

## 4-Amino-3-hydrazino-5-mercapto-1, 2, 4-triazole를 이용한 실내 포름알데히드 측정용 passive sampler 개발

### Development of a Passive Sampler using 4-amino-3-hydrazino-5-mercapto-1, 2, 4-triazole for Measuring Indoor Formaldehyde

김 선 태\* · 임 봉 빈<sup>1)</sup> · 정 재 호  
대전대학교 환경생명공학과, <sup>1)</sup>(주) 엔버스 부설기술연구소  
(2005년 8월 16일 접수, 2005년 12월 8일 채택)

Sun-Tae Kim\*, Bongbeen Yim<sup>1)</sup> and Jaeho Jeong  
*Department of Environmental & Life Engineering, Daejeon University*  
*<sup>1)</sup>R&D Center, Envors Co. Ltd.*

(Received 16 August 2005, accepted 8 December 2005)

#### Abstract

Passive sampler using 4-amino-3-hydrazino-5-mercapto-1, 2, 4-triazole (AHMT) was developed to determine formaldehyde in indoor environment. The chromatography paper cleaned by 3% hydrogen peroxide solution was experimentally determined as a optimum absorbion filter for the collection of formaldehyde. The passive sampler with a broad cross-sectional area and a short diffusion length was quite good in sensitivity. The passive sampler and the active sampling method with an impinger were strongly correlated with a correlation coefficient of 0.9848. The limits of detection and quantification of the passive sampler for the measurement of formaldehyde in the indoor environment were 7.5 and 10.2 ppb, respectively. Temperature (19~28°C) and relative humidity (30~90%) had slight influence on the sampling rate of the passive sampler. However, the increase of flow velocity on the surface of sampler resulted in the increase of sampling rate.

**Key words :** Diffusive sampler, AHMT, HCHO, Colorimeter, Indoor pollution

#### 1. 서 론

현대인들이 대부분의 시간을 실내에서 생활하는 실내환경은 포름알데히드 및 휘발성유기화합물 등과

같은 유해오염물질의 오염농도가 전반적으로 실외보다 실내가 높기 때문에 사람들은 가정, 학교, 산업현장 및 사무실에서 지속적으로 실내오염물질에 노출될 가능성이 많다(Michael and Douglas, 1992; Leena et al., 1992).

대표적인 실내오염물질인 포름알데히드는 자극성 냄새를 갖는 가연성 무색기체로 물에 잘 녹고 각종

\*Corresponding author.  
Tel : +82-(0)42-280-2534, E-mail : envsys@dju.ac.kr

합성수지의 원료, 계면활성제, 염료, 살균방부제 등 여러 산업분야에서 다양하게 사용되고 있으며, 실내에서는 주로 건축자재, 실내가구의 칠, 접착제, 흡연, 가스난로 등의 연소과정 등에서 배출되는 것으로 알려져 있다(백성욱과 김윤신, 1998; 김윤신, 1993). 또한, 포름알데히드는 독성이 강하여 단기간 노출되면 호흡기와 점막을 심하게 자극하고 두통과 어지러움 증을 야기시키며, 장기간 노출되면 알레르기성 접촉성 피부염, 천식, 암 등을 유발시키는 것으로 알려져 있다(Nelson, 1986).

포름알데히드를 측정하는 방법에는 발색법과 화학적 유도체화법을 이용한 크로마토그래피법 그리고 분광법 등이 있다. 이들 중 발색법에는 크로모트로핀산법과 4-amino-3-hydrazino-5-mercapto-1, 2, 4-triazole (AHMT)법 등이 있으며, 화학적 유도체 방법을 사용하는 측정법에는 2, 4-dinitrophenyl hydrazine (2, 4-DNPH), dansyl hydrazine (DNSH), 4-nitrophenylhydrazine (4-NPH), 1-methyl-1-2, 4-dinitrophenyl hydrazine (MDNPH), 할로겐 아로메틱 화합물을 사용하는 방법 등이 있다. 또한, 분광법으로는 tunable diode laser absorption spectroscopy (TDLAS), fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), differential optical absorption spectroscopy (DOAS) 등이 있다(Frieldfeld and Fraser, 2000).

국내에서 포름알데히드 측정방법에 관한 연구는 발색법인 크로모트로핀산법을 이용하여 공기 중 포름알데히드 측정을 하였다. 크로모트로핀산법은 국내의 대기오염공정시험방법의 포름알데히드를 측정하는 방법으로 규정되어 있으나 불포화알데히드류 및 포화알데히드류의 가스가 공존하면 포름알데히드의 정량에 방해로 미치는 것으로 알려져 있다(황윤정 등, 1998).

한편, AHMT법은 아세트 알데히드, 프로필알데히드, 부틸알데히드, 벤조알데히드 등과 같은 다른 알데히드류가 2배 정도 공존해도 방해받지 않는다. 특히, 포름알데히드 2 µg/mL에 대해서 2만배 가량의 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>가 공존해도 영향을 받지 않으며 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>는 200배, S<sub>2</sub><sup>-</sup>와 NH<sub>3</sub>는 500배의 양이 공존해도 방해받지 않는 특징을 가지고 있다. 이러한 가스가 공존할 가능성이 있는 일반 대기나 특정한 실내공간의 포름알데히드의 정량에 적합한 방법으로 알려져 있다(일본약회편, 1990).

Passive sampling방법은 자연확산과 막투과의 원리를 토대로 펌프와 같은 동력이 필요하지 않아 시료 채취가 편리하다는 장점을 가지고 있어 미국과 영국 및 일본 등에서 대기오염물질의 측정에 널리 활용하고 있으며 (Gupta *et al.*, 1998; James *et al.*, 1989; Wolfgang, 1989), 국내의 경우에는 일반 대기환경 및 작업환경 측정 등에 사용하고 있다(임봉빈 등, 2004; 이병국 등, 1994).

본 연구에서는 포름알데히드의 측정방법 중 발색법인 AHMT법을 응용한 패시브 샘플러를 개발하고, chamber system을 제작하여 포름알데히드 패시브 샘플러의 시료채취범위, sampling rate, 그리고 온·습도 및 기류의 영향을 평가하고자 한다. 또한, 시료 및 공시료의 장기안정성을 평가하여 포름알데히드 패시브 샘플러의 개발을 위한 기초자료의 제공을 목적으로 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 챔버 시스템

본 연구에서는 포름알데히드 패시브 샘플러의 개발을 위한 기초평가의 일환으로 챔버 시스템을 제작하였으며, 그림 1에 나타내었다. 챔버 시스템은 포름알데히드 가스를 발생시키는 가스 발생부, 원통형 챔버(0.02 m<sup>3</sup>)를 통해 발생된 가스를 균일하게 혼합하는 혼합부, 혼합된 가스의 농도를 측정하는 시료 측정부로 구성되어 있다.

챔버 시스템은 질소가스(N<sub>2</sub>, 99.99%)를 flow gas로 선정하여 기타 물질의 영향을 최소화하고자 하였으며, 유량계(Dwyer, RMA-11-SSV)를 챔버 전후에 설치하여 유량을 일정하게 유지하였다. 또한, 온도는 flow gas line에 heating tape를 설치하여 조절하였고, 습도는 가습용 임핀저를 챔버 앞부분에 설치하여 조절하였으며, 챔버 내에 팬을 설치하여 가스의 완전 혼합을 유도함과 동시에 기류속도를 제어하였다. 챔버 내의 온·습도 및 기류속도의 측정은 probe 형태의 열선풍속계(TSI, velocical plus model 8386)를 이용하였다. 챔버 뒷부분에는 AHMT법의 흡수액인 0.5% (v/v) 봉산용액을 채운 2개의 임핀저를 직렬로 설치하여 챔버 내의 포름알데히드 가스의 농도를 측정하였다.

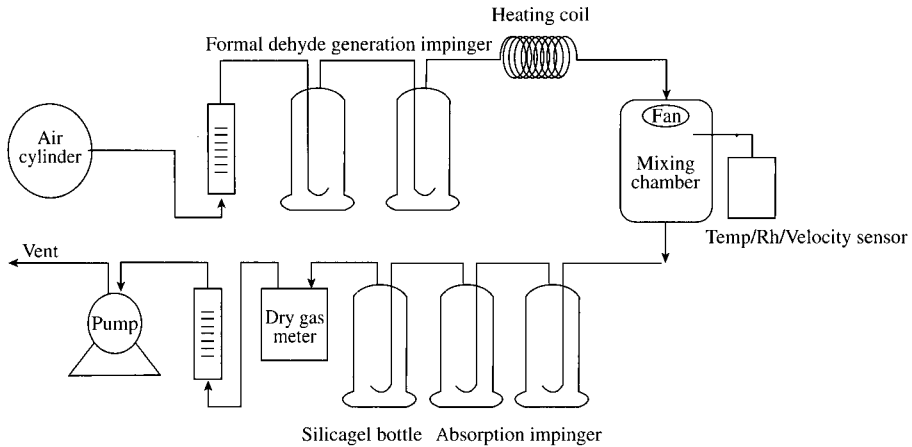


Fig. 1. Schematic diagram of a chamber system.

2.2 Passive sampler

가스상 오염물질을 채취하기 위한 패시브 샘플러는 대기 중에 존재하는 가스상 혹은 증기상 오염물질이 정적인 공기층에서 확산되거나 막을 통하여 일정하게 투과할 수 있도록 조절하는 물리적인 장치를 포함하고 있어 일정한 양이 흡수체에 도달할 수 있도록 고안되었다. 즉, 샘플러를 통과하는 공기의 동적인 움직임을 배제한 도구를 말한다.

그림 2에 본 연구에서 사용한 포름알데히드 패시브 샘플러의 구조를 나타내었다. 포름알데히드 패시브 샘플러는 뱃지형으로 크기는 약 4 cm 정도로 비교적 작고 가벼워(약 29 g) 다루기 쉽다. 세부 구조는 패시브 샘플러의 몸통, 흡수액을 함침시킬 수 있는 여지, 확산을 조절하거나 제어하기 위한 다공성 소수성 막, 확산길이를 조절할 수 있는 링, 몸통의 상부에 설치하여 소수성 막을 보호하는 캡, 공기를 차단하기 위한 걸뚜껑으로 분류할 수 있다.

본 연구에서 사용한 포름알데히드 패시브 샘플러의 분석방법은 AHMT법으로, 공존가스와 알데히드류의 방해받지 않고 포름알데히드만 정량할 수 있으며, 대기환경 및 작업환경의 측정에 적절한 방법으로 알려져 있다. 그림 3에 AHMT와 포름알데히드 반응원리를 나타내었다. 이 방법은 AHMT용액과 대기 중의 포름알데히드가 그림 3과 같이 반응하고 그 생성물이 KIO<sub>4</sub>에 의해 산화되어 적자색으로 발색하는 것을 기본 원리로 한다(일본약회편, 1990).

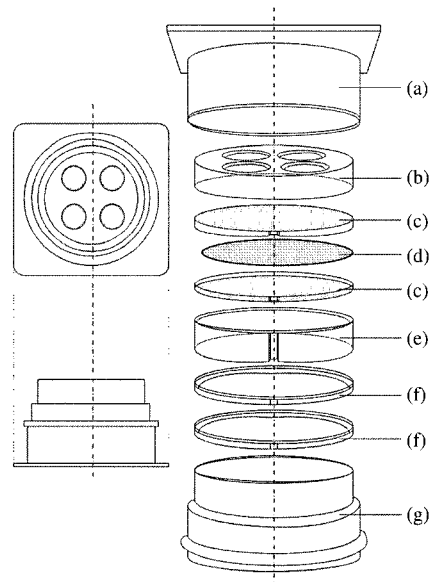


Fig. 2. Schematic diagram of a formaldehyde passive sampler. (a) upper cap, (b) diffusion barrier, (c) diffusion membrane, (d) absorbent filter, (e) spacer, (f) support ring, (g) bottom cap.

본 연구에서 사용한 시약은 모두 특급시약으로, 사용 전에 특별한 정제과정을 거치지 않았다. 흡수액은 boric acid 5 g을 초순수 1 L에 녹여 만들고, 시료채취 후 염기성의 반응조건을 만들어 주는 5 N NaOH은 200 g의 sodium hydroxide를 초순수 1 L에 녹여 제조

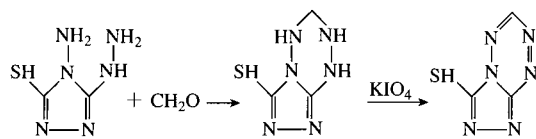


Fig. 3. A proposed mechanism of the reaction of AHMT and formaldehyde.

하며, AHMT-용액은 4-amino-3-hydrazino-5-mercapto-1,2,4-triazole 0.5g을 0.2N HCl 100 mL에 녹여 제조하였다. 또한, 산화제인 KIO<sub>4</sub> 용액은 0.2N NaOH 용액 100 mL에 potassium periodate 0.75 g을 수용상에서 가열하며 녹여 제조하였다.

패시브 샘플러는 시료채취 바로 전에 조립하여 사용하였으며, 각 실험에는 항상 공시험 (blank test)을 동시에 수행하였다. 시료채취가 끝난 후 샘플러에서 여지를 꺼내 유리병에 넣고 초순수를 2 mL을 넣어 여지에 흡수된 포름알데히드를 20분 동안 추출하며, 5N NaOH 용액 2 mL 및 AHMT 용액 2 mL를 넣고 수 회 가볍게 흔들어 섞은 후 실온에서 20분간 방치한다. KIO<sub>4</sub> 용액 2 mL를 넣고 기포의 발생이 멈출 때까지 2~5분간 흔들어 섞은 후, 550 nm 부분의 극대파장에서 흡광도를 측정하고 검량선을 이용하여 시료의 포름알데히드 농도를 구하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 여지와 흡수액의 선정

패시브 샘플러는 목적성분의 가스를 흡수하기 위해 흡수액을 함침시킬 수 있는 여지가 필요하다. 일반적으로 종이는 요소수지를 목재와 결합시켜 제조하며, 이 요소수지에 포름알데히드가 첨가되어 있을 가능성이 있다. 따라서 여지 자체에 포함되어 있는 포름알데히드는 공시험과 시료의 채취 및 정량분석에 오차를 발생시킬 수 있다.

본 연구에서는 포름알데히드 패시브 샘플러의 여지를 선정하기 위하여 5C, 5A 여지(Advantec), GF/C (Whatman), 및 chromatography paper (Whatman)를 대상으로 여지의 안정성 실험을 수행하였으며, 그 결과를 그림 4에 나타내었다. 각 여지를 지름이 2.4 cm의 원형으로 동일하게 잘라 vial에 넣고 발색액인 5

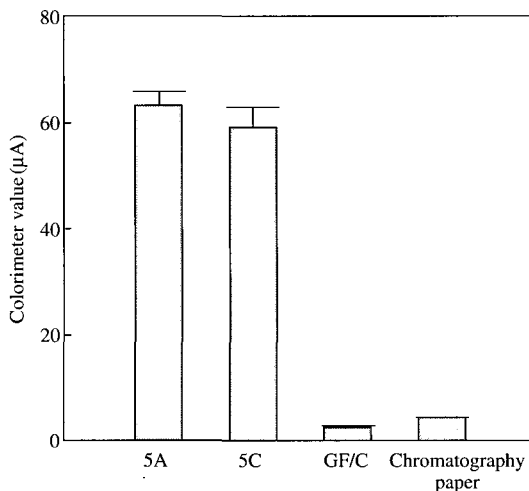


Fig. 4. Evaluation of blank of types of absorption paper.

N 수산화나트륨 용액, AHMT 용액 그리고 KIO<sub>4</sub> 용액을 주입하여 발색시켰다. 발색된 시료는 색도에 따라 빛의 흡수정도가 달라지는 차이를 이용하여 측정된 수치를 전기적 신호로 변환하는 비색계 (UM-1, (有)쓰꾸바종합과학연구소, Japan)를 사용하여 발색된 정도를 정량적으로 평가하였다. 본 연구에서 사용한 비색계 (Colorimeter)는 흡광광도법과 동일한 원리이며, 흡광광도계와의 상관성이 99.9% 이상으로 양호하게 나타났다. 그림 4와 같이 5A 여지와 5C 여지의 비색값이 평균 63.2 µA, 59.3 µA로 측정되어 여지 자체에 포름알데히드가 다량 포함된 것으로 나타났고, GF/C 여지와 크로마토그래피 여지의 비색값이 각각 평균 2.7 µA, 4.5 µA로 나타나 비교적 소량의 포름알데히드가 포함된 것으로 판단되었다. 그러나 GF/C 여지의 경우, 발색액인 강염기의 5N 수산화나트륨에 의해 여지가 부셔서 분석시료의 탁도를 증가시켰으며, 이로 인하여 시료의 분석시 오차를 유발할 개연성이 클 것으로 판단되었다.

다른 종류의 여지에 비해 상대적으로 적은 포름알데히드가 포함된 것으로 나타난 chromatography paper를 다양한 세척방법으로 여지에 포함된 소량의 포름알데히드를 제거하여 공시료의 안정성을 높이고자 하였다. 그림 5에 여지의 세척방법에 따른 공시료 세척효과를 나타내었다. 여지의 세척은 포름알데히드가 포함되어 있지 않은 초순수와 산화제로 사용되는

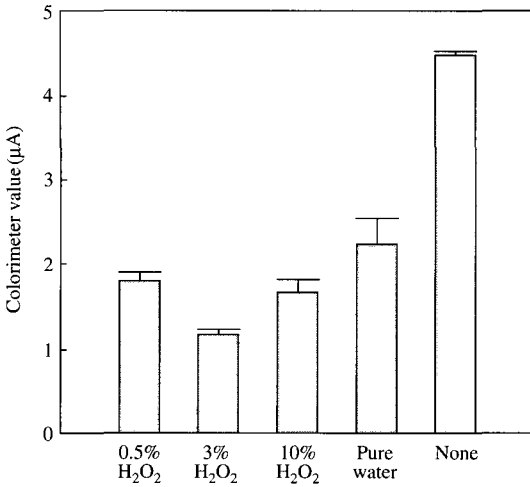


Fig. 5. Cleaning of absorption filter by different methods.

과산화수소를 0.3% (v/v), 3% (v/v), 10% (v/v)의 농도로 조절하였으며, 초음파 세척기를 사용하여 1시간동안 동일하게 세척하였다. 세척이 끝난 여지는 초순수로 여러 번 세척한 후 건조기에서 완전 건조시켰다. 그림 5와 같이 세척방법에 따른 평균 비색값은 미세척 여지 > 초순수 > 과산화수소 0.3% > 과산화수소 10% > 과산화수소 3%의 순으로 높게 나타났으며, 3% 과산화수소 용액으로 세척을 한 여지의 비색값이 평균 1.2 μA로 나타나 다른 종류의 세척용액에 비해 가장 양호한 것으로 평가되었다.

포름알데히드를 흡수하기 위하여 일정한 크기의 여지를 사용할 경우 흡수액의 종류와 농도에 따라 흡수되는 목적성분의 양은 변할 수 있다. 일반적으로 포름알데히드의 흡수액은 포름알데히드가 물에 잘 녹는 성질로 인해 증류수를 많이 사용하고 있으나 시료채취시간의 증가에 따라 흡수액의 증발에 의한 손실을 유발할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 패시브 샘플러의 흡수액이 시료채취시간동안 완전 건조되는 것을 방지하기 위해 상대적으로 점도가 큰 triethanolamine (TEA) 용액과 인산용액을 증류수와 희석하여 사용하였다. 그림 6에 흡수액의 종류와 농도별 포름알데히드의 반응감도를 나타내었다. 포름알데히드 표준용액을 일정한 농도로 희석한 후 챔버 시스템을 이용하여 질소가스를 300 mL/min의 유량으로 1시간동안 포기시켜 포름알데히드 가스를 발생시켰

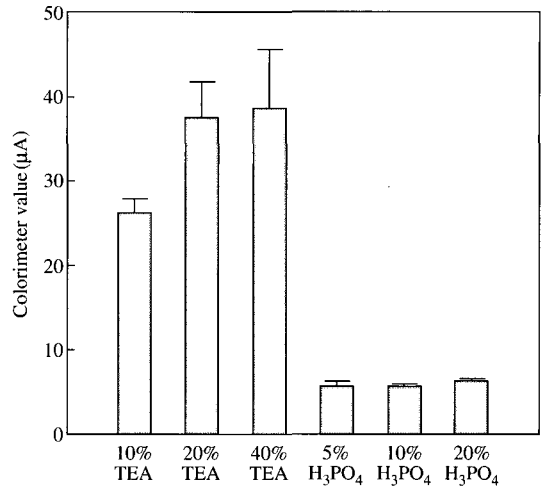


Fig. 6. Reaction sensitivity of formaldehyde by types of absorption.

다. 패시브 샘플러의 흡수액은 TEA 용액과 인산 용액으로, TEA 용액은 농도별로 10% (v/v), 20% (v/v), 40% (v/v)로 조절하였고, 인산용액은 각각 5% (v/v), 10% (v/v), 20% (v/v)의 농도로 조절하였다. 조절한 각 흡수액 100 μL를 여지에 동일하게 함침시킨 후 패시브 샘플러를 제작하여 챔버 시스템에서 동시에 시료채취하였다.

동일한 농도의 포름알데히드에 노출된 경우 인산용액은 평균 6 μA 이하의 비색값이 나타나 상대적으로 가장 낮은 반응감도를 보인 반면, TEA 20% (v/v)와 TEA 40% (v/v)의 평균 비색값이 각각 37.4 ± 4.3 μA, 38.5 ± 7.1 μA로 나타나 인산용액에 비해 포름알데히드의 반응감도가 약 6배 높게 평가되었다. TEA 용액의 농도별 포름알데히드 반응감도는 TEA 40% (v/v) > TEA 20% (v/v) > TEA 10% (v/v)의 순으로 높게 나타났으며, TEA 20% (v/v)의 정밀도 (coefficient of variation, %CV)가 약 11%로 TEA 40% (v/v)에 비해 양호한 것으로 평가되었다.

### 3.2 샘플러의 종류 선정

패시브 샘플러에 채취되는 오염물질의 양은 샘플러의 길이와 직경, 오염물질의 물리화학적 특성에 의해 제어된다. 즉, 시료채취율 (sampling rate, SR)은 대기 중 오염물질의 확산계수, 샘플러 길이 및 전단면

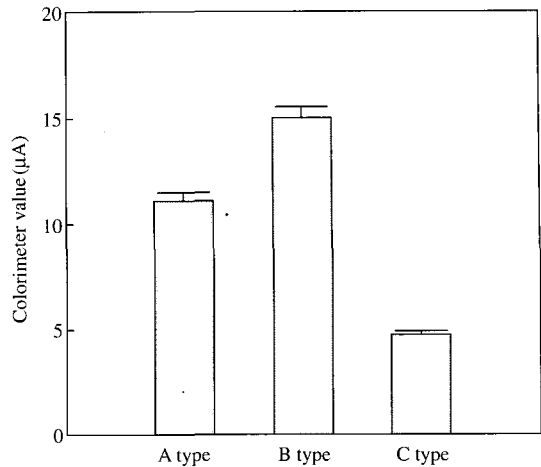
적 (cross-sectional area), 막 (semi-permeable membrane) 등과 같이 오염물질의 확산 및 흡수에 영향을 주는 샘플러의 구성인자에 의해 결정된다. 이러한 구성인자 중 Cao and Hewitt (1991)는 실내와 일반 대기에서 낮은 농도의 오염물질을 측정하기 위하여 बै지타입의 패시브 샘플러의 시료채취속도를 증가시킬 수 있도록 디자인 되어야 한다고 제안하였다. 또한, Morandi and Stock (1998)은 패시브 샘플러의 확산 길이를 반으로 줄여 시료채취속도를 두 배로 증가시킬 것을 언급하였다.

본 연구에서는 샘플러의 길이, 막 그리고 전단면적이 서로 다른 3종류의 샘플러를 대상으로 포름알데히드 반응감도를 평가하였다. 챔버 시스템을 이용하여 포름알데히드 표준용액을 일정한 농도로 희석하여 포름알데히드 가스를 발생시켰으며, 챔버에는 बै지형의 패시브 샘플러 2종류와 튜브형의 패시브 샘플러 1종류를 각각 4개씩 설치하여 1시간동안 동일한 조건에서 시료채취한 후 즉시 분석하였다.

그림 7에 패시브 샘플러의 종류에 따른 포름알데히드의 반응감도를 나타내었다. A형과 B형은 बै지형으로 샘플러의 길이가 1.7 cm, 전단면적이 8.0 cm<sup>2</sup>, 확산 조절용 뚜껑으로 동일하게 구성되어 있는 반면, 확산을 조절하는 막이 A형은 2개, B형은 1개로 제작되었으며, A형의 확산거리는 21.5 mm, B형은 4.5 mm로 다소 짧다. C형은 튜브형으로 샘플러의 길이는 4.4 cm, 전단면적이 0.8 cm<sup>2</sup>, 확산을 조절하는 막이 1개로 구성되어 있다. 그림 7과 같이 A, B, C형 샘플러의 평균 비색값이 각각 11.1, 15.0, 4.7 μA로 측정되어 전단면적이 상대적으로 큰 A형과 B형 샘플러가 상대적으로 높은 감도가 나타났다. 또한, 시료채취율을 높이기 위하여 확산길이를 상대적으로 짧게 제작한 B형 샘플러가 A형에 비해 포름알데히드의 반응감도가 약 35% 높게 나타났으며, 정밀도(%CV)가 3.5%로 양호한 것으로 평가되었다.

### 3.3 환산계수와 정밀도 및 검출한계

포름알데히드 패시브 샘플러의 환산계수 산정은 일련의 실험변수를 통제할 수 있는 챔버 시스템을 이용한 평가와 실내의 현장 평가를 통해 구체화하였다. 포름알데히드 표준용액을 여러 단계로 희석하여 챔버 시스템에서 저농도부터 고농도의 포름알데히드 가스를 발생시켜 다양한 농도조건으로 실험을 수행



A type : badge type,  $SR = D + R_1 + R_2 + R_3 + L(1.7) + A(8.0)$   
 B type : badge type,  $SR = D + R_1 + R_2 + L(1.7) + A(8.0)$   
 C type : tube type,  $SR = D + R_1 + L(4.4) + A(0.8)$   
 D = diffusion coefficient,  $R_1$  = cap for diffusion control  
 $R_{2,3}$  = membrane, L = length of sampler, A = cross sectional area

Fig. 7. Effect of diffusion length and area on the measurement of formaldehyde using several types of passive sampler.

하였고, 챔버 내 온도는  $22 \pm 3^\circ\text{C}$ , 상대습도는  $50 \pm 10\%$ 를 유지하였으며, 챔버에 4개의 포름알데히드 패시브 샘플러를 설치하였다. 또한, 챔버 뒷부분에는 흡수액을 넣은 임핀저를 설치하여 패시브 샘플러가 포름알데히드 가스에 노출되는 동일한 시간동안의 포름알데히드 농도를 측정하였다.

패시브 샘플러의 비색값을 포름알데히드 농도로 환산할 수 있는 계수를 산정하기 위하여 챔버 내부에 설치한 포름알데히드 패시브 샘플러의 비색값과 AHMT법에 의한 포름알데히드 농도와의 관계를 그림 8에 나타내었다. 그림 8과 같이 포름알데히드의 농도 ( $y$ ) =  $3.2845 \times$  비색값 ( $x$ )의 회귀식으로 나타났다. 이 회귀식의 결정계수 ( $R^2$ )는 0.9848로 평가되었으며, 전체 회귀식의 약 98.5%를 설명하고 있어 선형성이 매우 양호한 것으로 나타났다. 이러한 환산계수는 단위시간동안 시료를 채취한 포름알데히드 패시브 샘플러의 비색값에 곱하게 되며, 계산결과는 시료채취장소에서의 포름알데히드 시간가중평균농도 (time-weighted average concentration)를 의미하게 된다.

그림 9는 포름알데히드 패시브 샘플러의 누적 측정시간에 따른 환산계수를 나타내었다. 실내 중앙에 포름알데히드 패시브 샘플러 20개를 1.5 m의 일정한 높이에 설치하고 AHMT법의 임핀저는 동일한 높이에서 약 300 mL/min의 유량으로 시료를 채취하였다. 포름알데히드 패시브 샘플러는 6시간 간격으로 5개씩 수거하였고 임핀저는 6시간마다 교체하였다. 누적 측정시간에 따른 포름알데히드의 환산계수는 그림 9와 같이 6, 12, 18시간 그리고 24시간 시료채취의 경우 평균 3.3으로 일정하게 평가되어 누적 측정시간에 따른 패시브 샘플러의 환산계수는 비교적 안정한 수준임을 확인하였다.

표 1에 포름알데히드 패시브 샘플러의 정밀도를 정리하였다. 포름알데히드의 농도가 평균 22.0~230.5 ppb의 범위에서 5개의 개별군으로 구분하였으며, 각 개별군에는 4개의 패시브 샘플러를 사용하였다. 5개의 각 개별군의 정밀도는 2.4~8.8%로 나타

났으며, 전체군의 정밀도는 8.9%로 양호한 것으로 평가되었다. 또한, 포름알데히드 패시브 샘플러의 정확도는 임핀저와 흡수액을 이용한 AHMT법을 기준으로 정확도가 약 17%로 양호하게 평가되었을 뿐만 아니라 정밀도(%CV)가 10% 이내로 양호하게 평가되어 미국 국립산업안전보건연구원(The national institute for occupational safety and health)이 제시한 패시브 샘플링의 정확도 평가기준인 25%의 범위를 만족하는 것으로 나타났다(Cassinelli *et al.*, 1987).

일반적으로 자연확산과 막투과와 원리를 이용하는 패시브 샘플러는 인위적인 펌프를 사용하여 오염물질을 채취하는 active sampling 방법에 비해 시료채취율이 매우 낮기 때문에 채취되는 오염물질의 양이 비교적 적다. 본 연구에서 개발된 패시브 샘플러의 경우에도 기본적으로 1일 이상의 장시간의 시료채취를 수행해야만 검출한계를 벗어날 수 있다. 따라서,

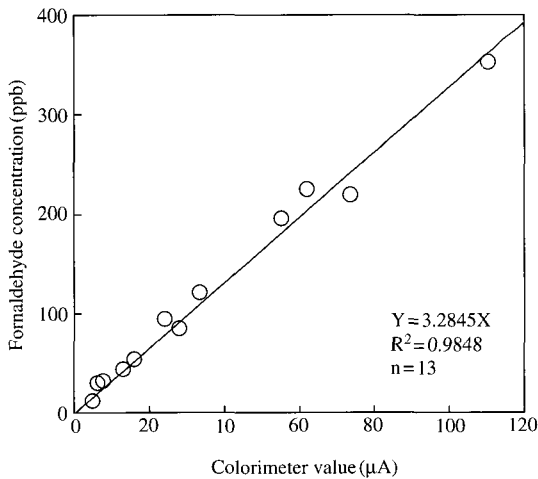


Fig. 8. Relationship between active sampling by AHMT method and passive sampling by passive sampler.

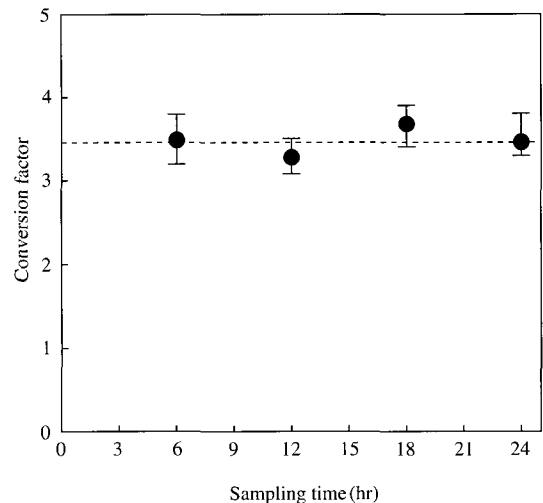


Fig. 9. Relationship between conversion factor and cumulated sampling time.

Table 1. Precision of formaldehyde passive sampler

	Concentration (ppb)				Min (ppb)	Max (ppb)	Mean (ppb)	SD	CV (%)
1st	22.4	22.4	21.7	21.4	21.4	22.4	22.0	0.5	2.4
2nd	37.8	36.4	35.4	40.6	35.4	40.6	37.5	2.3	6.1
3rd	76.0	84.4	86.1	81.2	76.0	86.1	81.9	4.5	5.4
4th	149.1	137.2	163.5	166.6	137.2	166.6	154.1	13.6	8.8
5th	225.4	212.1	237.3	247.1	212.1	247.1	230.5	15.1	6.6
Overall							105.2	9.4	8.9

현재 실내공기질 공정시험방법에서 포름알데히드를 측정하는 주시험방법인 2,4-DNPH 유도체화법과 직접적인 비교는 어렵지만, 실내공기의 장기적인 폭로에 따른 인체 영향 등의 시험방법으로 앞으로 그 활용가치가 충분하다고 판단된다.

포름알데히드 패시브 샘플러의 검출한계 (limit of detecton, LOD)는  $\bar{b} + 3s$ , 정량한계 (limit of quantitation, LOQ)는  $\bar{b} + 10s$ 를 이용하여 구할 수 있다 (Gillett *et al.*, 2000).  $\bar{b}$ 는 공시험값의 평균이며,  $s$ 는 공시험값의 표준편차이다. 24시간 측정에 사용된 포름알데히드 패시브 샘플러의 경우 LOD는 7.5 ppb, LOQ는 10.2 ppb로 평가되었다.

**3.4 환경인자의 영향**

대기의 확산과 밀접한 관련이 있는 환경인자인 온도, 습도, 기류의 속도가 패시브 샘플러의 시료채취에 미치는 영향을 평가하고자 하였다. 실험인자를 통제할 수 있는 챔버 시스템을 이용하였으며, 온도와 습도 및 기류의 속도는 probe 형태의 센서로 측정하였다.

온도의 영향성 평가는 챔버 시스템을 이용하여 일반적인 평균 실내온도 범위와 유사하게 19~28°C의 범위로 재현하였으며, 이러한 온도 범위 내에서 19, 25, 28°C의 세 구간으로 온도를 일정하게 통제하였다.

그림 10에 온도 변화에 따른 포름알데히드 패시브

샘플러의 환산계수를 나타내었다. 19, 25, 28°C의 구간에서 포름알데히드 패시브 샘플러의 환산계수는 각각 3.2, 3.2, 3.4로 평가되어 온도의 변화에 따른 패시브 샘플러의 환산계수는 비교적 일정하게 나타났다. 온도에 따른 패시브 샘플러의 환산계수의 변화를 통계적으로 검정하기 위하여 일원배치 분산분석 (one-way ANOVA)을 유의수준 5%에서 수행하였으며, 그 결과  $p$ -value가 0.6875로 평가되어 온도에 따른 패시브 샘플러의 환산계수는 차이를 보이지 않는다고 판단된다.

챔버 시스템을 이용하여 습도에 따른 포름알데히드 패시브 샘플러의 환산계수를 평가하였다. 가습용 임핀저에 초순수를 100 mL씩 채운 후, 가습용 임핀저의 개수를 늘려 챔버의 상대습도를 70%까지 증가시켰으며, 상대습도를 80% 이상으로 재현하기 위해 챔버 안에 초순수를 소량 주입하여 자연증발이 되도록 실험과정을 설계하였다.

그림 11에 습도에 따른 패시브 샘플러의 환산계수를 나타내었다. 챔버의 내부는 36.7~88.4%의 상대습도 범위로 조절하였으며, 크게 4개의 구간으로 나누어 습도가 패시브 샘플러의 환산계수에 미치는 영향을 평가하였다. 상대습도가 각각 36.7, 39.3, 59.7, 88.4% 일때, 패시브 샘플러의 환산계수는 3.3, 3.1, 3.2, 3.3으로 일정하게 나타났으며, 유의수준 5%에서

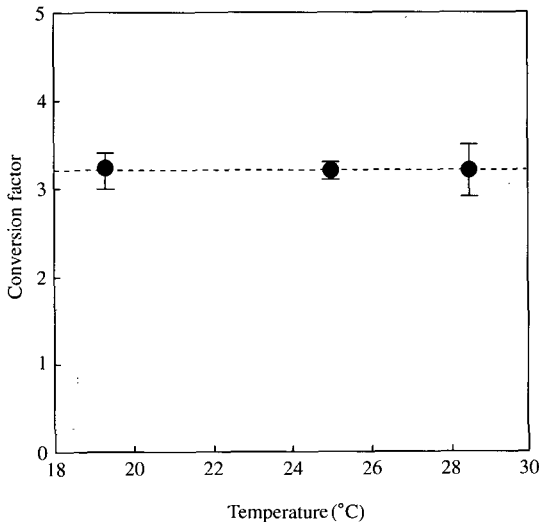


Fig. 10. Change of the conversion factor of formaldehyde passive sampler by temperature change.

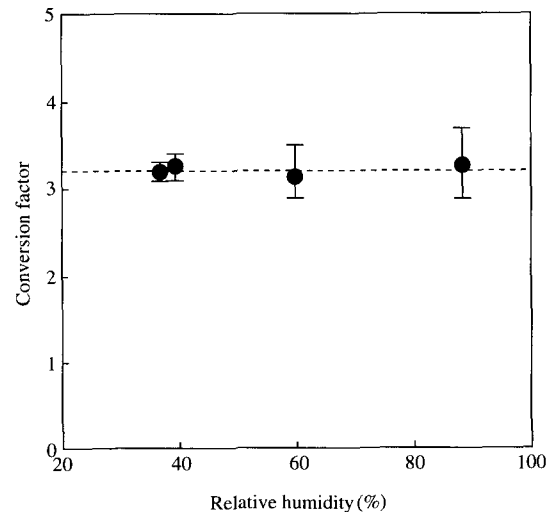


Fig. 11. Change of the conversion factor of formaldehyde passive sampler by relative humidity change.



분산분석을 수행하여 *p*-value가 0.6371로 평가되어 패시브 샘플러는 습도의 영향은 작은 것으로 생각된다.

챔버 시스템을 이용하여 기류속도에 따른 패시브 샘플러의 환산계수의 변화를 평가하고자 하였다. 기류속도의 변화는 챔버에 장착된 팬 (fan)에 흐르는 전류를 저항( $\Omega$ )으로 일정하게 조절하여 팬의 속도를 변화시켰다. 기류의 속도는 일반적인 실내와 작업장의 실내 기류속도와 유사하게 0.02~0.25 m/sec의 범위로 세부적으로는 0.02, 0.06, 0.13, 0.25 m/sec로 네 구간으로 구분지어 실험을 수행하였다.

그림 12에 기류의 속도에 따른 패시브 샘플러의 환산계수를 나타내었다. 기류속도가 0.02 m/sec 일 경우, 패시브 샘플러의 환산계수는 3.2로 나타나 패시브 샘플러의 시료채취속도가 비교적 안정적으로 평가되었다. 그러나, 기류의 속도가 0.02 m/sec 이상으로 증가될 경우, 패시브 샘플러의 환산계수는 각각 2.8, 2.1, 1.1로 감소하였고, 기류의 속도가 증가할수록 시료채취속도가 증가하여 패시브 샘플러의 환산계수는 감소하는 것으로 나타났다. 특히, 기류 속도가 0.13와 0.25 m/sec 사이에서 시료의 포집속도가 월등히 높아지는 것으로 나타났다.

실내의 기류속도는 건물의 구조, 환기횟수, 환기시설의 유무에 따라 달라지는 것으로 알려져 있다. 대체적으로 일반 주택의 경우 실내공간의 기류는 무풍

과 흡사하며, 창문과 팬 등과 같은 기류속도가 다소 빠른 환기시설의 주변을 제외한 공간에서 시료채취를 수행한다면 실내공기질의 오염정도를 과대평가하지 않고 정확한 측정이 이루어 질 수 있을 것으로 생각된다.

### 3.5 시료 및 공시료의 안정성

본 연구에서는 시료채취를 수행한 패시브 샘플러와 시료채취를 하지 않은 공시료의 안정성을 평가하였다. 시료채취는 20개의 패시브 샘플러를 동시에 설치하여 24시간 후 모두 수거하였다. 시료채취를 수행한 20개의 패시브 샘플러 중에서 5개는 즉시 분석하였고, 시료채취일로부터 2, 7, 22일째 되는 날에 각각 5개의 패시브 샘플러를 분석하였다. 시료채취를 하지 않은 공시료도 같은 시간에 각각 5개의 패시브 샘플러를 분석하여 시료 및 공시료의 안정성과 패시브 샘플러간의 재현성을 평가하였다.

시료와 공시료의 보관은 공기가 통하지 않는 지퍼백에 넣은 후, 밀봉되는 상자에 넣어 상온에서 보관하였으며, 그림 13에 시료 및 공시료의 장기 안정성을 나타내었다. 시료채취 후 즉시 분석한 시료의 평균 비색값은 14.4  $\mu$ A로 측정되었으며, 시료의 안정도는 2일후 0.96, 7일 후 0.79, 22일 후 0.75로 평가되어 시간이 경과함에 따라 시료의 안정도는 약간 감소하는 경향으로 나타났다. 공시료의 안정도는 2일

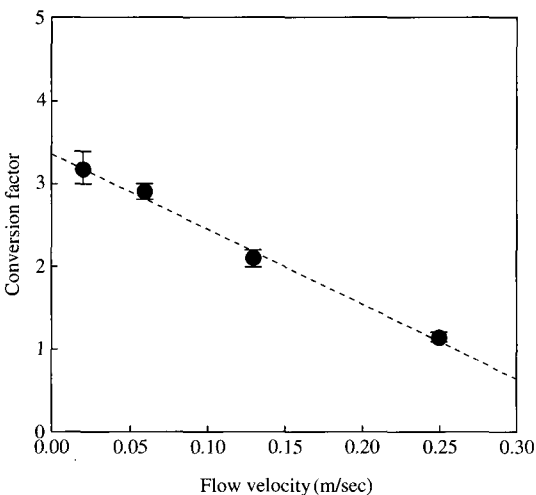


Fig. 12. Change of the conversion factor of formaldehyde passive sampler by flow velocity change.

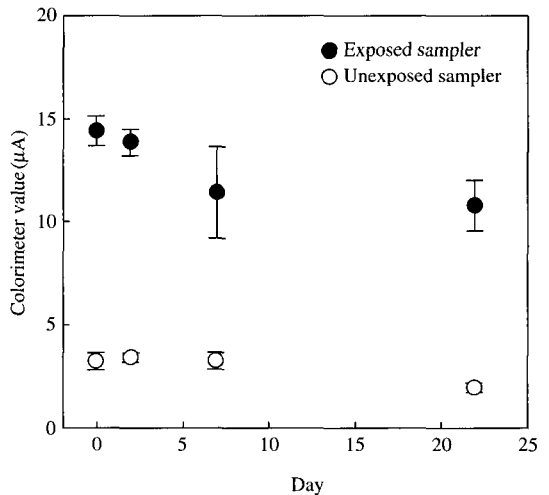


Fig. 13. Stability of exposed and unexposed passive sampler by storage period.

후 1.06, 7일 후 1.03으로 양호한 수준의 안정성을 확인한 반면, 22일 후의 공시료의 안정도는 0.63으로 감소하였다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 포름알데히드의 측정방법 중 발색법인 AHMT법을 사용한 패시브 샘플러를 개발하기 위하여 흡수액, 여지, 패시브 샘플러의 종류에 따른 포름알데히드의 반응감도를 평가하였으며, 이러한 결과를 토대로 제작된 포름알데히드 패시브 샘플러의 정밀도와 정확도를 평가하였다.

1) Chromatography paper가 5A와 5C 여지에 비해 약 13배 적은 포름알데히드를 포함하고 있어 상대적으로 가장 안정하게 평가되었으며, 여지에 포함된 소량의 포름알데히드는 3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 용액으로 세척을 하여 약 73%의 발색저감이 나타났다.

2) 흡수액은 TEA 용액이 인산용액에 비해 약 6배 높은 반응감도가 나타났으며, 20% TEA용액의 정밀도가 약 11%로 상대적으로 양호하게 평가되었다.

3) 전단면적이 크고 확산길이가 짧은 뱃지형 패시브 샘플러의 반응감도가 상대적으로 높게 나타났으며, 정밀도가 약 3.5%로 우수하게 평가되었다.

4) 포름알데히드 패시브 샘플러의 환산계수는 3.3으로 나타났다. AHMT법을 사용한 포름알데히드 패시브 샘플러의 정확도는 임핀저와 흡수액을 사용한 AHMT법을 기준으로 약 17%로 평가되었으며, 정밀도는 8.9%로 나타났고, LOD와 LOQ는 각각 7.5 ppb와 10.2 ppb이다.

5) 설정된 온도(19~28°C) 및 습도(37~88%)의 범위에서는 패시브 샘플러의 환산계수가 안정적으로 평가된 반면, 기류속도(0.02~0.25 m/sec)의 경우 기류속도가 증가할수록 시료채취율이 증가하여 패시브 샘플러의 환산계수는 감소하는 경향이 나타났다.

6) 시료의 안정도는 2일 후 0.96, 7일 후 0.79로 평가되었으며, 공시료의 경우 2일 후 1.06, 7일 후 1.03으로 평가되었다.

#### 감사의 글

본 연구는 차세대 핵심환경기술개발사업의 일환으로 수행되었으며, 연구비를 지원해 주신 관계기관에

감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

- 김윤신(1993) 실내공기오염에 관한 소고, 한국대기보전학회지, 9(1), 33-43.
- 백성욱, 김윤신(1998) 도시지역 실내환경 유형별 공기질 특성평가-가정, 사무실 및 식당을 중심으로, 한국대기보전학회지, 14(4), 343-360.
- 이병국, 안규동, 연유용(1994) 확산형포집기와 활성탄관을 이용한 공기중 혼합 유기용제 측정에 관한 연구, 한국산업위생학회지, 4(2), 17-24.
- 일본 약회편(1990), 위생시험법주해, 금원출판사, 1451-1452.
- 임봉빈, 정의석, 김선태(2004) 형광물질을 이용한 대기 중 오존 passive sampler의 개발, 한국대기환경학회지, 20(4), 483-491.
- 황윤정, 박상근, 백성욱(1998) 공기중 포름알데히드 측정을 위한 크로모트로핀산법과 DNPH/HPLC방법의 비교·평가, 한국대기환경학회지, 14(5), 519-524.
- Cao, X.L. and C.N. Hewit(1991) Application of passive samplers to the monitoring of low concentration organic vapours in indoor and ambient air, Environmental Technology, 12, 1055-1062.
- Cassinelli, M.E., R.D. Hull, J.V. Crable, and A.W. Teass (1987) Protocol for the evaluation of passive monitors. Diffusive sampling In: A. Berlin. R.H. Brown and K.J. Saunders (eds) An alternative approach to workplace air monitoring. Royal Society of Chemistry, London, 190-192.
- Fieldfield, S. and M. Fraser (2000) Field intercomparison of novel optical sensor for formaldehyde quantification, Geophysical Research Letters, 27(14), 2093-2096.
- Gillett, R.W., H. Kreibich, and G.P. Ayers (2000) Measurement of indoor formaldehyde concentrations with a passive sampler. Environmental Science & Technology, 34, 2051-2056.
- Gupta, S., S. Saksena, V.R. Shankar, and V. Joshi (1998) Emission factors and thermal efficiencies of cooking biofuels from five countries, Biomass and Bioenergy, 14(5), 547-559.
- James, J.Q., M.D. Lebowitz, J.P. Michaud, and D. Bronnimann (1989) Formaldehyde exposure and acute health effects study, Environment International, 15(1), 169-176.
- Leena, M., J. Jouni, and S. Olli (1992) The effect of air humidity

- dification on symptoms and perception of indoor air quality in office. Arch. of Env. Health, 47(1), 8-15.
- Michael, D. and S. Douglas (1992) Indoor Air 90' Health Effects Associated with Indoor Air Contaminants Arch. of Env. Health, 47(1), 6-7.
- Morandi, M.T. and T.H. Stock (1998) Personal exposures to toxic air pollutions, The Mickey Leland National Urban Air Toxics Research Center, Houston, 2, 38-39
- Nelson (1986) Contribution of formaldehyde to respiratory cancer, Environmental health perspectives.
- Wolfgang, M. (1989) The use of a passive sampler for the simultaneous determination of long-term ventilation and VOC concentrations, Environmental International, 15, 537-544.