

능동포집과 확산포집법에 의한 일부합판제조업의 공정별 포름알데하이드 농도 비교

가톨릭대학교 산업보건대학원 산업위생학과

장 미 · 김 현 욱

— Abstract —

Comparison of Active and Passive Sampling Methods for Formaldehyde Concentrations Among Workplaces in Some Plywood Industries

Mi Jang, Hyunwook Kim

*Department of Occupational Hygiene, Graduate School of
Occupational Health, Catholic University, Seoul, Korea*

This study was designed to survey exposure levels of formaldehyde among workplaces in some plywood industries and to compare three sampling methods including the impinger method(IM, NIOSH method No. 3500), the solid sorbent tube method(SS, NIOSH method No. 2541), and the passive bubbler monitor method(PB, SKC). The survey was conducted in seven particle board manufacturing factories, two resin manufacturing factories and two plywood manufacturing factories in Incheon area during the period from March 6 to April 20, 1995. The workplaces included were the hot/cold press, the roller/spreader, the soaking/drying, and the reaction/mixing areas.

The results were as follows;

1. The average(GM, GSD) concentrations of formaldehyde by sampling methods were 0.11(4.43) ppm by IM, 0.27(2.03) ppm by SS, and 0.29(2.04) ppm by PB, respectively. The concentrations by IM method were statistically very significantly lower than those of SS and PB methods, particularly at low air borne concentrations of formaldehyde ($p < 0.001$).
2. The area average concentrations of formaldehyde by workplaces measured with PB bubblers were 0.23(2.08) ppm from the press, 0.23(1.77) ppm from the spreader, 0.24(1.51) ppm from the soaking, and 0.46(1.96) ppm from the reaction areas, respectively. The personal average concentrations of formaldehyde by workplaces measured with PB bubblers were 0.30(1.77) ppm from the press, 0.33(1.54) ppm from the spreader, 0.36(1.46) ppm from the soaking, and 0.84(1.19) ppm from the reaction areas, respectively.
3. No statistically significant differences of formaldehyde concentrations among workplaces except the reaction area($p < 0.001$) were found.

4. Formaldehyde concentrations from personal samples were higher than those of from area samples in all workplaces studied. But no statistically significant differences of formaldehyde concentrations both area and personal samples were found.

In conclusion, this study found that although formaldehyde concentrations in some plywood industries in Incheon area were below the regulatory limit of 1 ppm, they were over the limits recommended by NIOSH and ACGIH.

This study also suggests that the impinger method may underestimate true formaldehyde concentrations. It implies that there will be more workplaces not meeting current regulatory limit if either the solid sorbent or passive bubbler methods were used instead of the impinger method.

It is suggested that passive monitors will be a reasonable alternative for area and personal sampling of formaldehyde if the accuracy and validity of passive monitors be verified before use.

Key Words : formaldehyde, active sampling, passive sampling, plywood industry, workplaces.

I. 서 론

포름알데하이드는 각종 합성수지의 원료, 계면활성제, 농약, 염료, 폭약, 소독제, 살균제, 식품, 피혁 등에 다양하게 쓰이며 특히 포름알데하이드와 반응하여 얻어지는 페놀수지, 요소수지, 멜라민수지 등은 목재에 대한 접착력이 매우 우수하므로 합판이나 가구류의 접착제로 다량 쓰인다. 페놀수지계 접착제는 보통 페놀과 포름알데하이드를 1:2로, 요소수지계 접착제는 요소와 포름알데하이드를 1:1.75로, 멜라민수지계 접착제는 멜라민과 포름알데하이드를 1:2.5-3.5로 반응시켜서 사용하고 있다(문성명, 1991; ACGIH, 1991).

합판제조작업장에서 포름알데하이드는 수지를 반응시키는 공정, 원자재를 함침해서 건조하는 공정, 로울러 또는 스프레다를 이용하여 접착제를 바르는 공정, 접착제가 도포된 자재를 조판하는 공정, 열압이나 냉압을 가해서 접착시키는 공정 등에서 증기로 발생하며 작업자에게 노출된다.

작업자가 포름알데하이드에 노출되면 눈, 코, 기관지에 심한 자극을 느끼며(이규태, 1993), 동물실험 결과 암을 유발할 수 있다고 보고된 바 있고(NRC, 1981), Edling(1985) 등은 0.1-1ppm에 수 년간 노출된 사람들 사이에서 관찰된 조직병리학적 이상을 검증하였다. Malaka와 Kodama(1990)는 합판제조업에서 포름알데하이드에 노출된 근로자들에게 기침, 가래, 천식, 만성기관지염의 발생률이 대조군에 비해 증가했다고 하였으며, Robinson등(1987)과 이광목(산업보건협회, 1995)은 포름알데하이드에 노

출되면 0.5ppm에서 자극을 느끼고, 6-15ppm에 폭로된 쥐에서 비도의 편평상피세포암(squamous cell carcinoma)이 발견되었고, 기도표피의 세포내(intercellular) DNA에 손상을 입힌다고 하였고, 또 미국에서는 포름알데하이드로 처리된 의복을 제조하는 업종에 종사하는 사람 중, 사망한 256명에 대한 후향성조사에서 비강암을 확인할 수는 없었으나 구강(buccal cavity)암과 다발성골수증(multiple myeloma)의 이환율이 높음을 보고하였다. 또한 덴마크에서 실시한 후향성조사에 의하면 비강암과 부비강암으로 사망한 사람 중 직장에서 포름알데하이드를 취급하였던 작업자의 비강 및 부비강암의 발생(비교위험도; 2.3과 2.2)이 약간 높았다고 하였다(산업보건협회, 1995).

미국 정부 산업위생가전문협의회(American Conference of Governmental Industrial Hygienists, 이하 ACGIH)의 TLV(Threshold Limit Value) 위원회에서는 포름알데하이드를 1981년 발암성 추정물질(A2)로 제안한 이래 계속 기준을 낮추어 왔으며 1989년 동물실험과 역학조사를 기초로 발암성 추정물질(A2)로 규정하고 Ceiling 값을 0.3ppm으로 하여 현재에 이르고 있다. 또 미국 산업안전보건연구원(National Institute for Occupational Safety and Health, 이하 NIOSH)에서는 잠재적 발암성 추정물질(potential occupational carcinogen)로 REL(recommended exposure level) - TWA-(Time Weighted Average) 0.016ppm, Ceiling 0.1ppm으로 더 낮게 권고하고 있으며, 1992년 미국산업안전보건청(Occupational Safety and Health

Administration, 이하 OSHA)에서는 PEL(permissible exposure limit)-TWA 0.75 ppm으로 낮추었다. 그 밖에 독일에서도 발암성 추정물질(Group B)로 TWA를 0.5ppm, 스웨덴에서는 TWA를 0.8ppm 으로 규정하고 있으며(ACG-IH, 1991), 우리나라에서는 노동부 산업안전보건법상 발암성 추정물질이며 특정화학물질 제 3류로 TWA 1ppm, STEL 2ppm 및 Ceiling 2ppm 으로 규제하고 있다.

이러한 포름알데하이드 증기를 포집하는 방법에는 임핀저, 필터, 흡착튜브를 이용하여 흡광광도계(UV/VIS Spectrophotometer), 고속액체크로마토그래프(High Performance Liquid Chromatograph, Beasley et al, 1980; Kazuhiro et al, 1983; Levin et al, 1985), 가스크로마토그래프(Gas Chromatograph)등으로 분석하는 능동포집법(Active sampling)과 확산포집기를 이용하는 방법(Thad, 1985; Noble et al, 1993)등이 있는데 NIOSH에서는 액체포집법인 Method No. 3500, 고체포집법인 Method No. 2541을 공정시험법으로, OSHA에서는 고체포집법인 ID. 52를 공정시험법으로 택하고 있다. 확산포집기로는 3M company, Air Quality Research, Inc., Envirotech Services, Inc., SKC등에서 개발된 10여가지의 방법이 있는데 이러한 방법은 OSHA에서는 95%신뢰구간으로 PEL 농도수준에서 $\pm 25\%$, Action level 농도수준에서 $\pm 35\%$ 의 정확도를 가진다면 사용할 수 있도록 권고하고 있다.

그런데 능동포집은 이동하면서 연속작업을 하는 근로자들이 작업시간동안 계속 펌프를 착용해야 하는 불편함과 측정 및 분석시의 복잡한 과정을 거쳐야 하는 등 단점이 있는 반면, 확산포집방법은 작업자가 착용하기 편리하고 결과도 빠른 시간에 알 수 있는 장점이 있어서 최근에는 확산포집방법의 정확도와 정밀도에 관한 연구와 공정시험법과의 비교를 통한 작업장의 적용여부등이 활발히 연구되고 있다.

우리나라에서의 포름알데하이드의 포집방법은 90년대 초까지 임핀저를 이용한 NIOSH No. 3500방법을 사용하였으며(작업환경측정기술협회, 1993) 최근에는 확산포집기를 사용하기 시작하였으나 이에 대한 연구가 미진한 형편이다.

따라서 본 연구는 능동포집법으로 액체포집법

(NIOSH No. 3500)과 고체포집법(NIOSH No. 2541), 확산포집법으로 SKC passive bubbler monitor에 의한 작업장에서 발생하는 포름알데하이드 증기를 측정하여 (1) 각 방법간의 농도차이를 비교하고 (2) 능동포집법인 액체포집, 고체포집법과 수동포집법인 확산포집법간의 관계를 분석하여 작업장에서 포름알데하이드농도를 평가할 수 있는 효율적 측정방법을 제시하고 (3) 확산포집법으로 합판제조작업장에서 공정에 따른 공기 중 포름알데하이드 농도와 개인노출농도를 평가하고자 하였다.

II. 대상 및 방법

1. 대 상

본 연구의 대상이 된 사업장은 인천 지역에 소재한 근로자수 50인 이하의 소규모 제조업체로 포름알데하이드 수지제조업 2개소, 멜라민 또는 미장합판제조업 2개소, 일반 합판제조업 7개소에서 수지반응 및 배합공정, 함침 및 건조공정, 로울러나 스프레다를 이용하여 접착제를 도포하는 공정, 열압이나 냉압을 가하여 접착시키는 공정을 대상으로 하였다.

2 방 법

시료 채취 및 분석은 미국 산업안전보건연구원 공정시험법 NIOSH Method No. 3500인 액체포집법(Impinger법, 이하 IM법), NIOSH Method No. 2541인 고체포집법(Solid Sorbent tube법, 이하 SS법), SKC 확산포집법(Passive Bubbler monitor법, 이하 PB법)을 사용하여 1995년 3월 6일부터 4월 20일까지 실시하였다.

발생농도를 비교 평가하기 위해서 지역시료농도는 근로자가 작업중인 작업장소의 적절한 위치에 나란히, 각각의 방법을 동시에 적용하였으며, 개인시료농도는 확산포집기를 근로자의 호흡위치(breathing zone)에 착용하도록 하고 6시간이상 측정을 기본으로 오전, 오후로 시료를 채취하였다. 각 시료는 정량한 후 시간가중평균치(TWA)로 환산하였다.

각 시료의 채취시간 중에 온도, 기류, 습도, 환기상태, 방해물질의 존재여부를 기록하였는데 온도와 습도는 Hygrometer(DAGATRON® 2701)와 열선풍속계(KURZ 444M, U.S.A.)를 사용하였으며 환기상태는 환기장치를 가동 중인 곳과 환기설비가

없거나 가동하지 않은 곳으로 나누었으며 방해물질은 각 Method(SK, 1992; NIOSH, 1989; NIOSH, 1992)에서 언급된 방해물질을 정량분석하지 않고 존재여부만을 파악하였다.

IM법(NIOSH Method No. 3500)은 흡수액(1% sodium bisulfite 20ml)이 담긴 2단 임핀저에 개인용 펌프를 연결하여 작업의 대표성을 인정할 수 있을 만한 곳에 0.2-0.3 LPM으로 시료를 채취하였다. 펌프의 유량은 비누거품법(soap bubble method)을 이용하여 측정 전, 후에 실시하여 보정하였다. 흡수액의 부피를 측정한 후에 각 4ml를 glass-stopped flasks에 옮기고 1% 크로모트로픽산 0.1ml 을 넣고 혼합하여 황산을 천천히 6ml 가하고 95℃에서 15분간 가열한 후 580nm부근에서 자외선-가시광선 흡광분광광도계(UV/VIS HP-8452A, U.S.A.)로 측정하였다. 5-22μg농도범위에서 포름알데하이드 표준액을 만들어 분석하여 $Y = 0.0278 \cdot X - 0.0065$ 의 검량선을 얻었고 각 시료는 공시료로 보정하고 정량하였다(Fig. 1).

SS법(NIOSH Method No. 2541)은 10% 2-(hydroxymethyl)piperidine이 도포된 120mg/60

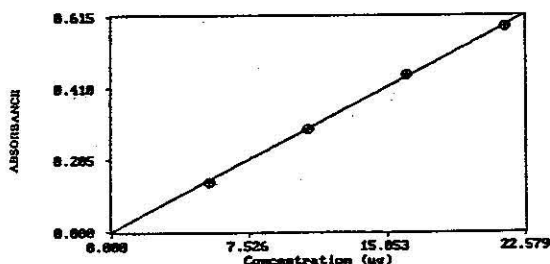


Fig. 1. Calibration curve of formaldehyde concentration by UV/VIS spectrophotometer.

mg XAD-2 고체흡착튜브(SK #216-118, U.S.A)를 개인용 펌프에 연결하여 0.04-0.06 LPM으로 시료를 채취하여 1ml toluene으로 60분간 ultrasonic 시킨 후 가스크로마토그래프(HP 5890II, U.S.A) -불꽃이온화검출기(FID)로 분석하였다. 표준용액으로는 포름알데하이드를 6-25μg농도범위에서 5개를 만들어 시료채취시 사용하는 고체흡착튜브에 주입하여 검량선을 얻었으며, 유도체화시킨 물질의 확인은 Formaldehyde oxazolidine(Supelco,

U.S.A.)으로 하였다. 내부표준물질로는 dimethyl formamide를 사용하였고 각 시료는 공시료로 보정하였다(그림2). GC의 분석조건은 Table.1과 같다.

Table 1. Gas Chromatograph conditions

Temperature	Column	80 °C isothermal
	Detector	300 °C
	Injector	250 °C
Flow rate	He Detector	29 ml/min
	Column	1 ml/min
	Make-up	30 ml/min
	Air	300 ml/min
	H ₂	60 ml/min
Injection volume	1 μl	(split ratio 1/10)
Detector	FID	
Column	HP-FFAP	25 m *0.32 mm *0.52 μm

PB법(SK Formaldehyde monitoring kit, 1992)은 각 passive bubbler에 증류수 5ml 을 넣고 시약 A(MBTH: 3-Methyl-2-Benzothiazolinone Hydrazone Hydrochloride)을 첨가하고 polytetrafluoromethylene membrane-faced knudsen diffusion disk와 장시간 측정용 cap(small hole)을 닫은 후 작업장소에 설치하고 sampling이 끝난 후 시약 B(1.6% sulfamic acid, 0.6% ferric chloride) 1ml 을 가하고 15분간 방치한 후 colorimeter로 흡광치를 측정(628nm 부근)하였다.

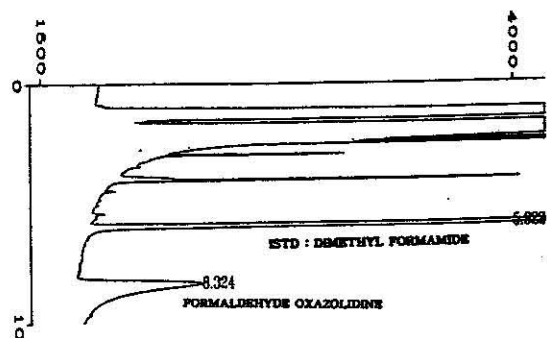


Fig. 2. Chromatogram of formaldehyde oxazolidine standard by GC.

3. 자료분석

자료분석은 통계프로그램인 SAS를 이용하여 1) 포집방법에 따른 공기 중 포름알데하이드 농도의 기하평균과 기하표준편차를 구하였고, 2) 일반선형분석(General Linear Model)을 이용하여 각 측정방법간의 차이에 대한 유의성($\alpha=0.05$)을 검증하였으며 3) 각 방법간의 차이에 대한 비교검증은 Duncan's multiple range test($\alpha=0.05$)를 실시하였다(Beck et al, 1990). 그리고 4) 각 방법간의 연관성을 보기 위하여 상관분석과 회귀분석을 실시하였다.

Ⅲ. 성 적

1. 조사대상 시료채취공정과 사업장의 특성

조사대상 사업장은 수지제조업 2개소, 멜라민 또는 미장합판제조업 2개소 및 일반 합판제조업 7개소였으며 공정별로 분류하면 표 2와 같다. 총 44개 시료 중 열압이나 냉압을 가하여 접착시키는 공정이 21개 측정점(48%), 로울러나 스프레다를 이용하여 접착제를 바르는 공정이 11개 측정점(25%), 함침 및 건조공정이 7개 측정점(16%)였으며, 수지반응 및 배합공정이 5개 측정점(11%)이었다.

2. IM법, SS법, PB법에 따른 포름알데하이드의 농도분포

그림 3은 연구대상 포름알데하이드 사업장 전체의 포집방법별 대수누적분포도를 나타낸 것이다. 포름알데하이드의 농도는 각 방법에 따라 대수정규분포를 하고 있었다($P<0.001$).

3. IM법, SS법 및 PB법에 따른 포름알데하이드의 농도비교

전체농도에서의 각 방법에 따른 기하평균, 기하표준편차, 범위는 표 3과 같다. 각 사업장의 포름알데

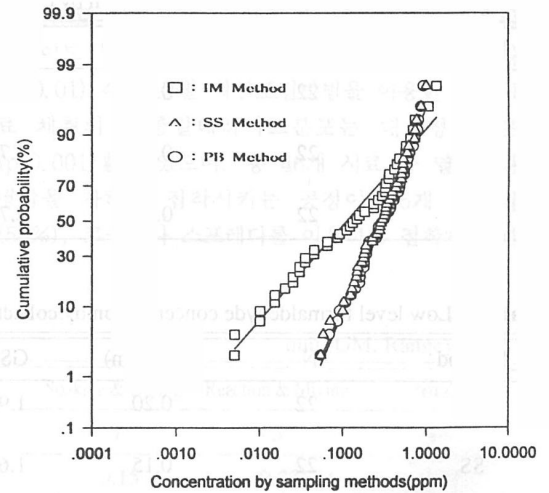


Fig. 3. Cumulative probability plots of formaldehyde concentrations by sampling methods.

Table 2. Numbers of factories and workplaces studied in area sampling

Factory*	work places				total
	Press	Spreader	Soaking & Drying	Reaction& Mixing	No. of samples
A	1	-	-	-	1
B	2	-	1	3	6
C	3	2	-	-	5
D	2	2	1	-	5
E	2	-	2	1	5
F	3	1	-	-	4
G	3	1	-	-	4
H	-	-	1	-	1
I	-	2	2	-	4
J	2	3	-	-	5
K	3	-	-	1	4
total(%)	21(48)	11(25)	7(16)	5(11)	44(100)

* A,C,D,F,G,J,K : particle board manufacturing factories

B,E : resin manufacturing factories H,I : plywood manufacturing factories

Table 3. Concentrations of formaldehyde by sampling methods

Method	N	GM(ppm)	GSD	range(ppm)	Duncan's grouping
PB	44	0.29	2.04	0.05-0.91	A
					A
SS	44	0.27	2.03	0.05-0.99	A
IM	44	0.11	4.43	0.01-1.32	B

GM : Geometric Mean

GSD : Geometric Standard Deviation

Table 4. High level formaldehyde concentration by collection method

Method	N	GM(ppm)	GSD	range(ppm)	Duncan's grouping
SS	22	0.48	1.42	0.30-0.99	A
					A
PB	22	0.42	1.75	0.09-0.91	B
					B
IM	22	0.29	2.72	0.03-1.32	B

Table 5. Low level formaldehyde concentration by collection method

Method	N	GM(ppm)	GSD	range(ppm)	Duncan's grouping
PB	22	0.20	1.95	0.05-0.69	A
					A
SS	22	0.15	1.62	0.05-0.28	A
IM	22	0.04	3.53	0.01-0.69	B

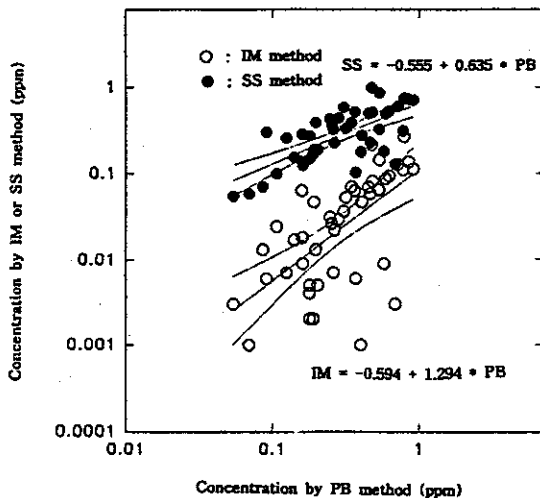


Fig. 4. Relationship between PB method and IM method or SS method.

하이드 농도는 IM법이 0.11ppm으로, 0.27ppm의 SS법과 0.29ppm의 PB법보다 유의하게 낮았다 ($P<0.001$).

전체농도에서 포집방법에 따른 농도별 차이를 고려하여 SS법의 50% 농도이고, ACGIH-TLV(C)의 농도인 0.3ppm을 기준으로 하여 저농도와 고농도를 구분하여 비교하면, 고농도 범위에서의 각 방법간의 기하평균, 기하표준편차, 범위는 표4와 같았다. IM법과 PB법, PB법과 SS법의 차이는 없었고 SS법과 IM법만 유의한 차이가 있었다($P<0.01$).

저 농도범위에서 각 방법간의 기하평균, 기하표준편차, 범위는 표5 과 같은데 PB법과 SS법은 차이가 없었고, IM법은 SS법 및 PB법과 각각 유의한 차이를 보였다. ($P<0.001$).

4. 능동포집법인 IM법, SS법과 확산포집법인 PB 법과의 상관 및 회귀분석

표 6은 능동포집법인 IM법, SS법과 확산포집법인 PB법간의 pearson상관관계를 나타낸 것으로 PB법은 능동포집법인 IM법, SS법과 유의한 상관관계가 있었고($P<0.001$), 또 확산포집법인 PB법을 독립변수로 하고 능동포집법인 IM법과 SS법을 종속변수로 하여 회귀방정식을 구하면 그림 4과 같다.

Table 6. Correlation coefficients of formaldehyde concentrations between active and passive sampling methods

	IM	SS
PB	0.621*	0.698*

* $P < 0.001$

5. 공정별 포름알데하이드의 농도평가

작업장에서 포름알데하이드의 농도를 각 분석방법에 따라 공정별로 나누어 보면 표7, 그림5 과 같다. 확산포집법을 이용한 지역시료의 평균농도는 프레스공정이 0.23ppm, 스프레다공정이 0.23 ppm, 함침 및 건조공정이 0.24ppm, 반응 및 배합공정이 0.46ppm 이었다. 각 포집방법 모두 반응 및 배합공정에서 가장 높은 농도를 보이며 그 다음으로 함침 및 건조공정, 스프레다 및 조판공정, 프레스 공정 순으로 발생하였고, 반응 및 배합공정의 포름알데하이드 농도가 다른 공정보다 유의하게 높았다($P<0.01$). 각 공정별 확산포집방법을 이용한 개인시료 채취의 포름알데하이드분포는 대수정규분포($p<0.001$)를 하였으며, 총 46개 시료 중 열압이나 냉압을 가하여 접착시키는 공정이 26개 측정점(56%), 로울러나 스프레다를 이용하여 접착제를 바

Table 7. Concentrations of formaldehyde by sampling method in each process

		unit (GM, Range) : ppm				
Method	No.of samples	Press	Spreader	Soaking & Drying	Reaction & Mixing	total
		21	11	7	5	44
IM	GM	0.08	0.12	0.15	0.28	0.11
	GSD	5.02	3.35	4.32	3.96	4.43
	Range	0.01-1.32	0.01-0.72	0.02-1.06	0.03-0.68	0.01-1.32
SS	GM	0.21	0.30	0.35	0.42	0.26
	GSD	2.11	1.94	2.01	1.62	2.03
	Range	0.05-0.75	0.10-0.86	0.13-0.99	0.27-0.72	0.05-0.99
PB	GM	0.23	0.23	0.24	0.46	0.29
	GSD	2.08	1.77	1.51	1.96	2.04
	Range	0.05-0.79	0.05-0.79	0.11-0.63	0.26-0.72	0.05-0.91

Table 8. Number of companies and workplaces studied in personal sampling

Process\company	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	total(%)
Press	3	2	3	2	4	2	2	2	-	2	4	26(57)
Spreader	1	-	1	2	-	1	2	-	1	2	-	10(22)
Soaking & Drying	-	-	1	-	2	-	2	3	-	-	-	8(17)
Reaction & Mixing	-	1	-	-	1	-	-	-	-	-	-	2(4)
total	4	3	5	4	7	3	4	4	4	4	4	46(100)

Table 9. Concentrations of formaldehyde by process

	unit (GM, Range) : ppm				
	Press	Spreader	Soaking & Drying	Reaction & Mixing	Total
No. of samples	26	10	8	2	46
GM	0.30	0.33	0.36	0.84	0.33
GSD	1.77	1.54	1.46	1.19	1.71
range	0.03-0.70	0.18-0.67	0.18-0.55	0.74-0.95	0.07-0.95

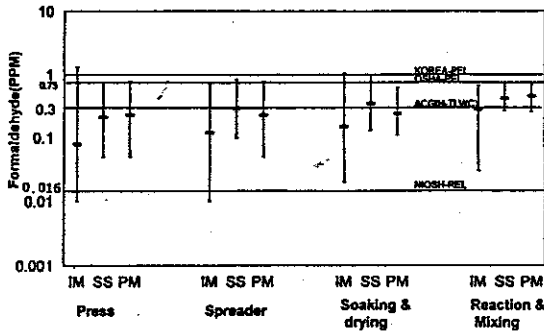


Fig 5. Mean concentrations of formaldehyde by sampling method in each process.

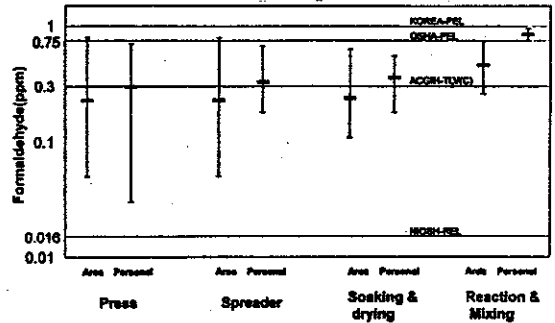


Fig. 6. Comparison of formaldehyde concentrations between area and personal sampling in each process.

르는 공정이 10개 측정점 (22%), 합침 및 건조공정이 8개 측정점 (17%)이었으며, 수지반응 및 배합공정이 2개 측정점 (4%)이었다 (표 8). 기하평균농도, 기하표준편차, 농도범위는 표 9와 같다.

확산포집법을 이용한 개인시료의 평균농도는 프레스공정이 0.30ppm, 스프레다공정이 0.33ppm, 합침 및 건조공정이 0.36ppm, 반응 및 배합공정이 0.84ppm 이었다. 개인시료도 지역시료와 마찬가지로 반응 및 배합공정에서 가장 높은 농도를 보였으며 그 다음으로 합침 및 건조공정, 스프레다 및 조판공정, 프레스 공정 순으로 발생하였고, 반응 및 배합공정의 포름알데하이드의 농도가 다른 공정보다 유의하게 높았다 ($P < 0.01$).

6. 확산포집법을 이용한 각 공정별 지역시료와 개인시료의 농도비교

그림 6에서와 같이 확산포집법을 이용한 지역시료와 개인시료 농도를 비교해보면 모든 공정에서 개인시료 농도가 지역시료 농도보다 높았지만 개인시료 농도와 지역시료농도 간의 통계적으로 유의한 차이는 없었다.

IV. 고 찰

본 연구에서 IM, SS, PB법에 따른 포름알데하이드의 농도를 비교한 결과 IM법이 0.11ppm, SS법이 0.27ppm, PB법이 0.29 ppm으로 SS법과 PB법은 차이를 보이지 않았지만 IM법은 다른 두 방법과 비교해서 농도도 낮고 편차도 컸다. 특히 세가지 포집방법 중 중간농도를 나타내는 SS법의 50%농도이기도 하며 ACGIH-TLV(C)의 농도인 0.3ppm을 중심으로 저농도와 고농도로 나누어 비교하였을때 IM법이 저농도에 더 큰 차이를 보였다.

IM방법이 유의하게 낮은 농도를 보인 원인으로 첫째는 작업장에 존재하는 다른 물질들을 들 수 있다. IM방법은 산화가능한 유기물질이 양의 오차를, phenol, ethanol, 고분자의 alcohol, olefines, aromatic hydrocarbon, cyclohexanone, 다른 aldehyde에 의해 음의 오차를 가져오며, 특히 phenol 존재시 10-20% 낮게 평가된다고 하였으며 (NIOSH, 1994),

Kollman(1994)은 요소수지 접착제를 사용하거나 수지를 제조하는 공정에서 IM법과 PB법의 정확도를 비교한 연구에서 IM법의 phenol에 의한 방해가 NIOSH에서 제시한 범위보다 훨씬 높게 작용한다고 하였다. 실제로 수지를 제조하는 공정과 수지에 원자재를 함침하는 공정에는 요소수지나 멜라민수지와 함께 페놀수지도 다량 쓰이고 있는 것으로 알려져 있고(문성명, 1991), 본 연구를 하는 과정에서 몇 개의 사업장에서 같은 현상을 보이고 있었다.

둘째로 포집효율면을 볼 때 Leach등(AIHA, 1984)은 고농도에서 임편저의 포집효율이 95%, 저농도에서 100% 라고 하였는데, 본 실험에서는 IM방법이 전반적으로 농도가 낮은 경향을 보였으며, 특히 저농도에서 그 차이가 많았으므로 포름알데하이드의 발생농도가 낮을 때 임편저의 포집효율에 대한 연구가 필요하리라 본다.

세째로 포집유량을 생각할 수 있는데 IM법은 0.2-1.0LPM의 범위내에서 포집을 권장하는데, Noble등(1993)은 6시간 이상의 장시간 sampling에서 신뢰도 높은 결과를 얻기 위해 0.2-0.3LPM으로 포집하였고, Kring 등(1984)은 0.5LPM으로 포집하였으며 Kollman(1994)은 NIOSH Method No. 3500과 SKC passive bubbler monitor의 비교연구에서 0.5-0.6LPM을 사용하여 두 방법간 유의한 차이가 없고 상관계수도 0.96의 높은 결과를 얻었다. 본 실험에서는 0.2-0.3LPM으로 포집하였기 때문에 포집유량에 따른 차이는 아닐 것으로 생각된다.

그 밖에 방법간의 차이 및 상관관계에 영향을 미치는 다른 인자로는 온도, 기류, 습도, 환기상태등을 들 수 있는데 본 시료채취 시의 온도는 8.4-25.9℃로 평균 13.7℃의 분포를 보였고 습도는 22.5-70.7%로 평균 44.4%, 기류는 평균 0.19m/sec였다. 환기상태는 조사대상사업장이 근로자수 50인 미만의 소규모업체로서 포름알데하이드가 발생하는 공정이 분리되어 있지 않았고 환기설비는 57%가 없거나 가동중이지 않았고 43%만이 가동 중이었다. Konopinski(1985)은 포름알데하이드의 농도가 계절에 따라 2배이상 차이가 있음을 보고하였고, Thad(1985)는 포름알데하이드의 농도측정에 있어서 온도, 습도, 환기상태가 각 방법에 따라 영향을 주는 인자로서 고려해야 한다고 하였다.

따라서 IM방법으로 포름알데하이드 농도를 정확하게 평가하기 위해서는 방해물질을 정성 및 정량 하거

나 제거하는 연구가 계속 되어져야 할 것으로 생각되며, 임편저를 이용한 액체포집방법인 NIOSH Method No. 3500은 방해물질이 존재하는 작업장의 포집방법으로는 적절치 않은 것으로 생각된다.

SS법은 Solid Sorbent tube를 이용한 가스크로마토그래피법(NIOSH No. 2541)으로 개인시료채취가 가능한 공정시험법이기도 하지만 기중 포름알데하이드를 2-(hydroxymethyl)piperidine로 유도체화시켜 감도가 낮은 FID(Flame Ionization Detector)검출기로 분석하기 때문에 검량한계가 높아 저농도의 분석시 정밀도와 정확도가 좋지 않으며, SS법과 같은 원리이지만 감도가 더 좋은 NSD(Nitrogen Selective Detector)검출기를 사용하여 분석하는 OSHA ID. 52이 더 좋은 방법이라 생각된다.

본 실험에서 사용한 확산포집기의 정확도와 정밀도에 대하여 Kollman(1994)등은 정확도가 $\pm 19.6\%$ 로 OSHA의 권고기준에 합당하다고 하였으며, 본 연구에서도 NIOSH의 공정시험법인 NIOSH Method No. 2541에 의한 농도와 같은 정도를 보이고 있었으므로 SKC의 확산포집기의 사용을 권장할 만하다고 하겠다.

연구대상 작업장에서 확산포집법을 이용한 지역시료의 포름알데하이드 농도는 프레스공정이 0.23ppm, 스프레다공정이 0.23ppm, 함침 및 건조공정이 0.24ppm, 반응 및 배합공정이 0.46ppm이었고, 개인시료는 프레스공정이 0.30ppm, 스프레다공정이 0.33ppm, 함침 및 건조공정이 0.36ppm, 반응 및 배합공정이 0.84ppm이었다. 지역시료농도는 우리나라의 허용농도인 1ppm과 OSHA의 0.75ppm을 초과하지는 않지만 ACGIH의 TLV(C)인 0.3ppm을 넘거나 근접하고 있으며 개인시료농도는 ACGIH의 TLV(C)인 0.3ppm을 모두 초과하고 있는 농도였다. 한편 우리나라에서 포름알데하이드에 관한 연구는 미진한 상태이지만 작업환경측정연보(작업환경기술협의회, 1993)에 의하면 1993년도 상,하반기를 포함하여 직류 및 직류제품제조업, 제재 및 베니어합판 제조업 등 19종류의 제조업에서 517건이 측정되었으며 허용기준 1ppm을 초과한 예는 22건(4.26%)이었는데, 대부분 임편저를 이용한 NIOSH Method No. 3500이었으므로 SS법을 이용하거나 확산포집법을 이용한 포집방법이었다면 허용기준 초과건수가 현재보다 매우 높을 것으로 생각된다.

확산포집방법에 의한 포름알데하이드 농도를 공정별 로 보면 지역시료가 프레스공정, 스프레다공정, 합침 및 건조공정에서 0.23-0.24ppm정도로 공정에 따른 별 차이를 보이지 않았고, 개인시료도 0.30-0.36ppm 으로 유사하였는데 이는 합판제조작업의 공정특성상 각 단계가 분리되어 있지 않기 때문이라 생각되며, 특히 시료를 채취한 작업장의 규모가 대부분 영세하여 환기상태가 좋지 않은 것도 원인으로 생각된다. 농도가 다른 공정보다 유의하게 높은 곳은 반응 및 배합공정이었는데 이는 수지반응로와 저장탱크 및 배합실등이 환기가 전혀 안되는 밀폐공간이었고, 고온의 열원이 있기 때문으로 생각된다. 또 모든 공정에서 유의한 차이는 없었지만 개인시료농도가 지역시료농도보다 높게 나타났는데 이는 수작업이 대부분으로 한 공정에 작업자가 고정되어 있지 않고 작업의 부하에 따라 옮겨 다니며 발생원에 가깝게 노출되기 때문이라 생각된다.

결론적으로 확산포집방법은 pump 및 그 외의 장비가 거의 필요치 않고 근로자들에게도 불편을 주지 않으며, 분석시의 복잡함이 없는 등 그 편의성과 신속성, 다양한 sampling을 할 수 있다는 장점이 있으므로 권장할 만한 채취방법으로 판단된다. 다만 이 방법이 사업장에 적용되기 위해서는 정확도와 정밀도의 검증, 정확한 농도추정을 위한 방해물질등에 관한 연구가 계속 되어져야 할 것으로 생각된다.

또 우리나라 일부 합판제조업의 포름알데하이드 농도는 노동부 산업안전보건법상 허용농도인 TWA 1 ppm을 초과하지는 않았지만 NIOSH의 권고기준을 모두 넘고 ACGIH나 OSHA의 권고기준을 넘거나 근접하고 있으므로 근로자에게 심한 자극을 주며 발암성 추정물질(A2)이고, 작업장에서 널리 사용되는 포름알데하이드에 대한 관리와 대책에 더욱 관심을 가져야 할 것으로 생각된다.

V. 결 론

본 연구는 일부 합판제조 사업장을 대상으로 공기 중 지역시료 및 개인시료 포집시 포름알데하이드의 효율적 측정기법과 공정에 따른 노출정도를 알고자 시도하였다. 대상 사업장은 목재가구의 접착제로 쓰이는 수지를 사용하는 인천지역 소재사업체 11개소였다. 포름알데하이드의 공기 중 농도는 프레스공정

(48%), 스프레다공정(25%), 합침 및 건조공정(16%), 반응 및 배합공정(11%)으로 나누어 임편저를 이용한 액체흡착법(IM법), Solid sorbent tube를 이용한 고체흡착법(SS법), 그리고 Passive bubbler monitor를 이용한 확산포집법(PB법)으로 시료를 포집하여 시료채취 방법간의 농도의 차이를 비교하였고, 확산포집방법과 공정시험법인 능동포집법간의 상관관계를 구하였으며, 확산포집법을 이용하여 공정별 발생정도를 지역시료와 개인시료로 나누었고 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. IM, SS, PB법에 따른 포름알데하이드의 농도를 비교한 결과 IM법이 0.11 (4.43)ppm, SS법이 0.27 (2.03)ppm, PB법이 0.29 (2.04)ppm으로 SS법과 PB법은 유의한 차이를 보이지 않았지만, IM법은 다른 두 방법과 비교하여 유의한 차이가 있었고($P<0.001$), 특히 저농도에서 더 낮은 농도를 보였다.

2. 확산포집방법에 의한 지역시료의 포름알데하이드 농도는 프레스공정이 0.23 (2.08)ppm, 스프레다공정이 0.23 (1.77)ppm, 합침 및 건조공정이 0.24 (1.51)ppm, 반응 및 배합공정이 0.46 (1.96)ppm이었고, 개인시료의 포름알데하이드 농도는 프레스공정이 0.30 (1.77)ppm, 스프레다공정이 0.33 (1.54)ppm, 합침 및 건조공정이 0.36 (1.46)ppm, 반응 및 배합공정이 0.84 (1.19)ppm이었다.

3. 포름알데하이드농도는 프레스공정, 스프레다공정, 합침 및 건조공정에서 공정에 따른 유의한 차이가 없었으며, 반응 및 배합공정에서만 유의하게 높은 차이를 보였다($P<0.0001$)

4. 모든 공정에서 개인시료농도가 지역시료농도보다 높았지만 통계적으로 유의한 차이는 없었다.

이상의 결과로 보아 우리나라 일부 합판제조업체의 포름알데하이드 농도는 노동부 산업안전보건법상 허용농도인 TWA 1ppm을 초과하지는 않았지만 NIOSH의 권고기준을 모두 넘고 ACGIH나 OSHA의 권고기준을 넘거나 근접하고 있었다. 그리고 IM방법에 의한 농도가 SS법이나 PB법보다 현저히 낮아서 작업장의 포름알데하이드를 포집하는 방법으로 적절치 않은 것으로 생각된다. 확산포집방법은 능동포집법인 SS법과 같은 농도를 나타냈으며 지역시료포집과 개인시료포집 모두에 유용할 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

- 문성명. Chemical product dictionary. 서울: 학원출판사, 1991:400-409, 1103-1106, 1907-1919.
- 이광목. 포름알데하이드. 서울 : 대한산업보건협회, 1995:18-20.
- 이규태. 포름알데하이드에 노출된 근로자들의 자각증상에 관한 연구. 서울: 연세대학교 보건대학원, 1993
- American Conference of Governmental Industrial Hygienists, Inc. Air Sampling Instruments for Evaluation of Atmospheric Contaminants, 7th ed. Cincinnati: ACGIH, 1989.
- American Conference of Governmental Industrial Hygienists, Inc. Documentation of the Threshold Limit Values and Biological Exposure Indices, 6th ed. Cincinnati: ACGIH, 1991:664-688.
- Beasley RK, Hoffmann CE, Rueppel ML, Worley JW. Sampling of formaldehyde in air with coated solid sorbent and determination by high performance liquid chromatography. Anal Chem 1980;52:1110-1114.
- Beck SW, Stock H. An evaluation of the effect of source and concentration of three methods for the measurement of formaldehyde in indoor air. Am Ind Hyg Assoc J 1990;51(1):14-22.
- Edling C, Odkvist L, Hellquist H. Formaldehyde and the nasal mucosa. Br J Ind Med 1985;42:570-571.
- Elia VJ, Messmer RA. Evaluation of methods for estimating formaldehyde released from resin-containing paper and wood product dusts. Am Ind Hyg Assoc J 1992;53(10):632-638.
- Kazuhiro K, Michiko U, Hiroyasu Y, Yoshio K. Determination of aliphatic aldehydes in air by liquid chromatography. Anal Chem 1983; 53: 2013-2016.
- Kollman JR. Field evaluation of a diffusive sampler for monitoring formaldehyde in air - a comparison of methods. Appl Occup Environ Hyg 1994;9(4):262-266.
- Konopinski VJ. Seasonal formaldehyde concentrations in an office building. Am Ind Hyg Assoc J 1985;46(2):65-68.
- Kring EV, Ansul GR, Basilio AN, McGibney PD, Stephens JS, Odell HL. Sampling for formaldehyde in workplaces and ambient air environments - additional laboratory validation and field verification of a passive air monitoring device compared with conventional sampling method. Am Ind Hyg Assoc J 1984;45(5):318-324.
- Leach CH, Oberg SG, Sharma RP, Drown DB. A nose-only inhalation exposure system generation, 1984;45(4):269-273.
- Levin JO, Amdesson K, Lindahl R, Nilsson CA. Determination of sub-part-per-million levels of formaldehyde in air using active or passive sampling on 2,4-dinitrophenylhydrazine-coated glass fiber filters and high-performance liquid chromatography. Anal Chem 1985;57:1032-1035.
- Meadows GW, Rusch GM. The measuring and monitoring of formaldehyde in inhalation test atmospheres. Ind Hyg Assoc J 1983;44(2):71-77.
- Malak T, Kodama AM. Respiratory health of plywood workers occupationally exposed to formaldehyde. Arch Env Hlth J 1990;45(5):288-294.
- National Research Council, National Academy of Sciences. Committee of Aldehydes, Board on Toxicology and Environmental Health Hazards. Washington, D.C: National academy press, 1981.
- National Institute for Occupational Safety and Health. NIOSH Manual of Analytical Methods, 3th ed, Method No. 2541. Ohio: NIOSH, 1989.
- National Institute for Occupational Safety and Health. NIOSH Manual of Analytical Methods, 3th ed, Method No. 2539. Ohio: NIOSH, 1989.
- National Institute for Occupational Safety and Health. NIOSH Manual of Analytical Methods(NMAM), 4th ed, Method No. 3500. Ohio: NIOSH, 1994.
- Noble JS, Strang CR, Michael PR. A comparison of active and passive sampling devices for full-shift and short-term monitoring of formaldehyde. Am Ind Hyg Assoc J 1993; 54(12):723-732.
- Occupational Safety and Health Administration. Analytical Method Manual, ID. 52. Utah: OSHA 1989.
- Robinson CF, Fowler D, Brown DP, Lemen RA. Plywood mill worker's mortality pattern. Cincinnati: U. S Department of Health and Human Services. 1987;34.
- Silberstein S. Comparison of the chromotropic acid and pararosaniline methods for measuring formaldehyde concentrations of pressed-wood product emissions. Am Ind Hyg Assoc J 1990;51(2):102-106.
- SKC. Instrumental manual for formaldehyde monitoring kit with digital colorimeter. SKC, 1992:1-19.
- SKC. Standard test method for measurement of formaldehyde in indoor air(passive sampler methodology) (D5014-89). SKC, 1990:415-420
- SKC. The Passive Bubbler. SKC, 1992:1-14.
- Thad G. Residential formaldehyde sampling-current and recommended practices. Am Ind Hyg Assoc J 1985;46(3):105-110.