

## 먹는물 중 Formaldehyde 분석방법 비교 및 적용성 평가

이연희 · 박주현 · 양미희 · 권오상 · 정현미 · 허유정<sup>†</sup>

국립환경과학원 상하수도연구과

### Assessment of Analytical Methods for Formaldehyde in Drinking Water

Youn-Hee Lee, Ju-Hyun Park, Mi-Hee Yang, Oh-Sang Kwon,  
Hyen-Mi Chung, and Yu-Jeong Huh<sup>†</sup>

*Drinking water & Sewerage Research Division, National Institute of Environmental Research,  
Environmental Research Complex, Incheon 404-708, Korea*

Received November 20, 2013/Revised November 29, 2013/Accepted December 13, 2013

In this study, the Korean standard method for unregulated drinking water containments was compared with internationally accredited standard methods. As a result of comparing various derivatization conditions, it was found that the derivatization time could be shortened from 2 hours to 30 minutes and that the reaction temperature could be decreased from 35±2°C to the room temperature. Formaldehyde (FA) derivatives (FA-PFBHA, FA-DNPH) were determined by GC/ECD, GC-MS and UV/VIS. The PFBHA-UV/VIS method was suggested as a substitute of the DNPH-UV/VIS approach. Blank samples were controlled more easily by the application of the PFBHA-UV/VIS method than of the DNPH-UV/VIS. In order to compare FA-DNPH and FA-PFBHA derivatization methods using HPLC/UV, bottled water was employed to assess the applicability to real samples. The assessment found that the correlation coefficients of the two methods were above 0.9. The use of spectrophotometer was considered another approach to determining FA in aqueous solution. Yellow FA compounds were determined while ammonium salt was contained in the same solution. An automated spectrophotometric analyzer was also tested. The result showed that this approach was highly applicable.

**Key words:** Auto Analyzer, DNPH, Formaldehyde, GC/ECD, GC-MS, HPLC/UV, PFBHA

## 1. 서 론

Formaldehyde (FA)는 물이나 알코올과 같은 극성 용매에 잘 녹는 기체상의 물질로서, 분자량이 작고 극성이 큰 무색의 자극성 기체이다.<sup>1)</sup> 공기 중의 메탄 등 유기물이 햇빛에 산화되어 발생하거나, 미생물에 의해 대사되어 환경 내에 자연적으로 존재하게 된다.<sup>2,3)</sup> 자연에서 FA가 생성되는 과정 중 중요한 것은 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O가 광환원반응을 일으켜 생성되는 것으로 생성속도가 10<sup>11</sup> mol/year 정도로 평가되고 있다.<sup>4)</sup> 또한, 피혁이나 폭약, 화장품, 살균제 등 여러 제조 산업에서 많이 쓰이기 때

문에<sup>3,5)</sup> 환경에 노출되기 쉬우며, 산업에서 중간물질이나 생성물로 생산된 FA의 양은 자연적으로 발생하는 양보다 훨씬 많은 것으로 알려져 있다.<sup>6)</sup>

FA는 인체 노출 시 눈과 피부에 자극을 주어 가려움증과 현기증, 신경 이상 등을 일으킬 수 있으며, 흡입 시 발진, 구토, 설사를 비롯해 심한 경우 혼수상태 및 사망에 이르게도 하는 유독물질로 알려져 있다.<sup>1)</sup> 국제암연구소(IARC)에서는 FA를 인체에 발암성이 있는 Group 1 물질로 지정하고 있으며,<sup>7)</sup> US EPA에서는 흡입 독성을 고려하여 B1 발암등급 물질로 분류하고 있다.<sup>8)</sup> 먹는물 중 FA는 일본 80 µg/L, 호주 500 µg/L 등

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

몇몇 국가에서 수질기준을 정하여 관리하고 있다. 우리나라도 2005년부터 수질감시항목으로 설정되어 처리장 용량이 5만톤/일 이상 정수장에서 매년 모니터링을 해 왔으며,<sup>9,10)</sup> 2014년 1월 1일부터는 먹는물 수질기준으로 관리가 강화되어 모든 정수장 정수에 수질기준 500 µg/L를 적용하게 된다.

국내 먹는물수질감시항목 시험방법은 FA를 2,4-dinitrophenylhydrazine (DNPH)으로 유도체화한 후 HPLC/UV로 분석하게 되어 있다.<sup>10)</sup> FA를 포함한 대부분의 carbonyl 화합물은 O-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl)hydroxylamine hydrochloride (PFBHA)나 DNPH를 이용하여 oxime, hydrazone 형태의 유도체를 형성한 후 HPLC나 GC로 분석한다.<sup>11)</sup> PFBHA 유도체는 할로겐 원자를 가지고 있어 GC/ECD나 GC-MS로 분석하고, DNPH 유도체는 GC-MS나 HPLC/UV로 분석하는 방법이 일반적으로 사용된다. 또한, 크로마토그래피 대신 흡광도법을 사용하여 FA를 분석하는 일본공업규격시험 방법이 있다.

FA의 분석방법은 수질과 대기 분야에서 많은 연구가 진행되어 왔으며, 대기에서는 흐름 주입 분석법(Flow Injection Analysis; FIA)을 이용한 방법으로 염기성 용액 중에서 과산화수소와 반응시켜 화학발광을 측정하거나<sup>12,13)</sup> oxazolidine 유도체를 형성시켜 FID로 분석하기도 하였으며<sup>14)</sup> 양이온 교환수지의 설포네이트기가 촉매 역할을 하면서 컬럼 내에서 aldehyde-DNPH 유도체를 형성시켜 농축시킨 후 acetonitrile로 탈착시키는 방법도 제시되었다.<sup>15)</sup> 수질에서는 2,4-DNPH와 PFBHA로 유도

체화하여 기기분석하는 방법 외에도 solid phase micro-extraction (SPME)을 이용하여 GC, GC-MS로 분석하는 방법이 많이 연구되고 있다. Beatriz 등은 EPA Method 556을 기본으로 PFBHA 유도체화 반응 후 hexane 추출 대신 headspace(HS)-SPME를 통해 GC/ECD로 분석하는 방법을 사용하였다. 이 방법은 aldehyde 분석 시 용매추출을 대체할 최적의 방법으로, 빠르고 간단하며 유독한 용매를 사용하지 않는 것을 장점으로 제시하였다.<sup>16)</sup>

본 연구에서는 국내 시험방법과 외국의 공인된 시험방법을 비교하고자 하였다. 시험방법에서 제시한 반응조건(반응온도, 시간, 추출용매), 분석기기 등을 달리하여 각각 조건에 따른 LOD, LOQ 등을 산출, 신속하고 정확한 결과를 얻을 수 있는 조건을 마련하고자 하였다. 또한, 새로운 분석방법을 제시하여 이를 먹는물에 적용하고, 먹는물수질공정시험기준 제정에 활용하고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 표준물질 및 시약

본 연구에 사용된 FA 표준물질과 1,2-dibromopropane 내부표준물질은 AccuStandard사(New Haven, Connecticut, USA)에서 제조된 표준원액을 사용하였다. 고상추출(Solid Phase Extraction ; SPE) 전처리방법에 사용된 유도체 시약으로 2,4-DNPH는 TCI사(Tokyo, Japan) 제품을 사용하였으며, 액체-액체추출(Liquid Liquid Ex-

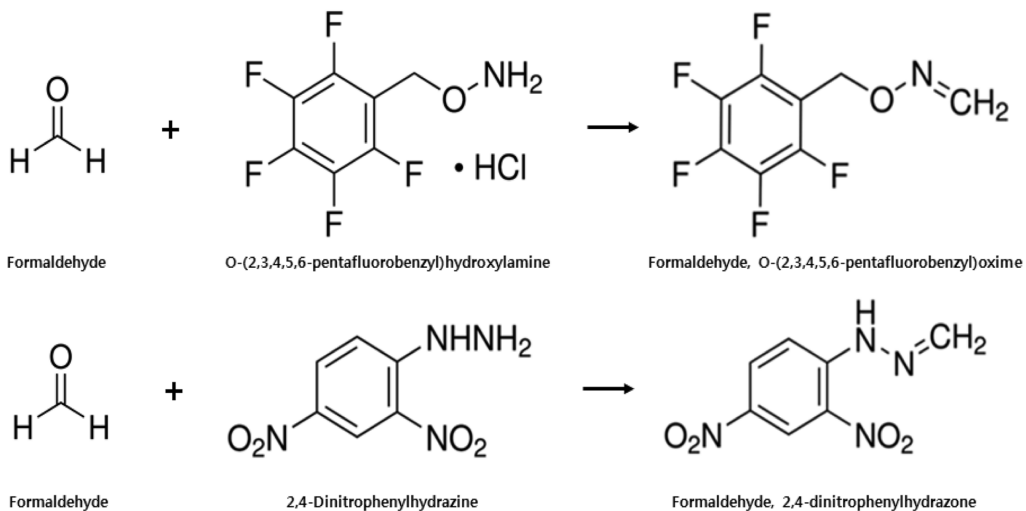


Fig. 1. Derivatization reaction of FA with PFBHA and DNPH.

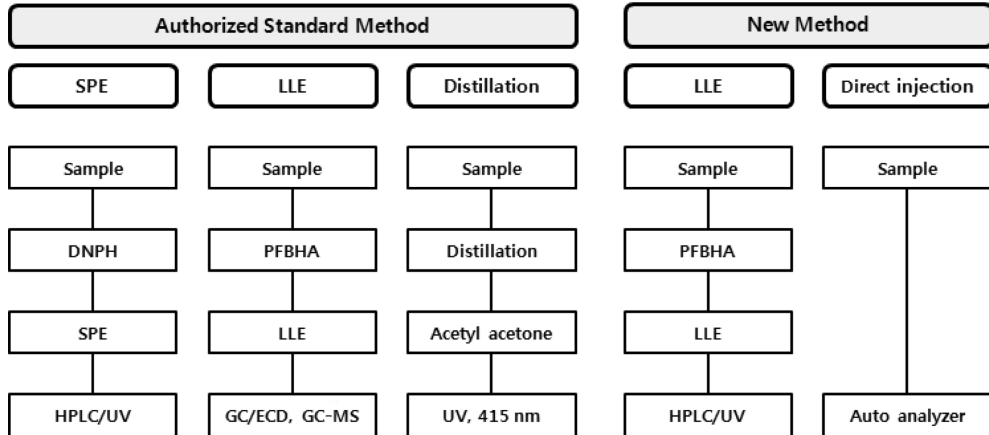


Fig. 2. Sample preparation procedure.

traction; LLE) 전처리방법에서 사용된 PFBHA는 Sigma-Aldrich사(St. Louis, MO, USA)를 사용하였다. 시트르산과 시트르산나트륨은 Sigma-Aldrich사, 염화나트륨은 Cica사(Tokyo, Japan) 그리고 프탈산수소칼륨, acetyl acetone과 황산은 Wako사(Osaka, Japan)에서 구입하여 사용하였다. Acetonitrile, methanol, hexane, ethanol, water는 J.T.Baker사(Phillipsburg, NJ, USA)의 HPLC급 용매를 사용하였다.

2.2. 전처리방법

Fig. 2와 같이 시료를 유도체화하여 각각 고상추출(SPE) 및 액체-액체추출(LLE)하는 방법을 사용하였다. 유도체화는 EPA Method 554와 8315A 및 국내 먹는물수질감시항목 시험방법에 제시되어 있는 방법으로, 시료 100 mL를 DNP로 유도체화한 후 SPE 카트리지(Waters, Sep-Pak® Plus C18, 1g)에 통과시키고 용매로 추출하여 분석하였다.<sup>10,17,18)</sup> 또 다른 방법은 EPA

Table 1. Operating conditions for FA-DNP analysis

Item	Analytical condition
Instrument	HPLC/UV KNAUER Smartline 1000 / 2600
Column	Waters SunFire C18 (4.6×150 mm, 3.5 μm)
Mobile phase	CH <sub>3</sub> CN / H <sub>2</sub> O = 50 / 50 (v/v %)
Wavelength	360 nm
Flow	1 mL/min
Injection volume	20 μL
Oven Temp.	40°C
Instrument	GC-MS Agilent Technologies 6890N / 5975B
Column	DB-5MS (60 m × 0.25 mm, 0.25 μm)
Oven Temp.	60°C (2 min) → 20°C/min → 220°C (2 min) → 3°C/min → 280°C (3 min)
Injection Temp.	250°C
Split Ratio	5 : 1
Carrier gas	He (0.7 mL/min)
Aux Temp.	280°C
Acq. Mode	SIM (Selected Ion : 63, 78, 79, 210)
Instrument	GC/ECD Thermo FINNIGAN TraceGC ultra
Column	DB-624 (30 m × 0.32 mm, 1.8 μm)
Oven Temp.	100°C (3 min) → 30°C/min → 190°C → 10°C/min → 240°C (30 min)
Injection Temp.	220°C
Split Ratio	7 : 1
Carrier gas	N <sub>2</sub> (1.5 mL/min)
Detector Temp.	300°C

Method 556.1, Standard methods 6252B, 일본 위생 시험방법을 바탕으로 시료 20~50 mL 취해 PFBHA로 유도체화 한 후 hexane으로 추출하였다.<sup>19-21)</sup> 흡광광도법은 JIS K 0102 FA 시험방법에 따라 시료를 증류한 후 acetyl acetone과 반응시켰다.<sup>22)</sup>

### 2.3. 기기분석조건

GC/ECD는 Thermo Electron Co.의 FINNIGAN TraceGC Ultra를 사용하였으며 분석 컬럼은 DB-624 (30 m × 0.32 mm, 1.8 μm)(J&W Scientific, Folsom, CA, USA)를 사용하였다. GC-MS는 Agilent Technologies (Santa Clara, CA, USA)의 6890N GC에 5975B MS를 사용하였고 DB-5MS(60 m × 0.25 mm, 0.25 μm)(J&W Scientific, Folsom, CA, USA) 분석 컬럼을 사용하였다. HPLC는 Knauer사(Berlin, Germany)의 장비를 사용하였으며 Waters 제품의 컬럼 SunFire C18(4.6 × 150 mm, 3.5 μm)(Dublin, Ireland)을 사용하여 UV 검출기로 분석하였다. 자세한 기기분석 조건은 Table 1과 2에 나타났다. 흡광광도법의 광도계는 Beckman Coulter (Fullerton, CA, USA)의 DU 800 UV-VIS, 자동분석기는 BLTEC(Osaka, Japan)의 STAT-2000 장비를 사용하였다.

### 2.4. 시험방법 적용성 평가

시중에 판매되고 있는 먹는샘물 10개 제품에 대해 각각 2,4-DNPH 시약과 PFBHA 시약으로 유도체화한 후 HPLC/UV로 분석하여 두 시험방법에 대한 결과값을 비교하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 국내 · 외 FA 시험방법 비교

국내 먹는물수질감시항목 시험방법에서 FA는 EPA Method 554, 8315A와 같이 시료 100 mL에 2,4-DNPH용액을 넣어 40°C에서 1시간 동안 유도체화 반응을 시킨 후 SPE로 추출하여 HPLC/UV로 분석하는 방법을 제시하고 있다. 다만, 추출하는 용매에 차이가 있을 뿐이다. 국내 시험방법에서는 hexane이나 ethanol을 사용하여 추출하는 반면 EPA Method 554에서는 ethanol, EPA Method 8315A에서는 acetonitrile을 사용하여 추출한다. 액체-액체추출방법(LLE)은 기체크로마토그래프(GC)를 사용하는 방법에서 주로 사용되며, EPA Method 556.1과 Standard methods 6252B, 일본위생시험방법에서 제시하고 있다. 유도체화시약이 PFBHA, 추출용매는 hexane으로 동일하지만 시료량에 다소 차이가 있으며,

**Table 2.** Operating conditions for FA-PFBHA analysis

Item	Analytical condition
Instrument	HPLC/UV KNAUER Smartline 1000 / 2600
Column	Waters SunFire C18 (4.6×150 mm, 3.5 μm)
Mobile phase	CH <sub>3</sub> CN / H <sub>2</sub> O = 50 / 50 (v/v %)
Wavelength	200 nm
Flow	1 mL/min
Injection volume	20 μL
Oven Temp.	40°C
Instrument	GC-MS Agilent Technologies 6890N / 5975B
Column	DB-5MS (60 m × 0.25 mm, 0.25 μm)
Oven Temp.	80°C (2 min) → 20°C/min → 160°C (1 min) → 10°C/min → 300°C (2 min)
Injection Temp.	250°C
Split Ratio	10 : 1
Carrier gas	He (0.7 mL/min)
Aux Temp.	280°C
Acq. Mode	SIM (Selected Ion : 117, 131, 181, 182, 195)
Instrument	GC/ECD Thermo FINNIGAN TraceGC ultra
Column	DB-624 (30 m × 0.32 mm, 1.8 μm)
Oven Temp.	80°C (5 min) → 10°C/min → 120°C → 5°C/min → 180°C → 10°C/min → 200°C (3 min)
Injection Temp.	220°C
Split Ratio	10 : 1
Carrier gas	N <sub>2</sub> (1.5 mL/min)
Detector Temp.	300°C

유도체화 반응 온도는 EPA Method 556.1과 Standard methods 6252B에서는 35°C로 규정되어 있으나, 일본위생시험방법에서는 실온에서 반응시키도록 되어 있다. 또한, EPA Method 556.1과 Standard methods 6252B는 GC/ECD를 사용하여 분석하고, 일본위생시험방법은 GC-MS로 분석한다. 이러한 방법 외에도 흡광광도계를 이용한 일본공업규격 JIS K 0102 방법이 있다. 이 방법은 폐수분석방법으로, 증류를 통해 시료의 방해물질을 제거한 후 아세틸아세톤-초산암모늄용액을 넣어 60~65°C에서 반응시킨 후 415 nm에서 흡광도를 측정하는 방법이다. 자동분석기는 이 방법의 원리를 자동화한 것으로 125°C로 설정된 증류장치를 거친 후 암모늄염의 공존 하에 acetyl acetone과 반응하여 생성되는 황색의 화합물을 420 nm에서 측정하는 방법이다.

각 시험방법에 따라 반응시간 및 반응온도, 추출용매 등이 같은 유도체화 시험방법에서도 상이함으로 각각을 비교·분석하여 빠르고 간편하며 정확성 있는 분석 방법을 마련하는 것이 필요할 것으로 사료된다.

**3.2. 반응조건에 의한 영향 비교**

최윤정의 연구에 의하면 미미한 차이는 하나 aldehyde의 종류에 따라 반응시간 및 온도가 회수율에 영향을 미치는 것으로 나타났다. DNPH 시약을 사용하여 반응시간을 15분에서 90분, 반응온도를 20°C에서 50°C까지 변화시켜 보았으며, 다른 aldehyde와 달리 FA는 큰 변화가 없는 것으로 나타났다.<sup>23)</sup> 또한, EPA Method와 일본위생시험방법 등에서 단점으로 지적되는 PFBHA 유도체화 시간(2시간)의 단축 적용성을 평가하기 위해 반응시간 및 온도에 따른 변화를 비교 분석하였다. 반응시간은 30분, 1시간, 2시간으로 변화시켰고 반응온도도

상온과 35°C로 각각 달리하였다. FA 농도를 0~50 µg/L로 조제한 후 EPA Method 556.1에 따라 유도체시켜 각각 GC/ECD, GC-MS, HPLC/UV로 분석하였다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 반응시간에 따라 각 농도에 대한 area 변화는 크지 않아 30분 반응으로도 충분한 유도체화가 일어나는 것으로 나타났다. 반응온도는 EPA Method가 35±2°C로 제시한 반면 일본위생시험방법은 실온으로 규정되어 있어, 이를 비교해 보았다. FA 10 µg/L를 8개 제조하여 35±2°C, 실온에서 각각 반응시킨 결과 검정곡선 2~200 µg/L, 결정계수(R<sup>2</sup>) 0.993~0.999에서 LOD는 0.99~3.94 µg/L, 정밀도는 3~14%, 정확도는 84~119%로 양호한 결과를 나타냈다. 반응온도를 상온으로 유지하여 30분 정도만 반응시켜도 반응은 충분히 이루어지는 것으로 판단되어 먹는물처럼 저농도 시료에서 적용가능성이 높을 것으로 사료된다.

**3.3. 용매에 의한 영향 비교**

국외의 경우, FA를 DNPH로 유도체화시켰을 경우 ethanol이나 acetonitrile로 추출하는 것이 대부분이나, 국내 먹는물수질감시항목 시험방법에서는 hexane이나 ethanol로 추출한다. 채효진 등의 연구에 의하면 ethanol로 추출할 경우 반응시약 잔류물이 함께 추출되는 것으로 조사되어 hexane을 사용하기도 하였다.<sup>6)</sup> 각 추출용매에 따른 차이를 비교하기 위해 FA 표준용액 20 µg/L를 각각 hexane, acetonitrile, ethanol로 추출하여 HPLC/UV로 분석한 크로마토그램은 Fig. 4와 같다. (a)는 크로마토그램 전체를 나타낸 것이고 (b)는 일부를 확대한 결과이다. Hexane으로 추출한 경우에는, acetonitrile과 ethanol을 사용했을 때 함께 추출되는 DNPH 피크가 없어 훨씬 안정된 baseline을 얻을 수 있었다.

**Table 3.** Comparison on accredited standard method

	Korean standard method for unregulated drinking water	EPA Method 554	EPA Method 8315A	EPA Method 556.1	Standard methods 6252B	Methods of Analysis in Health Science (Japan)
Sample volume	100 mL	100 mL	100 mL	20 mL	20 mL	50 mL
Type of Extraction	SPE	SPE	SPE	LLE	LLE	LLE
Derivatization reagent	2,4-DNPH	2,4-DNPH	2,4-DNPH	PFBHA	PFBHA	PFBHA
Condition of reaction	40°C, 1 hr	40°C, 1 hr	40°C, 1 hr	35±2°C, 2 hr	35±0.5°C, 2 hr	Room Temp., 2 hr
Extractant	Hexane or Ethanol	Ethanol	Acetonitrile	Hexane	Hexane	Hexane
Instrument	HPLC/UV	HPLC/UV	HPLC/UV	GC/ECD	GC/ECD	GC-MS

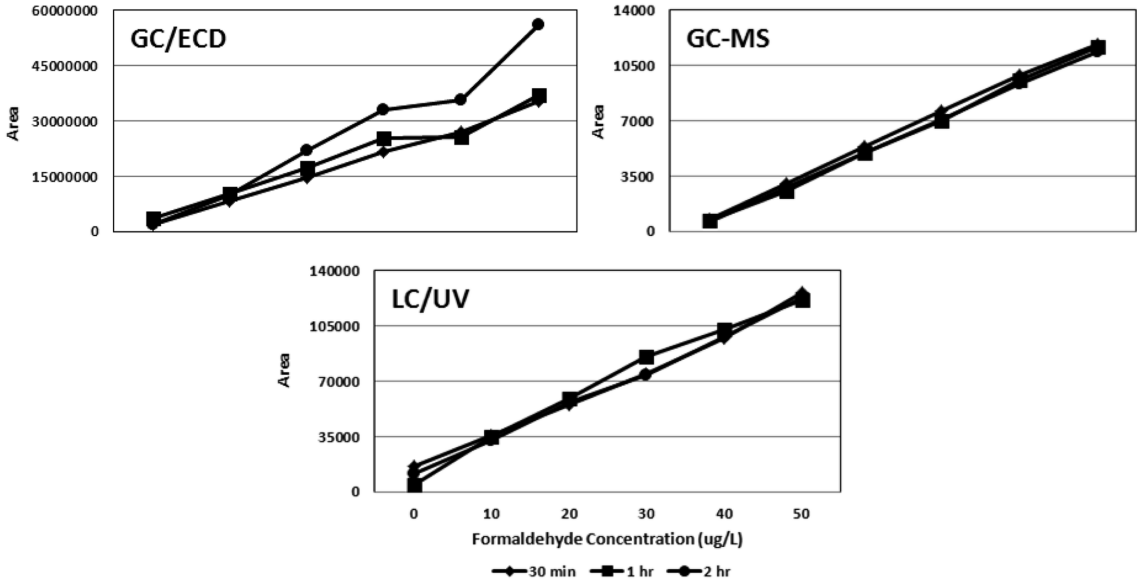


Fig. 3. Influence of reaction time on detector response area of FA-PFBHA.

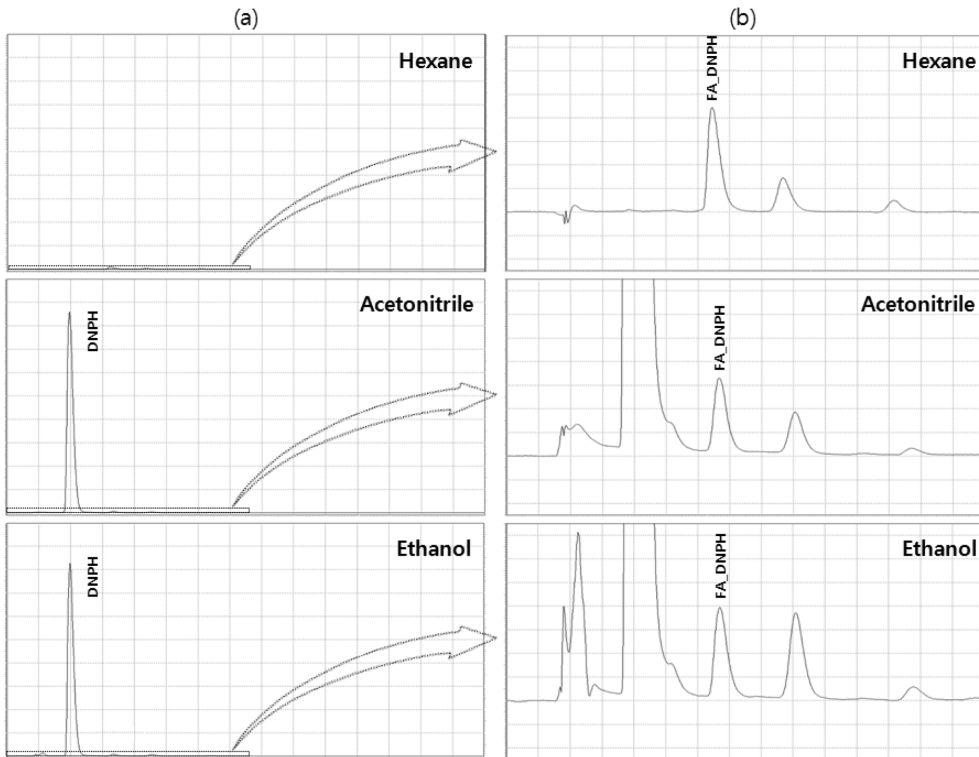


Fig. 4. Chromatograms of FA-DNPB according to extractant ((a) Total chromatograms (b) Expanded chromatograms).

### 3.4. 분석기기에 따른 비교

분석기기별(GC/ECD, GC-MS, HPLC/UV, 자동분석

기) 전처리방법에 따른 LOD 값 등을 비교·분석한 결과, GC/ECD는 PFBHA로 유도체화했을 경우 LOD가

2.30 µg/L인 반면 DNPH의 경우 11.36 µg/L로 다소 높게 나타났다. 또한, HPLC/UV의 경우도 PFBHA로 유도체화했을 때 LOD(3.10 µg/L)가 DNPH(4.57 µg/L)보다 더 좋게 나타났다. GC-MS는 PFBHA와 DNPH 모두 유사한 LOD 값을 나타냈지만, 정밀도와 정확도 측정에서는 PFBHA가 더 우수한 결과를 나타냈다.

FA 정량을 위해 세 가지 기기를 적용해본 결과 DNPH 유도체화 방법보다 PFBHA 유도체화 방법이 전체적으로 더 좋은 결과를 나타냈다. 이는 DNPH 시약에 불순물로 함유되어 있는 FA로 인해 바탕값 관리에 어려움이 있기 때문인 것으로 사료된다. EPA Method 8315A에서는 최소한 acetonitrile로 2번의 재결정 과정을 거친 DNPH를 사용하도록 되어 있지만, 재결정 과정을 통해서도 FA를 완전히 제거할 수 없고 재결정 과정에서 손실되는 DNPH 시약의 양이 많기 때문에 비용 등 여러 면에서 DNPH보다는 PFBHA로 유도체화하는 것이 더 활용성이 클 것으로 판단된다.

유도체화 반응 후 크로마토그래프를 이용하는 방법 외 전처리로 증류조작을 수행하고 발색반응 후 흡광광도계로 분석하는 방법이 있으며, 이를 자동화한 것이 자동분석 방법이다. 전처리로 증류장치를 사용하여 흡광광도계로 분석한 결과, LOD값이 11.0 µg/L로 다른 분석기기에 비해 다소 높은 결과를 나타냈으며, 증류하는 시간도 오래 걸려 하루에 분석할 수 있는 시료수가 한정될 수 있다는 단점이 있었다. 그러나 먹는물의 경우 폐수와 달리 매질의 성상이 단순하므로 증류 과정 없이도 분석이 가능할 것으로 판단하여, 전처리 과정을 생략한 결과 LOD는 8.8 µg/L로 조금 더 나은 결과를 보였다. 자동분석기는 시료의 전처리과정까지 모두 자동화된 분석기를 사용하는 방법으로, 분석시간 면에서는 시간당 20~30개 정도의 시료분석이 가능해 크로마토그래피법 및

수동증류 흡광광도법과는 비교가 되지 않을 만큼 빠른 분석결과를 얻을 수 있는 장점이 있었다. 흡광광도법은 acetaldehyde 공존 시에도 영향을 받지 않았으며, 특히 자동분석기를 사용했을 때 정도관리 면에서도 LOD가 2.17 µg/L, LOQ는 6.91 µg/L로 다른 분석방법과 비교해 좋은 결과를 얻었고 정밀도와 정확도도 각각 7%, 98%로 양호하였다.

**3.5. HPLC/UV를 이용한 FA-PFBHA 분석**

기존 국내외에서 공인된 대부분의 FA 분석방법은 DNPH로 유도체화하여 고상추출(SPE)한 후 HPLC/UV로 분석하거나 PFBHA로 유도체화하여 hexane으로 추출(LLE)한 후 GC/ECD 혹은 GC-MS로 분석하는 방법을 사용하고 있으며, Fakhr Eldin O. Suliman 등, Marianne Dalene 등, Tai-Sheng Yeh 등 그리고 Xiaobing Pang 등은 2,4-DNPH로 유도체화한 후 GC로 분석한 결과를 발표하기도 하였다.<sup>24-27)</sup> 그러나 PFBHA로 유도체화한 후 HPLC/UV로 분석하는 경우는 거의 없어 GC-MS 대신 HPLC/UV를 사용해 보았다. FA-PFBHA의 감도가 가장 좋은 파장을 선택하여 200 nm에서 측정 한 결과, 정밀도 8%, 정확도는 113%, LOD 3.10 µg/L, LOQ 9.22 µg/L의 양호한 결과를 얻을 수 있었다. 이는 GC/ECD 혹은 GC-MS로 분석한 결과(정밀도 6~7%, 정확도 101~104%, LOD 2.17~2.30 µg/L, LOQ 6.46~6.84 µg/L)와 크게 차이가 없었으며, DNPH로 유도체화하여 HPLC/UV로 분석하는 방법보다 분석시간을 절반 가까이 줄일 수 있었다. DNPH의 오염가능성 등을 고려한다면 PFBHA로 유도체화한 후 HPLC/UV로 분석하는 방법을 먹는물수질공정시험기준의 새로운 방법으로 활용할 수 있을 것으로 사료된다.

**Table 4.** Linear regression parameters for calibration curves and limit of detection

Instrument	Derivatization reagent	N. of Sample	R <sup>2</sup>	Ave. (µg/L)	STDEV. (µg/L)	Precision (%)	Accuracy (%)	LOD (µg/L)	LOQ (µg/L)
GC/ECD*	PFBHA	6	0.998	10.43	0.68	7	104	2.30	6.84
	DNPH	6	0.997	7.13	3.38	47	71	11.36	33.82
GC-MS*	PFBHA	6	0.999	10.08	0.65	6	101	2.17	6.46
	DNPH	6	0.990	8.71	0.72	8	87	2.42	7.21
HPLC/UV*	PFBHA	6	0.999	11.35	0.92	8	113	3.10	9.22
	DNPH	6	0.998	9.89	1.36	14	99	4.57	13.60
UV/Visible Spectrometer**	-	5	0.999	58.33	2.93	5	117	10.97	29.26
Auto Analyzer*	-	7	0.999	9.83	0.69	7	98	2.17	6.91

\*Spiked concentration is 10 µg/L, \*\*Spiked concentration is 50 µg/L.

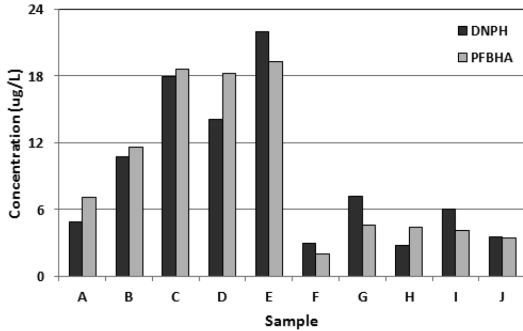


Fig. 5. Comparison of FA concentration in mineral water using the DNP and PFBHA.

### 3.6. 먹는샘물 중 FA-DNP와 FA-PFBHA의 함량 조사

두 시험방법의 적용성 평가를 위해 시중 슈퍼마켓에서 판매되는 먹는샘물을 대상으로 함량조사를 해보았다. 각각 DNP와 PFBHA로 유도체화 시켜 HPLC/UV로 분석한 결과, Fig. 5에서 보는 바와 같이 0.1~4.0  $\mu\text{g/L}$  까지 차이를 보였다. 이는 가시적으로 큰 차이일 수 있으나 2014년부터 시행되는 먹는물수질기준 500  $\mu\text{g/L}$ (정량한계 20  $\mu\text{g/L}$ )<sup>28)</sup> 비교하면 검출농도도 높지 않아 FA-DNP와 FA-PFBHA 농도 차이는 크지 않은 것으로 판단된다. 또한, 두 방법에 의한 상관계수는 0.900으로 높게 나타났다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 FA의 시험방법 중 국내 먹는물수질감시항목 시험방법과 국제적으로 공인된 시험방법과의 차이를 비교하였으며, 분석의 용이성을 높이기 위한 방안에 대해 조사하였다. 수질분야에서 공인된 시험방법으로는 DNP로 유도체화하여 HPLC/UV로 분석하는 방법과 PFBHA로 유도체화하여 GC, GC-MS로 분석하는 방법이 주로 사용되는 것으로 조사되었다. PFBHA 유도체화 방법은 기존의 35°C에서 2시간 반응하는 것을 상온에서 30분 반응으로 조정하여 분석시간 단축 및 분석조건을 단순화하는 성과를 얻을 수 있었다.

또한, 추출방법 및 분석기기간의 비교를 통해 FA-PFBHA를 HPLC/UV로 분석하는 방법을 마련하였으며, 이를 먹는샘물에 적용해 보았다. DNP 유도체화하는 공인된 시험방법과 분석결과를 비교해 본 결과 높은 상관성을 보이는 것으로 조사되었으며, PFBHA로 유도체화하는 것이 바탕값 관리에 더 용이한 것으로 나타났다.

흡광광도법은 기존의 크로마토그래피법보다 LOD값이 높을 뿐 아니라 분석시간도 긴 단점이 있었다. 반면에 이를 자동화한 자동분석기는 시료당 분석시간이 짧아 동일한 시간에 다량의 시료를 분석할 수 있다는 장점이 있었으며 정도관리 측면에서도 크로마토그래피법과 동등 이상의 결과를 보여 FA 분석에 적용가능성이 큰 것으로 나타났다. 다만, 공인분석법으로 적용하기 위해서는 향후 acetaldehyde 외 다른 carbonyl 화합물에 의한 방해 작용 여부를 좀 더 검증할 필요성이 있는 것으로 판단되었다.

## 참고문헌

1. 양승태, 이화성, “수질중의 Formaldehyde 정량분석법 연구”, *한국물환경학회*, **2000**, 16(2), 275-282.
2. T. E. Graedel, “Chemical Compounds in the Atmosphere”, **1978**, Academic Press Inc, New York, U.S.A.
3. J. F. Kitchens, R. E. Casner, G. S. Edwards, W. E. Harvard, and B. J. Macri, “Investigation of selected potential environmental contaminants: formaldehyde”, **1976**, Environmental Protection Agency, Washington, USA.
4. 김성욱, 조경민, 이재운, 김학성, “혐기성 수환경에서 포름알데히드의 자연적인 생성”, *대한상하수도학회 · 한국물환경학회 2010 공동 추계학술발표회 논문요약집*, **2010**, 315-316.
5. K. Verschuere, “Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals”, **1983**, 2nd edition, 10-50.
6. 채효진, 김현구, 김승기, 표희수, 홍종기, “국내 정수장 먹는 물 중 폼알데히드 함유실태 조사 및 위해성 평가 연구”, *Analytical Science and Technology*, **2009**, 22(5), 386-394.
7. International Agency for Research on Cancer, <http://www.iarc.fr/>, November 2013.
8. US EPA Integrated Risk Information System, <http://www.epa.gov/IRIS/>, November 2013.
9. 국립환경과학원, “수돗물 중 미규제 미량유해물질 관리 방안 연구(I)”, **2012**, 35.
10. 환경부, “먹는물 수질감시항목 운영지침”, **2012**, 5-6, 186-193.
11. W. Wardencki, P. Sowinski, and J. Curylo, “Evaluation of headspace solid-phase microextraction for the analysis of volatile carbonyl compounds in spirits and alcoholic beverages”, *Journal of Chromatography A*, **2003**, 984, 89-96.
12. Y. Maeda, X. Hu, S. Itou, M. Kitano, N. Takenaka, H. Bandow, and M. Munemori, “Continuous determination of gaseous formaldehyde by a chemiluminescence method”, *Analyst*, **1994**, 119, 2237-2240.

13. D. Slawinska and J. Slawinski, "Chemiluminescent flow method for determination of formaldehyde", *Analytical Chemistry*, **1975**, 47(13), 2101-2109.
14. E. R. Kennedy and R. H. Hill Jr., "Determination of formaldehyde in air as an oxazolidine derivative by capillary gas chromatography", *Analytical Chemistry*, **1982**, 54(11), 1739-1742.
15. K. Takami, K. Kuwata, A. Sugimae, and M. Nakamoto, "Trace determination of aldehydes in water by high-performance liquid chromatography", *Analytical Chemistry*, **1985**, 57(1), 243-245.
16. B. Cancho, F. Ventura, and M. T. Galceran, "Determination of aldehydes in drinking water using pentafluorobenzylhydroxylamine derivatization and solid-phase microextraction", *Journal of Chromatography A*, **2001**, 943, 1-13.
17. US Environmental Protection Agency, Method 554, "Determination of Carbonyl Compounds in Drinking Water by Dinitrophenylhydrazine Derivatization and High Performance Liquid Chromatography", **1992**, USA.
18. US Environmental Protection Agency, Method 8315A, "Determination of Carbonyl Compounds by High Performance Liquid Chromatography (HPLC)", **1996**, USA.
19. US Environmental Protection Agency, Method 556.1, "Determination of Carbonyl Compounds in Drinking Water by Fast Gas Chromatography", **1999**, USA.
20. STANDARD METHODS 6252B, "PFBHA Liquid-Liquid Extraction Gas Chromatographic Method", **2005**, USA.
21. 일본약학회편, "衛生試驗法·注解", **2005**, 751-752.
22. JIS K 0102, "Formaldehyde", **2010**.
23. 최윤정, "HPLC에 의한 알데하이드류의 분석법 확립 및 생성 현황 조사", *전주대학교 대학원*, **1998**, 13-16.
24. F. E. O. Suliman and Y. Soma, "Identification of an artifact peak co-eluting with formaldehyde-2,4-dinitrophenylhydrazone derivative by GC-MS and chemometrics", *Microchemical Journal*, **2002**, 72, 27-33.
25. M. Dalene, P. Persson, and G. Skarping, "Determination of formaldehyde in air by chemisorption on glass filters impregnated with 2,4-dinitrophenylhydrazine using gas chromatography with thermionic specific detection", *Journal of Chromatography A*, **1992**, 626(2), 284-288.
26. T.S. Yeh, T.C. Lin, C.C. Chen, and H.M. Wen, "Analysis of free and bound formaldehyde in squid and squid products by gas chromatography-mass spectrometry", *Journal of Food and Drug Analysis*, **2013**, 21, 190-197.
27. X. Pang, A. C. Lewis, and J. F. Hamilton, "Determination of airborne carbonyls via pentafluorophenylhydrazine derivatisation by GC-MS and its comparison with HPLC method", *Talanta*, **2011**, 85, 406-414.
28. 환경부, "먹는물수질공정시험기준", **2013**.