

# 능동포집법과 확산포집법에 의한 작업환경 중 포름알데히드 농도 비교

함성애 · 문덕환<sup>†</sup>

인제대학교 산업의학연구소 및 부산백병원 산업의학과

## Comparison of Formaldehyde Concentration in Working Environment between Passive Sampling Method and Impinger Sampling Method

Sung-Ae Ham · Deog-Hwan Moon<sup>†</sup>

*Institute of Industrial Medicine & Department of Occupational and Environmental Medicine,  
Busan Paik Hospital, Inje University*

The purpose of this study was conducted to ascertain the difference between impinger and passive sampling methods in the process of sampling and analyzing on airborne formaldehyde. Formaldehyde generating workplaces included in this study comprised four types of manufacturing industry such as two workplaces of products of wood, cork, straw and plaiting materials manufacturing industries, one casting metal manufacturing industry, and one parts and accessories for motor vehicles and its engines manufacturing industry. Workplaces contained in this study were located in some manufacturing area of Busan industrial complex and this study was carried out during a period from January 2003 to December 2004. Analytical accuracy, precision and detection limit of two methods was compared. Exposure level of its airborne concentration was evaluated in formaldehyde generating workplaces those were classified by types of industry, working process, and time.

The results were as follows ;

1. A rate of recovery was 107.1% in impinger method and 101.8% in passive method, and precision was 7.79% in impinger method and 4.40% in passive method. There was no statistical significance in analytical accuracy and precision between two methods. A limitation of detection was 0.011 ppm in passive method which was lower than that of impinger method (0.020 ppm) by 1.8 times.

2. Airborne formaldehyde concentration of impinger method was different from passive method. Its concentration by passive method was higher by 5.1 times than that by impinger method in the parts and accessories for motor vehicles and its engines manufacturing industry ( $P<0.05$ ). Only in molding process among several types of processes, formaldehyde concentration in passive method was higher by 5.1 times than that in impinger method ( $P<0.05$ ). Furthermore, formaldehyde concentration in passive method was higher by 1.7 times than that in impinger method ( $P<0.05$ ) in the first half of year 2003.

3. The geometric mean of formaldehyde concentration in impinger method was lower than that in passive method, but there was no statistical significance of formaldehyde concentration by the difference of sampling method.

In conclusion, it is difficult to conclude which is better between the two sampling methods because of no statistical significance for the difference of concentration. Because of lacks of certified passive sampling and analytical method, at present situation, studies on verification of accuracy and precision, obstructive reaction against validity on its exposure assessment, and research to develop domestically manufactured passive sampler in terms of cost-effectiveness should be continuously carried out.

**Key Words :** impinger method, passive method, formaldehyde

## I. 서론

포름알데히드는 석탄산계, 뇨소계, 멜라민계 합성수지 원료, 접착제 제조, 목제품 제조, 비료, 농약, 수용성 페인트, 방직업, 소독제, 방부제 등 다양한 분야에 사용되는 물질이다. 특히 포름알데히드와 반응하여 얻어지는 페놀수지, 요소수지, 멜라민수지 등은 목재에 대한 접착력이 매우 우수하므로 합판이나 가구류의 접착제로 다량 사용하고 있다(문성명, 1991; ACGIH, 1991). 포름알데히드는 무색의 친수성 가스로서 보통 촉매제를 가하여 메탄올 증기와 공기의 반응에 의하여 제조되고 주로 37%~50% 농도의 포르말린이라는 수용액으로 판매된다(정규철, 1995).

포름알데히드는 자극제로 코와 상기도 및 눈을 자극하고 염증을 유발한다. 작업자가 포름알데히드에 노출되면 입 주변이나 손과 팔 등에 피부염을 일으키고 만성기관지염 또는 비점막에 염증을 일으키기도 한다 (Holmstrom and wilhelmsson, 1988; 이규태, 1993). 동물실험 결과 암을 유발할 수 있다고 보고(Godish, 1991)된 바 있고, Edling 등(1991)은 0.1~1 ppm에 수년간 노출된 사람들 사이에서 관찰된 조직병리학적 이상을 검증하였다. Malaka와 Kodama (1990)는 합판 제조업에서 포름알데히드에 노출된 근로자들에게 기침, 가래, 천식, 만성기관지염의 발생률이 대조군에 비해 증가했다고 하였으며, Robinson 등(1987)과 이광목(1995)은 포름알데히드에 노출되면 0.5 ppm에서 자극을 느끼고, 6~15 ppm에 폭로된 쥐에서 비도의 편평상피세포암이 발견되었고, 기도표피의 세포내 DNA에 손상을 입힌다고 하였다. 또 미국에서는 포름알데히드로 처리된 의복을 제조하는 업종에 종사하는 사람 중, 사망한 256명에 대한 후향성 조사에서 비강암을 확인할 수는 없었으나 구강암과 다발성 골수종의 이환율이 높음을 보고하였다(이광목, 1995).

미국 정부 산업위생가전문협회(American Conference of Governmental Industrial Hygienists, 이하 ACGIH)의 TLV(Threshold Limit Value) 위원회에서는 포름알데히드를 1981년 발암성 추정물질(A2)로 제안한 이래 계속 기준을 낮추어 왔으며 1989년 동물실험과 역학조사를 기초로 발암성 추정물질(A2)로 규정하고(ACGIH, 1989) Ceiling 값을 0.3 ppm으로 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) 0.016 ppm, Ceiling 0.1 ppm으로 더 낮게 권고하고 있다. 1992년 미국산업안전보건청(Occupational Safety and Health Administration, 이하 OSHA)에서는 PEL(permissible exposure limit) - TWA 0.75 ppm, STEL(Short Time Exposure Limit) 2 ppm으로 낮추었다. 그 밖에도 독일에서도 발암성 추정물질로 TWA 0.5 ppm, 스웨덴에서는 TWA 0.8 ppm으로 규정하고 있으며, 우리나라에서는 노동부 산업안전보건법상 발암성 추정물질이며 작업환경측정대상 유해인자 중 유기화합물로 TWA 1 ppm, STEL 2 ppm, Ceiling 2 ppm으로 규제하고 있다(노동부, 2002).

포름알데히드 증기를 포집하는 방법으로는 임핀저, 필터, 흡착튜브를 이용하여 흡광광도계(UV/VIS Spectrophotometer), 고속액체크로마토그래프(High Performance Liquid Chromatograph), 가스크로마토그래프(Gas Chromatograph)등으로 분석하는 능동포집법(Active sampling)과 확산포집법(Passive sampling) 등이 있는데 능동포집법으로는 NIOSH 액체포집법인 Method No. 3500(NIOSH, 1994), 고체포집법인 Method No. 2541을 공정시험법(NIOSH, 1989)으로, OSHA에서는 고체포집법인 ID. 52를 공정시험법(OSHA, 1989)으로 택하고 있다. 확산포집기로는 SKC, 3M company 등에서 개발된 10여 가지의 방법이 있는데 이러한 방법은 OSHA에서는 95% 신뢰구간으로 PEL 농도수준에서  $\pm 25\%$ , Action level 농도수준에서  $\pm 35\%$ 의 정확도를 가진다면 사용할 수 있도록 권고하고 있다.

우리나라에서의 포름알데히드 포집방법은 임핀저를 이용한 NIOSH Method No. 3500이 가장 많이 사용되었는데 이는 방해물질의 간섭이 많고 현장 측정시 개인포집이 어려우며, 이동하면서 연속작업을 하는 근로자들이 작업시간동안 계속 무거운 펌프를 착용해야하는 불편함이 있고, 장시간 또는 고열작업장 측정시 흡수액의 증발로 오차를 유발할 수 있는 단점이 있다(NIOSH, 1994). 그리하여 최근에는 기존 능동식 포집법에 비해 가볍고 크기가 작아 근로자가 착용하기 간편하고 사용전후의 검량 및 배터리 충전 등의 절차가 필요 없어 시간과 노동력이 절약된다는 장점을 가진 확산포집기를 사용하기 시작하였으나 우리나라에서 시판되는 확산포집기는 외국산이며 고가이고 공정시험법으로 채택되지 않고 있어 이에 대한 연구가 부족한 실정이다.

본 연구에서는 임핀저를 이용한 능동포집법(NIOSH Method No. 3500)과 3M 3721 포름알데히드확산 모니터(3M co., 1996)를 이용하여 첨가시료를 대상으로 각 방법의 정확

이 논문은 2005년도 인제대학교 학술연구조성비 지원에 의한 것임.

접수일: 2006년 3월 3일, 채택일: 2006년 11월 15일

✉ 교신저자: 문덕환 (부산시 부산진구 개금동 633-165 부산백병원 산업의학과,

Tel: 051-890-6741, Fax: 051-895-7040, E-mail: iimmdh@inje.ac.kr)

도, 정밀도 및 검출한계를 구하였다. 또한 부산지역 일부 제조업 사업장의 공기 중 포름알데히드를 동시에 포집하여 업종별, 공정별, 시기별 농도를 비교하고 두 포집방법에 따른 농도차이에 대한 유의성을 알아보고, 두 포집방법 간의 장·단점을 고려하여 작업장에서 포름알데히드 농도를 평가할 수 있는 효율적인 포집방법을 제시하고자 하였다.

## II. 연구재료 및 방법

### 1. 조사대상 및 조사기간

부산지역 일부 제조업 사업장 중 포름알데히드를 사용하는 합판제조업 2개소, 주철관 제조업 1개소, 자동차부품 제조업 1개소, 총 4개 사업장이었으며, 공정별로 분류하면 표 1과 같다. 합판 8개 측정점(7.4%), 배합 18개 측정점(16.7%), 주조 8개 측정점(7.4%), 열압 28개 측정점(25.9%), 접착 30개 측정점(27.8%), 검사 16개 측정점(14.8%)이었다. 측정기간은 2003년 1월부터 2004년 12월까지 2년 동안 상·하반기로 임의로 구분하여 총 4회에 걸쳐 시행하였으며, 지역시료 측정을 위하여 임편저를 이용한 능동포집법과 개인시료 측정을 위하여 확산포집기를 이용한 확산포집법을 동시에 실시하여 기중 포름알데히드를 채취하였다. 업종분류는 한국표준산업분류(통계청 고시 제 91-1호)(통계청, 2000)에 의해서 중분류 하였다(표 1).

### 2. 측정 및 분석 방법

#### 1) 측정방법

#### (1) 능동포집법(NIOSH Method No. 3500)

작업환경 중에 증기형태로 존재하는 포름알데히드를 포집하기 위해 NIOSH Method No. 3500인 액체포집법(Impinger법, 이하 능동포집법)으로 시료를 포집하였다.

#### (2) 확산포집법(3M 3721 포름알데히드확산 모니터법)

개인시료 포집법으로 확산포집기를 조립한 후 시료포집 작업장의 온도와 압력을 기록하고 보호뚜껑(protection cap)을 제거한 후 근로자의 호흡위치(breathing zone)에 부착하였다.

#### 2) 분석방법

#### (1) 능동포집법(NIOSH Method No. 3500)

미국 산업안전보건연구원 공정시험법인 NIOSH Method No. 3500을 이용해 분석하였다(NIOSH 1994).

#### (2) 확산포집법(3M 3721 포름알데히드확산 모니터법)

모니터 표면에 bisulfite로 처리된 종이 표면에 흡착된 포름알데히드 증기를 포름알데히드가 포함되어있지 않은 증류수 3 ml를 가하여 가끔 흔들어 주며 30분 동안 탈착한다. 표준액은 formaldehyde 용액(Junsei Chemical Co. 35%)을 1% sodium bisulfite solution을 첨가하여 표준시액의 농도수준이 0, 1, 2, 3, 4 ppm되도록 만든다. 탈착된 액 2 ml를 test-tube에 옮기고 1% chromotropic acid 1 ml 을 넣고 혼합하여 Sulfuric Acid를 천천히 5 ml 가하고 상온에서 15분 방치한 후 580 nm의 파장에서 자외선-가시광선 흡광분광광도계(U-2000, HITACH, Ltd, Tokyo, Japan)로 흡광도를 구하고 표준시액에 의해 시료의 농도를 측정하였다.

#### 3) 회수율 검정

#### (1) 능동포집법(NIOSH Method No. 3500)

포름알데히드 허용기준의 0.5배, 1배, 2배에 해당하는 0.5

Table 1. The number of samples by industry and working processes

Industry	Working processes						Total(%)
	Veneer	Mixing	Molding	Hot press	Adhesion	Inspection	
A	16	14	0	40	44	32	146 (67.6)
B	0	14	0	0	0	0	14 (6.5)
C	0	0	16	0	0	0	16 (7.4)
D	0	8	0	16	16	0	40 (18.5)
Total (%)	16 (7.4)	36 (16.7)	16 (7.4)	56 (25.9)	60 (27.8)	32 (14.8)	216 (100)

A,D : Manufacture of products of wood, cork, straw and plaiting materials

B : Manufacture of parts and accessories for motor vehicles and its engines

C : Casting metals

ppm, 1 ppm, 2 ppm을 각각 3개씩 만들어 4 ml 증류수에 가한 후 작업장 시료와 동일한 방법으로 분석하여 회수율을 검정하였다.

(2) 확산포집법 (3M 3721 포름알데히드확산 모니터법)

능동포집법과 같은 농도로 각각 3개씩 모니터 표면에 bisulfite로 처리된 종이 표면에 떨어뜨려 건조시킨 후 작업장 시료와 동일한 방법으로 분석하여 회수율을 검정하였다.

(3) 정확도 및 정밀도 구하는 방법 (Taylor,1987; NIOSH,1995)

각 방법의 정확도는 회수율, 즉 % recovery로 나타내었고 구하고자 하는 공식은 다음 식 1과 같다.

$$\text{회수율} = \frac{\text{분석량}}{\text{첨가량}} \times 100 \quad \dots\dots\dots (\text{식 } 1)$$

정밀도는 변이계수(coefficient of variation, 이하 CV)로 나타냈고, 전체 시료 세트에 대한 변이계수는 통합변이 계수(overall CV, pooled CV)로 표현했다. CV 및 pooled CV를 구하는 공식은 식 2 및 식 3과 같다.

$$CV = \frac{\text{표준편차}}{\text{평균}} \quad \dots\dots\dots (\text{식 } 2)$$

$$\text{pooled CV} = \sqrt{\frac{(N_1-1)Sr_1^2 + (N_2-1)Sr_2^2 + \dots + (N_n-1)Sr_n^2}{(N_1-1) + (N_2-1) + \dots + (N_n-1)}} \quad \dots\dots\dots (\text{식 } 3)$$

N = 시료수

Sri = i번째 세트의 변이

(4) 검출한계 구하는 방법 (NIOSH,1995; Kaiser,1970)

검출한계 (limite of detection, LOD)는 주어진 신뢰수준에서

검출될 수 있는 분석 성분의 최저 농도 또는 무게로 분석 성분의 분석 신호(analytical signal)와 공시료에 의한 신호의 통계적 요동(statistical fluctuation) 사이의 비로 20또는 30개의 공시료를 장시간에 걸쳐 측정하여 얻어진 공시료에 대한 표준오차를 검량선이 가지는 기울기로 나누어 구한다. 구하고자 하는 공식은 식 4와 같다.

$$\text{검출한계(LOD)} = \frac{3 \times \text{표준오차}}{\text{기울기}} \quad \dots\dots\dots (\text{식 } 4)$$

### 3. 자료분석방법

자료분석은 통계프로그램인 SPSS 10.0을 이용하여 포름알데히드 취급 근로자의 포름알데히드에 대한 폭로수준을 알아보기 위해 기중농도에 대한 기하평균과 기하표준편차를 구하였고, 첨가시료를 제조하여 능동포집법과 확산포집법에 대한 회수율 및 정밀도, 검출한계를 살펴보았다. 아울러 첨가시료와 작업환경측정 시료를 대상으로 두 포집방법간의 유의성을 비교검증하기 위해 paired t-test를 실시하였다.

## III. 연구성적

### 1. 정확도와 정밀도 비교 평가

검량선 작성 시 기기상의 흡광도가 직선성이 있는 범위인 1~4 ppm 농도범위에서 포름알데히드 표준용액을 만들어 매 실험시 3개의 농도 군으로 각각 3개씩 총 9개의 회수율 산출을 위한 첨가시료를 제조하여 포집방법별로 분석을 실시한 결과 능동포집법의 경우는  $Y=0.1871X+0.0016$ 의 검량선을

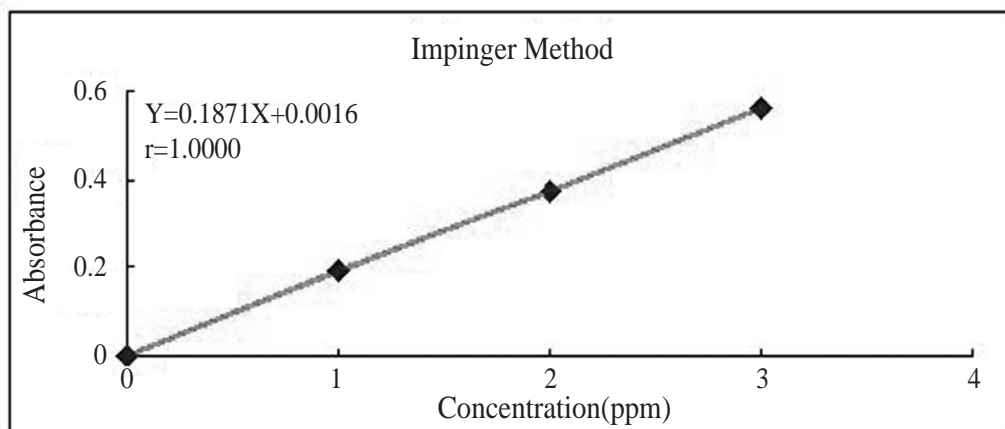


Fig. 1. Calibration curves of formaldehyde by impinger method.

언었고(그림 1), 확산포집법은  $Y=0.1284X-0.0031$ 의 검량선을 얻었다(그림 2). 각 시료는 공시료로 보정하고 정량하였다.

1) 정확도 평가

반복 측정에 대한 정확도는 능동포집법이 107.1%, 확산포집법이 101.8%로 확산포집법이 좀 더 정확하였다. 두 분석방법간의 총 회수율 검정을 보기 위한 t-test 결과 능동포집법의 회수율 평균이 약간 높게 나타났으나 통계적으로 유의한 차이는 없었다(표 2)(식 1).

농도 군별 두 방법간의 유의성 검정을 보기 위한 t-test 결과 포름알데히드의 시간가중 평균허용농도의 0.5배 군에서는 능동포집법의 회수율 평균이 112.0%로 확산포집법의 평균 95.1%에 비해 통계적으로 유의하게 높았고, 1 ppm, 2 ppm 농도군에서는 회수율의 유의한 차이가 없었다( $P<0.05$ ) (표 2).

2) 정밀도 평가

포집방법별 반복측정에 대한 pooled CV는 능동포집법이 7.79%, 확산포집법이 4.40%로 확산포집법을 이용한 분석방법이 정밀도가 다소 우수한 결과를 나타냈다.(표 2)(식 2와

식 3에서).

상기의 결과로 보아 첨가시료를 대상으로 한 경우 능동포집법과 확산포집법의 검출농도를 이용하여 유의성 검정을 한 결과 유의한 차이가 없었다.

3) 검출한계 평가

본 연구에서는 30개의 공시료를 장시간에 걸쳐 실험한 결과 두 방법간 검출한계(LOD)는 표 3과 같이 확산포집법이 0.011 ppm으로 능동포집법 0.020 ppm에 비해 약 1.8배 낮게 검출되었다. 능동포집법인 NIOSH No. 3500에서 보고된 검출한계는 0.5  $\mu\text{g}/\text{시료}$  (약0.03ppm)로 본 실험 보다 낮게 제시되어 있었다.

2. 전체농도에서 두 포집방법간의 농도비교

표 4는 능동포집법으로 채취한 개인시료와 확산포집법으로 채취한 지역시료를 모두 합쳐 두 포집방법간의 기하평균, 기하표준편차 및 범위를 나타낸 것이다.

전체 사업장에서 두 포집방법에 의한 농도를 비교해 보면 능동포집법의 기하평균농도는 0.239 ppm, 확산포집법의 농

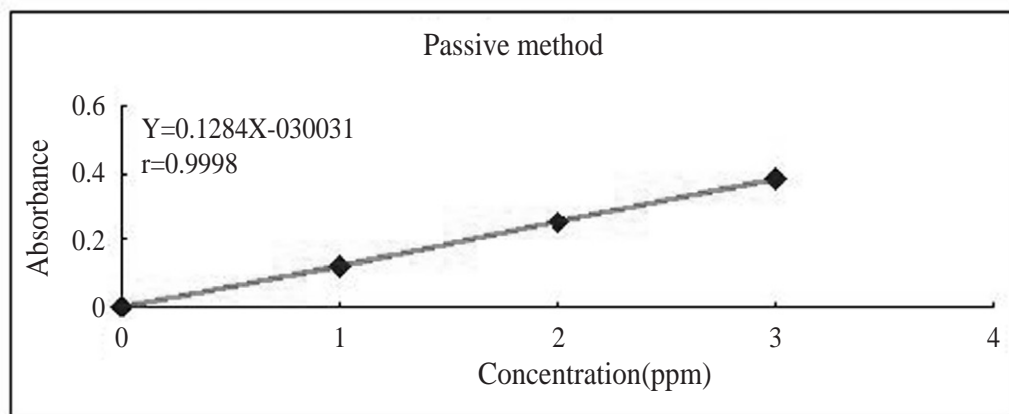


Fig. 2. Calibration curves of formaldehyde by passive method.

Table 2. Accuracy and precision of formaldehyde determination by sampling method

Spiked conc. (ppm)	N	Impinger sampling method			N	Passive sampling method		
		Detected conc. (ppm, Mean $\pm$ SD)	Recovery rate (ppm, Mean $\pm$ SD)	CV (%)		Detected conc. (ppm, Mean $\pm$ SD)	Recovery rate (ppm, Mean $\pm$ SD)	CV (%)
0.5*	3	0.56 $\pm$ 0.04	112.0 $\pm$ 7.8	6.96	3	0.48 $\pm$ 0.02	95.1 $\pm$ 3.2	3.37
1	3	1.09 $\pm$ 0.08	108.8 $\pm$ 8.4	7.73	3	1.03 $\pm$ 0.06	103.4 $\pm$ 6.3	6.11
2	3	2.01 $\pm$ 0.17	100.6 $\pm$ 8.7	8.60	3	2.14 $\pm$ 0.11	106.9 $\pm$ 3.3	3.07
Total	9		107.1 $\pm$ 8.8	7.79 <sup>†</sup>	9		101.8 $\pm$ 6.6	4.40 <sup>†</sup>

CV=coefficient of variation; <sup>†</sup> = pooled CV \* $P<0.05$

도는 0.283 ppm으로 공기중 농도는 확산포집법이 약간 높게 평가되었으나, 유의수준 5%에서 짝비교(paired t-test)를 했을 때 두 포집방법간에는 통계적으로 유의한 차이가 없었다.

### 3. 포집방법에 따른 업종별 포름알데히드 농도 비교

포집방법에 따른 업종별 포름알데히드의 기하평균농도, 기하표준편차, 범위는 표 5와 같다.

나무, 쿨크 및 조물제품 제조업에서 두 포집방법에 의한 포름알데히드 농도를 비교해 보면 능동포집법으로 개인시료를 채취한 경우와 확산포집법으로 지역시료를 채취한 경우 모두 0.324 ppm으로 공기중 기하평균농도가 동일하게 나왔으며 두 포집방법간에는 통계적으로 유의한 차이가 없었다. 금속주조업은 능동포집법과 확산포집법이 각각 0.032 ppm, 0.069 ppm으로 확산포집법이 약간 높게 나타났으나, 짝비교 결과 두 포집방법간에는 통계적으로 유의한 차이가 없었다. 자동차 부품제조업에서 두 포집방법에 의한 기하평균농도는 능동포집법은 0.039ppm, 확산포집법은 0.197ppm으로 측정되었으며,  $\alpha=0.05$ 에서 짝비교를 했을 때 확산포집법이 능동포집법에 비해 5.1배 높았으며 유의한 차이를 보였다( $P<0.05$ ).

### 4. 포집방법에 따른 공정별 포름알데히드 농도 비교

포집방법에 따른 공정별 포름알데히드의 기하평균농도, 기하표준편차, 범위는 표 6과 같다.

각 공정별로 두 포집방법간의 포름알데히드 농도를 비교

해 보면 합판공정에서는 각각 8개씩 측정되었으며 능동포집법과 확산포집법에 의한 공기중 농도는 0.331 ppm, 0.140 ppm으로 확산포집법이 약간 높게 평가되었으나, 짝비교 결과 두 포집방법간에는 통계적으로 유의한 차이가 없었다. 배합공정에서는 확산포집법이 0.187 ppm으로 능동포집법 0.116 ppm보다 약간 높았으나 통계적으로 유의한 차이는 없었다. 주조공정에서 능동포집법과 확산포집법에 의한 공기중 포름알데히드 기하평균 농도는 각각 0.039 ppm, 0.197 ppm으로 확산포집법이 능동포집법에 비해 5.05배 통계적으로 유의하게 높았다( $P<0.05$ ). 열압공정에서는 능동포집법 0.361 ppm, 확산포집법 0.401 ppm으로 평가되었으나 통계적으로 유의한 차이가 없었고, 집착공정에서는 능동포집법이 0.276 ppm, 확산포집법이 0.291 ppm으로 비슷했고, 유의수준 5%에서 짝비교를 했을 때 두 측정방법간에는 통계적으로 유의한 차이가 없었다. 검사공정에서는 능동포집법이 0.419 ppm으로 확산포집법 0.397 ppm에 비해 약간 높게 나타났으나 통계적으로 유의한 차이는 없었다.

### 5. 포집방법에 따른 시기별 포름알데히드 농도 비교

포집방법에 따른 시기별 포름알데히드의 기하평균농도, 기하표준편차, 범위는 표 7과 같다.

2003년 상반기에 두 포집방법으로 채취한 시료의 공기중 포름알데히드 농도는 능동포집법 0.168 ppm, 확산포집법 0.285 ppm으로 확산포집법으로 채취한 경우가 능동포집법으로 채취한 경우에 비해 1.70배 통계적으로 유의하게 높게 나타났다( $P<0.05$ ), 2003년 하반기에는 확산포집법이 0.226 ppm,

Table 3. LOD of formaldehyde concentration by sampling method

	Impinger sampling method	Passive sampling method
Standard curve	$Y=0.1871X+0.0016$	$Y=0.1284X-0.0031$
SE	$1.246 \times 10^{-3}$	$4.226 \times 10^{-4}$
LOD	0.020	0.011

Table 4. Concentrations of formaldehyde by sampling method

unit : ppm

	Impinger sampling method	Passive sampling method
No. of samples	108	108
GM	0.239	0.283
GSD	3.164	2.087
Range	0.004-0.960	0.009-0.770

GM=geometric mean; GSD=geometric standard deviation; paired t-test; \* $P<0.05$

능동포집법이 0.154 ppm으로 나타났고 두 측정방법간에는 통계적으로 유의한 차이를 보이지 않았다. 2004년 상반기에는 능동포집법이 0.420 ppm, 확산포집법이 0.373 ppm으로 공

기중 포름알데히드 농도는 능동포집법이 약간 높게 평가되었으나, 짝비교 결과 두 포집방법간에는 통계적으로 유의한 차이가 없었으며, 2004년 하반기에 능동포집법과 확산포집

**Table 5. Concentrations of formaldehyde by sampling method and type of industry**

unite : ppm

Type of Industry		Impinger sampling method	Passive sampling method
MW <sup>1</sup>	No. of samples	93	93
	GM	0.324	0.324
	GSD	2.132	1.822
	Range	0.025–0.960	0.017–0.770
CM <sup>2</sup>	No. of samples	7	7
	GM	0.032	0.069
	GSD	5.585	2.946
	Range	0.004–0.168	0.009–0.178
MMV <sup>3*</sup>	No. of samples	8	8
	GM	0.039	0.197
	GSD	2.976	1.489
	Range	0.007–0.122	0.116–0.340

1: Manufacture of products of wood, cork, straw and plaiting materials. 2: Casting metals. 3: Manufacture of parts and accessories for motor vehicles and its engines. \*P<0.05

**Table 6. Concentrations of formaldehyde by sampling method and working process**

unite : ppm

Working pocess		Impinger sampling method	Passive sampling method
Veneer	No. of samples	8	8
	GM	0.331	0.140
	GSD	1.770	3.181
	Range	0.104–0.523	0.017–0.482
Mixing	No. of samples	18	18
	GM	0.116	0.187
	GSD	4.921	2.965
	Range	0.004–0.598	0.009–0.558
Molding*	No. of samples	8	8
	GM	0.039	0.197
	GSD	2.976	1.489
	Range	0.007–0.122	0.116–0.340
Hot press	No. of samples	28	28
	GM	0.361	0.401
	GSD	2.166	1.477
	Range	0.038–0.960	0.109–0.770
Adhesion	No. of samples	30	30
	GM	0.276	0.291
	GSD	2.302	1.690
	Range	0.025–0.795	0.093–0.641
Inspection	No. of samples	16	16
	GM	0.419	0.397
	GSD	1.778	1.417
	Range	0.113–0.812	0.221–0.706

\*P<0.05

법에 의한 공기중 기하평균농도는 각각 0.306 ppm, 0.269 ppm으로 능동포집법이 높게 나타났으나, 짝비교를 했을 때 두 포집방법간에는 유의한 차이가 없었다.

#### IV. 고찰

작업자가 포름알데히드에 노출되면 눈과 호흡기계를 자극하는 자극제인 동시에 감작성 피부염을 일으키며, 고농도의 포름알데히드를 흡입하여 기도가 급성으로 자극되면 폐수종, 폐간질염을 일으켜 사망에 이르게 된다. 포름알데히드 동물실험 결과 암을 유발할 수 있다고 보고된 바 있고, 사람에서는 발암성이 의심되고 있다. 포름알데히드에 노출되어있는 작업장에서 근무하는 작업자들이 포름알데히드에 얼마나 노출되는지를 정확하게 측정하는 것은 중요한 일이다.

본 연구에서는 공기 중 포름알데히드의 평가방법 중 국내에서 가장 많이 사용하는 NIOSH Method No. 3500 방법과 3M 3721 포름알데히드 확산모니터를 이용한 방법을 이용하여 첨가시료를 제조하여 포집방법의 정확도, 정밀도 및 검출한계를 비교 평가하고 더 나아가 실제 포름알데히드가 발생하는 작업환경에서 두 방법을 이용해 시료를 동시에 채취한 후 업종별, 공정별, 시기별 노출실태를 파악하였다.

정확도를 알아 보기위한 회수율은 흡착제의 탈착효율과 시료의 전처리 및 분석기기의 반응에 의한 오차를 고려하여 보정하기 위한 수단으로 미국 NIOSH에서는 3개이상의 농도

수준에서 75% 이상의 회수율을 가져야 한다고 권고하고 있다. 본 실험의 결과 능동포집법 및 확산포집법을 3개의 농도 수준에서 실험 한 결과 95~112%의 회수율을 보여 두 방법 모두 NIOSH에서 권장하는 수준으로 나타났다. 각 농도 군별 두 방법간의 유의성 검정결과 0.5 ppm, 1 ppm에서는 확산포집법이 더 좋은 정확도를 나타냈으나 통계적으로 유의한 차이는 없었다. 정밀도에 있어서는 확산포집법의 pooled CV가 4.40%로 능동포집법에 비해 좋은 정밀도를 나타냈다. 두 방법간 검출한계(LOD)는 확산포집법이 0.0107ppm, 능동포집법이 0.0197ppm으로 확산포집법이 약 1.84배 낮아 능동포집법에 비해 좀더 낮은 농도까지 검출 가능했다. 또한 능동포집법의 검출한계는 김은선 등(2001)의 연구와 NIOSH에서 제시한 검출한계인 0.027ppm, 0.033ppm보다 낮게 나타났다. 본 연구에 있어 첨가시료를 이용한 포집방법별 정밀도와 정확도, 검출한계의 결과는 모두 양호하였으나 전체적으로 확산포집법이 다소 더 정확하여 포름알데히드의 검출에 유리한 것을 알 수 있었다. 또한 본 실험에서 사용한 확산포집기의 정확도와 정밀도에 대하여 Kollman 등(1994)은 정확도가  $\pm 19.6\%$ 로 OSHA의 권고기준에 합당하다고 하였으며, 장미 등(1996)의 연구에서도 NIOSH의 공정시험법인 NIOSH method No. 2541에 의한 농도와 같은 정도를 보이고 있었으므로 확산포집기의 사용을 권장할 만하다고 하였다.

두 포집방법에 따른 업종별 유의성 검정을 해 본 결과 자동차 부품제조업에서 능동포집법과 확산포집법 농도가 각각 0.039 ppm, 0.197 ppm으로 확산포집법이 능동포집법에 비해

Table 7. Concentrations of formaldehyde by sampling method and time

unite : ppm

Time		Impinger sampling method	Passive sampling method
2003 the first half-year*	No. of samples	27	27
	GM	0.168	0.285
	GSD	2.240	2.062
	Range	0.009-0.691	0.029-0.641
2003 the latter half-year	No. of samples	28	28
	GM	0.154	0.226
	GSD	5.658	2.822
	Range	0.004-0.651	0.009-0.555
2004 the first half-year	No. of samples	27	27
	GM	0.420	0.373
	GSD	2.117	1.743
	Range	0.067-0.960	0.099-0.770
2004 the latter half-year	No. of samples	26	26
	GM	0.306	0.269
	GSD	1.908	1.461
	Range	0.043-0.566	0.110-0.494

\*P<0.05

통계적으로 유의하게 높게 나타났고( $P<0.05$ ), 나무, 콜크 및 조물제품 제조업과 금속주조업에서는 두 포집방법 간의 통계적 유의성이 없었다. 연구 대상 사업장 중 나무, 콜크 및 조물제품 제조업으로 분류된 사업장이 다른 업종에 비해 농도가 높았는데 이는 주로 합판을 제조하는 작업장으로 포름알데히드는 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 발생하는 등 많은 공정에서 노출되는 반면에 주철관 제조업, 자동차 부품 제조업은 각각 배합과 중자 공정에서만 사용되고 합판제조업에 비해 포름알데히드 사용량이 많지 않았기 때문으로 사료된다.

포집방법에 따른 공정별 유의성 검정 결과 주조공정에서만 확산포집법이 0.197 ppm으로 능동포집법 0.039 ppm에 비해 유의하게 높게 나타났다. 합판, 배합, 열압, 접착, 검사 공정에서는 포집방법간에 통계적으로 유의한 차이를 보이지 않았으나 합판, 검사 공정은 능동포집법이 확산포집법에 비해 약간 높은 경향을 보였고 배합, 열압, 접착 공정에서는 확산포집법이 약간 높게 나타났다. 통계적으로 유의한 차이는 없으나 각 공정별 포집방법에 따른 차이는 확산포집법은 개인시료로 한 공정에 작업자가 고정되어 있지 않고 작업의 부하에 따라 옮겨 다니며 각 공정의 특성에 따라 발생원에 가깝게 노출되기도 하고 떨어져서 작업하기도 하는 등 작업자의 이동거리, 이동시간, 작업자의 휴식시간 등이 영향을 미쳤으리라 생각된다. 또한 능동포집법의 경우는 지역시료로 한 곳에 고정시켜 채취하는 임핀저 법으로 작업장에 존재하는 phenol, ethanol, 고분자의 alcohol, olefines, aromatic hydrocarbon, cyclohexanone, 다른 aldehyde에 의해 음의 오차를, 산화 가능한 유기물질이 양의 오차를 가져오며, 특히 phenol 존재시 10~20% 낮게 평가 된다고 하였고 Kollman(1994)은 요소수지 접착제를 사용하거나 수지를 제조하는 공정에서 능동포집법의 phenol에 의한 방해가 NIOSH에서 제시한 범위보다 훨씬 높게 작용한다고 하였다. 각 공정 마다 포름알데히드 단일로만 사용하는 것이 아니라 여러 물질을 복합적으로 사용하고 각 포집방법이 여러 방해물질에 의해 받는 영향의 정도가 달랐을 것이라 생각된다.

연구대상 사업장에서 두 포집방법에 따른 시기별 유의성 검정 결과를 보면 2003년 상반기에서만 확산포집법이 0.285 ppm으로 능동포집법 0.168 ppm에 비해 통계적으로 유의하게 높았다( $P<0.05$ ). 2003년 1월부터 2004년 12월까지 각 상·하반기 포름알데히드 농도 변화추이를 보면 상반기가 하반기에 비해 높은 것을 알 수 있었다. Konopinski(1985)의 보고에 따르면 포름알데히드의 농도가 계절에 따라 2배 이상 차이

가 있고, 포름알데히드의 농도측정에 있어서 영향을 주는 인자로 온도를 고려해야한다고 하였다. 본 연구의 상반기 포집 시기는 5~6월로 평균 작업장 온도가 23~28℃였고, 하반기 포집 시기는 10월 말~12월 초로 평균온도 8~14℃로 온도에 의한 영향이 컸으리라 사료된다.

장미 등(1996)의 연구결과를 보면 SKC확산포집기와 능동포집법을 비교한 결과 능동포집법이 확산포집법에 비해 포름알데히드 농도가 현저히 낮아서 포름알데히드를 포집하는데 부적절하다고 하였으나 본 연구에서는 능동포집법이 0.239 ppm, 확산포집법이 0.283 ppm으로 확산포집법의 기하평균농도가 조금 높고 편차도 작았으며 두 방법간에 통계적으로 유의한 차이는 없었다. 이러한 차이는 작업장의 환경이 항상 일정한 것이 아니고 온도, 습도, 기류, 방해물질, 기기의 작동 상태 등 연구환경 및 연구방법 등의 차이에 기인한 것으로 생각되며, 또한 본 연구는 같은 공정에서 동일한 포집법으로 시료를 채취한 것이 아니고 같은 공정에서 확산포집기를 이용한 개인시료와 능동포집법을 이용한 지역시료로 채취하였기 때문에 결과에 영향을 미쳤을 것으로 판단되며, 이는 본연구의 제한점이라고 생각되지만 본 연구결과 공정시험법이 아닌 확산포집법에 의한 포집 방법과 공정시험법인 능동포집법을 비교한 바 통계적으로 유의한 차이가 없었으므로 추후 확산포집법에 의한 개인시료 채취방법으로 확산포집기를 사용할 수 있도록 공정시험법에 제정될 수 있도록 제언하는 바이다.

## V. 결론

본 연구는 능동포집법과 확산포집법 간의 차이를 알아보기 위하여 2003년 1월부터 2004년 12월까지 부산지역에 있는 합판제조업 2개소, 주철관 제조업 1개소, 자동차부품 제조업 1개소를 대상으로 작업환경 중 포름알데히드를 포집하였다. 첨가시료를 제조하여 두 포집방법의 정확도와 정밀도 및 검출한계를 비교하였고, 작업장의 포름알데히드 발생농도를 업종, 공정, 시기별로 정량 하였다.

본 연구의 주요결과는 다음과 같다.

1. 첨가시료를 대상으로 한 포집방법별 회수율은 능동포집법의 경우 107.1%, 확산포집법은 101.8%이었으며, 정밀도는 능동포집법의 경우 7.79%, 확산포집법은 4.40%이었다. 두 포집방법간의 정확도와 정밀도는 통계적인 유의성은 없었다. 검출한계는 확산포집법의 경우 0.011 ppm으로 능동포집법 0.020 ppm에 비해 약 1.8배 낮았다.

2. 업종, 공정, 시기별에 있어 능동포집법과 확산포집법 간

의 기중 포름알데히드 농도의 차이는 업종의 경우 자동차 부품 제조업에서 확산포집법이 능동포집법에 비해 5.1배 높았고( $P<0.05$ ), 공정의 경우는 주조공정에서만 확산포집법이 능동포집법에 비해 5.1배 유의하게 높았다( $P<0.05$ ). 상·하반기 포름알데히드 농도 중 2003년 상반기에서 확산포집법이 능동포집법에 비해 1.7배 높았다( $P<0.05$ ).

3. 능동포집법과 확산포집법에 따른 포름알데히드의 기하 평균농도를 비교한 결과 능동포집법이 확산포집법에 비해 낮았으나 포집방법에 따른 작업환경 중 포름알데히드의 농도는 통계적으로 유의한 차이가 없었다.

결론적으로 본 연구를 통해 작업환경 중 포름알데히드의 농도를 비교한 결과 두 방법간에는 유의한 차이가 없어 어떤 방법이 더 좋다고 결론 내릴 수는 없었다. 현재 확산포집법은 공정시험법으로 채택되어 있지 않으므로 이 방법을 사업장에 적용시키기 위해서는 정확도와 정밀도의 검증, 정확한 노출평가를 위한 방해물질에 대한 연구 및 비용 절감을 위한 국산 확산포집기의 개발에 관한 연구가 계속 되어야 할 것이다.

## REFERENCES

김은선, 안선희, 김강운, 최호춘. 흡광광도계, 기체크로마토그래프 및 액체크로마토그래프를 이용한 기중 포름알데히드 분석법 비교. 산업보건 2001;2월호:28-36.12)

노동부. 화학물질 및 물리적인자의 노출기준(고시 제2002-8호). 서울. 12002;1-114.

문성명. Chemical product dictionary. 서울 : 학원출판사, 1991:400-409, 1103-1106, 1907-1919

이광목. 포름알데하이드. 서울 : 산업보건, 1995:18-20.

이규태. 포름알데하이드에 노출된 근로자들의 자각증상에 관한 연구. 서울: 연세대학교 보건대학원, 1993.

장미, 김현옥. 능동포집과 확산포집법에 의한 일부합판제조업의 공정별 포름알데히드 농도비교. 한국위생학회지 1996;6:17-27.

정규철 편저. 산업중독편람. 신광출판사. 1995:442-445.

통계청. 한국표준산업분류. 2000;1-880.

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.

Brown RH, Harvey RP, Pumell CJ and Saunders KJ : A Diffusive Sampler Evaluation Protocol : Am. Ind. Hyg Assoc J., 1984;45(2):67-75

Edling C, Odkvist L, Hellquist H. Formaldehyde and the nasal mucosa. Br J Ind Med 1985;42:570-571.

Godish T. Indoor air pollution control. Michigan, Lewis Publishers, 1991:37-41.

H. Kaiser ; Anal · ysis Chemical. 1970;53A:42.

Holmstrom M, Wilhelmsson BO. Respiratory symptoms and pathophysiological effects of occupational exposure to formaldehyde and wood dust. Scand. J. work Environ. Health 1988;14:306-311.

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.

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(NMAM), 4th ed, Method No. 3500. Ohio: NIOSH, 1994.

National Institute for Occupational Safety and Health. A NIOSH technical report guidelines for air sampling and analytical method development and evaluation, DHHS(NIOSH) Pub. No. 95-117. Cincinnati, OH, NIOSH, 1995.

Malak T, Kodama AM. Respiratory health of plywood workers occupationally exposed to formaldehyde. Arch Env Hlth J 1990;45(2):288-294.

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.

Taylor JK. Quality assurance of chemical measurement. Chelsea, MI, Lewis Publishers Inc. 1987;20-24.

3M Company 산업안전 및 환경안전 제품부. 3M Air Monitoring Guide 3720/3721, 1996.