

기기분석법을 이용한 종이에서의 formaldehyde 정량분석

김형진 · 조은기

국민대학교 임산공학과

1. 서 론

우리나라는 지난 2~30년 동안 산업화 시책으로 인해 산업규모 및 구조가 다양화되고 고도화 되었으며, 이에 따른 환경오염 문제도 가중되며 오늘에 이르렀다. 더욱이 생활수준의 향상과 더불어 공공위생 및 환경의 질에 대한 관심도가 점차 높아 가고 있으므로 이의 심각성을 고려하여 오염원의 허용농도를 설정, 엄격히 규제하고 있으며 이러한 규제는 날이 갈수록 심화되고, 허용농도 범위도 축소되는 경향을 보이고 있다.

다양한 오염원 중 포름알데히드는 무색의 친수성 가스로서 물과 반응하여 포르말린의 형태로 쉽게 변화되며, 포르말린은 플라스틱, 염료, 고무, 접착제 제조, 목제품 제조, 비료, 농약, 수용성 페인트, 방직업 등 다양한 분야에 사용되고 있다. 또한 발암성 물질이면서 유전자 변형을 일으키는 물질로서 인체의 유독성에 관련된 연구가 지속되어 왔다.

이에 대한 연구로서 시료의 종류와 대상 시료에 따른 전처리 방법 및 분석 장비에 따른 효율적 검증방법에 대한 연구가 진행되고 있으며, 대상 시료로서 대기, 실내공기, 먹는 물 및 수돗물 등의 자연환경 시료에서 부터 접착제, 가죽, 화장품 등의 생활용품의 시료에 이르기까지 다양하다.

본 연구에서는 포름알데히드와 2,4-Dinitrophenylhydrazine(2,4-DNPH)를 유도체화하여 종이재 중의 포름알데히드를 자외선 검출기(Absorbance Detector)와 형광 검출기(Fluorescence Detector)를 이용한 고성능 액체크로마토그래피법으로 분석하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 재료

2.1.1 공시재료

국내 A사에서 생산, 시판하고 있는 시트를 분양 받아 사용하였다.

2.1.2 시약

본 연구에서 사용한 시약은 formaldehyde-DNPH 및 formaldehyde -2,4-DNPH는 Supelco 사의 100 μ g/ml 및 Neat Standard이다. 그리고 유도체화 반응 시약인 2,4-Dinitrophenylhydrazine(DNPH)은 Fulka 사의 제품을 사용하였다.

이동상의 제조를 위한 Acetonitrile은 J.T Baker 사의 HPLC 등급을 사용하였다.

그 밖에 추출 용매로 Ethanol, Acetic acid는 J.T Baker 사의 HPLC 등급을 사용하였으며, n-heptane, n-hexane, Acetylacetone, Hydro chloric acid는 analysis grade로 별도의 정제 과정 없이 사용하였다.

2.1.3 Stock solution

Stock solution은 2,4-Dinitrophenylhydrazine(DNPH) 2.5g을 6N 염산 1,000ml로 용해시켰다.

2.1.4 Mobile phase

Water는 증류수 제조기를 통과한 3차 증류수를 사용하였고 초음파 세척기로 degassing하여 사용하였고 Acetonitrile은 HPLC 등급을 초음파 세척기로 degassing하여 사용하였다.

2.2 기기

본 연구에 사용된 HPLC는 Waters사의 2695(Module)이었고, 사용한 Absorbance Detector는 Waters사의 2487 그리고 Fluorescence Detector는 동사의 2475로 측정하였고 Millennium program을 이용하여 데이터 처리를 하였다.

2.3 분석방법

2,4-Dinitrophenylhydrazine(DNPH)를 이용하여 중이 중의 formaldehyde를 용출하여 고속액체크로마토그래피(HPLC) 및 가스크로마토그래피 질량 분석기(GC/MS) 분석

방법으로 포름알데히드의 농도를 측정하였다.

2.3.1 분석 조건

분석 조건은 표 1 및 2와 같다.

Table 1. Absorbance Detector를 사용하여 분석한 경우

Apparatus	HPLC / Absorbance Detector		
Column	Waters C18		
Mobile phase	A : Acetonitrile B : Water		
UV detector wavelength	360nm		
Flow rate	1ml/min		
Injection volume	25 μ l		
Oven temperature	25 $^{\circ}$ C		
Isocratic	Time (min)	mobile phase A(%)	mobile phase B(%)
		60	40

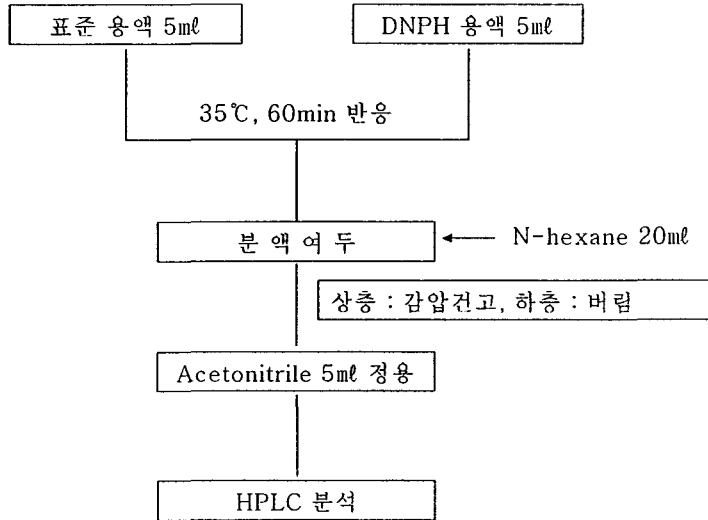
Table 2. Fluorescence Detector를 사용하여 분석한 경우

Apparatus	HPLC / Fluorescence Detector		
Column	Waters C18		
Mobile phase	A : Acetonitrile B : Water		
Fluorescence detector wavelength			
ex	360nm		
em	440nm		
Flow rate	1ml/min		
Injection volume	20 μ l		
Oven temperature	25 $^{\circ}$ C		
Isocratic	Time (min)	mobile phase A(%)	mobile phase B(%)
		40	60

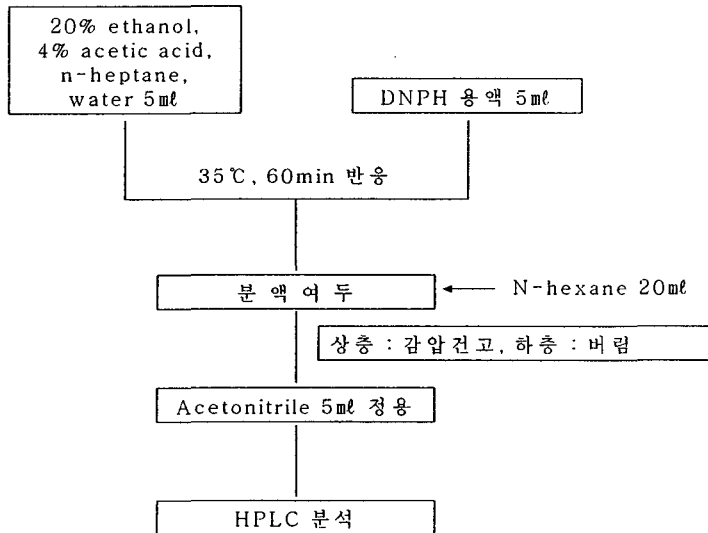
2.3.2 분석 과정

표준용액 5.0ml에 DNPH 용액 6.0ml를 가하여 35℃에서 60분간 반응시킨 후 분액여두로 옮겨 n-hexane 20.0ml를 가하여 진탕한 후 정치하고 상층을 감압건고 시킨 다음 acetonitrile 5.0ml로 정용하여 분석하였다.

(ㄱ) standard



(ㄴ) Sample



3. 결과 및 고찰

3.1 DNPH-formaldehyde의 표준 시료 분석

표준 시료의 분석을 위한 HPLC condition으로 column은 C18(XTerra™ RP18 3.9×150mm×5 μm, Waters)을 사용하였고, mobile phase인 acetonitrile Water(60:40)을 1ml/min의 유속으로 흘려주었다. 위의 분석 조건으로 분석한 결과 10분 이내에 DNPH-formaldehyde가 검출되었으며, 검량선은 그림 1 및 2와 같다.

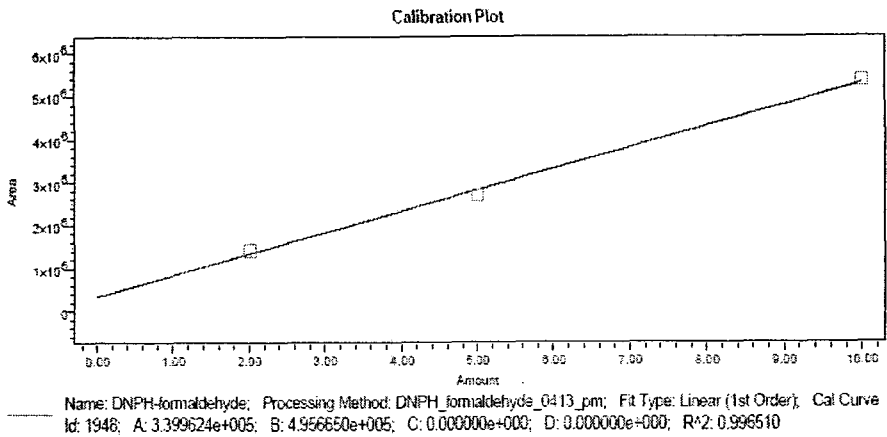


Fig. 1. Absorbance Detector로 측정된 DNPH-formaldehyde의 Calibration Curve.

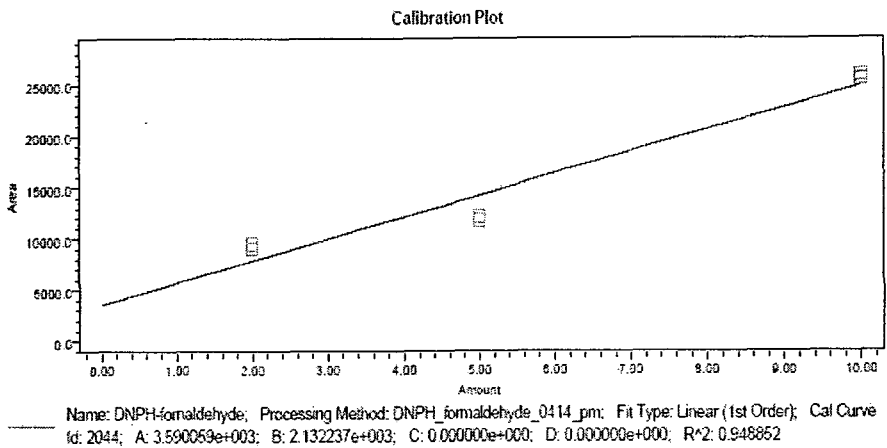


Fig. 2. Fluorescence Detector로 측정된 DNPH-formaldehyde의 Calibration Curve.

3.2 시료 분석 결과

본 연구를 통해 HPLC의 Absorbance Detector와 Fluorescence Detector를 이용하여 DNPH-formaldehyde 분석이 가능하였다. 또한 이와 같은 분석법에 앞서 시료의 전처리 과정이 필수적인데, 시료의 전처리는 용매로 용출하는 부분만 제외하고는 똑같은 방법으로 전처리한 후 분석하였다. Absorbance Detector에서 Hot water(EN 647)을 용출 용매로 사용한 경우에는 2.621분에 25.251ppm, Fluorescence Detector에서는 위와 같은 용출 용매로 실험하였을 때는 2.579분에 10.079ppm이 검출되었다.

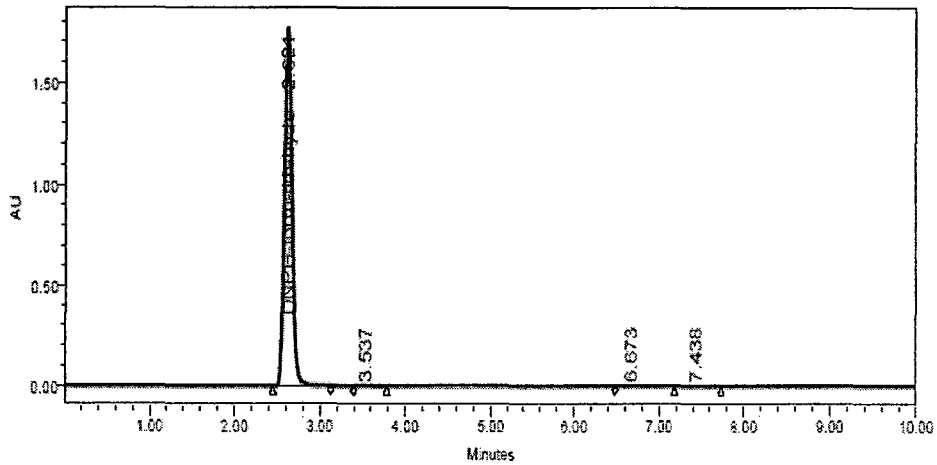


Fig. 3. Hot water extract법으로 Absorbance Detector를 사용하여 용출한 결과.

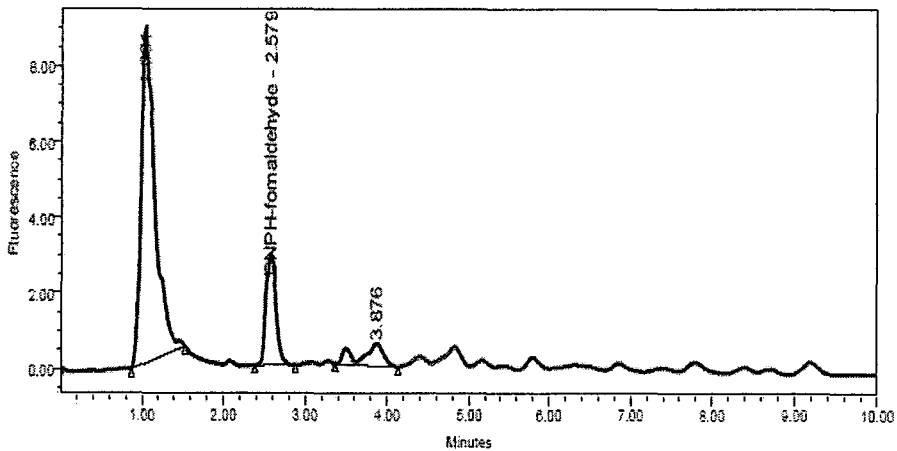


Fig. 4. Hot water extract법으로 Fluorescence Detector를 사용하여 용출한 결과.

4. 결 론

본 연구에서는 종이재 중의 formaldehyde 검출을 위한 분석법 연구를 목적으로 HPLC의 Absorbance Detector와 Fluorescence Detector를 이용하여 실험 결과를 검토한 결과 Absorbance Detector를 이용하였을 경우, Isocratic로 파장 360nm에서 10분 이내에 DNPH-formaldehyde가 검출되는 최적의 조건을 얻을 수 있었다. 총 7가지의 용출 용매로 전처리 과정을 거쳐 결과를 비교해 본 결과 Hot water로 용출하였을 때 가장 높은 추출 회수율을 얻었다. 그러나 앞으로 보다 정확한 비교 분석을 위해서는 식품 공전에서 제시하는 Acetylacetone(AA)법으로도 실험이 필요하리라고 사료된다.

5. 참고문헌

1. EPA, "Compendium method TO-11A : Determination of Formaldehyde in Ambient Air Using Adsorbent Cartridge Followed by High Performance Liquid Chromatography (HPLC) [Active Sampling Methodology]" : (1999)
2. Pavlov, B., Terentev, T., Organic chemistry, Gordon and Breach Science Publishers, New York : (1965).
3. TAPPI, "Tissue Runnability Short Course" : (2001).
4. GRAY A. smook, "HANDBOOK FOR PULP & PAPER TECHNOLOGISTS" Third Edition.
5. Wang, W.K., Huang, S.D., Rapid determination of seven herbicides in water or isooctane using c18 and florisil sep-pak cartridge and gas chromatography with electron-capture detection, J. Chromatogr., 483 : pp121-129 (1989).
6. katiyar, V. "Modelling and Experimental Investigation of Melamine Formaldehyde Polymerization", Macromolecules : (1990).
7. Herbert, C., "Environmental Health Perspectives" : pp953-959 (1991).
8. Carlo, A., Benassi, A., Semenzato., "Journal of Chromatography A" : pp464,

387-394 (1989).

9. Nguyen, Michels., "Journal of Chromatography A" : pp958, 191-201 (2002).

10. James, J., Michels., "Journal of Chromatography A" : pp123-129, 914 (2001).