

액체크로마토그래프에 의한 위생용품 중 포름알데히드 분석법 연구

조은기²⁾, 김형진¹⁾, 강윤석²⁾

¹⁾국민대학교 임산공학과, ²⁾랩프런티어

1. 서 론

포름알데히드(HCHO)는 1867년 호프만에 의해 발견된 분자량 30.03의 화합물로 메탄올과 공기 혼합 가스를 촉매 존재 하에서 접촉시켜 생성된 가스를 물에 흡수시키거나 천연가스의 산화에 의해 제조된다. 자극적인 냄새를 갖는 기체로 끓는점은 -19.5°C , 녹는점은 -118°C 이며, 액체의 밀도는 8.8153(-20°C), 증기밀도는 1.067로 물, 알코올, 에테르 등에 잘 녹는다. 수용액 중에서 포름알데히드는 수화하여 메틸렌글리콜(CH_2OH)이나 그 중합체인 폴리메틸렌글리콜($\text{OH}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$)의 형태로 존재하며, 헤미아세탈을 형성하기도 한다. 화학적 성질은 반응성이 매우 풍부하고, 열적 안정성이 좋으며 쉽게 증발한다. 또한 화학적으로 반응성이 매우 높은 무색 기체로 습윤지력증강제, 접착제 등의 용도로 다양하게 사용되는 물질로서 발암성 물질이면서 유전자 변형을 일으키는 물질로 인체 유독성에 관한 연구가 지속되어 왔다. 우리나라에서도 이의 심각성을 고려하여 오염원의 허용 농도를 설정, 엄격히 규제하고 있으며, 이러한 규제는 날이 갈수록 심화되고 허용 농도 범위도 축소되는 경향을 보이고 있다.

최근에는 분석 정밀도를 높이기 위하여 액체크로마토그래피를 이용한 위생용품 중 포름알데히드 분석법이 활용되고 있다. 본 연구에서는 위생용품 약 2 g을 EPA METHOD 8315A와 의약외품에 관한 기준 및 시험 방법에 따라 다르게 용출하여 전처리한 액에 추출용액을 첨가하여 2,4-DNPH로 유도체화시켜 액체크로마토그래피로 분석하였다. 이 때 검출한계는 $0.3 \mu\text{g/L}$ 였으며, 검량선은 0.9995로 좋은 직선성을 보였다. 위생용품 시료는 시중에 판매하는 제품을 수거하여 분석하였으며 포름알데히드 검출 및 분석 기법 연구에 중점을 두고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 실험 재료

본 실험에 사용된 위생용품은 시중에서 판매되고 있는 A, B, C사의 제품을 사용하였으며, HPLC는 Agilent 1100 series(UV Detector : Agilent(G1315B), Pump : Agilent solvent delivery pump(G1312A), Automatic injector : Agilent(G1313A))의 제품을 사용하였다. 포름알데히드-DNPH는 1000 mg/L(in acetonitrile) 농도의 SUPELCO사의 제품을 사용하였으며, 유도체화 시약으로 사용하는 2,4-Dinitrophenylhydrazine은 Aldrich사의 제품을 사용하였다.

2.2 분석 기기 및 조건

2.2.1 분석 기기

본 연구에 사용한 액체크로마토그래프는 Agilent 1100 series으로 Data system으로 Chemstation을 이용하였다. 분석기기에 대한 상세사항은 Table 1에 나타났다.

Table 1. Specifications of Instrument

Instrument	Number
Degasser	G1379A
Bin Pump	G1312A
ALS	G1313A
Column	G1316A
DAD	G1315B

2.2.2 분석 조건

포름알데히드를 검출하기 위한 분석조건을 Table 2에 나타냈다. Column은 일반적으로 쉽게 구할 수 있는 shiseido사의 역상 C18을 사용하였고, mobile phase은 70% acetonitrile을 사용하여 분석하였다.

Table 2. Analytical conditions of HPLC for formaldehyde detection

Column	4.6 × 150 mm, 5 μm(capcellpak, shiseido)
Wavelength	360 nm
Injection volume	20 uL
Mobile phase	Acetonitrile : Water = 70 : 30
Flow rate	1.0 ml/min

2.3 실험방법

2.3.1 의약외품에 관한 기준 및 시험방법의 전처리

시료(점착테이프 제외) 1개를 취하여 무게를 정확히 달고, 가늘게 잘라 1 000 mL 마개 플라스크에 넣고 검체 무게의 40배량의 초순수를 정확히 넣은 다음 마개를 하고 40°C 수욕 중에서 때때로 흔들어 섞으면서 1시간 동안 추출하였다. 유리 여과기를 이용하여 추출된 용액을 여과시켜 사용하였다.

2.3.2 EPA METHOD 8315A의 전처리

시료(점착테이프 제외) 1개를 취하여 무게를 정확히 달고, 가늘게 잘라 초순수 10 mL를 넣고 1시간 정도 용출하였다.

2.3.3 시료의 전처리

Fig. 1에서와 같이 상기의 여과액 10 mL를 취한 후 추출용액 200 mL를 가하고 약 18 시간동안 추출하였다. 추출액에 acetate buffer 4 mL를 가한 후 6M HCl 또는 6M NaOH를 사용하여 pH 5.0±0.1로 맞추고, DNPH reagent 6 mL를 가한 후 밀봉하여 40°C에서 1시간동안 유도체화 하고 methylene chloride를 사용하여 20 mL 씩 3번 추출하였다. Methylene chloride 층을 모아 농축하고 분석 전 용매인 acetonitrile을 넣어 5 mL로 하여 시험용액으로 하였다.

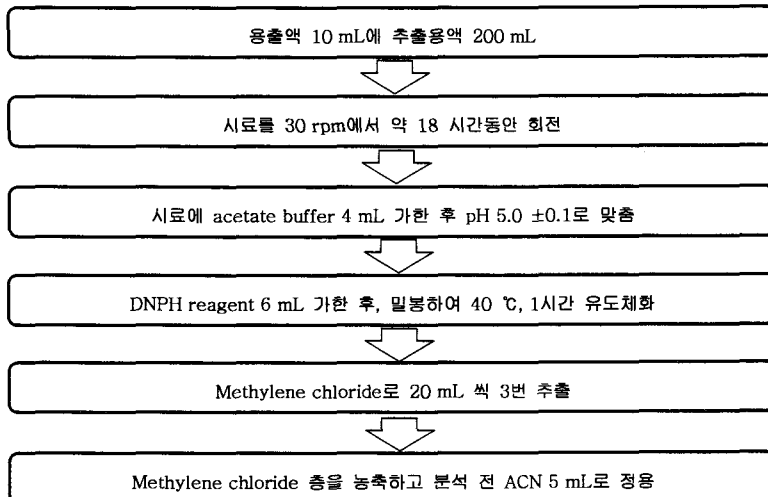


Fig. 1 Flow diagram of sample solution process

3. 결과 및 고찰

3.1 크로마토그램

위생용품 중 포름알데히드를 분석하여 얻은 HPLC 크로마토그램을 Fig. 2와 3에 도시하였다. 포름알데히드 피크 앞의 DNPH 피크는 시료의 검출량에 상관없이 일정한 크기를 보였다. 시료를 의약외품에 관한 기준 및 시험방법으로 용출한 방법과 EPA METHOD 8315A 방법으로 용출한 후 동일한 전처리를 통하여 검액으로 하고 분석하였다.

3.1.1 의약외품에 관한 기준 및 시험방법으로 용출 후 전처리한 분석결과

의약외품에 관한 기준 및 시험방법에 제시되어 있는 방법으로 시료를 용출한 후 전처리하여 분석하였다.

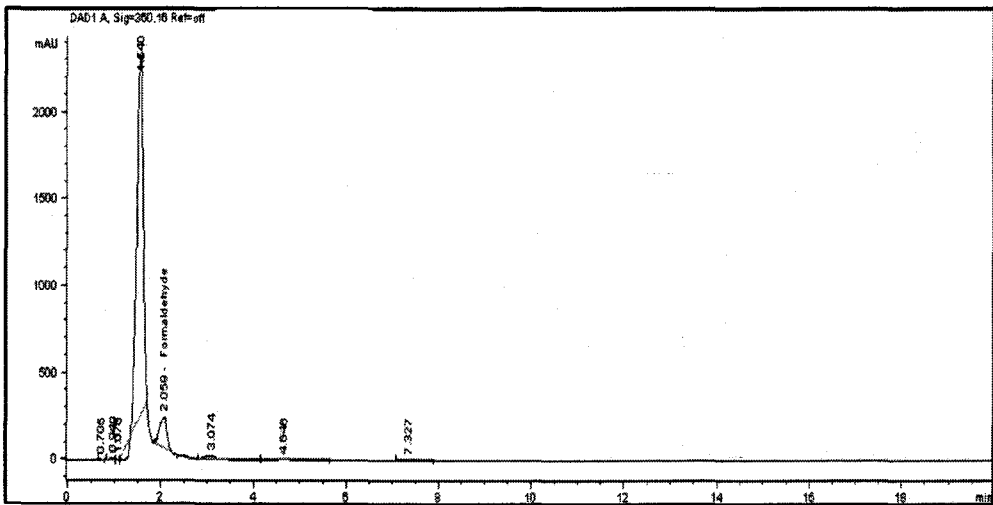


Fig. 2 Elution result of formaldehyde by KFDA method

3.1.2 EPA METHOD 8315A로 용출 후 전처리한 분석결과

EPA METHOD 8315A의 방법으로 시료를 용출한 후 전처리하여 분석한 크로마토그램을 Fig. 3에 나타냈다.

3.1.3 검량선

본 연구에서는 SUPELCO사의 포름알데히드-DNPH는 1000 mg/L (in acetonitrile) 제품을 구매하여 acetonitrile로 희석하고 0.05, 0.08, 0.1, 0.2, 0.5 mg/L의 농도로 조제하여 분석한 후 ESTD 검량을 하였다. Fig. 4에서와 같이 검량선을 적성한 결과 0.99992의 높은 직선성을 나타내었다.

3.1.4 검출한계

Method detection limit(MDL)은 시료 속에서 검출될 수 있는 최소 농도로 APPENDIX B TO PART 136 DEFINITION AND PROCEDURE FOR THE DETERMINATION OF THE METHOD DETECTION LIMIT REVISION 1.11을 토대로 동일한 농도의 표준 시료를 7회 분석하여 표준편차를 구하였으며, Table 3에서와 같이 0.3 ug/L 이었다.

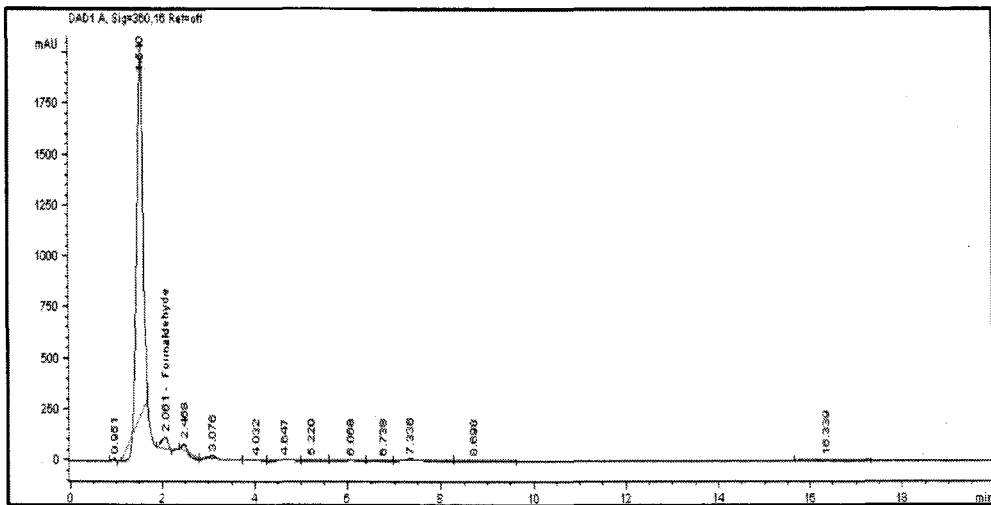


Fig. 3. Elution result of formaldehyde by EPA method

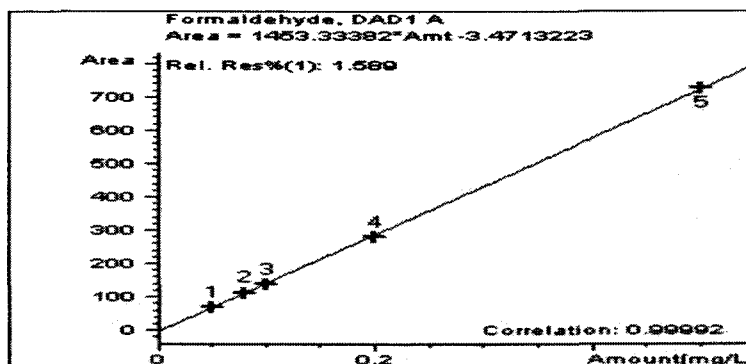


Fig. 4. Calibration curve of DNPH-formaldehyde by HPLC

Table 3. MDL of formaldehyde

Analysis name	Conc. (ug/L)	Replicate							Std. Dev	MDL	EPA MDL
		1	2	3	4	5	6	7			
Formaldehyde	5	467	463	468	479	465	472	449	0.933	0.3	6.2

4. 결 론

생활수준의 향상과 더불어 공공위생 및 개인 환경의 질에 대한 관심은 증대되고 있으며, 산업발달에 따른 오염물질 농도의 증가 및 다양화로 인해 환경은 점차 악화일로에 있다. 이러한 특성은 중공업 구조로의 산업 여건의 변화, 인구 증가 및 대도시 집중화로 인해 지속될 것으로 보이며, 점차 가속될 가능성도 배제할 수 없는 실정이다. 이에 따라 미국은 샴푸, 화장품, water soluble polymer 등의 일상용품에 대해서도 환경오염 관리조건에 따라 formaldehyde 함량을 0.2 % 기준으로 규제하고 있다. 또한 우리나라에서도 이의 심각성을 고려하여 오염원의 허용농도를 설정, 엄격히 규제하고 있다. 이러한 규제는 점차 강화되고 있으며, 허용농도 범위도 낮아지는 경향을 보이고 있다.

본 연구에서는 위생용품에서의 formaldehyde를 분석하기 위하여 액체크로마토그래피의 흡광 검출기를 이용하여 정량 분석을 행하였다. 이 방법은 formaldehyde와 2,4-DNPH를 유도체화하여 용출방법에 따른 위생용품에서의 formaldehyde 분석 조건

을 연구하고, 최적의 분석 조건과 보다 효율적인 분석법을 제시할 수 있었다.

5. 참고 문헌

1. US Environmental Protection Agency, EPA method 8315A, Revision 1.0, (1996).
2. EPA Method, TO-11A "Determination of Formaldehyde in ambient Air Using Adsorbent Cartridge Followed by High Performance Liquid Chromatography (HPLC) [Active Sampling Methodology]" (1999).
3. APPENDIX B TO PART 136 DEFINITION AND PROCEDURE FOR THE DETERMINATION OF THE METHOD DETECTION LIMIT REVISION 1.11
4. Naeko Sugaya "Analysis of Aldehydes in Water by Head Space-GC/MS" pp21-27, pp866 (2001).
5. CHIA-FEN TSAI "Determination of Low-molecule-weight Aldehydes in Packed Drinking Water by High Performance Liquid Chromatography", pp46-52 (2003).
6. 의약외품에 관한 기준 및 시험 방법 중 개정, (식품의약품안전청고시 제2005 -13호).
7. 신호상, 안혜실, 가스크로마토그래프-질량분석기에 의한 타액 및 뇨 중 포름알데히드 분석법 연구 149-154, (2006).
5. Waters Korea, "포름알데히드 분석 솔루션", pp1-26 (2005).
6. 산업자원부 기술표준원, "중이 타올류의 유해성물질 평가 및 기준 표준화", pp55-108 (2004)photo-fenton conditions.", Appl Catal 36(1), pp. 63-74, (2002).