

## 기중 포름알데히드 측정을 위한 확산포집기의 개발

가톨릭대학교 산업보건대학원 산업위생학과

최미현 · 이광목 · 노영만<sup>†</sup>

### -Abstract-

### The Development of New Diffusive Sampler for Formaldehyde in Air.

Mee-heon Choe, Kwang-Mook Lee, and Young-Man Roh<sup>†</sup>

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

To utilize diffuse sampling of formaldehyde in air, a new sampler was designed. A glass fiber filter was impregnated with 2,4-dinitrophenylhydrazine(DNP) and phosphoric acid and mounted 37mm cassette. The formaldehyde vapor was sampled in the dynamic chamber and measured by high performance liquid chromatograph and compared with solid sorbent tube.

The results were as follows ;

1. The desorption efficiencies of diffusive sampler between 97.0% and 100%.
2. The sampling rate is constant as in 58~61.8ml/min when sampling times are between 120 and 360 min.
3. There was a significant relationship between concentrations of diffusive samples and active samples with the coefficient of determination(R<sup>2</sup>) of 0.92.

---

<sup>†</sup> 교신저자

4. Desorbed amount of formaldehyde diffusive sampler was increased by high relative humidity.
5. Wheth diffusive samplers were stored at room temperature or at refrigerator there was no statistically significant difference in the accuracy of result.
6. When the diffusive samplers, which collected formaldehyde vapor, were exposed to clean air for three hours, there was no significant loss of formaldehyde due to reverse diffusion.

In conclusion, this study suggest that developed diffusive samplers will be a reasonable substitute for the solid sorbent tube for sampling formaldehyde and practical comparative study of developed diffusive sampler should be performed at workplaces of manufacturing industry.

## I. 머리말

포름알데히드는 하드보드, 합판, 절연체, 장식용 판, 테이블탑, 벽판, 몰딩, 전화기 및 주방용품 등의 생산에 사용되고 있으며 그 외에도 고무, 사진필름, 가죽, 폭발물, 염료, 화장품, 부식방지제, 방부제 등으로 이용되고 있다.

포름알데히드에 대한 직업성 노출은 알데히드의 생산, 의복제조, 합판이나 하드보드의 생산, 제지, 우레아포름알데히드의 생산, 장의업, 버섯농장 그리고 동물 및 병리학 실험실 근무자에게 발생되며, 일반 환경에서의 포름알데히드 폭로는 가솔린과 디젤엔진의 배기, 나무를 썰 때(灰化), 대기오염, 흡연 등을 통해서 발생된다. 포름알데히드 수치에서 발생된 포름알데히드 증기는 일반인에게 발생하는 중요한 노출인자 중의 하나이다(대한산업보건협회, 1996).

포름알데히드는 자극제로 코와 상기도 및 눈을 자극하고 염증을 유발한다. 포름알데히드에 직업적으로 노출되는 근로자에게는 입 주변이나 손과 팔등에 피부염을 일으키고 만성기관지염 또는 비점막에 염증을 일으키기도 한다. 그리고 반복적으로 노출되면 천식과 후두부종 같은 알러지성 반응이 나타날 수 있다(대한산업보건협회, 1996).

국제암연구소(International Agency for Research on Cancer : IARC)에서는 쥐를 대상으로 동물실험을 한 결과 포름알데히드가 발암성이라는 것을 확인

하였으나 역학적 조사 결과 사람에게 있어서 포름알데히드가 발암성인지는 확실치 않다는 보고서를 제시하고 있다(정규철, 1995). 포름알데히드는 염산과 반응하여 bis-chloromethyl ether(BMCE)라는 물질을 형성하는데 이 물질이 폐암을 일으키는 것으로 보고되어 있다(Frankel et al, 1979). 그러므로 미국 산업안전보건연구원(National Institute for Occupational Safety and Health, 이하 NIOSH)에서는 각 작업장에서 포름알데히드를 잠재적인 직업성 발암물질(potential occupational carcinogen)로 관리할 것을 권고하고 있다.

포름알데히드는 보통 촉매제를 가하여 메탄올 증기와 공기의 반응에 의하여 제조되고 주로 37%에서 50%농도의 포르말린이라는 수용액으로 판매된다(정규철, 1995).

포름알데히드 측정방법으로는 임핀저를 이용한 우리나라 노동부에서 인정한 공정시험법인 NIOSH 3500방법(액체포집법)이 사용되고 있으며, 고체흡착 튜브를 이용한 공정시험법 2541방법(고체포집법, NIOSH No. 2541)이 이용되고 있다. 그러나 가장 많이 이용되는 임핀저법(Levin et al, 1985 ; 작업환경 측정기술협의회, 1993)의 경우 방해물질의 간섭과 현장 측정시 흡수액의 증발로 오차를 유발할 수 있는 단점이 있다(NIOSH, 1994 ; 장디, 1995).

현재 제조업작업장내 유해물질 측정시 기존 펌프

를 사용하는 능동식포집법의 경우 정확하고 신뢰성이 있는 값이지만 고가의 장비가 필요하고, 개인시료 채취시에는 작업시간동안 작업자가 계속 펌프를 계속 착용하고 있어야 하며, 시료 포집전후에 펌프의 유량을 보정하고 배터리를 충전해야하며 준비시간이 오래 걸리는 단점이 있다(Feigley, 1982). 또한 펌프의 중량이 무거운 편이며, 작업자들이 펌프를 착용하고 일할 때 작업에 지장을 준다는 이유로 착용에 거부감을 일으키고 있는 실정이다.

반면에 확산포집기의 경우 기존 능동식포집법에 비해 가볍고 크기가 작기 때문에 작업자가 착용하기 간편하고 작업방해가 없을 뿐만 아니라 사용전후의 검량 및 배터리 충전등의 절차가 필요 없기 때문에 사용이 간편하여 시간과 노동력이 절약된다는 장점이 있다(Feigley, 1982). 그러나 우리나라에서 시판되는 확산포집기는 외국산이며 고가이고 공정시험법으로 채택되지 않고 있어 일반화되지 못하고 있다.

본 실험에서는 직업적, 일반적 환경에서 폭넓게 노출되는 포름알데히드의 확산포집기를 직접 제작하여 이것을 작업환경측정 공정시험법 중 능동식포집법인 NIOSH 2541 방법과 비교분석하여 측정치를 확인하고 포름알데히드용 확산포집기 실용화의 타당성을 조사하였다.

## II. 이론적 배경

확산포집기는 정의에 따라서 오염된 공기를 포집기로 이동하는데 공기를 움직이는 장치를 사용하지 않고 포집하여 검출기를 통해 오염된 양을 확인할 수 있다. 여기서 두 가지 원리가 적용되는데 첫째는 가장 많이 사용되는 것으로 정체된 가스층을 통한 물질 분자 확산의 원리이다. 둘째는 막을 통한 물질 분자의 흡수와 그에 따른 투과로 설명할 수 있다.

확산포집기는 정상상태에서 농도기울기에 따라 물질의 분자가 이동하는 원리에 의하며 확산에 관한 'Fick의 제 1 법칙'에 의한다(Lautenberger et al,

1980 : Rose & Perkins, 1982 : Palmes et al, 1986 ).

$$W = -DA \frac{dc}{dx} \dots\dots\dots(1)$$

- W = 시료포집율(mass transfer rate, ng/sec)
- D = 확산계수(diffusion coefficient, ml<sup>2</sup>/sec)
- A = 확산경로의 단면적(cross sectional area of diffusion path, cm<sup>2</sup>)
- dc/dx = 확산경로에 대한 농도의 변화율(the instantaneous rate of change in concentration over diffusion path, (ng/ml)/cm)

식 (1)에서 확산경로의 총길이 (L)에 대한 농도의 변화 (C<sub>1</sub>-C<sub>0</sub>)를 고려하면 다음 식 (2)와 같이 쓸 수 있다.

$$W = D \frac{A}{L} (C_1 - C_0) \dots\dots\dots(2)$$

- L = 확산경로의 길이, cm
- C<sub>1</sub> = 공기중 오염물질의 농도, ng/ml
- C<sub>0</sub> = 포집면에서의 오염물질 농도, ng/ml

포집기내 흡착제 표면에서의 오염물질 농도 C<sub>0</sub>는 '0'이라고 가정할 수 있으므로 식 (2)에서 C<sub>0</sub>=0 이고 양변에 시간 (t)을 곱하면 다음과 같이 식 (3)을 얻을 수 있다.

$$M = D \frac{A}{L} (C_1)t \dots\dots\dots(3)$$

- M = 총 시료포집량, ng
- t = 시료포집시간, sec

식 (3)에서 DA/L의 단위는 ml<sup>2</sup>/sec 이며 이것은 시료 포집용 펌프를 이용할 때의 유량과 같다. 확산포집기에서는 이것을 유량이라는 표현 대신에 포집율 (sampling rate, SR) 이라 한다. 이것은 수동식 시료

채취기의 구조와 오염물질의 종류에 따라 다른 값을 나타낸다.

식 (3)을 변형하면 다음 식 (4)와 같이 나타낼 수 있다.

$$C_1 = \frac{ML}{DA_t} \dots\dots\dots(4)$$

위 식에 의하면 공기중 오염물질의 농도는 다섯 가지 인자에 의해 결정됨을 알 수 있다. 이 중 L과 A는 확산포집기의 모양에 따른 물리적 요인이고, M은 포집기에 포집된 오염물질의 양이고, t는 포집기가 공기중에 노출된 시간이다. 확산계수 D는 각각의 오염물질에 따른 물성으로 다음 식 (5)와 같이 온도와 압력에 따라 달라진다.

$$D \propto \frac{T^{3/2}}{P} \dots\dots\dots(5)$$

포집하고자 하는 물질이 다른 방해물질과 섞여 있거나 포집재(collecting media)가 액체인 경우 막을 통하는 투과의 원리를 적용한 포집기가 유용하다. 이때 막은 포집하고자 하는 물질은 잘 투과시키고 이외의 물질, 즉 방해물질이나 포집재는 통과시키지 않아야 한다. 투과에 근거한 포집기를 사용할 때 공기중 오염물질의 농도는 다음 식 (6)으로 구할 수 있다.

$$C = \frac{wk}{t} \dots\dots\dots(6)$$

- C = 공기중 오염물질의 농도, ppm
- w = 포집된 물질의 양,  $\mu\text{g}$
- k = 투과상수(permeation constant, ppm-hours/ $\mu\text{g}$ )
- t = 포집시간, hours

위 식에서 투과상수 (k)는 포집하고자 하는 오염

물질과 투과막의 재질에 따라 달라지므로 실험에 의하여 결정되어야 한다.

### III. 재료 및 방법

10% 2-(hydroxymethyl)piperidine이 도포된 120mg/60mg XAD 고체흡착튜브(SKC #216-118, USA)로 포집한 후 가스크로마토그래피(Gas Chromatography, 이하GC)로 분석하는 NIOSH No.2541방법을 기준값으로 하고, 2,4-Dinitrophenylhydrazine(이하 DNP)이 도포된 유리섬유여과지(glass fiber filter, SKC, USA)를 이용하여 직접 제작한 확산포집기로 포집한 후 고속액체크로마토그래피(High Performance Liquid Chromatography, 이하 HPLC)로 분석하여 산출한 값을 비교하였다.

이 실험에서는 기류와 습도, 온도 등을 조절할 수 있는 챔버내에서 두가지 방법을 비교분석하였다.

#### 1. 확산포집기의 제작

확산포집기에 사용되는 필터를 만드는 방법은 4 mol의 염산으로부터 2번 재결정된 DNP(Sigma Chemical Co, USA) 300mg에 10% 인산(phosphoric acid, Merck, USA) 5ml와 acetonitrile(EM Science, USA) 45ml를 가한다. 이 용액 0.5ml를 취하여 직경 37mm 유리섬유여과지에 도포한 후 건조시킨다. 이렇게 만들어진 여과지를 직경 37mm three-section filter holder(Millipore M0037AO, USA)에 Fig. 1과 같이 조립한다. 이때 기류제어막으로 유리섬유여과지를 사용한다. 이렇게 제작된 확산포집기의 확산경로의 길이(L)는 1cm이고, 확산경로의 단면적(A)은 7.1cm<sup>2</sup>이다.

#### 2. 동적방법에 의한 포름알데히드증기의 발생

각각의 포집기에 대해 여러가지 조건을 다양하게 조절할 수 있는 챔버의 구조는 Fig. 2와 같다.

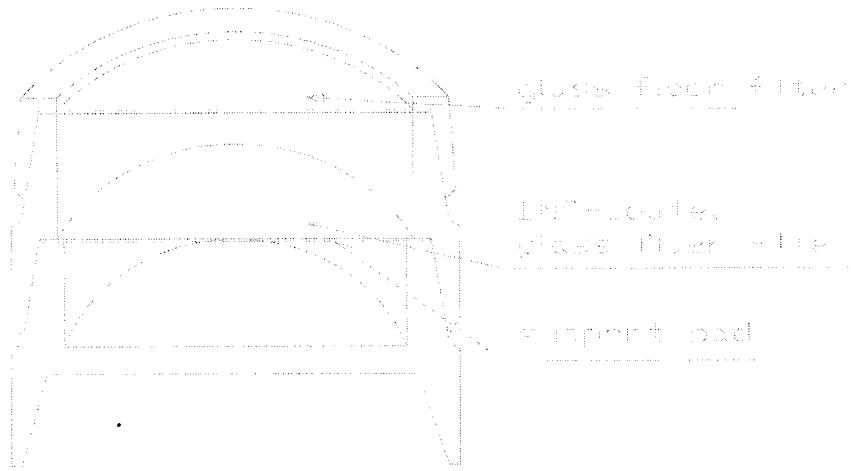


Fig. 1. Filter cassette for 37-mm-diameter filters used for diffusive sampling.

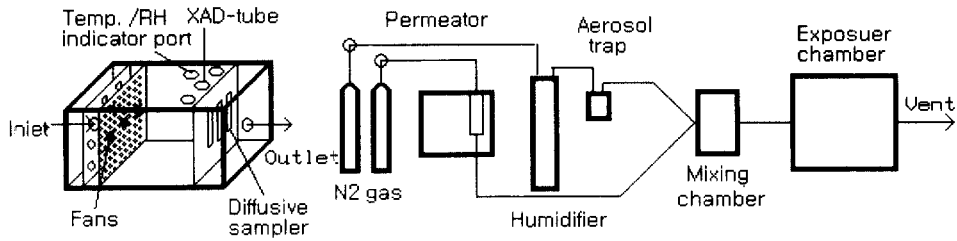


Fig. 2. Schematic diagram of the atmosphere exposure chamber

본 실험에서는 일정농도의 포름알데히드 농도를 일정시간 포집할 수 있는 동적방법(dynamic system)을 이용하였는데 실험장치는 표준가스발생기(Permeator PD-1B, Gastec, Japan)에서 일정한 농도의 포름알데히드를 발생시켰으며 혼합챔버를 통해 노출챔버로 보내게 만들었다(Yao & Krueger, 1993 ; 변상훈 등, 1993). 농도는 유량과 확산관에 주입되는 포름알데히드의 희석배율로 조절하였으며, 표준가스

발생기의 발생조 온도는 35℃로 하였다.

노출챔버는 스테인레스재질이며 크기는 20×20×30cm이며 윗면은 여닫기 편리하게 따로 분리하여 제작하였다. 챔버내부에는 필요한 기류를 조절할 수 있도록 팬을 설치하였으며 포집기의 위치에서 측정된 기류는 20±5cm/sec를 유지 하도록 조정하였으며, 가스가 균일하게 분포되도록 확산판을 설치하였고 이때 혼합가스로는 질소를 사용하였다. 이렇게 동적 상

태를 유지 하게 되면서 유량이 변해 이론적인 정확한 농도를 구하기 어렵기 때문에 고체포집법으로 측정된 값을 기준값으로 하였다.

습도를 조절할 수 있도록 챔버내부에 센서를 설치하였으며 윗면에는 확산포집기 및 고체흡착튜브를 걸 수 있도록 하였고 온도 및 습도, 기류계(Alnor System, Model 360)을 설치하였다.

고체포집법의 경우 개인시료포집기(Gilian, Model LFS113D, USA)의 유량은 0.1 l/min으로 하였으며 고체흡착튜브와 확산포집기의 위치는 같게 하였다.

고체흡착튜브는 포름알데히드(Junsei chemical Co, Japan)를 포집한 후 충분히 흡착하도록 24시간 보관후 내부표준물질로 디메틸포름아미드(Junsei chemical Co, Japan)를 첨가한 톨루엔(Aldrich chemical, USA) 1ml로 60분간 초음파 탈착 후 GC로 분석하였다. 유도체화 시킨 물질은 포름알데히드옥사졸리딘(formaldehyde oxazolidine, SUPELCO, USA)으로 확인하였다. GC의 분석조건은 Table 1과 같다.

확산포집기의 경우 포름알데히드를 포집 후 여과지를 꺼내 acetonitrile(EM Science, USA) 3ml를 가하여 1분간 흔든다. 이 용액은 0.45µm pore size Millex-SR Filter에 여과하고 이중 10µl를 취하여 HPLC에 주입하여 분석한다. 표준용액과 시료의 유도체화시킨 물질의 확인은 formaldehyde-2,4-DNPH(SUPELCO, USA)로 한다. HPLC의 조건은 Table 2와 같다.

Table 1. Analysis condition of gas chromatography

Variance	Condition
System	
Gas chromatograph	HP
Detector	Flame Ionization Detector(FID)
Column	HP-FFAP 25m×0.32mm×0.52µm
Operating conditions	
Carrier gas	He
Flow rate	30ml/min
Injection volume	2µl
Injection temperature	200°C
Detection temperature	250°C
Oven temperature	80°C, isothermal

Table 2. Analysis condition of High Performance Liquid Chromatograph conditions

Variance	Condition
HPLC	Waters
Column	Nova-Pak C18 3.9 * 150 mm
Pump	Model 600E
Mobile phase	DW : Methanol(40 : 60, V/V)
Flow rate	0.8ml/min isocratic
Detector	UV, 365nm
Injection volume	10µl

### 3. 실험 내용

#### 1) 분석회수율

포름알데히드는 2시간 노출시켰을 경우 0.5×TLV, 1.0×TLV, 1.5×TLV, 2.0×TLV에 해당하는 양을 확산포집기에 미량주사기로 직접 주입하여 수 시간 방치한 후 여과지를 꺼내 용체에 용출시켜 HPLC로 분석한 다음 분석량과 주입량을 비교하여 분석회수율을 구하였다.

#### 2) 확산포집기의 포집율

노출챔버에는 2개의 고체흡착튜브와 3개의 확산포집기를 설치할 수 있게 되어 있다. 노출챔버내의 포름알데히드농도는 단계별로 조정하여 노출챔버에서 포집한 다음 분석하여 Fick의 법칙에 의해 포름알데히드의 이론적인 유량을 계산하였다.

##### ① 포집율의 포집시간 효과

포름알데히드 노출기준의 1.0배에 해당하는 농도에서 15분에서 360분간 포집하였을 때 포집시간에 따른 효과를 평가하였다.

##### ② 포집율의 포름알데히드농도 효과

농도에 따른 것으로 노출기준의 1.0, 0.5, 0.1배에 해당하는 농도에서 각 시간별로 확산포집기로 3개씩 포집하였으며 고체포집법도 동시에 포집하여 포름알데히드농도를 분석하였다.

③ 포집율의 비교습도에 따른 효과

습도에 따라 흡수효율이 얼마나 변하는지 포름알데히드 노출기준의 0.5배에 해당하는 농도에서 비교 습도 20%와 80%에서 각각 포집하여 평가하였다.

3) 저장안정성

시료포집후 분석까지의 시간이 지체 될 경우 포집기에 포집된 시료는 안정하게 유지되어야 한다. 포름알데히드 노출기준의 1.0배에 해당하는 농도에서 3시간 동안 확산포집기로 시료를 포집한 후 상온(24~25℃)과 냉장온도(4~6℃)에서 보관하여 1일, 3일, 7일 간격으로 저장하여 시간의 경과에 따른 시료의 안정성을 평가하였다.

4) 역확산

고농도의 포름알데히드에 노출된 후 일정기간동안 깨끗한 공기중에 노출시켰을 경우 흡착된 포름알데히드 시료의 손실여부를 확인하기 위한 실험이다. 확산포집기를 포름알데히드 노출기준의 1.0배에 해당하는 농도에서 30분, 2시간, 4시간 동안 노출시킨 다음 깨끗한 공기중에서 3시간 노출시킨 후 역확산의 영향을 평가하였다.

4. 자료해석

실험에서 얻은 포름알데히드의 농도는 SAS프로그램을 이용하여 평균과 표준편차를 구하였다. 각각의 성적은 분산분석과 t-test을 이용하여 유의성을 검정하였으며, 확산포집기와 고체흡착튜브의 농도는 직선회귀분석 하였다. 저장안정성과 역확산은 정확도가 ±25% 이내에 드는가를 평가하였다.

IV. 성적

1. 분석회수율

Table 3은 각각의 농도에서 시료를 6개씩 취한 결과로 회수율은 97.1~100%이다.

Table 3. Desorption efficiency of formaldehyde from 2,4-DNP-coated filters(N=6)

Amount spiked (μg)	Value measured		Desorption efficiency (%)
	Mean(μg)	SD	
8.75	8.55 ± 0.12		97.1
17.5	17.50 ± 0.15		100.0
26.25	25.80 ± 0.15		98.3
35	34.60 ± 0.36		98.9

$$\text{Desorption Efficiency}(\%) = \frac{\text{Value measured}(\mu\text{g})}{\text{Amount spiked}(\mu\text{g})} \times 100$$

2. 확산포집기의 포집율

확산포집기와 능동포집기의 농도를 이용하여 포집율을 구하고 두가지 방법의 농도를 비교한다.

1) 포집시간

Table 4는 포름알데히드 노출기준의 1.0배에 해당하는 농도를 15분에서 6시간 동안 챔버에서 노출시킨 것으로 'Fick의 법칙'에 의한 이론포집율인 68 ml/min에 비해 실험결과 15분간의 포집율은 30.4ml/min, 2시간 이상에서는 58~61.8ml/min로 나타났다.

Fig. 3. Effect of sampling time on sampling rate of diffusive sampler.

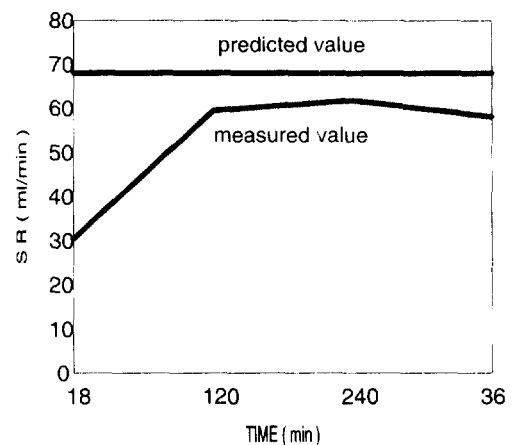


Table 4. Effect of formaldehyde concentration on sampling rate of diffusive sampler (Mean±SD)

HCHO level	Sampling time. min (t)	Amount measured by sampler.		Concentration measured by NIOSH method	Calculated SR*
		µg(Q)	mg/m <sup>3</sup>	mg/m <sup>3</sup> (C)	ml/min
1.0 TLV	18	2.635±0.29	2.148±0.23	3.923±0.04**	30.4
	120	9.067±1.30	1.109±0.16	1.271±0.06	59.5
	240	18.228±0.90	1.114±0.06	1.229±0.03	61.8
0.5 TLV	15	1.520±0.08	1.487±0.08	2.781±0.01**	36.4
	120	5.411±0.69	0.662±0.08	0.738±0.01	61.1
	240	10.795±0.96	0.660±0.06	0.748±0.02	60.1
0.1 TLV	15	0.426±0.09	0.417±0.09	0.881±0.16	32.2
	120	1.587±0.04	0.194±0.01	0.219±0.04	60.4
	240	3.245±0.05	0.198±0.00	0.217±0.02	62.3

\* SR = Sampling Rate =  $\frac{Q}{(C)(t)} \times 1,000$

\*\* P<0.01

## 2) 포집농도

Table 4는 노출기준의 1.0배, 0.5배, 0.1배에 해당하는 농도에서 포집한 결과로 15분간의 포집율은 30.4~36.4ml/min을 2시간에서 4시간의 포집율은 59.5~62.3ml/min으로 나타났으며 확산포집기와 능동포집기의 농도를 비교한 결과 15분간 포집시 노출기준의 1.0배, 0.5배에서 통계적으로 유의한 차를 나타내었다(P<0.01).

Fig. 4는 확산포집기와 고체흡착튜브에서 포집된 농도를 회귀직선으로 나타낸 것이다. 회귀방정식  $Y = 1.84X - 0.30$  ( $R^2 = 0.92$ )이었다. 상관계수( $R=0.96$ )가 높게 나타나 확산포집기와 고체흡착튜브의 농도는 밀접한 양의 상관관계가 있음을 알 수 있었다.

## 3) 상대습도

Table 5는 포름알데히드 노출기준의 0.5배에 해당하는 농도에서 상대습도 80%와 20%에서 노출시킨 것으로 확산포집기와 능동포집기에서 고습에 의해 흡착된 양은 증가하였다. Table 5에서보면 일정한 습도에서 확산포집기와 능동포집기의 농도를 비교한 결과 상대습도 20%의 15분과 상대습도 80%의 15

분과 240분에서 유의한 차를 나타내었다(P<0.01). 또 상대습도에 따른 차를 보면 각각의 확산포집기와 능동포집기별로 농도를 비교한 결과 120분과 240분을 제외한 확산포집기의 15분, 능동포집기 모두 유의성을 나타내었다(P<0.01).

## 3. 저장안정성

Table 6은 포집한지 7일 후에 분석한 결과를 포집 당일것과 비교하여 백분율을 구한 것인데 실온보관시 2.5%, 냉장보관시 1%의 시료손실이 있었으며, 1일과 7일후의 분석된 양을 비교하면 실온과 냉장보관에서 각각 통계적으로 유의한 차는 없었다(P>0.05).

확산포집기의 정확도는 8%에서 24%로 NIOSH에서 제시하는 25%이내에 들어 적합하였으며 냉장보관시 더 양호한 것으로 나타났다.

## 4. 역확산

Table 7에서와 같이 30분, 2시간, 4시간 노출 후



즉시 분석한 값과 이것을 깨끗한 공기중에서 3시간 노출 시킨후 분석한 값은 유의한 차가 없었다 ( $P>0.05$ ). 즉 역확산이 거의 일어나지 않음을 알 수 있었다. 30분에서 240분간 챔버내에서 노출시킨 다음 3시간후의 시료손실 여부를 분석한 결과 노출직 후에 비해 3시간후의 정확도는 9%에서 28%로 포집 시간이 길수록 양호한 값을 나타내었다.

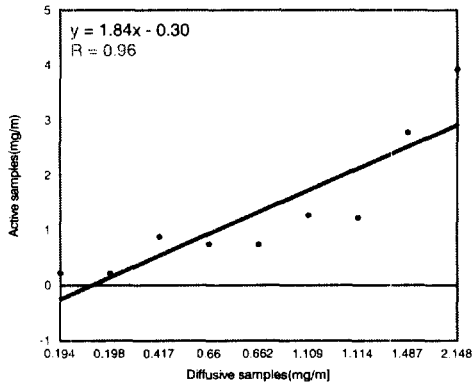


Fig. 4. Correlation of concentration of formaldehyde between diffusive and active samples.

## V. 고 찰

작업자가 포름알데히드에 노출되면 눈, 코, 기관지에 자극을 느끼며, 동물실험 결과 암을 유발할 수 있다고 보고된 바 있으며, 미국 환경보호청(Environmental Protection Agency : EPA)에서 실내환경의 포름알데히드 지표를 제시하고 있는데 0.1ppm농도에서는 약간의 자극성이 0.5ppm에서는 눈과 점막에 자극을 1.0ppm수준에서는 비강암에 걸릴 위험이 3.0ppm이상에서는 호흡기에 손상과 장애를 초래할 수 있다고 제시하고 있다(Ness, 1991). 이렇게 제조업의 작업장 뿐만 아니라 실내, 일반환경에 있어서 사람들에게 노출되는 포름알데히드를 정확하게 측정하는 것은 중요한 일이다.

회수율은 흡착제의 탈착효율과 시료의 전처리 및

분석기기의 반응에 의한 오차를 고려하여 보정하기 위한 수단이다. 미국 NIOSH에서는 3개이상의 농도 수준에서 75% 이상의 회수율을 가져야 한다고 권고하고 있다. 본 실험의 확산포집기는 4개 농도 수준에서 97.1~100%의 회수율을 보여 적합한 것으로 나타났다.

이 실험에서는 NIOSH방법과 제작한 확산포집기를 비교한 결과 120분이상 포집한 시료는 58~61.8ml/min의 포집효율을 나타내어 거의 일정한 값을 나타내었다. Levin이 연구한 것에서는 확산포집기의 실험결과 평균포집율은 60.9ml/min이며 표준편차는 3.7 ml/min(Levin et al, 1986)로 나타나 본 실험과 비슷하였으며 상대습도, 포집시간, 저장기간은 영향을 미치지 못하는 것으로 나타났다. 또 Kring은 포름알데히드 확산포집기의 포집율은 68ml/min이며, 'Fick의 법칙'에 의하여 확산계수는 0.16ml/sec로 계산하였다(Kring et al, 1982).

정지애 등(1996)은 저농도 포름알데히드에 있어서 GC방법보다 HPLC방법이 정밀도는 3배, 정확도는 2.5배 이상 좋은 결과가 나왔으며 검출한계는 HPLC방법이 GC방법보다 낮은 것으로 나타났다. 그러므로 GC방법보다 HPLC방법이 더 적절하다고 하였다. 또한 장미의 연구결과 SKC확산포집기와 능동포집법인 고체포집법이 같은 농도의 결과가 나왔으며 임핀저법은 다른방법에 비해 포름알데히드 농도가 현저히 낮아서 포름알데히드를 포집하는데 부적절하다고 하였다(장미와 김현욱, 1996).

확산포집기의 농도에 따른 효과를 보면 포집율이 15분에서 30.4~36.4ml/min였으며, 2시간이상에서는 59.5~62.3ml/min의 결과를 보여 이론치보다 8%에서 62% 낮게 나왔다. 이는 Feigly 등이 확산포집기에 대하여 실험적으로 구한 포집율이 이론치보다 27%에서 61% 낮게 나온 결과와 비슷 하였다(Feigly & Lee, 1987).

포집농도와 포집시간에 대한 실험결과 15분간의 포집율은 30.4~36.4ml/min로 2시간 이상 포집한 것

Table 5. Effect of relative humidity on sampling rate of diffusive sampler and active sampler

RH %	Sampling time (t) min	Amount measured by sampler		Concentration measured by NIOSH method	Calculated SR*
		$\mu\text{g(Q)}$	$\text{mg/m}^3$	$\text{mg/m}^3 \text{ (C)}$	$\text{ml/min}$
20	15	$1.520 \pm 0.08$	$1.487 \pm 0.08$	$2.781 \pm 0.01$	$36.4^{**}$
	120	$5.411 \pm 0.69$	$0.662 \pm 0.08$	$0.738 \pm 0.01$	61.1
	240	$10.795 \pm 0.96$	$0.660 \pm 0.06$	$0.748 \pm 0.02$	60.1
80	15	$1.883 \pm 0.03$	$1.842 \pm 0.03^{**}$	$3.273 \pm 0.03^{**}$	$38.4^{**}$
	120	$5.927 \pm 0.48$	$0.725 \pm 0.06$	$0.804 \pm 0.00^{**}$	61.4
	240	$10.966 \pm 0.63$	$0.670 \pm 0.04$	$0.800 \pm 0.03^{**}$	$57.1^{**}$

RH : Relative humidity

$$*SR = \text{Sampling Rate} = \frac{Q}{(C)(t)} \times 1000$$

\*\* P<0.01

Table 6. Effect of storage stability in diffus sampler (n=3)

	Item (unit)	1 day (A)**	3 days	7 days
Room temp	Mean( $\mu\text{g}$ )	11.855	11.760	11.562*
	SD	0.83	1.28	1.32
	RSD	0.07	0.11	0.11
	Bias***		<0.01	0.02
	Accuracy****(%)		22	24
Refrigeration	Mean		11.832	11.742*
	SD		0.52	0.78
	RSD		0.04	0.07
	Bias		<0.01	0.01
	Accuracy		8	15

\* P>0.05

\* Data on day 1 were used as reference value(A)

$$*** \text{ Bias} = \frac{|(\text{Value measured on each time}) - A|}{A}$$

$$**** \text{ Accuracy}(\%) = (|\text{Bias} + 2(\text{RSD})|) \times 100$$

에 비해 현저히 낮았는데 그 이유는 확산포집기는 능동포집법에 비해 포집속도가 매우 낮기 때문에 15분간의 단시간폭로농도(Short term exposure limits : STEL)를 측정하는 것은 불합리하고 능동포집법은 달리 확산포집기의 경우 포집율이 안정화되는 30분정도의 시간이 소요되는 점(Cassinelli et al, 1987)

과 일치하고 있다. 이와 같이 기중 시료 포집시 능동포집기의 경우 0.1 l/min임에 비해 2시간이상의 확산포집기 포집속도는 59.5~62.3ml/min으로 느리기 때문에 확산포집법은 능동포집법에 비해 장시간 포집할 수 있는 장점이 있다. 백남원 등(1996)의 연구 결과는 n-hexane의 경우 2시간이하에서 37~71ml

Table 7. Reverse diffusion of formaldehyde in diffusive sampler (N=3)

Sampling time (min)	Item (unit)	A <sup>1</sup> (A)	B <sup>2</sup>
30	Mean( $\mu\text{g}$ )	2.465	2.465*
	SD	0.38	0.35
	RSD	0.15	0.14
	Bias		<0.01
	Accuracy(%)		28
120	Mean	12.191	12.258*
	SD	0.86	0.79
	RSD	0.07	0.06
	Bias		0.01
	Accuracy(%)		13
240	Mean	24.464	24.448*
	SD	0.98	0.99
	RSD	0.04	0.04
	Bias		0.01
	Accuracy(%)		9

A<sup>1</sup> : Without exposure, formaldehyde vapors were collected for 30 minutes and for two and four hours and immediately analyzed.

B<sup>2</sup> : With exposure, formaldehyde vapors were collected for 30 minutes and for two and four hours and the samplers were exposed to clean air for three hours to evaluate reverse diffusion.

\* P>0.05

\*\* Data on immediately were used as reference value(A)

\*\*\* Bias =  $\frac{|(\text{Value measured on each time}) - A|}{A}$

\*\*\*\* Accuracy(%) =  $\{ \text{Bias} + 2(\text{RSD}) \} \times 100$

/min의 포집율을 나타내어 포집율이 불안정하여 확산포집기는 최소 2시간이상 포집할 것을 권의하고 있다. 또 확산포집기와 능동포집기의 농도를 회귀직선으로 나타내면 상관계수(R)는 0.96 기울기는 1.84의 결과를 나타내었으며, Levin 등(1986)은 실험결과 상관계수 0.96과 기울기 0.91로 나타나 확산포집법과 능동포집법간에 밀접한 관계가 있음을 알 수 있었다.

확산포집기와 능동포집기의 농도 차이는 15분간의 노출기준 1.0, 0.5배에 해당하는 농도에서 포집한 것을 제외하고는 모두 유의한 차가 없는 것으로 나타났다으며, 장미가 연구한 결과는 임핀저법이 0.11ppm,

고체포집법이 0.27ppm, 확산포집법이 0.29ppm(장미와 김현욱, 1996)으로 고체포집법과 확산포집법은 차이를 보이지 않았지만 임핀저법은 다른 두방법과 비교해 농도도 낮고 편차도 컸다. 따라서 임핀저법은 작업장내 포름알데히드의 포집방법으로는 적절치 않은 방법이라 생각된다.

일정한 습도에서 단시간 포집시 확산포집기와 능동포집기의 농도차는 유의성이 있으며(P<0.01), 저습과 고습에 따른 유의성도 확산포집기의 2시간 이상을 제외하고는 통계적으로 차가 있는 것으로 나타났다(P<0.01). 즉 포름알데히드는 수분의 영향을 많

이 받는 것을 알 수 있었다.

Smith의 경우 고체흡착튜브는 시료를 포집한 다음 일주일과 한달 후의 회수율이 각각 실온보관시 0.85ppm에서 0.52ppm로, 냉장보관시 1.16ppm에서 1.02ppm의 결과를 나타내어 냉장보관하면 안정도가 증가한다(Smith et al, 1983)고 하였으며 본 실험에서는 시료포집후 7일후의 실온보관시 2.5%, 냉장보관시 1%의 시료손실이 되었으며 통계적으로 유의한 차는 없었으나( $P>0.05$ ) 냉장보관이 더 저장안정성이 있었다. 백남원 등의 연구결과 3M포집기의 경우 상온과 저온에서 포집당일 분석치에 대해 87~104%을 보여 주었고 기간과 온도에 따른 유의한 차는 관찰할 수 없었다. SKC포집기는 온도와 기간에 관계없이 거의  $100\pm 5\%$ 를 보여 주었으며, Gilian포집기는 온도와 기간에 관계없이 88~108%의 값을 보여 주었다(백남원 등, 1996).

역확산은 흡착된 물질이 다른 종류의 물질과 흡착부위에서 경쟁할 때, 고농도에 노출된 후 장시간 동안 매우 낮은 농도에 노출되는 경우, 노출이후 오랜기간 저장할 때 중요한 문제로 대두될 수 있다(Cassinelli et al, 1987). Table 7에서와 같이 챔버내에서 30분, 2시간, 4시간 노출시킨 후 오염되지 않은 공기중에서 3시간 노출 후 분석한 값에 대한 회수율은 99.9~100.5%로 차가 없어 포름알데히드 포집후 시료의 손실이 없어 시료가 외부로 확산이 일어나지 않음을 알 수 있었다.

본 실험에서는 포름알데히드용 확산포집기를 제작하여 고체흡착튜브와 같이 포집하여 타당한가에 대한 성능을 비교하였다. 단시간을 제외한 2시간 이상에서는 포집율이 안정되었으며, 확산포집기와 능동포집기의 농도도 2시간 이상에서는 유의한 차가 없었으며 상관관계가 있는 것으로 나타났다. 그러므로 확산포집기의 포집과 분석의 편리성과 성능, 경제적인면에서 실용화는 가능하다고 결론 지을 수 있다. 그러나 본 실험에서 미진했던 제조업 작업장내에서의 온도 및 기류의 영향에 대한 연구가 더 이루어져

야 할 것으로 사료되며, 또한 제조업에서 여러물질을 같이 쓰고 대부분의 포름알데히드가 단독적으로 쓰여지기 보다는 혼합물에 일부가 함유된 상태이거나 열에 의한 중간생성물로 작업자에게 폭로되고 있으므로 이에 대한 연구가 더 진행되어야 할 것이다.

## VI. 맺 음 말

본 연구에서는 작업장에서 탕이 노출되는 포름알데히드용 확산포집기를 개발하였다. 확산포집기는 유리섬유여과지에 DNP와 인산을 흡수시켜 직경 37mm의 카세트에 조립하여 만들었다. 농도, 습도, 시간 등의 조건을 달리하여 확산포집기와 고체포집법을 비교하여 제작된 확산포집기의 실용화를 위한 타당성을 알아보고자 분석회수율, 포집시간, 포집농도, 저장성, 역확산을 실험적으로 관찰하였다.

그 결과는 다음과 같다.

1. 확산포집기의 포름알데히드 분석회수율은 97.1%~100%로 매우 양호하게 나타났다.
  2. 확산포집기의 포집율은 120분에서 360분포집시 58ml/min에서 61.8ml/min으로 일정한 값을 보였다.
  3. 확산포집기와 능동포집기의 결정계수( $R^2$ )는 0.92로 상관성이 높았다.
  4. 확산포집기는 습도가 높을수록 흡착량도 증가하였다.
  5. 확산포집기의 포름알데히드 시료의 실온 보관과 냉장 보관시 저장안정성은 통계적으로 유의한 차가 없었다.
  6. 확산포집기의 역확산을 비교한 바 노출후 즉시 분석한 값과 공기중에서 3시간 노출후 분석한 값은 별다른 차가 없었다.
- 이상의 결과로 보아 포름알데히드 포집시 확산포집기는 포집농도, 시간(2시간이상), 습도, 시료보관방법에 관계없이 포집율이 안정되어 NIOSH것을 대신하여 사용될 수 있을 것으로 사료된다. 또한 제작된

확산포집기 제조업의 작업현장에서의 실제적인 연구 비교가 이루어 져야 할 것이다.

## REFERENCES

대한산업보건협회. 산업보건 1996;93호:45~46.

변상훈, 박승현, 오세민. 확산포집기를 이용한 공기중 유기용제 분석방법에 관한 연구. 한국산업안전관리공단 산업보건연구원 산업보건연구실. 1993.

백남원, 공상휘, 박정임, 이영환. 공기중 유기용제 농도 측정에 있어서 수동식 시료 채취기의 성능평가 및 한국산 수동식 시료채취기의 개발에 관한 연구. 한국산업위생학회지 1996;6:97~108.

백남원, 박미진, 윤충식. 공기중 유기용제 농도 측정에 있어서 수동식 시료채취기의 성능평가 및 한국산 수동식 시료채취기의 개발에 관한 연구. 한국산업위생학회지 1996;6:109~124.

장미, 김현욱. 농동포집과 확산포집법에 의한 일부 합판제조업의 공정별 포름알데히드 농도비교. 한국산업위생학회지 1996;6:17~27.

정규철 편저. 산업중독편람. 신광출판사. 1995:442~445.

정지애. 가스크로마토그래프와 고속액체크로마토그래프를 이용한 저농도 포름알데히드 분석비교. 가톨릭대학교 산업보건대학원. 1996 ;5: 270 ~ 288.

Cassinelli M E, Hull R D, Crable J V, Teass A W. An alternative approach to workplace air monitoring. National Institute for Occupational Safety and Health(NIOSH). 1987: 190 ~ 207.

Coshen B S, Hering S V. Air sampling instruments for evaluation of atmospheric contaminants. 8th Edition . ACGIH. 1995: 377 ~ 380.

Frankel L S, McCallum K S, and Collier L. Formation of Bis(Chloromethyl) Ether from Formaldehyde and Hydrogen Chloride. Environ. sci. Technol. 1974; 8: 356 ~ 359.

Feigley C E and Chastain J B. An experimental comparison of three diffusion samplers exposed to concentration profiles of organic vapors. Am. Ind. Assoc. J. 1982; 43: 227 ~ 234.

Feigley C E and Lee B M. Determination of sampling rates of passive samplers for organic vapors based on estimated diffusion coefficients. Am. Ind. Assoc. J. 1987; 48: 873 ~ 887.

Kring E V, Thornley G D, Dessenberger C, Lautenberger W J and Ansul G R. A new passive colorimetric air monitoring badge for sampling formaldehyde in air. Am. Ind. Assoc. J. 1982; 43: 786 ~ 795.

Kuschner M S, Laskin R T, Capiello D V and Nelson N. Inhalation Carcinogenicity of Alpha Halo Ethers-III. Arch. Enviro. health. 1975; 30: 73 ~ 77.

Lanskin S M, Kuschner R P, Drew V P, Capiello and Nelson N. Tumors of Respiratory Tract Induced by Inhalation of Biss(chlorometyi)-Ether, Arch. Envir. Health. 1971; 23: 135 ~ 136.

Lautenberger W J, Kring E V and Morello J A. A new personal badge monitor for organic vapors. Am. Ind. Assoc. J. 1980; 41: 737 ~ 747.

Levin J O, Andersson K, Lindahl R, Nilsson C A. Determination of su-bpa-rtper-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.

Levin J O, Andersson K, Lindahl R. A Passive sampler for formaldehyde in air using 2,4-dinitrophenylhydrazine-coated glass fiber filters. Environ. Sci. Technol. 1986; 20: 1273 ~ 1276.

National Institute for Occupational Safety and Health. NIOSH Manual of analytical Methods-

(NMAM), 4th ed, Method No 2541. Ohio : NIOSH, 1994.

Ness S A. Air Monitoring for Toxic Exposures. 1991 : 452 ~ 470.

Palmes E D, Burton R M, Ravishankar K, Solomon J J. A sampler mathematical model for diffusional sampler operation. Am. Ind. Assoc. J. 1986 ; 47 : 418 ~ 420.

Rose V E and Perkins J L. Passive dosimetry state of the art review. Am Ind. Assoc. J. 1982 ; 43 : 605~621.

Smith D L, Michele Bolyard, E R Kennedy. Instability of formaldehyde air samples collected on a solid sorbent. Am. Ind. Assoc. J. 1983;44:97~99.

Tompkins F C and R L Goldsmith. A new personal dosimeter for monitoring of industrial pollutants. Am. Ind. Assoc. J. 1977 ; 38 : 371~377.

Yao C, Krueger D. A multipurpose industrial hygiene controlled atmosphere testing chamber. Am. Ind. Assoc. J. 1993 ; 54 : 313~319.