

아세틸아세톤 유도체화 시약과 HPLC를 이용한 미량 포름알데하이드 수질분석 Determination of Trace Amounts of Formaldehyde in Water Using High Performance Liquid Chromatography and Acetylacetone as a Derivative Reagent

이기창 · 박재형 · 이원태*[†]
Ki-chang Lee · Jae-hyung Park · Wontae Lee*[†]

경상북도보건환경연구원 · *금오공과대학교 환경공학전공
Gyeongsangbuk-do Institute of Health and Environment

*Department of Environmental Engineering, Kumoh National Institute of Technology

(Received January 8, 2015; Revised February 6, 2015; Accepted February 11, 2015)

Abstract : A simple analytical method to quantify formaldehyde in water at lower levels ($\mu\text{g/L}$) was developed using a high performance liquid chromatography (HPLC) and acetylacetone as a derivative reagent. Unlike conventional methods, no extraction and/or concentration were required. The derivative reagent was added into samples and reacted for 30 minutes at 80°C prior to the analysis of formaldehyde using HPLC. The method detection limit and the limit of quantification for this method were 1.6 and $5.0 \mu\text{g/L}$, respectively. This method also achieved high precision (0.6-3.0%) and accuracy (91.6-106.3%). The recovery rates for various environmental samples ranged from 92.0 to 115.2%.

Key Words : Formaldehyde, Derivative Reagent, Acetylacetone, Liquid Chromatography, Limit of Quantification

요약 : 수중에 존재하는 포름알데하이드(formaldehyde)를 $\mu\text{g/L}$ 단위 농도까지 정량할 수 있는 간단한 분석법을 개발하였다. 시료 전처리시 유도체화 시약으로 아세틸아세톤(acetylacetone)을 사용하였고, 기존 분석방법과 달리 추출 및 농축과정을 거치지 않는 것이 장점이다. 시료에 유도체화 시약을 첨가하고 80°C 에서 30분 반응시킨 후 HPLC를 이용하여 포름알데하이드를 분석하였다. 본 방법에 대한 정도보증 결과, 방법검출한계 및 정량한계는 각각 1.6, $5.0 \mu\text{g/L}$ 로 기존 분석법에 비하여 낮았다. 정밀도 및 정확도는 각각 0.6~3.0%, 91.6~106.3%로 우수하였다. 또한 다양한 환경시료에 대한 회수율 검증에서도 92.0~115.2%로 양호하게 나타났다.

주제어 : 포름알데하이드, 유도체화 시약, 아세틸아세톤, 액체크로마토그래피, 정량한계

1. 서론

포름알데하이드(formaldehyde)는 물, 알콜 등의 극성 용매에 잘 녹는 무색, 자극성의 친수성 기체이고,¹⁾ 국제암연구소(International Agency for Research on Cancer, IARC)에 의해서 인체발암물질(Human carcinogen)로 분류되어 있다. 포름알데하이드는 피혁제조나 사진건판, 폭약, 화장품 살균제 등의 여러 제조 산업에서 많이 사용되는데 중간물질 또는 생성물로 발생된다. 또한 수처리 과정에서는 오존이나 염소와 같은 산화제에 의해 생성되기도 한다.²⁾ 국내 상수원수와 정수에 대한 실태조사에 따르면 포름알데하이드 검출농도는 각각 $6.7\sim 59.8 \mu\text{g/L}$, $5.2\sim 101.9 \mu\text{g/L}$ 이고, 검출빈도는 각각 9.3%, 48.8%로 오히려 정수에서 검출농도와 빈도가 모두 높게 나타났다.³⁾ 따라서 먹는물의 경우 최종 처리수의 포름알데하이드 농도를 꾸준히 모니터링하고, 농도가 높은 경우 발생을 최소화 할 수 있도록 수처리공정의 개선이 필요할 것으로 여겨진다.

국내에서는 2014년 1월 1일부터 포름알데하이드를 먹는물의 정규법정항목(수질기준 0.5 mg/L)으로 지정하여 규제하고 있다. 외국은 포름알데하이드에 대한 먹는물 수질기준

을 다양하게 설정하고 있다. 미국의 경우 각 주의 가이드라인 기준을 $0.1\sim 1.0 \text{ mg/L}$ 로 지정하고 있으며, WHO는 권고치 농도를 0.9 mg/L 로 설정하고 있다.⁴⁾ 유럽연합 및 일본은 각각 0.02, 0.08 mg/L 로서 상대적으로 낮은 농도로 규제하고 있다.⁴⁾

수중의 포름알데하이드는 일반적으로 유도체화 반응을 시킨 후 Gas Chromatography/Electron Capture Detector (GC/ECD),⁵⁾ Gas Chromatography/Flame Ionization Detector (GC/FID),⁶⁾ Gas Chromatography Mass Spectrometry (GC/MS),^{5,7,8)} High Performance Liquid Chromatography (HPLC),⁹⁻¹²⁾ UV-visible spectrophotometer를^{1,13,14)} 이용하여 분석하며, 최근에는 Flow Injection Analysis (FIA) 방법도^{2,15,16)} 많이 소개되고 있다. Standard Methods 6252 및 EPA Method 556은 액액추출 후 GC/ECD를 이용한 분석법을 소개하고 있다.⁵⁾ 유도체화 시약은 분석감도와 선택성에 따라 선정할 수 있으며, HPLC 분석에는 2,4-dinitrophenylhydrazine (DNPH),^{9-12,17)} GC 분석에는 O-2,3,4,5,6-(Pentafluorobenzyl) hydroxylamine hydrochloride (PFBHA)를¹¹⁾ 주로 사용하고 있다. FIA 방법에서는 acetoacetanilide,²⁾ methyl acetoacetate¹⁵⁾을 이용한 사례가 있다. 시료 전처리는 Liquid Liquid Extraction (LLE),¹¹⁾

[†] Corresponding author E-mail: wtlee@kumoh.ac.kr Tel: 054-478-7636 Fax: 054-478-7859

Solid Phase Extraction (SPE),¹⁵⁾ Solid Phase Micro-Extraction (SPME),^{5,7)} Headspace Solid Phase Micro-Extraction (HS-SPME)¹⁸⁾ 등 다양한 방법이 사용되고 있다. 이 중 SPME와 HS-SPME 방법은 분석이 간편하고 시료 및 용매가 적게 소요된다는 장점을 지니고 있으며, GC 분석에 많이 적용되고 있다. GC 및 LC분석에 많이 사용되는 LLE와 SPE 방법은 낮은 µg/L 수준 이하로 정량한계 조절이 가능하다는 장점이 있지만, 시료 및 시약이 많이 소모되며 분석시간이 길다는 단점이 있다.

본 연구는 수중에 µg/L 단위로 존재하는 미량의 포름알데하이드를 유도체화 반응 후 HPLC을 이용하여 간편하게 분석할 수 있는 새로운 분석방법 개발을 시도하였다. 본 방법의 가장 큰 장점은 추출 및 농축과정을 거쳐야 하는 기존 방법들에 비해 간단하다는 점이다. 포름알데하이드 유도체화는 아세틸아세톤(acetylacetone) 시약을 이용하여 반응시간, 반응온도 및 간섭영향에 대해 적절한 전처리조건을 도출하고, 정도보증(QA/QC)과 환경시료에 대한 회수율을 평가하여 본 분석방법에 대한 유효성을 검증하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시료 및 시약

환경시료에 대한 회수율은 지하수, 수돗물, 하천수, 호소수, 하수처리방류수의 시료를 적용하여 분석하였다. 환경시료의 주요 수질특성을 Table 1에 나타내었다. 모든 표준용액 및 시약 제조는 Milli-Q Integral 3 (18.2 MΩ·cm, Millipore, USA) 시스템으로 생산된 정제수를 이용하였다. 포름알데하이드 표준원액은 표준시약 1,000 µg/mL (AccuStandard, USA)를 사용하여 GC등급의 메탄올(Merck, Germany)에 20 mg/L의 농도로 제조하였으며, 검량선용 표준용액은 표준원액을 정제수로 단계희석하여 만들었다. 유도체화 시약 제조에는 아세틸아세톤(99%, Junsei, Japan), 초산(acetic acid, 99.6%, Merck, Germany), 암모늄아세테이트(ammonium acetate, 97%, Yakuri, Japan) 시약을 사용하였으며, 각 시약에 대한 농도가 0.2%, 0.3%, 15%가 되도록 정제수에 혼합하였다. HPLC

분석을 위한 이동상 용매는 HPLC용 아세토니트릴(Merck, Germany)을 사용하였다.

2.2. 시료 전처리

본 시험방법은 포름알데하이드 분석을 위한 전처리로서 유도체화 과정만 적용한다. 포름알데하이드는 아세틸아세톤 및 암모늄(NH₄⁺)이온과 반응하여 3,5-Diacetyl-1,4-dihydrolutidine라는 화합물로 유도체화되어 검출되며, 적절한 반응조건을 도출하기 위한 시료 전처리과정은 다음과 같다. 먼저 시료 1 mL에 유도체화 시약을 일정량 주입하여 교반기(Vortex Maxi MixII, Barnstead)로 수 초간 교반한다. 시료를 건조기(OF-22GW, JEIO TECH)에 설정한 온도 및 시간에 따라 반응시키며, 이후 HPLC로 최종 분석한다. 회수율 시험에 사용된 환경시료는 표준용액을 첨가한 다음 syringe membrane filter (φ 25 mm, pore size 0.45 µm, Chromdisc)로 여과하여 사용하였다. 정도보증(QA/QC) 및 회수율 검증을 위한 시료는 최종 도출된 조건에 따라 분석하였다.

2.3. 분석방법 및 유효성 검증

포름알데하이드는 HPLC (Waters 2695, USA)와 UV detector (Waters 2487, USA)로 구성된 시스템을 이용하여 분석하였다. 칼럼(column)은 PIKERING사에서 제조한 C₁₈, 5 µm (4.6×250 mm)의 규격을 사용하였으며, UV 선택파장은 413 nm로 하였다. 용존유기탄소(Dissolved Organic Carbon, DOC)는 시료를 0.45 µm-membrane filter (Millipore, USA)로 여과한 후 TOC 분석기(Sievers 900, USA)를 이용하여 분석하였다. 알칼리도는 시료 100 mL에 0.02 N-H₂SO₄로 pH 4.5까지 적정하여 결정하였다. 나머지 항목들은 먹는물수질공정시험기준에 따라 분석하였다.

본 시험방법에 대한 유효성은 방법검출한계(Method Detection Limit, MDL), 정량한계(Limit of Quantification, LOQ), 정확도(Accuracy), 정밀도(Precision), 검량선 직선성에 대한 결정계수(R²), 환경시료에 대한 회수율을 통해 검증하였다. MDL 및 LOQ는 각각 정량한계 부근의 시료 7개에 대한 98% 신뢰도에서 분석표준편차의 3.14, 10배로 산출하였다. 정확도와 정밀도는 시료 5개에 대한 반복분석으로 산출하였다.

Table 1. Water qualities of various environmental samples used

Parameter	GW1 ^{a)}	GW2	TW1 ^{b)}	TW2	RW1 ^{c)}	RW2	LW1 ^{d)}	LW2	EF1 ^{e)}	EF2
pH	7.4	7.5	7.2	7.6	7.3	7.6	7.6	8.0	7.8	8.2
Turbidity, NTU	0.23	0.19	0.12	0.22	0.11	3.03	4.07	1.56	0.17	0.40
Alkalinity, mg/L as CaCO ₃	25	32	41	52	22	45	33	84	72	124
Hardness, mg/L as CaCO ₃	28.6	41.7	58.5	16.0	33.2	63.3	43.5	78.7	190.2	142.8
DOC, mg/L	0.53	0.98	1.40	0.49	1.72	3.32	1.74	3.66	4.04	3.50
F ⁻ , mg/L	0.11	0.07	0.16	0.56	0.11	0.18	0.06	0.11	1.99	1.01
Cl ⁻ , mg/L	9.4	9.4	6.3	14.1	4.4	10.2	6.8	14.5	153.5	102.3
NO ₃ ⁻ -N, mg/L	0.2	2.5	3.2	0.8	1.6	2.1	0.8	0.1	7.3	2.8
SO ₄ ²⁻ , mg/L	4.7	12.4	8.4	5.9	9.7	15.8	14.8	49.1	147.0	67.7

^{a)}Ground water, ^{b)}Tap water, ^{c)}River water, ^{d)}Lake water, ^{e)}Effluent

환경시료에 대한 회수율은 식 (1)을 이용하여 산정하였다.

$$\text{Recovery (\%)} = (C_a - C) / \alpha \times 100 \quad (1)$$

여기서, C_a 는 표준농도를 첨가한 formaldehyde의 측정농도, C 는 환경시료에 포함된 formaldehyde 농도, α 는 첨가한 formaldehyde 표준농도를 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 이동상 조성비, pH, 시약 주입량, 반응온도에 대한 영향

이동상은 물과 아세트니트릴을 혼합하여 사용하였으며, 조성비율이 분석감응도 및 머무름시간(Retention Time, RT)의 변화에 미치는 영향을 Fig. 1에 나타내었다. 피크높이는 아세트니트릴 주입비율이 증가할수록 커지다가 이동상 조성비(물 : 아세트니트릴)가 55 : 45부터 평형하기 시작하였다. 반면에, RT는 아세트니트릴 비율이 증가할수록 점차 감소하였다. 따라서, 본 연구는 분석감응도를 고려하여 적절한 이동상 조성비로서 55 : 45를 선택하였으며, 이때 RT는 2.87분이며 최종 분석시간은 6분으로 하였다.

포름알데하이드 유도체화 반응에 미치는 영향인자로서 pH, 반응온도, 유도체화 시약 주입량에 대해 조사하였다. 시료의 pH 범위 2.5~11.5에서 분석감응도가 유사하게 나타나 pH의 영향은 없었다. 유도체화 시약 주입량은 검량선 최대농도 1,000 $\mu\text{g/L}$ 수준에서 약 100 μL 이상이 되면 충분한 평형반응이 이뤄지는 것으로 나타났다(Fig. 2).

반응온도가 포름알데하이드 유도체화 반응에 미치는 영향을 Fig. 3에 나타내었다. 실험실 온도(27 $^{\circ}\text{C}$)에서의 평형반응 도달시간은 2시간 정도 소요되는 것으로 나타났다. 반응속도는 반응온도가 40 $^{\circ}\text{C}$ 에서 100 $^{\circ}\text{C}$ 로 증가할수록 빨라졌

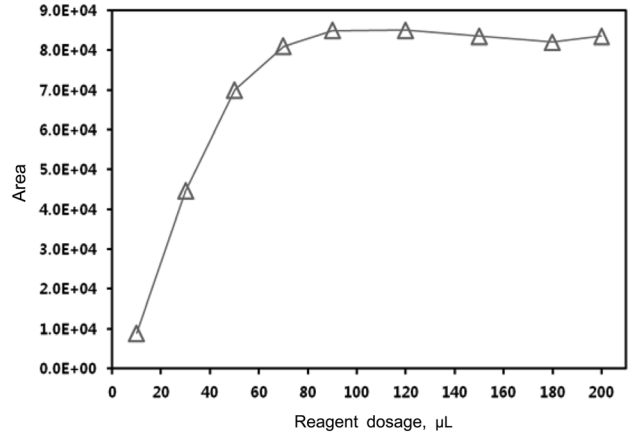


Fig. 2. Effect of reagent dosages on area: formaldehyde 1 mg/L; reaction temperature 80 $^{\circ}\text{C}$; reaction time 30 min; reagent (ammonium acetate, 15%).

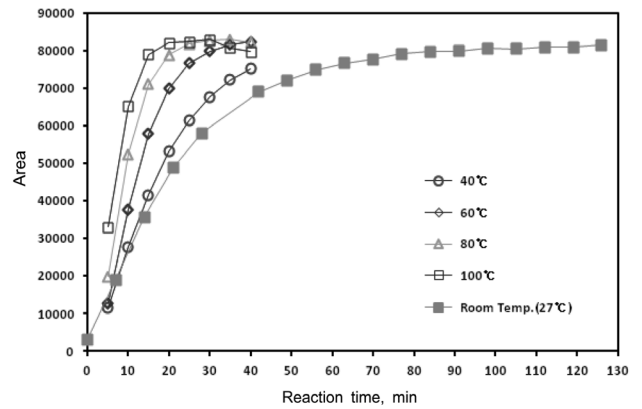


Fig. 3. Effect of reaction temperatures over reaction time: formaldehyde 1 mg/L; reagent (ammonium acetate, 15%) dosage 100 μL .

다. 조사한 최대 반응온도 100 $^{\circ}\text{C}$ 에서의 평형반응 도달시간은 20분 정도로 가장 빨랐으나, 30분 이후부터 농도가 조금

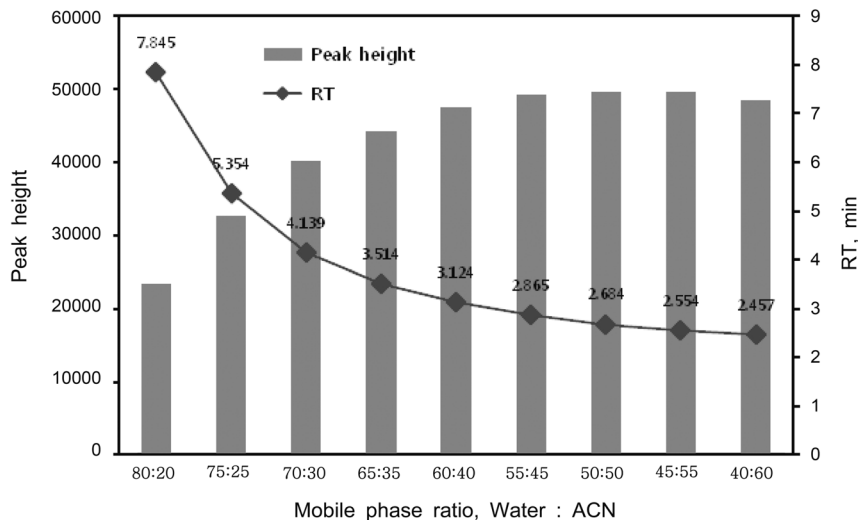


Fig. 1. Effect of mobile phase ratios on RT and sensitivity: formaldehyde 1 mg/L; reaction temperature 80 $^{\circ}\text{C}$; reaction time 30 min; reagent (ammonium acetate, 15%) dosage 200 μL .

씩 감소하는 경향을 보였다. 따라서, 본 연구는 적절한 유도체화 반응온도를 80°C로 결정하였으며, 평형반응에 도달까지 약 30분이면 충분한 것으로 나타났다.

3.2. 간섭영향

3.2.1. 암모늄아세테이트(ammonium acetate)의 영향

바탕시료에서 포름알데하이드와 같은 RT에서 검출피크가 나타났으며, 이는 유도체화 시약에 포함된 암모늄아세테이트의 영향인 것으로 추정되었다. Li 등¹⁵⁾은 methyl acetoacetate로 포름알데하이드 유도체화 반응시 암모늄아세테이트의 간섭영향이 있는 것으로 보고한 바 있다. 초산과 암모늄아세테이트의 농도범위를 각각 0~50%, 0~7.5%로 한 바탕시료를 조제한 다음 유도체화 시약을 첨가하여 반응한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 초산 농도 30% 이하인 시료에서는 별다른 영향을 받지 않았으며, 50%인 시료는 0% 농도에 비해 피크면적이 두 배정도 높게 나타났다. 본 연구에서 제조한 유도체화 시약은 초산 농도가 0.3%임에 따라 반응에 미치는 간섭작용은 없는 것으로 판단된다. 암모늄아세테이트의 경우는 농도가 점차 높을수록 분석감응도가 증가하여 간섭영향이 명확하게 나타났다. 암모늄아세테이트 농도범위를 1~15%로 다양하게 하고, 초산 및 아세틸아세톤 농도를 각각 0.3%, 0.2%로 혼합하여 제조한 유도체화 시약을 바탕시료, 20, 100, 1,000 µg/L의 시료에 첨가하여 반응한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 바탕시료 분석결과에서 암모늄아세테이트 농도 1%는 noise 수준의 baseline으로 나타나 간섭에 대한 영향은 없었으며, 농도범위 5~15%일 때는

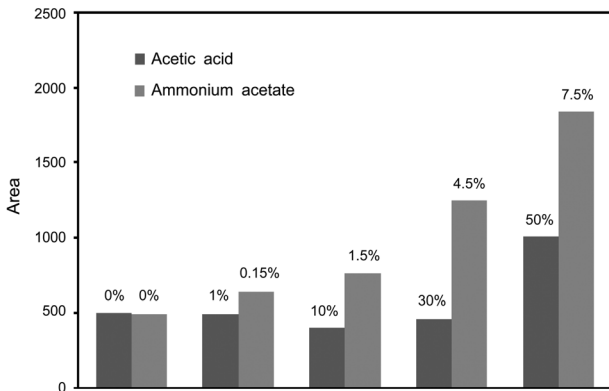


Fig. 4. Effects of the concentrations of acetic acid and ammonium acetate for blank test: formaldehyde 0 mg/L; reaction temperature 80°C; reaction time 30 min; reagent dosage 100 µL.

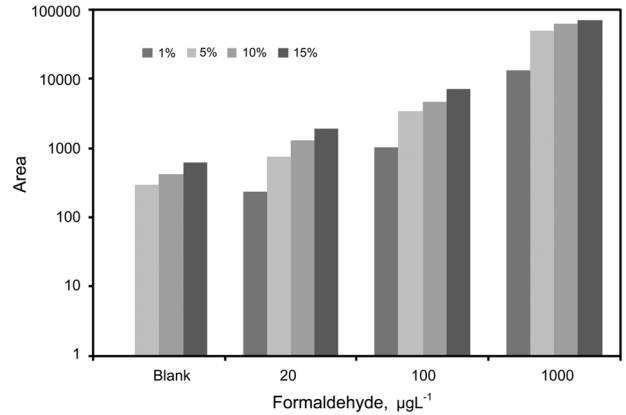


Fig. 5. Effects of different concentrations of the derivative reagent: reaction temperature 80°C; reaction time 30 min; reagent dosage 100 µL.

피크면적이 293~613으로 증가하였다. 포름알데하이드 농도 1,000 µg/L의 분석결과에서는 암모늄아세테이트 농도 15%일 때 피크면적이 71,682로서 1% 농도(피크면적: 13,066)에 비해 약 7배 높은 분석감응도를 보였다. 이와 같이 암모늄아세테이트는 바탕시료에서 간섭작용하는 불순물 피크로 나타나기도 하지만, 미량농도의 기기분석 감응도를 높일 수 있는 촉진제 역할도 하였다.

3.2.2. 염화나트륨(NaCl)의 영향

본 분석방법의 해수적용여부를 판단하기 위해 포름알데하이드 농도 1.6×10^{-5} M, 염화나트륨 농도 0~5 W/V%인 시료에 대해 분석하였다. 염화나트륨 농도 0%의 측정값에 대한 상대오차(relative error, %)는 염의 농도가 증가할수록 커졌으며, 이에 대한 상관성은 매우 높은 것으로 나타났다($R^2 = 0.9964$). 여러 연구자들은 아세틸아세톤 외에도 4,5-dihydroxy-2,7-naphthalene disulfonic acid disodium salt,¹⁾ acetoacetanilide,²⁾ methylacetoacetate¹⁵⁾와 같은 용액을 이용한 유도체화 반응에서 염화나트륨의 영향이 있다고 보고하였다.

아세틸아세톤 유도체화 시약을 이용하여 포름알데하이드 분석에 미치는 염화나트륨의 허용농도를 추정하였다. 상대오차가 +5%일 때 염화나트륨의 허용농도(Tolerable concentration) 및 허용한계(Tolerable limit)는 산출한 염화나트륨 농도와 상대오차에 대한 회귀방정식을 이용하여 추정하였으며, 각각 9.4×10^{-2} M, 5875로 나타났다. 다른 유도체화 시약인 acetoacetanilide 및 methylacetoacetate 용액에 대한 허용한계는 각각 5,000, 10,000으로 나타났으며, 세 유도체화 용액에서 염의 영향은 비슷한 형태를 보였다(Table 2).

Table 2. Tolerable concentrations of Na⁺ and Cl⁻ ions

Foreign substance	Formaldehyde concentration (M)	Tolerable concentration (M)	Tolerable limit, [Species]/[HCHO]	Relative error (%)	Reagent
Na ⁺ , Cl ⁻	5×10^{-6}	2.5×10^{-2}	5,000	+4.7	Methylacetoacetate ¹⁵⁾
	1×10^{-6}	1×10^{-2}	10,000	+4.2	Acetoacetanilide ²⁾
	1.6×10^{-5}	9.4×10^{-2}	5,875	+5.0	Acetylacetone ^{a)}

a) Estimated value (this study)

3.3. 분석법의 유효성 검증

본 연구는 암모늄아세테이트 농도가 각각 1, 15%인 아세틸아세톤 유도체화 시약을 이용하여 포름알데하이드 분석에 대한 정도보증(QA/QC)을 수행하였다. 암모늄아세테이트 농도 15%인 유도체화 시약에 대한 MDL과 LOQ는 각각 1.6, 5.0 µg/L으로 매우 낮았으며, 농도 1%일 때 나타난 3.3, 10.4 µg/L보다 약 2배 더 낮았다. 이것은 암모늄아세테이트 농도가 높을 때 분석감응도가 증가하여 정밀도가 좋아져서 나타난 결과로 여겨진다. 검량선의 직선성에 대한 결정계수(R^2)는 0.9998로 둘 다 좋게 나타났다.

포름알데하이드 농도 20, 100, 1,000 µg/L에 대한 정밀도는 암모늄아세테이트 농도 1, 15%에서 각각 1.4~5.4%, 0.6~3.0%, 정확도는 각각 87.7~100.1%, 91.6~106.3%로 양호하였다. 모든 환경시료에서 포름알데하이드는 검출되지 않았으며, 첨가농도가 각각 20, 100, 1,000 µg/L인 시료에 대한 회수율은 전 시료에서 92.0~115.2%로 우수하게 나타났다. 본 시험방법은 포름알데하이드에 대한 수질분석방법으로서 유효성이 적합하게 검증되었고, 추출 및 농축과정 없이 간편하게 분석할 수 있다는 점에서 매우 장점이 있다.

4. 결론

아세틸아세톤 유도체화 시약과 HPLC를 이용하여 포름알데하이드의 수질분석방법을 확립하고 환경시료에 적용해 본 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 분석감응도 및 분석시간은 이동상 조성비(물 : 아세톤 니트릴)가 55 : 45에서 적절하였고, 반응온도가 높을수록 평형반응에 소요되는 시간은 짧았다.
- 2) 시료 1 mL에 대해 유도체화 시약 100 µL 이상을 주입하면 충분한 반응이 일어났다. 다만, 유도체화 시약 내 암모늄아세테이트는 간섭효과를 유발하였다.
- 3) 정보보증 결과 방법검출한계(1.6 µg/L)와 정량한계(5.0 µg/L)가 매우 낮았으며, 정밀도(0.6~3.0%)와 정확성(91.6~106.3%)도 우수하였다. 환경시료에 대한 회수율도 92.0~115.2%로 양호하였다.
- 4) 본 연구에서 도출한 새로운 포름알데하이드 분석방법은 기존에 많이 사용되고 있는 2,4-DNPH를 이용한 HPLC 방법에 비해 수중 미량 포름알데하이드를 빠르고 간편하게 분석할 수 있으며, 또한 적은 시료량과 시약이 소모되어 경제적 비용을 절감할 수 있을 것이다. 다만, 염화나트륨은 포름알데하이드 측정을 방해하므로 본 분석방법은 해수에 는 적절하지 않다.

Acknowledgement

본 연구는 경상북도의 지원과 중소기업청의 기술혁신개발

사업(S2092789 먹는 물 중의 미량오염물질 제어 및 모니터링 연구)의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

KSEE

References

1. Yang, S. T. and Lee, H. S., "A study for determination of formaldehyde in water," *J. Korean Soc. Water Environ.*, **16**(2), 275~282(2000).
2. Li, O., Oshima, M. and Motomizu, S., "Flow-injection spectrofluorometric determination of trace amounts of formaldehyde in water after derivatization with acetoacetanilide," *Talanta.*, **72**(5), 1675~1680(2007).
3. Chae, H. J., Kim, H. K., Kim, S. K., Pyo, H. S. and Hong, J. K., "Analysis and risk assessment of formaldehyde in water from water purification plant in Korea," *Anal. Sci. Technol.*, **22**(5), 386~394(2009).
4. Jeong, D. H., Shin, J. S., Shin, K. S., Kim, J. H., Kim, Y. S. and Rhew, D. H., "A study on the determination of formaldehyde effluent limitation in the industrial wastewater," *J. Environ. Impact Assess.*, **22**(3), 203~217(2013).
5. Trenholm, R. A., Rosario-Ortiz, F. L. and Snyder, S. A., "Analysis of formaldehyde formation in wastewater using on-fiber derivatization-solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry," *J. Chromatogr. A*, **1210**(1), 25~29(2008).
6. Shin, S. K. and Song, J. H., "Modeling and simulations of the removal of formaldehyde using silver nano-particles attached to granular activated carbon," *J. Hazard. Mater.*, **194**, 385~392(2011).
7. Rivero, R. T. and Topiwala, V., "Quantitative determination of formaldehyde in cosmetics using a combined solid-phase microextraction-isotope dilution mass spectrometry method," *J. Chromatogr. A*, **1029**(1), 217~222(2004).
8. Shin, H. S. and Ahn, H. S., "The study on the measurement of formaldehyde in saliva and urine by GC-MS," *Anal. Sci. Technol.*, **19**(2), 149~154(2006).
9. Iqbal, M. Z. and Novalin, S., "Analysis of formose sugar and formaldehyde by high-performance liquid chromatography," *J. Chromatogr. A*, **1216**(26), 5116~5121(2009).
10. Wang, T., Gao, X., Tong, J. and Chen, L., "Determination of formaldehyde in beer based on cloud point extraction using 2,4-dinitrophenylhydrazine as derivative reagent," *Food Chem.*, **131**(4), 1577~1582(2012).
11. Huang, H., Simon, X. H., Ip, H. S. and Yu, J. Z., "Determination of trace amounts of formaldehyde in acetone," *Anal. Chim. Acta*, **604**(2), 134~138(2007).
12. Michels, J. J., "Improved measurement of formaldehyde in water-soluble polymers by high-performance liquid chromatography coupled with post-column reaction detection," *J. Chromatogr. A*, **914**(1), 123~129(2001).
13. Moussavi, G., Bagheri, A. and Khavanin, A., "The investigation of degradation and mineralization of high concentra-

- tions of formaldehyde in an electro-Fenton process combined with the biodegradation,” *J. Hazard. Mater.*, **237-238**, 147~152(2012).
14. Moussavi, G., Yazdanbakhsh, A. and Heidarizada, M., “The removal of formaldehyde from concentrated synthetic wastewater using O₃/MgO/H₂O₂ process integrated with the biological treatment,” *J. Hazard. Mater.*, **171**, 907~913(2009).
 15. Li, O., Sritharathikhum, P., Oshima, M. and Motomizu, S., “Development of novel detection reagent for simple and sensitive determination of trace amounts of formaldehyde and its application to flow injection spectrophotometric analysis,” *Anal. Chim. Acta*, **612**(2), 165~172(2008).
 16. Kiba, N., Sun, L., Yokose, S., Kazue, M. T. and Suzuki, T. T., “Determination of nano-molar levels of formaldehyde in drinking water using flow-injection system with immobilized formaldehyde dehydrogenase after off-line solid-phase extraction,” *Anal. Chim. Acta*, **378**(1), 169~175(1999).
 17. Bruyn, W. J., Clark, C. D., Pagel, L. and Takehara, C., “Photochemical production of formaldehyde, acetaldehyde and acetone from chromophoric dissolved organic matter in coastal waters,” *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **226**(1), 16~22 (2011).
 18. Lo, K. M. and Yung, Y. L., “Integration of headspace solid phase micro-extraction with gas chromatography for quantitative analysis of formaldehyde,” *Bull. Korean Chem. Soc.*, **34**(1), 139~142(2012).