

극저온농축 주입장치와 GC/MS를 통한 알데하이드류 분석법 연구

박정옥[†] · 차영욱 · 한상민

산업환경과

A Study of Aldehyde Compounds Analysis by Cryogenic Preconcentrator and GC/MS

Jeong-Ok Park[†], Young-Wook Cha and Sang-Min Han

Industrial Environment Division

Abstract

The objective of this study was to develop available analysis method for many aldehyde compounds in ppb level at industrial sites by cryogenic preconcentrator and GC/MS. As the results, using trap of cryogenic preconcentrator was Tenax trap of which adsorption and repeatability was higher than glass beads trap. Adsorption and repeatability on each temperature by Tenax were increased by low temperature but were not different in -20°C , so decided suitable condition was -20°C . Repeatability in suitable condition was best in 0.62% and other 5 compounds were below 3%. Standard calibration curve was higher than 0.9851 and other compounds were good value. Method detection limit was low at n-valeraldehyde > i-valeraldehyde > i-butyraldehyde > propionaldehyde > butyraldehydicatedife > acetaldehyde in order. Possibility of field assessment was tested in waste food treatment and feed production. In conclusion of this study, as the method for cryogenic preconcentrator was official in standard methods for sulfur compounds 4 and styrene so, it would be more efficient simultaneous analysis system by using a cryogenic injector and GC/MS.

Key Words: Aldehyde, Cryogenic preconcentrator, Odor, GC/MS, DNPH

서 론

우리나라에서는 악취 오염 규제를 위해 2004년 2월 악취방지법을 제정하였고, 2005년 2월에 시행령 및 시행규칙을 공포하여 악취관리를 실시하고 있으며 악취공정시험방법에서 공기희석관능법으로 복합악취를 측정하고 기기 분석법에 의하여 지정악취 물질을 분석하고 있다. 이러한 지정악취 물질 중 알데하이드 물질은 DNPH Cartridge 방법(DNPH 유도체화법)을 채택하고 있다(환경부, 2005).

이 DNPH 유도체화법은 시료 채취시 알데하이드 뿐만 아니라 케톤과도 쉽게 반응하여 안정한 DNPH 유도체를 형성하므로 이를 가스크로마토그래피나 고성능액체크로마토그래피법으로 분석하는 방법이 주로 사용되고 있으나 현재 상용화된 DNPH Cartridge에서는 아세트알데하이드 및 프로피온알데하이드가 각각 0.102 ~ 1.012 $\mu\text{g}/\text{cartridge}$, 0.011 ~ 1.589 $\mu\text{g}/\text{cartridge}$ 로 카트리지가 당 알데하이드 화합물 함유량의 차이가 있으며 5개의 동일제품 cartridge에서도 아세트알데하이드 및 프로피온알데하이드의 함유량 변화가 상대표준편차(% RSD)로 각각 12.97%, 28.25%로 많은 편차를 보여 알데하

이드 화합물 분석의 문제점으로 보고되고 있다(조 등, 2005).

최근에는 VOCs 분석에 주로 이용되어 오던 가스상 물질을 직접 농축하여 열탈착 주입방법으로 흡착-채취 열탈착법(US EPA method TO17, 1999; ASTM 6196-03, 2003)과 캐니스터에 시료를 채취하여 1차 및 2차 (혹은 3차) 극저온농축방법(US EPA Method TO14, 1997)이 연구자의 관심사가 되어오고 있다(Baek 등 2004). 극저온 농축주입장치는 1차 및 2차 트랩 온도의 극저온을 유지하기 위하여 극저온 매체(액체 질소 등)의 소모량이 많아 분석비용이 많이 소요되며, 극저온 화에 따른 수분, 이산화탄소 등이 농축부위에 응축 혹은 응결되어 농축주입에 크게 방해가 되기도 한다(Hallama 등, 1988, jeon et al, 1999). 그러나 극저온 농축장치는 1차트랩에서 -100°C 로 유지시켜 수분과 이산화탄소의 영향을 줄이고 2차트랩에서 -185°C 정도에서 목적시료를 응축시키므로 휘발성이 강한 물질도 쉽게 응축이 가능한 것이 가장 큰 장점이다(Eklund and williams, 2004). 전처리과정을 거친 물질의 분리과 분석을 위해 질량분석기가 부착되어있는 GC를 사용하면 정성과 정량을 동시에 수행 가능한 장점이 있다(Villberg and Veijaren, 2001, Margarita 등, 2001). GC-MS의 분

[†] Corresponding author. E-Mail: pjok@busan.go.kr
Phone: 051-757-6937, Fax: 051-757-2879

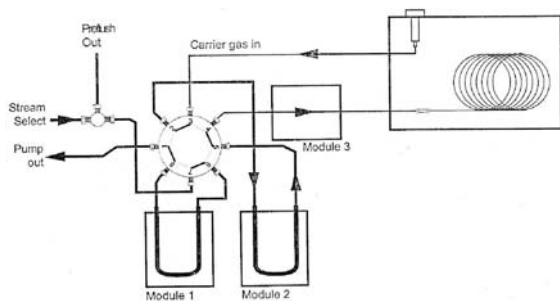


Fig. 1. Schematic diagram of extremely low temperature preconcentration system

석조건은 일반적으로 질량검출구간(mass range)을 35m/z 이상, 운반가스는 초고순도(99.999%)의 헬륨을 사용하는 것이 보통이다(Villberg and Veijaren, 2001, Margarita 등, 2001).

본 연구에서는 냄새감지 역치농도가 낮은 지정악취물질 분석을 위해 극저온농축장치가 부착된 GC-MS를 이용하여 악취방지법에서 규제하고 있는 알데하이드 물질에 대해 적정 흡착관, 최적 농축 온도 등 분석조건에 대해 연구하여 악취물질 분석방법으로서의 가능성을 고찰하였으며 또한 이러한 분석방법을 통하여 부산시 공단지역 중 악취 민원 발생빈도가 높은 공단지역 시료를 채취하여 현장 적용 가능성을 검토하였다.

재료 및 방법

극저온농축장치

극저온농축장치는 Entech사의 Entech 7100을 사용하였으며, Module 1에서 수증기나 CO₂ 등을 제거하고 Module 2에서 대상 시료를 농축한 다음 탈착된 것을 Module 3로 보내 GC 또는 GC/MS로 주입하여 분석하도록 되어있다. 본 연구에

서는 Module 1은 수분 응축을 위해 -10℃로 고정시키고 본격적으로 목적성분의 농축이 이루어지는 Module 2의 온도를 변화시켜 실험을 하였다.

농축트랩

휘발성이 강한 시료 분석을 위해 저온농축 또는 흡착력이 우수한 물질로 충전된 트랩이 필요한데 이때 사용되는 트랩으로는 glass beads로 충전된 트랩과 일반적으로 상용화된 흡착제 중 가장 광범위하게 흡착 할 수 있는 Tenax를 사용 각각에 대해 실험하였다. 이 트랩 두가지 모두 Entech사에서 제작·판매되고 있는 제품을 사용하였다. 최적 농축 트랩을 알아보기 위해 10 ppb의 표준가스를 동일조건(트랩온도 -120℃)에서 3회 분석하여 피크의 면적이 높고 재현성이 우수한 트랩을 최적 트랩으로 선정하여 실험을 행하였다.

GC/MS와 목적이온의 추출

GC/MS 기기는 Agilent사의 HP-6890 GC에 동일사 5973N의 MS엔진이 부착된 것을 사용하였고 농축과 탈착의 전처리과정을 거친 후 Table 1.과 같은 조건으로 기기 분석을 실시하였다.

표준물질

표준물질로는 리가스에서 제조한 10 ppm의 표준가스를 사용하여 유리 주사기를 이용 10L 테들러백에 100배 희석후 100 ppb 농도로 조제하여 사용하였다. Table 2.는 악취방지법에서 규정하고 있는 알데하이드의 특성을 나타낸 것이다.

정량분석 가능성 평가

GC/MS full scan mode에서 정성분석하여 목적이온 추출(Target ion extract)하여 적정 트랩으로 최적의 분석조건을 이용 알데하이드 각 물질별로 재현성과 직선성, 최소검출한계를 측정하였는데 재현성은 동일시료를 동일한 조건에서 3회 반복 실험하여 분석결과에 대한 상대표준편차(RSD %)를 구하였고

Table 1. Analytical conditions of GC-MS

GC (Agilent HP-6890)	
Column	HP-1 (60 m 320 m 1.8 m)
Split ratio	10:1
Injector temp.	270
Oven temp.	35 (5 min) - 10/min - 60 (0.5 min) - 10/min - 80 (3 min)
MS (Agilent 5973N)	
Manifold temp.	170
Scan time	0.6 sec/scan
Filament/Multiplier delay	1 min
EM volts	1735
Mass range	35 - 300 m/z

Table 2. Specification of aldehydes in this study

compound	Formular	M.W.	Specific gravity	M.P. (°C)	B.P. (°C)	Solubility
Acetaldehyde	CH ₃ CHO	44.05	0.784	-123.3	20.8	∞
Propionaldehyde	CH ₃ CH ₂ CHO	58.08	0.8058	-80.05	47.93	16.5g
n-butylaldehyde	CH ₃ (CH ₂) ₂ CHO	72.11	0.8049	-99	75.7	3.7g
i-butylaldehyde	(CH ₃) ₂ CHCHO	72.11	0.7904	-65.9	64.2	8.8g
n-valeraldehyde	CH ₃ (CH ₂) ₃ CHO	86.14	0.8105	-91.5	102.5	sl.s
i-valeraldehyde	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CHO	86.14	0.8004	Liquid	92.5	sl.s

Table 3. Target ion and reference ion for quantitative analysis with standard gas concentrations.

compounds	Conc.(ppb)	RT	Ref. ion	Target ion
Acetaldehyde	100	1.62	43, 42	44
Propionaldehyde	100	2.10	29, 39	39
i-butylaldehyde	100	2.72	41, 72	43
Butylaldehyde	100	3.20	43, 72	44
i-valeraldehyde	100	4.66	43, 41	41
n-valeraldehyde	100	6.01	41, 29	44

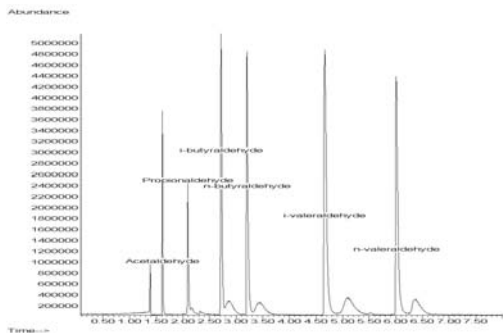


Fig. 2. Total ion chromatograph of mixed compounds by GC/MS full scan mode.

최소검출한계값(Minimum detection limit value, MDLV)을 알아보기 위해서 5 ppb 농도의 표준가스를 7회 반복 측정 한 값에 대한 표준편차에 99% 신뢰구간에서의 자유도 값인 3.14를 곱한 값으로 구했다. 또한 현장에서의 적용 가능성 검토를 위해 악취 발생이 많은공단지역 시료를 포집하여 분석을 하였다.

결과 및 고찰

알데하이드 물질 분석

목적이온 추출효과 : GC/MS full scan mode는 정성 및 정량분석이 동시 수행 가능하며 정량은 정성이 완료된 자료를 재가공하여 목적이온 추출(Target ion extract) 방법으로 피크가 겹쳐 나타나는 경우에도 비교적 다른 물질의 방해 받지 않고 정량이 가능하다. 기존의 Selective Ion Mode(SIM)에서 수행하는 GC/MS 정량 분석방법은 각종 현장의 미지의 다 성분 복합 VOCs 및 악취물질을 동시 정량 및 정성분석하기

위해서 full scan mode에서 정성분석 후 다시 SIM에서 정량이 이루어져야 하며 다성분 동시분석을 위한 이온수가 증가할수록 감응도가 full scan mode와 비슷하게 나타나기 때문에 목적이온 추출에 의한 정량이 보다 효과적인 것으로 사료된다 (ASTM D 5466-01, 2001).

Fig. 2.는 GC/MS full scan mode에서 표준 혼합가스 1ppm을 트랩온도 -120°C로 하여 분석한 TIC(Total ion chromatogram)이다. 이 그래프를 통해 목적성분을 분리하고 RT(Retention time)을 알아내었다.

Table 3.은 Fig. 2.의 알데하이드 표준물질에 대한 표준 스펙트럼의 주요 스펙트럼을 확인한 다음 이들 이온 중에서 TIC에서 peak가 중복되어 나타나는 방해요소를 배제하고 목적이온을 설정 하였다. 또한 해당 물질의 보다 신뢰성 있는 분석을 위하여 reference ion을 재확인한 다음 정량분석을 수행하였다.

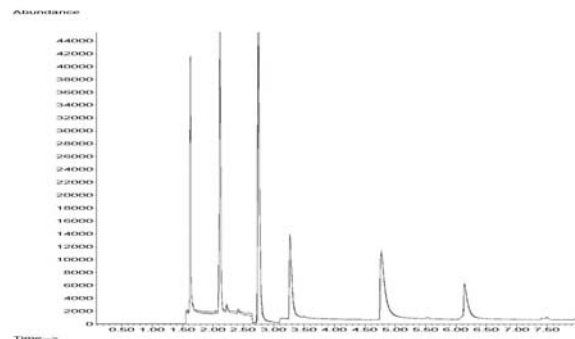


Fig. 3. Total ion chromatograph of mixed target compounds by Tenax trap

Table 4. Repeatability test results of adsorbents

compounds	Conc. (ppb)	Conc.(ppb) - Tenax			RSD (%)	Conc.(ppb) - Glass beads			RSD (%)
		n=1	n=2	n=3		n=1	n=2	n=3	
Acetaldehyde	10	11.58	11.39	11.05	2.37	11.37	11.25	11.32	0.53
Propionaldehyde	10	10.25	10.72	10.05	2.84	9.04	9.16	9.84	4.62
i-butylaldehyde	10	12.05	10.57	10.84	5.30	8.97	8.97	10.45	6.77
Butylaldehyde	10	10.57	10.85	10.26	4.34	9.73	8.45	10.48	10.74
i-valeraldehyde	10	9.95	10.48	10.05	2.30	9.01	7.94	9.53	6.89
n-valeraldehyde	10	10.49	10.26	10.25	2.15	22.78	21.95	25.87	8.78

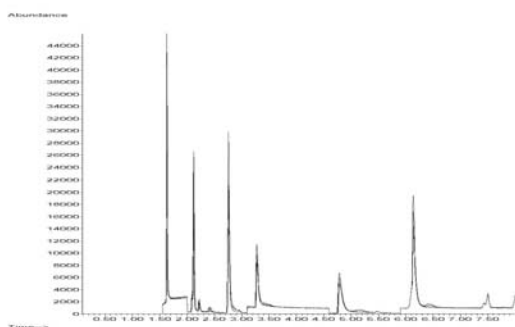


Fig. 4. Total ion chromatograph of mixed target compounds by Glass beads trap

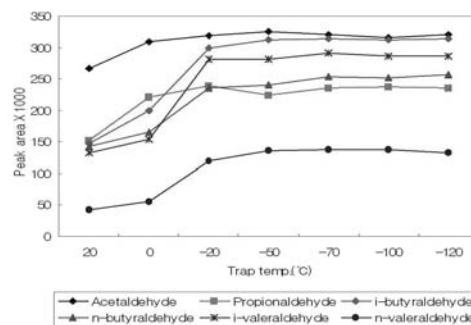


Fig. 5. Peak area of mixed compounds by temperature of preconcentration trap.

최적 트랩 결정

Fig. 3.과 Fig. 4.는 Module 2의 트랩 온도를 -120°C 로 하여 극저온 농축장치를 통과한 100 ppb의 표준가스를 GC-MS로 3회에 걸쳐 분석한 결과를 TIC Chart로 나타낸 것이다. Chart에서 보이는 바와 같이 피크 면적 또는 높이차에 의해 Tenax가 Glass beads보다 흡착효율이 높음을 알 수 있다. 또한 피크의 겹침 정도로 각 물질의 재현성을 알 수 있었는데 Table 4.에 결과를 나타내었다. Acetaldehyde는 두 가지 트랩에서 비슷한 면적으로 나타났으나 n-valeraldehyde를 제외한 나머지 물질에서는 Tenax관이 우수한 결과를 보였다. 상대표준편차도 Acetaldehyde를 제외한 5개 물질에서 모두 Tenax관이 안정된 값을 보여 본 연구에서 이를 적정 트랩으로 결정하여 실험하였다.

농축트랩 온도 설정 : 적정 농축온도를 알아보기 위한 실험에서 1차 Module에서는 -10°C 로 고정시키고 2차 트랩을 20°C , 0°C , -20°C , -50°C , -70°C , -100°C , -120°C 로 변화시키면서 분석하여 나타난 피크의 면적에 따라 흡착률과 회수율을 평가하였다. 표준가스는 10 ppb를 사용하였는데 Fig. 5.에서 보는 바와 같이 6개의 모든 물질에서 저온으로 갈수록 흡착률이 좋아지는 것으로 나타났고 -20°C 이후로는 큰 변화가 없거나 미미한 변화 수준으로 보였다.

그래프에서처럼 Acetaldehyde가 농축 온도의 영향을 가장 적게 받고 n-valeraldehyde가 가장 많이 받는 것으로 나타났다. 따라서 농축매체의 경제성 등을 감안하여 농축온도를 -20°C 로 정하여 실험법 적용 가능성에 대해 검토하였다.

Table 5. Repeatability test results of this study (10ppb)

compounds	Repeatability of conc. (ppb)			SD (ppb)	RSD (%)
	n=1	n=2	n=3		
Acetaldehyde	11.37	11.24	11.34	0.068	0.60
Propionaldehyde	9.94	10.12	9.72	0.200	2.02
i-butylaldehyde	9.34	9.51	10.03	0.359	2.80
n-butylaldehyde	10.34	10.43	10.92	0.312	2.95
i-valeraldehyde	9.28	9.64	9.73	0.238	1.87
n-valeraldehyde	9.59	9.73	9.94	0.176	1.81

Table 6. Detection limits for each component in this experiments.

compounds	Repeatability of conc. (ppb)							SD (ppb)	RSD (%)
	n=1	n=2	n=3	n=4	n=5	n=6	n=7		
Acetaldehyde	6.25	5.79	6.99	5.73	6.26	7.06	6.47	0.523	0.822
Propionaldehyde	4.22	3.82	4.32	4.37	3.83	4.73	4.58	0.346	0.543
i-butyr aldehyde	4.25	4.43	5.21	4.63	4.43	4.71	4.63	0.307	0.482
n-butyr aldehyde	4.56	5.65	4.51	4.8	4.46	4.51	5.57	0.521	0.817
i-valeraldehyde	4.16	4.13	4.19	4.69	4.37	4.44	4.62	0.225	0.353
n-valeraldehyde	4.35	3.89	3.95	4.17	4.01	4.14	4	0.157	0.247

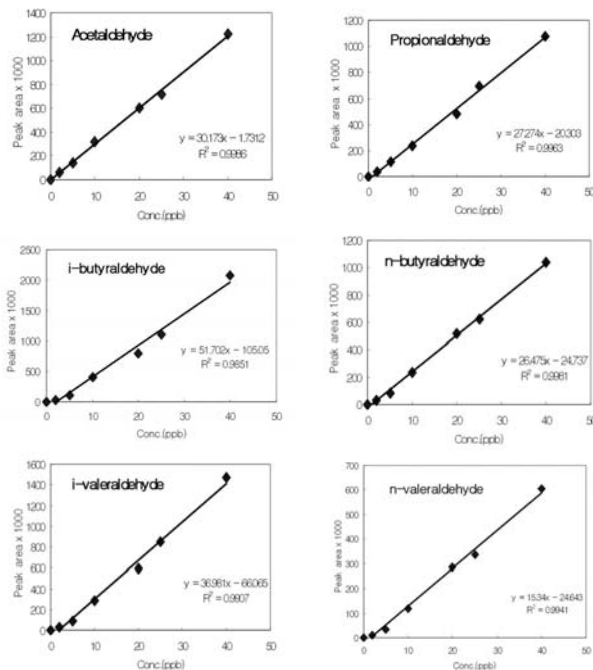


Fig. 6. Standard curve of aldehydes in mixed gaseous standards.

알데하이드 물질 분석방법의 검토

분석 재현성 : Tenax 트랩을 사용 농축온도를 -20℃를 정해진 조건으로 하여 Table 5.와 같은 반복재현성 시험 결과를 얻었다. 모든 물질에서 RSD 3% 이내의 양호한 결과를 보였으며 이는 3.1.2항에서 -120℃에서 분석 했을 때보다 더 안정된 값

을 보였다. 이는 악취물질이 휘발성이 강해서 온도 농축 등에 의해 분석시간이 길어짐에 따라 분석오차를 유발할 수 있기 때문으로 판단된다. 특히 휘발성이 강한 Acetaldehyde의 경우 -120℃ 2.37%에서 -20℃ 0.60%, i-butyr aldehyde는 -120℃ 5.30%에서 -20℃ 2.80%로 큰 차이를 보여 분석에 있어서는 전처리 과정에서의 농축시간을 가능한 최적 조건에서 단시간으로 하여야 분석 오차를 줄일 수 있을 것으로 사료된다.

표준 검량선 작성 : Fig. 6.은 알데하이드 각 물질별 검량 곡선을 나타낸 것이다. 악취방지법상 알데하이드 물질 배출허용 기준은 “기타”지역과 “공업”지역을 포괄적으로 포함시키면 3.0(i-valeraldehyde) ppb ~ 100(Acetaldehyde 등 3종) ppb 범위인데 악취가 미량물질 임을 감안하여 0 ppb ~ 40 ppb 사이를 단계별로 분석하여 검량선을 작성하였다. 표준검량선 곡선으로부터 직선성을 나타내주는 r²은 Acetaldehyde 0.9986, Propionaldehyde 0.9963, i-butyr aldehyde 0.9851, n-butyr aldehyde 0.9981, i-valeraldehyde 0.9907, n-valeraldehyde 0.9941의 값으로 각각 나타나 모든 물질이 r² 0.985 이내로 우수한값으로 나타났다.

검출한계 : 미량(ppb) 수준의 물질 정량 분석에 있어서 검량한계의 평가는 MDL (Method detection limit)가 주로 이용되는데 본 실험에서는 농도 5 ppb 표준가스를 3.1.5의 검량선에서 구한 농도로 검출한계값(MDLV) 구하여 Table 6.에 나타내었다. 검출한계는 n-valeraldehyde가 0.247ppb로 가장 낮게 나타났는데 n-valeraldehyde > i-valeraldehyde > i-butyr aldehyde > Propionaldehyde > Butyr aldehyde

Table 7. Concentrations of aldehydes in fields sampling sites.

compounds	samples concentrations (ppb)	
	waste food treatment	feed production
Acetaldehyde	10.18	0.92
Propionaldehyde	0.52	0.68
i-butyr aldehyde	3.48	3.33
n-butyr aldehyde	4.50	3.99
i-valeraldehyde	3.05	0.00
n-valeraldehyde	0.00	3.02

>Acetaldehyde 순으로 낮게 나타났고 모두 0.822 ppb이하의 양호한 값으로 나타났다. 현재 규정법상 i-valeraldehyde는 배출허용기준 기타지역 0.003 ppb, 공업지역 0.006 ppb로 가장 엄격한 기준을 적용받고 있는데 검출한계는 0.353 ppb이기 때문에 본 연구의 시험방법이 적용 가능할 것으로 사료된다.

현장 적용가능성 평가

부산시내 소재 공단지역에서 비교적 악취가 많이 나는 지점 5곳에 대해 현장에서 10L 테들러백에 공기를 채취하여 본 실험에 사용된 농축장치를 거쳐 GC-MS로 분석한 결과 Table 7.과 같은 결과를 얻을 수 있었다. 음식물처리시설과 사료제조 공장에서 주로 알데하이드 물질이 많이 배출되는 것으로 보고 되고 있는데(김 등, 2006) 본 연구에서는 음식물처리시설에서 Acetaldehyde가 10.18 ppb, n-butylaldehyde가 4.50 ppb, i-butylaldehyde 3.48 ppb 순으로 많이 검출되는 것으로 나타났다. 사료제조시설에서는 n-butylaldehyde 3.99 ppb, i-butylaldehyde 3.33 ppb, n-valeraldehyde 3.02 ppb 순으로 나타났다.

결론적으로 본 연구에서는 기존의 알데하이드 물질의 분석방법을 대체할 수 있는 정량분석법으로 극저온농축장치와 GC/MS를 활용가능 할 것으로 확인하였다. 또한 현재 황화합물 4종과 스타이렌 2008년도에 새로 추가되는 VOCs 악취물질들도 저온 농축법과 GC 또는 GC/MS를 활용하도록 되어 있어 본 연구 시험방법에서 연구한 알데하이드 물질 분석법과 같이 적용시킬 수 있으면 시료의 채취, 전처리, 보관에 소요되는 비용 뿐 아니라 인력과 시간의 절약이 가능할 수 있을 것으로 사료된다.

결 론

악취방법에 규정되어있는 알데하이드 물질을 극저온농축 장치가 부착된 GC/MS로서의 분석 가능여부와 최적 분석조건 도출 후 현장평가 분석 가능성을 검토·연구한 결과 아래와 같은 결론을 얻었다.

1. 극저온 농축장치의 사용트랩은 Glass beads, Tenax관을 각각 사용하여 흡착효율 테스트 결과 Tenax관을 사용하였을 때 흡착률이 높고 재현성도 우수하였음.
2. Tenax관을 사용하여 농축 온도별 흡착률과 재현성을 알아 본 결과 농축 온도가 낮을 수록 흡착효율도 높아짐을 알 수 있었으나 -20℃부터는 차이가 심하지 않아 농축매체 사용을 감안 최적 농축온도는 -20℃로 정하였음.
3. 최적 조건일때 재현성은 6항목 모두 3% 이하로 양호한 값을 보임.
4. 표준 검량선 작성 결과 i-butylaldehyde는 0.9851이었으나 그 외 항목은 모두 0.99이상으로 우수한 직선성을 보임.

5. 최소검출한계 실험에서는 n-valeraldehyde가 0.247 ppb로 가장 낮게 나타났으며 n-valeraldehyde> i-valeraldehyde > i-butylaldehyde> Propionaldehyde> Butylaldehyde>Acetaldehyde 순으로 낮게 나타남.

6. 현장적용 가능성 평가를 위해 악취 다발 공단지역에서 시료를 채취하여 분석한 결과 음식물처리시설에서 Acetaldehyde 10.18 ppb, n-butylaldehyde 4.50 ppb로 나타났다.

7. 본 연구를 통해 극저온농축장치를 이용하여 GC/MS로 알데하이드 물질이 분석이 가능함을 확인하였고, 현재 악취 중 황화합물류 4종과 스타이렌은 공정시험법상에도 저온장치를 통한 GC 또는 GC/MS법을 규정하고 있으므로 향후 악취물질 동시분석법을 연구하여 적용하면 분석 업무에 보다 효율적일 것으로 사료됨.

References

1. Baek, S. O., Huh, M. and H, G. S., "A Feasibility Study on the Application of Adsorbent Sampling and Thermal Desorption with GC/MS Analysis for the Measurement of Volatile Organic Odorants", Korean Journal of Odor Research and Engineering, 3(4), pp240~249(2004)
2. Eklund, B.M. and Williams, C. H., "Development and Validation of a Canister Method for Measuring Ethylene Oxide in Ambient Air", Environ. Sci. Technol., 38, pp4200~4205(2004)
3. Magrita, A., Ricardo, L., Juan, F. C. and Vincent, F., "Identification and Quantification of Impact Odorants of Aged Red Wines from Rioja. GC-Orfactometry, Quantitative GC-MS, and Odor Evaluation of HPLC Fractions", J. Agric. Food Chem., 49, pp2924~2929(2000)
4. US EPA Method TO14A, "Determination of VOCs in ambient air using specially prepared canister with subsequent analysis by GC", 2nd. Ed.(1997)
5. US EPA Method TO17A, "Determination of VOCs in ambient air using active sampling into sorbent tubes", 2nd. Ed.(1997)
6. Villberg, K. and Veijanen, A., "Analysis of GC/MS Thermal Desorption System with Simultaneous Sniffing for Determination of off-odor Compounds and VOCs in Fumes Fomed during Extrusion Coating of Low-Density polyethylene", Anal. Chem., 73, pp971~977(2001)
7. 국립환경연구원고시 제2005-4호, "악취공정시험방법",

- pp81~102(2005)
8. 서병량 등, 여수 석유화학단지지역 악취성 알데하이드류 농도 경향, 한국냄새환경학회, 4(3), pp154~162(2005)
 9. 서용수, 미량다분석 복합 악취물질 정량분석을 통한 악취 특성 평가(2007)
 10. 안상영 등, DNPH Cartridge/HPLC 방법을 이용한 대기시료중 알데하이드 화합물의 정량, 한국냄새환경학회지, 4(2), pp69~74(2005)
 11. 정탁교 등, 헤드스페이스-GC/FID를 이용한 대기중 휘발성 지방산 분석법 개발, 한국냄새환경학회지, 6(2), pp. 87~95(2007)
 12. 조덕희 등, 시화산업단지의 포름알데하이드 농도분포 및 배출특성에 관한 연구, 한국냄새환경학회지, 6(2), pp71~80 (2007)
 13. 환경부, 악취방지법(2005)