

실내 환경 중 aldehydes 분석과 다양한 실내구역에서의 농도분포

이지호 · 박성은 · 신동천
연세대학교 환경공해연구소

Analysis of Aldehydes in Various Indoor Microenvironments

Jiho Yi, Seongeun Park and Dongchun Shin

The Institute for Environmental Research (IERY), Yonsei University

Formaldehyde is a suspected human carcinogen that is known to be released from pressed-wood products used in home construction, including consumer products made with UF resins. EPA methods TO-11, based on derivatization with 2, 4-dinitrophenylhydrazine(DNPH) were used for determination of formaldehyde. Indoor measurements of aldehydes were made at 9 various microenvironments that high source of aldehydes which located in Seoul city during the summer of 2000. Aldehydes were collected 8 hours at 9 indoor microenvironments by holding O₃ scrubber cartridge in front of DNPH-silica cartridge to remove O₃ and were analysed by HPLC with UV detection. Formaldehyde, acetaldehyde and six other aldehydes were identified in the 9 various microenvironments. Microenvironmental indoor characteristics were investigated factors such as house age, smoking allowed, ventilation type, air conditioning, floor, size et al. Method accuracy, evaluation and validation studies included sampling repeatability, recovery, method detection limit, effect of temperature and humidity, sampling parameters, analytical performance. It was showed that for DNPH-silica cartridge there were negative interference in presence of O₃ in ambient air. Determined all aldehyde concentrations were also low in the presence of O₃. Indoor formaldehyde concentration ranging from less than 71.70 µg/m³ to 494.02 µg/m³ and this concentration is almost exceeded indoor guideline of 100ppb(123 µg/m³) which has been set in Australia and total concentrations of the eight aldehydes was 426.67 ± 315.50 µg/m³. Aldehydes concentrations were found high in 9 various microenvironments indicating the presence of significant indoor sources such as direct emission. The result of this survey suggested that climate control, ventilation increase need to improve indoor air quality.

Key words: formaldehyde, indoor air, aldehydes-DNPH, microenvironments

1. 서 론

Aldehydes는 인체 건강에 영향을 주는 것으로 알려져 있어 관심의 대상이 되어왔다. Formaldehyde와 acrolein으로 대표되는 aldehyde 물질들은 사람과 동물의 눈, 코, 목 등에 자극적인 영향을 주는 것으로 알려져 있고 특히, formaldehyde는 발암성물질로 알려져 대표적인 환경오염물질로 규제되고 있는 물질이기도 하다.¹⁾

특히, 실내 환경에서의 aldehydes는 실내 자체의 다양한 오염원에서 발생될 뿐더러 생활의 대부분을 실내에서 보내고 있는 현대인들에게는 건강상 치명적인 위

해를 끼치게 된다.²⁾

실내 환경에서의 formaldehyde의 오염원은 무수히 많다. 특히, formaldehyde는 urea 또는 phenol-formaldehyde resin의 형태로 많이 이용되는데 화장지, 종이타월, 쇼핑백 등 수분강도를 증가시키기 위하여 종이에 처리하게 되며 주름방지, 보강재, 접착제 등에서도 사용된다. 또한, 실내의 가스스토브, 담배연기 등에서도 방출되며 많은 화장용품이나 세제와 같은 상품에서도 사용된다. 강한 접착 성질을 갖고 있기 때문에 빌딩건축자재물에 사용되는 베니어판, particle board, 바닥, 실내인테리어 접착제 등에 폭넓게 이용되며, 새

가구등은 실내공기의 주된 오염원이 된다.³⁾ 한편, acrolein은 종이나 paperboard의 제조에 slimicide등으로 사용되며, 미생물 제거제, 수중 제초제 등으로 사용된다.⁴⁾ 일상생활에서는 담배연기, 음식상품, marijuana 등을 통해 인체에 노출되며 공기를 통해 총 노출량의 50%가 노출된다.⁵⁾

실내 온도에서 가스로 존재하기 때문에 사람에게 공기를 통해 80%이상 노출되는 formaldehyde는⁶⁾ 발암성이외에 눈, 코, 목 등에 자극을 주는 자극성 물질로서 역치(threshold)에 대해서는 알려진 바 없지만 1ppm 또는 그 이하의 농도로 노출될 경우 눈, 코, 목의 자극, 두통, 메스꺼움을 유발하고, 0.12 mg/m³이상 또는 그 이하의 농도에서는 시각적인 자극과 상기도의 자극을 유발한다고 한다.⁷⁾⁸⁾⁹⁾ 5ppm에서 30ppm의 고농도에서는 기침, 재채기, 흉부 압박감, 기관지염, 폐염 및 폐부종을 야기하며¹⁰⁾, 피부 알레르기 반응을 일으킬 뿐만 아니라 동물이나 인간에게 있어 발암 가능한 물질로 여겨지고 있다¹¹⁾. 특히 천식 증상이 있는 사람들이나 어린이들의 민감한 반응으로 최근 aldehydes 노출이 성인에 비해 어린이에게 위한 영향을 미치는 것으로 많이 보고가 되고 있으며¹²⁾¹³⁾, formaldehyde 노출에 따른 호흡기 질병 및 피부 알레르기와 관련된 연구가 국외에서 많이 진행되고 있다¹⁴⁾¹⁵⁾.

미국의 Consumer Products Safety Commission에서는 1982년에 건축자재물에서의 UFFI(Urea formaldehyde form insulation) 사용을 금지하였으며, 미국 EPA에서는 사람에게 유력한 발암물질(probable human carcinogen, weight of evidence-Group "B1")으로 정하고⁴⁾ 의류종사자와 집주자들을 대상으로 formaldehyde의 건강 위해를 평가한 바 있다¹⁶⁾. 현재 미국 OSHA에서는 단기 작업환경기준을 1ppm으로 정하고 있으며 formaldehyde의 발암잠재력(q^*)은 발암성에 기초하여 동물실험에 의해 1.3×10^{-5} 으로 평가하고 있다⁴⁾. California주에서는 인구십만명당의 평생 발암위해도로 일일 허용농도를 40ug으로 정하고 있으며 일일 성인 20 m³의 양을 호흡한다고 가정했을 때 공기중의 농도는 2 µg/m³(1.6ppbv)로 제안하고 있다.³⁾

Acrolein은 EPA의 발암등급에서 사람에게 가능한 발암물질(possible human carcinogen, weight of evidence-Group "C")으로 분류하고 있으며¹⁷⁾ 랫트의 NOAEL값인 0.4ppm을 토대로 하여 대기기준목표치

(AALG)는 0.016ppb(0.037 µg/m³)으로 정하고 있다.⁴⁾

실내 aldehydes의 고농도 오염이 인체 건강과 밀접한 관련이 있음에도 불구하고, 우리 나라에서는 현재 지하공간을 중심으로 규제되고 있을 뿐¹⁸⁾ 이에 대한 조사 연구는 매우 미흡한 실정이다. 최근 aldehydes와 ketons를 포함하는 물질을 DNPH cartridge를 이용한 공기중의 분석방법이 소개되고 이러한 cartridge를 상용화하여 실내 환경중의 aldehydes 농도를 쉽게 분석할 수 있게 되면서 많은 연구들이 진행되고 있다¹⁹⁾²⁰⁾²¹⁾²²⁾²³⁾.

이에 본 연구는 서울시의 다양한 실내 구역에서의 공기 질에 대한 조사의 일환으로 대기 중 aldehydes에 대한 분석 방법을 정립하고, 고농도로 노출될 것으로 예상되는 다양한 실내 구역을 임의적으로 선정하여 실내 aldehydes의 농도를 조사하였다. 이는 현대인들의 다양한 실내 활동으로 인해 aldehydes에 노출될 수 있는 노출범위를 알고자 함이며 이를 통해 예측될 수 있는 건강피해를 예방하는데 그 목적이 있다.

2. 조사 방법

2.1. 시료 채취 방법

Personal air sampler(Gillian Inc, Japan)를 사용하여 350 mg의 DNPH-silica (1.0mg DNPH)를 충전한 1.0 cm (i.d.)×2.0cm (o.d.)×4.3cm(total length)의 cartridge인 DNPH-silica cartridge(Waters Corp, USA)에 오존의 간섭을 제거하기 위한 0.46cm(I.D.)×10cm의 copper tube에 KI(Potassium iodide)결정을 채운 O₃ scrubber cartridge를 DNPH-silica cartridge 앞에 장착하여 시료를 채취하였다(Fig. 1). 지점은 실내 농도를 대표할 수 있는 중앙을 선정하고 0.2 l/min의 유량으로 1.5m 높이에서 약 8시간 동안 aldehydes를 채취하였다. 시료 채취 후 cartridge의 양쪽 끝에 플라스틱의 캡을 씌워 밀봉하여 시료 분석 전까지 -70°C에서

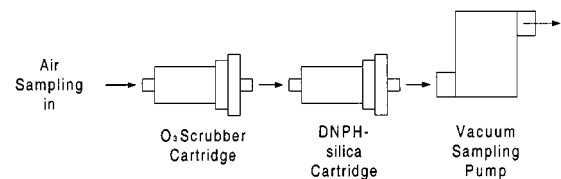


Fig. 1. Sampling system of aldehydes in air.

냉동 보관하였다.

2.2. Aldehydes의 전처리 및 HPLC 분석 방법

Aldehydes는 DNPH-silica cartridge(Waters Corp, USA)내 코팅된 DNPH(2,4-dinitrophenylhydrazone)에 흡착되어 hydrazone의 안정한 유도체를 형성한다²⁴⁾.

유도체를 형성하여 포집된 시료의 cartridge를 manifold(Supelco Inc, USA)에 부착하여 압력을 건 후 1 ml/min의 유속에서 HPLC grade acetonitrile 5 ml로 탈착하였으며, 탈착시 오염을 최소화하기 위해 모든 vial을 acetonitrile로 세척하여 60°C에서 건조하여 사용하였다. 용출액은 2 ml vial에 담은 후 휘발되는 것을 방지하기 위해 파라필름으로 밀봉한 후 냉동 보관하였고, 분석은 미량으로 존재하는 성분을 높은 감도와 선택성을 가진 HPLC alliance (separation module 2690)/(dual λ absorbance detector 2487)(Waters Corp, USA)를 이용하였다. 유도체화된 aldehydes는 350~380 nm의 흡광 영역에서 최대의 감도를 가지므로 본 연구에서는 자외선의 파장을 360nm에 고정시키고 2AUFS의 감도로 분석하였으며 HPLC 분석시 시료는 20 µl 주입하였다.

고정상으로는 LC-C18 column(4.6 mm × 25 cm, I.D. 5 µm Supelcosil)을 사용하였고 이동상으로는 1.2 µl/min의 유량으로 acetonitrile, water, tetrahydrofuran을 사용하였으며, column의 온도와 sample의 온도는 20°C로 일정하게 유지시켜 분석하였다. HPLC 조건에 관한 세부 사항은 Table 1에 제시하였다.

2.3. 표준 용액 제조 및 정성·정량

정성·정량을 위한 분석 대상 물질은 총 8가지 aldehydes 물질을 선정하였으며 aldehydes의 정성 및 정량을 위해 표준용액인 aldehyde/ketone DNPH mixture in acetonitrile(Supelco Inc, USA)을 희석하여 사용하였다.

이때 formaldehyde, acetaldehyde, propionaldehyde, crotonaldehyde, butyraldehyde, benzaldehyde를 제외한 acrolein과 acetone은 분리가 잘 되지 않아 총량으로 계산하였고, 각 용액의 농도별 피크 면적으로 검량

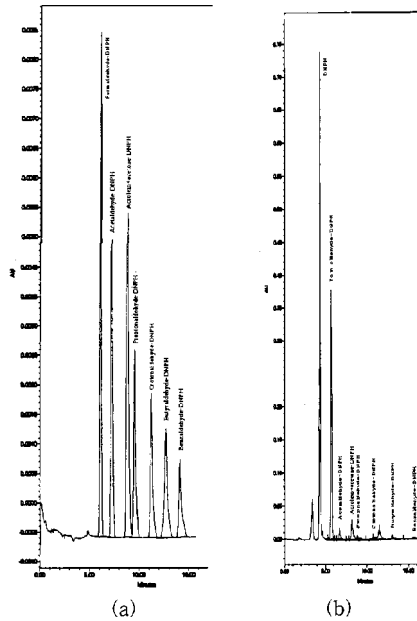


Fig. 2. Chromatogram of aldehydes standard(a) and sample (b).

Table 1. HPLC operating parameters for aldehydes

Parameter	Condition
Column	LC-C ₁₈ (4.6 mm × 25 cm, I.D. 5 µm Supelcosil)
Column temp.	20°C
Sample temp.	20°C
Mobile phase	A: water/acetonitrile/tetrahydrofuran=60:30:10(V/V) B: water/acetonitrile=40:60(V/V)
Gradient	0min2min: A/B=100%/ 0% 3min32min: A/B=0%/ 100% 33min35min: A/B=100%/ 0%
Flow rate	1.2 ml/min
Injection volume	20 µl
Detection	Absorbance at 360 nm

선의 신뢰계수는 99.9%이상의 결과를 얻었다. 용출된 시료의 정성분석은 표준 혼합용액의 retention time을 근거로 수행하였으며 실제 시료 중 aldehydes의 정량은 표준혼합용액의 피크 면적을 기초로 산정 하였다.

2.4. 본 시료 채취 대상

다양한 실내 구역에서의 aldehydes 농도를 조사하기 위하여 서울시에 소재한 신축건물(아파트, 강의실, 사무실), 의류점, 가구점, 화장품점, 페인트점, 지포물점, 카페트점 등을 선정하여 2000년 6월에 시료를 채취하였으며, 각 대상 구역의 층수, 건축년수, 평수, 최근 수리년수, 환기 형태, 흡연 가능여부 등의 변수를 조사하여 Table 2에 제시하였다.

각 실내 구역별 몇 지점을 선정하여 실내 aldehydes 노출과 관련된 환경을 조사하였는데 대부분의 지점들이 낙후된 환기 팬 시설과 폐쇄형 창문으로 부적절한 환기 상태를 유지하고 있었고, 주변 환경 또한 혼잡한 도로 변이나 인간의 활동이 잦은 특징을 갖고 있었다.

신축 사무실에서의 시료 채취는 임의로 한 site를 선정하여 인위적으로 자연환기를 실시하였다. 신축 강의실과 사무실을 제외한 다른 시료채취지점은 1층이었으며, air conditioning 및 흡연 가능 여부는 각 지점 별로 다양했고, 시료를 채취하는 동안에는 흡연한 지점이 없었다.

3. 결과 및 고찰

Table 2. Characteristics of sampling sites in various microenvironments

Site	No.	Floor	House age (year)	Size (m ²)	Renovation in building recently (year)	Ventilation type	Air conditioning	Smoking allowed
Furniture store	1	1st	40	40	2	No	No	No
	2	1st	30	20	3	No	No	No
	3	1st	30	25	3	Natural	No	Yes
Cosmetic store	1	1st	30	16	2	Natural	No	Yes
	2	1st	40	3	3	Mixed	Yes	No
	3	1st	10	20	1	Mixed	Yes	No
Paint store	1	1st	30	2	-	Natural	No	No
	2	1st	30	5	-	Natural	No	No
	3	1st	30	5	-	Natural	No	Yes
Clothes store	1	1st	20	13	-	Natural	Yes	No
	2	1st	20	11	-	Natural	Yes	No
	3	1st	15	4	-	Natural	Yes	No
Carpet store	1	1st	25	24	2	Natural	Yes	No
	2	1st	20	20	2	Natural	No	No
	3	1st	30	8	10	No	Yes	Yes
Wall paper store	1	1st	5	14	6months	No	Yes	Yes
	2	1st	50	5	10	No	Yes	Yes
	3	1st	30	20	1	No	No	Yes
Newly apartment	1	1st	2months	25	-	No	No	No
	2	1st	2months	25	-	No	No	No
	3	1st	2months	25	-	No	No	No
Newly classroom	1	3st	4months	30	-	No	No	No
	2	Ground	4months	25	-	No	No	No
	3	3st	4months	30	-	No	No	No
	4	Ground	4months	25	-	No	No	No
Newly Office	1	7st	20	5	1month	No	No	No
	2	7st	20	3	1month	Yes	No	No
	3	7st	20	5	1month	No	No	No

3.1. 분석 방법의 QA/QC

3.1.1. 재현성(repeatability)

Aldehydes의 시료가 HPLC 분석에 의한 오차 발생 정도를 평가하기 위해 retention time과 피크 면적으로 재현성을 평가하였다. 표준 혼합 용액을 이용한 5회의 반복 실험을 통해 이루어졌으며 재현성은 상대표준편차(RSD%)로 평가하였다. 표준 혼합 용액을 이용하여 5회 반복 실험을 한 결과, 각 aldehydes 항목에 대한 retention time의 재현성은 0.5% 이하로 나타났으며, 피크면적에 대한 재현성은 모든 항목에서 5% 이하로 나타나 우수한 재현성을 보여주었다. 각 aldehydes 항목에 대한 retention time과 피크면적의 상대표준편차는 Table 3에 나타내었다.

3.1.2. 회수율 (Recovery)

시료의 용출 과정에서 시료의 손실 정도뿐만 아니라, 대기 중 aldehydes와 DNPH와의 반응 정도를 알아보기 위해 본 연구에서는 시료 포집 회수율과 반응 회수율의 2가지를 모두 측정하였는데, 시료 포집 회수율 측정에는 aldehyde/ketone DNPH mixture in acetonitrile(Supelco Inc, USA)표준 용액을 주입하였고, 반

응 회수율 측정은 각각의 aldehyde(Chemservice Inc, USA)용액을 주입하였다.

실제 시료 채취시와 동일하게 DNPH-silica cartridge 앞에 O₃ scrubber cartridge를 장착하여 일정량의 aldehyde/ketone DNPH mixture in acetonitrile (Supelco Inc, USA)표준 용액 0.15 µg을 주입한 후 5 ml acetonitrile로 탈착시킨 용출액을 실제 시료와 동일한 조건하에서 분석한 농도와 주입한 농도를 비교하여 시료 포집 회수율을 평가하였고, aldehydes-DNPH의 반응 회수율 측정 또한 실제 시료 채취시와 동일하게 DNPH-silica cartridge 앞에 O₃ scrubber cartridge를 장착하여 일정량의 aldehyde(Chemservice Inc, USA) 용액 0.2 µg을 주입한 후 DNPH와 aldehydes의 반응으로 형성된 유도체의 용출액을 실제 시료와 동일한 조건하에서 분석한 농도와 주입한 각각의 aldehyde 농도를 비교하여 aldehydes-DNPH의 반응 회수율을 평가하였다. 그 결과 Table 4에 나타난 바와 같이 aldehyde 포집 회수율은 formaldehyde, acetaldehyde, crotonaldehyde, butyraldehyde의 항목에서 95% 이상의 결과를 보여주었고, acrolein+acetone의 반응 회수

Table 3. Repeatability for aldehydes of HPLC analysis(n=5)

Aldehydes	Retention time (min)	RSD (%)	
		Retention time	Peak area
Formaldehyde	6.10	0.45	0.51
Acetaldehyde	7.22	0.39	0.49
Acrolein+acetone	8.80	0.01	0.01
Propionaldehyde	9.54	0.34	0.62
Crotonaldehyde	11.24	0.33	2.60
Butyraldehyde	12.54	0.30	3.23
Benzaldehyde	14.16	0.31	2.22

Table 4. Quality control aldehydes for accuracy and precision of DNPH derivatives standards(n=5)

Aldehydes	Average collection recovery(%)		Average response recovery(%)	
	Injection amount (0.15 µg)		Injection amount (0.2 µg)	
	Mean ± SD (µg)	Recovery (%)	Mean ± SD (µg)	Recovery (%)
Form-aldehyde	0.15 ± 0.07	102.96 ± 10.23	0.19 ± 0.03	95.37 ± 15.96
Acet-aldehyde	0.16 ± 0.11	109.67 ± 15.77	0.21 ± 0.03	102.54 ± 12.54
Acrolein+acetone	0.14 ± 0.02	93.33 ± 10.23	0.18 ± 0.01	90.23 ± 13.92
Propion-aldehyde	0.14 ± 0.01	94.46 ± 8.22	0.20 ± 0.02	99.73 ± 10.92
Croton-aldehyde	0.15 ± 0.05	97.85 ± 4.92	0.21 ± 0.02	105.63 ± 9.62
Butyr-aldehyde	0.15 ± 0.02	98.00 ± 15.22	0.15 ± 0.02	98.00 ± 15.22
Benz-aldehyde	0.14 ± 0.01	94.46 ± 8.22	0.22 ± 0.03	112.10 ± 12.80

율은 90.23 ± 13.92%으로 나타났으나, formaldehyde를 비롯한 다른 항목에서 모두 95%이상의 우수한 반응 회수율을 나타내었다.

3.1.3. 분석방법의 검출 한계 (Method detection limit)

분석 방법의 검출한계(Method Detection Limit, MDL)는 Environmental Technology Verification Test Protocol에서 제시한 방법에²⁵⁾ 따라 가능한 최소의 표준용액 농도(0.1 µg/cartridge)를 조제하여 주입한 후 10회 반복 측정하여 얻은 표준편차(Standard Deviation)로 MDL을 계산하였다. 그 결과는 Table 5에 제시한 바와 같다.

3.2. 오존의 영향

본 연구에서 사용한 DNPH-silica cartridge는 C₁₈ cartridge에 비해 오존에 의한 영향을 많이 받아 aldehydes 시료 채취시 DNPH 유도체가 감소하거나 오존과 DNPH가 반응하여 인위적인 불순물이 형성되어 오존의 농도가 높을수록 오존에 의한 방해 정도(%)는 높아지는 것으로 알려졌다²³⁾. 이에 신축 강의실의 3층과 지하 1층에서 O₃ scrubber cartridge의 장착 유무에 따라 24시간 동안 시료를 채취하여 aldehydes 농도를 비교하였고, 그 결과는 Fig. 3, 4와 같다.

시료 채취시 신축 강의실 3층, 지하 1층 모두 O₃ scrubber cartridge를 장착했을 때 aldehydes의 농도가 더 높게 검출되었으며, 3층보다는 지하 1층에서 오존의 영향을 더 많이 받은 것으로 나타났다.

3층 강의실에서는 O₃ scrubber cartridge를 제거했을 때 acrolein+acetone의 농도는 약 40% 감소했고, benzaldehyde는 약 50% 감소하는 경향을 보였고, 그

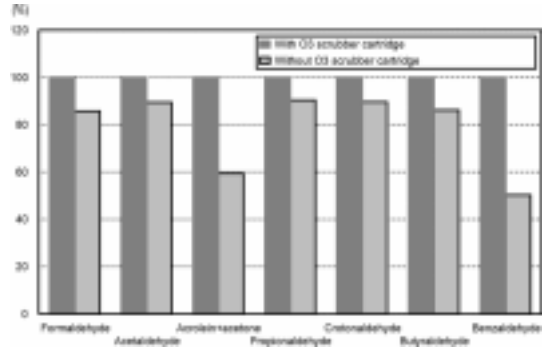


Fig. 3. The ratio of aldehydes concentration with and concentration with and without O₃ scrubber cartridge in newly classroom(The third floor).

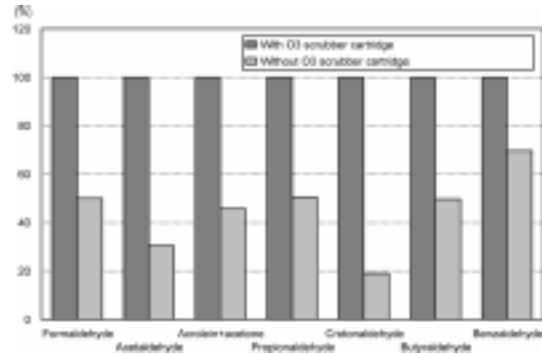


Fig. 4. The ratio of aldehydes concentration with and concentration with and without O₃ scrubber cartridge in newly classroom (Underground first floor).

외 다른 aldehydes의 농도는 거의 비슷한 수준을 보여주었다. 그에 비해서 지하 1층 강의실에서는 모든 aldehydes 항목에서 O₃ scrubber cartridge의 장착

Table 5. Analytical Method detection limit for aldehydes(n=10)

Aldehydes	MDL (µg/ml)	*MDL _m (ng/cartridge)	*MDL _c µg/m ³ (ppb)
Formaldehyde	0.004	0.011	0.0003 (0.0002ppb)
Acetaldehyde	0.046	0.138	0.0032 (0.0018ppb)
Acrolein+acetone	0.018	0.055	0.0013 (0.0005ppb)
Propionaldehyde	0.045	0.136	0.0032 (0.0013ppb)
Crotonaldehyde	0.005	0.016	0.0004 (0.0001ppb)
Butyraldehyde	0.001	0.004	0.0001 (0.0001ppb)
Benzaldehyde	0.003	0.010	0.0002 (0.0001ppb)

*MDL_m(ng/cartridge)=3 × SD

*MDL_c(µg/m³)=MDL_m/the volume of air for sample collection

The MDL was calculation with 10 replicates of a 0.1 µg/cartridge standard

유무에 따라 다소 많은 농도 차이를 보여주었다. Acetaldehyde, crotonaldehyde는 O₃ scrubber cartridge 장착 유무별 각각 6.9배, 8.1배의 오존의 영향을 받은 것으로 나타났고, 지하 1층 강의실에서의 benzaldehyde는 3층 강의실과 달리 오존의 영향이 다소 미약했으며, 그 외 aldehydes는 약 50%의 오존 영향을 받은 것으로 나타났다.

3.3. 다양한 실내 구역에서의 aldehydes 농도

본 연구의 다양한 실내 구역에서의 aldehydes의 농도를 조사한 결과는 Table 6에 제시하였다. Aldehydes가 고농도로 노출되는 다양한 실내 구역에서의 28지점별 농도 분포를 보면 가구점에서 formaldehyde 농도(494.02 µg/m³)가 타 지점에 비해 가장 높게 검출되었다. Aldehydes 중 formaldehyde가 많이 검출되었

Table 6. Aldehydes concentration in various indoor microenvironments

(Unit:µg/m³)

Site	Aldehydes	GM	Min~Max
Furniture store (n=3)	Formaldehyde	494.02	417.12~579.05
	Acetaldehyde	40.01	26.00~ 51.45
	Acrolein+acetone	63.83	49.62~ 73.60
	Propionaldehyde	6.82	4.39~ 8.60
	Crotonaldehyde	1.24	0.41~ 2.62
	Butyraldehyde	0.90	0.32~ 7.36
	Benzaldehyde	1.71	1.68~ 1.78
Cosmetic store (n=3)	Formaldehyde	146.11	95.19~335.49
	Acetaldehyde	44.04	36.19~ 50.42
	Acrolein+acetone	102.98	47.12~204.15
	Propionaldehyde	6.45	5.75~ 7.38
	Crotonaldehyde	0.63	0.44~ 0.90
	Butyraldehyde	0.45	0.39~ 0.52
	Benzaldehyde	2.37	2.06~ 2.74
Paint store (n=3)	Formaldehyde	77.97	59.41~130.88
	Acetaldehyde	30.58	15.60~ 83.60
	Acrolein+acetone	485.50	272.73~999.67
	Propionaldehyde	7.12	3.70~ 18.99
	Crotonaldehyde	1.00	0.6~ 11.29
	Butyraldehyde	1.19	0.34~ 10.62
	Benzaldehyde	2.26	1.82~ 2.57
Clothes store (n=3)	Formaldehyde	182.96	123.46~335.49
	Acetaldehyde	27.01	18.49~ 46.81
	Acrolein+acetone	53.33	35.75~ 76.80
	Propionaldehyde	4.18	3.35~ 6.31
	Crotonaldehyde	0.68	0.38~ 0.91
	Butyraldehyde	0.33	0.28~ 0.44
	Benzaldehyde	1.75	1.49~ 2.36
Carpet store (n=3)	Formaldehyde	71.70	32.11~137.84
	Acetaldehyde	54.28	18.86~126.78
	Acrolein+acetone	66.37	59.63~226.49
	Propionaldehyde	9.60	5.64~ 13.98
	Crotonaldehyde	1.36	0.48~ 2.71
	Butyraldehyde	0.49	0.45~ 0.57
	Benzaldehyde	2.60	2.36~ 3.01

Table 6. Aldehydes concentration in various indoor microenvironments(continued)

Site	Aldehydes	(Unit: $\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
		GM	MinMax
Wall paper store (n=3)	Formaldehyde	336.59	135.61~534.00
	Acetaldehyde	86.21	49.47~256.44
	Acrolein+acetone	133.48	93.88~166.97
	Propionaldehyde	10.33	4.98~ 20.96
	Crotonaldehyde	2.33	1.40~ 5.15
	Butyraldehyde	0.94	0.34~ 7.31
	Benzaldehyde	1.78	1.77~ 1.80
Newly apartment (n=3)	Formaldehyde	172.74	13.41~3140.85
	Acetaldehyde	39.28	5.94~252.02
	Acrolein+acetone	70.24	24.43~148.92
	Propionaldehyde	12.57	3.06~ 43.63
	Crotonaldehyde	1.99	1.20~ 3.03
	Butyraldehyde	0.78	0.56~ 0.95
	Benzaldehyde	4.15	2.95~ 5.04
Newly classroom (n=4)	Formaldehyde	252.13	101.28~885.34
	Acetaldehyde	2.21	0.66~ 4.13
	Acrolein+acetone	11.54	4.88~ 22.90
	Propionaldehyde	0.87	0.41~ 1.33
	Crotonaldehyde	0.59	0.24~ 0.99
	Butyraldehyde	1.11	0.83~ 2.05
	Benzaldehyde	1.13	0.81~ 1.80
Newly office (n=3)	Formaldehyde	301.67	102.63~674.01
	Acetaldehyde	73.02	36.58~141.03
	Acrolein+acetone	146.03	87.69~212.62
	Propionaldehyde	14.03	8.35~ 21.48
	Crotonaldehyde	5.23	0.38~ 77.96
	Butyraldehyde	0.86	0.55~ 2.06
	Benzaldehyde	5.32	1.34~ 19.47

으며, 총 시료의 약 54%가 WHO 실내 공기 기준인 $123 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 을 초과하는 것으로 나타났다.

Formaldehyde는 가구점($494.02 \mu\text{g}/\text{m}^3$), 지물포점($336.59 \mu\text{g}/\text{m}^3$), 신축 사무실($301.67 \mu\text{g}/\text{m}^3$), 신축 강의실($252.13 \mu\text{g}/\text{m}^3$), 의류점($182.96 \mu\text{g}/\text{m}^3$), 신축 아파트($172.74 \mu\text{g}/\text{m}^3$), 화장품점($146.11 \mu\text{g}/\text{m}^3$), 페인트점($77.97 \mu\text{g}/\text{m}^3$), 카페트점($71.70 \mu\text{g}/\text{m}^3$)의 순으로 높게 나타났다. acetaldehyde는 지물포점($86.21 \mu\text{g}/\text{m}^3$), 신축 사무실($73.02 \mu\text{g}/\text{m}^3$), 카페트점($54.28 \mu\text{g}/\text{m}^3$), 화장품점($44.04 \mu\text{g}/\text{m}^3$), 가구점($40.01 \mu\text{g}/\text{m}^3$), 신축 아파트($39.28 \mu\text{g}/\text{m}^3$), 페인트점($30.58 \mu\text{g}/\text{m}^3$), 의류점($27.01 \mu\text{g}/\text{m}^3$), 신축 강의실($2.21 \mu\text{g}/\text{m}^3$)의 순으로, 다양한 실내 구역의 고농도 노출 지점에서 높은 농도로 검출되었다.

또한, acrolein+acetone은 페인트점($485.50 \mu\text{g}/\text{m}^3$), 신축사무실($146.03 \mu\text{g}/\text{m}^3$), 지물포점($133.48 \mu\text{g}/\text{m}^3$)에서 높게 검출되었으며 특히, 페인트점에서는 acrolein+acetone의 농도가 formaldehyde농도에 비해 다소 높게 검출되었다. Propionaldehyde 역시 신축 사무실($14.03 \mu\text{g}/\text{m}^3$), 신축 아파트($12.57 \mu\text{g}/\text{m}^3$), 지물포점($10.33 \mu\text{g}/\text{m}^3$), 카페트점($9.60 \mu\text{g}/\text{m}^3$), 페인트점($7.12 \mu\text{g}/\text{m}^3$), 가구점($6.82 \mu\text{g}/\text{m}^3$), 화장품점($6.45 \mu\text{g}/\text{m}^3$), 의류점($4.18 \mu\text{g}/\text{m}^3$)의 순으로 검출되었으며, 그 외 다른 aldehydes는 낮은 농도로 검출되었고, 모든 지점에서 거의 비슷한 농도 수준을 나타내었다.

본 연구의 신축 건물(아파트, 강의실, 사무실)에서 검출된 formaldehyde 평균 농도 수준은 $172.74 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로

미국의 신축 건물(사무실, 가정, 병원)에서의 formaldehyde 평균 농도 0.192ppm²⁶⁾, 미국에서 건축연수가 2년 이하인 아파트의 formaldehyde 평균 농도가 0.16ppm²⁷⁾으로 보고된 결과와는 거의 비슷한 수준의 농도로 검출되었다.

미국 아파트에서의 formaldehyde 농도는 0.08ppm²⁸⁾, 우리나라 서울시 일반 주택에서의 formaldehyde 평균 농도는 95.05 ± 51.93 µg/m³으로 신축 건물에 비해 비교적 낮은 농도로 검출되었다.

1개월 전 신축한 사무실에서의 formaldehyde 농도는 301.67 µg/m³으로 다소 높게 검출되었는데, 이는 formaldehyde를 다량 방출시키는 건축자재의 원인으로 추정되며, 신축 사무실의 한 site를 임의로 선정하여 인위적으로 자연환기를 시킨 결과 환기가 부적절한 다

른 sites에 비해 실내 aldehydes 농도가 비교적 낮게 검출되었다. 이에 자연환기의 횟수를 증가함으로써 실내 aldehydes 농도를 감소시켜 인체의 유해한 영향을 조금이나마 줄일 수 있을 것으로 사료된다.

국내의 실내 공중 이용시설 및 일반 주택과 미국 각 지역의 주택에서의 aldehydes 농도를 비교하여 Table 7에 나타내었다.

부산 지역의 실내 지하상가 내 formaldehyde 농도는 103.68 ± 26.55 µg/m³¹⁸⁾, 인간의 활동이 잦은 대구 지역 실내 지하상가의 formaldehyde 농도는 66.1 ± 5.4ppb¹⁹⁾, 서울 지하상가에서의 formaldehyde 농도는 122.2ppb로 다양한 실내 구역에서의 고농도 노출 지점의 formaldehyde 농도 (222.97 µg/m³)에 비하면 다소 낮게 검출되었고, 국내·외 실내 공중 이용시설 및 일

Table 7. Comparison of aldehydes concentration with domestic and abroad sites

		Unit: µg/m ³					
Sites	Area	Form-aldehyde	Acet-aldehyde	Acrolein+acetone	Propion-aldehyde	Benz-aldehyde	
Domestic	Underground shopping	Seoul	122.2*	-	-	-	-
	Underground shopping	Pusan	103.68 ± 26.55	-	-	-	-
	Underground shopping	Taegu	66.1 ± 5.4	8.6 ± 1.4	47.3 ± 30.7	4.6 ± 4.5	1.1 ± 0.4
	Railroad station	Taegu	7.3 ± 1.2	2.8 ± 0.4	6.0 ± 2.0	0.3 ± 0.1	0.4 ± 0.2
	Railroad station	Seoul	60.1*	-	-	-	-
	Bank	Taegu	56.0 ± 6.9	7.8 ± 0.9	15.4 ± 10.2	2.2 ± 0.8	1.0 ± 0.4
	General hospital	Taegu	33.1 ± 6.6	7.8 ± 3.4	20.7 ± 6.1	0.7 ± 0.2	0.9 ± 0.3
	Bus terminal	Taegu	16.3 ± 3.6	6.4 ± 3.6	10.0 ± 3.7	1.0 ± 0.5	0.5 ± 0.2
	Department store	Taegu	55.4 ± 11.8	6.9 ± 2.3	24.1 ± 7.9	2.2 ± 0.9	0.9 ± 0.3
	Library	Taegu	5.5 ± 1.0	1.8 ± 0.2	3.3 ± 0.3	0.7 ± 0.1	0.5 ± 0.1
	Underground road	Seoul	72.1*	-	-	-	-
	Underground parking lot	Seoul	75.9*	-	-	-	-
	Home	Seoul	95.05 ± 51.93	34.18 ± 27.37	58.5721.78	4.60 ± 3.01	4.69 ± 3.64
Abroad	Condominium	American	90 ± 0.06*	-	-	-	-
	Apartment	American	80 ± 0.07*	-	-	-	-
	Mobile home	American	72 ± 2.01*	-	-	-	-
	Home	American LA	45 ± 17*	-	-	-	-
	Home*	American New Jersey	54.56 ± 19.89	2.95 ± 2.68		1.15 ± 0.92	0.38 ± 0.30

*unit: ppb

반 주택에서의 농도에 비해 대부분 높게 검출된 것으로 사료된다.

우리나라 서울시 일반 주택에서의 aldehydes 농도는 미국의 아파트 및 condominiums에서의 aldehydes 농도 수준과 거의 유사하게 검출되었다.

본 연구에서 선정한 aldehydes의 고농도 노출 지점에서 특히 formaldehyde 농도는 다른 장소에 비해 월등하게 높은 농도로 검출되었는데, 이는 신축 건물에서의 목재류 등의 건축 자재, 그 밖의 노출원인 벽지, 카펫, 화장품류, 의류, 부적절한 환기 시설 등 다양한 환경적인 요인들에 의해 오스트레일리아에서 권고하고 있는 기준치 $123 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (100ppb)보다 훨씬 높은 농도 수준을 나타낸 것으로 사료된다.

3.4. 다양한 실내 구역에서의 aldehydes간의 상관관계

Aldehydes 간의 상관관계는 신뢰수준 95%, 99%로 검증하였고, 이에 대한 결과는 Table 8에 나타내었다. 각 aldehydes간의 상관성은 대체로 좋은 것으로 나타났으며, 특히 acetaldehyde와 propionaldehyde의 상관계수는 0.89로 매우 높게 나타났다.

Formaldehyde와 propionaldehyde는 0.7, acrolein+acetone과 butyraldehyde는 0.58, formaldehyde와 acetaldehyde의 상관계수는 0.59로 99% 신뢰수준에서 상관성을 나타내었다.

3.5. 다양한 실내 환경에서의 실내 온도·습도 및 일반 대기오염물질과의 상관 관계

실내 온도 5-7°C 증가에 따라 formaldehyde level은 두 배 증가하고, 5-7°C의 실내 온도 감소는 formaldehyde 농도 수준을 50%정도 감소시켜 실내 온도 변화에 따른 formaldehyde 농도 수준은 정상관 관계를 나타내고, 높은 상관계수를 보인다²⁹⁾. 또한, urea-formaldehyde bonded wood products에서의 free formaldehyde 방출은 실내 습도 변화에 많은 영향을 받는다²⁹⁾. Table 9는 실내온도·습도 및 일반 대기 오염물질의 농도 변화에 따른 aldehydes 농도와의 상관관계를 나타낸 것이다. 본 연구에서도 실내 온·습도의 변화에 따른 formaldehyde 농도 또한 통계적으로 유의한 차이는 없었지만 정상관관계를 나타내었다. 특히, benzaldehyde와 실내 온도에서 $r=0.44$, $p<0.05$ 로 정상관 관계를 시험하였고, 전반적으로 통계적인 유의한

Table 8. Correlation coefficients between aldehydes in indoor microenvironment(n=28)

	Form-aldehyde	Acet-aldehyde	Acrolein+acetone	Propion-aldehyde	croton-aldehyde	butyr-aldehyde	benz-aldehyde
Form-aldehyde	1.000						
Acet-aldehyde	.59364**	1.000					
Acrolein+acetone	-.14597	.19418	1.000				
propion-aldehyde	.70283**	.89055**	.29268	1.000			
croton-aldehyde	.02856	.09893	.02316	.16450	1.000		
butyr-aldehyde	-.06646	-.01871	.58020**	.05544	-.07185	1.000	
benz-aldehyde	.05415	.23937	.07543	.30757	-.10062	-.07601	1.000

Table 9. Correlation coefficients between aldehydes and indoor temperature, indoor humidity, TSP, CO, CO₂ in the indoor microenvironments(n=21).

Aldehydes	indoor temp.	indoor humidity	TSP	CO	CO ₂
Formaldehyde	0.38269	0.29732	-0.02632	-0.22232	-0.15793
Acetaldehyde	0.28366	0.30449	0.24428	-0.05304	0.25785
Acrolein+acetone	0.07646	0.02439	0.04214	0.19140	0.08240
propionaldehyde	0.35893	0.31043	0.11416	-0.13116	0.02514
crotonaldehyde	0.22299	0.24277	0.35285	0.02280	0.37749
butyraldehyde	0.07702	0.17261	-0.10941	0.06170	-0.05073
benzaldehyde	0.44029*	0.34093	-0.08368	-0.28211	-0.23434

*P<0.05

차이는 보이지 않았지만, aldehydes 농도와 실내 온도 및 습도는 정상관 관계를 보여주었다.

실내 aldehydes 농도와 실내 온도·습도 및 일반 대기 오염물질과의 상관 관계는 거의 없는 것으로 평가되었다.

4. 결 론

서울시에 소재한 신축건물(아파트, 강의실, 사무실), 의류점, 가구점, 화장품점, 페인트점, 지물포점, 카페트 점을 선정하여 2000년 6월에 실내 aldehydes 중 formaldehyde를 비롯하여 acetaldehyde, acrolein, acetone, propionaldehyde, crotonaldehyde, butyraldehyde, benzaldehyde의 8가지 물질에 대해 personal air sampler를 이용하여 약 8시간 동안 측정하였고, aldehydes를 포집한 후 HPLC/UV로 분석하였다. 다양한 실내 구역의 고농도 노출 지점에서의 실내 aldehydes 농도를 알아보고, 실내 aldehydes 농도와 실내 온도, 실내 습도 및 TSP, CO, CO₂의 상관관계를 조사한 결과는 다음과 같다.

첫째, DNPH-silica cartridge는 오존에 의한 영향을 특히 많이 받아 aldehydes 포집시 DNPH 유도체 감소 및 DNPH 유도체와 오존과의 반응으로 불순물이 형성되는 단점이 있다. 이에 본 연구에서는 O₃ scrubber cartridge를 장착하여 오존의 의한 방해를 최대한 감소하여 우수한 포집 효율을 얻을 수 있었다. O₃ scrubber cartridge를 제거한 시료의 농도는 장착한 시료의 농도에 비해 formaldehyde는 약 30%, acetaldehyde는 약 40%, Acrolein+acetone은 약 47%, propionaldehyde 또한 47% 정도 감소한 결과를 나타내었고, 그 외 aldehydes도 또한 약 40-80% 정도의 오존의 영향을 받은 것으로 조사되었다.

둘째, DNPH cartridge를 이용한 실내 환경 중 aldehydes 채취 및 HPLC/UV 정량 분석법은 재현성 및 회수율 측면에서 신뢰성 있는 우수한 결과를 나타낸 것으로 사료된다.

셋째, 다양한 실내 구역의 고농도 노출 지점에서의 실내 aldehydes 농도를 조사한 결과, 지하상가 및 백화점, 지하철 등 실내 공중이용시설 및 일반 주택에 비해 신축 건물(강의실, 사무실, 아파트)과 가구점, 지물포점, 화장품점, 페인트점, 카페트점, 의류점 등의 고

농도 노출 지점에서 역시 전반적으로 aldehydes 농도가 높게 검출되었으며, 그 중 formaldehyde가 가장 많이 검출되었다. 고농도 노출의 28지점에서의 formaldehyde 평균 농도는 222.97 µg/m³로 실내 환경 기준(123 µg/m³)을 초과하였다. acetaldehyde의 평균 농도는 49.30 µg/m³, Acrolein+acetone은 140.22 µg/m³, propionaldehyde는 8.89 µg/m³, crotonaldehyde는 1.81 µg/m³, butyraldehyde 0.74 µg/m³, benzaldehyde 2.74 µg/m³로 검출되었다. Aldehydes의 고농도 노출원으로 밝혀진 지점에서의 formaldehyde농도는 실내 환경 기준 농도(123 µg/m³)를 초과하였다. 이는 aldehydes를 고농도로 노출하는 지점에서의 실내 다양한 배출원 및 신축 건물에서의 건축 자재, 벽지, 카페트, 화장품, 의류, 부적절한 환기, 인간의 활동 등이 실내 aldehydes의 농도에 많은 영향을 주었을 것으로 사료된다.

넷째, 각각의 aldehydes 간의 신뢰수준 95%, 99%에서 상관관계를 검증한 결과, 대체로 우수한 상관성을 나타내었으며, 99% 신뢰수준에서 acetaldehyde와 propionaldehyde의 상관계수가 0.88로 매우 높은 상관성을 보여주었다.

다섯째, 본 연구의 다양한 실내 구역의 고농도 노출 지점에서의 실내 aldehydes농도와 실내 온도·습도 및 TSP, CO, CO₂와의 상관관계는 통계적으로 유의한 차이는 없었지만 실내 온도·습도와는 정상관 관계를 나타내었다. 다만, benzaldehyde는 실내 온도 변화에 따라 p<0.05에서 유의한 상관 관계를 보여주었다. 실내 aldehydes의 농도는 TSP, CO, CO₂에 거의 영향을 받지 않은 것으로 나타났다.

우리나라 서울시에 소재한 aldehydes 고농도 노출원인 신축 건물(사무실, 아파트, 강의실), 가구점, 화장품점, 카페트점 등 다양한 실내 구역에서의 전반적인 aldehydes 평균 농도는 실내 공중 이용시설 및 일반 주택에서 검출된 농도에 비해 다소 높은 농도로 나타났으나, 실내 환기 횟수를 증가시킴으로써 aldehydes를 고농도로 방출하는 지점에서의 복합적인 오염원을 저감해야 할 것으로 사료된다.

감 사

본 연구 논문은 1999년도 보건 복지부의 “실내 공기 오염에 의한 건강 위험 요인 및 예방 모델 개발”

이라는 연구 과제의 연구비 지원에 의한 것임.

참고문헌

- 1) Zhang junfeng and Paul J. Liroy, *Environ. Sci. Technol.*, **1994**, 28, 146-152.
- 2) Zhang junfeng and Kirk R. Smith, *Environ. Sci. Technol.*, **1999**, 14(33), 2311-2320.
- 3) Thomas J. Kelly and Deborah L. smith, *Environ. Sci. Technol.*, **1999**, 33, 81-88.
- 4) Edward J. Calabrese and Elaina M. Kenyon, **1991**, *Air toxics and risk assessment*, Lewis publishers.
- 5) IARC, **1985**, *Acrolein IARC monog*, 36, 133-161.
- 6) IARC, **1982**, *Formaldehyde IARC monog* 29, 345-389.
- 7) C. C. Chang and M. E. Gershwin, *Regulatory toxicity and pharmacology*, **1992**, 16, 150-160.
- 8) J. M. Samet and M. C. Marbury et al., *Am. Rev. Respir Dis.*, **1988**, 137, 221-242.
- 9) S. C. Stenton and D. J. Hendrick, *Immunol Allergy Clin North Am.*, **1994**, 14, 635-657.
- 10) NRC, **1981**, *Formaldehyde and other aldehydes*, Washington DC.
- 11) US EPA, **1998**, *Source of information on indoor air quality*, Washington DC.
- 12) M. H. Garrett and M. A. Hooper et al., *Allergy*, **1999**, 54, 330-337.
- 13) M. L. Burr and H.R. Anderson et al., *Thorax*, **1999**, 54(1), 27-32.
- 14) D. Norback et al., *Occupational and environmental medicine*, **1995**, 52, 388-395.
- 15) G. Wieslander et al., *Int Arch Occup Environ Health.*, **1997**, 69, 115-124.
- 16) John Manuel, *Environmental Health Perspectives*, **1999**, 107(7), A352-A357.
- 17) US EPA, **1986**, *Health assessment document for acrolein*, Washington DC.
- 18) 권우태, 대한위생학회지, **1994**, 9(1), 67-75.
- 19) 백성옥 외 2인, 한국대기보전학회지, **1996**, 12(2), 199-209.
- 20) Anna pearl sirju and Paul B. shepson, *Environ. Sci. Technol.*, **1995**, 29, 384-392.
- 21) T. E. Kleindienst et al., *Environ. Sci. Technol.*, **1998**, 32, 124-130.
- 22) US EPA, **1988**, *Compendium of methods for the determination of toxic organics compounds in ambient air second edition(Compendium method TO-11A)*, Washington DC.
- 23) Arnts and Tejada, *Environ. Sci. Technol.*, **1989**, 23(11), 1428-1430.
- 24) D. Grosjean and E. L Williams II, *Atmospheric Environment.*, **1992**, 26A(16) 2923-2928.
- 25) US EPA, 1999, Environmental Technology Verification Test Protocol-Large chamber test protocol for measuring emissions of VOCs and aldehydes, Washington DC.
- 26) Sheldon et al., **1987**, *Indoor Air Quality in Publish Buildings, Vol(II)*, Environmental Monitoring systems laboratory office of research and development.
- 27) T. H. Stock . and S.R. Mendez, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, **1985**, 46(6), 313-317.
- 28) US EPA, 1991, Introduction to indoor air quality: reference manual, Washington DC.
- 29) Had Godish and J. E. Rome Rouch, *Am. Ind. Assoc. J.*, **1986**, 47(12), 792-797.