

국내 대기 중 독성 휘발성 유기화합물의 오염 특성 (I)

- 측정방법론 평가 -

백성옥*, 김미현, 김수현, 박상곤¹

영남대학교 토목도시환경공학부 대기환경연구실, ¹혜천대학 환경관리과

Characteristics of Atmospheric Concentrations of Toxic Volatile Organic Compounds in Korea (I)

- Evaluation of Sampling and Analytical Methodology

Sung-Ok Baek*, Mi-Hyun Kim, Soo-Hyun Kim and Sang-Gon Park¹

School of Civil, Urban, and Environ. Eng., Yeungnam University, Kyongsan 712-749, Korea

¹Dept. of Environ. Manag., Hyecheon College, Taejon, Korea

ABSTRACT

This study was designed to investigate the characteristics of atmospheric concentrations of toxic volatile organic compounds (VOCs) in Korea. Target compounds included 1,3-butadiene, aromatics such as BTEX, and a number of carbonyl compounds. In this paper, as the first part of the study, the performance of sampling and analytical methods was evaluated for the measurement of selected VOCs and carbonyl compounds in the ambient air. VOCs were determined by the adsorbent tube sampling and automatic thermal desorption coupled with GC/MSD analysis, while carbonyls by the DNPH-silica cartridge sampling with HPLC analysis. The methodology was investigated with a wide range of performance criteria such as repeatability, linearity, lower detection limits, collection efficiency, thermal conditioning, breakthrough volume and calibration methods using internal standards. In addition, the sampling and analytical methods established in this study were applied to real field samples dublicately collected in various ambient environments. Precisions for the duplicate samples appeared to be comparable with the performance criteria recommended by USEPA TO-17. The overall precision of the sampling and analytical methods was estimated to be within 20~30% for major aromatic VOCs such as BTEX, whereas the precision for major carbonyl compounds such as formaldehyde and acetaldehyde was within 10~20% for field samples. This study demonstrated that the adsorbent sampling and thermal desorption method can be reliably applied for the measurement of BTEX in ppb levels frequently occurred in common indoor and ambient environments.

Key words : Volatile organic compounds (VOCs), Carbonyls, Air Pollution, Thermal Desorption, GC/MS

서 론

* To whom correspondence should be addressed.
Tel: 82-53-810-2544, E-mail: sobaek@yu.ac.kr

환경대기 중에 존재하는 대부분의 독성 유기화합물질은 인위적인 활동의 결과로 인해 발생한다

고 볼 수 있다. 특히 이들 물질들은 자동차의 배기가스, 연료 휘발유의 증발, 각종 용매의 사용, 산업공정, 원유의 정제과정, 유류의 저장과 이송과정, 그리고 폐기물의 매립, 음식물 제조, 그리고 농축산업 등과 관련되어 주로 배출된다(Field *et al.*, 1992). 그러나 습지나 늪에서의 유기물의 혐기성 분해 과정과 산림화재나 야생동물, 식물류 등과 같이 각종 자연적 배출원으로부터 기인하는 부분 역시 대기환경에서의 유기물질의 배경농도를 형성하는데 중요한 역할을 하고 있다. 이와 같이 휘발성 유기화합물(volatile organic compounds, 이하 VOCs)의 발생원은 매우 다양하여, 인간이 사는 어느 곳에서나 항상 검출될 수 있다. 특히 일반 대중이 상시 노출되는 실내환경에서는 가구나 도장재, 페인트 등으로부터 formaldehyde나 방향족류의 VOCs 등이 배출되므로(Zhang *et al.*, 1994), VOCs에 대한 환경보건학적 중요성이 점차 강조되고 있다.

우리나라의 경우 각종 연료 규제와 주거지역에 대한 청정연료의 보급이 확대됨에 따라, 점·면오염원에서 배출되는 아황산가스, 분진 및 일산화탄소와 같은 기준성 오염물질들의 대기 중 농도가 점차 감소하고 있는데 반해, 최근에 급속히 증가하는 자동차 수로 인하여 VOCs나 질소산화물 등의 농도는 증가할 것으로 예상된다. 그럼에도 불구하고 대기 중 VOCs에 대한 지역적 또는 시간적 분포에 대한 상세 관측은 최근에 들어서야 그나마 수도권지역에서만 시도되고 있다(김민영 등, 2002). 따라서 주요 대도시와 산업지역에서조차 오염물질의 체계적인 분류를 기반으로 한 조사자료가 부족하고, 인위적인 배출원에 대한 배출원 목록은 거의 파악되지 못하고 있는 실정이다.

본 연구에서는 오염 상황이 서로 다른 양상으로 나타날 것으로 기대되는 국내의 다양한 지역을 선정하여 환경학적 중요성이 큰 대기 중 주요 VOCs의 농도를 계절별로 측정하여 그 농도 분포 양상을 평가하고자 하였다. 본 연구는 분량 관계상 두 편의 논문으로 나누어 첫 번째 논문에서는 현장 측정에 앞서 먼저 시료 채취와 분석 과정에 대한 방법론을 정립하고, 정도관리 측면에서 측정 분석 방법의 성능을 전반적으로 평가하고자 하였다. 두 번째 논문에서는 정립된 방법을 기초로 실제 현장에 적용하여 얻어진 VOCs 자료들에 대한

고찰을 다루고 있다. 측정대상물질은 BTEX를 포함한 주요 독성 VOCs와 carbonyls를 대상으로 하였으며, 작업장 환경이 아닌 일반 대기환경에의 적용을 목적으로 연구를 수행하였다.

재료 및 방법

1. 시료 채취 장치

본 연구에서는 측정 대상 유해물질을 크게 VOCs와 carbonyls로 구분하여 시료를 채취하였다. 각 측정지점별로 VOCs 시료와 알데히드류를 용이하게 채취하기 위해서 시판되고 있는 펌프 및 기타 부품들을 구입하여 연구 목적에 적합하도록 시료 채취장치를 구성하였다. VOCs 시료는 두개의 동일한 흡착관을 하나의 펌프에 연결하여 중복 채취(duplicate sampling)하였다. 또한 흡착관의 현장 조작과 운송 및 저장 기간 중 발생할 수 있는 인위적인 오염 여부와 그 정도를 파악하기 위하여 현장 공시료(field blank)도 시료 채취용 흡착관과 함께 취급한 후 별도로 분석하였다. 한편, carbonyls의 시료 채취는 최근 들어 각광 받고 있는 입상 흡착제에 DNPH를 코팅시킨 흡착 카트리지를 이용하여 하였으며, 본 연구에서는 DNPH-Silica 카트리지를 사용하여 시료를 채취하였다. 이때 시료 채취시 문제점으로 지적되는 오존의 간섭을 제거하기 위해서 DNPH-Silica 카트리지 앞단에 오존 scrubber를 장착하여 현장시료에 적용하였다.

2. VOCs 측정방법

1) 측정 대상 VOCs 종류

본 연구에서의 측정 대상 물질은 기본적으로 환경대기 중에서 출현빈도가 높고 독성 측면에서 환경보건학적 관심사가 높은 VOCs를 대상으로 하였으며, 영국, 일본 등 다른 나라에서 이미 대기환경기준이 설정된 VOCs를 포함하였다. Benzene 등 방향족 9종과 trichloroethylene 등 할로젠화 탄화수소 4종 이외에 1,3-butadiene 1종을 추가하여 총 14종의 VOCs를 선정하였다. 이들에 대한 물리화학적 물성치에 대한 상세한 자료는 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Physico-chemical properties of target VOCs

No.	Compounds	CAS No.	MW	Formula	b.p. (°C)	d (g/mL)
1	1,3-Butadiene	106-99-0	54.1	H ₂ C=CHCH=CH ₂	-4.5	-
2	Dichloromethane	75-09-2	84.9	CH ₂ Cl ₂	40	1.325
3	Chloroform	67-66-3	119.38	CHCl ₃	61	1.492
4	Benzene	71-43-2	78.1	C ₆ H ₆	80	0.874
5	Trichloroethylene	79-01-6	131.4	ClCH=CCl ₂	86.7	1.463
6	Toluene	108-88-3	92.1	C ₆ H ₅ CH ₃	110.6	0.865
7	Tetrachloroethylene	127-18-4	165.8	Cl ₂ C=CCl ₂	121	1.623
8	Ethylbenzene	100-41-4	106.2	C ₆ H ₄ (C ₂ H ₅)	136	0.867
9	<i>m</i> -Xylene	108-38-3	106.2	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	138~139	0.868
10	<i>p</i> -Xylene	106-42-3	106.2	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	138	0.866
11	<i>o</i> -Xylene	95-47-6	106.2	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	143~145	0.870
12	Styrene	100-42-5	104.2	C ₆ H ₅ CH=CH ₂	145~146	0.909
13	1,3,5-Trimethylbenzene	108-67-8	120.20	C ₆ H ₃ (CH ₃) ₃	162~164	0.864
14	1,2,4-Timethylbenzene	95-63-6	120.20	C ₆ H ₃ (CH ₃) ₃	168	0.889

Table 2. Properties of adsorbents used in this study for VOCs sampling

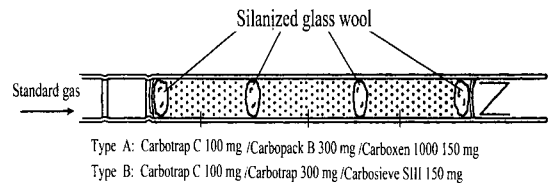
Adsorbent	Mesh	Target VOCs	Maximum Temp. (°C)	Specific surface (m ² /g)	Density (g/mL)	Polarity
Carbotrap	20/40	(<i>n</i> -C ₄) <i>n</i> -C ₅ to <i>n</i> -C ₁₄	>400	100	0.36	medium
Carbopack B	60/80	(<i>n</i> -C ₄) <i>n</i> -C ₅ to <i>n</i> -C ₁₂	>400	100	0.36	medium
Carbotrap C	20/40	<i>n</i> -C ₈ to <i>n</i> -C ₂₀	>400	10	0.72	weak
Carbosieve-S III	60/80	-60°C -80°C (b.p.)	400	820	0.61	strong
Carboxen 1000	60/80	-60°C -80°C (b.p.)	400	1200	0.44	strong

2) 흡착제의 선정

본 연구에서는 VOCs 시료 채취용 매체로 대략 500 mg까지 흡착제를 충전할 수 있는 스테인레스 스틸 흡착관 (0.6 × 9 cm, Perkin Elmer, UK)을 사용하였다. 본 연구의 VOCs 현장 시료 채취에 사용된 모든 흡착관은 O-ring이 달린 테플론 캡으로 양쪽을 막은 후, 또 다시 이중 밀봉을 위해 septum이 달린 마개가 있는 50 mL 유리 vial에 넣어서 분석 전까지 4°C에서 냉장·보관하였다. 한편, VOCs 채취용 흡착제로는 탄소계 흡착제를 조합하여 사용하였으며 실제 흡착관 구성에 사용된 5종의 흡착제에 대한 물성치는 Table 2에 요약하였다.

3) 시료 채취용 흡착관의 구성

일반적으로 공기 중 VOCs 시료 채취를 위해 흡착제를 이용할 경우 각각의 흡착제가 가지는 단점을 보완하고 채취 대상 범위를 보다 폭 넓게 하기 위해 성질이 서로 다른 두 종류 이상의 흡

**Fig. 1.** Schematic diagram of a triple sorbent tube.

착제를 연계하여 사용할 수 있다. 이 경우에는 반드시 약한 흡착제를 앞부분에 위치시키고, 강한 흡착제를 그 뒷부분에 충전하여야 한다. 본 연구에서는 서로 다른 특성을 지닌 흡착제를 복합적으로 충전한 다중흡착관 (multiple sorbent tube)을 이용하여 VOCs 현장 시료를 채취하였다. VOCs 시료 채취는 흡착능이 서로 다른 5가지 종류의 흡착제를 선정하여 두 가지 유형의 삼중흡착관 (triple sorbent tube, 이하 TST)을 구성하였다. 즉, Carbotrap C, Carbopack B 그리고 Carboxen 1000을

충진한 흡착관 (Type A)과 Carbotrap C, Carbotrap 그리고 Carbosieve-S III을 충진한 또 다른 종류의 흡착관 (Type B)을 마련하였으며, 흡착제의 극성에 따라 약 (weak), 중 (medium), 강 (strong)의 순서대로 충진하였다. TST의 흡착제 충전상태 및 충전량에 대한 자세한 내용은 Fig. 1에 나타내었다.

4) VOCs 흡착관의 전처리 (Pre-Cleaning)

흔히 conditioning이라고 일컫는 고체흡착제의 전처리 (pre-cleaning)과정은 충전된 흡착관을 시료 채취에 사용하기 전에 불순물을 깨끗하게 탈착시켜 초기오염을 제거하는 과정을 말한다. 일반적으로 시료 채취용 흡착관은 흡착제를 충전하는 과정이나 취급 과정에서 불가피하게 오염될 수 있으므로 시료 채취 전에 항상 완전히 깨끗한 상태로 전처리하여 사용하여야 한다. 본 연구에서는 자체 제작한 고온 전처리장치 및 VOCs 분석용 열탈착 장치를 이용하여 헬륨가스 흐름 하에서 3단계 (250°C에서 4시간, 300°C에서 30분, 350°C에서 30분씩)로 나누어 conditioning을 수행하였다.

5) VOCs 현장 시료 채취방법

VOCs 현장 시료 채취는 휴대용 미량 펌프 (Ritter Pump III, Calibrated Instruments Inc., USA)를 이용하여 약 50~60 ml/min의 유량으로 각 시료당 2~3시간동안 채취하였으며 채취된 공기량은 10 L가 초과하지 않도록 하였다. 시료채취시 흡착관을 통과하는 유량은 전자식 초미량 유량계 (Ultraflow Electronic Calibrator, SKC Inc., USA)를 사용하여 현장에서 직접 측정하였다. 채취된 공기량은 시료채취 전·후의 유량 측정치의 평균치를 적용하였다. 각 흡착관의 시료채취 전·후의 유량

은 최대 3% 이상의 차이를 나타내지 않았으며, 동일한 펌프에 연결된 두 흡착관의 유량은 상대적으로 약 10% 범위 이내에서 일치하는 것으로 나타났다.

6) VOCs 표준시료

본 조사연구의 정성·정량분석에 사용된 기체상 표준혼합가스는 한국표준과학연구원으로부터 구입하였으며, 각 물질의 농도는 공칭 100 ppb수준이었다. VOCs의 농도 정량을 위하여 자체 제작한 표준가스 함침장치를 이용하여 보정용 표준시료를 제작 사용하였다. 이때 적절한 농도수준 (통상적으로 3단계의 농도수준, 즉 각 VOCs의 함침량 12.5, 25, 50 nL 상당)을 조절하기 위하여 유량은 일정하게 유지하면서 함침시간을 조절하여 흡착되는 표준시료의 양을 조절하였다. 표준시료 함침장치의 구성은 표준가스 실린더 하부에 유량 조절용 needle valve와 3-way valve를 연결하고 그 양단에 표준시료 흡착관과 동일한 흡착제로 구성된 dummy 흡착관을 병렬로 연결한 후 각 line의 하류측에 질량유량계를 부착하였다. 표준시료의 함침시에는 먼저 dummy 흡착관을 통하여 유량을 적정 범위 (대략 50 ml/min 범위)로 조정하여 안정화시킨 후, 3-way valve를 이용하여 기체의 흐름을 전환시켜 표준흡착관에 함침되도록 하였다.

7) VOCs시료의 열탈착 및 GC 분석

표준시료 및 현장시료에 함유된 VOCs 대상물질의 분석에는 자동열탈착장치 (ATD-400, Perkin Elmer, UK)가 GC칼럼 (Rtx-502.2, 0.32 mm × 105 m × 1.80 μm)으로 직접 연결된 HP GC/MS (HP

Table 3. Operating conditions for thermal desorption and GC/MS analysis

ATD 400 (Perkin Elmer, UK)		GC/MSD (HP6890/5973, Hewlett Packard, USA)	
Oven Temp.	300°C	GC Column	Rtx-502.2 (0.32 mm, 105 m, 1.8 μm)
Desorbing time and flow	10 min, 80 ml/min	Initial Temp.	30°C (10 min)
Cold trap holding time	5 min	Oven Ramp Rate	4°C/min
Cold trap high temp.	300°C	Final Temp.	230°C (10 min)
Cold trap low temp.	5°C	Column Flow	~2.5 ml/min
Cold trap packing	Carbotrap (51 mg) + Carbosieve-S III (27 mg)	Detector Type	Quadropole
Min. pressure	25 psi	Q-pole Temp.	150°C
Inlet split	No	MS Source Temp.	230°C
Outlet split	10 ml/min	Mass Range	35~300 amu
Valve and line temp.	200°C	Electron Energy	70 eV

Table 4. Time programming and characteristic ions used in SIM mode GC/MS analysis

Group No.	Scanning Start time	Peak No.	Compounds	Selected ions (m/z)	
				Primary ion	Secondary ion
1	5.0 min	1	1,3-Butadiene	39	54
2	10.0 min	2	Dichloromethane	49	84
3	15.0 min	3	Chloroform	83	85
4	20.0 min	IS 1	<i>d</i> ₆ -Benzene	84	56
		4	Benzene	78	51
5	23.5 min	5	Trichloroethylene	130	95
6	28.0 min	6	Toluene	91	92
7	31.0 min	7	Tetrachloroethylene	166	131
8	34.0 min	8	Ethylbenzene	91	106
		9	<i>m</i> -Xylene	91	106
		10	<i>p</i> -Xylene	91	106
		11	<i>o</i> -Xylene	91	106
		12	Styrene	104	78
9	40.0 min	13	1,3,5-Trimethylbenzene	105	120
		14	1,2,4-Timethylbenzene	105	120
10	45.0 min	IS 2	<i>d</i> ₂₆ -Dodecane	66	50

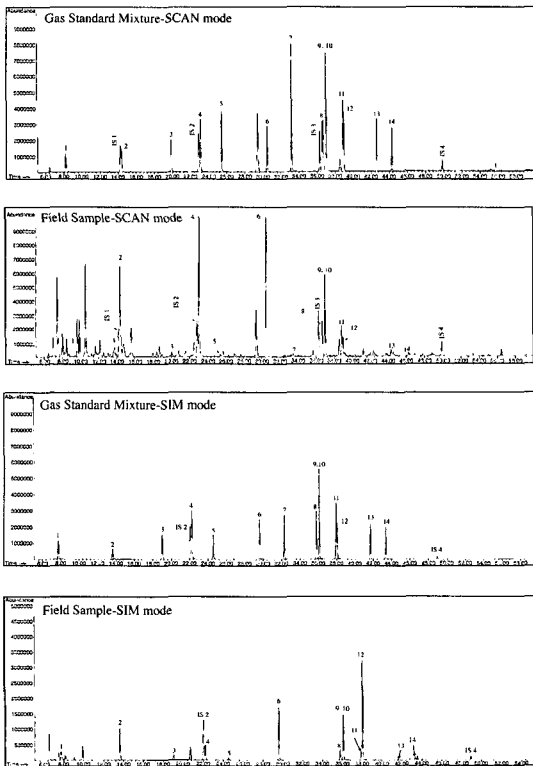


Fig. 2. Typical examples of GC/MS chromatograms for standard and field samples.

6890/5973)시스템을 사용하였다. VOCs 분석에 사용된 ATD-400과 GC/MSD의 운전조건은 Table 3에 나타내었으며, SIM 모드 설정조건과 특성이온에 대한 내용은 Table 4에 나타내었다. 한편, 위와 같은 운전조건에서 분석된 표준시료와 실제 현장 시료에 대한 GC/MS 크로마토그램에 대한 일례는 SCAN mode와 SIM mode로 분석된 결과를 대비하여 Fig. 2에 나타내었다.

VOCs 농도정량에 있어서 내부표준물질 (internal standards, 이하 IS)을 이용한 내부보정법을 적용하였다. 내부표준물질로는 *d*₂-dichloromethane, *d*₆-benzene, *d*₁₀-ethylbenzene 및 *d*₂₆-dodecane 등 4종의 deuterated 물질 (Aldrich Chemicals, USA) 혼합 표준용액을 사용하였다. 이들 4종의 내부표준혼합액은 실험실에서 자체 제작한 heating mantle 장치를 이용하여 250 ml용 amber 병을 70°C로 유지하면서, microsyringe를 이용하여 dead volume을 포함한 1 μl를 정량적으로 취하여 250 ml용 amber 병내에서 30분간 완전 기화시켰다. 완전기화된 기체상 IS 혼합가스는 역시 자체 제작한 표준가스 함침용 injector에 gas tight syringe를 이용하여 현장에서 채취한 모든 VOCs 흡착관에 내부표준혼합가스를 함침시켜 이를 VOCs의 정성·정량에 이용하였다. 이 때 injector의 heating block은 최소

한 70°C 이상을 유지하면서 운반가스의 유량은 100 mL/min인 조건에서 흡착관이 연결된 injector에 내부표준혼합가스를 주입한 후 3분간 흡착되게 하였다. 이와 같은 IS의 함침 재현성은 열탈착 재현성이 상대적으로 떨어지는 d_{26} -dodecane (20%, $n=63$)을 제외한 나머지 3종의 IS 내부표준 물질들은 모두 10% 이내의 재현성을 나타내었다. 한편, VOCs정량과정에서 d_2 -dichloromethane은 1, 3-Butadiene, dichloromethane에 대하여, d_6 -benzene은 chloroform, benzene, trichloroethylene, toluene 및 tetrachloroethylene에 대하여, d_{10} -ethylbenzene은 ethylbenzene, *m/p*-xylenes, styrene, *o*-xylene에 대하여, d_{26} -dodecane은 1, 3, 5- 및 1, 2, 4-trimethylbenzene의 정량에 각각 적용하였다.

3 Carbonyls의 측정방법

1) 측정 대상 물질 및 표준물질

본 연구에서는 인체유해성과 환경대기 중 검출 빈도가 높은 formaldehyde와 acetaldehyde를 포함하는 10종의 carbonyl화합물 (Table 5)을 분석대상 항목으로 선정하였으며, 이들 물질의 정성·정량을 위해 시판되고 있는 Carbonyl-DNPH mixture 1 (Supelco, Inc., USA) 표준혼합용액을 구입하여 사용하였다. 검량선 작성에 있어서는 표준혼합원액을 적절한 농도로 희석하여 사용하였다.

2) 현장 시료 채취방법

carbonyls의 측정을 위해 1.0 cm × 2.0 cm × 4.3 cm의 카트리지에 350 mg의 DNPH-Silica (1.0 mg DNPH)가 충전된 카트리지 (Waters Associates,

USA)와 유량조절장치가 부착된 진공 펌프 (Supelco, Inc., USA)를 사용하여 1.5 m의 높이에서 1.0 L/min의 유량으로 약 2시간 동안 공기를 채취하였다. 또한 오존에 의한 방해물을 제거하기 위해 1.0 cm (i.d.) × 10 cm의 테플론 튜브에 KI 결정을 채운 오존스크러버를 DNPH-Silica 카트리지 앞에 장착하여 시료를 채취하였으며 채취된 시료는 용출전까지 냉장 보관하였다.

3) HPLC 분석방법

DNPH와 반응하여 형성된 DNPH-carbonyls 유도체는 농축 vial (4 mL)을 이용하여 acetonitrile (HPLC grade) 4 mL로 용출하였으며 용출액은 갈색 vial에 담은 후 테플론 테이프를 봉하여 냉장 보관하였다. 용출시의 오염을 최소화하기 위해 모든 유리기구는 acetonitrile로 세척한 후 60°C에서

Table 6. Operating conditions for HPLC analysis

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 (0.39 × 15 cm, Nova-Pak, with a C ₁₈ Guard Column)
Oven Controller	Shimadzu CTO-6A temperature Controller
Detectors	Shimadzu SPD-6AV UV/VIS Detector
Calculation	Shimadzu CR4A Data Integrator
Mobile phase	Water/Acetonitrile/Tetrahydrofuran 50%/45%/5%
Flow rate	1.5 mL/min
Detection	Absorbance at 360 nm

Table 5. Physico-chemical properties of target carbonyl compounds

No.	Compounds	CAS No.	MW	Formula	b.p. (°C)	d (g/mL)
1	Formaldehyde	50-00-0	30.03	HCHO	-19.5	1.083
2	Acetaldehyde	75-07-0	44.05	CH ₃ CHO	21.0	0.788
3	Acetone	67-64-1	58.08	CH ₃ COCH ₃	56	0.791
4	Acrolein	107-02-8	56.06	H ₂ C=CHCHO	53	0.839
5	Propionaldehyde	123-38-6	58.08	C ₂ H ₅ CHO	46~50	0.805
6	Crotonaldehyde	123-73-9	70.09	CH ₃ CH=CHCHO	104	0.846
7	Methacrolein	78-85-3	70.09	H ₂ C=C(CH ₃)CHO	69	0.847
8	2-Butanone	78-93-3	72.11	C ₂ H ₅ COCH ₃	80	0.805
9	Butyraldehyde	123-72-8	72.11	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CHO	75	0.800
10	Benzaldehyde	100-52-7	106.12	C ₆ H ₅ CHO	178~179	1.044

건조하여 사용하였으며 유리기구 및 용출액은 공기 노출을 최소화하였다. 이와 같이 용출된 DNPH 유도체의 분석은 HPLC를 이용하였으며 그 운전 조건은 Table 6에 나타내었다. DNPH 유도체는 자외선 영역에서 흡광성이 있으며 350~380 nm에서 최대의 감도를 가지게 되므로 본 연구에서는 자외선 검출기의 파장을 360 nm에 고정시켜 분석하였다. 고정상으로는 C₁₈ 칼럼 (3.9 mm × 15 cm, Nova-Pak, Waters Associates, USA)을 사용하고 이동상으로는 분당 1.5 ml의 유량으로 물, acetonitrile 및 tetrahydrofuran 혼합용액 (50% : 45% : 5%)을 사용하였다. 정성분석은 표준혼합용액의 머무름시간에 근거하여 수행하였으며, 정량분석은 표준혼합용액의 피크 면적을 기초로 하여 각 피크의 감응계수 (response factor)를 구한 후 이를 실제시료에 적용하였다.

결과 및 고찰

1. VOCs 측정방법의 성능평가

1) 열탈착 및 GC 분석의 재현성평가

본 연구에서는 1,3-butadiene이나 dichloromethane 등과 같은 휘발성이 비교적 강한 VOCs로부터 trimethylbenzene과 같은 비교적 휘발성이 약한

VOCs까지 광범위한 물질들을 동시에 채취하기에 적합한 흡착제 조합을 결정하기 위하여 Type A (Carbotrap C/Carbopack B/Carboxen 1000의 조합)와 Type B (Carbotrap C/Carbotrap/Carbosieve S III의 조합) 두 가지 형태의 다중흡착관의 시료채취 성능을 비교·평가하였다. 즉, 실제 대기 시료에 대하여 이들 두 종류의 흡착관을 이용하여 각각 중복 채취하였으며 (세트 당 4개 시료), 각 시료는 별도로 분석하여 시료채취 및 분석방법 전반에 걸친 흡착제의 흡·탈착 성능 평가, 감도 및 기타 불순물과 관련하여 이들 두 흡착관의 특성을 평가하였다. 한편, 표준시료 역시 Type A와 Type B의 흡착관에 표준혼합가스를 3단계의 서로 다른 수준으로 각각 2세트씩 함침 받아 현장시료와 함께 분석하였다. VOCs 분석방법의 재현성 평가는 Type A와 Type B의 흡착관에 대해 표준물질의 머무름시간과 감응계수 (response factor)를 이용하여 평가하였으며, 그 결과는 Table 7에 요약하였다.

Table 7에 나타낸 바와 같이 열탈착 및 GC분석의 총괄 재현성을 평가한 결과, Type A와 Type B의 흡착관에 대해 모두 0.2% 이내인 것으로 나타나 GC분석에 따른 체류시간에 대한 재현성은 상당히 우수한 것으로 조사되었다. 한편, 두 종류의 흡착관의 흡·탈착 재현성을 감응계수 (민감도) 측면에서 평가한 결과, styrene, 1, 3, 5-trimethylben-

Table 7. Comparison of overall precisions of differently packed triple sorbent tubes used for VOCs sampling

No.	Target VOCs	Retention time (min)		Response factor ^{a)}			
		Mean	RSD	A Type Tube		B Type Tube	
				Mean	RSD	Mean	RSD
1	1,3-Butadiene	8.214	0.1%	0.012	11.2%	0.013	9.4%
2	Dichloromethane	14.345	0.1%	0.014	3.8%	0.014	3.1%
3	Chloroform	19.820	0.2%	0.016	8.2%	0.017	2.7%
4	Benzene	23.050	0.2%	0.020	6.8%	0.020	4.6%
5	Trichloroethylene	25.383	0.2%	0.011	8.3%	0.011	3.1%
6	Toluene	30.444	0.2%	0.031	8.2%	0.032	3.3%
7	Tetrachloroethylene	33.141	0.2%	0.018	5.7%	0.018	2.9%
8	Ethylbenzene	36.630	0.2%	0.035	13.0%	0.037	4.7%
9	<i>m/p</i> -Xylene	36.946	0.2%	0.022	12.1%	0.024	6.0%
10	<i>o</i> -Xylene	38.794	0.2%	0.026	14.7%	0.029	6.0%
11	Styrene	38.921	0.2%	0.017	40.7%	0.023	6.0%
12	1, 3, 5-Trimethylbenzene	42.540	0.2%	0.222	37.7%	0.271	18.3%
13	1, 2, 4-Trimethylbenzene	44.234	0.1%	0.151	38.2%	0.212	13.6%

a) Reponse factor (ratio/nL) was estimated by the ratio of each peak area to that of a corresponding internal standard divided by the spiked standard gas volume (nL)-mean of six replicate runs

zene 및 1,2,4-trimethylbenzene을 제외한 모든 항목에 대해서는 양자가 비슷한 수준으로 나타났으나 상기 세 항목에 대해서는 Type B 흡착관이 Type A보다 1.2~1.4배 가량 감도가 더 양호한 것으로 나타났다. 또한 감응계수의 재현성 역시 Type B 흡착관이 전반적으로 우수한 것으로 나타났다. 이외에도 Type A 흡착관은 Type B 흡착관에 비해 초기 10분 이내의 머무름시간대에 artifacts로 추정되는 물질들이 많이 검출되는 양상을 관측할 수 있었는데, 이러한 현상은 Type A 흡착관에 충전된 Carboxen 1000과 같은 흡착제는 다른 흡착제에 비해 상대적으로 공기 중 산소에 대한 흡착능이 크기 때문인 것으로 사료된다(Woolfenden, 1997). 따라서 분석방법의 재현성, 감도 및 불순물 문제 등의 여러 가지 특징적인 상황을 종합적으로 고려해 볼 때 Type B 형태의 흡착관이 더 나은 성능을 보이는 것으로 판단되어 이후의 모든 현장 측정에는 Type B 흡착관을 사용하였다.

2) 검출저한계평가

일반적으로 검출저한계 (lower detection limits, 이하 LDL)의 평가에 있어서는 기기검출한계 (instrumental detection limits, 이하 IDL)와 방법검출한계 (method detection limits, 이하 MDL)로 구분하여 수행된다. IDL은 통상적으로 GC 크로마토그램

상의 signal 대 noise의 비(S/N 비)를 기준으로 추정되며, 기본적으로 IDL은 GC 분석에서 크로마토그램상에 나타나는 peak의 인장 기준으로 적용되게 되므로 그 중요성은 매우 크다고 할 수 있다. 그러나 IDL에 의한 검출한계 추정은 분석당사자의 주관적 판단과 GC 운전조건 및 검출기의 감도에 따라 변할 수 있으므로 그 자체가 절대적이라고 할 수 없으며 상대적인 의미가 크다고 할 수 있다. 한편, USEPA에 의한 MDL 추정은 99%의 신뢰도로 분석대상물질의 최저농도가 zero와 다르다고 보고할 수 있는 수준으로 정의된다(USEPA, 1990). MDL의 추정 방법은 보통 IDL의 3~5배 정도 되는 낮은 농도의 표준물질을 대상으로 최소한 7회 이상의 반복 분석을 수행한 후 각 물질의 측정 농도에 대한 표준편차(SD)를 이용하여 아래와 같은 식을 이용하여 계산한다(USEPA, 1990).

$$MDL = t(n-1, 0.99) \times SD$$

여기서 $t(n-1, 0.99)$ 는 자유도 $n-1$, 1% 유의수준에서의 student-t 값이며 n 은 반복분석횟수를 의미한다. 이와 같이 추정된 MDL이 주는 의미는 실제 분석기기상에서의 상대적인 검출한계가 아닌 분석전과정에 내재된 불확실성을 고려한 검출한계에 대한 정보를 준다는 측면에서 VOCs 측정과 같이 여러 단계의 시료 처리 과정을 거치는 분석

Table 8. Comparison of sensitivities and detection limits for target VOCs analyzed by GC/MS with SCAN and SIM modes

VOCs	Sensitivity ^{a)} (10 ⁶ area/nL)		IDL ^{b)} (nL)		MDL ^{c)} (nL)	
	SCAN	SIM	SCAN	SIM	SCAN	SIM
1,3-Butadiene	0.38	1.70	0.026	0.006	1.4	0.4
Dichloromethane	0.42	1.02	0.024	0.010	1.1	0.2
Chloroform	1.15	2.62	0.009	0.004	0.5	0.1
Benzene	1.38	3.48	0.007	0.003	1.4	0.5
Trichloroethylene	0.73	1.77	0.014	0.006	0.8	0.2
Toluene	1.75	4.44	0.006	0.002	0.8	0.2
Tetrachloroethylene	1.01	2.37	0.010	0.004	0.6	0.2
Ethylbenzene	1.91	4.9	0.005	0.002	0.9	0.2
<i>m/p</i> -Xylenes	1.23	3.22	0.008	0.003	1.4	0.6
<i>o</i> -Xylene	1.45	3.67	0.007	0.003	1.0	0.3
Styrene	0.91	2.05	0.011	0.005	1.6	0.2
1,3,5-TMB	1.27	2.87	0.008	0.003	1.2	0.2
1,2,4-TMB	0.86	2.00	0.012	0.005	1.3	0.3

a) defined as the peak area divided by the spiked standard gas volume (nL) for each target compound (mean of seven runs).

b) Instrumental detection limit (IDL) was estimated by application of 3 times signal to noise ratio to each VOCs.

c) Method detection limit was estimated by seven replicate analyses, see the text for details.

방법의 정밀성 평가에 더 적합한 방법이다.

본 연구에서는 저농도 수준의 자료에 대한 신뢰성을 검증하기 위해 각 분석대상물질의 IDL과 MDL을 함께 추정하였다. MDL의 추정을 위해 분석대상물질 각 5 nL의 표준혼합가스를 14개의 흡착관에 spiking 한 후 각 7개 세트에 대해 GC/MS의 SCAN 및 SIM 모드로 분석하였으며, 그 결과를 IDL과 함께 Table 8에 나타내었다.

결과적으로 GC/MS를 이용한 분석모드별 분석대상물질의 감도는 Table 8에 나타난 바와 같이 전반적으로 SCAN 모드보다는 SIM 모드가 더 우수한 것으로 조사되었으며, 예상한 바와 같이 기상 검출한계 역시 SIM모드가 SCAN 모드 보다 월등히 우수한 것으로 나타났다. 이와 같이 추정된 MDL 값을 기준으로 실제 공기시료 10L를 채취한 것으로 가정하여 VOCs의 농도로 환산하면 benzene의 경우 SCAN 모드에서는 대략 0.14 ppb 정도, SIM 모드에서는 대략 0.05 ppb까지 측정할 수 있다는 것을 의미한다.

3) 흡착관의 시료 채취 효율

시료 채취 과정 중에 야기될 수 있는 시료의 손실율은 실제 현장에서의 시료채취 조건하에서 시료채취시 사용되는 흡착제의 파과(breakthrough) 유무를 평가함으로써 알 수 있다. 일반적으로 흡착제의 breakthrough 평가는 분석대상물질 중 휘발성이 가장 강한 물질을 기준으로 이루어지며, breakthrough의 발생 유무는 2개의 흡착관을 직렬로 연결하여 시료를 채취한 후 전반부의 흡착관에서 검출된 분석 대상 물질 농도의 약 5%에 상응하는 양이 후반부 흡착관에서 검출될 경우 그 물질은 breakthrough가 발생한 것으로 판단하게 된다. 본 연구에서는 흡착관에 충전된 다중흡착관의 breakthrough 평가를 위해서 VOCs가 고농도로 검출될 것으로 예상되는 울산 석유화학단지내에서 실제 공기시료를 대상으로 breakthrough 발생 유무를 경험적으로 추정하였다. 즉, 2개의 흡착관을 직렬로 연결한 채취장치 2개를 구성하여, 실제 현장시료채취 조건하에서 3차에 걸쳐 2대의 휴대용 펌프를 사용하여 동시에 채취하였다. 시료 채취 후 상단과 하단의 다중흡착관을 별도로 분석하여 각 흡착관에서 검출된 분석대상물질의 양을 비교·평가하였다. 그 결과 분석대상물질 중 휘발

성이 가장 강한 1,3-butadiene의 경우 전반부의 흡착관에서는 6.9 ppb(약 106 ng에 해당)가 검출되었으나 후반 흡착관에서는 검출되지 않았다. 2차와 3차 실험 결과에서도 이와 유사한 양상을 보였다. Benzene의 경우 전반부의 흡착관에서 41.6 ppb(약 935 ng에 해당)가 검출되었으나 후반에서는 이의 0.3%에 해당하는 0.11 ppb(약 3 ng)만 검출되었다. 결과적으로 1, 2, 3차 실험 모두 1,3-butadiene과 benzene을 제외한 나머지 항목들은 모두 후반부의 다중흡착관에서는 검출되지 않아 breakthrough는 발생하지 않은 것으로 판단하였다.

4) 중복시료의 재현성 평가

일반적으로 중복정밀도(duplicate precision)의 평가는 동일한 지점에서 동일한 조건으로 시료를 채취하여 동일한 분석방법으로 분석된 두 시료의 측정 결과를 평가하기 위한 방법으로서 두시료의 평균치에 대한 차이의 백분율로 나타내게 된다(USEPA, 1997). 본 연구에서는 Type B의 다중흡착관을 이용하여 현장시료를 대상으로 동시에 채취된 2개의 시료중 하나는 SCAN 모드로, 또 다른 하나는 SIM 모드로 각각 분석하여 양자간의 차이와 상관성을 조사하였으며, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 실제 현장에서 채취된 총 84쌍에 대한 측정 대상 물질의 농도자료는 전반적으로 dichloromethane(DCM)을 제외하고는 중복 재현성의 평균이 30% 내외의 비교적 양호한 수준을 보이고 있음을 알 수 있었다. 또한 회귀분석 결과에 의한 양자간의 상관계수 역시 0.90~0.99로 매우 높게 나타났으며, DCM은 표준시료와는 달리 현장시료에 대해서는 다른 VOCs에 비해 측정 재현성이 상대적으로 떨어지는 것으로 나타났다.

5) Dichloromethane에 대한 artifact 평가

전술한 바와 같이 실제 현장시료를 대상으로 VOCs 분석을 해 본 결과 DCM의 경우 예기치 않았던 문제점이 발견되었다. 측정된 농도가 정상적인 범위를 뛰어 넘는 매우 높은 농도로 나타났으며, 그 원인을 파악하기 위하여 몇 가지 추가적인 실험을 수행하였다. 먼저 청정지역(경북 청송 주완산 및 영천 보현산)의 오염도를 조사하여 과연 고농도 DCM이 일시적인(혹은 국지적인) 현상인지 아니면 분석시스템상의 구조적인 문제점인지를 규명하고자 하였다. 측정 결과 VOCs 중 일반

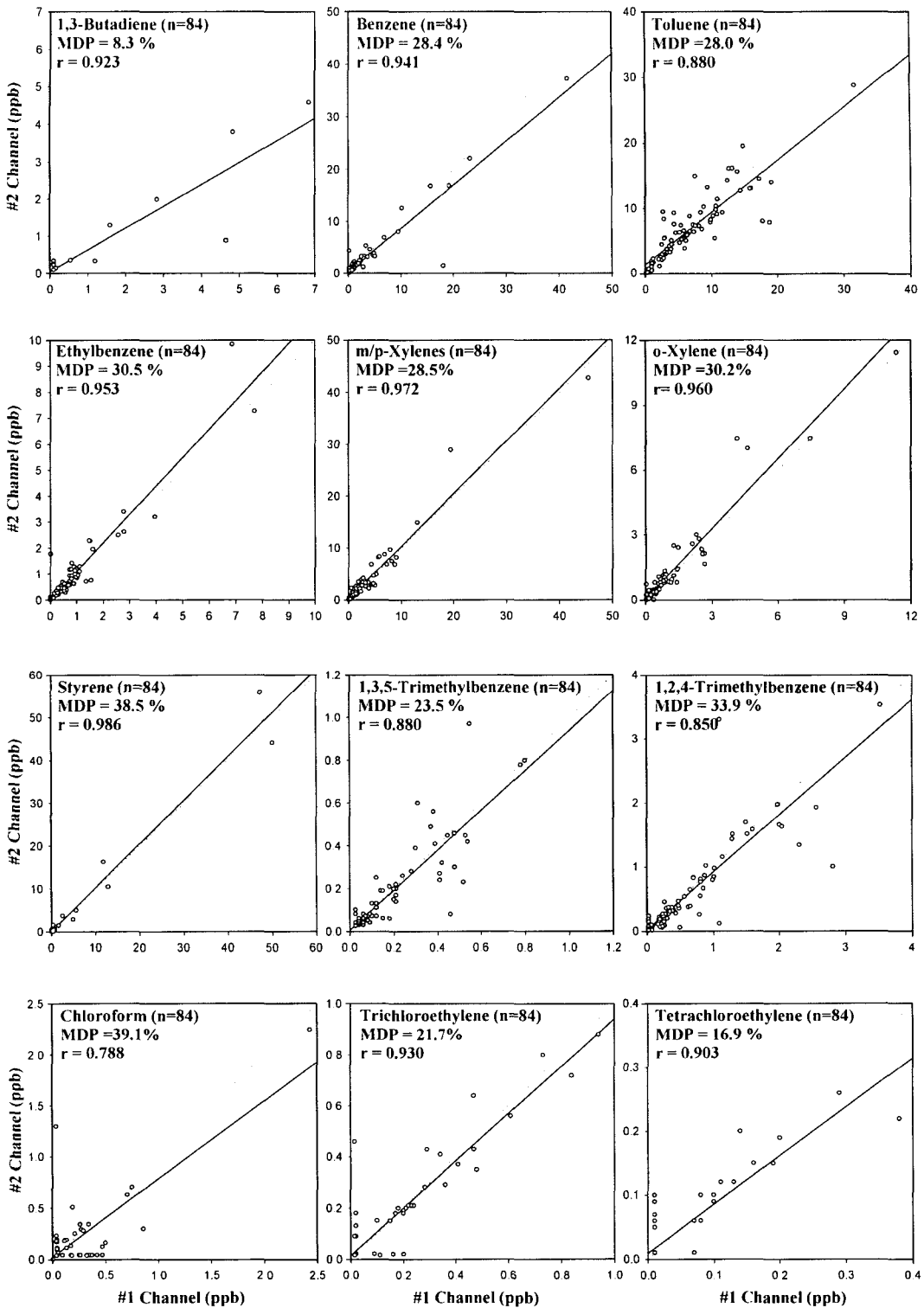


Fig. 3. Duplicate precisions of target VOCs for field samples.

적으로 가장 고농도로 나타나는 toluene (약 1 ppb 이하)이나 xylenes (전 항목 1 ppb 이하)의 경우 대도시와 공단지역에 비하여 10~20% 정도 수준으로 나타났으며, 다른 항목들은 대부분 검출한계 이하의 낮은 농도로 나타났다. 그러나 DCM의 경우 여전히 수십 ppb 수준의 고농도로 나타나 결국 그 주된 요인은 분석과정에서 발생하는 인위적 생성오염물 (artifact)의 영향일 것으로 추정되었다. 예를 들면 대기 중 부유먼지에 함유된 염화물들이 고온의 열탈착 과정에서 열분해되어 다른 탄화수소 계통의 물질들과 반응하여 DCM이 생성될 수 있는 가능성도 배제하지 않을 수 없기 때문이다. 따라서 두 번째 추가 실험으로서 에어로졸 필터를 VOCs 흡착관의 전면에 장착하여 미세먼지를 제거한 경우와 그렇지 않은 경우에 대한 시료를 동시에 채취하여 양자간의 측정 결과를 비교하는 실험을 수행하였으며, 그 결과 필터를 장착한 경우가 그렇지 않은 경우에 비해서 DCM 농도가 약 50% 정도 낮게 나타나는 현상을 발견할 수 있었다. 그럼에도 불구하고 DCM의 농도는 여전히 매우 높은 상태로 관측되어 미세먼지 제거는 DCM의 artifact 형성에 부분적인 영향밖에 미치지 못하는 것으로 결론지을 수 있었다. 이에 대한 보다 구체적인 원인 규명을 위해서는 향후 별도의 연구 계획을 수립하여야 할 것으로 판단되며 현 시점에서는 DCM은 측정자료로서의 더 이상의 의미를 부여하기 어려운 것으로 판단되어 측정 대상 물질에서 제외하였다.

2. Carbonyl화합물의 측정방법 평가

1) HPLC 분석 재현성

Carbonyl화합물 분석에 사용한 HPLC 방법의 재현성은 분석대상물질의 머무름시간과 피크 면적의 측면에서 검토하였으며 하루 중과 일간으로 구분하여 표준혼합용액으로 각 5회 반복실험을 실시한 후 상대표준편차로 평가하였다. 그 결과 머무름시간에 대한 하루 중 재현성은 1% 이하로 나타났으며, 일간 재현성은 약 5% 이하로 나타났다. 또한 피크 면적에 대한 재현성은 하루 중, 일간 모두 모든 항목에 있어서 5% 이하로 나타났다. 또한 분석대상물질에 대한 선형성 평가는 표준혼합용액을 3단계로 희석하여 각 2회씩의 반복 실험

하여 수행하였으며 그 결과 검량선의 상관계수는 분석대상물질 모두 0.999 이상으로 나타났다.

2) 시료의 채취효율

공기 중 carbonyl화합물 시료의 채취 효율은 VOCs 흡착관의 경우와 유사하게 2개의 카트리지를 직렬로 연결하여 시료를 채취한 후 각각의 카트리지에서 검출된 총량 중 앞부분 카트리지에서 검출된 양(%)을 계산하여 추정하였다. 이를 추정하기 위해서 예비실험으로, Carbonyl화합물이 고농도로 검출될 수 있는 지하상가에서 DNPH-Silica 카트리지 2개를 연결하여 135 L의 공기를 채취한 후 앞, 뒤 카트리지 2개를 각각 분석하여 경험적으로 시료의 채취 효율을 평가하였다. 그 결과 앞부분 카트리지에서 formaldehyde가 69 ng (약 83 ppb에 해당), acetaldehyde가 20 ng (16 ppb에 해당)으로 검출되었다. 이에 비해 뒷부분 카트리지에서 전자의 경우 앞부분 카트리지에서 검출된 양의 0.4%인 0.3 ng이 검출되었으며 후자는 앞부분의 0.5%인 0.1 ng 수준으로 검출되어 거의 100%에 달하는 우수한 채취효율을 나타내었다.

3) 현장공시료 평가

현장공시료 (field blank) 중의 측정 대상 물질 함유량에 대한 평가를 위해서 예비실험으로 carbonyl화합물의 고농도가 예상되는 지하상가 지점을 선정하여 실제시료를 채취하였으며 이때 공시료는 밀봉한 채 운반·저장 등 모든 과정을 실제시료와 동일하게 취급하였다. 이들 시료에서 검출된 물질의 양을 실제시료 채취조건인 135 L의 공기 시료를 채취했다는 가정하에서 농도로 환산한 결과, formaldehyde의 경우 현장시료와 공시료의 농도가 각각 21.9 ppb와 0.24 ppb 수준으로 검출되었으며 acetaldehyde의 경우는 각각 5.8 ppb와 0.12 ppb로 검출되었다. 결과적으로 현장 공시료 중의 알데히드 농도를 실제 터미널 공기 중에서 검출된 농도와 비교해 볼 때, 1~2% 정도로 나타나 매우 경미한 수준으로 평가되었다.

4) 오존의 영향

Carbonyl화합물의 경우 시료 채취시 공기 중 오존이 존재하면 DNPH 유도체가 감소되거나, 오존과 DNPH가 반응하여 인위적인 방해물질이 형성

될 수 있다. 특히 C₁₈ 카트리지와는 달리 silica 카트리지는 오존에 의해 상당한 방해로 받으며 오존의 농도가 높을수록 오존에 의한 방해 정도는 커지는 것으로 알려져 있다 (Sirju and Shepson, 1995). 한편, 오존은 KI에 의해 99% 이상 제거되는 반면, Carbonyl화합물은 약 4% 이하만 제거되는 것으로 보고된 바 있어 KI를 이용한 오존 scrubber는 시료 채취시 유용하게 이용되고 있다 (Parmar & Grosjean, 1990). 본 연구에서는 오존에 의한 방해를 제거하기 위해 1.0 cm (i.d.) × 10 cm의 테플론 흡착관에 KI 결정을 채운 트랩을 DNPH-Silica 카트리지 앞에 장착하여 시료를 채취하였다. 이와 같은 KI 트랩 사용 유무에 따른 오존 제거 효과는 이미 발표한 문헌 (황윤정 등, 1996)에서 그 성능을 검증한 바 있다.

5) 검출한계 평가

Carbonyl화합물의 기기검출한계 (IDL)는 피크 면적의 검출에 적용된 signal 대 noise값을 고려하여 추정하였으며, 이 값의 3~5배 되는 낮은 농도 (formaldehyde 기준 약 0.02 µg/ml)의 액상표준물질을 10회 반복분석한 결과에 대한 표준편차를 이용하여 방법검출한계 (MDL)를 추정하였다 (USEPA, 1990). MDL값은 용액농도로 0.001~0.002 µg/ml로 추정되었으며, 이 값을 공기시료 100L를 채취한 것으로 가정하여 대기 중 농도로 환산하면 0.014~0.026 ppb에 해당한다. 따라서 본 연구에서는 각 carbonyl화합물의 MDL값을 약 0.02 ppb로 추정하였다.

6) 중복시료의 재현성 평가

동일한 두 개의 DNPH카트리지에 동시에 채취된 카르보닐화합물의 중복재현성은 formaldehyde, acetaldehyde, acetone + acrolein의 경우 10% (n = 16) 전·후로 나타났으며, propionaldehyde, 2-butanone 등 기타 carbonyl화합물의 경우 약 20%를 상회하는 값을 나타내었다. 반면에 일반적으로 대기중에서 매우 낮은 농도로 나타나는 benzaldehyde는 약 40%의 재현성을 나타내었다. 실제 대기 중에서 농도가 매우 낮게 나타나는 항목의 경우 상대적으로 불확도가 커지게 되므로 측정 재현성 역시 떨어지는 것으로 판단된다.

결 론

본 연구에서는 최근 환경학적 관심사가 높은 VOCs와 carbonyls를 대상으로 시료 채취와 분석 과정 전반의 성능을 재현성, 검출한계, 보정방법 등의 측면에서 평가하였다. 측정방법의 성능은 전반적으로 만족할 만한 수준으로 나타나 다양한 실내·외 환경에서 다양한 농도 범위로 존재하는 주요 독성 VOCs에 대한 신뢰성 있는 자료를 제공해 줄 수 있을 것으로 사료된다. 그러나 측정대상물질 중 dichloromethane의 경우 흡착에 의한 시료 채취 및 열탈착에 의한 분석과정에서 인위적 불순물 생성에 따른 문제점이 발견되었다. 그 주된 원인을 부분적으로 추정할 수는 있었으나 보다 구체적인 원인 규명은 향후의 연구과제로 남아있다.

대기환경과 관련한 측정치의 유효성은 측정 대상물질의 채취와 분석 방법의 정밀성과 정확성에 달려 있다. 따라서 채취된 시료는 주어진 공간에서의 대표치로서나 혹은 각 개인의 노출정도를 정확하게 대변할 수 있어야 한다. 국내의 경우 최근 들어 각종 환경을 대상으로 VOCs측정이 활발히 시도되고 있으나, 연구자마다 측정 항목과 방법에 있어서 일관성이 결여되어 있어 자료의 활용에 어려움이 따른다. 따라서 호환성있는 자료의 산출을 위해서 VOCs의 채취와 분석방법의 표준화 및 VOCs 관리 대상물질의 범위와 영역을 조속히 설정해야 할 필요성이 있다고 사료된다.

참 고 문 헌

- 김민영, 윤중섭, 조석주. 한국형 광화학 측정망 초기운영 평가. 한국형 광화학 측정망의 초기운영 평가 및 VOCs 측정기술. 한국대기환경학회 기술강습회 자료집. 2002; 1-16.
- 황윤정, 박상근, 백성욱. DNPH 카트리지와 HPLC를 이용한 대기 중 카르보닐화합물의 농도 측정. 한국대기보전학회지. 1996; 12(2): 199-209.
- Field R, Goldstone M, Lester J and Perry R. The sources and behaviour of tropospheric anthropogenic volatile hydrocarbons. Atmos. Environ. 1992; 26A: 2983-2996.
- Parmar SS and Grosjean D. Laboratory tests of KI and alkaline annular denuders, Atmos. Environ. 1990; 24A

- (10): 2695-2698.
- Sirju AP and Shepson PB. Laboratory and field investigation of the DNPH cartridge technique for the measurement of atmospheric carbonyl compounds, *Environ. Sci. Technol.* 1995; 29(2): 384-392.
- USEPA. Definition and procedure for the determination of the method detection limit, Code of Federal Regulations, Part 136, Appendix B, 1990; pp. 537.
- Woolfenden E. Monitoring VOCs in air using sorbent tubes followed by thermal desorption-capillary GC Analysis : summary of data and practical guidelines. *J. AWMA.* 1997; 47: 20-36.
- USEPA. Compendium method TO-17 : determination of volatile organic compounds in ambient air using active sampling onto sorbent tubes (2nd ed.). 1997; EPA/625/R-96/010b.
- Zhang J, Qingci He and Liyong PJ. Characteristics of aldehydes : concentrations, sources, and exposure for indoor and outdoor residential microenvironments, *Environ. Sci. Technol.* 1994; 28: 146-152.