

공기 중 포름알데히드 측정을 위한 크로모트로핀산법과 DNPH/HPLC방법의 비교·평가

Comparison of Chromotropic Acid Method and DNPH-HPLC Method for the Measurement of Formaldehyde in the Air

황 윤 정 · 박 상 곤¹⁾ · 백 성 옥
영남대학교 환경공학과, ¹⁾혜천대학 환경관리과
(1998년 4월 27일 접수, 1998년 6월 9일 채택)

Yoon-Jung Hwang, Sang-Gon Park¹⁾ and Sung-Ok Baek
Dept. of Environmental Engineering, Yeungnam University, Kyongsan 712-749
¹⁾*Dept. of Environmental Management, Hyecheon College, Taejeon*

(Received 27 April 1998; accepted 9 June 1998)

Abstract

Formaldehyde is known to have adverse health effects, and is also found to be a product of atmospheric photochemical reactions. Several methods have been employed for the measurement of formaldehyde. Among them, two common methods are comparatively evaluated in this study, i.e. the chromotropic acid method and the HPLC method coupled with 2,4-dinitrophenylhydrazine (DNPH) derivatization of carbonyl compounds. Method evaluation and validation were performed with respect to repeatability, linearity, collection efficiency, and recovery efficiency. Comparison of formaldehyde concentrations measured simultaneously in the field using the two methods showed that the correlation coefficient and mean relative error (MRE) between the two methods were 0.89 (n=20) and 35.8%, respectively. Overall, the measured levels by chromotropic acid method appeared to be significantly higher than those by DNPH-HPLC method, indicating a positive interference due to the other aldehydes collected together with formaldehyde.

Key words : Formaldehyde, Chromotropic Acid, DNPH, HPLC, Carbonyls

1. 서 론

알데히드와 케톤 등을 포함하는 공기 중 카르보닐계 화합물은 인체에 미치는 보건학적인 영향과 광화학 반응에 있어서의 주요 부산물이라는 측면에서 많은 관심의 대상이 되고 있다(Altshuller, 1993;

Grosjean *et al.*, 1993; Tanner and Meng, 1984). 특히 포름알데히드는 눈, 코, 목을 자극하고 기관지 천식, 피부 알레르기를 일으킬 뿐만 아니라 동물실험 결과 발암물질로 입증되었으며 아세트알데히드 및 이들 산화물 역시 돌연변이원성 물질로서 연구의 대상이 되어오고 있다(Zhang *et al.*, 1994). 카르보닐계 화합물은 제지, 접착제 등과 같은 제조공정이나 차

량으로부터 직접 배출되며, 대다수는 광화학 반응에 의한 부산물로 생성되어 1차 또는 2차 대기오염물질로 존재하게 된다(Grosjean *et al.*, 1993). 또한 카르보닐계 화합물은 오존, peroxy acetyl nitrates (PANs), peroxy carboxylic acids를 포함하는 산화물과 카르복실산 형성에 있어서의 기인자로 작용하며 자유 라디칼과 유기성 에어로졸의 배출원이기도 하다. 이들 물질들은 광분해, hydroxyl radical (OH·) 또는 nitrate radical ($\text{NO}_3\cdot$)과의 반응, 그리고 건·습식 침적에 의해 대기 중에서 제거, 소멸되기도 하므로 대기 중에서 일반적으로 ppb 수준의 저농도로 존재하는 카르보닐계 화합물의 측정은 대기 중 탄화수소의 cycles과 PANs를 포함한 oxidant의 형성, 그리고 에어로졸 형성 및 침적에 의한 유기물 제거 과정을 이해하는데 있어 중요한 의의를 지닌다고 할 수 있다(Vairavamurthy *et al.*, 1993). 따라서 대류권내에서의 카르보닐계 화합물의 역할을 정확히 이해하고 평가하기 위해서는 이들 화합물들의 precursor물질과 반응생성물들을 정확히 검출할 필요가 있다.

국내에서는 최근 환경부(1998)가 지하생활공간 공기질 관리법 시행규칙을 공포하고 포름알데히드에 대한 지하공기질 기준(24시간 평균치로서 0.1 ppm 이하)을 마련한 바 있다. 아직 공기질 기준항목 측정을 위한 공인시험방법은 시행규칙에 명시된 바는 없으며 현재 시험법을 마련 중에 있는 것으로 알려지고 있다.

대표적인 카르보닐계 화합물인 포름알데히드의 측정법으로는 발색법과 화학적 유도체화법을 겸한 크로마토그래피법 등이 있다(황윤정 등, 1996). 특히 발색법 중에서 크로모트로핀산법은 국내 대기오염 공정시험법으로 규정되어 있으며 발색법 중 가장 널리 사용되는 방법이기도 하다. 그러나 페놀이나 일부 유기물, 그리고 포름알데히드를 제외한 다른 종류의 알데히드류에 의해 방해받을 것으로 알려져 있으며, 또한 일반 대기환경 중에 존재하는 저농도 수준(대체로 10 ppb 이하)의 포름알데히드 검출에는 적합하지 않다는 단점을 지니고 있다(Smith *et al.*, 1988; Humberto *et al.*, 1991). 카르보닐기를 가진 유기화합물의 화학적 유도체화를 통한 크로마토그래피법은 대표적인 카르보닐계 화합물의 측정법으로서 감도가 뛰어나며 분석대상물질의 선택적 검출이 가능하다는 이점을 지니고 있다. 특히 대기 중

독성유기물질(Air Toxic)에 대한 미국 EPA의 공정시험법(Winberry *et al.*, 1988)으로 채택되고 있는 2,4-dinitrophenylhydrazine (DNPH) 유도체화법은 현재 가장 많이 이용되고 있는 방법 중 하나로서, 시료 채취시 알데히드 뿐만 아니라 케톤과도 쉽게 반응하여 안정한 DNPH 유도체를 형성하게 되므로 알데히드와 케톤 모두에 대한 측정이 가능하다는 이점이 있다. 대기 중에는 포름알데히드 이외의 많은 화합물들이 동시에 존재하게 되므로 오존과 알켄류 탄화수소가 반응하여 카르보닐계 화합물이 생성되는 것과 같은 여러 방해 반응들이 일어날 수 있다. 그러나 DNPH 유도체화법은 채취대상 화합물들이 채취되자마자 유도체로 변화되기 때문에 이러한 문제들이 부분적이나마 해결될 수 있다는 장점이 있다.

따라서 본 연구에서는 여러 가지 포름알데히드 측정법 가운데 국내의 대기오염공정시험법에서 규정하고 있는 크로모트로핀산법과 현재 널리 사용되고 있는 DNPH 유도체화를 이용한 HPLC법(DNPH/HPLC)에 대한 재현성, 선형성, 채취효율, 회수율 등의 분석방법론적 측면을 비교·평가하고, 나아가 실제 현장시료를 대상으로 두 방법을 동시에 적용하여 얻어진 포름알데히드 농도측정 결과를 비교·분석하여 두 방법간의 차이를 평가하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1 크로모트로핀산법

크로모트로핀산법에 의한 포름알데히드의 측정은 크로모트로핀산 흡수액과 임핀저(2개를 직렬로 연결)를 이용한 대기공정시험방법(환경부, 1996)에 기초하여 수행하였으며, DNPH-HPLC 방법과의 비교를 위한 실제 현장시료 채취에서는 분당 1 L의 유량으로 70분간 총 70 L의 공기를 채취하였다.

2.2 DNPH/HPLC법

DNPH/HPLC법에 의한 포름알데히드의 측정은 1.0 cm (i.d.) × 2.0 cm (o.d.) × 4.3 cm (total length)의 카트리지에 350 mg의 DNPH-Silica (1.0 mg DNPH)가 충전된 DNPH-Silica 카트리지(Waters Associates, U.S.A.)와 유량조절장치가 부착된 진공펌프(Supelco, Inc., U.S.A.)를 사용하여 1.2 L/min의 유량으로 70분

동안 공기를 채취하였다. 특히 오존에 의한 방해 작용을 제거하기 위해 1.0 cm (i.d.) × 10 cm의 PTFE 튜브에 KI 결정체를 채운 오존 스크리버를 DNPH-Silica 카트리지가 앞에 장착하여 시료를 채취하였으며 채취된 시료는 용출전까지 냉장보관하였다.

DNPH와 반응하여 형성된 DNPH-카르보닐 유도체는 4 mL 농축 vial을 이용하여 HPLC grade acetonitrile 4 mL로 용출하였으며 용출액은 갈색 vial에 담은 후 PTFE 테이프를 봉하여 냉장 · 보관하였다. 용매 추출시에 발생가능한 오염을 최소화하기 위해 모든 유리기구는 acetonitrile로 세척한 후 60°C에서 건조하여 사용하였으며 유리기구 및 용출액은 공기 중 노출을 최소화하였다. 용출된 DNPH 유도체로부터 카르보닐계 화합물의 분석은 HPLC를 이용하여 행하였으며 HPLC 시스템에 관한 세부사항은 표 1에 나타내었다. DNPH 유도체는 자외선 영역에서 흡광성이 있으며 350~380 nm에서 최대의 감도를 가지게 되므로 본 연구에서는 자외선검출기의 파장을 360 nm에 고정시켜 분석하였다. 고정상으로는 C₁₈ 칼럼 (4.6 mm × 25 cm, Shimadzu, CLC-ODS(M), Japan)을 사용하고, 이동상으로는 acetonitrile과 물의 혼합액을 사용하였으며 1 mL/min의 유량에서 오븐 온도는 35°C로 유지하였다. 또한 본 연구에서는 모든 카르보닐계 화합물을 최적의 상태로 분리하기 위해 gradient elution을 적용하였다.

카르보닐계 화합물의 정성 · 정량 분석을 위해 각각의 표준용액과 표준혼합용액을 제조하였으며, 이때 각각의 표준용액은 DNPH와 순수 카르보닐계 화합물이 반응하여 형성된 고체상의 DNPH-카르보닐 유도체를 아세토니트릴에 녹여 제조하였다 (Winberry et al., 1988). 또한 실제시료의 정성분석은 외부표준 혼합용액의 보유시간에, 그리고 정량분석은 피크 면적에 근거하여 수행하였으며, 각 피크의 response

factor는 분석 당일마다 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 재현성 및 선형성 평가

본 연구에서 사용한 크로모트로핀산법과 DNPH/HPLC법에 대한 재현성 평가는 하루 중과 일간으로 구분하여 상대표준편차로 평가하였다(표 2). 그 결과 크로모트로핀산법의 하루 중 재현성은 대기 중 농도로 약 14 ppb (70 L의 공기 채취시)에 해당하는 표준용액을 사용하여 30분 간격으로 총 10회의 반복 측정을 통해 평가한 결과 1.3%의 상대표준편차를 나타내었으며, DNPH-HPLC법은 대기 중 농도로 약 20 ppb (84 L의 공기 채취시)에 해당하는 표준혼합용액을 이용하여 5회의 반복 실험을 통해 평가한 결과 하루 중 재현성이 0.5%로 나타났다. 또한 크로모트로핀산법에 의한 표준용액은 사용시 제조하도록 제시되어 있어 일간 재현성 평가를 위해 5일간 연속으로 표준용액을 새로 조제한 후 흡광도를 측정하였다. 그 결과 1.8%의 상대표준편차를 나타내었으며, 피크 면적에 기초한 DNPH-HPLC방법의 일간 재현성은 0.9%를 나타내었다. 포름알데히드 이외의 다른 카르보닐계 화합물에 대한 분석 정밀성에 대한 평가 결과는 이전의 연구에 나타나 있다 (황윤정 등, 1996).

한편, 크로모트로핀산법에 의한 포름알데히드의 선형성 평가는 6단계의 표준용액을 사용하여 행하였으며, 그 결과 검량선의 상관계수는 0.999로 나타났다. 또한 DNPH/HPLC법에 의한 분석대상물질의 선형성 평가는 표준혼합용액을 4단계로 희석하여 행하였으며, 그 결과 포름알데히드에 대한 검량선의 상관계수 역시 0.999로 높게 나타났다(그림 1).

Table 1. Instrumental specifications of reversed phase HPLC system used in this study.

Instrument	Specification
Pump	Shimadzu LC-9A Two Pumps System
System Controller	Shimadzu SCL-6B System Controller
Injector	Rheodyne 7125 with 20µl Sample Loop
Analytical Column	C ₁₈ Column (4.6 mm × 25 cm, Shimadzu, CLC-ODS(M)) with a C ₁₈ Guard Column
Column Oven Controller	Shimadzu CTO-6A Constant Temperature Controller
Detectors	Shimadzu SPD-6AV UV/VIS Detector
Calculation	Shimadzu CR4A Data Integrator

Table 2. Repeatability of formaldehyde analyses by chromotropic and DNPH/HPLC method.

Repeatability	Chromotropic Method	DNPH-HPLC Method
Within a day(n = 10)	1.3%	0.5%
Between days(n = 5)	1.8%	0.9%

Repeatability was expressed as % relative standard deviation of a standard sample.

3.2 채취효율 평가

시료의 채취효율은 2개의 임핀저 또는 카트리지를 직렬로 연결하여 시료를 채취한 후 각각의 임핀저와 카트리지에서 검출된 총량 중 앞부분에서 검출된 양(%)을 계산하여 추정하였다(표 3). 이를 위해 크로모트로핀산법의 경우에는 실험실에서 140L(실제 현장시료 채취량의 두배)의 공기를 채취한 후 임핀저 각각의 흡광도를 측정하였으며, 그 결과 앞부분 임핀저에서는 실제 현장시료 가운데 가장 고농도로 검출된 3.22µg 보다 많은 3.88µg의 포름알데히드(70L의 공기채취량으로 환산할 경우 41.3 ppb에 해당)가 검출되었으며, 뒷부분의 임핀저에서는 앞부분에서 검출된 양의 10.3%에 해당하는 0.40µg이 검출되어 앞부분 임핀저만의 채취효율이 90.7%인 것으로 나타났다.

한편, DNPH/HPLC법의 경우에는 포름알데히드가

고농도로 존재하는 지하상가에서 DNPH-Silica 카트리지 2개를 연결하여 153 L(실제 현장시료 채취량의 약 2배)의 공기를 채취한 후 앞, 뒤 카트리지 2개를 각각 분석하였다. 그 결과 앞부분 카트리지에서는 포름알데히드가 13.82µg(84 L의 채취공기량으로 환산할 경우 133.7 ppb에 해당)이 검출되었으나, 뒷부분에 위치한 카트리지에서는 앞부분 카트리지에서 검출된 양의 0.4%인 0.06µg이 검출되어 앞부분 카트리지 하나만의 채취효율은 99.6%를 나타내었다. 또한 두 방법의 비교를 위한 실제 현장시료 채취에 있어서 DNPH/HPLC법으로 측정된 포름알데히드의 가장 높은 농도는 30.4 ppb로 나타났으며 이를 감안할 때 실제 현장시료 채취과정에서 break-through로 인한 시료의 손실은 무시할만한 수준이

Table 3. Formaldehyde collection efficiency of impingers for chromotropic acid method and DNPH-silica cartridges for HPLC method.

Stage	Impinger ^{a)}	DNPH-Silica Cartridge ^{b)}
First stage	3.88 µg (90.7%)	13.82 µg (99.6%)
Second stage	0.40 µg (9.3%)	0.06 µg (0.04%)
Total	4.28 µg (100%)	13.88 µg (100%)

^{a)} a total of 140 L of air sample was collected at a laboratory.

^{b)} a total of 153 L of air sample was collected at an underground shopping center.

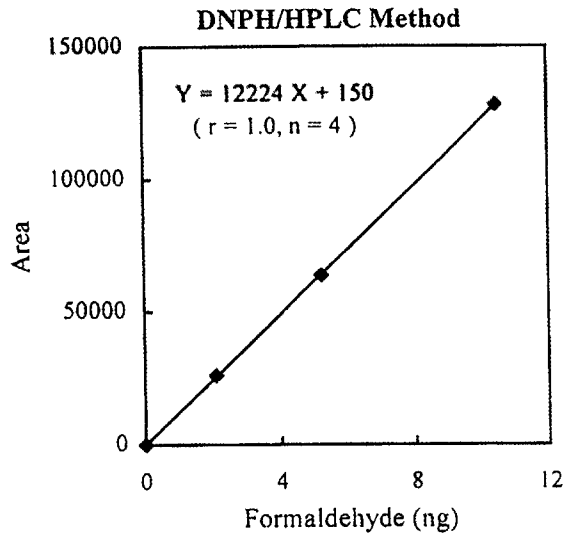
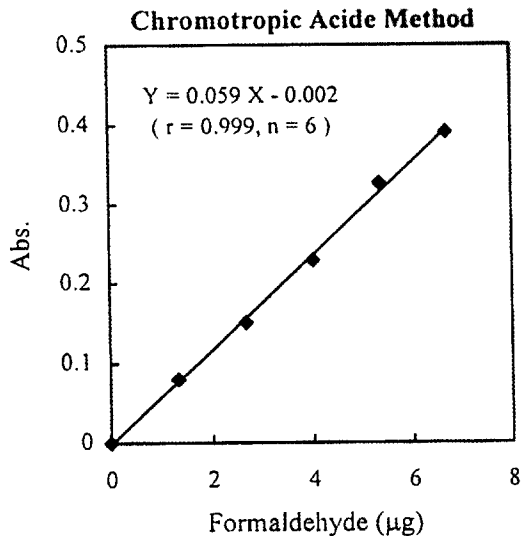


Fig. 1. Calibration curves for formaldehyde.

Table 4. Recovery efficiencies of formaldehyde by the chromotropic acid method.

Level	Spiked amount	Recovery amount	Recovery efficiency
Low level (n = 5)	0.535 µg	1.330 ± 0.044* µg	248.6 ± 8.3%
Medium level (n = 9)	1.338 µg	1.441 ± 0.081 µg	107.7 ± 6.1%
High level (n = 5)	2.676 µg	2.974 ± 0.075 µg	111.2 ± 2.8%

* Uncertainty is one standard deviation

었을 것으로 추정된다.

3.3 회수율 평가

시료의 회수율 평가를 위해 크로모트로핀산법의 경우에는 대기 중에서 빈번히 검출되는 농도 범위인 약 6 ppb, 14 ppb, 29 ppb (70 L의 공기 채취시)에 해당하는 0.535 µg (n=5), 1.338 µg (n=9), 2.676 µg (n=5)의 포름알데히드를 흡수액에 주입한 후 흡광도를 측정하였다(표 4). 그 결과 포름알데히드 주입량이 1.338 µg과 2.676 µg인 경우에는 평균 회수율이 각각 107.7 ± 6.1%와 111.2 ± 2.8%로 나타나 양호한 결과를 보였으나, 0.535 µg인 경우에는 평균 회수율이 248.6 ± 8.3%로 매우 높게 나타나 포름알데히드가 10 ppb 이하 수준의 저농도로 존재하는 환경에서는 크로모트로핀산법이 적합하지 않은 것으로 평가되었다. 한편, DNPH/HPLC법의 경우에는 DNPH-Silica 카트리지에 일정량의 표준혼합용액(포름알데히드의 경우, 84 L의 공기 채취시 대기 중 농도로 약 20 ppb에 해당)을 주입한 후 DNPH-카르보닐 유도체의 회수율을 평가하였으며, 이때 카트리지의 보관과정 중에서도 오염이 일어날 수 있으므로 공시료(blank)를 분석하여 보정하였다. 그 결과 포름알데히드에 대한 평균 회수율은 98.9 ± 4.0%로 나타나 DNPH-포름알데히드 유도체의 주입량이 약 16 µg인 수준에서는 용출과정 중 시료의 손실이 거의 없는 것으로 평가되었다.

3.4 실제 현장에서의 포름알데히드 농도 비교

크로모트로핀산법과 DNPH/HPLC법에 의해 실제의 실내·외 환경에서 검출되는 포름알데히드 농도를 직접 비교해 보기 위해 1996년 5월 18일에서 20일 사이에 영남대학교 4층 건물 옥상과 버스 터미널, 그리고 종합병원의 3개 지점에서 총 20개의 시료를 동시에 채취하였다. 이때 크로모트로핀산법의

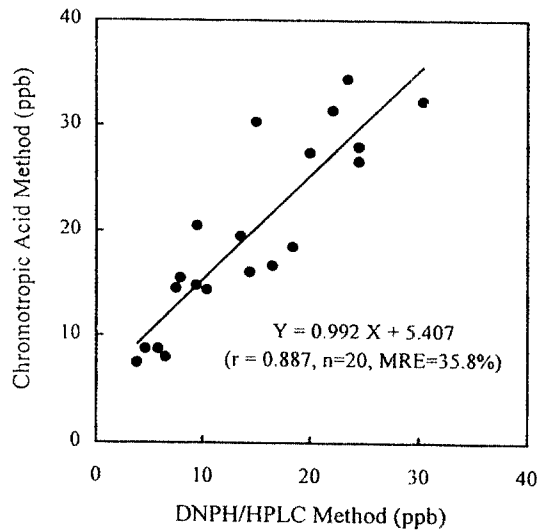


Fig. 2. Comparison of formaldehyde concentration by the chromotropic acid and the DNPH/HPLC method.

경우에는 분당 1 L의 유량으로 70분간 시료를 채취하였으며 DNPH/HPLC법의 경우에는 분당 1.2 L의 유량으로 70분간 총 84 L의 공기를 채취하였다.

그 결과 포름알데히드의 농도는 3.8 ~ 34.4 ppb 수준으로 검출되었으며, 회귀분석을 통한 R은 0.887로 비교적 높게 나타났으나 두 방법 사이의 평균상대오차(M.R.E.: Mean Relative Error)는 35.8%로 나타나 두 방법에 의한 정량 분석에는 약간의 차이가 있는 것으로 평가되었다. 또한 두 방법에 의한 검출 농도를 살펴보면 크로모트로핀산법에 의한 농도가 일률적으로 더 높게 나타난 것을 알 수 있는데, 이는 크로모트로핀산법이 다른 포화알데히드에 의해서는 수 %, 불포화알데히드에 의해서는 수십 %까지 영향을 받을 수 있다는 점이 한 요인으로 작용한 것으로 추정된다(Smith *et al.*, 1988). 또한 크로모트로핀산법의 측정 범위(채취공기량 60 L일 때

10~200 ppb)를 감안할 때 환경대기 중 저농도의 포름알데히드 검출에는 크로모트로핀산법이 적합하지 않은 것으로 사료된다.

4. 결 론

여러 가지 포름알데히드 측정법 가운데 국내 공정시험법으로 규정되어 있는 크로모트로핀산법과 현재 전세계적으로 널리 사용되고 있는 DNPH/HPLC법을 비교·평가해 본 결과 재현성, 선형성, 채취효율의 측면에서는 두 방법 모두 양호한 결과를 나타내었으나, 회수율 평가에서는 포름알데히드가 10 ppb 이하의 저농도로 존재하는 환경에서는 크로모트로핀산법이 적합하지 않은 것으로 나타났다. 또한 두 방법으로 실제 시료를 동시에 측정해 본 결과 상관계수는 0.887로 나타났으나 크로모트로핀산법에 의한 농도가 일률적으로 더 높게 나타났으며, 평균상대오차는 35.8%로 나타났다. 이는 포화알데히드 및 불포화알데히드에 의한 영향 때문인 것으로 추정된다.

일반적으로 DNPH/HPLC법은 다양한 카르보닐계 화합물을 측정할 수 있다는 장점 이외에도 사용이 간편하고 시료 채취 유량을 적당히 조절하면 장시간 동안 시료 채취가 가능하지만, 크로모트로핀산법은 사용이 까다로울 뿐만 아니라 시료의 채취가 장시간 동안 이루어질 경우 용매의 증발이 야기될 수 있으며, 특히 포름알데히드 단일 물질만 측정이 가능하다는 단점을 지니고 있다. 따라서 저농도로 존재하는 환경대기 중의 포름알데히드 측정에는 크로모트로핀산법에 비해 DNPH/HPLC법이 더 적합한 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

환경부 (1998) 지하생활공간 공기질 관리법 시행규칙, 판보 13816호 (1998. 1. 26).
 환경부 (1996) 대기오염·소음·진동 공정시험방법, 환경부고시 제 96-49호, 동화기술, 203-206.
 황윤정, 박상곤, 백성욱 (1996) 대기 중 카르보닐화합물의

농도측정-분석방법의 평가와 실제에의 적용, 한국대기보전학회지, 12(2), 199-209.

- Altshuller, A.P. (1993) Production of aldehydes as primary emissions and from secondary atmospheric reactions of alkenes and alkanes during the night and early morning hours, *Atmos. Environ.*, 27A(1), 21-32.
- Andrade, J.B. and R.L. Tanner (1992) Determination of formaldehyde by HPLC as the DNPH derivative following high-volume air sampling onto bisulfite-coated cellulose filters, *Atmos. Environ.*, 26A(5), 819-825.
- Grosjean, E., E.L. Williams II, and D. Grosjean (1993) Ambient levels of formaldehyde and acetaldehyde in Atlanta, Georgia, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 43, 469-474.
- Humberto, B.A., C.C. Rosaura, R.O.R. Guadalupe, S.E. Rodolfo, and T.J. Ricardo (1991) Analysis of the change in atmospheric urban formaldehyde and photochemistry activity as a result of using Methyl-t-Butyl-Ether (MTBE) as an additive in gasolines of the metropolitan area of Mexico city, *Atmos. Environ.*, 25B(2), 285-288.
- Smith, R.G., R.J. Bryan, M. Feldstein, B. Levadie, F.A. Miller, E.R. Stephens, and N.G. White (1988) *Methods of Air Sampling and Analysis*, Edited by Jr., J.P. Lodge, Lewis Publishers Inc., Michigan, 274-278.
- Tanner, R.L. and Z. Meng (1984) Seasonal variations in ambient atmospheric levels of formaldehyde and acetaldehyde, *Environ. Sci. Technol.*, 18(9), 723-726.
- Vairavamurthy, A., J.M. Roberts, and L. Newman (1993) *Sampling and Analysis of Airborne Pollutants*, Edited by E.D. Winegar, and L.H. Keith, Lewis Pub., 150-151.
- Winberry, Jr., W.T., N.T. Murphy, and R.M. Riggan (1988) *Methods for Determination of Toxic Organic Compounds in Air-EPA Method*, Noyes Data Corporation, New Jersey, 294-331.
- Zhang, J., Q. He, and P.J. Liyo (1994) Characteristics of aldehydes: concentrations, sources, and exposures for indoor and outdoor residential microenvironments, *Environ. Sci. Tech.*, 28(1), 146-152.