

Comparison of ACFAS method and DNPH-LC method for quantitative analysis of formaldehyde in Drinking water

자동연속흐름-흡광광도법과 DNPH-LC법에 의한 먹는물 중 포름알데히드 정량분석 비교

Geon-Ho Yi¹ · In-Chul Yun² · Yeong-Kwan Kim³ · Chong-Chaul Kim¹ · Geum-Jong Choi¹ · Teak-Soo Lee¹

이건호¹ · 윤인철² · 김영관³ · 김종철¹ · 최금종¹ · 이택수¹

¹Institute of Health and Environment, Gangwon-do, Korea · ²YoungJae E&C Co.,Ltd · ³Department of Environmental Engineering, Kangwon National University

¹강원도보건환경연구원 · ²영재E&C · ³강원대학교 환경공학과

Abstract : Due to the stringent drinking water quality, formaldehyde will be included in Korean drinking water standard from year 2014. However, its standard analytical method has not yet been established. This study compares two analytical methods, DNPH-LC and ACFAS with respect to their analysis principles, Method Detection Limit (MDL), Limit Of Quantitation(LOQ), precision, accuracy, reproducibility, convenience, number of samples analyzed per hour and analysis cost. These methods measure absorption intensity at 360 nm by using HPLC after DNPH-derivatization (DNPH-LC) and at 410 nm by using Automated Continuous Flow Absorption Spectrophotometer (ACFAS), respectively. Reproducibility was tested by repeating the analysis 7 times using a standard solution for each method. For DNPH-LC method, MDL was 0.5 $\mu\text{g/L}$, LOQ was 1.58 $\mu\text{g/L}$ with standard deviation of 0.16 $\mu\text{g/L}$. For ACFAS method, they were 0.27 $\mu\text{g/L}$, 0.85 $\mu\text{g/L}$ with standard deviation of 0.09 $\mu\text{g/L}$, respectively. Both methods satisfied the requirement set by the Korean drinking water quality standard. Complexity of sample pretreatment procedure for DNPH-LC method may cause large error and, consequently, the analytical result will depend on the level of skill of analyst. In contrast, ACFAS method which used only one reagent equipped with an automated injection device showed little analytical error. It costs about \$5.00 and \$1.00 for one sample to analyze by the DNPH-LC method and the ACFAS method, respectively. Compared to the DNPH-LC method, ACFAS method provided more reliable analytical results. In terms of convenience, easiness and analytical cost, ACFAS method was demonstrated to be superior to the DNPH-LC method. The results of this study suggested that the ACFAS method could be adapted as a proper method for determining formaldehyde content in drinking water.

Key words : Formaldehyde, Method Detection Limit, Limit Of Quantitation, Drinking water, Cost

주제어 : 포름알데히드, 흡광광도법, ACFAS, DNPH-LC, 정량한계, 검출한한계, 먹는물, 분석비용

1. 서론

포름알데히드는 상온에서 가연성인 무색의 기체로 분자식 HCHO, 분자량 30.03, 밀도 1.067 (공기 1,000 기준), 녹는점 $-92\text{ }^{\circ}\text{C}$, 끓는점 $-19.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, 인화점 약 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 인 물질이다. 물에는 55%

까지 용해되지만 알코올이나 에테르에는 용해되지 않는다. 포르말린은 약 40%의 수용액으로서 살균제 또는 방부제 등으로 사용한다. 공업용으로는 합판제조, 합성수지 및 화학제품제조 등에 사용되며, 소각로, 석유정제, 유류 및 천연가스 연소시설 등에서 발생한다(Kang, 2008). 특히 건축자재에 쓰이는 단열재와 실내가구의 칠, 접착제 등에 포름알데히드가 많이 사용되어 실내 공기 오염의 주요 원인물질로 문제가 되고 있다. 자연

• Received 29 November 2013, revised 12 December 2013, accepted 13 December 2013.
* Corresponding author: Tel : +82-33-248-6449 Fax : +82-33-248-6500 E-mail : yjgh@kangwon.ac.kr

적으로는 산불 또는 논두렁 태우기 등과 같은 바이오매스의 연소나 물속에서 휴믹 물질의 광화학 반응 결과로 생성될 수도 있다. 또한 미생물에 의한 유기물 분해나 유기물질의 연소 등에서 생성되기도 한다(Kim et al., 2010). 포르말린 MSDS(Material Safety Data Sheet) 자료에 따르면 다량 복용시 심장쇠약과 사망에 이를 수 있으며 LD₍₅₀₎은 체중 1 kg당 100 mg(0.1 g)이고 접촉 및 호흡기 흡입 시 알레르기 반응을 일으키며 US EPA(2009)는 발암등급 B1(Probable human carcinogen)으로 분류하고 있다.

국내 하천수 중 포름알데히드 분석결과에 따르면 금강, 만경강, 삼교천 유역의 하천수에서 9.10 ~ 725 µg/L 범위로 검출되었으며(Kim et al., 2010), 공단방류 하천 10개의 조사에서는 모든 조사대상 지역에서 12.2 ~ 50.3 µg/L 범위에서 검출되었다(Jeong et al., 2013). 수돗물 중 국내 검출사례 및 농도는 419건 중 273건에서 검출되었으며, 최고농도는 0.1019 mg/L로 보고되었다(Kim et al., 2004). 또한 시판되는 먹는샘물 79개를 조사한 결과는 0 ~ 29 µg/L(평균 3 µg/L) 범위에서 검출되었으며, 대부분이 오존 소독에 의하여 생성된 것으로 알려져 있다(NIER, 2010; Lee et al., 2011). 외국의 먹는물 중 포름알데히드의 수질 기준은 EU는 0.02 mg/L, 일본은 0.08 mg/L, WHO 0.9 mg/L(권고치)로 설정하고 있다. 우리나라에서는 2004년부터 2013년까지 먹는물 수질감시 항목으로 설정되어 관리되고 있으나 수계에서 검출빈도가 높아지고 있고, 먹는물 안전성 확보 강화 차원에서 2014년부터 먹는물수질기준에 “0.5 mg/L 이하”로 추가 설정되었다. 수돗물 중 포름알데히드는 주로 소독부산물로서 생성되는 것으로 다른 소독부산물과 유사하게 유기물 함량이 높을수록 포름알데히드 농도도 높아 질 것으로 예상된다.

포름알데히드를 정량하는 시험방법에는 LC, GC, Spectrophometer를 사용하는 방법이 있으며 우리나라 먹는물수질공정시험기준에는 LC

를 사용하는 방법과 GC를 사용하는 방법이 등재되어 있다. LC를 사용하는 방법은 2,4-dinitrophenylhydrazine(DNPH)으로 유도체화한 후 측정하여 정량하는 방법(DNPH-LC법)으로 정량한계는 20 µg/L이다. GC를 사용하는 방법은 Pentafluorobenzylhydroxylamine(PFBHA)으로 유도체화한 후 GC/MS 또는 GC/ECD로 정량하는 방법(PFBHA-GC법)으로 정량한계는 10 µg/L이다(먹는물수질공정시험기준, 2013). 흡광광도계를 사용하는 방법은 포름알데히드가 아세틸아세톤 발색 시약과 반응하여 생성된 노란색 착화합물(3,5-diacetyl-1,4-dihydrolutidine)을 410 nm 부근에서 흡광도를 측정하여 정량하는 방법으로 먹는물수질공정시험기준에는 등재되어 있지 않다. 먹는물공정시험기준에 등재되어 있는 DNPH-LC법과 PFBHA-GC법은 시료의 전처리와 분석 시간이 많이 소요되어 먹는물 검사기관 등에서 주어진 처리기간 내에 다량의 시료를 신속히 검사하여야 할 경우에는 시험에 어려움이 있을 수 있다.

본 연구에서는 “DNPH-LC법”과 흡광광도법을 적용하여 자동화된 모듈로 개발된 “자동 연속흐름-흡광광도법(Automated Continuous Flow Absorption Spectrophotometry, ACFAS법)”으로 포름알데히드를 측정하고, 두 시험방법의 장단점을 비교 연구하고자 각 방법의 측정결과를 방법검출한계(Method Detection Limit, MDL), 정량한계(Limit of Quantification, LOQ), 정밀도(precision), 정확도(accuracy), 재현성(Reproducibility), 회수율(Recovery), 분석편의성(convenience), 시간당 분석가능 건수 그리고 분석비용(cost) 등을 대상으로 비교 검토하였다. 또 외부 오염영향을 파악하기 위하여 분석시간 동안 시료병 마개 유무의 시험결과 값에 대하여 t-test를 실시하여 측정결과와의 동일성 여부를 확인하였다. 이들 과정을 통하여 ACFAS법 장비를 사용한 먹는물 중 포름알데히드 시험법 적용 가능성과 장비성능, 분석 효율성, 경제성 등을 DNPH-LC법과 비교하였다.

2. 연구방법

2.1 DNPH-LC법

포름알데히드를 2,4-DNPH를 첨가하여 40 °C에서 한 시간 동안 반응시켜 유도체화 한 후 활성화 된 고상추출카트리지(SPE)에 3 ~ 5 mL/min 정도의 유속으로 여과하여 고상추출카트리지(SPE)에 흡착시키고, 수분을 건조한 후 용매로 추출하여 HPLC의 UV 검출기로 파장 360 nm에서 흡광도를 측정하여 정량하는 방법이다. 이 방법은 포름알데히드 뿐만 아니라 아세트알데히드 같은 다른 알데히드류를 한 번에 측정할 수 있는 장점이 있다. DNPH-LC법으로 포름알데히드를 측정에 사용한 장비는 HPLC Agilent 1100 모델(Agilent Technologies)이며, 고상추출카트리지(SPE)는 Bond Elute Mega BE-C18, 1 gm 6 mL(Agilent Technologies)을 사용하였다. 액체크로마토그래프 시험조건은 Table 1에 제시하였으며 유도체화 시험과정은 Fig. 1에, 주요 시험 단계의 사진은 Figs. 2 ~ 4에 제시하였다.

2.2 자동연속흐름-흡광광도법(ACFAS법)

자동연속흐름-흡광광도법(ACFAS법)은 흡광광도법을 자동화한 분석방법으로 국내에는 수질자동분석기로 널리 알려져 있는 방법이다. 이 방법은 연속적인 시료와 시약의 흐름 상태에 공기방울(bubble)을 기기 내에 주입하는 방식으로 각각의 분석시료를 자동으로 반응시켜 연속적으로 시료의 흡광도를 측정하여 분석한다. 이 장비는 수용액 형태 시료들 대부분을 분석할 수 있으며, 적용 분야도 일반수질, 해양, 토양추출액, 음료, 담배 추출액, 기타 화학물질 등에 적용되어, 700가지 이상의 공인된 분석 방법(EPA, ISO 등)들에 등재되어 있다. 현재 자동연속흐름-흡광광도법(ACFAS법)은 수질오염공정시험법(총질소/총인/폐놀/시안/세제) 및 먹는물수질공정시험기준(폐놀/시안/세제)에 분석법으로 등재되어 있다.

Table 1. LC condition of formaldehyde analysis.

Item	Condition
Column	C18(4.6 mm × 150 mm × 3.5 μm)
Eluent	Acetonitrile:DI water=50:50
Flow rate	1.0 mL/min
Wavelength	360 nm
Injection vol.	10 μl
Column Temp.	40 °C

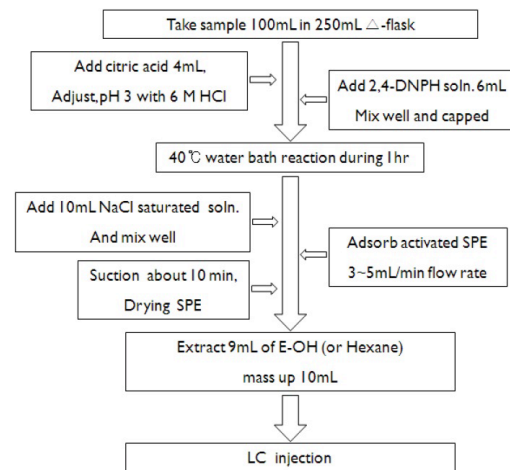


Fig. 1. Analytical procedure for DNPH-LC method.

흡광광도법 분석 과정은 시험관에 일정량의 시료와 아세트알데히드 발색시약을 넣어준 뒤, 잘 흔들어 준 후 60 ~ 65 °C 수조에서 10분간 가열한 다음 냉각시켜 412 nm에서 시료의 흡광도를 측정하고 측정된 흡광도를 검량선 식에 대입하여 시료 내 포름알데히드 함량을 정량한다(ASTM D6303-98, JIS K0102). 이 방법은 1 cm 흡광셀을 사용하는 경우 0.2-7 mg/L의 분석범위를 가지고 있으나, 10 cm 길이의 흡광셀을 사용할 경우 0.02-0.5 mg/L의 분석범위를 가질 수 있다. 자동연속흐름-흡광광도법(ACFAS법)은 이러한 흡광광도법을 이론적 바탕으로 자동화된 메커니즘을 적용하여 포름알데히드를 측정할 수 있도록 특화된 분석 장비로써 본 연구에서는 네델란드 SKALAR사의 SAN⁺⁺ 분석기를 사용하였다(Fig. 5 참조).



Fig. 2. Picture of DNP-H-derivatization procedure.



Fig. 4. Extraction procedure in SPE.



Fig. 3. Adsorption procedure in SPE.

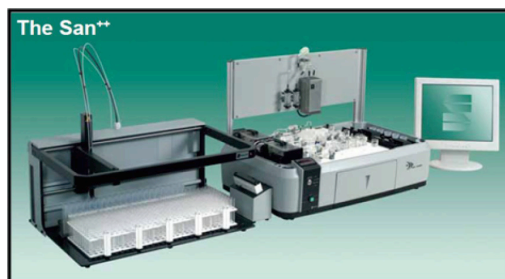


Fig. 5. Automated Continuous Flow Absorption Spectrophotometer (SKALAR, San++)

2.3 포름알데히드 표준물질

포름알데히드 표준물질은 시판되는 formaldehyde standard solution 1 mg/mL(WAKO) 시약 용액을 구매하여 사용하였다. 이 표준용액을 메탄올에 100배 희석하여 10 mg/L working solution을 조제하여 두 시험방법의 검량선 작성 및 분석 표준물질 조제에 사용하였다. 검량선 작성 농도는 5, 10, 30, 60, 90, 120, 300 $\mu\text{g/L}$ 용액 250 mL씩을 조제하여 동일한 표준용액을 두 시험에 사용하였다. 또한 실내 오염 등 실험의 외부적인 조건을 동일하게 유지하기 위하여 동시에 분석을 수행하려고 노력 하였다.

DNP-H-LC 분석에서 유도체화 된 포름알데히드의 확인을 위하여 Formaldehyde-DNP-H 100 $\mu\text{g/mL}$ 시약(Supelco)을 구매하여 주입함으로써 머무름 시간을 확인하였고 유도체화 과정을 통하여 준비한 검량선 작성용 시료 중 하

나에 첨가한 후 LC에 주입하여 머무름 시간, 피크 높이와 면적이 증가하는 것을 확인하여 검증 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 DNP-H-LC법과 ACFAS법의 검량선 작성

DNP-H-LC법 시험 결과에서 얻은 chromatogram 중 하나를 Fig. 6에, ACFAS법 시험에서 얻은 peak chart 중 하나를 Fig. 7에 제시 하였다. 각각의 방법에 따라 시험하여 얻은 검량선은 Fig. 8과 Fig. 9와 같다. 검량선 작성 결과 DNP-H-LC법의 검량선 결정계수 $R^2 = 0.999$, ACFAS법의 결정계수 $R^2 = 0.9999$ 로 두 방법 모두 먹는물수질공정시험기준(ES 05553.1)에서 정한 검량선 작성 기준의 결정계수 $R^2 \geq 0.98$ 을 충족하였다.

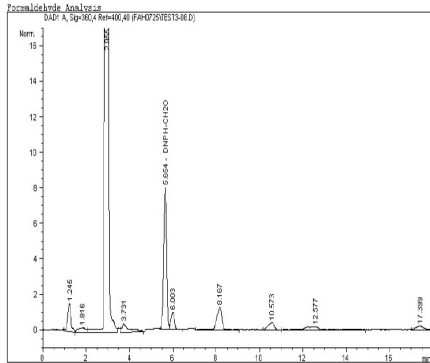


Fig. 6. Chromatogram of formaldehyde analysis by DNPH-LC method.

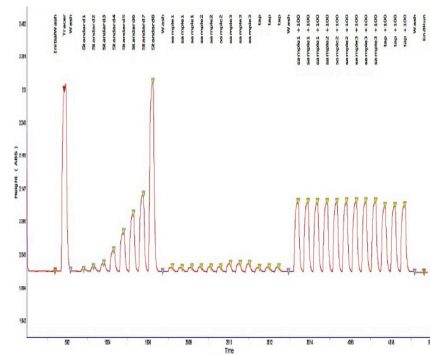


Fig. 7. Peak chart of formaldehyde analysis by ACFAS method (SAN++).

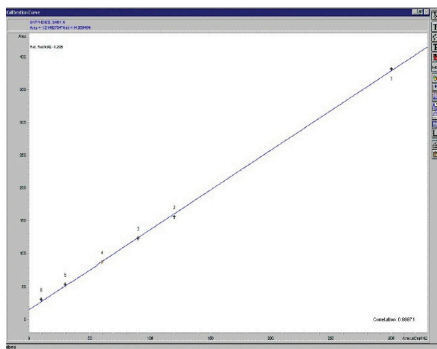


Fig. 8. Calibration curve by DNPH-LC

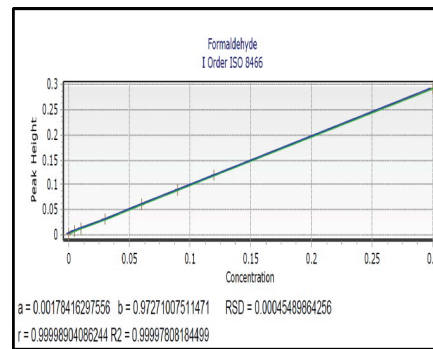


Fig. 9. Calibration curve by ACFAS.

3.2 검출한계와 정량한계, 정밀도 및 정확도

두 분석방법의 검출한계와 정량한계를 구하기 위하여 먹는물수질공정시험기준에서 정한 정량한계인 20 $\mu\text{g/L}$ 보다 낮은 10 $\mu\text{g/L}$ 의 조제시료를 준비하여 각각의 방법으로 동일한 시료를 대상으로 7회 반복하여 측정하였으며 그 결과는 Table 2에 제시하였다. 각 측정 결과 값의 표준편차(s)에 99 % 신뢰도에서 자유도 6(n=7)의 t-분포값(3.14)을 곱하여 계산된 방법검출한계(MDL)는 DNPH-LC법이 0.50 $\mu\text{g/L}$, 측정값의 표준편차(s)에 10배한 값으로 계산되는 정량한계(LOQ)는 1.58 $\mu\text{g/L}$, 표준편차를 평균값으로 나눈 백분율로써 나타내는 정밀도(precision)는 1.54 %, 분석시료를 인증시료로 간주하여 7회 측정값의 평균값을 조제 농도값의 백분율(%)로 계산한 정확도(accuracy)는 102.8 %로

Table 2. Formaldehyde test results by DNPH-LC and ACFAS method.

Test No.	Conc. (10 $\mu\text{g/L}$)	Method	
		DNPH-LC	ACFAS
1	10.10	10.10	9.93
2	10.35	10.35	10.01
3	10.17	10.17	9.99
4	10.19	10.19	10.02
5	10.33	10.33	10.14
6	10.26	10.26	10.12
7	10.58	10.58	10.15
STDEV(Standard deviation, s)		0.158	0.085
MDL(Method Detection Limit)		0.50	0.27
LOQ(Limits of Quantification)		1.58	0.85
Average(x)		10.28	10.05
Precision(%)= $s/x \times 100$		1.54	0.85
Accuracy(%)		102.8	100.5

나타났다. ACFAS방법의 방법검출한계(MDL)는 0.27 $\mu\text{g/L}$, 정량한계는 0.85 $\mu\text{g/L}$, 정밀도는 0.85 %, 정확도는 100.5 %로 두 방법 모두 먹는물공정시험기준에서 정한 검출한계 20 $\mu\text{g/L}$ 이하를 충분히 만족하였으나 ACFAS법이 더 우수한 것으로 나타났다. 다른 연구자도 분석방법에 따른 검출한계와 정량한계의 비교 연구에서 흡광광도법이 0.027 mg/L로 DNPH-LC법 0.061 mg/L 보다 더 낮은 값으로 측정되었다고 보고하였다(Kim et al., 2000).

3.3 재현성(Reproducibility)과 회수율(Recovery)

각 시험 방법에 따른 측정 결과의 재현성을 확인하기 위하여 먹는물 수질기준의 중간 값 부근 농도인 200 $\mu\text{g/L}$ 시료 7개를 준비하여 재현성 시험을 하였으며 그 결과는 Table 3과 같다. DNPH-LC법이 평균값을 볼 때 좋은 재현성을 보였으나 시험 결과의 표준편차는 두 방법이 각각 1.65 $\mu\text{g/L}$ 와 0.63 $\mu\text{g/L}$ 로 DNPH-LC법이 ACFAS법에 비하여 3배 정도 큰 것으로 나타났으며, 정밀도는 각각 0.83 %와 0.32 %로 나타났다. 이 결과로 볼 때 DNPH-LC법은 분석방법이 복잡하고 분석 시간이 많이 소요되어 분석자의 숙련도에 따라 분석 결과의 상대적인 오차가 발생할 가능성이 크고, ACFAS법은 한 가지 시약과 시료만 자동화된 주입장치를 이용하여 기계적으로 주입하여 분석하므로 실험자의 숙련도에 따른 측정결과의 편차를 줄일 수 있는 재현성

이 뛰어난 장점이 있는 것으로 판단된다.

두 방법의 회수율 비교 시험을 위하여 두 곳의 정수장 시료를 사용하여 100 $\mu\text{g/L}$ 와 30 $\mu\text{g/L}$ 가 되게 표준물질을 첨가하여 조제하고 원시료와 포름알데히드를 첨가한 조제 시료의 농도를 측정하였다. 정확도를 높이기 위하여 DNPH-LC법은 2회 측정하였으며, ACFAS법은 3회 반복 측정값의 평균값을 제시하였다. 시험결과는 Table 4와 같으며 두 방법의 회수율은 각각 98.9 %와 102 %로 비슷한 것으로 나타났다.

위에서 살펴 본 각 항목의 측정 자료로 볼 때 두 분석방법은 먹는물수질공정시험기준에서 요구하는 정도보증 항목 관련 기준을 모두 충족하고 있다.

Table 3. Reproducibility test result (conc. unit : $\mu\text{g/L}$)

Reproducibility test result (200 $\mu\text{g/L}$)	Method	
	DNPH-LC	ACFAS
1	197.5	200.4
2	201.6	201.1
3	200.4	201.3
4	197.8	200.8
5	200.6	202.1
6	201.3	201.5
7	200.7	200.3
STDEV(Standard deviation, s)	1.65	0.63
Average(x)	199.99	201.07
Precision(%)= s/x × 100	0.83	0.32
Accuracy(%)	100.0	100.5

Table 4. Recovery test result (conc. unit : $\mu\text{g/L}$).

Date	DNPH-LC Method				ACFAS Method(triplicate)	
	2013-07-25		2013-07-28		2013-07-26	
Tap water	A	B	A	B	A	B
Not added(a)	11.7	8.6	7.3	6.3	6.0	11.0
Added(b)	100	100	30	30	100	100
Test Result(c)	110.7	108.1	36.9	35.8	110.0	111.0
Gained(d=c-a)	99.0	99.5	29.6	29.5	104.0	100.0
Recovery(d/b%)	99.0	99.5	98.7	98.3	104.0	100.0
Average(%)	98.9				102.0	

3.4 외부 오염의 영향

포름알데히드는 실내 공기중에 많이 오염되어 있는 물질로써 시험 결과에 직접적인 영향을 미칠 수 있다. DNPH-LC 법은 완충액, 유도체시약 첨가, 유도체화 시간 및 고상 카트리지에 통과시켜 흡착, 건조, 용매추출 등 분석과정이 실험실 공기에 노출되어 있어 분석 결과가 오염의 영향을 받을 가능성이 있다. 특히 Fig. 1의 유도체화 된 시료 여과 후 건조 단계에서 공기로부터 오염될 가능성이 높은 것으로 추정된다. 본 연구에서는 이러한 외부 오염영향을 확인하기 위하여 ACFAS법으로 정량한계 이하 농도인 5 µg/L, 10 µg/L 조제 시료를 사용하여 시험하는 동안 시료 용기의 입구를 wrap으로 덮어 막은 경우(capped)와 열어 놓은 경우(open)를 시험하여 결과를 비교함으로써 실험실 공기에 의한 오염 영향을 확인하였다.

시료 용기 마개를 덮지 않고 측정된 결과는 각각 $5.56 \pm 0.37 \mu\text{g/L}$, $10.94 \pm 0.17 \mu\text{g/L}$ 인 반면 시료 용기의 마개를 덮은 경우는 각각 $5.08 \pm 0.13 \mu\text{g/L}$, $10.05 \pm 0.09 \mu\text{g/L}$ 로 측정되어 시료 용기 마개를 덮지 않은 경우 시간이 지나면서 측정 결과 값이 증가하고, 표준편차도 커지는 것으로 나타났다. 측정의 정밀도도 마개를 덮지 않은 경우에 더 정밀하지 못한 것으로 나타났다. 두

실험조건에서의 시험 결과로 가장 엄격한 기준을 적용하여 90 % 신뢰도에서 *t*-test 결과 5 µg/L 표준시료의 t_0 값은 마개를 덮지 않은 경우 1.94, wrap으로 덮은 경우 1.31이었으며, 10 µg/L 표준시료에서의 t_0 값은 2.24와 1.24로 계산되었다. 두 실험조건에서의 시험 모두 마개를 덮지 않은 경우는 모두 $t_0 > t_{6, \alpha/2=0.05} = 1.44$ 로 귀무가설 $H_0 : \eta - \eta_0 = 0$ 를 기각하는 것으로 판정되어 두 시험의 결과가 같지 않은 것으로 나타났다.

본 시험을 수행한 실험실은 비교적 깨끗한 것으로 생각되었지만 실험실의 공기중 포름알데히드 농도를 실내공기질 측정방법에 따라 측정된 결과 19.5 µg/m³으로 측정되었으며, 실제로 DNPH-LC법으로 과거 수차례의 측정결과에서 blank test 값이 10 µg/L를 초과하는 경우도 있었다. 다른 실내 공간의 과거 측정 결과는 1.6 ~ 311 µg/m³에 이르기도 하였다(강원도보건환경연구원, 2012, 미발표 자료).

이상의 결과로 볼 때 공기 중에 포함된 포름알데히드로부터의 영향을 차단하기 위하여 포름알데히드 분석 장비는 반드시 시료 용기의 덮개를 하고, 시료 도입부터 결과 측정 단계까지 전 반응단계를 외부와 차단시킴으로써 외부 오염의 영향을 배제하여야 할 것으로 판단된다 (Table 5. 참조).

Table 5. Differences in formaldehyde concentration for the open and capped condition.

No.	Condition Concentration	Open		Capped	
		5 µg/L	10 µg/L	5 µg/L	10 µg/L
1		4.92	10.64	5.29	9.93
2		5.72	11.10	4.91	10.01
3		5.43	10.84	4.94	9.99
4		5.46	10.89	5.15	10.02
5		5.63	10.99	5.13	10.14
6		5.65	11.09	5.07	10.12
7		6.13	11.05	5.10	10.15
	STDEV(Standard deviation, s)	0.37	0.17	0.13	0.09
	Average(x)	5.56	10.94	5.08	10.05
	Precision(%)= s/x × 100	6.65	1.55	2.56	0.90

3.5 분석 편의성 및 분석시간

DNPH-LC법은 유도체화 시간뿐만 아니라 SPE 흡착과 용매추출 등 시료의 전처리 과정이 매우 복잡하고 시간이 많이 소요되기 때문에 분석의 편의성이 좋지 않았다. 실제로 숙련된 실험자가 1일 8시간 작업 기준으로 12건 정도밖에 시험을 완료 할 수 없었다. 또한 LC 분석 시간도 1건당 20분 이상 소요되었다. 그러나 자동연속흐름-흡광광도법(ACFAS법)은 특별한 전처리 과정 없이 아세틸아세톤 발색시약 한 가지만 준비하여 시작 시키면 시료와 함께 자동으로 주입되고 측정되므로 실험 과정이 매우 간단하여 높은 편의성을 보였으며, 분석 건수도 시간당 30건 정도의 시료를 분석할 수 있어 분석시간 측면에서도 매우 우수하였다. 또한 실험자의 건강과 환경에 매우 유해한 DNPH 시약을 사용하지 않아도 되는 장점도 있다.

3.6 장비 구입 및 시료 분석비용

최근의 시세로 기본 장비 구입비용은 LC가 약 9만 달러 정도이며, ACFAS법 자동분석기는 약 7만 달러 정도로 조사되었다. 장비 유지관리 비용은 제외하고 순수하게 시료 1건당 소요되는 분석비용만을 고려한다면 DNPH-LC법은 SPE 카트리지가, 분리 용매로 사용되는 acetonitrile과 DNPH 시약, 추출용매 등의 비용이 1건당 대략 5,000원 이상 소요되었으나 자동분석기 흡광광도법의 경우에는 대략 1,000원 미만으로 기본 발색시약 이외에는 분석 비용이 추가되지 않아 저렴한 비용으로 분석할 수 있었다.

3.7 자동연속흐름-흡광광도법(ACFAS법) 측정의 방해물질에 대한 검토

흡광광도법을 이용한 분석에 있어서 시료의 색도 및 탁도는 흡광도 측정에 방해물을 쉽게 받는다. 이 때문에 흡광광도법을 이용한 포름알데히드 분석시 색도 및 탁도의 방해를 제거하기

위해 시료 내 포름알데히드를 부탄올로 추출한 뒤 분석해야 한다(ASTM D 6303-98). 그러나 자동연속흐름-흡광광도법(ACFAS법)을 적용시 색도 및 탁도의 방해를 받는 경우 장비에 투석기(Dialyzer)를 장착하여 시료의 색도 및 탁도의 영향을 간단히 제거할 수 있다. 또 다른 방해물질로 아세트알데히드를 고려할 수 있다. 포름알데히드가 아세틸아세톤 발색시약과 반응하여 1,3-diacetyl-2,4-dihydroxylutidine을 형성하고 이를 410 nm에서 흡광도를 측정 할 때 시료에 존재하는 과량의 아세트알데히드는 di-acetyldihydrocollidine을 형성하게 되는데 이 물질은 388 nm에서 흡광치를 가져 양의 오차를 가져오는 것으로 알려져 있다(Nash, 1953). 따라서 시료에 아세트알데히드가 존재하는 경우 포름알데히드의 측정에 대하여 방해를 받을 수 있으나 먹는물 시료의 경우에 아세트알데히드가 측정에 영향을 줄 정도로 높게 오염되어 존재하지 않기 때문에 오차를 유발시킬 가능성은 낮은 것으로 판단된다. 자동연속흐름-흡광광도법을 이용한 포름알데히드 분석시 아세트알데히드의 방해영향에 대한 연구에 따르면 자동연속흐름-흡광도법을 이용하여 포름알데히드를 분석할 때 아세트알데히드 농도가 1 mg/L 이하로 존재 시에는 영향을 받지 않으며, 3 mg/L 정도로 존재하는 경우 0.0036 mg/L, 5mg/L로 존재하는 경우 0.0170 mg/L 만큼 증가하여 분석에 영향을 미치는 것으로 나타났다(Bae et al., 2013). 이러한 결과로 볼 때, 아세트알데히드가 약 6 mg/L 이상 높은 농도로 존재하여야 HPLC-UV법의 정량한계인 0.02 mg/L에 영향을 미치는 것으로 나타났다. 먹는샘물 중 아세트알데히드의 존재 농도는 불검출 ~ 137.746 ug/L 로 보고된 바 있어(NIER, 2010) 먹는물 중에 아세트알데히드가 포름알데히드의 측정에 영향을 줄 정도로 존재할 가능성은 크지 않은 것으로 판단된다.

4. 결론

포름알데히드를 측정하는 방법 중 우리나라 먹는물공정시험기준에 등재된 DNPH-LC 법과 등재되지 않은 자동연속흐름-흡광광도법(ACFAS법)에 대하여 방법검출한계(Method Detection Limit, MDL), 정량한계(Limit of Quantification, LOQ), 정밀도(precision), 정확도(accuracy), 재현성(reproducibility), 회수율(recovery), 분석편의성(convenience), 단위 시간당 분석건수 그리고 분석비용(cost) 등을 비교 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 자동연속흐름-흡광광도법(ACFAS법)과 DNPH-LC법은 모두 먹는물수질공정시험기준에서 요구하는 정도보증 관련 항목의 기준들을 모두 충족하였다.
- 2) 자동연속흐름-흡광광도법(ACFAS법)은 정량한계, 정밀도, 정확도, 재현성, 분석편의성, 단위 시간당 분석건수, 분석비용 등 여러 면에서 DNPH-LC법에 비하여 우수하였고, 특히 실험자의 숙련도에 따른 시험 결과의 편차를 줄여 측정결과의 신뢰성을 높일 수 있을 것으로 판단된다.
- 3) 공기중에 오염된 포름알데히드는 측정결과에 영향을 줄 수 있기 때문에 분석 장치에는 반드시 시료병에 밀폐 덮개가 있는 시료 주입 장치가 필요하며, 분석하는 동안 외부와 격리된 공간에서 반응하고 측정되어야 한다.
- 4) 먹는물 시료를 분석하는 경우 방해 요인인 탁도, 색도는 투석기(Dialyzer)를 장착하여 쉽게 제거할 수 있으며, 아세트알데히드는 측정에 영향을 줄 정도의 높은 농도로 존재할 가능성은 희박한 것으로 판단된다.
- 5) 먹는물 중 포름알데히드와 아세트알데히드는 수질오염물질 측정항목 중 “페놀류”와 같이 다종의 알데히드를 묶어서 “알데하이드류”로 측정하는 방법도 고려해 볼 필요가 있는 것으로 판단된다.

- 6) 본 연구의 결과에 2곳 이상의 다른 실험실에서 자동연속흐름-흡광광도법(ACFAS법)에 의한 측정을 실시하여 실험실간 측정오차가 시험방법 등재를 위한 허용오차 범위내에 포함된다면 먹는물 중 포름알데히드 분석방법으로 적용할 수 있을 것으로 판단된다.

참고문헌

- Young-Hee Kang (2008) Encyclopedia of Life Science, Academybooks, Seoul.
- Sung-Ok Kim, Kyung-Min Jo, Jae-Woon Lee, Hag-Seong Kim (2010) Natural Formation of Formaldehyde in an Anaerobic Water Environment, *Fall Association Conference Proceedings of the Korean Society of Water and Wastewater*, Nov. 10~11, Gyeonggi, pp.315-316.
- Eun-Sun Kim, Sun-Hee Ahn, Kang-Yoon Kim, Ho-Choon Choi (2000) Comparison of Formaldehyde determination in air Using Spectrophotometer, Gas Chromatograph, Liquid Chromatograph, *Industrial Health*, Vol.152 No.0, pp.28-36.
- Joung-Hwa Kim, Eun-Suk Choi, Sun-Ku Park, Jun-Hwan Kim, Youn-Tack Lim, Hee-Su Pyo (2004) A Study on the Unregulated Contaminants Management of Drinking Water, *Fall Association Conference Proceedings of the Korean Society of Water and Wastewater*, Nov.3~4, Daejeon, pp.C-72-73.
- National Institute of Environmental Research, (2010) A Study on securing safety of bottled water, pp.16-17.
- Dong-Hwan Jeong, Jin-Soo Shin, Ki-Sik Shin, Jae-Hoon Kim, Yong-Seok Kim, Doug-Hee Rhew (2013) A Study on the Determination of Formaldehyde Effluent Limitation in the Industrial Wastewater, *Journal of Environmental Impact Assessment*, Vol. 22, No. 3 pp.203~217.
- Youn-Hee Lee, Jun-Bae Lee, Ju-Hyun Park, Ja-Yoon Choi, Kyung-Hee Ahn, Hye-Sil Ahn, Oh-Sang Kwon (2011) Concentration

- of Formaldehyde and Acetaldehyde depending on the Time of Storage into Mineral Water, *Korean J Environ Agriculture*, vol. 30, No. 3, pp. 281-287
- Seon-Ju Bae, Sang-Ki Chun, In-Chul Yun, Geon-Ho Yi, Dong-Jin Kim (2013) The effects of interfering as acetaldehyde during formaldehyde analysis in drinking Water by ACFAS, *51th Fall Conference Proceedings of The Korean Society of Analytical Sciences*, Nov. 21~22, Jeju, p. 214.
- Ministry of Environment (2013) Korean Standard Test Methods of Drinking Water (ES 05553.1, ES 05553.2).
- American Society for Testing and Materials, ASTM D6303-98. Standard Test Method for Formaldehyde in water.
- Japanese Industrial Standards, JIS K0102, Testing methods for industrial wastewater.
- National Safty Council, http://www.nsc.org/news_resources/Resources/Documents/Formaldehyde.pdf
- T. Nash (1953) The colorimetric estimation of formaldehyde by meass of the Hantzsch Reaction, *Biochemistry* vol. 55, 416-421
- US EPA (2009) Drinking water standards and health advisories table, p.3.