

## DNPH cartridge/LC-MS 방법에 의한 카르보닐화합물 분석에 관한 연구

### Analysis of Carbonyl Compounds using DNPH Cartridge with LC-MS

조 덕 희\* · 송 일 석

경기도보건환경연구원 약취분석팀

(2005년 10월 31일 접수, 2006년 3월 2일 채택)

Deok-Hee, Cho\* and Il-Seok, Song

Odor Analysis Team, Gyeonggi-do Institute of Health and Environment

(Received 31 October 2005, accepted 2 March 2006)

#### Abstract

Several carbonyl compounds are important because of their irritant and toxic properties, mutagenicity and carcinogenicity. Therefore, they are regulated in Korean odor emission standard.

In this study, atmospheric pressure ionization-mass spectrometry (API-MS) is used for the analysis of carbonyl compounds after derivatization with 2, 4-dinitrophenylhydrazine (DNPH) and liquid chromatographic separation. In the negative ion mode, the  $[M-H]^-$  pseudomolecular ions are most abundant for the carbonyls. Analytical parameters such as linearity, repeatability and minimum detection limit were evaluated.

The linearities ( $r^2$ ) for carbonyls were 0.9977~0.9999 when analyte concentration ranges from 25 to 250  $\mu\text{g/L}$  ( $n=6$ ). The relative standard deviations (%RSD) for carbonyls were 0.55~3.51% for concentration of 100  $\mu\text{g/L}$  ( $n=5$ ). The minimum detection limit (MDL) was 1.88  $\mu\text{g/L}$  (0.27 ppb) for i-valeraldehyde. It was shown that LC-MS method has a great potential for carbonyl compounds analysis.

**Key words :** Carbonyl compounds, LC-MS, DNPH cartridge, Analysis method

#### 1. 서 론

악취는 감각적이고 주관적인 오염물질로 상황에 따라 또는 개인의 성향에 따라 문제의 심각성 여부와 정도가 판단되기 때문에 정량적인 측정이 어려운 물질이다. 또한 많은 종류의 성분이 섞여 발생하는

복합적인 감각공해로서 악취의 강도만으로 인체에 어떤 영향을 미치는지 판단하기 어려울 뿐만 아니라, 그 원인물질로서 그 양을 정확하게 측정할 수 있어도 악취의 강도나 질적 내용까지는 객관적으로 정확하게 정량적으로 표현할 수가 없다(정여림, 2002). 악취는 직접 후각으로 느끼는 환경오염의 지표로 극히 낮은 농도에서도 피해를 유발하여 대기질 전반에 대한 불신을 초래하며, 경기도 반월공업단지 등과 같이 공업지역과 주거지역이 근접 또는 혼재하여 악취

\*Corresponding author.

Tel : +82-(0)31-250-2593, E-mail : deokheec@kg21.net

오염에 근본적으로 취약한 구조로 도시가 형성되어 있어 연간 환경민원의 대부분이 악취현상과 관련된 내용으로(김덕현 등, 2002) 쾌적한 대기질을 원하는 요구가 점점 커지고 있다. 따라서 환경부에서 2004년 2월에 악취방지법을 제정하였고, 2005년 2월에 시행령 및 시행규칙을 공포하여 악취관리를 실시하고 있으며, 악취공정시험방법에서 공기희석관능법으로 복합악취를, 기기분석법에 의하여 악취의 원인물질(지정악취물질)을 분석하고 있다. 지정악취물질로 암모니아, 황화수소, 아세트알데하이드, 스타이렌 등 12가지 화합물이 환경부령으로 지정 고시되어 있으며, 이러한 지정악취물질 중에서 알데하이드계 화합물은 폐수수탁처리시설에서 폐수 증발농축시설의 가스를 고온산화 시킬 때 유기물이 산화되어 발생되며, 사료제조시설에서 유기물을 가열·가공 시 유기물 내 알데하이드가 탈착 또는 유기물로부터 생성되고, 도장시설에서 용제의 주성분인 톨루엔, 크실렌 등의 고온산화 시 생성된다. 폐기물소각시설, 아스콘제조시설의 아스팔트저장고, 도료제조시설의 혼합, 용해, 반응공정, 목재가공시설의 도장과정, 하수처리시설의 최종침전지 및 탈수시설, 음식물 퇴비화시설, 핵사민 제조시설, 계면활성제, 감광제 제조시설, 농약 제조시설, 열경화성 수지장판 제조시설, 피혁 및 유지 가공시설, 장유(된장, 간장)제조시설의 폐수처리장, 발효(주정)시설, 전분 및 당류 제조시설, 제지제조시설, 접착제 등과 같은 제조공정 등에서도 발생된다(환경부, 2003). 또한 차량으로부터 직접 배출되며, 일부 국가에서는 자동차의 연료로서 가솔린대신 메탄올, 에탄올 등을 첨가한 대체연료를 사용하기 때문에 배기가스 중 폼알데히드와 아세트알데하이드의 농도가 증가하고 있다(Williams and Grogjean, 1990).

카르보닐화합물은 탄화수소의 불완전연소의 부산물로서 생성되는 1차 화합물일 뿐만 아니라 대기중 유기화합물의 광산화에 의해서 중간생성물로 형성되는 2차 화합물이기도 하며(Chang and Lee, 1995); 오존, 과산화아세틸질산염(PANs), 과산화카르복실산을 포함하는 산화물과 카르복실산 형성에 있어서의 전구체로 작용하는 동시에 광분해, 수산화라디칼( $\cdot$ OH) 또는 질산염라디칼( $\text{NO}_3 \cdot$ )과의 반응 또는 치환성이 있는 광산화에 의해서도 형성될 수 있다(Vairavamthy et al., 1993; Carlier et al., 1986).

폼알데히드는 눈, 코, 목을 자극하고 기관지 천식,

피부 알레르기를 일으킬 뿐만 아니라 동물실험결과 발암가능성물질로 여겨지고 있으며, 아세트알데히드 및 이들 산화물 역시 돌연변이원성 물질로서 연구의 대상이 되고 있다(Zhang et al., 1994).

카르보닐화합물의 측정법으로 2, 4-Dinitrophenylhydrazine(DNPH)유도체화법은 시료포집 시 알데하이드 뿐만 아니라 케톤과도 쉽게 반응하여 안정한 DNPH유도체를 형성하게 되므로 카르보닐화합물에 대한 측정이 가능하다. DNPH카트리지에 시료포집 후 상온에서는 2주, 냉장보관에서는 4주 동안 안정한 것으로 입증되어 각 시료포집장소로부터 실험실까지 운반하는데 따른 문제점은 발견되지 않으나 시료포집 시 오존에 의한 방해가 심하기 때문에 오존 스크러버를 사용하여 오존을 반드시 제거해야 하는 것으로 알려져 있으며(황윤정 등, 1996; Sirju and Shepson, 1995), 분석은 DNPH카트리지로 유도체 화하여 가스 크로마토그래피나 고성능 액체크로마토그래피법으로 분석하는 방법이 주로 사용되고 있다.

본 연구에서는 카르보닐화합물을 2, 4-Dinitrophenylhydrazine(DNPH)카트리지로 유도체화 시킨 다음 아세토니트릴로 용출 후 액체크로마토그래피-질량분석기법(LC-MS)으로 최적조건을 정량화하고, 이 분석방법을 이용하여 경기도 반월도금산업단지에서 공업지역(industrial area), 경계지역(boundary area), 영향지역(affected area)별로 카르보닐화합물 농도분포를 조사하고자 수행하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 시약 및 표준용액

#### 2.1.1 용매

유도체화된 카르보닐화합물의 용출 및 용리액으로 사용된 아세토니트릴(acetonitrile, ACN), 증류수는 HPLC grade로 Bardick & Jackson(U.S.A.)사에서 구입하여 사용하였다.

#### 2.1.2 표준물질

유도체화된 carbonyl-DNPH 혼합표준액(formaldehyde, acetaldehyde, acrolein, acetone, propionaldehyde, crotonaldehyde, butyraldehyde, benzaldehyde, i-valer-

**Table 1. Physical and chemical characteristics.**

Item	Characteristic
Adsorbent	Chromatographic grade silica coated with 2,4-dinitrophenylhydrazine
Particle size	150 to 250 $\mu\text{m}$
DNPH cartridge	DNPH loading 0.29% (1 mg/cartridge)
Capacity	Approximately 75 $\mu\text{g}$ carbonyls
Pressure drop	7 kPa below at 1.5 L/min
Background	0.1 $\mu\text{g}$ below as formaldehyde 0.1 $\mu\text{g}$ below as acetaldehyde 0.5 $\mu\text{g}$ below as acetone

aldehyde, n-valeraldehyde, o-tolualdehyde, m-tolualdehyde, p-tolualdehyde, hexaldehyde, 2, 5-dimethylbenzaldehyde, each compound at 15 mg/L as carbonyl in ACN, Supelco, U.S.A.)을 아세토니트릴 (ACN)으로 희석하여 0.5 mg/L의 중간표준용액을 제조한 후, 중간표준용액을 아세토니트릴로 희석하여 25, 50, 100, 150, 200, 250  $\mu\text{g/L}$ 의 표준용액을 제조하여 사용하였다.

### 2. 2 DNPH 카트리지

카르보닐화합물의 흡착 및 유도체화에 사용된 2,4-dinitrophenylhydrazine (DNPH) 카트리지는 LpDNPH cartridge (Supelco, U.S.A.)를, 오존제거를 위해 Lp-DNPH Ozone Scrubber (Supelco, U.S.A.)를 사용하였으며, DNPH카트리지의 물리화학적 특성은 표 1에 나타내었다.

### 2. 3 시료채취

현장에서 카르보닐화합물 포집 시 오존이 존재하면 DNPH유도체가 감소되거나, 오존과 DNPH가 반응하여 인위적인 불순물이 형성될 수 있으므로(황운정 등, 1996; Slemer, 1991), 시료포집 시 DNPH카트리지 앞에 오존스크러버를 장착하고 적산유량계 (SIBATA  $\Sigma$ -300, Japan)를 이용하여 1.5 m의 높이에서 직사광선을 피해 그늘에서 1.0 L/min의 유량으로 10분 동안 포집하였다. 포집된 시료는 마개를 한 후 알루미늄호일로 포장하여 외부공기 및 햇빛을 차단시켜 운반하여 즉시 또는 용매로 추출하기 전까지 냉장(4°C 이하)보관하여 1일 이내에 분석하였다.

**Table 2. Operation conditions for LC-MS.**

Class	Condition
Column flow	0.2 L/min
Column Temp.	30°C
Injection volume	5 $\mu\text{L}$
Gradient Timetable	Solvent B <sup>1)</sup> 100% held 1 min, decrease solvent B to 85% for 19 min, decrease solvent B to 60% for 3 min and held 1 min, solvent A <sup>2)</sup> 100% held 2 min, and solvent B 100% held 9 min. (total time 35 min)
PDA Detector ( $\lambda$ )	350 ~ 370 nm
Mode	ESI negative, SIR mode
Capillary	3.5 kV
Cone	20 V
Extractor	3.0 V
Mass (Source)	Source Temp. 120°C
Desolvation Temp.	300°C
Cone gas flow	10 L/hr
Desolvation gas flow	400 L/hr
Multiplier	500 $\times$ V

<sup>1)</sup>Water : acetonitrile=50 : 50

<sup>2)</sup>Acetonitrile 100%

## 2. 4 분석방법

DNPH카트리지에 포집된 시료는 아세토니트릴 (ACN) 5 mL로 용출하였으며, 용출액은 2 mL 바이얼 (Waters)에 담은 후 마개로 밀봉하여 실험하였다. 카르보닐화합물 분석에 Waters 2695 separation module 과 Waters 2996 Photodiode Array Detector를 장착한 Micromass ZQ (Waters, U.S.A.)에 C<sub>18</sub> 컬럼 (XTerra MSC18 3.5  $\mu\text{m}$ , 2.1  $\times$  150 mm, Waters)을 사용하여 표 2의 조건으로 분석하였다. 정량을 위해서 SIR (selected ion record) mode를 이용하여 [M-H]<sup>-</sup> pseudo-molecular 이온을 선택하여 카르보닐화합물 정량에 사용하였으며 선택된 이온들은 표 3에 나타내었다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3. 1 분석의 직선성 및 재현성

카르보닐화합물 분석을 위한 LC-MS분석법의 직선성 (linearity)을 알아보기 위해서 유도체화된 카르보닐화합물 표준용액 25, 50, 100, 150, 200, 250  $\mu\text{g/L}$  carbonyl로 분석하였으며, 재현성 (Reproducibility)은 카르보닐화합물 농도 100  $\mu\text{g/L}$ 을 5회 분석하여 상대

표준편차(%RSD)로 나타내었다.

표 4에서와 같이 카르보닐화합물의 상관계수( $r^2$ )는 검량선 농도범위 25~250  $\mu\text{g/L}$  ( $n=6$ )에서 LC-MS 분석방법과 Photodiode Array (PDA) 분석에서 각각 0.9977~0.9999, 0.9991~0.9999으로 직선성이 우수하게 나타났으며, 상대표준편차(%RSD)는 LC-MS 분석법에서 0.61~3.51%, PDA (UV) 분석법에서 0.36~0.77%로 높은 재현성을 나타냈다. 이는 악취 공정시험방법의 (환경부, 2005) HPLC 분석법에서 검량선 농도범위 0.1~10  $\text{mg/L}$  범위에서  $r^2=0.98$  이상

및 1  $\text{mg/L}$ 의 농도에서 상대표준편차 10% 이내를 만족하였으며, Suze *et al.* (2004)은 atmospheric pressure photoionization-mass spectrometry (APPI-MS)와 atmospheric pressure chemical ionization-mass spectrometry (APCI) 방법에서 아세트알데하이드의 직선성( $r^2$ )이 각각 0.993, 0.996 이었으며, 김덕현 등 (2004)의 연구에서도 아세트알데하이드 농도 100, 250, 500, 1,000 ppb를 HPLC 방법으로 분석한 결과 상관계수( $r^2$ )가 0.999998, 김기현 등 (2005)의 연구에서도 DNPH 카트리지로 유도체화시켜 HPLC로 분석시 카르보닐화합물의 재현성이 상대표준편차로 1.22~2.67%로 나타났다. 따라서 DNPH로 유도체화 시킨 후 LC-MS 분석방법의 직선성 및 재현성이 우수하다고 판단된다.

**Table 3. Molecular mass series of DNPH-carbonyl derivatives.**

DNPH derivative of:	MW	Molecular ion [M-H] <sup>-</sup>
Formaldehyde	210	209
Acetaldehyde	224	223
Acrolein	236	235
Acetone	238	237
Propionaldehyde	238	237
Crotonaldehyde	250	249
Butyraldehyde	252	251
Benzaldehyde	286	285
i-Valeraldehyde	266	265
n-Valeraldehyde	266	265
o-Tolualdehyde	300	299
m-Tolualdehyde	300	299
p-Tolualdehyde	300	299
Hexaldehyde	280	279
2,5-Dimethylbenzaldehyde	314	313

### 3. 2 검출한계

최소검출한계 (Minimum Detection Limit, MDL)를 결정하기 위하여 악취공정시험방법에서와 같이 검출한계에 다다를 것으로 생각되는 카르보닐화합물의 표준용액 농도 25  $\mu\text{g/L}$ 을 7회 반복측정한 후 이 농도 값을 바탕으로 하여 표준편차에 3.14 (7회 반복분석에 대한 99% 신뢰구간에서의 자유도 값)를 곱하여 (환경부, 2005) 나타내었다.

LC-MS 방법의 카르보닐화합물의 엑상시료 중 검출한계 ( $\mu\text{g/L}$ )와 이들 농도에 대응하는 대기 중 농도로 환산한 값 (ppbv) 들을 표 5에 나타내었다. 폼알데

**Table 4. Correlation coefficients ( $r^2$ ) of linearity and repeatability (100  $\mu\text{g/L}$ ) at standard concentration range from 25 to 250  $\mu\text{g/L}$ .**

Compound	R.T. (min)	$r^2$ (PDA) <sup>1)</sup>	%RSD (PDA) n=5
Formaldehyde	5.2	0.9998 (0.9991)	0.61 (0.36)
Acetaldehyde	6.6	0.9996 (0.9996)	1.44 (0.57)
Acrolein	8.6	0.9998	0.75
Acetone	8.7	0.9990	2.61
Propionaldehyde	9.7	0.9992 (0.9999)	1.92 (0.35)
Crotonaldehyde	11.9	0.9999	1.97
Butyraldehyde	13.9	0.9999 (0.9998)	1.89 (0.75)
Benzaldehyde	15.8	0.9987	0.55
i-Valeraldehyde	18.3	0.9977 (0.9998)	3.51 (0.39)
n-Valeraldehyde	19.4	0.9994 (0.9997)	2.34 (0.77)
o-Tolualdehyde	20.9	0.9990	3.09
m+p-Tolualdehyde	21.6	0.9986	2.37
Hexaldehyde	26.2	0.9992	1.58
2,5-Dimethylbenzaldehyde	26.6	0.9992	0.84

<sup>1)</sup>Photodiode Array Detector (PDA)

**Table 5. Minimum detection limit (MDL), at standard concentration range from 25 to 250 µg/L.**

Compound	MDL (PDA <sup>1)</sup> , µg/L)	MDL (PDA, ppb) <sup>2</sup> , (n=7)
Formaldehyde	1.24 (3.77)	0.34 (1.04)
Acetaldehyde	2.29 (0.65)	0.48 (0.43)
Acrolein	2.62	0.44
Acetone	3.50	0.50
Propionaldehyde	3.87 (0.90)	0.55 (0.40)
Crotonaldehyde	2.76	0.39
Butyraldehyde	2.64 (0.69)	0.38 (0.31)
Benzaldehyde	2.15	0.31
i-Valeraldehyde	1.88 (0.43)	0.27 (0.19)
n-Valeraldehyde	5.30 (1.33)	0.75 (0.59)
o-Tolualdehyde	2.52	0.36
m+p-Tolualdehyde	1.38	0.20
Hexaldehyde	1.42	0.20
2, 5-Dimethylbenzaldehyde	1.10	0.16

<sup>1</sup>Photodiode array detector

<sup>2</sup>Estimated by sample volume of 10 L (1 L/min, 10 min)

히드, 아세트알데하이드, i-발레르알데하이드의 검출 한계는 각각 1.24, 2.29, 1.88 µg/L이었으며, PDA검출기로 분석 시 폼알데히드, 아세트알데하이드, i-발레르알데하이드의 검출한계가 각각 3.77, 0.65, 0.43 µg/L이었다. 그리고 10 L의 시료공기를 포집할 경우 대기중의 농도로 환산하였을 경우 LC-MS분석법에서 폼알데히드, 아세트알데하이드, i-발레르알데하이드의 검출한계가 각각 0.34, 0.48, 0.27 ppb에 해당되므로 일반적으로 실제 대기중에서의 검출한계는 매우 낮은 값이다. 악취공정시험방법에서의 최소검출한계는 알데하이드를 측정하여 i-발레르알데하이드로서 1 ppb 이하를 만족하였으며, 김덕현 등 (2004)의 연구에서도 아세트알데하이드 농도 100, 250, 500, 1,000 ppb를 HPLC방법으로 분석한 결과 최소감지농도는 6.6 ppb, 김기현 등 (2005)의 연구에서도 DNPH 카트리지를 이용한 샘플링과 HPLC로 분석 시 아세트알데하이드의 검출한계농도가 0.33 ppb, 다른 카르보닐화합물은 0.24~0.37 ppb로 나타났다.

**3. 3 현장 공시료 (field blank) 평가**

공시료 중의 측정대상물질 (카르보닐화합물) 함유 농도 변화를 알아보기 위하여 측정지점별로 실제 시료를 포집하는 동안 시료포집과 동일한 조건하에서 2개 회사제품을 대상으로 실험하였다. DNPH카트리

지 (현장 공시료, field blank)를 공기 중에 폭로시켰을 때 공시료 및 현장 시료 (field sample)의 카르보닐화합물 농도를 표 6에 나타내었다. 표 6에서와 같이 A사 제품의 경우 DNPH카트리지 당 폼알데히드 함유량이 각각 0.069, 0.034 µg으로 시료포집환경에 따라 2.0배, 아세트알데하이드는 0.462, 0.319 µg으로 1.5배의 차이를 나타냈으며, B사 제품의 경우에서도 시료포집환경에 따라 폼알데히드 및 아세트알데하이드의 DNPH카트리지 당 함유량 차이가 각각 1.5배, 1.3배의 차이를 나타냈다.

1.0 L/min의 유량으로 10분 동안 포집한 현장 시료 (field sample)와 현장 공시료 (field blank)를 비교 분석할 때 A사 제품의 경우에서 Field 1의 경우 현장 시료보다 현장 공시료의 아세트알데하이드 함유량 7.2% 높게, B사의 제품에서도 Field 3에서 아세트알데하이드의 경우 현장 공시료의 카르보닐화합물 농도가 15.1% 높게 분석되었다. 이는 현장의 시료포집환경에 따라 DNPH cartridge에 함유되어 있는 카르보닐화합물 및 대기 중에서 포집된 카르보닐화합물의 농도변화가 있어 카르보닐화합물 분석에 오차가 발생할 수 있으며, 시료중의 카르보닐화합물 농도가 낮을 것이라고 예상되는 지점에서는 시료 포집량을 증가시켜 시료포집 및 분석과정에서의 오차를 줄여야 한다. 따라서 DNPH cartridge 방법에 의한 카르보닐화합물의 정밀한 분석을 위해서는 현장에서 시료포집을 할 때마다 매 회 현장 공시료를 준비하여야 하며, 공시료는 시료의 포집, 운송, 저장 및 분석과정에서 실제시료와 항상 동일하게 취급되어야 한다.

**3. 4 반월도금산업단지에서의 카르보닐화합물 농도분포**

경기도 반월도금산업단지는 1988년 2월에 지방산업단지로 지정되어 2005년 현재 76개 (니켈, 크롬, 아연 도금업이 26개, 알루미늄 피막업 6개, 금, 은 도금업 7개, 기타 약세서리, 앳칭, 플라스틱사출 등이 32개, 휴업 5개)업체가 입주하여 가동 중에 있다. 따라서 각종 도금공정에서 발생할 수 있는 카르보닐화합물 농도분포를 알아보기 위해서 공업지역 (industrial area; 산업단지 내 지역)에서 3지점, 공업지역과의 경계지역 (boundary area; 산업단지와 주거지역의 경계 지역)에서 4지점, 산업단지에서 배출되는 악취물질에

**Table 6. Comparison of carbonyl compounds levels in field blanks and field sample.**

Compound	Carbonyl levels (µg)									
	Company A				Company B					
	Field 1		Field 2		Field 1		Field 2		Field 3	
	Blank	Sample	Blank	Sample	Blank	Sample	Blank	Sample	Blank	Sample
Formaldehyde	0.069	0.121	0.034	0.199	0.159	0.188	0.192	0.253	0.273	0.282
Acetaldehyde	0.462	0.431	0.319	0.534	0.455	0.473	0.406	0.431	0.511	0.444
Acrolein	0	0	0	0	0	0.001	0	0.004	0	0
Acetone	0.199	0.300	0.175	0.300	0.399	0.451	0.226	1.239	0.392	0.550
Propionaldehyde	0.068	0.080	0.054	0.078	0.372	0.335	0.785	0.597	0.444	0.336
Crotonaldehyde	0	0	0	0	0	0.002	0	0.002	0	0.001
Butyraldehyde	0.032	0.044	0.030	0.036	0.074	0.073	0.088	0.087	0.090	0.077
Benzaldehyde	0.068	0.094	0.024	0.071	1.334	1.253	0.841	0.883	1.115	1.027
i-Valeraldehyde	0.006	0.005	0.004	0.001	0.043	0.043	0.029	0.037	0.049	0.043
n-Valeraldehyde	0.022	0.025	0.032	0.025	0.016	0.013	0.019	0.019	0.019	0.017
o-Tolualdehyde	0.004	0.004	0.003	0.004	0	0	0	0	0	0
m+p-Tolualdehyde	0	0.002	0.001	0.004	0.004	0.004	0.004	0.005	0.004	0.005
Hexaldehyde	0.066	0.076	0.096	0.072	0.033	0.028	0.033	0.039	0.044	0.034
2,5-Dimethylbenzaldehyde	0.034	0.011	0.012	0.012	0.004	0.005	0.021	0.023	0.004	0.012

**Table 7. Carbonyl compounds concentration levels in Ban-Woll plating industrial complex (October 2005).**

Aldehyde	Ban-Woll plating industrial complex (ppb)									
	Industrial area			Boundary area				Affected area		
	Site 1	Site 2	Site 3	Site 1	Site 2	Site 3	Site 4	Site 1	Site 2	Site 3
Formaldehyde	ND	4.9	0.7	9.3	8.2	3.7	0.7	4.9	17.7	2.3
Acetaldehyde	3.9	5.7	ND	2.5	9.8	2.4	3.2	1.4	6.0	0.9
Acrolein	Tr	Tr	ND	Tr	Tr	ND	Tr	Tr	ND	ND
Acetone	6.8	52.9	6.5	4.1	34.2	8.9	7.0	1.6	5.6	2.1
Propionaldehyde	0.6	ND	ND	ND	11.3	ND	Tr	ND	3.3	ND
Crotonaldehyde	Tr	Tr	ND	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
Butyraldehyde	Tr	ND	ND	ND	1.3	ND	Tr	ND	0.8	ND
Benzaldehyde	5.0	7.3	ND	0.7	3.5	2.9	3.0	1.0	ND	ND
i-Valeraldehyde	Tr	0.5	ND	Tr	0.3	Tr	ND	Tr	0.3	ND
n-Valeraldehyde	ND	ND	ND	ND	Tr	ND	ND	ND	Tr	ND
o-Tolualdehyde	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
m+p-Tolualdehyde	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Hexaldehyde	ND	Tr	ND	TR	0.3	ND	ND	Tr	0.4	ND
2,5-Dimethylbenzaldehyde	ND	ND	Tr	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

Tr : below minimum detection limit, ND : not detected

의한 주민의 피해가 예상되는 영향지역 (affected area; 주거지역)에서 3개 지점을 선정하여 2005년 10월 25일에 시료채취방법에 따라서 DNPH 카트리지에 약취시료를 포집하여 앞에서 정량화된 LC-MS방법으로 분석하였다.

표 7에서와 같이 카르보닐화합물 농도 분석결과 공업지역 (industrial area)내 측정지점 Site 2에서 폼알

데히드 및 아세트알데하이드가 각각 4.9, 5.7 ppb, 아세톤이 52.9 ppb로 다른 지점보다 높게 검출되었으며, 경계지역 (boundary area)에서의 측정된 최고농도가 폼알데히드 9.3 ppb, 아세트알데하이드 9.8 ppb, 프로피온알데하이드 11.3 ppb, 영향지역 (주거지역, affected area)에서는 폼알데히드가 17.7 ppb, 아세트알데하이드가 6.0 ppb로 검출되었다. 영향지역 (주거지역)

의 Site 2에서 특이하게 폼알데히드가 17.7 ppb로 공업지역 및 경계지역보다 높게 검출되었는데 이는 주거지역내에 폼알데히드의 배출원이 있었다고 추정되며, 최소감지농도인 500 ppb 이하였다. 공업지역에서보다 경계지역 및 영향(주거)지역 일부 지점에서 폼알데히드, 아세트알데하이드, 프로피온알데하이드가 높게 검출되었는데, 악취는 국지적·순간적으로 발생·소멸하는 등의 특성이 있으므로 시료포집 시 배출원의 위치 및 기상조건 특히 바람의 방향 등에 영향을 받은 것으로 판단된다. 정은희 등(2004)의 연구에서 2001~2004년간 경기 양수리, 부천, 서울 방이동에서 아세트알데하이드 농도분포가 각각 0.81~5.42, 0.60~6.29, ND~5.22 ppb로 측정되었으므로, 본 연구에서 측정된 카르보닐화합물이 도금단지 내 업체에서 발생된 것인지, 광화학반응과정에서 발생한 것인지에 대하여는 추가적인 조사연구가 필요하다고 사료된다. 반월도금산업단지에서의 카르보닐화합물은 주로 폼알데히드, 아세트알데하이드, 아세톤 및 프로피온알데하이드가 발생되었으며 다른 카르보닐 화합물은 미량 또는 발생되지 않았다.

#### 4. 결 론

카르보닐화합물 분석을 위하여 DNPH카트리지로 유도체 화시켜 LC-MS로 분석하는 방법을 정량화하고자 수행한 연구결과로, 현장 공 시료는 시료의 포집, 운송, 저장 및 분석과정에서 실제시료와 항상 동일하게 취급하여 현장 공실험으로 Blank를 보정해야 한다.

카르보닐화합물의 최소검출한계는 각각 0.16~0.75 ppb이었으며, 카르보닐화합물 표준농도 25~250 µg/L의 범위에서 직선성( $r^2$ )이 0.9977~0.9999으로 높은 상관성이 보장되었다. 또한, 카르보닐화합물의 상대표준편차가 0.55~3.51%으로 재현성이 우수하였으므로, LC-MS분석방법을 이용한 카르보닐화합물 분석은 효과적인 방법이라고 사료된다.

#### 참 고 문 헌

김기현, 최여진, 홍윤정, 사재환, 박종호, 전의찬, 최정렬, 구윤

서(2005) 반월공단내 주요 산업시설물들의 대기 배출시설을 중심으로 한 주요 악취성분의 배출특성 및 배출원별 악취인자 선별 방식에 대한 예비 연구, 한국대기환경학회지, 21(2), 215-226.

김덕현, 김선태, 전의찬(2002) 악취배출원의 배출계수 개발 및 Inventory 작성과 배출량 산정 연구, 1차년도 보고서, 한국산업기술대학교, 1-2.

김덕현, 김선태, 최기섭, 김완중, 박민수, 홍지형, 이석조(2004) DNPH Cartridge/HPLC방법을 이용한 산업폐기물 처리업에서 발생하는 아세트알데하이드의 분석, 한국냄새환경학회지, 3(1), 18-23.

정여림(2002) 기체크로마토그래피를 이용한 악취원인 물질과 휘발성 유기화합물의 분석에 관한 연구, 강원대학교박사학위논문, 140.

정은희, 이여진, 김미현, 박상근, 백성욱(2004) 수도권 지역 대기 중 카르보닐화합물의 농도분포 특성 : 2001~2004년간 자료의 분석, 2004년 한국대기환경학회 추계학술대회 논문집, 322-323.

환경부 국립환경과학원(2003) 악취배출원관리 업무편람, 14-73.

환경부 국립환경과학원(2005) 악취공정시험방법, 114-129.

황윤정, 박상근, 백성욱(1996) DNPH 카트리지와 HPLC를 이용한 대기 중 카르보닐화합물의 농도측정-분석 방법의 평가와 실제에의 적용, 한국대기보전학회지, 12(2), 199-209.

Carlier P., H. Hannachi, and G. Mouvir(1986) The chemistry of carbonyl compounds in the atmosphere: A review, Atmospheric Environment, 20(11), 2079-2099.

Chang M.B. and C.C. Lee(1995) Destruction of formaldehyde with dielectric barrier discharge plasmas, Environmental Science Technology, 29(1), 1428-1430.

Sirju A.P. and P.B. Shepson(1995) Laboratory and field investigation of the DNPH cartridge for the measurement of atmospheric carbonyl compounds, Environmental Science Technology, 29(2), 384-392.

Slemer J.(1991) Determination of volatile carbonyl compounds in clean air, Fresenius J. Analytic Chemistry, 340, 672-677.

Suze M. van Leeuwen, Laurens Hendriksen, and Uwe Karst(2004) Determination of aldehydes and ketones using derivatization with 2, 4-dinitrophenylhydrazine and liquid chromatography-atmospheric pressure photoionization-mass spectrometry, Journal of Chromatography A, 1058, 107-112.

Vairavamrthy A., J.M. Roberts, and L. Newman(1993)

Sampling of atmospheric carbonyl compounds for the 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, 150-151.

Williams E.L. and D. Grogjean (1990) Removal of atmospher-

ic oxidants with annular denuders, *Environmental Science Technology*, 24, 811-814.

Zhang J., Q. He, and P.J. Liroy (1994) Characteristics of aldehydes : Concentrations, sources, and exposures for indoor and outdoor residential microenvironments, *Environmental Science Technology*, 28(1), 146-152.