

연구논문

HPLC-HRMS를 이용한 배출가스 내 알데하이드 분석 연구

이소영^{1,2} · 전준호^{1†}

¹창원대학교 환경공학과
²국립창원대학교 환경공학과

Study of Aldehyde Analysis in Flue Gas Using HPLC-HRMS

Soyoung Lee^{1,2} and Junho Jeon^{1†}

¹Department of Environmental Engineering, Changwon National University, Changwon, Gyeongsangnamdo, 51140, South, Korea

²Department of Monitoring and Analyzing, Nakdong River Basin Environmental Office, Changwon, Gyeongsangnamdo, 51439, South, Korea

Received December 11, 2024 / Revised January 28, 2025 / Accepted April 09, 2025

Aldehydes are among the major air pollutants due to their contribution to photochemical smog, health hazards, and odor. However, few studies have examined aldehyde concentration levels in flue gas, and only a limited number of substances have established emission limits. In this study, a method for the analysis of 14 aldehydes using HPLC-HRMS was optimized, and aldehyde concentrations in flue gas were measured. The optimized method for target substance qualification and quantification demonstrated linearity within a calibration range of 5-100 ng/mL, recoveries of 84-104 %, and precision ranging from 1-9 %. The method detection limit(MDL) for each compound ranged from 0.067-0.377 ng/mL, and the limit of quantification(LOQ) ranged from 0.212-1.202 ng/mL. In the flue gas samples, formaldehyde and acetaldehyde were detected in all stacks, but their concentrations remained within emission limits. However, many substances without established emission limits were also detected, with detection patterns varying by workplace. It appears necessary to characterize workplace types and implement tailored management strategies. The data collected in this study on aldehyde emissions in flue gas can support the identification of workplace-specific characteristics and the establishment of management standards.

Key words: Aldehydes, Flue gas, HPLC-HRMS

1. 서 론

대기 중 알데하이드는 자동차 운행과 같은 이동발생원, 소각 및 생산 공정 등과 같은 고정발생원으로부터의 1차 발생과 인위적 혹은 생물기원 탄화수소의 광화학 반응에 의한 2차 발생에 의해 대기로 배출되며, 광화학스모그 현상에 관여하는 주요 대기오염물질이다.¹⁻⁵ 알데하이드는 광화학 산화 반응에서 중간 생성 물질로 알려져 있으며 오존 생성에 중요한 역할을 한다.^{2,3} 또한 알데하이드는 산화 반응을 통해 유기산이나 발암물질로 알려진 PAN(peroxyacetylnitrate)으로 변화한다.^{4,6}

Formaldehyde는 자극성이 심하고 호흡기에 악영향을 주며 국제암연구소(IARC)는 인체 발암 물질(Group 1)로 분류하고 있다.^{7,8} Acetaldehyde는 눈, 피부를 자극하고 민감하게 만들며 알레르기 반응이 있을 수 있다. 섭취 시에는 위장 자극, 구토, 설사를 일으킬 수 있으며, 중추신경억제제로 작용한다.⁹ Acetaldehyde는 IARC에서 인체 발암가능성물질(Group 2B)로 분류하고 있다.^{7,8} Acrolein은 살균제로 사용되며, 눈, 코의 점막을 자극하고 천식을 악화시킨다. 또한 흡입하면 폐암 위험이 증가한다는 연구가 있다.^{10,11} Propionaldehyde는 주택과 가구에서 배출되며,⁷ 인체에 강한 마취성, 피부점막 자극을 유발하고, 간

[†]To whom correspondence should be addressed.

Tel: 82-055-213-3748, Email: jjh0208@changwon.ac.kr

폐 장애, 돌연변이를 일으키는 것으로 알려져 있다.¹⁰⁾

또한 저분자의 알데하이드는 좋지 않은 냄새를 가진 특징이 있는데 환경부에서 지정한 악취물질 22 중 중 알데하이드가 5 종(Acetaldehyde, Propionaldehyde, Butyraldehyde, n-Valeraldehyde, i-Valeraldehyde)이 포함되어 있다.

알데하이드는 이러한 환경·보건적 영향으로 대기환경 보전법, 악취방지법, 실내공기질 관리법에 의해 관리되고 있으며, 공정시험기준에서 폼알데하이드 및 알데하이드류 분석 방법으로 DNPH 유도체화-고성능액체크로마토그래피(HPLC)법을 주 시험법으로 하고 있다. 2,4-Dinitrophenylhydrazine(DNPH) 유도체화 방법은 시료채취 시 카보닐기를 가진 물질이 반응하여 다양한 알데하이드와 케톤을 동시에 분석할 수 있다는 장점이 있다.¹²⁾ 하지만 공정시험기준은 HPLC의 분석 조건은 분석자가 설정하도록 되어있기 때문에 분석 장비 구성이나 사용하는 컬럼, 이동상의 종류와 농도, 유속 등 분석 조건에 따라 이성질체화합물을 충분히 분리하기 어려울 수 있다.¹³⁾

그 동안의 알데하이드 관련 연구를 보면 실내공기질, 대기환경, 악취 분야에서는 알데하이드에 대한 연구가 활발한 편이지만 사업장 배출구에서의 알데하이드 배출 수준에 대한 자료는 부족한 실정이며 여러 물질이 복합적으로 영향을 주는 것에 비해 조사되는 물질이 한정적이었다.

본 연구에서는 HPLC-HRMS를 이용하여 대기오염공정시험기준 (ES 01501)에서 제시하고 있는 알데하이드 14 종 (Formaldehyde, Acetaldehyde, Acrolein, Propionaldehyde, Crotonaldehyde, Butyraldehyde, Benzaldehyde, i-Valeraldehyde, n-Valeraldehyde, o-Tolualdehyde, m-Tolualdehyde,

p-Tolualdehyde, Hexaldehyde, 2,5-Dimethylbenzaldehyde)을 동시에 분석하는 방법을 최적화하여 사업장 배출구 시료 분석 가능성을 확인하고, 사업장 배출구에서의 알데하이드 배출 농도 수준을 파악하고자 한다. 분석 목적 물질의 물성 특징을 Table 1에 나타냈다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시약 및 표준물질

시료 채취 시 카트리지는 Supelco사의 LpDNPH S10 카트리지와 LpDNPH 오존 스크러버를 사용하였으며, 기기 분석 시 이동상 용매로 Supelco사의 LC등급 아세트나이트릴(Acetonitrile, ACN)과 메탄올(Methanol, MeOH), SAMCHUN사의 HPLC등급 테타르하이드로퓨란(Tetrahydrofuran, THF), J.T.Baker사의 HPLC급 정제수(Water, DIW)를 사용하였다.

표준물질은 소급성이 인증된 시판 시약으로 알데하이드가 2,4-다이나이트로페닐하이드라진(Dinitrophenylhydrazine, DNPH)과 반응한 하이드라존 유도체를 구매하여 사용하였다. 14 종의 알데하이드와 아세톤 각각의 하이드라존 유도체가 혼합된 Restek사의 Aldehyde/Ketone-DNPH TO-11A Calibration Mix(15 µg/mL) 시약과 14 종 각 단일 표준시약 Formaldehyde-DNPH, Acetaldehyde-DNPH, Acrolein-DNPH, Propionaldehyde-DNPH, Crotonaldehyde-DNPH, Butyraldehyde-DNPH, Benzaldehyde-DNPH, Valeraldehyde-DNPH (Supelco^사), Isovaleraldehyde-DNPH, o-Tolualdehyde-DNPH, m-Tolualdehyde-DNPH, p-Tolualdehyde-DNPH, Hexanal-DNPH, 2,5-

Table 1. Target compounds analyzed in this study

Compound name (short name)	Structural formula	Molecular weight	Boiling point
Formaldehyde (FA)	HCOH	30.03	-21
Acetaldehyde (AA)	CH ₃ CHO	44.05	20.8
Acrolein (AR)	CH ₂ =CHCHO	56.06	52.5
Propionaldehyde (PA)	CH ₃ CH ₂ CHO	58.08	48.8
Crotonaldehyde (CA)	CH ₃ CH=CHCHO	70.09	104
Butyraldehyde (BT)	CH ₃ (CH ₂) ₂ CHO	72.11	75.7
n-Benzaldehyde (BZ)	C ₆ H ₅ CHO	106.12	178.1
i-Valeraldehyde (IV)	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CHO	86.13	92.5
n-Valeraldehyde (VA)	CH ₃ (CH ₂) ₃ CHO	86.13	103
o-Tolualdehyde (OT)	CH ₃ C ₆ H ₄ CHO	120.15	199-200
m-Tolualdehyde (MT)	CH ₃ C ₆ H ₄ CHO	120.15	199
p-Tolualdehyde (PT)	CH ₃ C ₆ H ₄ CHO	120.15	204
Hexaldehyde (HA)	CH ₃ (CH ₂) ₄ CHO	100.16	130-131
2,5-Dimethylbenzaldehyde (DB)	(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ CHO	134.18	283.8

Dimethylbenzaldehyde-DNPH (Accutandard사)을 구매하여 사용하였다.

2.2. 시료채취

시료채취는 부산·울산·경남에 소재하고 있는 1종~3종 사업장 중 알데하이드 배출이 예상되는 업체의 대표 시설을 선정하여 각 배출시설의 최종배출구에서 진행하였다. 2022년 12월부터 2024년 11월까지 14개의 사업장(울산 10개, 부산 2개, 경남 2개)에서 16개의 배출구 시료를 채취하였으며, 대상 시설 시료채취는 각 사업장 시설의 공정이 정상적으로 가동되는 것을 확인 후 진행하였다. 대상 사업장의 생산품 및 주요 배출시설과 방지시설 현황은 Table 2와 같다.

시료채취 펌프는 가스상 시료 샘플러(KXC-623, Apex Instruments, USA)를 사용하였고, 대기오염공정시험기준의 배출가스 중 폼알데하이드 및 알데하이드류(ES 01501)의 시료채취 방법을 준용하였으며, 시료채취 위치는 배출시설의 최종배출구에서 배출가스를 대표할 수 있는 기체가 채취될 수 있는 점으로 하였다. 시료채취관은 플루오로수지관을 이용하고, 먼지 혼입을 막기 위해 채취관 앞단에 유리솜을 여과재로 사용하였으며, 수분 응축을 방지하기 위하여 채취관을 120°C로 가열하며 채취하였다. 시료 채취는 DNPH가 350 g 충전 되어있는 실리카 카트리지를 이용하여 2,4-DNPH 유도체화법으로 채취하였다. 가

스 중의 오존 간섭을 최소화하기 위해 요오드화칼륨(KI)이 1.5 g 충전된 오존 스크러버를 DNPH 카트리지 전단에 설치하였으며, 빛에 의한 영향을 줄이고자 알루미늄포일로 차광하였다. 시료 채취에 앞서 채취관 내의 가스를 바이패스 유로로 치환하고 약 1.0 L/min의 유량으로 5분 동안 약 5 L의 배출가스를 포집하였다. DNPH 카트리지는 시료 채취 전후 마개를 하여 밀봉하고 차광이 가능한 지퍼백에 넣어 저온 보관 상태로 운반하였다.

2.3. 기기분석

DNPH 카트리지에 채취된 시료는 외부 공기와 햇빛을 차단하여 4°C 이하로 냉장보관 하였고, 5일 이내에 전처리 하였다. 시료 채취한 카트리지는 SPE Vacuum Manifold(Supelco, USA) 및 진공펌프를 이용하여 ACN 4 mL로 약 1분 동안 추출하고 최종 부피를 5 mL로 하여 분석용 시료용액으로 하였다. 같은 방법으로 시료채취 현장으로 운반·보관했던 DNPH 카트리지를 ACN으로 추출하여 현장바탕 시료용액으로 하고, 각 시료용액 일부를 2 mL 갈색 바이알에 분취 후 실리콘 고무 재질 마개를 하여 고성능 액체크로마토그래피(High Performance Liquid Chromatography, HPLC) 시스템(Vanquish, Thermo Fisher Scientific, Germany)에 주입하여 고분해능 질량분석기(High Resolution Mass Spectrometer, HRMS)(Q Exactive Plus, Thermo Fisher Scientific, Germany)를

Table 2. Information on target facilities included in this study

Company Stack	Main products	Control facility	Emission facility
A-1	Petroleum refining and petrochemicals	Burner	Heating
A-2	Petroleum refining and petrochemicals	Burner	Heating
A-3	Petroleum refining and petrochemicals	Burner	Heating
B	Petroleum refining and petrochemicals	EP	Heating
C	Petroleum refining and petrochemicals	WS	Drying
D	Petroleum refining and petrochemicals	Burner	Incineration
E	Compound and chemical product	(exemption)	Incineration
F	Compound and chemical product	Condensing, etc.	Incineration
G	Paints and similar products	RTO	Mixing
H	Surfactants	EP+WS	Collection
I	Metal products	Burner+WS+FF	Furnace
J	Metal products	FF	Surface treatment
K	Metal products	FF	Furnace (electric arc)
L	Synthetic resins	Burner	Boiler
M	Aluminum alloys	CY+WS	Furnace
N	Aluminum	FF	Furnace (reverberatory)

*Abbreviations: EP(electrical dust precipitator),WS(wet scrubber), RTO(regenerative thermal oxidizer), FF(fabric filter), CY(cyclone)

Table 3. HPLC analysis conditions for two different columns

HPLC (Thermo Fisher Scientific Vanquish)				
Parameter	Condition 1		Condition 2	
Column	C 18 3.9 × 300 mm, 4 μm		C 18 4.6 × 150 mm, 2.7 μm	
Mobile phase	A: DIW(40), ACN(55), THF(5), B: ACN(100)		A: DIW(100), B: MeOH(650), ACN(50)	
Flow rate	0.3 mL/min		0.3 mL/min	
Injection volume	10 μL		10 μL	
Oven temp.	20°C		30°C	
Gradient	Time(min)	% B	Time(min)	% B
	0 - 10.5	0	0	70
	10.5 - 30	0 - 100	0 - 10	70 - 75
			10 - 22	75 - 90
	30 - 35	0	22 - 24	100
			24 - 28	70
Run time	40 min		28 min	
Detector	UV/Vis 360 nm		UV/Vis 360 nm	

사용하여 분석하였다.

분석 목표 물질 14 종의 알데하이드 중에는 분자량이 같은 이성질체가 존재하기 때문에 시료 분석에 앞서 최적의 분리를 위해서 입경과 길이, 입자크기가 다른 두 가지의 C18 컬럼 (컬럼 1: 3.9 × 300 mm, 4 μm, 컬럼 2: 4.6 × 150 mm, 2.7 μm)을 각각 알맞은 이동상 조건으로 HPLC 분석하여 비교 후 적합한 컬럼을 선택하고자 하였다. 두 컬럼 모두 이동상의 농도 구배를 주어 분석하였고, 컬럼 1은 DIW, ACN, THF을 40 : 55 : 5의 부피비로 혼합한 용액(A)와 ACN(B)를 사용하여 0.3 mL/min의 유속으로 분석시간은 40 분이였으며, 컬럼 2의 경우 DIW(A)와 MeOH, ACN을 650 : 50 부피비로 혼합한 용액(B)를 사용하여 유속 0.3 mL/min으로 분석시간을 28 분으로 하였다. 각 분석조건은 Table 3에 정리하여 나타내었다.

검량곡선은 절대검정곡선법으로 5 ng/mL ~ 100 ng/mL 범위로 작성하였으며, 분석의 정확도와 정밀도를 측정하기 위하여 검량곡선 하한 농도의 10 배로 제조된 4 개의 첨가시료를 준비하여 반복 측정하고 분석한 결과 값과 인 증 값과의 차이의 비율로 정확도를 산출하고, 반복 시험하여 얻은 결과들의 % 상대표준편차로 정밀도를 산출하였다. 또한 기기분석의 유효성을 검증하고 기기가 검출할 수 있는 최소한의 농도와 검정 농도의 최소 수준을 시험하기 위해 방법바탕시료 수준의 시료를 분석 대상 시료의 분석 조건에서 7 회 반복 측정하여 결과를 얻었고, 결과 값들의 표준편차에 3.14를 곱한 값을 검출한계, 10 배한 값을 정량한계로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 분석방법 최적화

Fig. 1은 분석 목표 물질들을 분리하기 위해 두 가지 컬럼을 이용하여 LC 분석한 크로마토그램이다. 컬럼 1(C18 3.9 × 300 mm, 4 μm)을 이용한 분석에서는 분석 목표 물질 14 종 알데하이드와 Acetone을 포함하여 15 종 물질의 모든 피크가 분리되어 나오지는 않았다. 이 방법은 공

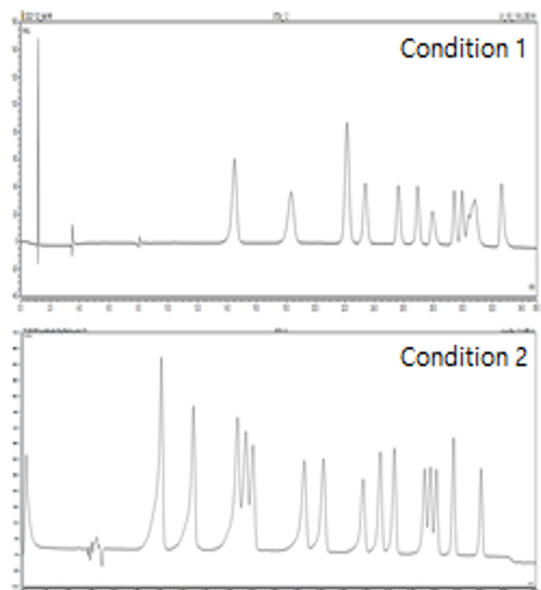


Fig. 1. Comparison of LC chromatograms with two different columns.

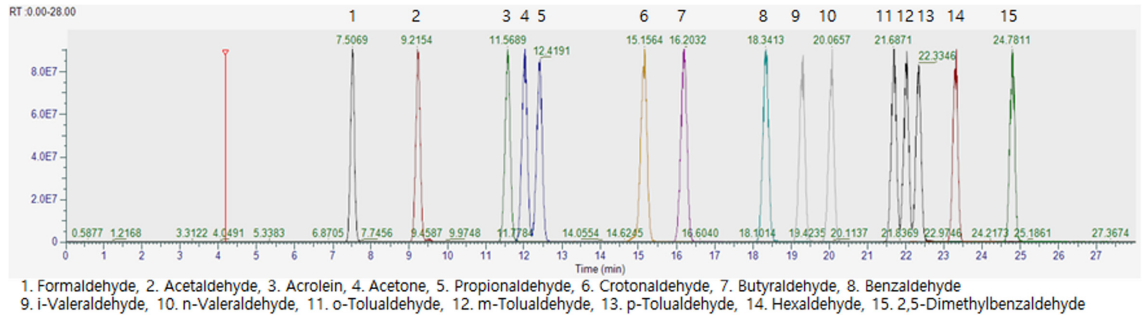


Fig. 2. MS chromatogram of DNPH Derivatives.

정시험기준 상에서 예시로 제시하고 있는 방법인데, 본 연구에서 분석하고자 한 14 종의 알데하이드를 동시 분석하기에는 적합하지 않은 것으로 확인했다. 컬럼 2(C18 4.6×150 mm, $2.7 \mu\text{m}$)를 이용한 분석 결과 분석 목표 물질인 15 개의 모든 피크의 분리를 확인하였다. 하지만 일부 피크가 바탕선이 분리 되지 않았고, 피크 앞쪽에 꼬리가 생기는 것을 확인하여 시료 주입량을 $1 \mu\text{L}$ 로 변경하여 MS 분석을 진행하였다. Fig. 2는 14 종 알데하이드와 Acetone DNPH 유도체의 MS 크로마토그램이다.

분석 목적 물질 중에는 분자식이 같은 이성질체가 존재한다. 분자식이 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$, 분자량 86.13인 i-Valeraldehyde와 n-Valeraldehyde, 분자식 $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$, 분자량 120.15인 o-Tolualdehyde, m-Tolualdehyde, p-Tolualdehyde가 각각

이성질체이다. 이성질체 물질의 정성 및 정량을 위해서 DNPH 유도체의 MS 크로마토그램 분리를 확인하고 충돌 에너지(CE)가 10일 때의 조각이온 패턴을 비교해 보았다.

i-Valeraldehyde와 n-Valeraldehyde의 경우 각 DNPH 유도체(m/z 265.0942)의 MS 크로마토그램의 바탕선이 완전히 분리 되어 나오는 것을 확인하였고, 조각이온의 패턴에는 약간의 비율 차이가 있었다. 두 표준물질의 MS 크로마토그램과 조각이온 패턴을 Fig. 3에 나타내었다. o-Tolualdehyde, m-Tolualdehyde, p-Tolualdehyde의 경우 DNPH 유도체(m/z 299.0789)의 MS 크로마토그램의 바탕선이 완전히 분리되지지는 않았지만 머무름 시간(RT)으로 피크 구분이 가능하여 정량하는데 문제가 없다고 판

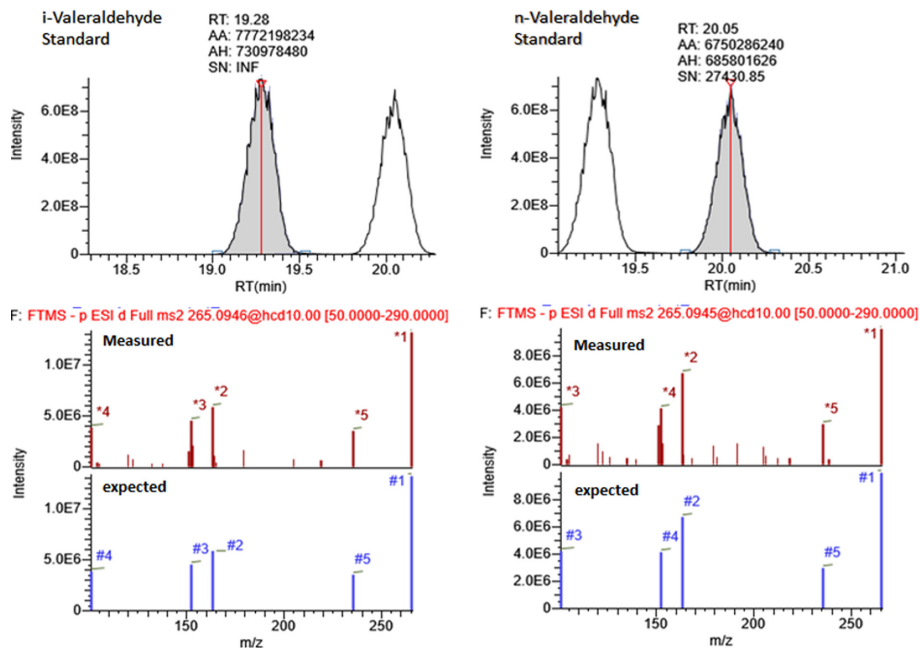


Fig. 3. MS chromatogram and MS2 fragments (m/z 265.0942).

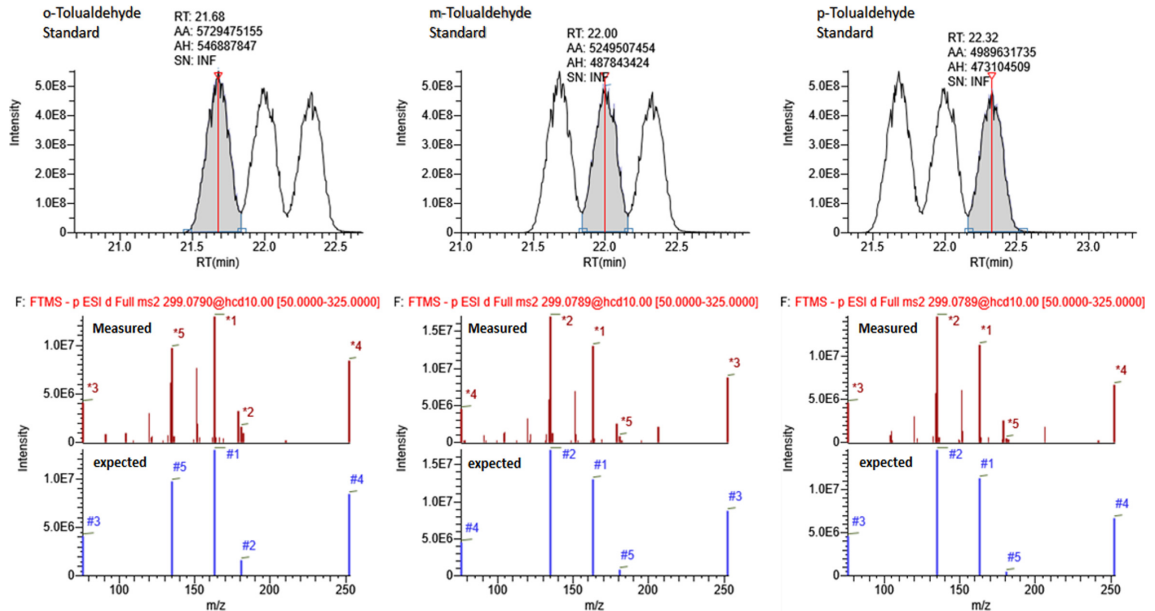


Fig. 4. MS chromatogram and MS2 fragments (m/z 299.0789).

단하고 시료 분석을 진행하였다. 조각이온의 패턴은 o-Tolualdehyde의 경우 다른 두 물질과 조금 차이 나는 비율을 보였지만 m-Tolualdehyde와 p-Tolualdehyde의 패턴은 큰 차이가 없었다. Fig. 4는 세 가지 물질의 표준물질

MS 크로마토그램과 조각이온 패턴을 나타낸 그림이다. 분석 목적 물질 중 Propionaldehyde는 분자식 C_3H_6O , 분자량 58.08로 케톤인 Acetone과 이성질체인데, 시료 중에는 Acetone도 검출될 것으로 예상되어 두 물질의

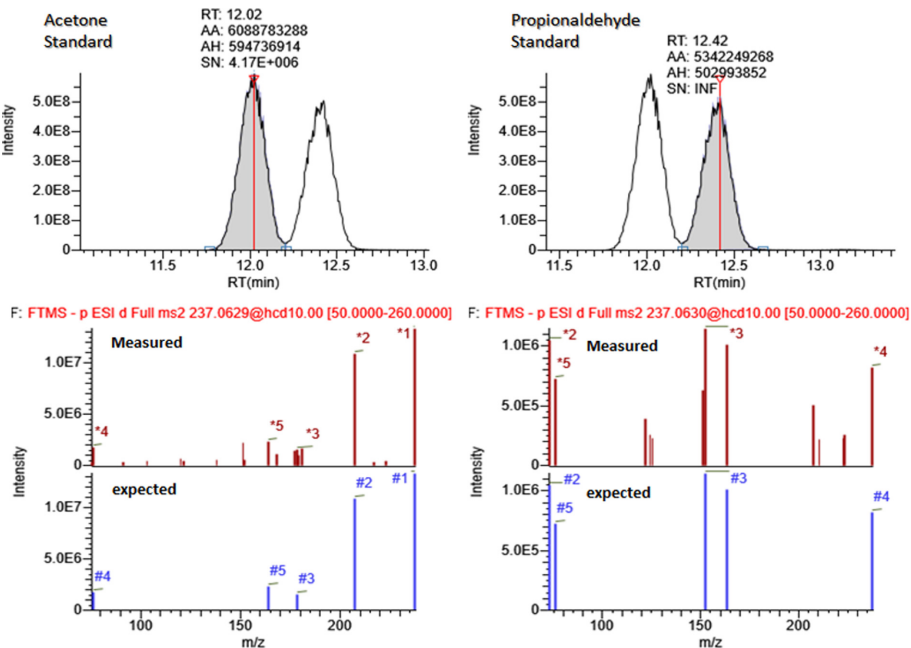


Fig. 5. MS chromatogram and MS2 fragments (m/z 237.0629).

DNPH 유도체 (m/z 237. 0629)의 피크 분리를 확인하고 조각 이온 패턴의 차이를 확인하였다. 두 물질은 바탕선이 완전히 분리 되지는 않았지만 정량 가능했고, 조각 이온의 패턴이 달라 이온 패턴으로 정성 확인 가능했다. 두 물질의 MS 크로마토그램과 조각이온 패턴 매치를 Fig. 5에 나타내었다.

3.2. 분석 정도관리

본 연구에서 분석을 목표로한 14 종의 알데하이드에 대한 분석 QA/QC를 실시한 결과 모든 물질에 대한 검정 곡선의 직선성은 상관계수(Correlation coefficient)는 0.998 이상으로 나왔다. 계산된 검출한계(MDL)는 물질 별로 0.067 ng/mL ~ 0.377 ng/mL 범위였으며, 정량한계(LOQ)는 0.212 ng/mL ~ 1.202 ng/mL 범위였다. 첨가시료에 대한 회수율(Recovery %)은 84%~104%였으며, % 상대표준편차(% RSD)는 1%~9% 였다. 각 물질 별 결과 값은 Table 4에 정리하여 나타냈다.

3.3. 사업장 배출가스 분석

사업장 배출구에서의 알데하이드 농도 측정 결과 Formaldehyde(2.96 ppb ~ 1293.62 ppb), Acetaldehyde(3.09 ppb ~ 227.78 ppb), Propionaldehyde(0.13 ppb ~ 24.91 ppb), Benzaldehyde(0.25 ppb ~ 51.53 ppb)는 모든 사업장에서 검출되었다. 다음으로 많이 검출된 물질로는 Hexaldehyde(0.37 ppb ~ 5.51 ppb) 14 개 배출구, n-Valeraldehyde(0.22 ppb ~ 66.11 ppb), o-Tolualdehyde(0.24 ppb ~ 7.10 ppb), m-Tolualdehyde(0.03 ppb ~ 6.78

ppb) 13 개 배출구, Acrolein(0.04 ppb ~ 39.66 ppb), Butyraldehyde(0.2 ppb ~ 32.31 ppb), 2,5-Dimethylbenzaldehyde(0.12 ppb ~ 4.05 ppb) 12 개 배출구, Crotonaldehyde(0.19 ppb ~ 13.46 ppb), i-Valeraldehyde(0.08 ppb ~ 27.24 ppb) 11 개 배출구에서 검출되었고, p-Tolualdehyde(0.07 ppb ~ 120.94 ppb)가 10 개 배출구에서 검출되었다. 평균적인 농도를 보았을 때 특정대기오염 물질인 Formaldehyde(195.51 ppb), Acetaldehyde(51.65 ppb) 순으로 농도가 높았고, 다음이 일반대기오염물질인 Acrolein(51.65 ppb)이었다. 배출허용기준이 적용되는 Formaldehyde와 Acetaldehyde의 농도가 다른 알데하이드 농도보다 대체로 높았으나 배출허용기준(Formaldehyde 3.9 ppm ~8 ppm, Acetaldehyde 10 ppm)을 초과하는 곳은 없었다. 각 배출구에서 측정된 물질 농도는 Table 5에 나타내었다.

지정악취물질로 분류된 물질의 경우 부지경계선에서의 허용기준(Acetaldehyde 100 ppb, Propionaldehyde 100 ppb, Butyraldehyde 100 ppb, n-Valeraldehyde 20 ppb, i-Valeraldehyde 6 ppb)과 비교하였을 때 그것을 초과하는 물질이 있었다. Fig. 6은 초과한 물질 별로 사업장 배출구의 농도를 나타낸 그래프이다. Acetaldehyde의 경우 4 개 배출구에서 초과되었는데, 이 중에는 2 배 이상으로 초과한 사업장 있었고, Propionaldehyde의 경우 1 개 사업장에서 7 배 이상으로 초과, n-Valeraldehyde는 1 개 배출구에서 3 배 이상 초과, i-Valeraldehyde의 경우 2 개 배출구에서 초과였는데 많게는 7 배 이상 초과하는 수치였다. 배출구에서의 농도가 부지경계선에서의 허용 기준

Table 4. QA/QC parameters for aldehyde analysis using HPLC-HRMS

Compound (DNPH Derivative)	RT (min)	LOD (ng/mL)	LOQ (ng/mL)	Accuracy (%Recovery)	Precision (%RSD)	R ²
Formaldehyde	7.52	0.292	0.931	90	4	0.9998
Acetaldehyde	9.22	0.067	0.212	88	3	0.9999
Acrolein	11.56	0.221	0.704	93	2	1.0000
Propionaldehyde	12.4	0.135	0.431	85	2	0.9999
Crotonaldehyde	15.12	0.348	1.108	91	2	0.9999
Butyraldehyde	16.17	0.216	0.687	91	6	0.9997
Benzaldehyde	18.30	0.377	1.202	96	1	1.0000
i-Valeraldehyde	19.28	0.282	0.897	84	1	0.9997
n-Valeraldehyde	20.03	0.286	0.911	84	2	0.9996
o-Tolualdehyde	21.67	0.262	0.834	97	3	0.9988
m-Tolualdehyde	21.99	0.165	0.526	99	9	0.9992
p-Tolualdehyde	22.33	0.352	1.121	100	5	0.9998
Hexaldehyde	23.29	0.362	1.153	84	2	0.9995
2,5-Dimethylbenzaldehyde	24.79	0.347	1.105	97	3	0.9984

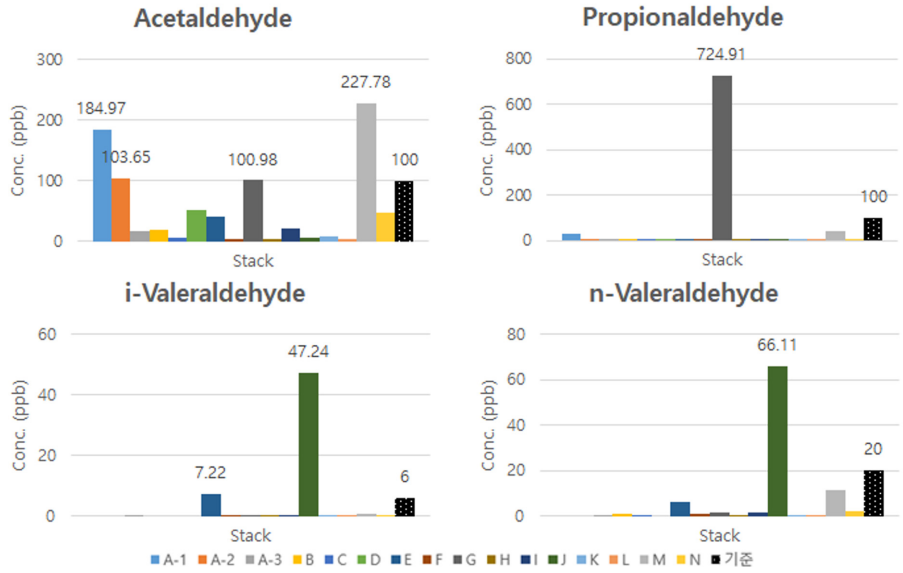


Fig. 6. Comparison with site-boundary limits for odorous substances.

보다 높다 하더라도 대기 중에서 희석되거나 화학반응에 의해 부지경계선에서의 농도는 기준 이하가 될 가능성이 크지만 배출구에서의 악취물질 배출에 대한 관리가 필요해 보인다.

Fig. 7은 사업장별로 14 종의 알데하이드 배출 농도를

누적하여 나타낸 그래프이다. 대부분의 배출구에서 Formaldehyde와 Acetaldehyde가 주로 배출되고 다른 알데하이드가 소량 배출되는 패턴이었으나, 몇 개의 배출구에서 특이한 특성을 보였다. D 사업장은 p-Tolualdehyde가 다른 사업장에 비해 높게 검출되었는데, 이 사업장은

Table 5. Aldehydes in flue gas

(Unit: ppb)

Stack	FA	AA	AR	PA	CA	BT	BZ	IV	VA	OT	MT	PT	HA	DB
A-1	307.13	184.97	6.22	32.02	1.56	1.98	34.96	N.D.	N.D.	4.61	N.D.	N.D.	1.10	N.D.
A-2	155.66	103.65	0.17	2.61	N.D.	N.D.	16.40	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
B	105.73	17.74	0.24	2.00	0.25	0.79	8.73	0.14	0.24	2.54	0.16	N.D.	0.67	0.49
A-3	200.35	18.48	0.27	6.07	1.90	1.59	51.53	N.D.	1.24	7.10	0.67	0.22	1.01	N.D.
C	2.96	7.04	0.17	0.73	0.22	0.84	2.79	N.D.	0.47	0.98	0.14	N.D.	0.47	0.42
D	368.57	51.43	3.85	1.59	2.19	1.00	25.09	N.D.	N.D.	0.79	0.28	120.94	N.D.	1.12
E	1293.62	41.04	39.66	1.60	0.30	7.31	0.60	7.22	6.15	0.24	0.61	0.16	2.95	2.03
F	10.47	4.55	N.D.	1.16	N.D.	N.D.	9.29	0.09	0.70	1.51	0.03	0.37	2.42	0.14
G	292.08	100.98	9.97	724.91	0.96	32.31	12.27	0.27	1.39	1.72	6.78	2.97	0.64	0.13
H	3.22	3.29	0.04	0.29	N.D.	N.D.	0.26	0.09	0.41	0.42	N.D.	N.D.	0.37	0.20
I	39.71	21.29	N.D.	4.70	0.23	1.43	32.69	0.12	1.42	5.62	0.45	0.45	2.16	0.39
J	9.44	5.43	N.D.	0.80	N.D.	8.66	0.25	47.24	66.11	N.D.	0.07	0.68	0.60	4.05
K	18.46	7.96	0.93	0.55	0.19	N.D.	4.44	0.35	0.25	1.17	0.08	N.D.	1.25	0.26
L	10.45	3.09	N.D.	0.13	N.D.	0.20	10.16	0.08	0.22	N.D.	2.04	0.27	1.68	0.12
M	141.19	227.78	26.69	43.60	13.46	23.94	24.98	0.91	11.23	3.80	4.95	2.63	5.51	1.00
N	169.14	47.14	9.49	3.67	3.39	0.67	4.65	0.37	1.86	0.52	0.15	0.07	0.80	N.D.
Avg.	195.51	52.87	51.65	1.55	7.05	2.39	1.26	8.14	6.73	0.86	34.98	5.17	2.24	12.88
Max.	1293.62	227.78	39.66	724.91	13.46	32.31	51.53	47.24	66.11	7.10	6.78	120.94	5.51	4.05
Min.	2.96	3.09	0.04	0.13	0.19	0.20	0.25	0.08	0.22	0.24	0.03	0.07	0.37	0.12

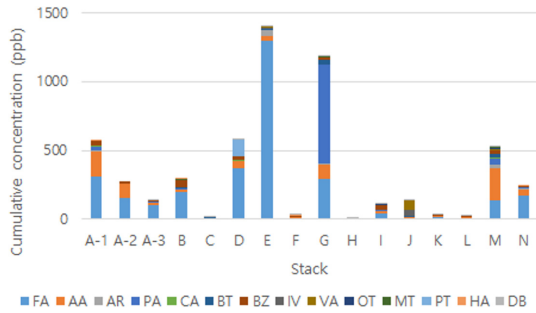


Fig. 7. Cumulative concentrations of aldehydes by stack.

섬유기초원료, 산업용 자재 등의 원료로 사용되는 Terephthalic acid를 생산하는 사업장으로, Terephthalic acid의 주원료인 p-Xylene의 영향으로 보인다. G 사업장은 배출된 알데하이드 중에서 Propionaldehyde 농도가 가장 높았는데, 이는 선행연구에서 인쇄 및 도장·도료 제조업에서 Butylaldehyde가 주요 배출물질로 확인되었던 결과^{6,14,15}와 차이가 있다. 해당 사업장에서는 도료, 플라스틱 등의 제품 생산에 사용되는 것으로 알려진 Propionaldehyde가 사용된 것으로 보인다. J 사업장의 경우 Formaldehyde, Acetaldehyde는 미량 검출되고 n-Valeraldehyde와 i-Valeraldehyde의 배출 비율이 컸는데, 도금시설에서 Formaldehyde가 가장 높은 농도로 검출된 선행연구 결과¹⁴와 달랐다. 해당 사업장 특성에 대한 조사가 필요해 보인다. 본 연구에서 분석한 사업장의 수가 많지 않아 업종 별로 분류하여 특성을 보기에는 한계가 있었다.

4. 결 론

HPLC-HRMS를 이용한 14 종의 알데하이드 분석 정도 관리 결과, 5 ng/mL ~ 100 ng/mL의 정량범위에서 직선성을 확인하였고, 분석 정확도 84% ~ 104%, 정밀도 1% ~ 9%로 공정시험법에서 기준으로 하고 있는 정확도 75% ~ 125%, 정확도 10% 미만을 만족하였으며, 검출한계는 기존의 HPLC-UVD 시험법 분석 검출한계보다 낮았다. 해당 방법을 실제 사업장 배출구에서의 시료에 적용하여 분석한 결과 목적 성분을 분리하고 미량 검출이 가능함을 확인했다.

사업장 배출구에서의 알데하이드 농도 수준에 대한 조사 결과, 배출허용기준이 설정되어있는 2 종(Formaldehyde, Acetaldehyde) 뿐만 아니라 배출허용기준이 설정되어있지 않은 12 종의 알데하이드가 다수 검출되었으며, 사업장 특성에 따라 알데하이드 배출 경향이 다른 것을

확인하였다. 또한 지정악취물질로 분류된 분류된 Acetaldehyde, Propionaldehyde, i-Valeraldehyde, n-Valeraldehyde는 사업장 배출구에서의 검출 농도가 부지 경계선에서의 배출허용기준을 초과하는 경우가 확인되었다. 이러한 결과들로 사업장 별로 특성에 따라 적용하는 배출물질 및 배출허용기준 설정이 세분되어야 할 것으로 보인다. 본 연구는 사업장 배출구에서의 알데하이드 농도 수준에 대한 자료를 구축함으로써 사업장 특성 분석과 배출구 대기오염물질 관리에 활용될 수 있을 것으로 사료된다.

참고문헌

1. D. Grosjean, A. H. Miguel, and T. M. Tavares, "Urban air pollution in Brazil: Acetaldehyde and other carbonyls, Atmospheric Environment", *Atmospheric Environment. Part B. Urban Atmosphere*, **1990**, 24(1), 101-106.
2. A. P. Altshuller, "Production of aldehydes as primary emissions and from secondary atmospheric reactions of alkenes and alkanes during the night and early morning hours", *Atmospheric Environment*, **1993**, 27(1), 21-32.
3. 여현구, 조기철, 임철수, 최민구, 선우영, "수도권지역에서 포름알데히드와 아세트알데히드의 계절별 발생원 특성", *한국대기환경학회지*, **2022**, 18(1), 11-23.
4. 김영화, "시화공단 대기 중 카르보닐기체 농도와 시간변동 및 악취오염 연관성에 관한 연구", *석사학위논문*, **2005**, 연세대학교.
5. 황정훈, 이미혜, 이강웅, 한진석, "2005년 6월의 서울시 대기의 포름알데하이드 농도분포 특징", *한국대기환경학회지*, **2006**, 22(1), 63-71.
6. 황철원, 김인구, 김세광, 오천환, 김태현, 정병환, 임주혁, 문혜란, 김종수, "대기 배출 사업장의 알데하이드류 배출특성", *한국환경보건학회지*, **2018**, 44(2), 169-177.
7. F. Castellani, A. Antonucci, I. Pindinello, C. Protano and M. Vitali, "Determination of Carbonyl Compounds in Different Work Environments: Comparison between LC-UV/DAD and LC-MS/MS Detection Methods", *International Journal of Environmental Research and Public Health*, **2022**, 19(19), 12052.
8. IARC, "Agents Classified by the IARC Monographs, Volumes 1-137".
9. U. Michael and D. W. Lachenmeier, "Quantitative Determination of Acetaldehyde in Foods Using Automated Digestion with Simulated Gastric Fluid Followed by Headspace Gas Chromatography", *Journal of Automated Methods and Management in Chemistry*, **2011**, 2011(1), 1-13.

10. 홍윤정, 김기현, “대기 중 카보닐 계열 성분의 분석기법의 연구: 포름알데하이드와 DNPH의 반응 특성을 중심으로”, *한국분석과학회지*, **2005**, 18(1), 43-50.
11. S. S. H. Ho, Y. Cheng, Y. Bai, K. F. Ho, W. T. Dai, J. J. Cao, S. C. Lee, Y. Huang, H. S. S. Ip, W. J. Deng, and W. Guo, “Risk Assessment of Indoor Formaldehyde and Other Carbonyls in Campus Environments in North-western China”, *Aerosol and Air Quality Research*, **2016**, 16(8), 1967-1968.
12. 유영재, 고진태, 김만구, “DNPH 유도체화 HPLC 방법을 이용한 카보닐 화합물 분석 시 우동상 조성에 따른 알데하이드류의 분리”, *실내환경 및 냄새 학회지*, **2011**, 10(3), 117-125.
13. 김준표, 박승식, 배민석, “Isocratic 조건하에서 HPLC를 이용한 산업시설 배출가스 중 포름 알데하이드 분석”, *한국대기환경학회지*, **2018**, 34(4), 616-624.
14. 김난희, 박강수, 이세행, 박승열, 김도술, 김동수, 이경석, 백계진, 문용운, “광주 하남산업단지 내 도장, 도금, 주물-주조, 고무제조 및 폐유정제 사업장에서 발생되는 악취물질의 조사 연구”, *한국냄새환경학회지*, **2011**, 10(2), 53-61.
15. 김승혜, 박찬진, “국내 지정악취물질 중 알데히드류의 최근 제어 연구 동향에 대한 연구”, *실내환경 및 냄새 학회지*, **2021**, 20(4), 275-287.