed fluorescence 유도체화를 이용하여 포름알데히드만을 선택적으로 정량하는것이 가능한데(Lazrus et al., 1988), 이 방법은 enzyme의 가격이 너무 비싸며 유도체가 안정하지 못할 뿐아니라 침전이 생길 가능성이 많다는 보고가 있다. 또 형광이 강한 gallic acid(3, 4, 5, -trihydroxy benzoic acid)와 과산화수소와 포름알데히드와의 반응을 이용한 화학발광 검출에 대한 분석법의 보고가 있으나(Slawinska et al., 1975), 아직 분석방법이 완전히 최적화되지 못했고 또한 현장시료에 적용하기 어려운 단점이 있다. 포름알데히드에만 국한하지 않고 여러 다른 알데히드류들을 정량하기 위해서는 크로마토그래프법과 화학적 유도체화법을 연결한 방법이 가장 널리 활용되고 있다.

GC법에 의한 알데히드류 분석은 유도체화법을 이용하지 않으나 분석법이 복잡하고, 시료포집시 알데히드류의 소실이 많이 생길 수 있고 특히 물에 트랩되어 소실되는 등 간섭작용의 가능성이 높은 단점이 있다. 화학적 유도체화법과 GC법을 이용한 여러 방법이 소개되고 있지만 상대적으로 널리 이용되고 있지않다. 그 이유는 분리 메카니즘상 여러 카르보닐화합종에 적용하지 못하고 유도체화 반응이 완전히 최적화 되지 못했기 때문이다(Vairavamurthy et al., 1992). 따라서 알데히드류의 분리분석법으로는 화학적 유도체화법과 HPLC 방법을 결합한 분석방법이 가장 널리 사용되고 있는데 그중 3-methyl-2-benzo thiazolinone hydrazone(M-BTH) 유도체는 알데히드류와 유도체를 만드는 반응 과정이 많으나 전컬럼 유도체반응이 불필요하고 주로 후컬럼반응을 시키기때문에 바탕값이 상당히 낮아지는 좋은 결과가 보고되어 있다(Igawa et al., 1989).

카르보닐화합물과 2, 4-dinitrophenylhydrazine(DNPH)와의 산촉매 응축반응은 카르보닐화합물을 정량하는데 널리 알려진 반응중에 하나이다(Kuwata et al., 1983).

DNPH-HPLC 방법이 가장 보편적이며 미국 EPA에서 추천한 분석법이다. 이때 HPLC에서 DNP-hydrazone의 분리는 역상 C₁₈ 컬럼(4.6mm×15cm)의 등용매용리, 기울기용리로 행해지고 이동상으로는 물, 메탄올, 아세트니트릴이 사용된다.

대기시료포집 방법을 제외하고 가장 개선할 점은 알데히드의 HPLC 분리에서 acrolein, acetone, propionaldehyde, furfural 등과 같은 성분 시료들의 분리 효율을 높이는 것이다. ternary gradient 방법으로 이와 같은 분체점을 향상시킬수 있지만, 바탕선이 안정되

고 정량성과 재현성이 상대적으로 유리한 등용매용리 HPLC 시스템을 이용하여 분석의 간편성, 신속성면에서 분리 최적화를 확립하는 것이 유리하다.

본 연구에서는 위와 같은 방법을 이용해서 정제된 DNPH와 대기시료를 포함한 후 탈착한 시료를 HPLC를 사용하여 최적 분석조건을 검토하였다. 미량 알데히드류를 HPLC로 분석하고자 할때 농축-분리의 전처리 방법의 향상과 대기포집효율의 개선에 중점을 두었고, 아울러 실제 대기(서울, 원주)에 적용하여 이 결과를 우리나라 대기질 관리 기초자료로 제공하고자 시도하였다.

2. 실험

2.1 측정기기 및 실험기구

본 연구에서 사용한 기기는 Japan Analytical Industry Co. 제품의 LC-10 Liquid chromatograph로서 펌프는 655A-11 solvent system, 검출기는 SOMA-UV absorbance detector 3702-AB(variable wavelength), 시료주입기는 Rheodyne 7125를 사용하였다. 기록계는 Hitachi사 D-2000 적분기, 초음파 진동기는 Smithkline사 제품의 Branson Ultrasonic Cleaner를 사용하였다. 시료주입기로는 Hamilton 제품의 microsyringe를 사용하였다. 시료검출 파장은 360nm에 고정하였고, 감도는 0.005 AUFS. 이동상의 유속은 1.0ml/min으로 고정하였으며 대부분의 실험은 상온에서 실시하였다. 대기포집 sampler는 Kanomax Japan Inc.의 Low volume air sampler model 3323를 사용하고 여기에 장착한 테프론 제재의 ball flow meter는 Gilmont Co., size 12를 사용하였다. 대기포집시 분진, 입자 등을 제거할 목적으로 사용한 sampling prefilter는 Nuclepor PC membrane(47mm, 0.4 μ m)을 사용하였다.

본 연구에서 사용한 추출장치는 그림 1과 같다. 이 추출기구는 정제되지 않은 DNPH를 CCl₄로 정제하는 액체-액체 추출장치로써, 정제된 DNPH용액을 소수성 상호작용에 의하여 Sep-pak C18 카트릿지에 코팅시키는 추출장치이다.

2.2 표준시약, 이동상 및 정지상

본 연구에서 사용한 6종의 알데히드류는 formaldehyde(Aldrich Co.), acetaldehyde(Merck Co.), propionaldehyde(Aldrich Co.), n-butyraldehyde(Aldrich Co.), valeraldehyde(Ald-

rich Co.), benzaldehyde(Kanto Co.) 특급시약을 정제하지 않고 사용하였으며 UV 발색시약으로는 2, 4-Dinitrophenylhydrazine(Janssen Chimica Co.)을 사용하였다. 각 시약의 일차 저장용액은 HPLC용 아세트니트릴(Burdick & Jackson Co.)에 녹여 각각 알데히드에 대해 일정한 농도(60~300ppm)의 알데히드 원액을 만든 다음 필요에 따라 적당한 농도로 희석시켜 사용하였다.

이동상으로는 HPLC용 아세트니트릴과 Milli-Q 초순수 제조장치를 통과한 물을 일정한 부피비(아세트니트릴:물 = 60:40)로 혼합한후 완전히 평형시키기 위하여 최소 12시간을 방치 하였다. 그후 초음파 진동기로 약 20분간 진동시켜 용액속에 녹아있는 기체를 제거한 후 이동상으로 사용하였다.

정지상으로는 RAININ C₁₈ 컬럼(25cm × 4.6mm I.D, 5 μ m)을 사용하였다.

2.3 실험방법

2.3.1 카트릿지 와 발색시약의 코팅

알데히드의 발색시약으로 사용되는 시판 DNPH중에는 흔히 불순물로서 hydrazone이 공존되어 있으므로, 정제하지 않고 사용하면 큰 바탕시험값을 나타내게 된다. 본 실험에서는 Zhou와 Mopper(1990)의 방법에 따라 DNPH를 정제한 다음, Sep-pak C₁₈ 카트릿지에 코팅하였다. 즉, 시판 DNPH 0.12g을 5N 염산과 아세트니트릴의 부피비가 8:2인 혼합용액 20ml에 녹인 다음, 그 3ml를 분취하여 추출장치(그림 1)속의 Milli-Q 탈이온수 500ml에 가한다. CCl₄ 10ml를 다시 가하고 약 15분간 교반하여 hydrazone을 CCl₄층으로 추출하여 제거한 다음 CCl₄층을 배수코크(그림 1의 7)를 통하여 버린다. CCl₄ 추출과정을 3회 반복하여 hydrazone을 완전히 제거하여 정제된 DNPH 수용액 30ml를 미리 아세트니트릴 10ml로 세척한 Sep-pak C₁₈ 카트릿지(그림 1의 5)에 주사기(그림 1의 6)로 흡인하여 DNPH를 카트릿지에 입힌다. 이와같은 방법으로 제작된 DNPH 카트릿지 중 약간의 수분을 제거하기 위하여 주사기를 사용하여 미리 DNPH가 코팅된 카트릿지를 통과시켜 알데히드가 제거된 공기를 각각 50ml씩 3회 통과시킨 후, 미세한 수분을 제거하기 위하여 고순도 질소가스로 카트릿지를 2분간 건조시켰고 카트릿지의 더 이상의 오염을 방지하기 위하여 30분 이내에 대기시료를 포집 하였다.

2.3.2 대기시료의 포집과 포집효율의 계산

대기시료 포집유속은 0.9l/min으로 하였으며 포집효

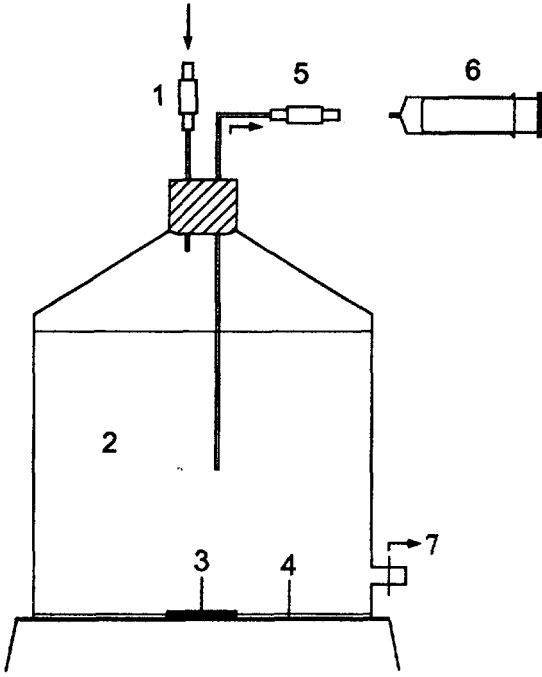


Fig. 1. Apparatus used for reagent purification and cartridge preparation.

- (1) DNPH-coated cartridge as stripper of carbonyl compounds,
- (2) DNPH aqueous solution,
- (3) Teflon-coated magnetic string bar
- (4) CCl₄, (5) precleaned Sep-Pak C₁₈ cartridge,
- (6) syringe (7) drain cock

을 구하기 위해서 카트리지를 2개를 직렬로 연결하고 low volume sampler의 흡입구에 장착하여 대기시료를 포집하였다.

시료포집시 카트리지에 코팅된 DNPH가 유도체반응시 빛에 영향을 받아서 분해 되거나 혹은 artifacts를 형성할수 있으므로 알루미늄 포일로 빛을 차단하였다. 대기시료 포집이 끝난 후 아세트니트릴 2ml로 탈착한후 각각 따로 유리병에 넣고 테프론 테이프로 봉한뒤 4°C에서 냉장보관 하였다. 직렬로 연결했던 카트리지를 아세트니트릴 2ml씩으로 각각 탈착하여 HPLC에 20μl 주입하여 첫째 카트리지 탈착액에서 얻은 높이와 둘째 카트리지 탈착액에서 얻은 봉우리 높이의 합에서 첫째 카트리지 탈착액에서 얻은 봉우리 높이의 백분율을 구하여 첫째 카트리지에 포집된 대기중 알데히드류의 포집효율을 구하였는데 이 방법의 가정은 첫째, 둘째 카트리지에

목적 알데히드류가 100% 포집된다는 전제하에서 설정되었다.

2. 3. 3 표준용액의 조제

표준용액은 각 알데히드의 검출 감도가 다르기 때문에 50~300ppm에 해당하도록 아세트니트릴에 녹여 혼합저장용액을 조제, 냉장보관 하였다. 냉장보관한 저장용액은 3개월이 경과하여도 농도가 변하지 않았다. acetonitril에 녹인 표준용액은 정제된 DNPH가 코팅된 Sep-pak C₁₈ 카트리지에 정량시 적당한 농도로 spiking하여 조제하였다.

2. 3. 4 정량방법

대기시료를 2. 3. 2조작에 따라 포집 한후 아세트니트릴로 포집된 알데히드류를 탈착한 다음, HPLC로 정량하였다. 이동상은 아세트니트릴:물(60:40)을 사용하였고 농축시료의 농도는 표준용액의 봉우리 높이를 측정하여 미리 작성된 검량선에 의해서 계산한 다음 용액상의 농도를 이상기체 방정식을 이용하여 대기중 농도로 역환산하였다. 검량선은 기지농도의 혼합알데히드 표준용액을 단계적으로 취하여 위에 정량방법에 따라 봉우리의 높이와 알데히드의 농도와의 관계선을 작성하여 만들었다.

3. 결과 및 고찰

3. 1 2, 4-dinitrophenylhydrazine(DNPH)유도체화반응

알데히드류의 정량에는 DNPH와 카르보닐 화합물의 잘 알려진 반응을 이용하였는데 이 반응은 물의 1, 2 제거반응으로 카르보닐 화합물에 친핵 부가반응이 일어나서 그림 2와 같이 2, 4-dinitrophenylhydrazone이 생성된다(Druzik et al., 1990). 종래에는 bubbler(기포 발생기) 또는 impinger에 입힌 DNPH에 유기용매와 H₃PO₄, H₂SO₄를 가하여 DNP-hydrazone을 형성시키고, 이 hydrazone을 methylene chloride 나 n-hexane 등으로 추출하고 유기용매와 반응하지 않은 DNPH를 제거한후, 추출된 DNP-hydrazone을 일정량의 아세트니트릴이나 메탄올에 녹여 HPLC에 주입하였다(Grosjean, 1982).

그러나 본 연구에서는 더욱 효율적이고 재현성이 좋은 Sep-Pak C₁₈ 카트리지를 이용하여 DNPH와 카르보닐 화합물을 5N 염산을 산촉매로 이용하여 카트리지에 코팅시키고 대기포집시에 유도체를 형성시키는 방법으로 대기중의 시료를 채취하였다. 이 방법은 종래의 방법과는 달리 5N 염산을 산촉매로 이용 DNPH 정제와 대기

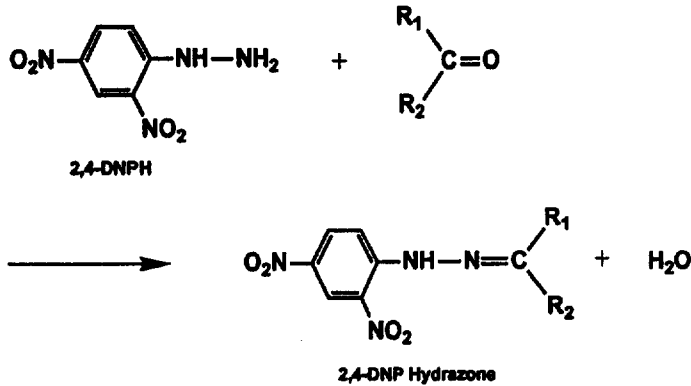


Fig. 2. Reaction of carbonyl with DNPH to form 2, 4-dinitrophenylhydrazone.

포집 카트릿지를 동시에 준비할 수 있으며 DNPH를 정제하는 단계 즉 재결정하는 과정이 줄어들었으며 실제 대기시료를 포집하여 HPLC에 주입하였을때 DNPH의 분해가 크게 감소하는 결과를 보여 포름알데히드 봉우리를 매우 신뢰성있게 확인할 수 있었다.

3. 2 이동상의 선택

본 연구에서는 기용기 용리보다 상대적으로 정량성과 재현성이 유리한 이성분 정상용리 HPLC를 적용하였으며, 특히 3종의 C3 카르보닐 화합물에 중점을 두어 최적화를 검토 하였다. 이성분 정상용리는 주로 물에다 변형제로 아세트니트릴, 메탄올을 혼합하는데, DNP-hydrazone 분리에는 아세트니트릴이 좋기 때문에 많이 이용하고 있다. 3종의 C3 카르보닐 화합물에는 아세트니트릴과 메탄올의 용매선택성이 비슷하여 기용기 용리가 필요하다. 메탄올을 변형제로 사용하면 acrolein과 acetone의 분리는 바탕선 분리가 되나, acetone과 propionaldehyde의 분리는 잘 되지 않으며, 봉우리의 넓이가 상대적으로 아세트니트릴을 사용했을때 보다 크므로 대기 환경시료 중에서는 매트릭스가 복잡하여 봉우리의 중첩가능성이 많기 때문에 봉우리의 넓이가 작도록 조정하는것이 더욱 신뢰성을 증가시킬수 있을 것이다. k'(capacity factor)을 1~10으로 하여 분리를 빠르시간에 하는것도 중요하지만 적당한 간격을 두어 매트릭스 영향을 최소화하는 일이 정량의 신뢰성면에서 중요한 점이다. 본 연구에서는 위와 같은 이유로 이동상을 아세트니트릴을 사용하여 아세트니트릴 55%, 60%, 65%에서 3종의 C3 카르보닐의 분리도와 용량인자를 조사하였다. 그림 3~5에서 각각 보는바와 같이 아세트니트릴 55% (그림 3)에서는 분석시간이 너무 길어지고 acrolein,

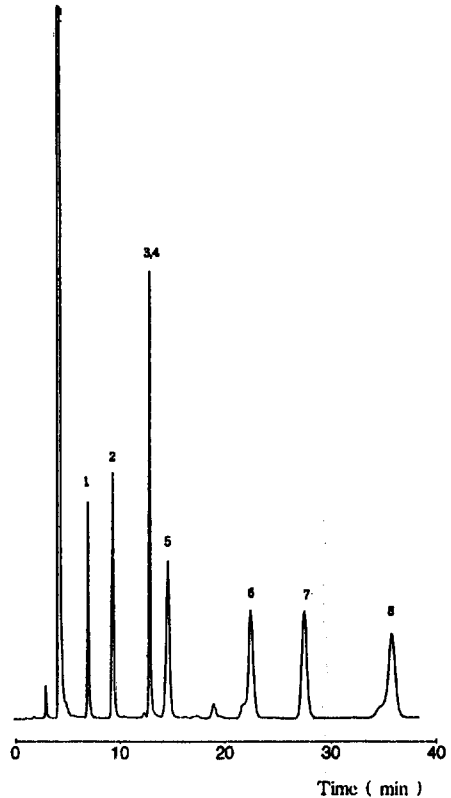


Fig. 3. Elution of the DNP-Hydrazone of aldehydes and ketones on a RAININ C₁₈ column(250 × 4.6mm) with acetonitril-water(55%) at 1.0 mL/min.

- 1. formaldehyde, 2. acetaldehyde,
- 3. acrolein, 4. acetone
- 5. propionaldehyde, 6. n-butylaldehyde,
- 7. benzaldehyde, 8. valeraldehyde

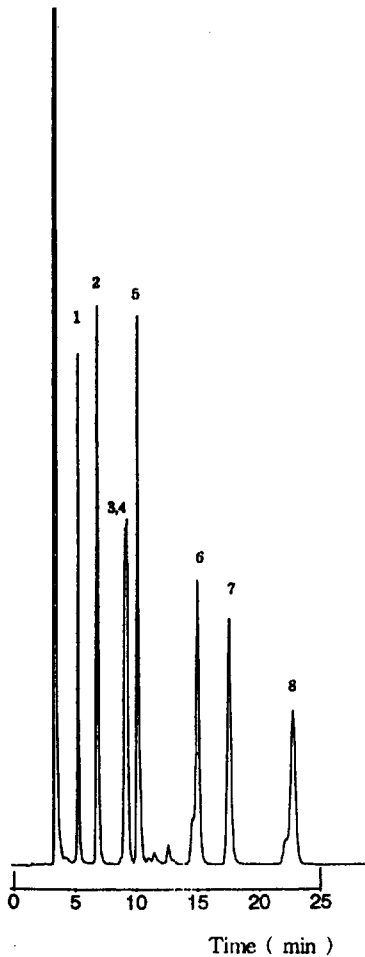


Fig. 4. Elution of the DNP-Hydrazone of aldehydes and ketones on a RAININ C₁₈ column(250 × 4.6mm) with acetonitril-water(60%) at 1.0 mL/min.

- | | |
|---------------------|---------------------|
| 1. formaldehyde, | 2. acetaldehyde, |
| 3. acrolein, | 4. acetone |
| 5. propionaldehyde, | 6. n-butyraldehyde, |
| 7. benzaldehyde, | 8. valeraldehyde |

acetone은 거의 분리되지 않았다. 즉 이 조건에서는 acrolein과 acetone의 총량 밖에는 구할수 없다. 그러나 아세토니트릴 60%(그림 4)에서는 acrolein/acetone의 분리도가 약 0.6이고 acetone/propionaldehyde의 분리도가 1.5 이상으로 완전한 바탕선 분리를 이루고 있다. 아세토니트릴 65%(그림 5)에 있어서는 거의 같은 양상을 보이나 k'값의 차이가 너무 작아서, 봉우리 중첩의 가능성 면에서 아세토니트릴 60%가 분

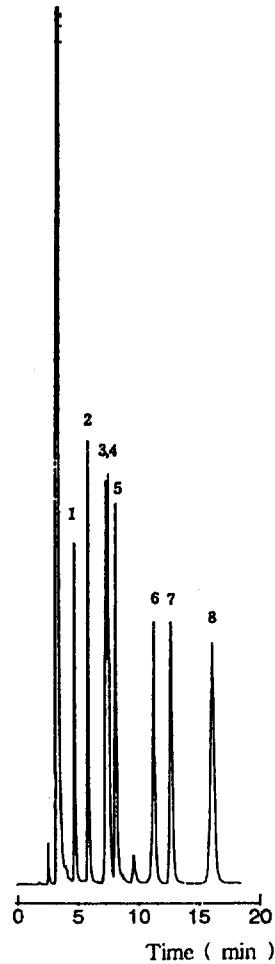


Fig. 5. Elution of the DNP-Hydrazone of aldehydes and ketones on a RAININ C₁₈ column(250 × 4.6mm) with acetonitril-water(65%) at 1.0 mL/min.

- | | |
|---------------------|---------------------|
| 1. formaldehyde, | 2. acetaldehyde, |
| 3. acrolein, | 4. acetone |
| 5. propionaldehyde, | 6. n-butyraldehyde, |
| 7. benzaldehyde, | 8. valeraldehyde |

HPLC 시스템에서 가장 좋은 분석조건이었다. 본 연구는 최근 연구결과(Coutrim et al., 1993)에 따라 RANIN사 C₁₈ 컬럼(I.D 4.6mm, 길이 25cm, 입자 크기 5 μ m)를 사용하여 분리도를 향상 시켰다. 25cm 길이의 컬럼을 사용하면 길이가 작은 컬럼보다는 분석시간이 약간 길어지나 k'값이 1~11로 큰 문제가 없으며 분리도 면에서도 좋은 분리도를 보였다.

3. 3 추출효율

정제한 DNPH을 입힌 Sep-pak C₁₈ 카트릿지에 포름알데히드를 주입하여 유도체화된 HCHO-DNPH 500ng을 2. 3. 1의 실험방법에 따라 추출장치(그림 1) 안의 Milli-Q 탈이온수 500ml에 첨가하여 이것을 CCl₄로 10ml씩 3번 연속적으로 추출한후 이것을 카트릿지에 30ml 흡착하고 2. 3. 2의 실험방법과 같이 2ml 아세트니트릴로 재탈착시켜 HPLC에 주입하여 이때의 봉우리 높이를 미리 작성한 검량선으로 부터 알데히드의 농도를 구한 다음 회수율을 산출하여 추출효율을 결정하였다.

추출효율을 표 1에 나타내었다. 추출후 포름알데히드의 바탕실험값은 0.4nM으로 상당히 낮았으나 대기환경시료의 분석과정에서는 여러가지 오염요인으로 인하여 실제 바탕실험값은 실험값보다 좀더 높은 값을 나타내었다.

Table 1. Extraction Efficiency.

CCl ₄ (ml)	HCHO-DNPH(ng)		Recovery after Extract(%)
	Added	Founds	
30	500	480	96
20	500	420	84
10	500	240	48

3. 4 대기시료 포집효율과 간섭작용

포집효율은 대기포집 sampler의 흡입구에 카트릿지를 2개를 직렬로 접속하여 첫째 카트릿지와 둘째 카트릿지에 유도체화되는 포집량에 의해서 구하였다.

본 실험에서는 0.9l/min의 유속으로 대기시료를 포집해서 포름알데히드, 아세트알데히드는 각각 95%의 양호한 포집효율을 얻었다. propionaldehyde는 거의 100%의 포집효율을 나타내었고, acetone+acrolein은 50~60%로 낮은 포집효율을 나타내었는데 0.9l/min의 유속조건에서 아세톤의 경우 흡수율이 좋지않아, 흡수율을 더 증가시킬수있는 방법이 연구되어야 하겠다.

3. 5 정밀도 및 정확도

HPLC 분석시 정밀도를 평가하기 위해서 C1, C2, C3, C4, C5, benzaldehyde(bz)의 DNP-hydrazone 농도를 각각 12, 16, 26, 39, 29, 57ng/ml로 해서 HPLC에 11회 주입하여 얻은 봉우리의 높이를 표 2에 나타내었다. 이때 각 알데히드유도체의 상대표준편차는 3~4%의 값을 보였다. 이 대부분의 오차는 계통오차라고 생각할 수 있다. 또한 대기시료의 동정은 무

름지수를 이용하여 동정하였다(표 5). 검정선 작성시 내부표준물 첨가법을 이용할 수도 있으나 이 방법은 대기시료 포집후의 C₁₈ 카트릿지에 주입시 시료의 오염과 검정선 작성시의 상이한 방법이 되므로 이용하지 않고 외부표준법을 이용하였는데 좋은 직선성을 나타내었다.

본 방법과 같이 대기중의 미량성분을 정량하는 실험에서는 기준물질이 없는 관계로 직접 정확도는 평가할수는 없었다. 최근 알데히드 기체를 물리화학적 요인과 화학적요인을 병행하여 목적 화학종과 방해 화학종을 혼합해서 미량의 알데히드를 발생 시킬수는 있으나 아직 연구가 초보단계이다(Druzik et al., 1990). 그러므로 본 방법의 보편적인 정확도는 추후 연구가 더욱 되어야 할 것으로 판단된다.

Table 2. Analytical Detection Limit for 108L Air Sample.

	Analytical Detection Equivalent per Limit(ppbv) cartridges(ng)	
formaldehyde	0.06	9
acetaldehyde	0.08	17
acetone	0.09	24
propionaldehyde	0.09	24
n-butyraldehyde	0.21	73
benzaldehyde	0.21	106
n-valeraldehyde	0.31	1225

At 360nm, 20L injected, S/N=3, units nanograms carbonyl.

Table 3. Reproducibility of HPLC for selected standard carbonyls. (value: peak height)

Run No.	C1	C2	C3	C4	C5	b.z
1	1903	1298	1106	1185	477	1495
2	1963	1343	1128	1199	490	1496
3	1871	1288	1065	1053	477	1454
4	1971	1359	1103	1098	496	1510
5	1953	1358	1098	1189	484	1501
6	1992	1368	1121	1098	512	1554
7	2048	1414	1172	1141	532	1594
8	2078	1420	1132	1139	505	1547
9	2006	1368	1105	1113	505	1547
10	1966	1365	1117	1194	495	1518
11	1939	1316	1123	1055	480	1494
Average	1972	1354	1116	1133	497	1523
RSD(%)	±3.0	±3.1	±2.4	±4.8	±3.7	±2.8

3. 6 검출한계

본 실험법의 검출한계는 신호 대 잡음비의 비가 3(S/

N=3)이되는 크기를 구하였다.

이때 포름알데히드의 액상 검출한계는 0.09ng/ml이고 이것을 기체상으로 환산하면 0.06ppb,이었다. 또 아세트알데히드 액상 검출한계는 0.17ng/ml, 기체상은 0.08ppb,이었다. 실제 대기시료에 적용이 가능한 액상 농도 3~25ng/ml이고, 이 영역에서 $r=0.995$ 이상으로 좋은 직선성을 나타내었다(표 3).

3. 7 실제 대기시료에의 적용

본 실험조건으로 얻은 바탕값 크로마토그램을 그림 6에 서울 대기시료의 크로마토그램을 그림 7에 나타내었

으며 그림 8, 9에는 서울 서대문구 신촌동 연세대학교 과학관 4층 창밖에서 각 시료 2시간 단위포집 된 대기시료의 일간 농도변화를 나타내었다(그림 8~94.2.23, 23:00~94.2.24, 23:00, 그림 9-94.4.5, 15:00~94.4.6 15:00). 또 그림 10에는 강원도 원주시 흥업면 연세대학교 원주캠퍼스 창조관 3층 창밖에서 포집된 대기시료의 일간 농도변화를 나타내었다(94.5.26, 11:00~94.5.27, 11:00). 이때 2시간 동안의 포집, 정량된 농도는 2시간동안의 중간시각을 대표농도로 하였다. 서울의 경우일 중 포름알데히드의 농도는 아세트알데히드보다 높으나 그들의 profile은 동일하였다. 94년 2월

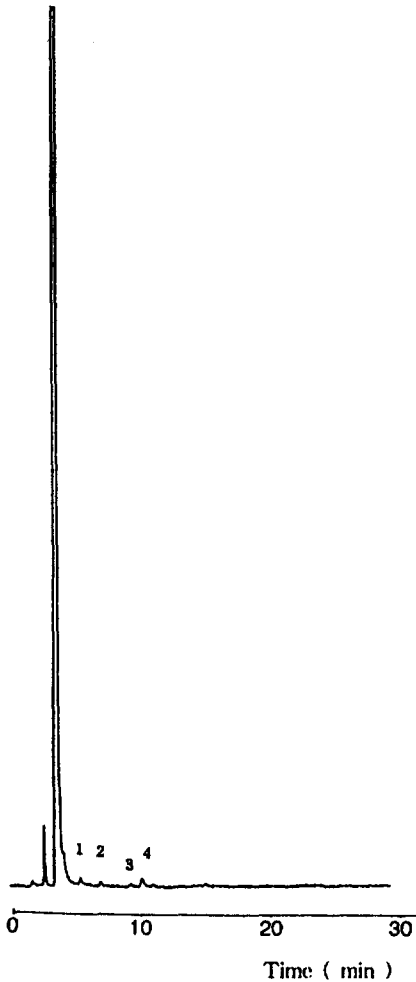


Fig. 6. Typical liquid chromatogram in the blank.
 1. formaldehyde, 2. acetaldehyde,
 3. acrolein+acetone 4. propionaldehyde

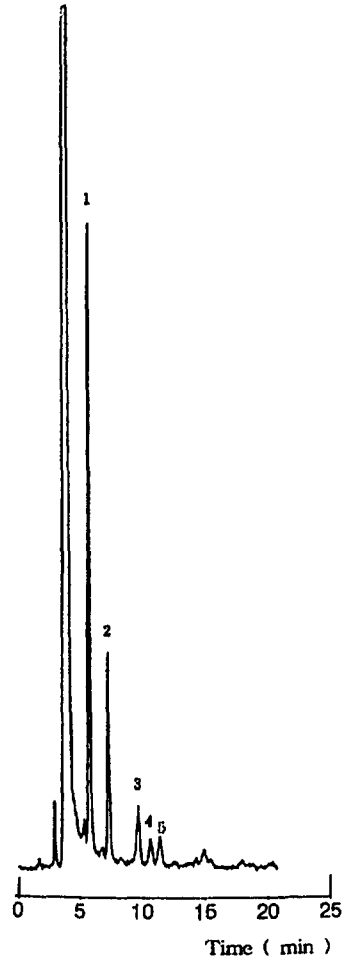


Fig. 7. Aldehydes in typical air sample.
 1. formaldehyde, 2. acetaldehyde,
 3. acrolein+acetone 4. propionaldehyde
 5. unknown

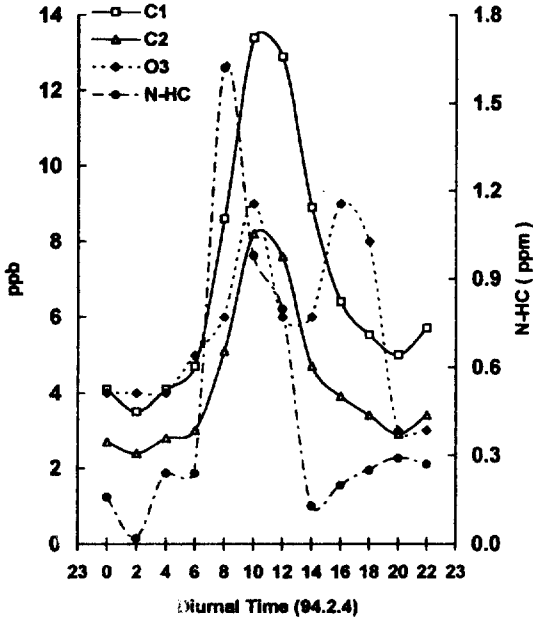


Fig. 8. Diurnal profiles for O₃, N-HC and selected carbonyls.
(C1: HCHO, C2: CH₃CHO, O₃, N-HC: non-methane hydrocarbon)

4월 측정결과(그림 8) 경우 오전 6시 이후부터는 교통량의 증가로 인하여 다량의 탄화수소가 자동차 배기기를 통하여 대기중으로 방출되는 동시에 태양광선으로 인한 이들의 광산화가 일어나 알데히드의 농도가 증가하였다가 오전 10~12시를 정점으로 다시 하강곡선을 나타내며 오후 4시 이후는 약간의 증감을 나타내었다.

즉, 이것은 서울시의 자동차에서 대부분 직접 배출되는 1차 생성 알데히드와 2차 생성 알데히드의 합으로 사료되는데 비메탄 탄화수소(Non-methane hydrocarbon)는 알데히드가 최고치를 나타내기 바로 2시간전에 최고치를 나타내었으며 오존농도는 알데히드들 농도의 최고치가 나타나는 시간대에 최고치를 나타내었다. 오존은 오후에도 약간 높은 농도를 나타내나 비메탄 탄화수소의 농도가 적은 원인으로 알데히드의 농도는 증가하지 않았다. 즉 겨울철 알데히드 발생의 주요 전구체는 비메탄 탄화수소임을 뒷받침 한다.

94년 4월 5일 측정결과와 측정시간대가 약간의 상이하지만 겨울철인 2월 4일 데이터와는 알데히드 생성 시간대가 좀 다른 양상을 보였다. 즉 오존은 오후 2~4시에 최고농도를 나타냈고 오전 8~10시에는 낮은 농도가 관측되었다. 그러나 오존의 농도가 줄어들면서 서서

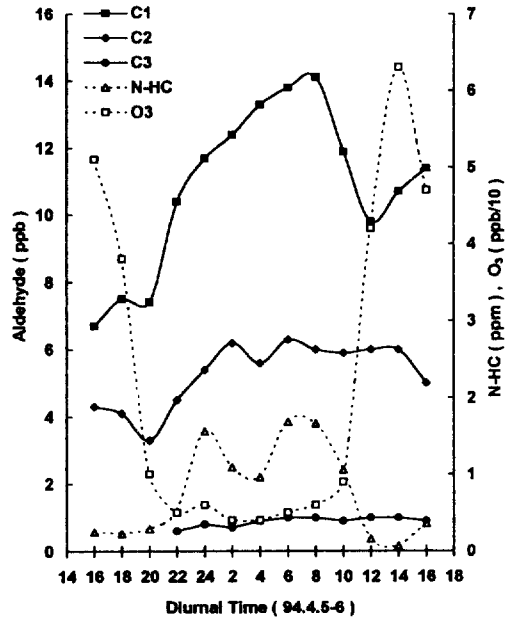


Fig. 9. Diurnal profiles for O₃, N-HC and selected carbonyls.
(C1: HCHO, C2: CH₃CHO, O₃, C3: C₂H₅CHO N-HC: non-methane hydrocarbon)

Table 4. Comparison of acetaldehyde/formaldehyde concentration in urban areas.

		CH ₃ CHO/HCHO ratio	
Brazil	Sao Paulo	Praca do Correio, 10/86	3.41
	Salvador	R. Cosme Velho, 9/87	2.34
U.S.A	Claremont	C.A., 9~10/80	0.55
	Houston	TX, 3/84	0.58
Japan	Osaka	5~7/83	0.84
Italy	Rome	5/86	0.31
Korea	Seoul	4/94	0.60
	WonJu	5/94	0.25

히 알데히드의 농도가 증가하는 현상은 같은 경향을 보였는데 이와 같은 결과는 비메탄 탄화수소와 오존의 반응에 의해서 생성된 것으로 판단된다. 비메탄 탄화수소와 오존이 최고치를 나타내는 오후 시간대에 최고치의 알데히드 농도가 관측되었다. 즉 겨울철과는 달리 봄에 상대적으로 오존의 농도가 높기 때문에 1차 생성 알데히드 보다는 2차 생성 알데히드가 대부분일 것으로 추정되며 봄철 알데히드 발생의 주요 전구체는 비메탄 탄화수소, 오존의 양자임을 증명하고 있다.

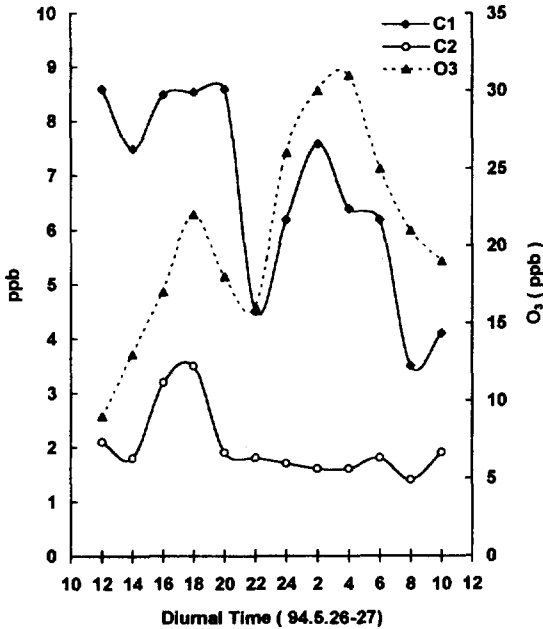


Fig. 10. Diurnal profiles for O₃, N-HC and selected carbonyls.

(At Won Ju, C1: HCHO, C2: CH₃CHO N-HC: non-methane hydrocarbon)

Table 5. Retention Indexes, I_{ret}, for standard compounds.

derivative	I _{ret}
unreacted DNPH	-1.23
formaldehyde	0.00
acetaldehyde	1.00
acrolein	2.40
acetone	2.50
prc pionaldehyde	3.06
n-butyraldehyde	6.14
benzaldehyde	7.75
valeraldehyde	11.02

강원도 원주군 흥업면 매지리 연세대학교 원주캠퍼스의 경우는 그림 9와 같다. 서울과는 다른 농도 패턴을 보이고 있다. 즉 오전보다는 오후와 밤에 높은 경향을 나타내었다.

비메탄 탄화수소는 측정 데이터가 없어서 상호 비교를 하지는 못하였다. 대략적인 비교의 대상으로 총 탄화수소(Total hydrocarbon)가 아침에 높은 농도를 보였으나 원주는 서울과는 상반되게 알데히드의 농도가 낮았다. 이는 우선 총 탄화수소의 측정위치가 알데히드 측정

위치와 5km 이상 떨어져 있는 도심(원주시)에 인접한 부근에서 측정되어 그 유사성이 없었던 것으로 사료된다. 연세대학교 원주캠퍼스에서 측정된 알데히드 농도는 부근에서 직접 배출되는 양이 거의 없으므로 인접 원주시로 부터 확산되는 오염대기의 영향이 큰것으로 사료되며 바람이 거의 없었던 측정일에는 그 확산속도가 반나절 이상 소요되었음을 추정할 수 있었다.

또한 원주의 경우 서울과는 다른 메카니즘에 의해서 직접 배출에 의한 1차 생성 알데히드라기 보다는 2차 생성 알데히드가 생성되는 것으로 추정되며, 이 결과는 오염된 도시에서의 대기확산에 의한 것으로 판단된다. 앞으로 이는 더 많은 화학종의 데이터와 연구가 병행되어야 할것으로 생각된다. 일반적으로 원주는 서울보다 낮은 농도가 관측되었는데 특히 아세트알데히드는 낮은 농도를 보였다.

표 3에는 근래에 측정된 각국 대기중의 아세트알데히드와 포름알데히드의 비를 나타내었다(Grosjean et al., 1990). 서울은 아세트알데히드와 포름알데히드의 비가 하루평균 0.60을 나타내었고 원주는 0.25를 나타내었다. 서울과 원주의 값들은 표 3에서 보는바와 같이 20% 정도 알코올을 첨가한 가솔린을 사용하는 브라질을 제외한 외국의 값들과 비슷한 경향을 보였다. 서울의 오존, 비메탄 탄화수소의 데이터는 서울시 보건환경연구원의 남가좌동 측정자료를 이용하였으며 원주는 원주지방 환경청의 원주시 학생동, 명륜동 측정자료를 이용하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 Sep-pak C₁₈ 카트릿지를 이용하여, 대기중 알데히드류의 흡수율을 향상시키고 공존오염물질의 영향을 최소화 하였다. HPLC 분석 측면에서는 컬럼의 이론단수와 아세토니트릴:물(60:40v/v)의 이동상으로 7종의 카르보닐 화합물을 신속하고 신뢰성있게 정량할 수 있었다.

본 분석방법을 서울과 대기오염이 적으리라고 예상되는 강원도 원주 대기중에 적용한 결과, 서울의 경우 계절, 온도에 따라 약간 변화가 있었으나 일중 변화는 포름알데히드와 아세트알데히드가 각각 6~14ppb, 3~8ppb,로서 교통량이 많은 아침 출근시간에 높은 농도를 나타내며 아세트알데히드/포름알데히드의 농도비는 하루평균 0.60으로서 외국 도시의 값과 거의 비슷하였다. 교통량이 많은 아침 출근시간에 높은 농도를 나타내며 강원도 원주의 경우 포름알데히드, 아세트알데히드의 농

도는 각각 3~8, 1~3ppbv로 서울보다는 훨씬 낮았으며 아세트알데히드/포름알데히드의 농도비는 하루평균 0.25를 나타내었다. 앞으로 대기환경시료 중의 알데히드류의 real time 모니터링을 하기위한 자동분석법의 개발이 요망된다.

감 사

본 연구는 1995년도 교육부 기초과학 육성지원비의 지원에 의한 것임(과제번호 BSRI-95-3425).

참 고 문 헌

- 환경처(1991) 대기오염 공정시험방법, 환경처고시 제 91-73호, 195~198.
- 일본규격협회(1994) JIS Hand Book(환경측정).
- Carlier, P., H. Hannachi, and G. Mouvir(1986) The chemistry of carbonyl compounds in the atmosphere: A review, *Atmo. Environ.*, 20(11), 2079~2099.
- Coutrim, M.X., L.A. Nakamura, and C.H. Collins(1993) Quantification of 2, 4-dinitrophenylhydrazones of low molecular mass aldehydes and ketones using HPLC. *Chromatographia*, 37(3/4), 185~190.
- Dasgupta, P.K., S. Dong, H. Hwang, and H.C. Yang(1988) Continuous liquid-phase fluorometry coupled to a diffusion scrubber for the real time determination of atmospheric formaldehyde hydrogen peroxide and sulfur dioxide. *Atmo. Environ.*, 22(5), 949~963.
- Druzik, C.M., D. Grosjean, A. Van Neste, and S.S. Parmar(1990) Sampling of atmospheric carbonyls with small DNPH-coated C_{18} cartridges and liquid chromatography analysis with diode array detection. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 38, 495~512.
- Garcia J.P., Beyne M. and Mouver, G.(1992) Emission of Volatile Organic Compounds by Coal-Fired Stations, *Atmo. Environ.* 26A(9), 1589~1597
- Grosjean, D.(1982) Formaldehyde and other carbonyls in Los Angeles ambient air. *Environ. Sci. Technol.*, 16(5), 254~262.
- Grosjean, D., H.M. Antonio, and M.T. Tania (1990) Urban air pollution in brazil: acetaldehyde and other carbonyls. *Atmo. Environ.*, 24(8), 101~106.
- Igawa, M., J.W. Munger, and M.R. Hoffmann (1989) Analysis of aldehydes in cloud and fogwater samples by HPLC with postcolumn reaction detector, *Environ. Sci. Technol.*, 23, 556~561.
- Kuwata, K., M. Uebori, H. Yamasaki, and Y. Kuge(1983) Determination of aliphatic aldehyde in air by liquid chromatography, *Anal. Chem.*, 55(12), 2013~2016.
- Lazrus, A.L., K.L. Fong, and J.A. Lind(1988) Automated fluorometric determination of formaldehyde in air, *Anal. Chem.*, 60, 1074~1078.
- Nondek, L., D.R. Rodler, and J.W. Birks (1992) Measurement of sub-ppbv concentration of aldehydes in a forest atmosphere using a new HPLC technique, *Environ. Sci. Technol.*, 26(6), 1174~1178.
- Nondek, L., R.E. Milofsky, J.W. Birks(1991) Determination of carbonyl compounds in air by HPLC using on-line analyzed microcartridges, fluorescence and chemiluminescence detection, *Chromatographia*, 32(1/2), 33~39.
- Reserch Report from the National Institute for Environmental Studies, Japan(1984) 60, 169~188
- Slawinska, D., and J. Slawinska(1975) Chemiluminescent flow method for determination of formaldehyde. *Anal. Chem.*, 47, 2101~2109.
- Vairavamrthy, A., J.M. Roberts, and L. Newman(1992) Method for determination of low molecular weight carbonyl compounds in the atmosphere: A review, *Atmo. Environ.*, 26A(11), 1965~1993.
- Zhou, X., and K. Mopper(1990) Measurement of sub-parts-per billion level of carbonyl compounds in marine air by a simple cartridge trapping procedure followed by liquid chromatography, *Environ. Sci. Technol.*, 24, 1482~1485.