

정도관리용 포름알데히드 시료개발 및 분석능력평가

박해동 · 장미연 · 박승현*

한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원

Sample Development for Quality Control of Formaldehyde and Proficiency Analytical Testing

Hae Dong Park · Miyeon Jang · Seunghyun Park*

Occupational Safety and Health Research Institute, KOSHA

ABSTRACT

Objectives: The objective of this study was to develop formaldehyde samples for quality control (QC) and to test the applicability of proficiency analytical testing in Korea.

Methods: We made formaldehyde samples with certified standard solutions (formaldehyde in water or acetonitrile) and 2,4-dinitrophenylhydrazine (2,4-DNPH)-coated silicagel tubes. Four levels of formaldehyde concentration were tested for storage stability at room temperature and at 4°C over three months. Analytical proficiency testing was performed with four or 36 institutes.

Results: Formaldehyde sample tubes were easily made through the injection of standard solutions and the average efficiencies of recovery were 95–101%. The coefficients of variation (CV) of the formaldehyde samples were 1.39–2.55%. The recovery efficiencies fell between 90% and 110% at the concentration range of 1–10 µg/sample over three months storage at refrigerated and room temperature. The CVs were less than 5% in the proficiency analytical testing. By adjusted proficient ranges, 64% of the results of the second proficiency analytical testing were acceptable.

Conclusions: The formaldehyde samples made by injection on 2,4-DNPH-coated silicagel tubes were stable and applicable for quality control.

Key words: formaldehyde, proficiency analytical testing, quality control

I. 서 론

“작업환경측정 정도관리” 제도는 미국의 산업위생협회에서 운영되고 있는 정도관리제도(Industrial Hygiene proficiency Analytical Testing Program)를 모델로 하여 1992년 국내에 도입 되었으며, 측정결과의 정확도와 정밀도를 향상시키는데 그 목적이 있다(Park et al., 1992). 최초의 정도관리에서 유기용제 및 금속의 적합률은 각각 43%와 52% 수준이었으나, 1996년 이후로는 모두 90% 이상의 적합률을 유지하고 있다. 고


용노동부에 작업환경측정기관으로 지정받기 위하여, 먼저 작업환경측정 정도관리에 적합판정을 받아야만 하며, 지정 이후에는 규정된 주기에 따라 의무적으로 참여하여야 한다.


정도관리 제도는 분석능력평가를 중심으로 시행되다가 2013년부터 2017년까지 현장평가제도를 도입·시행하였고, 이후에 다시 분석능력평가 중심으로 운영되고 있다(Park et al., 2017). 2017년 관련 고시가 개정되면서 작업환경측정 정도관리에 자율분야를 도입하는 발판을 마련하였고, 2018년부터 자율항목에 대한 정도


*Corresponding author: Seunghyun Park, Tel: 052-7030-880, E-mail: sh903park@kosha.or.kr

Work Environment Research Bureau, Occupational Safety and Health Research Institute, Korea Occupational Safety and Health Agency, 400 Jongga-ro, Jung-gu, Ulsan 44429

Received: March 6, 2020, Revised: March 16, 2020, Accepted: March 27, 2020

 Hae Dong Park <https://orcid.org/0000-0002-3497-0369>

 Miyeon Jang <https://orcid.org/0000-0002-3534-3279>

 Seunghyun Park <https://orcid.org/0000-0002-6515-4428>

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

관리가 시행되었다. 2020년 관련 법령이 개정되면서 분석의뢰에 대한 규제가 완화되었으며, 분석결과와 신뢰성을 확보하기 위하여 분석수탁기관은 해당 유해인자와 관련된 자율항목 정도관리에 참여하도록 하였다. 그러므로 기존의 유기화합물과 금속류에 대한 정도관리와 더불어 자율항목의 운영이 정도관리에서 중요한 주제가 되었다.

자율항목의 도입을 위하여 분석자들을 대상으로 한 설문조사에서 우선적으로 도입이 필요한 물질로 무기산류(27.2%), 포름알데히드(23.7%), 결정형 산화규소(10.5%), 수동식시료채취기(9.6%)의 순으로 높은 응답을 보였다(KOHAA, 2017). 또한, 지정측정기관 지정요건 등에 관한 연구에서 조사된 바에 따르면, 지정측정기관에서 필수 분석장비 이외에 액체크로마토그래프(72.7%)와 이온크로마토그래프(48.1%), 가스크로마토그래프/질량분석기(37.7%) 및 위상차현미경(33.8%)의 순으로 많이 보유하고 있는 것으로 조사되었으며, 분석건수와 장비보유현황을 고려하여 액체 및 이온크로마토그래프를 필수분석장비로 선정하는 방안도 제시된 바 있다(Ha et al., 2017).

산업안전보건연구원은 위의 설문조사결과와 정도관리 운영위원회의 의견을 반영하여, 첫 번째 자율항목으로 결정형 산화규소를 2018년 하반기에 적용하였다. 이를 위하여 결정형 산화규소를 분석하는 국내 13개 기관을 대상으로 실험실간 분석능력평가를 시행한 바 있다(Kwon et al., 2017).

포름알데히드는 거의 모든 환경에 존재하는 물질로서, 실내공기질 오염지표로서 사용되고 있다. 산업안전보건법에서는 특별관리물질, 노출기준설정 물질, 허용기준 이하 유지 대상 유해인자, 관리대상물질, 작업환경 측정 대상물질 등으로 지정되어 관리되고 있다. 포름알데히드의 직업적 흡입노출은 포름알데히드를 기초로 하는 레진의 분해에 의해 발생하거나, 방부제 등의 수용액으로부터 방출되거나, 다양한 유기화합물의 연소로부터 발생된다. 또한, 가스상의 포름알데히드는 호흡기계에서 흡수되며, 수용액은 피부접촉에 의해서 흡수되기도 한다(NIOSH).

상온에서 가스상태로 존재하는 포름알데히드는 염기성 조건하에서 중합반응을 일으키므로, 시료채취시 대부분의 방법은 유도체화법을 사용한다. 2-HMP(2-(hydroxy)piperidine)를 이용하여 아크로레인과 포름알데히드를 동시에 포집하기도 한다(OSHA Method No. 52). 그러나, 대부분의 국내의 분석방법은 2,4-DNPH(2,4-

Dinitrophenylhydrazine)을 사용하여 유도체화 시키고 이를 분석하는 것이며(KOSHA guide 56, 57, NIOSH NMAM 2016), 설문조사결과 국내측정기관에서도 동채취매체를 주로 사용하고 있는 것으로 조사되었다(Park et al., 2017).

산업안전보건연구원은 두 번째 자율항목 대상으로 포름알데히드를 선정함으로써 작업환경측정기관에서 다수 보유하고 있는 액체크로마토그래프를 사용한 분석결과와 신뢰성을 향상시키고자 하였다. 이에, 2018년 연구과제를 통하여 시료의 안정성과 통계처리방법 등에 대하여 검토하였으며, 본 논문은 그 결과를 기술하고자 하였다.

II. 연구방법

1. 시료제조방법 비교

표준시약 2종을 사용하고, 시료주입방법을 2가지로 하여 총 3종의 방법으로 시료를 제조하였다. 첫 번째 방법은 2,4-DNPH 흡착관(C.N.: 226-119, SKC inc., PA, USA)의 실리카겔의 앞층과 뒷층을 하나의 4 mL 유리바이알에 넣은 후, 포름알데히드(아세트니트릴) 시약을 주입하였다. 두 번째 방법은 2,4-DNPH 흡착관에 포름알데히드(아세트니트릴) 시약을 주입하였다. 세 번째 방법은 2,4-DNPH 흡착관에 포름알데히드(물) 시약을 주입하였다.

포름알데히드(아세트니트릴) 시약은 아세트니트릴에 포름알데히드 1,000 µg/mL를 함유하는 표준시약(C.N.: M-1667A-01, Lot : 215081097-02, AccuStandard, New Haven, USA)을 일정비율로 아세트니트릴에 희석한 용액이며, 포름알데히드(물) 시약은 물에 포름알데히드 1,000 µg/mL를 함유하는 표준시약(C.N.: M-8315-02, Lot : 215101176, AccuStandard, New Haven, USA)을 일정비율로 탈이온수에 희석한 것이다. 원액의 표준시약 또는 아세트니트릴 및 탈이온수로 9배 희석하여, 각 시약 8 µL씩을 주입하여 6개씩 제조하였다. 제조된 시료는 0.89 또는 8.00 µg/sample의 농도수준이었다. 제조된 시료는 하룻밤 동안 상온에 두었으며, 일부는 제조 다음날 분석하고, 나머지는 상온보관한 후 24일 경과 후에 분석하였다. 이때 별도의 탈착효율 실험은 실시하지 않았다. 전처리하는 흡착관 시료의 앞층과 뒷층을 하나의 바이알에 넣고, 아세트니트릴 2 mL 씩을 넣은 후 약 30분간 상온에 두었다. 탈착된 시료용액 0.5 mL를

Table 1. Instrument and analytical conditions for formaldehyde analysis

Item	Instrument and analytical conditions			
UPLC	Acquity H-class, Waters, USA Quaternary solvent manager			
UV/VIS detector	wavelength : 360 nm sampling rate : 20 points/sec			
Column	BEH C-18 (2.1×100 mm, 1.7 μm)			
Temp.	Column : 30℃ Sample : 25℃			
Injection volume	2 μL			
Mobile phase	Time (min)	Flow (mL/min)	Water (%)	Acetonitrile (%)
	0.0	0.6	40	60
	2.0		40	60
	2.3		10	90
	3.3		10	90
	3.5		40	60
	4.0		40	60
Retention time	1.6~1.8 min			

피펫으로 취하여 여과바이알(Mini-UniPrep, Cat No. UN203NPUAQU, PVDF filter 0.45 μ m, Whatman, UK)에 넣어 여과한 후 분석에 사용하였다.

분석기기 및 분석조건은 Table 1과 같다.

2. 시료의 균질성 시험

포름알데히드(아세트니트릴) 시약을 2,4-DNPH 흡착관에 주입하여, 4개의 농도(1, 2.67, 6.15, 8 μ g/sample)로 각각 50개씩의 시료를 제조하였다. 농도별 무작위로 10개씩 선택하여 전처리 후 분석하였다. 나머지 시료들은 2차 실험실간 분석능력평가에 사용하였다.

3. 시료 저장안정성 시험

포름알데히드(물) 표준시약(C.N.: M-8315-02, Lot : 215101176, AccuStandard, New Haven, USA)을 사용하였으며, 1,000 μ g/mL 시약 원액과 탈이온수로 2, 4, 8배 희석한 용액 8 또는 10 μ L를 2,4-DNPH 흡착관에 주입하여 1, 2, 5, 10 μ g/sample의 시료를 제조하였다. 각 농도별로 45개의 시료를 만들었으며, 시료를 제조한 이론농도(주입한 양)를 기준으로 하였다. 제조 다음날 6개씩 분석하였고, 나머지는 냉장(4°C) 또는 상온(25°C)에서 보관하면서 저장기간별로 3개씩 분석하였다.

4. 실험실간 분석속련도 평가

1차 평가는 5년 이상의 분석경험이 있고, 포름알데히

드 분석 경험이 있는 4개 실험실의 분석자를 대상으로 하였다. 시료저장안정성 시험용 시료와 동일하게 제조된, 1, 2, 5, 10 μ g/sample의 시료를 사용하였으며, 기관별로 농도수준별 3개 시료와 공시료 3개를 우편으로 송부하였다. 시료발송 약 20일 경과 후에 분석결과를 취합하여 자료를 분석하였다.

2차 평가는 국내 작업환경측정기관을 대상으로 설문 조사하여 자율적으로 참여 신청한 36개 기관을 대상으로 하였다. 시료 균질성 시험에서 제조한 4개의 농도수준의 시료를 사용하였다. 시료 4개와 공시료 2개를 각 기관에 우편으로 배포하고, 20일 이내에 분석결과를 제출받았다. 먼저, 제출된 분석값에서 통계적(Grubb's test)으로 이상값을 제거하고, 산술평균을 구하여 기준값으로 하고, 표준편차를 구한 후 적합범위는 기준값에 3배의 표준편차를 더하거나 뺀 범위 이내로 하여 구하였다. 두 번째로 시료 균질성 시험에서 분석한 산술평균을 기준값으로 하고, 변이계수를 4.5%로 적용하여 적합범위를 산정하여 분석하였다.

III. 결 과

1. 시료 제조방법 비교

시료조제방법 3종에 의해 제조된 시료를 전처리하여 분석한 결과는 Table 2와 같다. 상온에서 하룻밤 동안 둔 후의 평균 탈착효율은 96~103%이었다. 상온에서

Table 2. Recovery efficiencies(%) of formaldehyde by standard solutions and storage time

	Concentration ($\mu\text{g}/\text{sample}$)	Overnight		24days	
		n	AM [§] \pm SD (CV [¶])	n	AM \pm SD (CV)
Direct*	0.89	3	97 \pm 1 (1.49)		-
	8.00	3	98 \pm 0 (0.43)		-
ACN [†]	0.89	3	103 \pm 3 (2.57)	3	96 \pm 5 (5.74)
	8.00	3	98 \pm 1 (1.14)	3	95 \pm 2 (2.27)
Water [‡]	0.89	3	101 \pm 1 (1.25)	3	98 \pm 2 (1.63)
	8.00	3	96 \pm 3 (3.57)	3	100 \pm 3 (3.03)

Direct* : Standard solution of formaldehyde in acetonitrile was injected at the vial that has silicagel(from 2,4-Dinitrophenylhydrazine (2,4-DNPH) coated silicagel sorbent tube)

ACN[†] : Standard solution of formaldehyde in acetonitrile was injected at the 2,4-DNPH coated silicagel sorbent tube

Water[‡] : Standard solution of formaldehyde in water was injected at the 2,4-DNPH coated silicagel sorbent tube

AM[§] : arithmetic mean, SD^{||} : standard deviation, CV[¶] : coefficient of variation

24일 보관 후 전처리한 경우, 포름알데히드(아세토니트릴) 표준시약을 사용한 시료는 평균 95~96%, 포름알데히드(물) 표준시약을 사용한 시료는 평균 98~100%의 탈착효율을 보였다.

2. 시료의 균질성

4가지 농도수준으로 제조하여 각 10개씩의 시료를 분석한 결과, 이론적인 주입양에 대하여 0.99~1.03 배로 분석되었다. 농도별 변이계수는 1.39~2.55%이었다.

3. 시료 저장안정성 시험

보관온도 및 기간에 따른 저장안정성을 알아보기 위하여, 정도관리에 적용하기 위해서 시료배송 등에 필요한 시간을 고려하여 3개월까지 보관하면서 실험하였다.

시료매체당 1 μg 의 포름알데히드를 주입한 시료는 초기 탈착율이 평균 99%였으며, 저장기간에 따른 평균 탈착효율은 상온보관시료에서 101%, 107%, 98%, 102%이었으며, 냉장보관시료에서 96%, 110%, 105%,

102%였다. 2 μg 의 포름알데히드를 주입한 시료의 평균 탈착효율은 초기 97%였으며, 저장기간에 따라서 상온보관시료는 101%, 110%, 104%, 100%였으며, 냉장보관시료는 95%, 106%, 107%, 102%였다. 5 μg 의 포름알데히드를 주입한 시료의 평균 탈착효율은 초기 100%였으며, 저장기간에 따라서 상온보관시료는 100%, 106%, 104%, 100%였으며, 냉장보관시료는 97%, 103%, 101%, 97%였다. 10 μg 의 포름알데히드를 주입한 시료의 평균 탈착효율은 초기 99%였으며, 저장기간에 따라서 상온보관시료는 96%, 103%, 104%, 101%였으며, 냉장보관시료는 93%, 91%, 94%, 88%였다.

95% 신뢰구간의 범위는 낮은 농도(1, 2 $\mu\text{g}/\text{sample}$)에서는 $\pm 8.91 \sim \pm 10.17\%$ 로 평가되었고, 높은 농도(5, 10 $\mu\text{g}/\text{sample}$)에서는 $\pm 5.59 \sim \pm 6.93\%$ 로 나타났다.

4. 실험실간 분석속련도 평가

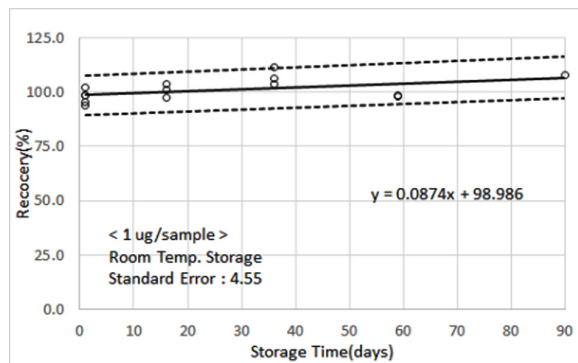
1차 분석속련도평가 결과는 Table 4와 같다.

4개 농도수준에서 제조농도(이론 농도)대비 산술평균 값은 각각 0.94, 0.97, 1.03, 1.02의 비율이었다.

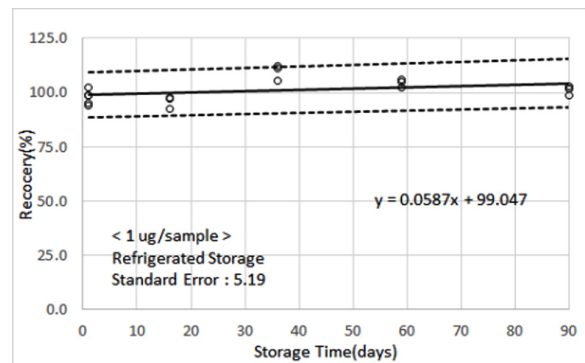
Table 3. Results of homogeneity test by formaldehyde concentrations

Sample	Ref*(μg)	n	AM [†] (μg)	SD [‡] (μg)	CV [§] (%)	Recovery ratio
A	8.00	10	8.05	0.11	1.39	1.01
B	6.15	10	6.33	0.14	2.20	1.03
C	2.67	10	2.68	0.06	2.06	1.00
D	1.00	10	0.99	0.03	2.55	0.99

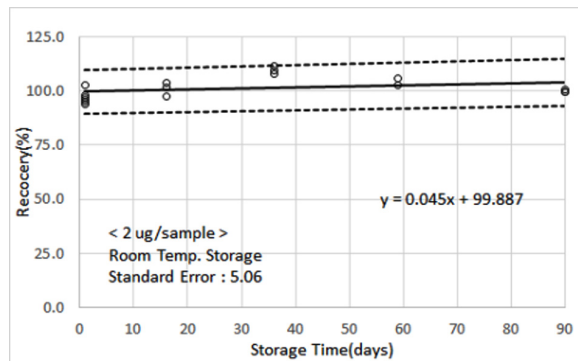
Ref* : reference concentration, AM[†] : arithmetic mean, SD[‡] : standard deviation, CV[§] : coefficient of variation



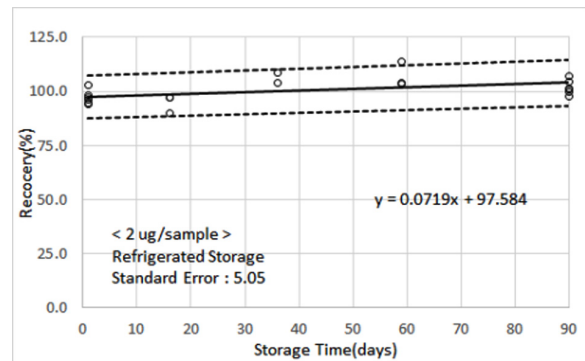
(a) 1 µg/sample at room temperature storage



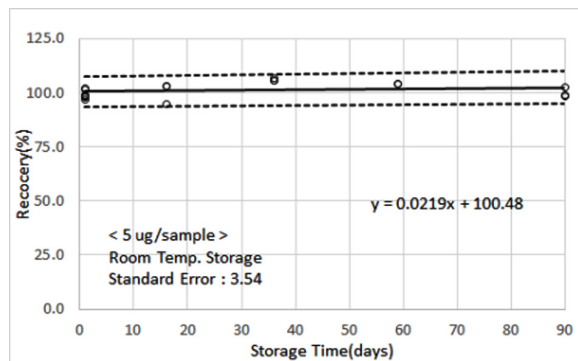
(b) 1 µg/sample at refrigerated storage



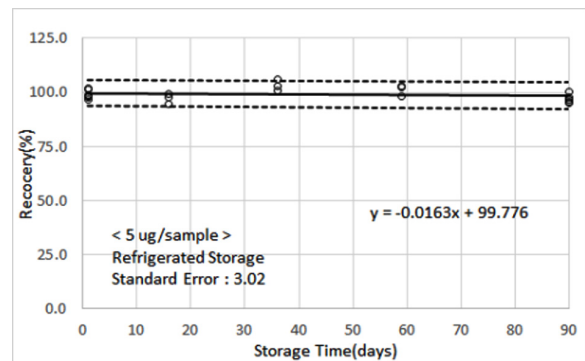
(c) 2 µg/sample at room temperature storage



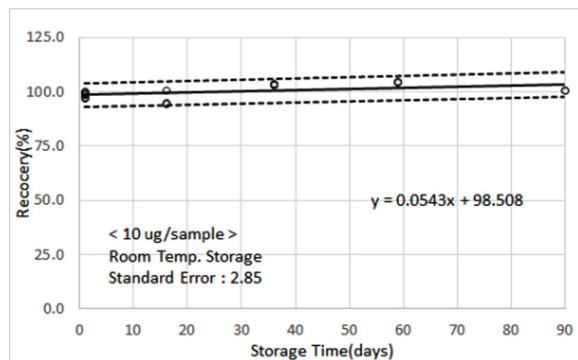
(d) 2 µg/sample at refrigerated storage



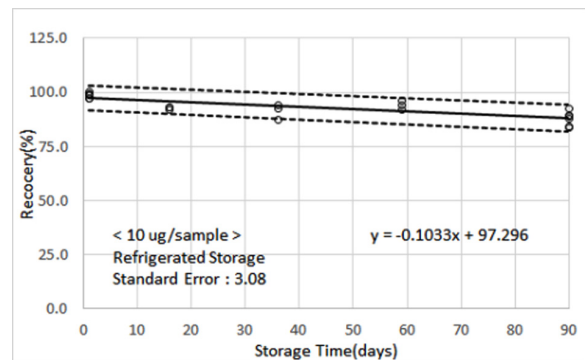
(e) 5 µg/sample at room temperature storage



(f) 5 µg/sample at refrigerated storage



(g) 10 µg/sample at room temperature storage



(h) 10 µg/sample at refrigerated storage

Figure 1. Recovery efficiencies by formaldehyde concentration and storage conditions

Table 4. The first proficiency analytical testing results

Reference concentration ($\mu\text{g}/\text{sample}$)	n	AM* ($\mu\text{g}/\text{sample}$)	SD [†] ($\mu\text{g}/\text{sample}$)	CV [‡] (%)	Range ($\mu\text{g}/\text{sample}$)
10.0	12	9.36	0.33	3.52	8.77 ~ 9.75
5.0	12	4.85	0.14	2.86	4.60 ~ 5.01
2.0	12	2.06	0.10	4.87	1.90 ~ 2.22
1.0	12	1.02	0.04	3.44	0.97 ~ 1.09

AM* : arithmetic mean, SD[†] : standard deviation, CV[‡] : coefficient of variation

농도수준별 변이계수는 2.86~4.87%로 평가되었으며, 이상값은 없었다.

자율참여 신청기관 36개소를 대상으로 2차 분석숙련도평가를 실시하였다. 먼저 Grubb's test를 이용하여 이상 값을 제거하였는데, 8.00 $\mu\text{g}/\text{sample}$ 시료에서 7개(낮은 이상값 4, 높은 이상값 3), 6.15 $\mu\text{g}/\text{sample}$ 시료에서 2개(높은 이상값 2), 2.67 $\mu\text{g}/\text{sample}$ 시료에서 12개(낮은 이상값 6, 높은 이상값 6)와 1.00 $\mu\text{g}/\text{sample}$ 시료에서 3개(높은 이상값 3)가 있었다.

현재 시행중인 작업환경측정 정도관리와 같이, 제출된 분석 값에서 이상 값을 제거한 후 기준 값(산술평균)과 적합범위(기준값 ± 3 표준편차)를 산정하였을 때 결과는 Table 5와 같았다. 산술평균값은 주입한 이론량에 비하여 0.89~0.99의 비율이었으며, 변이계수는 5.82~32.97%

수준이었다. 변이계수가 10% 미만인 시료에서는 적합율이 66.7%와 80.6%로 나타났으며, 변이계수가 30% 이상인 시료에서는 적합율이 90% 이상으로 나타났다.

산업안전보건연구원에서 균질성 시험을 위해서 분석한 값을 이용하여 기준값(산술평균)을 정하고, 변이계수를 4.5%로 적용하여 표준편차를 구한 후 적합범위(기준값 ± 3 표준편차)를 산정하였을 때의 결과는 Table 6과 같았다. 농도별 적합범위에 속하는 분석값은 21~24개였다. 이를 기준으로 36개 참여기관 중 75% 이상 적합(4개 중 3개 이상)한 분석값을 제출한 기관은 22개 기관(61.1%) 이었고, 부적합으로 판정되는 기관은 14개소(38.9%)였다(Data not shown).

기관에서 분석한 값의 분포와 이상값 및 연구원에서 산정한 적합범위는 Figure 2와 같다.

Table 5. The second proficiency analytical testing results

Reference concentration ($\mu\text{g}/\text{sample}$)	n	AM* ($\mu\text{g}/\text{sample}$)	SD [†] ($\mu\text{g}/\text{sample}$)	CV [‡] (%)	Acceptable Range ($\mu\text{g}/\text{sample}$)	Proficient value No. (Ratio(%))
8.00	36	7.52	0.74	9.78	5.3 ~ 9.74	29(80.6)
6.15	36	5.46	1.80	32.97	0.06 ~ 10.86	34(94.4)
2.67	36	2.64	0.15	5.82	2.19 ~ 3.09	24(66.7)
1.00	36	0.94	0.30	31.91	0.04 ~ 1.84	33(91.7)

AM* : arithmetic mean, SD[†] : standard deviation, CV[‡] : coefficient of variation

Table 6. Adjusted second proficiency analytical testing results

Reference concentration ($\mu\text{g}/\text{sample}$)	n	AM* ($\mu\text{g}/\text{sample}$)	SD [†] ($\mu\text{g}/\text{sample}$)	CV [‡] (%)	Proficient Range ($\mu\text{g}/\text{sample}$)	Proficient value No. (Ratio(%))
8.00	36	8.05	0.36	4.5	6.97 ~ 9.13	24(66.7)
6.15	36	6.33	0.28	4.5	5.49 ~ 7.17	24(66.7)
2.67	36	2.68	0.12	4.5	2.32 ~ 3.04	23(63.9)
1.00	36	0.99	0.04	4.5	0.87 ~ 1.11	21(58.3)

AM* : arithmetic mean from OSHRI analysis, SD[†] : standard deviation at 4.5% CV, CV[‡] : coefficient of variation(4.5% adapted)

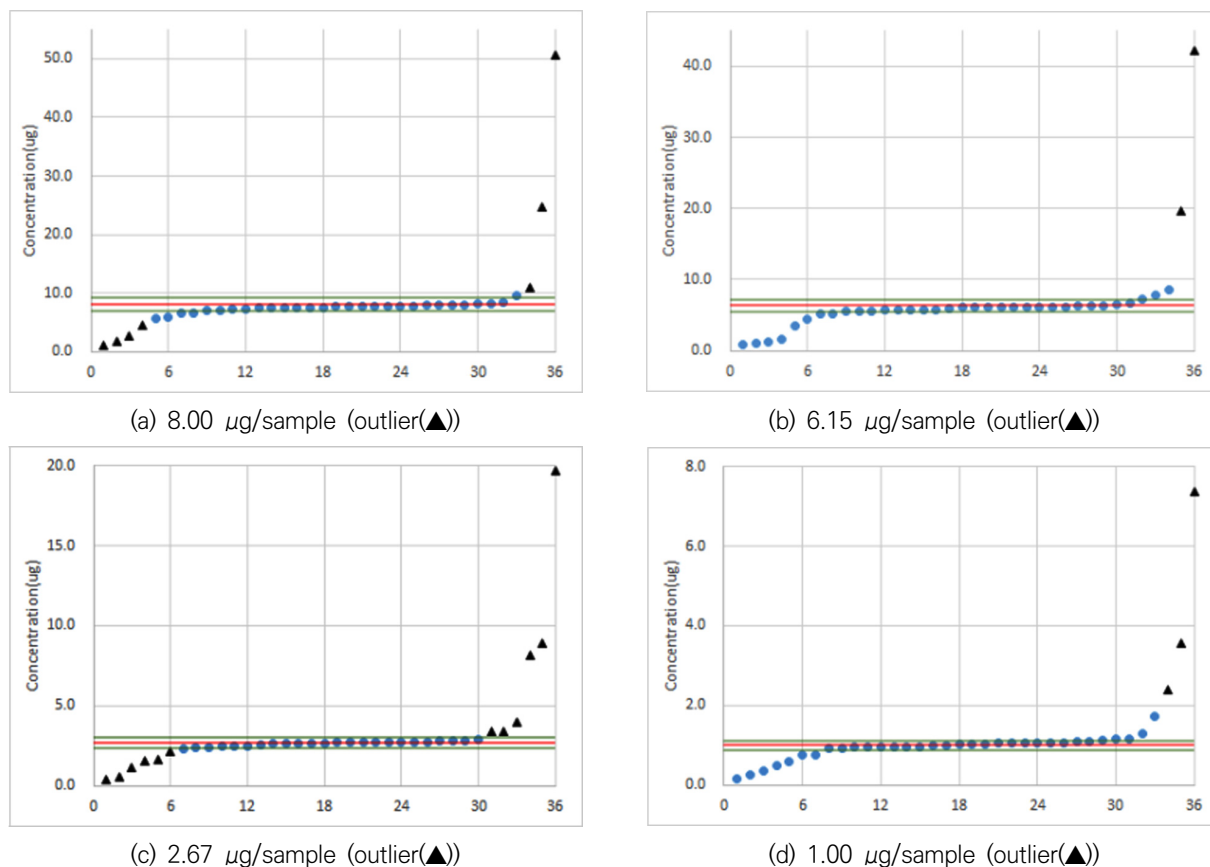


Figure 2. Reported values, arithmetic mean(red line), and proficient range(green line)

IV. 고 찰

포름알데히드 시약은 약 37%로 유통되고 있으며, 포름알데히드를 안정화시키기 위하여 메탄올을 7~10% 함유하고 있는 경우가 일반적이다. 그러나 시약의 보관 시 침전물이 생성될 수 있고 함량이 정확하다고 보기 어려운 점이 있다. 정도관리용 시료조제에 사용하기 위하여 좀 더 정확한 농도를 사용하고자 표준시약을 구매하여 사용하였다. 표준시약은 물을 기본으로 하는 시약과 아세트니트릴을 기본으로 하는 시약이 있어서, 두 종류의 시약을 이용하여 시료를 만들고 분석한 결과 탈착효율은 모두 $100 \pm 5\%$ 이내였으며, 시약의 종류에 따른 차이는 없는 것으로 판단되었다.

포름알데히드 채취매체인 2,4-DNPH 흡착관은 제조사 또는 롯데별로 차이는 있으나, 공시료에서도 일정 수준의 포름알데히드가 검출된다. 본 연구에서는 공시료에서 검출되는 일반적인 양의 약 20배 이상의 농도수준에서 시료를 제작하여 공시료의 영향을 줄이고자 하였다.

시료 균질성의 경우 기존 정도관리에서는 제조된 시료에서 무작위 추출하여 분석한 결과 변이계수가 5% 이내이면 정도관리시료로서 적합하다고 판단하고 있는데, 동 연구에서 제조된 시료는 모두 3% 미만으로 평가되어 균질성은 적합한 것으로 판단되었다.

제조된 시료의 저장안정성은 3개월간 평가하였다. 낮은 농도(1 또는 2 $\mu\text{g}/\text{sample}$)로 조제된 시료의 평균 탈착효율은 초기 97~99%에서 3개월 보관 후 102~104% 수준을 보였으며, 상온보관과 냉장보관에서는 차이가 없었다. 5 μg 의 포름알데히드를 주입한 시료는 상온 및 냉장보관에서 모두 일정한 탈착효율을 보였으며, 가장 안정적인 값을 나타냈다. 최고농도(10 $\mu\text{g}/\text{sample}$)의 시료는 상온보관에서 저장기간에 따른 탈착율의 변화가 거의 없었으나, 냉장보관에서는 저장기간이 지남에 따라 다소 낮아져서 90일 후에는 평균 88%의 탈착율을 보였다. 95% 신뢰구간의 범위는 낮은 농도에서 신뢰구간이 넓은 것으로 평가되었으며, 이는 낮은 농도에서 분석변이가 증가하는 경향이 있다는 연구결과와 같았다.

(Cheon et al., 1994).

1차 분석숙련도평가에서, 제조한 농도(이론농도) 대비 분석값의 산술평균값이 높은 농도에서는 1보다 작고, 낮은 농도에서는 1보다 큰 값을 보였으나, 2018년 상반기 정도관리 유기 및 금속시료에서 0.95~1.05의 값을 보인 것과 비교해 보면 양호한 것으로 판단되었다. 또한 4개의 농도수준별 변이계수는 5% 미만으로 평가되어, 우편배송 등에 따른 안정성의 문제는 없을 것으로 판단되었다.

기존의 작업환경측정 정도관리 운영방식과 유사하게 진행된, 2차 분석숙련도평가에서는 참여기관에서 제출한 분석값을 사용하여 기준값과 적합범위를 산출하였다. 그러나, 이상값을 제거한 후에도 변이계수가 30% 이상인 시료가 2종 있었으며, 이로 인하여 적합범위가 매우 넓어지게 되었다. 특히, $6.15 \mu\text{g}/\text{sample}$ 의 경우 적합범위가 $0.06 \sim 10.86 \mu\text{g}/\text{sample}$ 로 제조된 4개 농도수준을 모두 포함하게 되었다. 1992년 제1회 작업환경측정 정도관리에서는 연구원 및 기준분석실 값을 사용하여 기준값을 정하였으며(Park et al., 1992), 이후 참여기관의 분석값이 안정된 값을 보인 후에는 제출된 분석값을 사용하여 기준값을 정하였다. 이를 참조하여, 산업안전보건연구원에서 시료의 균질성을 확인하기 위하여 분석한 값을 사용하여 기준값을 설정하였다. 적합범위를 산정하기 위하여 3배의 표준편차를 가감하는 방식을 사용하는데, 연구원에서 분석한 값은 변이계수가 2.55% 이하였다. 기존의 정도관리에서도 비정상적으로 좁은 적합범위가 생기는 것을 방지하기 위하여 변이계수가 3% 미만인 경우 3%로 조정하고 있으므로, 연구원의 분석 변이계수를 적용하는 것은 부적절하다고 판단하였다. 최근에 실시한 정도관리(2015년 하반기~2017년 상반기)에서 각 측정기관에서 제출한 값을 이용하여 구한 변이계수를 살펴보았다. 금속 시료의 변이계수는 평균(\pm 표준편차)이 $4.03(\pm 0.55)\%$ 였고, 유기화합물 시료의 변이계수는 평균(\pm 표준편차)이 $4.53(\pm 1.22)\%$ 였다. 흡착제 및 물질의 특성상 금속보다는 유기화합물에 해당하는 값을 적용하는 것이 적절할 것으로 판단되어 변이계수는 4.5%로 하였다. 산업안전보건연구원서 분석한 기준값과 변이계수 4.5%를 적용하였을 때, 농도수준별로 58~67%의 적합율을 보였다.

작업환경측정 정도관리의 판정기준에 따른 적합기관 22개소 중에서 20개 기관은 4개 시료 모두 적합이었다. 부적합기관 14개소에서 10개 기관은 4개의 값이

모두 부적합이었으며, 1개 또는 2개의 분석값이 적합한 기관은 각각 2개소였다. 시료배포시 36개 기관을 4개의 그룹으로 구분하였고, 그룹별로 동일한 순서로 시료를 부여하였으며, 그룹별로 부적합 기관이 각각 3~4개소로 나타나서 시료배포순서에 따른 차이는 없었다.

4개의 분석값이 모두 부적합으로 평가된 기관 중, 6개 기관은 모든 값이 적합범위보다 낮은 값을 제출하였으며, 3개 기관은 모든 값이 적합범위보다 높은 값을 제출하였다. 그리고, 1개 기관은 시료의 혼동에 의하여 번호가 잘못 기입된 것이 원인이었다.

분석값의 오류원인으로는 먼저 표준용액의 농도 적용 오류가 있을 것으로 예측되었다. 많은 기관들이 인증된 유도체화된 포름알데히드 표준용액을 사용하고 있으나, 일부 기관은 약 37%의 시약을 사용하는 경우도 있었다. 37% 시약의 경우 침전물이 발생하는 경우 농도에 영향을 미칠 수 있다. 유도체화된 표준용액의 인증서에는 일반적으로 2가지 농도가 표기되어 있으며, 하나는 포름알데히드(분자량 30)의 농도이며 하나는 유도체화된 포름알데히드(분자량 210)의 농도이다. 이 두 개의 값은 분자량의 차이에 의하여 7배의 차이가 있는데, 시료의 농도계산에서 잘못된 농도를 적용하게 되면 7배 또는 1/7배의 분석값을 제시하는 오류를 범할 수 있다. 이외에도 탈착용매의 양에 대한 적용이 잘못되거나, 탈착효율 보정에 의한 오류가 있는 것으로 조사되었다.

본 연구에서는 표준용액을 주입하여 분석능력평가용 시료를 제작하였으므로, 일반 작업환경에 존재하는 여러 방해요소에 대한 검증은 불가능하며, 이는 다른 정도관리 운영에서도 비슷한 한계점이라 생각된다.

V. 결 론

작업환경측정 정도관리에서 포름알데히드 항목을 도입하기 위하여 시료조제방법 및 시료안정성을 평가하였으며, 2차례의 실험실간 분석능력평가를 실시하였다. 인증된 포름알데히드 표준용액으로 균일한 시료의 조제가 가능하였으며, $1 \sim 10 \mu\text{g}/\text{sample}$ 농도범위에서 제조된 시료는 3개월간 상온과 냉장 모두에서 약 90~110%의 범위에서 안정적으로 평가되었다. 실험실간 분석능력평가를 통하여 우편배송의 안정성 등 정도관리시료로 도입 가능성을 확인하였다. 또한, 자율참여 36개 기관을 대상으로 분석능력평가를 실시한 결과에서, 제출된 분석값으로 적합범위를 산정하는 방법과 산업안전

보건연구원의 기준값 및 변이계수 4.5%를 사용하여 적합범위를 산정하는 방법을 비교하였다. 자율참여기관에서 제출한 분석값의 분포 및 적합범위 등을 보았을 때 정도관리의 필요성과 중요성을 알 수 있으며, 다른 항목에 대해서도 연구 및 적용이 필요하다고 생각된다.

References

- Cheon CH, Paik NW. An evaluation of reference values used for quality control of the Korean industrial hygiene laboratories. Korean ind. Hyg. Assoc. J. 1994;4(1):103-116
- Ha KC, Yoon CS, Kim SW, Lee JH, Ahn JS, Kim YS. A study on the improvement of specification requirements and efficiency of evaluation system of legally designated agency for employee's exposure assessment. Occupational Safety and Health Research Institute Research Report 2017
- Korea occupational health analyst association(KOHAA). Training materials for the analyst of occupational health. 2017;1:20-37
- KOSHA guide A-56-2019. Sampling and analytical methods of formaldehyde. 2019.
- KOSHA guide A-57-2019. Sampling and analytical methods of formaldehyde. 2019.
- Kwon JW, Jang KH, Hwang ES, Kim KW. A study on the reliability of respirable crystalline silica measurements. Occupational Safety and Health Research Institute Research Report 2017
- NIOSH. Manual of analytical methods 2016. Available at: <https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/2016.pdf>
- NIOSH. Manual of analytical methods 2541. Available at: <https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/2541.pdf>
- NIOSH. Pocket guide to chemical hazards - formaldehyde. Available at: <https://www.cdc.gov/niosh/npg/npgd0294.html>
- OSHA. Sampling and analytical methods. No 52. Acrolein and/or formaldehyde. Available at: <https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/organic/org052/org052.html>
- Park DY, Shin YC, Park DU, Oh SM, Chung KC. Report on the first industrial hygiene laboratory quality control. J Korea Soc Occup Environ Hyg 1992;87-104
- Park HD, Chung EK, Kim KW. The quality control program for industrial hygiene laboratories in Korea. Safety and Health at Work 2017;8:322-326. doi: 10.1016/j.shaw.2017.08.003

<저자정보>

박해동(연구위원), 장미연(연구원), 박승현(실장)