

DNPH 카트리지와 HPLC를 이용한 대기 중 카르보닐화합물의 농도측정 - 분석방법의 평가와 실제에의 적용 -

Measurement of Carbonyl Compounds in Ambient Air using a DNPH Cartridge coupled with HPLC Method - Evaluation of Analytical Method and Application -

황 윤 정 · 박 상 곤* · 백 성 옥
영남대학교 환경공학과, *대전전문대학 환경관리과
(1995년 12월 1일 접수, 1996년 5월 25일 채택)

Yoon-Jung Hwang, Sang-Kon Park*, Sung-Ok Baek
Dept. of Environmental Engineering, Yeungnam University
**Dept. of Environmental Management, Taejon Junior College*
(Received 1 December 1995; accepted 25 May 1996)

Abstract

The purpose of this study is to evaluate analytical method for the measurement of carbonyl compounds and to apply the analytical method to the measurement of indoor and outdoor concentrations of these compounds at public facilities. For sampling, 2,4-dinitrophenylhydrazine (DNPH) coated DNPH-Silica cartridges were used in this study. DNPH reacts with carbonyl compounds and forms carbonyl hydrazone. The carbonyl hydrazone was eluted from the cartridge with acetonitrile and analyzed by reverse-phase HPLC with UV detection. Possible interference caused by ozone during sampling was eliminated by using KI trap connected in series with the DNPH-Silica cartridge. A number of experimental studies were undertaken to evaluate and validate the analytical method, including collection efficiency, recovery, repeatability, lower limits of detection, and effect of ozone. Indoor and outdoor measurements of carbonyl compounds were simultaneously carried out at 14 public facilities located in Taegu city and Kyungsan city from June to July, 1995. Except for one or two sites, the indoor concentrations were found to be higher than the outdoor concentrations for carbonyl compounds. And the concentrations of carbonyl compounds measured in the morning and afternoon were showed higher than the concentrations measured in the evening.

1. 서 론

알데히드와 케톤 등의 카르보닐화합물은 인체에 미치는 보건학적 영향과 광화학스모그 형성에 있어서의 주요

기인자라는 2가지 측면에서 관심의 대상이 되어오고 있다. 특히 포름알데히드는 눈, 코, 목을 자극하고 기관지 천식, 피부 알레르기를 일으킬 뿐만 아니라 동물실험 결과 발암가능성물질로 여겨지고 있으며 아세트알데히드 및 이들 산화물 역시 돌연변이원성 물질로서 연구의 대상

이 되어오고 있다 (Zhang *et al.*, 1994; Altschuller, 1993; Grosjean *et al.*, 1993). 카르보닐화합물은 제지, 접착제 등과 같은 제조공정이나 차량으로부터 직접 배출될 뿐만 아니라 탄화수소 등의 광산화생성물이기도하므로 1차 또는 2차 대기오염물로 존재하게 된다 (Chang and Lee, 1995; Andrade and Tanner, 1992). 카르보닐화합물은 오존, 과산화아세틸질산염 (PANs), 과산화카르복실산을 포함하는 산화물과 카르복실산 형성에 있어서의 전구체로 작용하는 동시에 광분해, 수산화 라디칼(OH·) 또는 질산염 라디칼(NO₃·)과의 반응, 그리고 건·습식 침적에 의해 대기 중에서 제거, 소멸되기도 한다 (Vairavamurthy *et al.*, 1993). 따라서 대기 중에서 ppbv수준의 저농도로 존재하는 카르보닐화합물의 측정은 대기 중 탄화수소의 순환, PANs을 포함한 옥시단트의 형성, 그리고 에어로졸 형성 및 침적에 의한 유기물의 제거 과정을 이해하는데 있어 중요한 의의를 지닌다고 볼 수 있다 (Tanner and Meng, 1984).

우리에게 잘 알려진 포름알데히드와 카르보닐화합물의 측정법으로는 발색법과 화학적 유도체화법을 겸한 크로마토그래피법 등이 있다. 이중 발색법으로는 크로모트로핀산법과 파라로자닐린법이 속한다. 우리나라 대기오염 공정시험법으로 규정되어 있는 크로모트로핀산법은 포름알데히드 검출을 위한 것으로 발색법 중 가장 널리 사용되는 방법이지만 하나 페놀이나 일부 유기물, 그리고 포름알데히드를 제외한 다른 종류의 알데히드에 의해 방해받을 것으로 알려져 있으며 특히 검출한계가 높아 시료포집 시간이 길어지며, 대기 중에 극미량으로 존재하는 포름알데히드 검출에는 적합하지 않다는 단점을 지니고 있다 (Humberto *et al.*, 1991; 환경처 고시 제 91-73호). 파라로자닐린 복합체의 경우에는 흡광도가 온도에 의해 크게 영향을 받으므로 정확한 측정을 위해서는 포집한 시료를 일정 온도로 유지시키는 것이 특히 중요하다 (Georghiou *et al.*, 1983; Vanderwal, 1982). 화학적 유도체화법을 겸한 크로마토그래피법은 대표적인 카르보닐화합물 측정법으로써 감도가 뛰어나며 선택적인 검출이 가능하다는 잇점을 지니고 있다. 이중 3-methyl-2-benzothiazolinone hydrazone (MBTH) 유도체화법은 알데히드에 대해서만 정성·정량이 가능하나 (Igawa *et al.*, 1989; Matthewa and Howell, 1981) 2,4-dinitrophenylhydrazine (DNPH) 유도체화법은 시료포집시 알데히드 뿐만 아니라 케톤과도 쉽게 반응하여 안정한 DNPH 유도체를 형성하게 되므로 카르보닐화합물에 대한 측정이 가능하다. DNPH-

HPLC법으로 카르보닐화합물 측정시, 시료포집법으로는 DNPH를 코팅한 유리섬유필터 (Grosjean and Williams II, 1992; Levin *et al.*, 1989), 임핀저 (Williams *et al.*, 1990; Tanner and Meng, 1984), 고체흡착카트리지 (Satsumabayashi *et al.*, 1995; Grosjean, 1991; Slemr, 1991)를 이용하는 방법 등이 있다. DNPH로 코팅한 유리섬유필터를 이용할 경우에는 비용은 저렴하나 조작이 복잡하고 습도의 영향을 받는 것으로 알려져 있다 (Grosjean and Williams II, 1992). 임핀저를 이용한 시료포집법은 사용이 까다롭고 속도를 높이는데 적합하지 않을 뿐만 아니라 용매 증발로 인해 시료포집 시간이 길어지며, 시료포집장소로부터 실험실까지 운반하는데에 따른 저장상의 문제점 등을 내포하고 있다. 따라서 이러한 단점을 극복하기 위한 방안으로 glass beads, 유리섬유필터, 실리카겔, Chromosorb P, Florisil, Carboxpack B, XAD-2, C₁₈ (silica) 등의 고체흡착체에 DNPH를 코팅시킨 고체흡착카트리지를 사용하는 방법이 주목받게 되었다. 이중 실리카 및 C₁₈ 고체흡착카트리지가 간편성 등의 잇점으로 인해 가장 널리 이용되고 있다. 특히 실리카 카트리지의 경우에는 시료포집 후 상온에서는 2주, 냉장보관시에는 4주 동안 안정한 것으로 입증되어 각 시료포집장소로부터 실험실까지 운반하는데 따른 문제점은 발견되지 않으나 시료포집시 오존에 의한 방해가 심하기 때문에 오존 스크러버를 사용하여 오존을 반드시 제거해야 하는 것으로 알려져 있다 (Sirju and Shepson, 1995; Slemr, 1991; Arnts and Tejada, 1989).

현재 국내에서는 발색법을 이용한 포름알데히드의 측정에는 다수 있으나 카르보닐화합물에 대한 전반적인 연구는 이 등 (1995)의 소수의 연구자들에 의해서만 수행되었을 뿐 아직까지는 지극히 미미한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 주변대기 중에 존재하는 카르보닐화합물의 검출을 위해 DNPH-실리카 카트리지로 시료를 포집한 후 HPLC법으로 분석하였으며 이러한 방법으로 시료를 포집할 때 야기될 수 있는 시료의 손실과 오존의 영향 등을 평가함으로써 분석방법의 신뢰성을 검증하고, 일반 대중이 자주 이용하는 공중이용시설에서 이를 직접 적용함으로써 주변대기 중에서 빈번히 검출되는 카르보닐화합물을 대상으로 고찰하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1 시료의 포집

본 연구에서는 1.0 cm (i. d.) × 2.0 cm (o. d.) × 4.3 cm (total length)의 카트리지에 350 mg의 DNPH-실리카 (1.0 mg DNPH)를 충전한 DNPH-실리카 카트리지 (Waters Associates, U.S.A.)를 사용하여 카르보닐화합물을 포집하였다. 이때 유량조절장치가 부착된 진공 펌프 (Supelco, Inc., U.S.A.)를 사용하여 1.5 m의 높이에서 0.9 ℓ/min의 유량으로 150 분 동안 포집하였으며 특히 오존에 의한 간섭작용을 제거하기 위해 1.0 cm (i. d.) × 10 cm의 테플론 튜브에 KI 결정을 채운 오존 스크리버를 DNPH-실리카 카트리지 앞에 장착하였다. 포집된 시료는 마개를 한 후 밀봉하여 실험실로 운반하였으며 용출전까지는 냉장보관하였다.

실제시료에의 적용을 위한 시료의 포집은 대구 중심가 및 대구 근교의 경산시에 위치한 지하상가 (2개 지점), 백화점 (2개 지점), 은행 (2개 지점), 병원 (2개 지점), 터미널 (3개 지점), 역 (2개 지점), 도서관 (1개 지점) 등의 일반적인 형태의 공중이용시설을 대상으로 실시하였으며 실내·외 공기를 동시에 포집하였다. 시료는 오전 (09:00~11:30), 오후 (13:00~15:30), 저녁 (18:00~20:30)으로 나누어 하루에 3차례 포집하였으며 1995년 6월에서 7월 사이에 실시하였다. 실내 시료 포집 지점으로는 실내의 농도를 대표할 수 있는 실내중앙부분을 기준으로하여 선정하였으며, 실외지점은 실내에서 가장 인접한 도로변 인도를 선정하였다.

2.2 시료의 용출 및 분석조건

포집된 시료는 농축바이알 (4 ml)을 이용하여 HPLC-grade 아세토니트릴 4 ml로 용출하였으며 용출액은 갈색바이알에 담은 후 테플론 테이프로 봉하여 냉장 보관하였다. 용출시의 오염을 최소화하기 위해 모든 유리 기구는 아세토니트릴로 세척한 후 60°C에서 건조하여 사용하였으며 유리기구 및 용출액은 공기 중 노출을 최소화하였다.

용출된 DNPH 유도체로부터 카르보닐화합물의 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 분당 1 ml의 유량으로 아세토니트릴과 물을 사용하였으며 오븐온도는 35°C로 유지하였다. 본 연구에서는 모든 카르보닐화합물을 최적의 상태로 분리하기 위해 20분까지는 아세토니트릴:물 = 60:40으로, 20분에서 25분까지는 80:20으로 설정하였으며 25분에서 40분까지는 아세토니트릴을 100 %로 설정하는 gradient elution을 적용하였다.

2.3 HPLC를 이용한 정성 및 정량

2.3.1 표준물질제조

본 연구에서는 주변대기 중에서 검출빈도가 높은 9가지의 카르보닐화합물을 선정하였으며 카르보닐화합물의 정성·정량을 위해 각각의 표준용액과 저장용 표준혼합용액을 제조하였다. 각각의 표준용액은 DNPH와 순수 카르보닐화합물이 반응하여 형성된 고체상의 DNPH-카르보닐 유도체를 아세토니트릴에 녹여 제조하였으며 (Winberry *et al.*, 1988) 제조된 표준용액 및 표준혼합용액은 4°C 이하의 냉장고에 보관하였다. 각각의 표준용액은 정성분석에 이용하였으며 표준혼합용액은 실제 시료의 정량분석과 추출시의 회수율을 평가하는데 이용하였다. 표준용액 제조시 사용된 시약은 다음과 같다. 2,4-dinitrophenylhydrazine (Sigma), 포름알데히드 (Junsei Chemical Co., 특급시약), 아세트알데히드 (Fluka, 순도 99%), 아크롤레인 (Aldrich, 순도 97%), 아세톤 (J.T. Baker Inc., 99.7%), 프로피온알데히드 (Aldrich, 순도 97%), 메틸에틸케톤 (Duk-san Pharmaceutical Co., 특급시약), 이소부틸알데

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

Pump	Shimadzu LC-9A Two Pumps System
System Controller	Shimadzu SCL-6B System Controller
Injector	Rheodyne 7125 with 20 μ l Sample Loop
Analytical Column	C ₁₈ Column (0.46 × 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

히드 (Aldrich, 순도 99%), 벤즈알데히드 (Aldrich, 순도 99%), 발레르알데히드 (Aldrich, 순도 97%).

2.3.2 정성 및 정량

2.2의 방법으로 용출한 시료의 정성분석은 외부표준 혼합용액의 보유시간에 근거하여 수행하였으며, 표준 혼합용액에 대한 HPLC 크로마토그램은 그림 1에 나타내었다. 그림 1에 나타난 바와 같이 아세톤과 아크롤레인이 동시에 검출되었으며 메틸에틸케톤과 이소부틸알데히드는 0.7분 정도의 간격으로 분리되었다. 그러나 이를 제외한 나머지는 1.2분에서 5.1분까지의 간격으로 나타나 각 피크간의 분리는 비교적 우수하게 이루어졌다. 아세톤과 아크롤레인은 25 cm 칼럼 2개를 직렬로 연결하여 분석하면 분리가 될 것으로 여겨지나 이럴 경우에는 각 피크의 보유시간이 매우 길어지게 되므로 본 연구에서는 25 cm 칼럼 1개를 사용하였다. 따라서 아세톤과 아크롤레인에 대해서는 이들의 총량으로 명시하였다. 실제 시료 중 카르보닐화합물의 정량은 표준혼합용액의 피크면적을 기초로하여 산정하였으며 각 피크의 response factor는 분석 당일마다 계산하였다. 실제 대기 중의 카르보닐화합물에 대한 HPLC 크로마토그램은 그림 2에 예시하였다.

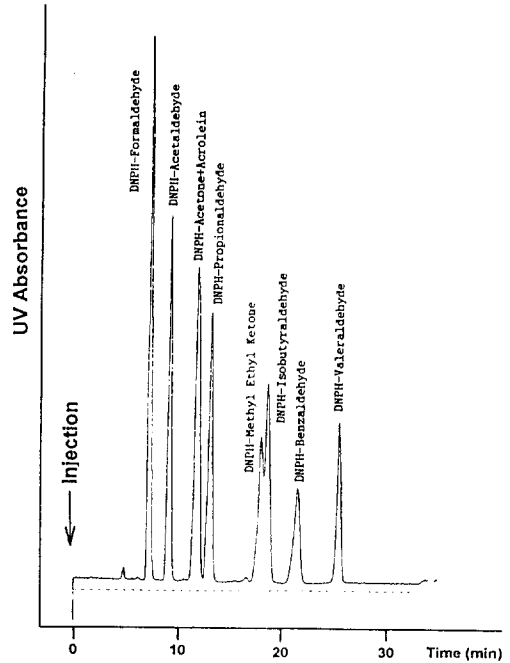


Fig. 1. A typical chromatogram of a standard mixture of 9 carbonyl compounds.

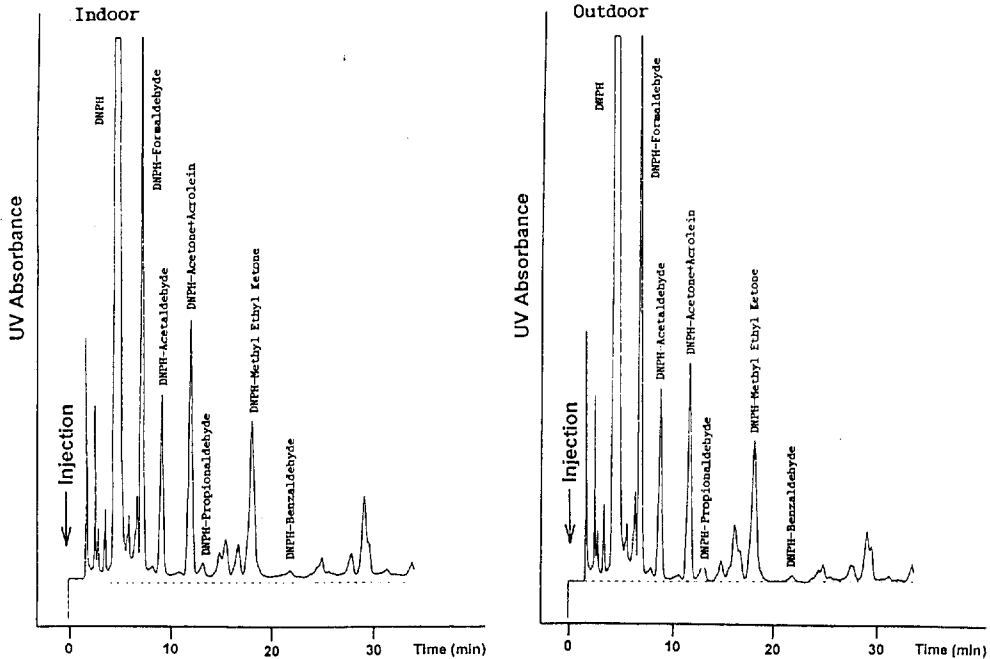


Fig. 2. Chromatogram of carbonyl compound samples from a terminal.

Table 2. Retention times of carbonyl compounds and repeatability of HPLC analysis.

Carbonyl Compound	Retention Time ^{a)} (min)	Repeatability ^{b)}			
		Retention Time		Peak Area	
		Within a day	Between days	Within a day	Between days
Formaldehyde	7.32	0.2%	1.7%	0.5%	0.9%
Acetaldehyde	9.26	0.3%	1.9%	0.6%	1.0%
Acetone+ Acrolein	12.03	0.6%	2.1%	3.9%	4.5%
Propionaldehyde	13.19	0.8%	2.2%	3.4%	5.1%
Methyl Ethyl Ketone	18.04	0.7%	2.1%	0.6%	1.7%
Benzaldehyde	21.40	1.4%	2.1%	4.4%	4.5%
Valeraldehyde	25.15	0.1%	0.4%	0.4%	0.6%

a) Retention time is an average value of 5 consecutive analyses;

b) Repeatabilities of retention time and peak area were expressed as % relative standard deviation.

3. 결과 및 고찰

3.1 HPLC의 재현성 및 선형성

HPLC 분석의 보유시간과 피크면적의 재현성 평가는 하루 종과 일간으로 구분하여 표준혼합용액을 이용한 각 5회의 반복실험을 통해 이루어졌으며 재현성은 상대표준편차로 평가하였다. 그 결과 보유시간에 대한 하루 중 재현성은 0.1~1.4%로 나타났으며 일간 재현성은 0.4~2.2%로 나타났다. 또한 피크면적에 대한 재현성은 하루 중, 일간 모두 모든 항목이 5.1% 이하로 나타나 매우 우수한 재현성을 보여주었다. 각각의 분석대상물질에 대한 보유시간과 피크면적의 상대표준편차는 표 2에 나타내었다. 분석대상물에 대한 선형성 평가는 표준혼합용액을 3단계로 희석하여 행하였으며 이때 검량선의 상관계수는 분석대상물 모두 0.999 이상으로 나타났다.

3.2 검출한계

HPLC를 이용한 카르보닐화합물 분석방법의 기기검출한계는 피크면적 검출에 적용된 signal 대 noise 값을 고려하여 추정하였다. 각 카르보닐화합물에 대한 액상시료 중의 검출한계와 이들 농도에 대응하는 대기 중 농도로 환산한 값들은 표 3에 나타내었다. 포름알데히드, 아세트알데히드, 아세톤+아크롤레인의 검출한계는 1 ng/ml로 나타났으며 벤즈알데히드는 8 ng/ml (20 µl의 시료를 주입할 때 약 0.162 ng에 해당)로 감도가 가장 낮게 나타났다. 그러나 135 l의 공기를 포집할 경우 8 ng/ml의 벤즈알데히드는 대기 중 농도로 0.06 ppbv에 해당되는 값이므로 일반적으로 실제 대기중에서 검출되는 0.2~1.6 ppbv에 비하면 매우 낮은 값이다. 따라서 본 연구에서 얻어진 카르보닐화합물 자료에 대한 신뢰도는 비교적 높은 것으로 평가된다. 그러나 본 연구에

서 추정된 카르보닐화합물의 검출한계는 HPLC 운전조건과 같은 몇몇 요인에 의해 변할 수 있으므로 절대적인 수치라고 할 수는 없다.

한편 현장 공시료 (field blank) 중의 측정대상물질 함유량에 대한 평가를 위해 터미널 측정지점에서 실제시

Table 3. Lower limits of detection for carbonyl compounds analysed by HPLC.

Carbonyl Compound	µg/ml	ng ^{a)}	ppbv ^{b)}
Formaldehyde	0.001	0.021	0.025
Acetaldehyde	0.001	0.029	0.024
Acetone+ Acrolein	0.001	0.041	0.026
Propionaldehyde	0.002	0.041	0.025
Methyl Ethyl Ketone	0.004	0.072	0.035
Isobutyraldehyde	0.002	0.048	0.024
Benzaldehyde	0.008	0.162	0.055
Valeraldehyde	0.002	0.030	0.013

a) estimated from 20 µl sample injection;

b) estimated by air volume of 135 l.

Table 4. Comparison of carbonyl compounds levels in field samples and field blanks under a typical sampling situation.

Carbonyl Compound	Indoor (ppbv)		Outdoor (ppbv)	
	Field Sample	Field Blank ^{a)}	Field Sample	Field Blank
Formaldehyde	21.9	0.24	9.9	0.29
Acetaldehyde	5.8	0.12	4.9	0.13
Acetone+ Acrolein	13.2	0.38	10.8	0.45
Propionaldehyde	1.8	N.D.	2.6	0.03
Methyl Ethyl Ketone	2.6	0.04	1.2	0.05
Benzaldehyde	0.4	N.D.	0.3	N.D.

a) Field blank concentration was estimated based upon a sampling air volume of 135 l.

료를 포집하는 동안 시료포집과 동일한 조건하에서 새 카트리지를 공기 중에 폭로시켰으며 이들 시료를 실제 시료포집 조건인 135 ℓ의 공기를 포집했다는 가정하에서 농도로 환산한 결과를 표 4에 나타내었다. 표 4에 나타난 바와 같이 현장 공시료 중의 카르보닐화합물 농도를 실제 터미널 공기 중에서 검출된 농도와 비교해 볼 때 무시할 정도인 것으로 평가된다.

3.3 시료의 포집효율

시료의 포집효율은 2개의 카트리지를 직렬로 연결하여 시료를 포집한 후 각각의 카트리지에서 검출된 총량 중 앞부분 카트리지에서 검출된 양 (%)을 계산하여 추정하였다. 이를 위해 실제시료 분석시 가장 고농도로 검출된 지점인 지하상가에서 DNPH-실리카 카트리지 2개를 연결하여 153 ℓ의 공기를 포집한 후 앞, 뒤 카트리지 2개를 각각 분석하였다. 그 결과 표 5에 나타난 바와 같이 앞부분 카트리지에서는 포름알데히드가 69.1 ng (135 ℓ의 공기를 포집하였다고 가정했을 경우 83.2 ppbv에 해당), 아세트알데히드 19.6 ng (135 ℓ의 공기를 포집하였다고 가정했을 경우 16.1 ppbv에 해당) 등으로 검출되었다. 이에 비해 뒷부분에 위치한 카트리지에서는 포름알데히드가 앞부분 카트리지에서 검출된 양의 0.4%인 0.3 ng이 검출되었으며 아세트알데히드는 앞부분의 0.5% (0.1 ng)로 검출되어 아세톤+아크롤레인과 프로피온알데히드를 제외하면 모든 항목이 거의 100%에 달하는 우수한 포집효율을 나타내었다. 또한 포름알데히드의 경우 실제시료 가운데 가장 높게 검출된 것은 63.4 ng이었으며 아세트알데히드는 19.4 ng 등으로 나타나 앞부분 카트리지에서 검출된 각각의 카르보닐화합물 양은 실제시료에서 검출된 양보다 더 많은 것이다.

Table 5. Collection efficiency of DNPH-Silica cartridges for carbonyl compounds.

Carbonyl Compound	First Cartridge (ng) ^{a)}	Second Cartridge (ng) ^{a)}	Collection Efficiency of First Cartridge (%)
Formaldehyde	69.1	0.3	99.6
Acetaldehyde	19.6	0.1	99.5
Acetone+ Acrolein	45.2	3.3	93.9
Propionaldehyde	7.3	0.3	96.6
Methyl Ethyl Ketone	153.8	0.3	99.9
Benzaldehyde	5.0	N. D.	100.0

a) estimated from 20 μl sample injection.

따라서 아세톤+아크롤레인을 제외하면 본 연구의 실제 시료 포집과정에서 심각한 breakthrough는 일어나지 않은 것으로 평가된다.

3.4 회수율 평가

용출과정 중에서도 시료의 손실이 일어날 수 있으므로 본 연구에서는 DNPH-실리카 카트리지에 일정량의 표준혼합용액을 주입한 후 용출액을 실제시료와 동일한 조건하에서 분석한 농도와 주입한 농도를 비교하여 유도체의 회수율을 평가하였다. 이때 카트리지의 보관과정 중에서도 오염이 일어날 수 있으므로 공시료 (blank)를 분석하여 보정하였다. 그 결과 표 6에 나타난 바와 같이 아세톤+아크롤레인의 회수율은 93.6%로 나타났으나 포름알데히드를 비롯한 나머지 항목들은 모두 98% 이상의 매우 우수한 결과를 나타내어 용출과정 중 시료의 손실은 거의 없었던 것으로 평가된다.

Table 6. Recovery efficiencies of selected DNPH derivatives.

Carbonyl Compound	Spiked Amount (μg)	Average Recovery of Hydrazone	
		Amount (μg)	% Recovery
Formaldehyde	15.92	15.75 ± 0.63 ^{a)}	98.9 ± 4.0
Acetaldehyde	5.88	5.77 ± 0.39	98.2 ± 6.7
Acetone+ Acrolein	17.73	16.60 ± 0.67	93.6 ± 3.8
Propionaldehyde	8.34	8.94 ± 0.32	107.2 ± 3.8
Methyl Ethyl Ketone	8.74	8.62 ± 0.32	98.6 ± 3.7
Benzaldehyde	1.86	1.83 ± 0.08	98.4 ± 4.4
Valeraldehyde	4.88	4.78 ± 0.22	98.0 ± 4.4

a) Uncertainty is a standard deviation (n=10).

3.5 오존의 영향

카르보닐화합물 포집시 오존이 존재하면 DNPH 유도체가 감소되거나, 오존과 DNPH가 반응하여 인위적인 불순물이 형성될 수 있다 (Slemr, 1991). 특히 C₁₈ 카트리지와는 달리 실리카 카트리지는 오존에 의해 상당한 방해를 받으며 오존의 농도가 높을수록 (Arnts and Tejada, 1989) 그리고, hydrozone loading이 작을수록 (Sirju and Shepson, 1995) 오존에 의한 방해 정도 (%)는 높아지는 것으로 알려졌다. 한편, 오존은 KI에 의해 제거되거나 (>99%) 포름알데히드는 거의 제거되지 않으므로 (<4%) KI를 이용한 오존 스크러버는 카르보닐화합물 포집시 효과적으로 이용될 수 있다 (Parmar and Grosjean, 1990).

따라서 본 연구에서는 오존에 의한 방해물을 제거하기 위해 1.0 cm (i.d.) × 10 cm의 테플론 튜브에 KI결정을 채운 KI트랩을 DNPH-실리카 카트리지 앞에 장착하여 시료를 포집하였다. 시료포집시 KI 트랩의 사용 유무에 따른 비교실험은 오존 농도가 가장 높을 것으로 예상되는 14:00~17:00시에 영남대학교 4층 건물 옥상에서 행하였으며 이에 대한 분석결과는 표 7에 나타내었다. Slemr (1991)에 의해 실시된 연구 결과와 유사하게 본 연구에서도 오존 스크러버를 장착한 카트리지에서 카르보닐화합물의 농도가 더 높게 검출되었으며 특히 포름알데히드와 프로피온알데히드는 각각 2.8배, 2.3배 더 높게 나타나 오존의 방해물을 상당히 받는 것으로 나타났다. 표 7에 나타난 수치들은 본 연구에서 사용한 KI 트랩의 성능을 평가할 목적으로 1회의 실험을 통해 산출된 결과이므로 정확한 수치라고 볼 수는 없으나 이들 결과를 미루어 보아 오존이 DNPH 또는 DNPH 유도체와 반응한다는 사실을 명확히 알 수 있다. 또한 본 연구에서 사용한 오존 스크러버의 오존 제거 효율을 평가하기 위해 오존 측정기 (Model 49, Thermo Environment Instruments Inc., U.S.A.)를 이용하여 KI 트랩이 있을 때와 없을 때의 대기 중 오존 농도를 측정 한 결과 KI 트랩을 장착하지 않았을 때는 대기 중 오존 농도가 40~45 ppbv로 검출되었으나 KI 트랩을 장착했을 때는 오존이 검출한계 이하로 나타나 본 연구에서 사용한 오존 스크러버의 오존 제거효율은 100%로 나타났다. 따라서 본 연구에서는 DNPH-실리카 카트리지를 사용한 카르보닐화합물 포집시 오존에 의한 방해는 없었던 것으로 판단된다.

Table 7. Comparison of ambient levels of carbonyl compounds with and without KI trap.

Carbonyl Compound	with KI trap	without KI trap	with/without
Formaldehyde	6.69	2.36	2.83
Acetaldehyde	12.02	10.61	1.13
Acetone + Acrolein	13.43	12.87	1.04
Propionaldehyde	0.14	0.06	2.33
Methyl Ethyl Ketone	1.21	0.62	1.95
Benzaldehyde	0.40	0.32	1.25

3.6 실제대기예의 적용

3.6.1 실내·외 농도비교

다양한 종류의 공중이용시설에서 관측된 카르보닐화합

물의 지점별 실내·외 농도는 표 8에 나타내었다. 카르보닐화합물 농도의 표준편차는 전반적으로 실내에 비해 실외에서 더 높게 나타나 실내농도보다 실외농도의 변화 폭이 작게 나타났음을 알 수 있다. 이는 카르보닐화합물의 실내 배출원은 복잡·다양한데 반해 실외배출원은 차량과 광화학반응과 같은 몇몇 요소에 국한되어 있기 때문인 것으로 추정된다. 역, 도서관과 같은 특정지점에서는 일부 항목이 실내지점보다 실외지점에서 더 높게 검출되기도 했으나 포름알데히드를 비롯한 카르보닐화합물의 전체 평균농도는 실내지점에서 더 높게 나타났다. 특히 백화점, 은행, 지하상가에서 포름알데히드의 실내·외 농도 (I/O)비는 7.8, 5.7, 4.0으로 매우 높게 나타났으며 전체적인 I/O 비는 포름알데히드가 3.4, 아세톤+아크롤레인이 2.3, 프로피온알데히드 2.1, 메틸에틸 케톤 1.8, 아세트알데히드 1.6, 벤즈알데히드 1.4 순으로 나타나 측정대상 카르보닐화합물중 포름알데히드의 I/O 비가 가장 높게 관측되었다. 이와 같이 실외에 비해 실내지점에서 카르보닐화합물의 농도가 더 높게 나타난 것은 실내환경 중에 실외배출원과는 별도의 독자적인 카르보닐화합물 주배출원이 존재하기 때문으로 추정된다.

3.6.2 지점별 농도비교

지점별 농도분포를 살펴보면 실내의 경우 포름알데히드를 비롯한 모든 항목이 타지점에 비해 지하상가에서 매우 높게 검출되었다. 포름알데히드는 지하상가 (66.1 ± 5.4 ppbv), 은행 (56.0 ± 6.9 ppbv), 백화점 (55.4 ± 11.8 ppbv), 병원 (33.1 ± 6.6 ppbv)의 순으로 높게 나타났으며 아세트알데히드는 지하상가 (8.6 ± 1.4 ppbv)와 은행 (7.8 ± 0.9 ppbv), 병원 (7.8 ± 3.4 ppbv)에서 주로 많이 검출되었다. 이외의 아세톤+아크롤레인, 프로피온알데히드, 메틸에틸케톤, 벤즈알데히드 역시 지하상가를 비롯한 백화점, 은행, 병원에서 높게 검출되었으나 터미널과 역, 도서관에서는 상대적으로 낮은 농도분포를 보였다. 지하상가와 백화점의 경우에는 의류 및 화장품류를 비롯한 다양한 물품의 대량 구비와 목재류와 같은 건축자재의 사용, 그리고 장식재 및 각종 유기용제의 사용에 의해 카르보닐화합물 농도가 높게 나타난 것으로 여겨지며 부적절한 환기시설 및 많은 수의 거주자 역시 농도결정에 큰 영향을 미친 것으로 추정된다. 실외지점의 경우 포름알데히드와 아세트알데히드, 프로피온알데히드는 지하상가 주변과 터미널에서 상대적으로 높게 검출되었으며 아세톤+아크롤레인은 지하상가에서, 메틸에틸케톤과 벤즈알데히드는 지하상가와

Table 8. Indoor and outdoor concentrations (ppbv) of carbonyl compounds at public facilities.

Site	Carbonyl Compound	Indoor		Outdoor		I/O ratio
		Mean ± S. D.	Min-Max	Mean ± S. D.	Min-Max	
Underground shopping arcade (In:n=6, Out:n=6)	Formaldehyde	66.1 ± 5.4	60.7~ 76.3	16.5 ± 6.2	9.3~24.3	4.0
	Acetaldehyde	8.6 ± 1.4	7.1~ 10.9	4.2 ± 1.6	2.3~ 6.7	2.0
	Acetone+ Acrolein	47.3 ± 30.7	17.5~102.4	20.5 ± 16.5	4.0~45.7	2.3
	Propionaldehyde	4.6 ± 4.5	1.4~ 12.8	2.0 ± 1.9	0.5~ 4.8	2.3
	Methyl Ethyl Ketone	35.7 ± 11.7	19.0~ 48.9	12.5 ± 5.8	3.5~19.3	2.9
Department store (In:n=6, Out:n=6)	Benzaldehyde	1.1 ± 0.4	0.7~ 1.6	0.8 ± 0.4	0.2~ 1.2	1.4
	Formaldehyde	55.4 ± 11.8	40.8~ 70.2	7.1 ± 2.4	5.2~11.8	7.8
	Acetaldehyde	6.9 ± 2.3	3.4~ 10.2	2.4 ± 0.5	1.4~ 2.9	2.9
	Acetone+ Acrolein	24.1 ± 7.9	15.4~ 37.0	5.3 ± 2.6	3.5~10.4	4.5
	Propionaldehyde	2.2 ± 0.9	1.0~ 3.4	0.7 ± 0.3	0.3~ 1.2	3.1
Bank (In:n=4, Out:n=5)	Methyl Ethyl Ketone	14.8 ± 9.0	8.2~ 31.9	6.4 ± 1.1	5.2~ 7.8	2.3
	Benzaldehyde	0.9 ± 0.3	0.5~ 1.3	0.3 ± 0.1	0.2~ 0.5	3.0
	Formaldehyde	56.0 ± 6.9	49.6~ 65.1	9.9 ± 3.9	5.4~14.3	5.7
	Acetaldehyde	7.8 ± 0.9	6.6~ 8.7	3.3 ± 0.7	2.7~ 4.4	2.4
	Acetone+ Acrolein	15.4 ± 10.2	5.8~ 25.3	3.4 ± 1.5	1.6~ 5.0	4.5
General hospital (In:n=6, Out:n=6)	Propionaldehyde	2.2 ± 0.8	1.7~ 3.4	0.6 ± 0.3	0.4~ 1.1	3.7
	Methyl Ethyl Ketone	6.5 ± 4.6	2.1~ 10.7	3.7 ± 3.0	1.1~ 7.0	1.8
	Benzaldehyde	1.0 ± 0.4	0.4~ 1.3	0.5 ± 0.1	0.3~ 0.6	2.0
	Formaldehyde	33.1 ± 6.6	23.2~ 39.8	10.1 ± 2.2	6.3~12.4	3.3
	Acetaldehyde	7.8 ± 3.4	4.2~ 12.6	4.4 ± 1.0	2.5~ 5.2	1.8
Bus terminal (In:n=9, Out:n=9)	Acetone+ Acrolein	20.7 ± 6.1	13.0~ 28.9	8.0 ± 1.3	6.3~ 9.9	2.6
	Propionaldehyde	0.7 ± 0.2	0.4~ 1.1	0.4 ± 0.2	0.2~ 0.6	1.8
	Methyl Ethyl Ketone	9.9 ± 1.1	8.4~ 11.2	8.8 ± 1.3	7.4~11.1	1.1
	Benzaldehyde	0.9 ± 0.3	0.4~ 1.4	0.8 ± 0.2	0.6~ 1.0	1.1
	Formaldehyde	16.3 ± 3.6	10.8~ 21.9	10.3 ± 4.8	5.4~17.5	1.6
Railroad station (In:n=6, Out:n=6)	Acetaldehyde	6.4 ± 3.6	4.2~ 15.9	4.7 ± 1.9	2.1~ 7.2	1.4
	Acetone+ Acrolein	10.0 ± 3.7	6.3~ 18.2	7.9 ± 2.3	4.7~10.8	1.3
	Propionaldehyde	1.0 ± 0.5	0.3~ 1.8	0.8 ± 0.7	0.3~ 2.6	1.3
	Methyl Ethyl Ketone	6.3 ± 3.3	2.3~ 11.9	5.8 ± 3.8	1.2~11.3	1.1
	Benzaldehyde	0.5 ± 0.2	0.2~ 1.0	0.4 ± 0.1	0.2~ 0.6	1.3
Library (In:n=3, Out:n=3)	Formaldehyde	7.3 ± 1.2	5.6~ 8.3	8.7 ± 1.3	7.4~10.9	0.8
	Acetaldehyde	2.8 ± 0.4	2.2~ 3.4	4.7 ± 1.6	2.5~ 6.8	0.6
	Acetone+ Acrolein	6.0 ± 2.0	4.2~ 8.3	6.3 ± 1.9	3.9~ 8.2	1.0
	Propionaldehyde	0.3 ± 0.1	0.2~ 0.6	0.4 ± 0.2	0.2~ 0.7	0.8
	Methyl Ethyl Ketone	4.8 ± 2.4	2.0~ 7.9	5.1 ± 2.2	2.6~ 7.8	0.9
Library (In:n=3, Out:n=3)	Benzaldehyde	0.4 ± 0.2	0.2~ 0.6	0.6 ± 0.3	0.2~ 1.1	0.7
	Formaldehyde	5.5 ± 1.0	4.6~ 6.5	3.5 ± 0.5	3.0~ 3.9	1.6
	Acetaldehyde	1.8 ± 0.2	1.6~ 2.0	2.3 ± 0.8	1.4~ 2.9	0.8
	Acetone+ Acrolein	3.3 ± 0.3	3.1~ 3.6	3.5 ± 0.2	3.3~ 3.6	0.9
	Propionaldehyde	0.7 ± 0.1	0.6~ 0.9	0.8 ± 0.4	0.4~ 1.2	0.9
Library (In:n=3, Out:n=3)	Methyl Ethyl Ketone	5.2 ± 0.4	4.9~ 5.6	5.3 ± 0.1	5.3~ 5.5	1.0
	Benzaldehyde	0.5 ± 0.1	0.4~ 0.5	0.4 ± 0.1	0.4~ 0.5	1.3

병원에서 높게 나타났다. 실외지점의 경우 백화점이나 은행에 비해 지하상가 및 터미널, 그리고 역 주변환경에서 카르보닐화합물의 농도가 더 높게 나타난 것은 타지점에 비해 통행차량대수가 상대적으로 많았기 때문으로 사료된다.

3.6.3 시료포집 시간별 농도비교

시료포집 시간에 따른 카르보닐화합물의 농도 결과는 표 9에 나타내었다. 실내지점에서 벤즈알데히드를 제외한 카르보닐화합물의 전체평균농도는 오전 (09:00~11:30), 오후 (13:00~15:30), 저녁 (18:00~20:30)

순으로 높게 검출되었다. 벤즈알데히드의 실내농도는 오전, 오후, 저녁 모두 비슷한 수준으로 검출되었으며 실외지점에서 동일한 양상을 보였다. 한편, 실외지점에서 포름알데히드를 제외한 다른 종류의 카르보닐화합물 농도는 오전, 오후, 저녁 순으로 높게 나타났으나 포름알데히드의 경우에는 오전보다 오후에 더 높게 검출되었다. 이와 같이 저녁시간보다 오전, 오후시간대에 카르보닐화합물이 더 고농도로 검출된 것은 차량 또는 특정 산업에서의 직접적인 배출기여분도 있겠지만 일사존재하에서 화학연료 연소시 발생한 탄화수소의 광화학반응에 의해 상당량의 알데히드 및 케톤류가 생성되었기 때문으로 추정된다.

3. 6. 4 카르보닐화합물간의 상관관계

각각의 카르보닐화합물간의 상관관계는 실내, 실외지

점으로 나누어 구하였으며 신뢰수준 99%로 검증하였다. 이에 대한 결과는 표 10에 나타내었다. 실내지점의 경우 각각의 카르보닐화합물간의 상관성은 대체로 좋은 것으로 나타났으며 특히 포름알데히드와 벤즈알데히드, 아세톤+아크롤레인과 프로피온알데히드의 상관계수는 0.72와 0.85로 매우 높게 나타났으나 메틸에틸케톤과 벤즈알데히드는 99% 신뢰수준에서 상관성이 약한 것으로 나타났다. 실외지점의 경우에는 몇몇 항목이 실내지점에서보다 상관계수가 높게 나타났으나 전반적으로는 낮은 상관성을 보였다. 실내지점과 마찬가지로 아세톤+아크롤레인과 프로피온알데히드는 상관계수가 0.88로 매우 높게 나타났으며 포름알데히드와 아세톤+아크롤레인 역시 0.70으로 높은 상관계수를 나타내었다. 이에 반해 아세트알데히드와 프로피온알데히드, 아세트알데히드와 메틸

Table 9. Daily variations of carbonyl compounds concentrations (ppbv) in indoor and outdoor air.

Carbonyl Compound	Morning (09:00 ~ 11:30)		Afternoon (13:00 ~ 15:30)		Evening (18:00 ~ 20:30)	
	Indoor	Outdoor	Indoor	Outdoor	Indoor	Outdoor
	Mean ± S. D.	Mean ± S. D.	Mean ± S. D.	Mean ± S. D.	Mean ± S. D.	Mean ± S. D.
Formaldehyde	36.1 ± 26.1	9.9 ± 4.5	34.5 ± 22.9	10.3 ± 5.3	31.0 ± 23.2	9.9 ± 5.1
Acetaldehyde	7.1 ± 3.8	4.6 ± 1.6	6.4 ± 5.9	3.9 ± 1.4	5.2 ± 2.5	3.2 ± 1.5
Acetone + Acrolein	21.8 ± 14.7	9.5 ± 11.3	19.6 ± 16.3	8.6 ± 8.1	14.2 ± 9.7	6.7 ± 3.8
Propionaldehyde	2.1 ± 3.2	1.1 ± 1.3	1.5 ± 1.7	0.9 ± 0.9	1.3 ± 1.2	0.5 ± 0.3
Methyl Ethyl Ketone	14.2 ± 14.7	7.3 ± 4.8	11.2 ± 10.8	6.5 ± 2.6	11.1 ± 10.3	6.6 ± 4.7
Benzaldehyde	0.7 ± 0.3	0.6 ± 0.3	0.8 ± 0.4	0.5 ± 0.3	0.7 ± 0.4	0.5 ± 0.2

Table 10. Correlation coefficients between carbonyl compounds in indoor and outdoor air.

Indoor (n=40)

Carbonyl Compound	Form-aldehyde	Acet-aldehyde	Acetone + Acrolein	Propion-aldehyde	MEK	Benz-aldehyde
Formaldehyde	1.00					
Acetaldehyde	0.56	1.00				
Acetone + Acrolein	0.63	0.56	1.00			
Propionaldehyde	0.56	0.40	0.85	1.00		
Methyl Ethyl Ketone (MEK)	0.63	0.43	0.68	0.42	1.00	
Benzaldehyde	0.72	0.55	0.53	0.51	0.30*	1.00

Outdoor (n=41)

Formaldehyde	1.00					
Acetaldehyde	0.60	1.00				
Acetone + Acrolein	0.70	0.47	1.00			
Propionaldehyde	0.53	0.28*	0.88	1.00		
Methyl Ethyl Ketone	0.61	0.39*	0.59	0.32*	1.00	
Benzaldehyde	0.47	0.52	0.59	0.36*	0.40*	1.00

* Correlation coefficient is not significant at a level of 0.01.

에틸케톤, 프로피온알데히드와 메틸에틸케톤, 프로피온알데히드와 벤즈알데히드, 메틸에틸케톤과 벤즈알데히드는 99% 신뢰수준에서 상관성이 약한 것으로 나타났다.

4. 결 론

본 연구에서는 주변대기 중에 ppbv 단위의 저농도로 존재하는 카르보닐화합물의 검출을 위해 DNPH 카트리지와 HPLC법을 사용하였으며, 이에 대한 분석방법을 평가하는 동시에 1995년 6월에서 7월 사이에 다양한 형태의 공중이용시설에서 이를 적용한 결과 다음과 같은 결론이 도출되었다.

- DNPH-실리카 카트리지는 시료의 포집과정 중 오존의 방해를 상당히 받는다는 점이 큰 단점으로 평가되었으나 본 연구에서는 KI 트랩을 이용한 오존 스크리버를 사용함으로써 오존을 제거하여 우수한 포집효율을 얻을 수 있었다. 또한 시료의 용출과정에서 유발될 수 있는 DNPH 유도체의 손실율은 회수율의 측면에서 평가하였으며 그 결과 만족할 만한 결과가 얻어졌다.
- 자외선검출기를 이용한 HPLC 분석법은 카르보닐화합물의 농도 정량시 재현성과 검출한계의 측면에서 신뢰성 있는 결과를 나타내었다. 따라서 본 연구에서 사용한 DNPH 카트리지/HPLC법은 환경대기 중의 카르보닐화합물 검출에 적합한 것으로 판단된다.
- 다양한 형태의 공중이용시설에서 DNPH 카트리지/HPLC법을 적용한 결과 카르보닐화합물의 실내·외 농도는 측정지점에 따라 다양한 농도 범위를 나타내었으며 대체적으로 실내지점에서 더 고농도로 검출되었다. 이는 실외배출원과는 별도로 실내지점에도 독자적인 카르보닐화합물의 주배출원이 존재하기 때문으로 추정된다.
- 지점별 실내농도를 비교해 본 결과 터미널과 역, 도서관 실내보다는 지하상가를 비롯한 백화점, 은행, 병원 실내에서 카르보닐화합물이 더 고농도로 검출되었다. 이를 미루어 보아 측정지점에 따른 실내배출원의 다양성 이외에 많은 수의 거주자와 부적절한 환기조건 또한 농도결정에 큰 영향을 미친 것으로 추정된다.
- 측정시간별 실외농도를 비교해 본 결과 저녁시간에 비해 오전, 오후시간대에 카르보닐화합물의 농도가 더 높게 검출되었다. 이는 많은 차량 외에도 일상존재에서의 광화학반응에 의한 것으로 추정된다.

감사의 글

이 논문은 1994년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비의 일부 지원에 의해 연구되었음.

참 고 문 헌

- 이용근, 정태우 (1995) 액체 크로마토그래프법에 의한 대기시료중 미량 알데히드류의 정량, 한국대기보전학회지, 11(4), 339-349.
- 환경처 (1992) 대기오염, 소음, 진동 공정시험방법, 환경처 고시 제91-73호, 동화기술, 267-270.
- 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, Atmospheric Environment, 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, Atmospheric Environment, 26A(5), 819-825.
- Arnts, R.R. and S.B. Tejada (1989) 2,4-Dinitrophenylhydrazine-coated silica gel cartridge method for determination of formaldehyde in air : Identification of an ozone Interference, Environ. Sci. Technol., 23(11), 1428-1430.
- Chang, M.B. and C.C. Lee (1995) Destruction of formaldehyde with dielectric barrier discharge plasmas, Environ. Sci. Technol., 29(1), 181-186.
- Fung, K. and D. Grosjean (1981) Determination of nanogram amounts of carbonyl as 2, 4-dinitrophenylhydrazones by high performance liquid chromatography, Anal. Chem., 53, 168-171.
- Georghiou, P.E., L. Harlick, L. Winsor, and D. Snow (1983) Temperature dependence of the modified pararosaniline method for the determination of formaldehyde in air, Analy. Chem., 55, 567-570.
- Grosjean, D.(1991) Ambient levels of formaldehyde, acetaldehyde, and formic acid in southern California : Results of a one

- year base-line study, *Environ. Sci. Technol.*, 25(4), 710-715.
- Grosjean, D. and E.L. Williams II (1992) A passive sampler for airborne formaldehyde, *Atmospheric Environment*, 26A (16), 2923-2928.
- 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, *Atmospheric Environment*, 25B(2), 285-288.
- Igawa, M., J.W. Munger, and M.R. Hoffmann (1989) Analysis of aldehydes in cloud and fogwater samples by HPLC with a postcolumn reaction detector, *Environ. Sci. Technol.*, 23(5), 556-561.
- Levin, J.O., R. Lindahl, and K. Andersson (1989) Monitoring of parts-per billion levels of formaldehyde using a diffusive sampler, *JAPCA*, 39(1), 44-47.
- Matthews, T.G. and T.C. Howell (1981) Visual colorimetric formaldehyde screening analysis for indoor air, *JAPCA*, 31(11), 1181-1184.
- Parmar, S.S. and D. Grosjean (1990) Laboratory tests of KI and alkaline annular denuders, *Atmospheric Environment*, 24A (10), 2695-2698.
- Satsumabayashi, H., H. Kurita, Y.S. Chang, and G.R. Carmichael (1995) Photochemical formations of lower aldehydes and lower fatty acids under long-range transport in central Japan, *Atmospheric Environment*, 29(2), 255-266.
- Sirju, A.P. and P.B. Shepson (1995) Laboratory and field investigation of the DNPH cartridge technique for the measurement of atmospheric carbonyl compounds, *Environ. Sci. Technol.*, 29(2), 384-392.
- Slemr, J. (1991) Determination of volatile carbonyl compounds in clean air, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 340, 672-677.
- 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 of atmospheric carbonyl compounds for determination by liquid chromatography after 2,4-dinitrophenylhydrazine labeling, sampling and analysis of airborne pollutants*, Edited by E.D. Winegar, and Keith, L.H., Lewis Publishers, 150-151pp.
- Vanderwal, J.F. (1982) Formaldehyde measurements in dutch houses, schools and offices in the years 1977-1980, *Atmospheric Environment*, 16(10), 2471-2478.
- Williams, R.L., F. Lipari, and R.A. Potter (1990) Formaldehyde, methanol and hydrocarbon emissions from methanol-fueled cars, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 40, 747-756.
- Winberry, Jr., W.T., N.T. Murphy, R.M. Riggan, Winberry, Jr., W.T., N.T. Murphy and R.M. Riggan (1988) Method TO11: Determination of formaldehyde in ambient air using adsorbent cartridge followed by high performance liquid chromatography (HPLC), methods for termination of toxic organic compounds in air-EPA method, Noyes Data Corporation, New Jersey, pp.294-331.
- Zhang, J., Q. He, and P.J. Lioy (1994) Characteristics of aldehydes: Concentrations, sources, and exposures for indoor and outdoor residential microenvironments, *Environ. Sci. Technol.*, 28(1), 146-152.