

## 역상 액체 크로마토그래피에 의한 수도수 중 알데하이드류의 정량

崔鎔旭\* · 崔允濤<sup>†</sup>

전주대학교 화학·신소재학과  
<sup>†</sup>한국건설기술연구원 수자원환경부  
(1999. 6. 9 접수)

### Determination of Aldehydes in Tap Water by Reverse Phase Liquid Chromatography

Yong-Wook Choi\* and Yun-Jung Choi<sup>†</sup>

Department of Chemistry and Advanced Materials, Jeonju Univ., Jeonju 560-759, Korea

<sup>†</sup>Korea Institute of Construction Technology, Seoul 137-140, Korea

(Received June 9, 1999)

**요 약.** 오존처리의 소독 부산물인 알데하이드류를 HPLC로 분석하는 최적 분석법을 확립하였다. 예비실험을 통하여 알데하이드류는 포름알데하이드, 아세트알데하이드, 아크롤레인, 프로피온알데하이드, 부틸알데하이드, 벤즈알데하이드 6종과 케톤류인 아세톤 1종 모두 7종을 대상 시료로 선정하였다. HPLC에 의한 알데하이드-DNPH 유도체를 최적화 하기 위해 시트르산 완충 용액의 pH, 반응 온도, 반응 시간, DNPH 농도, 추출 용매의 종류 및 조성의 최적 조건을 구하였다. 그 결과 시트르산 완충 용액의 pH는 3.0, 반응 온도는 40 °C, 반응 시간은 15분, DNPH의 농도는 0.012%에서 최적 반응 조건임을 알 수 있었으며, 반응이 완결된 알데하이드-DNPH 유도체를 C<sub>18</sub> Sep-Pak 카트리지에 농축시켜 과량의 DNPH를 용리시킨 다음 탈착용매로서 THF/ACN=70/30의 혼합용매 2 mL로 탈착하였을 때 87~107% 범위의 회수율을 나타내었다. HPLC 분리 조건으로서 Nova-Pak C<sub>18</sub> 컬럼상에서 이동상의 초기 조건은 ACN/MeOH/Water=30/10/60에서 최종 조건은 80% ACN으로 하는 기울기 용리를 수행하였을 때 7종의 알데하이드류가 20분 이내에 용리되면서 모두 거의 기준선 분리가 되었다. 본 실험에서 확립한 알데하이드-DNPH 유도체의 최적 분석 조건과 EPA Method 554와 회수율을 비교한 결과, 본 실험에서는 86~103%, EPA Method 554로부터는 84~103%으로 거의 일치한 결과를 나타내었다.

**ABSTRACT.** The optimum analytical method of aldehydes, ozone by-products, was established by reverse phase liquid chromatography. Six aldehydes including formaldehyde, acetaldehyde, acrolein, propionaldehyde, butyraldehyde and benzaldehyde, and one ketone including acetone were selected as aldehyde test samples through preliminary experiments. Such analytical conditions as the pH of citrate buffer solution, reaction temperature, reaction time, and concentration of DNPH, the component and composition of desorption solvent were optimized. As the result, pH 3.0 of citrate buffer solution, 40 °C of reaction temperature, 15 minutes of reaction time, and 0.012% of DNPH concentration were chosen as optimum conditions. Aldehydes-DNPH derivatives in water were concentrated on C<sub>18</sub> Sep-Pak cartridge and followed by elution of their derivatives fraction with THF/ACN(70/30) mixture, and showed recoveries of the range from 87 to 107%. Separation condition on Nova-Pak C<sub>18</sub> column with low pressure gradient elution from ACN/MeOH/water(30/10/60) of an initial condition to 80% ACN of a final condition was found to give a good resolution within 20 minutes of run time. 86% to 103% of recovery for aldehydes using this method was similar to that for aldehyde using EPA Method 554 which is ranged from 84% to 103%.

## 서 론

우리나라는 원수가 각종 오염물질로 심각하게 오염되어 있으며, 정수 공급과정에서 가정에 도달하였을 때 수도물의 잔류 염소량을 일정하게 유지하기 위해 과량의 염소를 사용하고 있기 때문에 이로 인하여 생성된 소독 부산물이 건강상 위험이 될 것으로 예상된다. 그럼에도 불구하고 국내에서의 연구는 대부분 THMs을 비롯한 휘발성 유기 오염물질 및 농약류, 페놀류와 같은 소수성 화학물질에만 국한되었다.<sup>1-3</sup> 비교적 최근 비휘발성이면서 친수성이 강한 염소 소독 부산물에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있는데 이 중에서 할로 아세트산, 할로 아세토나이트릴, 할로피크린 등이 인체 발암 물질 등으로 밝혀지고 있다.<sup>4-6</sup>

염소 대체소독제의 일종인 이산화 염소는 THM을 생성시키지 않으면서 염소 소독 부산물도 발생하지 않으며 폐물 제거에 탁월한 효과가 있으나 이산화 염소의 발생 및 저장의 어려움, 안정화 이산화 염소의 효율 등의 문제점이 따르며, 이산화 염소의 제조 원료인 아염소산 이온과 염소산 이온이 안정화 이산화 염소로부터 발생되며, 이들은 용혈성 빈혈을 유발하는 것으로 알려져 있어 USEPA(United States Environmental Protection Agency)에서는 이산화 염소, 아염소산 이온 및 염소산 이온 잔류 농도의 합이 1 mg/L 이하로 되도록 음용수 수질 기준을 설정하고 있다.<sup>7</sup> 오존은 THM의 생성능을 저감시키면서 영김 현상을 중대시키고, 맛이나 냄새유발물질, 색도, 용해성 철이나 망간을 제거하는데 효과적인 것으로 알려져 있다. 그러나 오존 또한 염소와 마찬가지로 휴민 물질과 반응하여 알칸류, 지방족 알데하이드, 케톤 등이 소독 부산물로 발생한다.<sup>8</sup> 포름알데하이드, 아세트알데하이드, 글리옥살 및 메틸글리옥살 등은 시험관내 실험에서 발암성이나 유전독성, 돌연변이원성을 나타내는 물질이다.<sup>8,9</sup> 포름알데하이드는 환경 미생물에 대한 대사 산물로 환경 중에 존재하기도 하고 산업체에서 폭 넓게 사용되는 물질이기 때문에 환경 중에 노출되는 경우가 많은 물질이다.<sup>10</sup> 알데하이드를 분석하는 방법으로 대기 중 포름알데하이드를 흐름 주입 분석법(FIA)을 이용하여 염기성 용액 중에서 과산화수소와 반응시켜 화학발광을 측정하거나,<sup>11,12</sup> 안개 중 포름알데하이드를 암모늄아세테이트 완충 용액 중에서 2,4-pentanedien과 반응시켜 흐름 주입법으로 형광 검출하는 방법이 발표되었다.<sup>13</sup>

Miksch<sup>14</sup> 등과 Georghiou<sup>15</sup> 등은 대기 중 알데하이드를 Pararosaniline법을 수정하여 UV-VIS 분광 광도법으로 측정하였다. Kennedy와 Hill<sup>16</sup>은 대기 중 포름알데하이드를 oxazolidine 유도체를 형성시켜 FID 검출기로 분석하였고, Glaze<sup>17</sup> 등과 Weinberg<sup>18</sup> 등은 오존 처리 중 발생하는 오존 소독 부산물인 알데하이드류를 *o*-(pentafluorobenzyl)-hydroxylamine(PFBHA)와 유도체를 형성시켜 GC/ECD 및 GC/MS로 분석하였다. 또 다른유도체화 시약은 2,4-DNPH(dinitrophenylhydrazine)으로서 알데하이드-DNPH 유도체를  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ <sup>19</sup>,  $\text{CHCl}_3$ <sup>20</sup>,  $\text{CCl}_4$ <sup>21</sup> 등으로 분배시켜 농축하여 측정하거나 ZSM-5와 같은 Zeolite<sup>22</sup>,  $\text{C}_{18}$  Sep-Pak 카트리지<sup>23</sup>에 농축하여 탈착 후 크로마토그래피로 측정하기도 한다. 특이하게 Takami 등은 양이온 교환수지의 설포네이트기가 촉매 역할을 하면서 컬럼 내에서 알데하이드-DNPH유도체를 형성시켜 농축시킨 다음 아세토나이트릴로 탈착시켜 측정하는 방법을 제안하였다.<sup>24</sup>

일반적으로 상수 중 알데하이드류는 오존 소독 부산물인 것으로만 알려져 있으나 Ozawa 등은 하천이나 호수수 원수 중에서 또는 알데하이드와 아세트알데하이드의 존재를 확인하였고 염소 처리나 이산화 염소로 처리하였을 때 알데하이드의 농도가 증가하는 것을 밝혔다.<sup>25</sup> 현재 우리나라 음용수 수질 기준에는 알데하이드류가 설정되어 있지 않으며, 외국의 경우 WHO에서 포름알데하이드에 대해서 900  $\mu\text{g/L}$ 로 제안하였고, 일본에서는 감시항목으로서 음용수 수질기준에 80  $\mu\text{g/L}$ 로 설정되어 있다.<sup>8</sup> 따라서 본 연구에서는 알데하이드-DNPH유도체를 HPLC로 분석하는 조건을 확립하고 전주시 원수, 정수 및 가정수 중 알데하이드류의 농도 분포 현황을 조사하였다.

## 실험

**측정 기기 및 장치.** 본 연구에서 시료를 농축하기 위해 사용한  $\text{C}_{18}$  Sep-Pak 카트리지는 Waters사의 제품이며, 12개의 카트리지를 동시에 처리할 수 있는 Vacuum Manifolder는 SUPELCO사의 모델 VISIPREP DL을 사용하였다. 펌프는 저압 기울기 용리(low pressure gradient elution)가 가능한 YOUNG-LIN사의 M930 Solvent Delivery Pump를 사용하였고, UV-VIS 검출기로는 Shimadzu사 제품의 SPD-6AV를 사용하였다. 분리 컬럼은 Nova-Pak  $\text{C}_{18}$ (3.9×150 mm)

을 사용하였고, 항온 수조는 JEIO TECH사의 SWB-10를 사용하였으며, 칭량은 Shimadzu사 제품의 Libror AEG-200을 사용하였다.

시 약. 표준 시료로 사용한 알데하이드류 시약은 Aldrich사의 제품을 사용하였고, 포름알데하이드는 적정을 통하여 함유량을 구한 뒤 사용하였다.<sup>23</sup> 표준 물질의 알데하이드류-DNPH 유도체 시약은 SUPELCO사의 Carb Method 1004 DNPH Mix 2로 필요에 따라 아세트나이트릴로 희석시켜 사용하였다. 용리액으로 사용한 아세트나이트릴, 메탄올 및 테트라하이드로퓨란은 Fisher사의 HPLC용 등급을 사용하였고, 시료 채수시 첨가한 염화암모늄은 SHINYO사의 GR급이며, 2,4-다이나이트로페닐하이드라진(2,4-DNPH)은 Aldrich사의 97% 제품을 정제 없이 사용하였다. 바탕 시험용 물은 탈염수를 초순수 제조 장치(MillQ, MILLIPORE)에 통과시켜 노르말렉산(Fisher, 99.9%)을 소량 가해 흔들어 추출한 물을 염기성 과망간산칼륨 종류 장치로부터 증류시킨 후 사용하였다.

채 수. 전주 지역 원수 및 수도수 시료는 1998년 12월 11일 채수하였다. 시료 채수는 500 mL 갈색병에 알데하이드 보존제로 염화암모늄 0.05 g(100 µg/L)을 첨가하여 4°C로 냉장 보관하였다가 측정하였다.

실험 방법. 알데하이드류를 분석하기 위해서 EPA Method 554를 우리 실정에 맞는 방법으로 수정하여 최적 조건을 구한 다음 적용하였다. 이 방법은 극미량의 알데하이드류에 2,4-DNPH를 첨가시켜 하이드라존 유도체를 형성한 다음 비극성 흡착제인 C<sub>18</sub> Sep-Pak 카트리지에 흡착시켜 농축시키고, 이것을 소량의 THF-아세트나이트릴(70:30)혼합 용매로 탈착하여 HPLC/UV 365 nm를 이용하여 정량하는 것이다.

시료 50 mL를 삼각플라스크에 취하여 pH 3인 1 M 시트르산 완충 용액 2 mL와 0.3% DNPH 2 mL를 넣고 항온 수조의 온도 40°C에서 15분 동안 조심스럽게 흔들어 주면서 반응시킨 다음, 염화나트륨 포화 용액 5 mL를 첨가하였다. C<sub>18</sub> Sep-Pak 카트리지를 pH 3인 1 M 시트르산 완충 용액 10 mL로 활성화시킨 후, 위의 용액을 Vacuum Manifolder를 이용하여 3~5 mL/min 속도로 흘려보냈다. 이 C<sub>18</sub> Sep-Pak 카트리지를 진공 펌프로 흡입하여 수분을 제거한 후 THF-아세트나이트릴(70:30)혼합 용매 2 mL로 탈착시켜 365 nm 파장에서 UV 검출기로 측정하였다. 회수율 실험시 노르말렉산으로 분배와 증류를 거친 물을

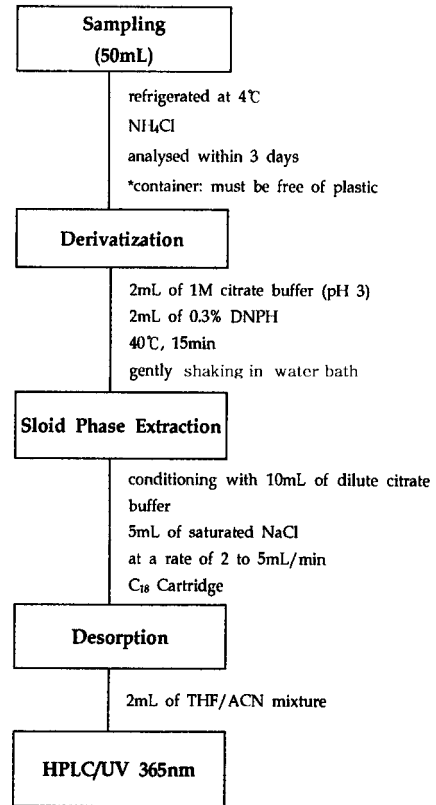


Fig. 1. Flow chart of pretreatment for analyzing aldehydes by this study.

100 mL-삼각플라스크에 50 mL씩 취한 다음 포름알데하이드는 60, 90, 150, 300 µg/L, 아세트알데하이드는 40, 60, 100, 200 µg/L, 그 밖의 알데하이드류는 20, 30, 50, 100 µg/L에 해당하는 혼합 표준 용액을 첨가하여 미지 시료를 측정할 방법으로 수행하였다. HPLC/UV 365 nm에서 분리된 알데하이드-DNPH 유도체를 표준 물질과 비교하여 추출 회수율을 계산하였다. 알데하이드류를 분석하는 전체 과정을 Fig. 1에 흐름도로 나타내었다.

## 결과 및 고찰

알데하이드-DNPH유도체의 UV 흡광도.알데하이드는 DNPH(2,4-dinitrophenylhydrazine)와 반응하여 DNPH 유도체(2,4-dinitrophenylhydrazone)가 된다. 알데하이드-DNPH유도체의 UV-VIS 파장 영역에서의 흡광도를 알아보기 위하여 아세트나이트릴 용매에 녹인 몇몇 알데하이드-DNPH 유도체들과 DNPH의 흡광도를 UV-VIS

분광 광도계로 측정하였다. DNPH 자체는 349 nm에서 최대 흡광도를 나타내었으며, 4종류의 알데하이드-DNPH 유도체들은 364 nm에서 378 nm에 걸쳐 최대 흡광도를 나타내었다. 포름알데하이드-DNPH는 364 nm, 아세트알데하이드-DNPH는 368 nm, 부틸알데하이드-DNPH는 369 nm로 탄소수가 증가할수록  $\lambda_{max}$ 가 약간씩 장파장으로 이동하는 현상을 관찰할 수 있었으며, 특히 아크롤레인-DNPH는 분자내 불포화 탄화수소가 존재함으로써 하이드라존 유도체 형태에서 이중 결합에 의한  $\pi$ -전자들의 비편재화 현상으로 다른 알데하이드류에 의해 훨씬 더 장파장으로 이동하여 378 nm에서  $\lambda_{max}$ 가 나타나는 현상을 관찰할 수 있었다. 따라서 본 연구에서는 C<sub>1</sub>부터 C<sub>6</sub>까지의 알데하이드-DNPH의 유도체들의 중간 정도에 위치한 365 nm를 검출 파장으로 고정하여 측정하였다.

**DNPH 유도체의 분리 조건.** EPA Method 554에서는 DNPH의 유도체들의 분리 조건을 역상에서 70% 메탄올로부터 100%메탄올까지 기울기 용리시켜 분리하였다. 그러나 앞 부분에서의 분리도가 좋지 않았기 때문에 본 연구에서는 다른 분리 조건을 적용하였다. 초기에 아세토나이트릴/메탄올/물의 비율이 30/10/60의 혼합용매에서 시작하여 80%아세토나이트릴까지의 기울기 용리를 적용하였으며, 총 분리시간은 20분 이내에 완료되었다. 이때 기울기 용리는 저압 기울기 용리법(low pressure gradient elution)을 사용하였

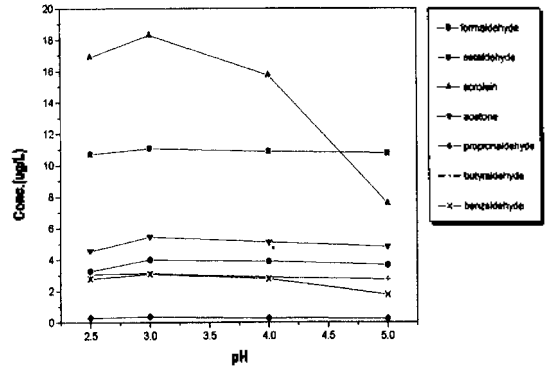


Fig. 3. Variation of detector response for aldehyde-DNPH derivatives with the pH of citrate buffer.

으며 재현성은 1% 이내로 우수하였다. 이와 같은 알데하이드-DNPH의 유도체들의 액체 크로마토그램을 Fig. 2에 나타내었다.

**pH의 영향.** 알데하이드와 2,4-DNPH를 유도체화 시키기 위한 최적 pH를 알아 보기 위하여 시트르산 완충용액의 pH를 2.5에서 5까지 변화시켜가며 실험하였다. 이때 나머지 반응 조건들은 EPA Method 554를 참고로 하였다. 시트르산 완충 용액의 농도는 1 M, 반응 온도는 40°C, 반응 시간은 1시간으로 하였다. Fig. 3에서 볼 수 있는 바와 같이 pH 3에서 최대값을 나타내었고, 그 이후부터는 감소하는 경향을 나타내었다. 따라서 본 연구에서는 시트르산 완충 용액의 최적 pH를 3으로 고정하였다.

**DNPH 농도의 영향.** 0.3% DNPH를 제조하여 50 mL 알데하이드 표준 시료에 0.5, 1, 2, 3 mL를 넣고, 항온 수조의 온도를 40°C로 유지시키면서 한 시간 동안 반응시켰다. 유도체화 시킨 다음 2 mL 아세토나이트릴로 탈착시켜 회수율을 측정하였다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 30% DNPH의 양이 증가함에 따라 회수율도 증가하였고, 2 mL 이상에서는 거의 일정하게 나타났다. DNPH의 양은 충분하게 하여 반응시키는 것이 좋지만, 그 양이 지나치게 많게 되면 크로마토그램에서 포름알데하이드가 DNPH의 봉우리에 묻혀 정량하기 힘들며, DNPH 봉우리에서 포름알데하이드를 분리해 내기 위해 용매강도를 너무 낮추면 반응 시간이 연장되는 결과를 초래할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 50 mL 시료에 0.3% DNPH를 2 mL 첨가하였을 때를 최적 DNPH의 농도로 결정하였다. 이러한 DNPH의 농도는 0.012%, 120 ppm 또는 6×

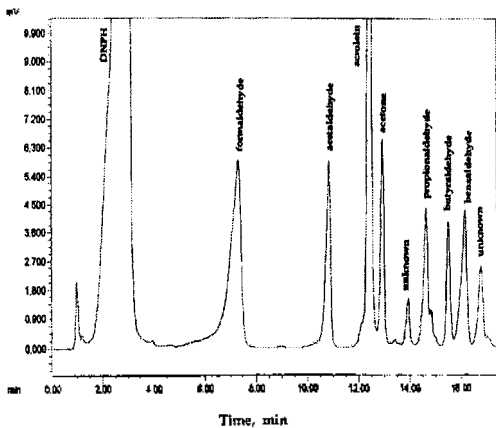


Fig. 2. Liquid chromatogram of standard mixture for aldehyde-DNPH derivatives. Conditions: Column, Nova-Pak C18(3.9×150 mm); mobile phase, low pressure gradient elution from ACN/MeOH/Water=30/10/60 to 80% ACN; flowrate, 1mL/min; injection volume, 20 µL; detector, UV 365 nm.

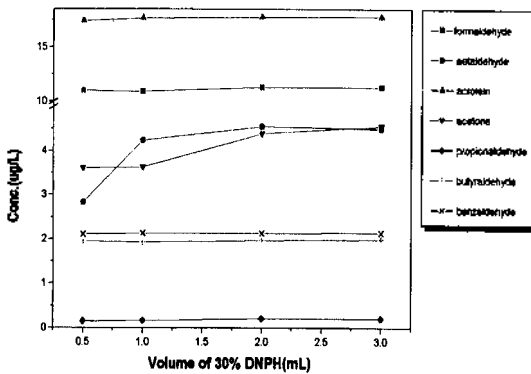


Fig. 4. Variation of detector response for aldehyde-DNPH derivatives with DNPH concentration.

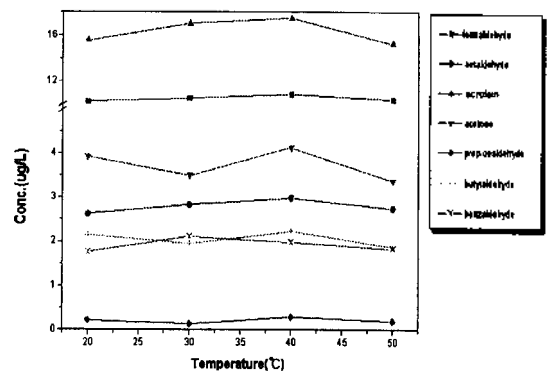


Fig. 6. Variation of detector response for aldehyde-DNPH derivatives with reaction temperature.

10<sup>-4</sup>M에 해당되었다.

**반응 시간의 영향.** 알데하이드-DNPH를 유도체화하기 위해 항온 수조의 온도를 40°C로 하고 반응시간을 15분에서 90분까지 증가시켜 반응한 다음 회수율을 조사하였다. 모든 알데하이드류가 15분에서 최대값을 나타내었고, 반응 시간이 길어질수록 미소한 차이로 회수율이 감소되는 경향을 보였다. 이것을 Fig. 5에 도식적으로 나타내었고, 반응 시간이 길지 않더라도 15분 정도면 알데하이드와 2,4-DNPH의 반응이 완결되므로 반응 시간 15분에서 모든 실험을 수행하였다. 위의 실험은 모두 아세토나이트릴 2 mL로 탈착하였다.

**반응 온도의 영향.** DNPH-알데하이드의 회수율에 영향을 미치는 반응 온도의 영향을 알아보기 위해 항온 수조의 온도를 20°C에서 50°C까지 변화시켰다. 이때 반응 시간은 1시간으로 하였으며, 아세토나이트

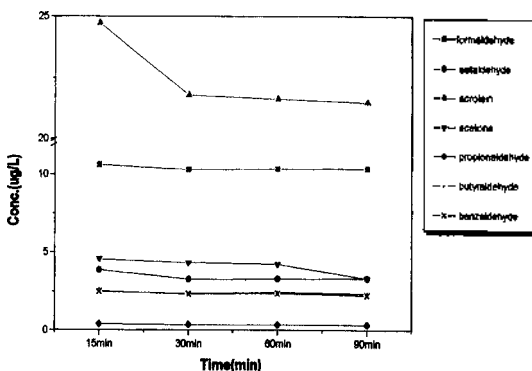


Fig. 5. Variation of detector response for aldehyde-DNPH derivatives with reaction time.

릴 2 mL로 탈착하였다. Fig. 6에서 볼 수 있는 바와 같이 반응온도를 증가시키기에 따라 40°C까지는 거의 일정하거나 약간 증가하는 경향을 나타내었고, 50°C 이후에는 회수율이 약간씩 감소하였다. 이것은 더 높은 온도에서는 알데하이드-DNPH 유도체가 휘발되기 때문인 것이라 사료되었다. 따라서 본 연구에서는 반응 온도를 40°C로 고정하여 실험을 수행하였다.

**추출 용매의 영향.** C<sub>18</sub> Sep-Pak 카트리지에 농축된 알데하이드를 추출하기 위해 아세토나이트릴, 테트라하이드로퓨란, 및 아세토나이트릴과 테트라하이드로퓨란(THF)을 일정 비율로 혼합하여 2 mL로 탈착하여 실험하였다. 아세토나이트릴을 30%에서 100%까지 변화시키면서 DNPH 유도체를 탈착시켜 측정된 결과 100% 아세토나이트릴로 추출하였을 때 최대값을 나타내었다. THF를 추출 용매로 10%에서 80%까지 변화시켜 실험한 결과 10, 20% THF로 추출하였을 때는 포름알데하이드만이 검출되었고, 30%-THF에서부터 다른 종류의 DNPH 유도체들도 검출되기 시작하여 80%까지 점차로 농도가 증가하였다. THF와 아세토나이트릴(ACN)의 조성을 THF/ACN=10/90에서 THF/ACN=90/10까지 변화시키면서 측정된 결과 THF와 아세토나이트릴과의 조성비가 THF/ACN=70/30 일 때 최대 회수율을 나타내었으며 90/10일 때 회수율이 급격히 감소하였다. 위의 실험 중 최적 탈착 용매 조건들을 서로 비교하기 위해 회수율을 Table 1에 나타내었다. 프로피온알데하이드를 제외하고는 세 종류의 탈착 용매 조건에서 모두 유사한 회수율을 나타내었다. 그러나 프로피온알데하이드 뿐만 아니라 본 연구 논문에서는 누락되었으나 오존 소독부산물의 일종이면서

Table 1. Comparison of recoveries for aldehyde-DNPH derivatives adsorbed on C<sub>18</sub> Sep-Pak cartridge among the three desorption solvents

Aldehydes	THF/ACN(70:30)	ACN	80% THF
	mean $\pm$ RSD <sup>b</sup>	mean $\pm$ RSD <sup>b</sup>	mean $\pm$ RSD <sup>b</sup>
formaldehyde	7.21 $\pm$ 0.82	7.14 $\pm$ 0.46	7.11 $\pm$ 1.34
acetaldehyde	1.26 $\pm$ 1.21	1.24 $\pm$ 0.32	1.25 $\pm$ 2.35
acrolein	25.84 $\pm$ 1.13	25.72 $\pm$ 0.25	25.70 $\pm$ 1.46
acetone	11.68 $\pm$ 2.44	11.74 $\pm$ 0.57	11.83 $\pm$ 2.16
propionaldehyde	5.74 $\pm$ 1.39	2.52 $\pm$ 0.98	2.38 $\pm$ 1.33
butyraldehyde	3.33 $\pm$ 1.48	3.07 $\pm$ 1.41	2.91 $\pm$ 1.99
benzaldehyde	1.88 $\pm$ 2.50	1.72 $\pm$ 1.06	1.58 $\pm$ 3.17

<sup>a</sup> mean: concentration of aldehydes ( $\mu$ g/L)

<sup>b</sup> RSD: Relative Standard Deviation (%)

다이알데하이드류인 글리옥살이나 메틸글리옥살의 DNPH 유도체들은 DNPH 2몰이 반응하여 더욱 비극성이기 때문에 이것들까지 고려한다면 탈착 강도가 가장 강한 테트라하이드로퓨란/아세트로나이트릴=70/30의 혼합 용매로 추출하는 것이 좀더 효과적이라고 사료되었다. 따라서 최적 탈착 용매로서 THF/ACN=70/30의 혼합 용매를 선택하였다.

**재사용된 카트리지의 효율 변화.** Table 2는 사용하지 않은 C<sub>18</sub> Sep-Pak 카트리지와 한번 사용하고 재생한 카트리지의 회수율을 비교 분석한 것이다. 포름알데하이드는 60, 300  $\mu$ g/L, 아세트알데하이드는 40, 200  $\mu$ g/L, 그 밖의 알데하이드류는 20, 100  $\mu$ g/L에 해당하는 시료를 pH 3 시트르산 완충 용액과 0.3% DNPH를 각각 2 mL씩 넣어 40 °C에서 새것과 한번 재생한 C<sub>18</sub> Sep-Pak 카트리지에 각각 흘려주어 2 mL

THF/ACN=70/30의 혼합용매로 탈착하여 실험하였다. Table 3에서 보는 바와 같이 저농도, 고농도 모두 새것은 87~105%, 재생한 카트리지 83~105%의 회수율을 보였고, 재현성도 우수하였다.

**검출한계.** 알데하이드-DNPH 유도체들의 검출 한계는 신호대 잡음비가 2배가 되는 농도로 구하였다. 포름알데하이드는 1.6  $\mu$ g/L, 아세트알데하이드는 0.3  $\mu$ g/L, 아크롤레인은 0.7  $\mu$ g/L, 아세톤은 0.5  $\mu$ g/L, 프로피온알데하이드는 0.5  $\mu$ g/L, 부틸알데하이드 0.2  $\mu$ g/L, 벤즈알데하이드 0.3  $\mu$ g/L으로 0.2~1.6  $\mu$ g/L 범위의 검출 한계를 나타내었다.

**회수율 비교.** EPA Method 554와 본 연구에서 확립한 최적 분석조건을 서로 비교하기 위해 저농도와 고농도의 알데하이드류의 혼합 표준 용액을 가지고 회수율 비교 실험을 하여 Table 3에 나타내었다. 저농도

Table 2. Comparison of recoveries for aldehyde-DNPH derivatives adsorbed on new and reused C<sub>18</sub> Sep-Pak cartridges

Aldehydehydres	formulated ( $\mu$ g/L)	new			used		
		found ( $\mu$ g/L)	RSD (%)	recovery (%)	found ( $\mu$ g/L)	RSD (%)	recovery (%)
recovery(%)							
formaldehyde	60	53.0	1.30	88	53.0	1.65	88
	300	301.1	1.16	100	295.2	0.83	98
acetaldehyde	40	31.9	0.91	87	38.1	1.11	95
	200	185.7	0.84	93	196.2	0.91	98
acrolein	20	18.9	1.54	95	18.7	1.79	94
	100	103.2	1.87	103	104.5	1.51	105
acetone	20	17.4	2.04	87	12.5	1.94	83
	100	96.5	1.95	97	100.8	2.50	101
propionaldehyde	20	19.4	1.83	97	16.7	2.12	93
	100	104.8	2.37	105	95.6	2.11	96
butyraldehyde	20	18.1	1.32	91	16.6	0.95	93
	100	97.6	1.17	98	91.2	1.35	91
benzaldehyde	20	17.5	0.96	88	15.6	0.72	89
	100	105.3	1.41	105	100.0	1.07	100

Table 3. Comparison of aldehyde recoveries in low and high concentration levels between EPA Method 554 and this study

Aldehyde	formulated ( $\mu\text{g/L}$ )	EPA Method			this study		
		found ( $\mu\text{g/L}$ )	RSD (%)	recovery (%)	found ( $\mu\text{g/L}$ )	RSD (%)	recovery (%)
formaldehyde	300	289.7	1.25	97	296.7	0.84	99
	60	53.1	1.26	89	54.9	0.97	92
acetaldehyde	200	192.1	0.68	96	203.4	1.26	102
	40	33.6	2.58	84	35.6	1.55	89
acrolein	100	102.5	2.05	103	103.4	1.51	103
	20	18.4	2.18	92	18.1	1.65	91
acetone	100	97.9	2.36	98	99.6	2.28	100
	20	17.2	3.19	86	17.6	2.61	88
propionaldehyde	100	93.4	1.82	93	95.6	2.62	96
	20	18.6	2.93	93	18.4	3.24	92
butyraldehyde	100	101.2	1.64	101	97.9	1.25	98
	20	17.5	2.51	88	17.2	2.58	86
benzaldehyde	100	96.8	0.52	97	94.1	1.05	94
	20	18.0	3.47	90	17.9	1.92	90

(10~30  $\mu\text{g/L}$ )에서의 회수율을 살펴보면, EPA Method 554는 84~93%, 본 실험의 최적 조건에서는 86~92%로, 아크롤레인을 제외하고는 대체로 EPA Method 554에 비해 본 연구의 분석 조건이 1~5% 정도 회수율이 더 좋은 것으로 나타났고, 고농도(100~300  $\mu\text{g/L}$ )에서는 부틸알데하이드와 벤즈알데하이드를 제외하고는 본 연구의 분석 조건과 같거나 2~6% 정도 더 높은 회수율을 나타내었다. 두 방법간의 회수율은 그다지 큰 차이를 보이지 않았으나, 전처리법에 있어서 본 연구의 최적 조건에서는 DNPH의 농도를 0.02%에서 0.01%로 낮추었으며, 농축비를 10배에서 25배로 높였고, 반응 시간은 60분에서 15분으로 단축시켰다. 또한 이동상을 초기에 ACN/MeOH/H<sub>2</sub>O=30/10/60로 시작하여 최종 80% ACN까지 기울기 용리시켰고 이

동상의 유속은 1.5 mL/min에서 1.0 mL/min로 하여 분리 컬럼에 걸리는 압력을 가능한 적게 걸리도록 하였으며, 총 분리시간은 20분 이내 이었다.

**환경 시료에의 적용.** 전주지역 4개 정수장에서의 원수, 정수 및 가정수 중 7종류의 알데하이드류의 농도를 측정하였다. Table 4는 전주 지역 정수장인 대성, 부여, 지곡 및 정읍의 원수 정수 및 가정수를 채수하여 알데하이드류를 측정한 결과이다. 포름알데하이드가 원수, 정수 및 가정수에서 가장 높은 농도를 보였고, 그 다음으로 아세트알데하이드, 아크롤레인 순서로 나타났다. 포름알데하이드는 원수에서 7.51~12.20  $\mu\text{g/L}$ 의 농도 범위를 보였으며, 정수는 11.36~22.60  $\mu\text{g/L}$ 으로 원수보다는 다소 높은 농도를 보였고 가정수는 0.07~20.12  $\mu\text{g/L}$ 으로 정수보다는 낮은 농도 분

Table 4. Aldehyde concentrations in raw, treated and tap water of Jeonju area (unit:  $\mu\text{g/L}$ )

Site	formaldehyde			acetaldehyde			acrolein			acetone		
	raw	treated	tap	raw	treated	tap	raw	treated	tap	raw	treated	tap
Daesung	12.20	22.60	20.12	9.14	8.67	8.65	3.55	4.38	2.68	0.70	0.69	0.25
Puyo	9.05	17.34	12.60	8.21	9.50	11.16	4.85	2.45	16.07	0.71	3.25	1.27
Jiekok	11.65	16.56	0.07	8.02	8.36	7.26	3.77	2.63	3.66	ND	3.64	1.07
Jungeup	7.51	11.36	2.23	6.78	9.01	9.51	4.56	1.65	3.52	ND	3.72	1.63

Site	propionaldehyde			butyraldehyde			benzaldehyde		
	raw	treated	tap	raw	treated	tap	raw	treated	tap
Daesung	ND	ND	ND	0.35	0.81	1.05	0.77	ND	0.62
Puyo	ND	ND	ND	0.35	0.81	1.05	0.77	ND	0.62
Jiekok	ND	ND	ND	1.35	0.58	1.11	ND	0.82	1.47
Jungeup	0.06	0.04	0.13	1.53	6.09	3.95	0.60	0.62	ND

포를 보여 주었다. 이와 같은 경향은 Ozawa 등이 실험한 경향과 거의 일치하였다.<sup>25</sup> 또한 원수 중 포름알데하이드는 미국내 34개 정수장에서 실시한 농도 범위인 1.2  $\mu\text{g/L}$ ~13  $\mu\text{g/L}$ 과 거의 유사한 농도 범위로 조사되었고, 오존 소독 실시 후 정수에서는 5.8~31  $\mu\text{g/L}$ 의 범위로 포름알데하이드의 농도가 증가한 것으로 보고하였다.<sup>26</sup> 아세트알데하이드는 원수, 정수, 가정수가 대체로 고른 분포를 보였고 정수장 별로도 큰 차이는 보이지 않았으며, 아크롤레인의 농도는 정수보다 가정수에서 더 높은 농도로 검출되었으며, 특히 부여의 가정수가 정수보다 6배 가량 높은 것으로 나타났다. 아세톤은 원수에서 ND~0.71  $\mu\text{g/L}$ 의 농도 범위를 보였고 정수에서는 0.69~3.72  $\mu\text{g/L}$ 로 원수보다는 2~3배 가량 높게 나타났으며, 가정수는 0.25~1.63  $\mu\text{g/L}$ 로 감소하는 경향을 보였다. 프로피온알데하이드는 대체로 검출되지 않았고, 지곡 정수장에서만 원수, 정수, 가정수 모두에서 검출되었는데, 원수보다는 정수가 낮은 농도값을 나타내었으며, 가정수에서는 다시 높아지는 것을 볼 수 있다. 부틸알데하이드는 4개 정수장의 원수, 정수, 가정수에서 모두 검출되었으며, 특히 지곡 정수장에서 높은 농도값을 보였다. 벤즈알데하이드는 ND~1.47  $\mu\text{g/L}$ 의 농도 분포를 보였으며, 원수에서 검출되는 빈도가 높았고, 부여의 가정수에서 최대 농도값인 1.47  $\mu\text{g/L}$ 을 보였다. 이와 같은 결과를 종합해 볼 때 알데하이드류가 오존 소독부산물인 것으로만 인식되어 왔으나 본 연구 결과에서 볼 수 있는 바와 같이 염소 처리 정수장에서도 알데하이드류가 존재하는 것을 확인할 수 있었고, 앞으로 음용수 중 알데하이드류에 대한 감시 활동 및 수질 기준 설정에도 적극적인 관심을 기울일 필요가 있는 것으로 판단된다.

## 결 론

본 연구에서는 HPLC에 의한 알데하이드류 분석의 최적 조건을 결정하여 이를 환경 시료에 적용하였다. 알데하이드류를 측정하기 위한 HPLC의 최적 분석 조건을 요약하면 다음과 같다. 알데하이드-DNPH 유도체의 흡광도는 364 nm에서 378 nm에 걸쳐 최대 흡광도를 나타내었으며, 알데하이드-DNPH 유도체를 최적화하기 위해 시트르산 완충 용액의 pH 3, DNPH 농도는 0.01%, 반응 시간은 15분, 반응 온도는 40 °C

고, 농축 카트리지는 C<sub>18</sub> Sep-Pak, 탈착 용매로서 THF/ACN=70/30의 혼합용매 2 mL를 사용하였을 때 최적 반응 조건을 보였음을 알 수 있었다. 알데하이드의 검출 한계는 신포대 잡음비가 2배가 되는 농도로 구하였을 때 0.2~1.6  $\mu\text{g/L}$ 의 농도 범위까지 검출할 수 있었다. 또한 본 실험에서 확립한 알데하이드-DNPH 유도체의 최적 분석 조건과 EPA Method 554에서 제안한 방법을 비교 분석한 결과 유사한 회수율을 보였고, 전주 지역의 원수, 정수, 가정수를 측정된 결과 원수보다는 정수에서 알데하이드의 검출 빈도가 높았으며, 가정수에서는 다시 감소함을 볼 수 있었다. 따라서 염소 처리 정수장에서도 알데하이드류가 소독 부산물로 발생하는 것을 알 수 있었다.

본 연구는 1998년도 G7 환경기술 연구개발 사업비의 지원을 받아 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## 인 용 문 헌

1. 박종세; 박종자의 8명. 한국과학기술원 연구보고서, 1993.
2. 박종세; 박종자의 7명. 한국과학기술원 연구보고서, 1994.
3. 임영욱, 연세대학교 박사학위논문, 1995.
4. 박종세의 9명. 한국과학기술원 연구원 연구보고서, 1995.
5. 박종세의 9명, 한국과학기술원 연구원 연구 보고서, 1996.
6. 김준성, 연세대학교 석사학위논문, 1996.
7. Dietrich A. M.; Ledder, T. D.; Gallagher, D. L.; Grabeal, M. N.; Hoehn, R. C. *Anal. Chem.* 1992, 64, 496.
8. 이현동, 건설 기술 정보, 1996, 12.
9. Hileman, B. *Environ. Sci. Technol.* 1982, 16(10), 543A.
10. Kieber, R. J.; Mopper, K. *Environ. Sci. Technol.* 1990, 24(10), 1477.
11. Maeda, T.; Hu, X.; Itou, S.; Kitano, M.; Tadenaka, N.; Bandow, H.; Munemori, M. *Analyst* 1994, 119, 2237.
12. Slawinska D.; Slawinski J. *Anal. Chem.* 1975, 47, 2101.
13. Nishikawa H.; Magasawa, H.; Sakai T. *Bunseki Kagaku* 1998, 47, 225.
14. Midsch, R. R.; Anton, D. W.; Fanning, L. Z.; Hollowell, C. D.; Revzan, K.; Glanville, J. *Anal. Chem.* 1981, 53, 2118.
15. Georghiou, P. E.; Harlick, L.; Winsor, L.; Snow, D. *Anal. Chem.* 1983, 55, 567.
16. Kennedy, E. R.; Hill, R. H. *Anal. Chem.* 1982, 54, 1739.
17. Glaze, W. H.; Koga, M.; Cancilla, D. *Environ. Sci. Technol.* 1989, 23(7), 838.



18. Weinberg, H. S.; Glaze, W. H.; Krasner, S. W.; Scilimenti, M. J. *J. Am. Water Work Assoc.* **1994**, 86, 72.
  19. Ricking, M. K. L.; Cooke, M.; Dawahara, F. K.; Lonhbottom, J. E. *J. Chromatogr.* **1988**, 455, 310.
  20. Kuwata, K.; Uebori, M.; Yamasaki, Y. *J. Chromatogr. Sci.* **1979**, 17, 264.
  21. Lee, Y. N.; Zhou, Z. *Environ. Sci. Technol.* **1993**, 27, 749.
  22. Ogawa, I.; Fritz, J. S. *J. Chromatogr.* **1985**, 329, 81.
  23. USEPA Method 554, **1992**.
  24. Takami, K.; Kuwata, K.; Sugimae, A.; Nakamoto, M. *Anal. Chem.* **1985**, 57, 243.
  25. Ozawa, S.; Aizawa, T.; Nakazima, H.; Shinhei, H. *水道協力雜誌* **1995**, 64(4), 14.
  26. Krasner, S. W.; McGuire, M. J.; Jacangelo, J. G.; Patania, N. L.; Reagan, K. M.; Aieta, E. M. *J. Am. Water Work Assoc.* **1989**, 81(8), 41.
-