

흡착-열탈착-GC/MS를 이용한 환경대기 중 N,N-Dimethylformamide 농도 측정

Determination of N,N-Dimethylformamide in Ambient Air Using Adsorption Sampling and Thermal Desorption with GC/MS Analysis

서영교 · 황윤정¹⁾ · 이순진¹⁾ · 이민도²⁾ · 한진석²⁾ · 백성옥*
영남대학교 환경공학과 대기환경연구소, ¹⁾대구시보건환경연구원, ²⁾국립환경과학원
(2010년 4월 15일 접수, 2010년 7월 6일 수정, 2010년 7월 13일 채택)

Young-Kyo Seo, Yoon-Jung Hwang¹⁾, Soon-Jin Lee¹⁾, Min-Do Lee²⁾,
Jin-Seok Han²⁾ and Sung-Ok Baek*

Department of Environmental Engineering, Yeungnam University

¹⁾*Daegu City Institute of Public Health and Environment*

²⁾*National Institute of Environmental Research*

(Received 15 April 2010, revised 6 July 2010, accepted 13 July 2010)

Abstract

The purpose of this study is to evaluate a method for the measurement of N,N-Dimethylformamide (DMF) and to apply the method to the ambient air samples. For the determination of DMF together with other general VOCs (e.g., benzene, toluene, and xylenes), adsorption sampling and thermal desorption with GC/MS was used in this study. The sampling and analytical approaches tested in this study showed a good repeatability and linearity with lower detection limits of less than 0.35 ppb. Field measurements were carried out at three industrial sites (Daegu-Seongseo, Siwha and Banwall industrial complexes) and one residential site in Daegu city during a period from October 2006 to November 2008. DMF was detected in 71.8% of the total samples from the Seongseo industrial complex, well known for textile industry. In contrast, DMF was detected in only 20.4% and 12.9% of all the samples from the other two sites in Banwall and Siwha industrial complexes, respectively. This implies that sources of DMF should be strongly associated with textile industry. The mean concentration of DMF also appeared to be the highest in Seongseo site (5.95 ppb), followed by a residential site in Daegu (3.28 ppb), Banwall (0.88 ppb) and Siwha (0.55 ppb). In this study, we demonstrated the environmental significance of DMF in urban ambient air. To our knowledge, the DMF measurement introduced in this paper is the first case of an official report in Korea.

Key words : N,N-Dimethylformamide, Ambient air, Adsorption sampling, Thermal desorption, GC

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)53-810-2544, E-mail : sobaek@yu.ac.kr

1. 서 론

N,N-Dimethylformamide (이하 DMF)는 상온에서 무색의 액체로 존재하는 독성 물질로서 미국 공기청정법 (Clean Air Act)에서 규정한 188종의 HAPs에 포함된다. 우리나라에서는 DMF가 환경부의 특정대기유해물질에는 포함되지 않으나 48종의 우선관리대상물질에는 포함되어 있다. 유기극성용매인 DMF는 물이나 톨루엔, 에틸아세테이트, 케톤 등과 같은 각종 유기용매와의 혼화도가 좋아 전 세계적으로 널리 사용되고 있다 (Chang *et al.*, 2005; Knupp *et al.*, 2005). DMF는 주로 합성수지, 폴리머, 아크릴 섬유, 합성가죽 및 의약품 제조과정 등에 사용되며, 석유혼합액으로부터의 방향족화합물 추출, 페인트 제거, 기계, 몰딩, 가스 파이프라인 청소용 등으로 사용된다 (OSHA, 2009; Chang *et al.*, 2005; Knupp *et al.*, 2005; Simonsen and Laund, 1992).

DMF에 대한 직접적인 인체 노출은 작업장에서 호흡이나 액상, 증기상의 피부접촉을 통해 이루어지며, 단기 노출에 의해 복통 및 구토, 피부손상이 유발된다. 또한 장기간 노출되면 간에 미치는 영향이 심각한 것으로 알려져 있으며, 신경장애, 두통, 알코올 적응력 저하, 간 효소 증가 및 간장의 비대화 증상을 유발하게 된다 (Knupp *et al.*, 2005; Fiorite *et al.*, 1997; Simonsen and Laund, 1992). 특히 알코올과 DMF에 동시 노출될 경우에는 간 기능 저하가 상승되는 것으로 보고되었다 (Wrbitzky, 1999). IARC에서는 사람에게는 발암성이 없는 3 그룹으로 분류하고 있으나 일단 체내에 흡수되면 혈류나 대사물질을 통해 빠른 속도로 체내에 퍼지며, 일정 물질의 흡수 속도를 높이는 것으로 알려져 있다 (IARC, 2009; Knupp *et al.*, 2005).

작업장 환경에서의 DMF 측정방법으로는 NIOSH Method 2004와 OSHA Method 66 등이 있다. NIOSH Method 2004는 실리카겔 고체흡착튜브에 15~80 L의 공기를 채취한 후 메탄올로 초음파 추출하여 GC/FID로 분석하며, 검출한계는 0.05 mg으로 알려져 있다 (NIOSH, 2009). OSHA Method 66은 coconut shell charcoal 튜브에 10 L의 시료를 채취한 후 아세톤으로 탈착하여 GC/NPD로 분석하는 방법이며, 정량한계는 0.45 µg (10L의 시료 채취 시 0.045 mg/m³)

으로 보고되었다 (OSHA, 2009). 또한 한국산업안전보건공단에 의한 KOSHA A-1-006은 NIOSH Method 2004와 동일한 방법을 적용하고 있다 (한국산업안전보건공단, 2006). 작업장 실내 환경에서 공기 중 농도를 직접 측정할 사례로는 Chang *et al.* (2005)의 연구가 있으며, activated charcoal이 충전된 passive badge를 사용하여 시료를 채취한 후 혼합용매 (carbon disulfide/n-pentanol (80/20))로 추출하여 GC/FID로 측정하였다. 합성가죽 생산 공장에서 근무하는 작업자의 옷에 passive badge를 8시간 동안 부착하여 측정할 결과 DMF는 최소 0.73 ppm에서 최고 34.48 ppm까지 검출되었으며, 평균농도는 11.49 ppm (n=65)으로 측정된 것으로 보고되었다.

작업장이 아닌 환경대기 중에서의 DMF 측정방법으로는 canister와 GC/MS를 사용하는 U.S. EPA Method TO-15와 흡착제/열탈착/cold trap/GC를 사용하는 방법이 보고되었다 (Kivi-Etelälä *et al.*, 1997). 환경대기 중 농도 0.5 ppb 이상의 휘발성유기화합물 (이하 VOC)을 대상으로 하는 U.S. EPA Method TO-15의 경우에는 분석대상에 DMF도 포함되어 있으나 정량한계 등의 자세한 사항은 명시되어 있지 않다 (U.S. EPA, 1999). Kivi-Etelälä *et al.* (1997)에 의한 연구는 흡착제 (Tenax GC)/열탈착/cold trap/GC-FID (또는 NPD) 방법을 사용한 것으로 정량한계는 5 ng (시료 30L 채취 시 약 167 ng/m³)으로 보고되었으며, DMF를 용매로 사용하는 화학공장 부근에서 환경대기 중 농도를 측정할 결과 200~1,070 ng/m³으로 측정되었다. 또한 이 방법은 대기 중 농도가 200 ng/m³ 이상일 때 신뢰성을 가지는 것으로 평가되었다. 그러나 국제적으로도 기준에 발표된 DMF 관련 연구들은 주로 노출 생체지표 (biomarker)로 이용되는 소변 중의 N-methylformamide 등을 측정할 연구들이며 (Knupp *et al.*, 2005; Chang *et al.*, 2003; Lareo and Perbellini, 1995), 작업장 및 환경대기 중 농도를 측정할 사례는 드문 실정이다.

국내의 경우 환경부 통계자료에 의하면 DMF의 대기배출량은 2005년 1,027,142 kg/년, 2006년 1,249,712 kg/년, 2007년 1,335,125 kg/년으로 매년 꾸준히 증가하고 있으며, 2003년 (711,283 kg/년)에 비해 2007년은 약 2배 가까이 증가한 실정이다. 또한 2007년의 매체별·물질별 배출량 순위는 219개 물질 가운데 8위를 차지해 상위권에 포함되었으며, 환경배출량

(1,335,129 kg/년) 중 대부분이 대기로 배출된다고 추정된 바 있다(환경부, 2009). 업종별 분류에서 DMF 대기배출량이 가장 많은 “화합물 및 화학제품 제조업”(485,094 kg/년)의 경우에는 총 배출량 가운데 DMF가 차지하는 비율이 7.2%인 반면에 “섬유제품 제조업”(286,176 kg/년)은 17.3%로 틀루엔, 메틸알코올에 이어 세 번째로 많았으며, “봉제의복 및 포피제품 제조업”(41,992 kg/년)의 경우에는 DMF 배출량이 79.9%로 대부분을 차지했다(환경부, 2009).

이와 같이 국내에서 많은 양의 DMF가 대기 중으로 배출되고 있지만 환경대기 중에서 측정된 사례는 지금까지 전무한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 DMF가 VOC임을 감안하여 일반적인 VOC 측정방법인 흡착-열탈착-GC 방법에서의 측정 가능성을 평가하고, 섬유산업이 주종을 이루면서 대구에 위치한 성서일반산업단지 및 인근 주거지역과 섬유산업과 비교적 무관한 경기도 시화·반월 국가산업단지에서 환경대기 중의 농도를 측정하였다. 이를 통해 도시와 산단 대기 중 DMF의 출현 특성을 파악하여 향후 대기질 평가 및 우선관리대상물질 선정 등 각종 대기관리방안 수립에 필요한 기초 정보를 제공하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1 시료채취 지점 및 기간

본 연구에서는 대구 성서일반산업단지 내 갈산동(섬유패션대학 기숙사 4층 옥상, 지상 13m), 그리고 대구의 대표적인 주거지역인 대명동(성명초등학교 3층 옥상, 지상 10m), 경기도 시흥시 시화국가산업단지 내 정왕2동(지원상가 27동 건물 옥상, 지상 약 10m)과 경기도 안산시 반월국가산업단지 내 원시동(원시동 대기측정소, 지상 약 10m)의 4개 지점에서 각각 현장시료를 채취하였다. 4지점 모두 인근에 도로가 위치해 있으나 교통량은 그리 많지 않았다.

시화·반월공단에서의 시료채취는 2006년 10월(가을), 2007년 1월(겨울), 2007년 4월(봄), 2007년 6월(여름)에 두 지점에서 동시에 각각 10일간 연속 측정하였다. 대구의 성서공단 및 주거지역에서는 2008년 7월 중 7일간, 2008년 11월 중 10일간 연속으로 시료를 채취하였다. 각 시료는 자동시료채취장치를 이용하여 4시간 간격으로 24시간 연속으로 채

취하였으며 모든 지점에서 1일 6개의 시료를 채취하였다.

2.2 시료채취 방법

DMF 시료 채취를 위한 흡착제로는 여러 종류의 VOC에 대해 우수한 흡·탈착능을 나타내는 Carbotrap 400 mg과 Carbotrap보다 약한 Carbotrap C 100 mg을 스테인레스 스틸 흡착관(1/4"×9 cm, Perkin Elmer, UK) 전단에 충전하여 사용하였다. 흡착관은 자동 전처리 장치인 TC-20 (Thermal Conditioner, Markers Inc., UK)을 이용하여 고순도 헬륨가스가 80 mL/min으로 흐르는 조건하에서 전처리(250°C 1시간, 300°C 1시간, 350°C 30분)하여 사용하였다. 모든 흡착관은 전처리 후 1/4" swagelok 타입의 마개와 PTFE 패럴로 막고, 다시 이중 밀봉을 위해 50 mL 유리바이알에 넣고 septum이 달린 마개로 닫은 후 실온에서 보관하였다.

현장시료 채취는 STS 25 (Sequential tube sampler 25, Perkin Elmer, UK)와 FLEC Air pump 1001 (Field and Laboratory Emission Cell, Chematec, Denmark)을 사용하였으며, 50 mL/min의 유량으로 4시간 동안 채취하여 하루에 6개씩의 시료를 확보하였다. 시료채취시 흡착관을 통과하는 유량은 전자식 초미량 유량계(Ultraflow Electronic Calibrator, SKC Inc., USA)로 현장에서 직접 측정하였다. 채취 공기량은 시료 채취 전·후에 유량을 각각 3회 이상 측정한 후 평균하여 산출하였으며, 전·후 유량에 대한 상대표준편차는 2% 이내로 높은 재현성을 나타내었다.

2.3 표준시료 제조 및 분석 방법

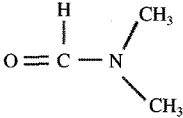
현재까지 DMF의 가스상 표준가스는 상용적으로 보급되고 있지는 않다. 따라서 DMF의 표준시료는 실험실에서 용액을 이용하여 자체적으로 제작하여 사용하여야 한다. DMF에 대한 물성치는 표 1에 나타내었으며, DMF의 대기 중 농도 1 ppb는 시료채취 유량 12 L를 기준으로 할 때 질량은 36.2 ng으로 계산된다. 본 연구에서는 이를 바탕으로 DMF 원액을 methanol로 희석하여 31.6 ng/μL, 63.2 ng/μL, 158.0 ng/μL, 316.0 ng/μL의 4가지 수준으로 DMF 표준용액을 제조하였다. 내부표준물질로는 DMF와 크로마토그램상에서 겹치지 않으면서 공기 중에서 검출 가능성이 매우 희박한 propionitrile(이하 PPN)을 사용

하였다. 용액상의 표준시료를 흡착관에 함침하기 위해서는 GC (Autosystem GC, Perkin Elmer, USA)의 1/4" 충전칼럼용 injector를 사용하였다. 시료주입구 온도는 300°C로 설정하고 운반가스로서 헬륨을 120 mL/min으로 흘리면서 함침 받을 흡착관을 injector 후단에 연결한 후 표준시료 1 µL를 주입하고, 약 30 초간 기다린 후 흡착관을 분리하여 표준시료용 흡착관으로 사용하였다. 이때 반드시 확인하여야 할 점은 주입된 DMF 용액이 완전히 기화하여 injector 내에 잔류하지 않고 전량이 흡착관으로 이송되어야 한다는 점과 흡착관에 기체상 DMF가 흡착되는 동안 breakthrough로 인한 손실이 없어야 한다는 점이다. 이러한 측면을 고려하여 본 연구에서 채택한 표준시

료 함침 조건은 GC injector 온도와 운반가스 유량을 변화시켜 가면서 수차례의 반복실험을 통하여 결정 한 최적 조건으로서 함침 후 injector 내의 잔류 성분 과 함침 시의 breakthrough 발생 등의 문제가 발생하 지 않는다는 점을 확인하였다.

표준시료 및 현장시료 분석은 자동열탈착장치 (ULTRA/UNITY, Markes, UK)가 GC칼럼 (Rtx-1, Restek, USA)으로 연결된 GC/MSD (HP 6890/5973, USA) 시스템을 사용하였다. 흡착관에 채취된 시료는 열탈착 장치에서 1차적으로 10분간 열탈착되며 (300 °C, 50 mL/min), 탈착된 시료는 다시 -15°C의 저온 응축트랩을 통해 응축된 후 320°C까지 급속 가열되는 2차 열탈착 과정을 거쳐 GC로 주입된다. 이에 관 한 자세한 운전조건은 표 2에 나타내었다.

Table 1. Physico-chemical characteristics of DMF.

CAS No.	68-12-2
Molecular weight	73.1
Appearance	colorless liquid
Odor	faint amine-like
Melting point	-61°C
Boiling point at 1 atm	153°C
Specific gravity	0.94
Vapor pressure at 20°C	360 Pa (2.7 mmHg)
Flash point	58°C (closed cup)
Lower flammable limit	2.2% in air by volume
Molecular formula	HOCN(CH ₃) ₂
Odor threshold	100 ppm
Solubility	miscible with water and most common organic solvents
Synonyms	DMF, DMFA
Incompatibilities	oxidizers, alkylaluminums
Usage	solvent
Molecular structure	

3. 결과 및 고찰

3.1 일반 VOC와의 동시 측정 가능성 평가

본 연구의 궁극적 목적 중의 하나는 DMF 측정을 위해 별도의 특별한 방법을 사용하지 않고 BTEX와 같은 일반 VOC의 측정에 보편적으로 사용되는 방법을 적용하여 DMF를 다른 VOC와 동시에 분석이 가능한가를 평가함에 있다. 이를 위하여 본 연구에서는 먼저 62개 VOC 혼합표준가스 (Supelco Inc., USA)를 별도로 분석하고, 동일한 조건에서 DMF만 함유한 표준시료를 분석하여 양자의 크로마토그램을 비교하였다. 그 결과 그림 1의 상단에 있는 두 개의 크로마토그램에서 볼 수 있는 바와 같이 DMF는 체류 시간이 트리클로로에틸렌과 톨루엔의 중간 부분에서 검출되는 것을 알 수 있었다. 따라서 DMF 측정을 위한 시료채취용 흡착제와 GC분석 조건 등은 일반

Table 2. Operating conditions of UNITY/ULTRA and GC/MS analysis.

UNITY/ULTRA (Markes, UK)		GC/MS (HP6890/5973, Hewlett Packard, USA)	
Oven temp.	300°C	GC column	Rtx-1 (0.32 mm, 105 m, 1.5 µm)
Desorb time and flow	10 min, 50 mL/min	Initial temp.	50°C (10 min)
Cold trap holding time	5 min	Oven ramp rate	5°C/min
Cold trap high temp.	320°C	Final temp.	250°C (10 min)
Cold trap low temp.	-15°C	Column flow	1.4 mL/min
Cold trap packing	Tenax TA/Carbopack B	Detector type	Quadrupole
Min. pressure	15 psi	Q-pole temp.	150°C
Inlet split	No	MS source temp.	230°C
Outlet split	14 mL/min	Mass range	35~300 amu
Valve and line temp.	200°C	Electron energy	70 eV

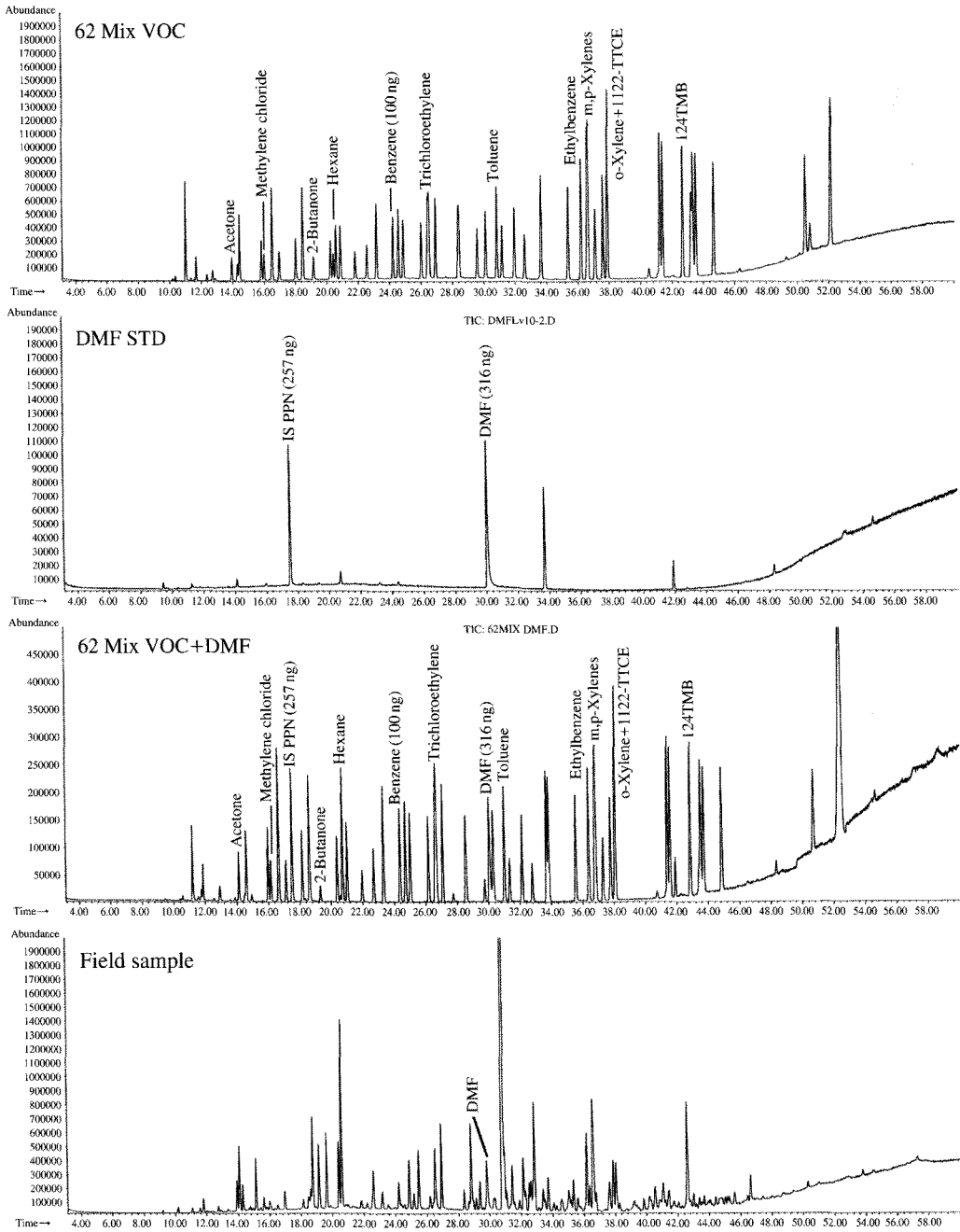


Fig. 1. Typical GC/MS chromatograms for standard and field samples.

VOC 분석에 사용되는 조건을 그대로 준용하여도 문제가 없을 것으로 판단하였다. 이를 재확인하기 위하여 표준시료용 흡착관에 먼저 62개 VOC 표준혼합가

스 시료를 함침 받은 후 동일한 관을 다시 GC 총전 칼럼용 injector에 연결하여 DMF 표준용액을 추가로 주입하여 함침 받은 표준흡착관을 같은 조건에서 분

Table 3. The analytical repeatabilities for standard samples (n=13).

N,N-Dimethylformamide (DMF)		Propionitrile (PPN)	
RSD ¹⁾ of response factor	10.3%	RSD of area	12.4%
RSD of retention time	0.2%	RSD of retention time	0.1%

¹⁾RSD (relative standard deviation) = $\frac{S.D.}{\text{mean}} \times 100$.

석하였다. 그 결과는 그림 1의 위에서 세 번째 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 DMF 피크의 면적에 대한 영향도 거의 없었으며 채류시간도 다른 VOC로부터 분리되어 정성·정량하는 데 문제가 없음을 알 수 있었다.

그림 1의 가장 하단에 있는 크로마토그램은 실제 현장시료를 분석한 일례로서 DMF가 시료 중에서 검출되고 있음을 보여주고 있다. 이때 DMF 표준시료가 마련되지 않고 기존 VOC 표준혼합가스만을 사용하여 시료를 정성·정량한다면 실제 시료 중에 DMF의 존재 유무를 판단하지 못하게 되는데, 이것이 국내에서 VOC 측정 사례가 많음에도 불구하고 DMF의 농도가 보고되지 않은 중요한 이유 중의 하나라고 사료된다.

3. 2 분석방법의 정도관리

GC/MSD를 이용한 DMF 분석방법의 재현성 평가를 위해 DMF 표준물질 일정량 (31.6 ng, 63.2 ng, 158.0 ng, 316.0 ng)을 함침한 흡착튜브 13개를 연속 분석하여 평가하였다. 재현성은 표준물질의 감응계수(Response Factor, 이하 RF)와 보유시간(Retention Time, 이하 RT)의 측면에서 상대표준편차(RSD)로 평가하였다. 또한 내부표준물질인 PPN에 대해서도 동일량(257 ng)을 연속 분석하여 피크면적과 보유시간에 대한 재현성을 함께 평가하였다. 그 결과 표 3에 나타난 바와 같이 표준물질의 감응계수에 대한 재현성은 10.3%, 내부표준물질의 피크면적 재현성은 12.4%로 양호하게 나타났다. 또한 채류시간에 대한 재현성은 두 경우 모두 0.2% 이하로 양호한 것으로 나타났다.

DMF 검량선의 선형성 평가는 4단계의 DMF 표준물질 (31.6 ng, 63.2 ng, 158.0 ng, 316.0 ng)을 함침한 흡착튜브를 각각 2회씩 반복 측정하여 평가하였다. 그 결과 그림 2에 나타난 바와 같이 검량선의 R²은 0.96으로 양호한 결과를 나타내었다. 검출저한계

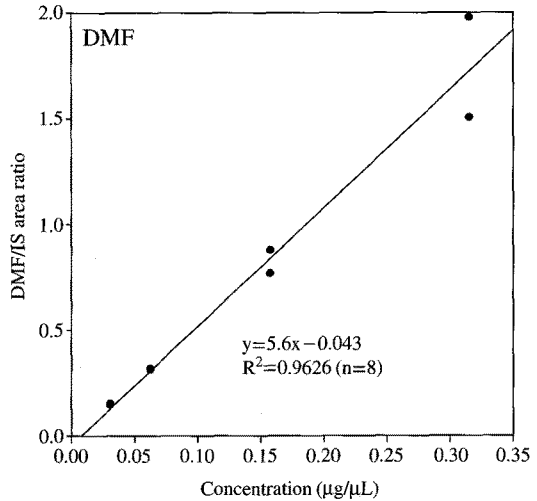


Fig. 2. Linearity of GC/MS analysis for standard samples.

(lower detection limits)는 기기검출한계 (instrumental detection limits, 이하 IDL)와 방법검출한계 (method detection limits, 이하 MDL) 측면에서 평가하였다. IDL은 GC 크로마토그램상의 signal 대 noise 비(S/N)가 2.5 정도인 area를 이용하여 계산하였다. MDL은 검출한계에 다다를 것으로 예상되는 저농도의 표준물질 (31.6 ng)을 8번 반복 분석하여 산출하였다. IDL과 MDL 평가 결과는 표 4에 나타내었으며, 절대량 (ng)과 실제 시료채취량(약 12 L)을 적용하여 대기 중 농도로 환산한 값(ppb)을 함께 나타내었다. 그 결과 IDL은 11.5 ng, MDL은 12.7 ng으로 나타났으며, 대기 중 농도로 환산하면 각각 0.32 ppb와 0.35 ppb에 해당되었다. 따라서 IDL과 MDL 모두 대기 중 농도로 0.35 ppb 이하로 나타나 미량의 DMF 분석에 무리가 없을 것으로 판단된다.

3. 3 환경대기 중 DMF 측정 결과

경기도의 시화·반월공단과 대구의 성서공단 및

Table 4. Estimation of lower detection limits for DMF.

Compounds	IDL (ng)	IDL (ppb) ¹⁾	MDL ²⁾ (ng)	MDL (ppb)
N,N-Dimethylformamide	11.5	0.32	12.7	0.35

¹⁾detection limit for concentration unit was estimated on the assumption 12 L of air sampling

²⁾MDL(Method Detection Limit)=S.D. × t(n-1, 0.01), where n=8 in this study.

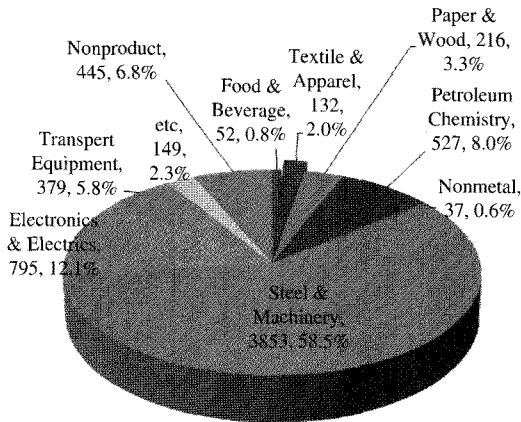
Table 5. Detection frequencies and concentrations of DMF in ambient air.

Site	Season	Detection frequency	Concentration (ppb)		
			Mean	S.D.	Max
Jungwang2dong (Siwha industrial area)	Spring	5.0% (3/60)	0.18	0.82	4.61
	Summer	5.0% (3/60)	0.13	0.85	6.50
	Fall	18.3% (11/60)	0.98	3.81	28.34
	Winter	23.3% (14/60)	0.91	2.29	12.45
	Total	12.9% (31/240)	0.55	2.32	28.34
Wonsidong (Banwall industrial area)	Spring	16.7% (10/60)	0.72	1.83	9.29
	Summer	28.3% (17/60)	1.45	2.79	10.82
	Fall	10.0% (6/60)	0.54	1.89	11.87
	Winter	26.7% (16/60)	0.81	1.64	8.09
	Total	20.4% (49/240)	0.88	2.10	11.87
Galsandong (Seongseo industrial area)	Summer	41.7% (20/48)	1.69	3.84	24.51
	Fall	93.9% (62/66)	9.05	12.95	79.65
	Total	71.8% (82/114)	5.95	10.77	79.65
Daemyungdong (Residential area)	Summer	12.5% (6/48)	0.23	0.63	2.07
	Fall	77.3% (51/66)	5.49	7.78	38.56
	Total	50.0% (57/114)	3.28	6.46	38.56

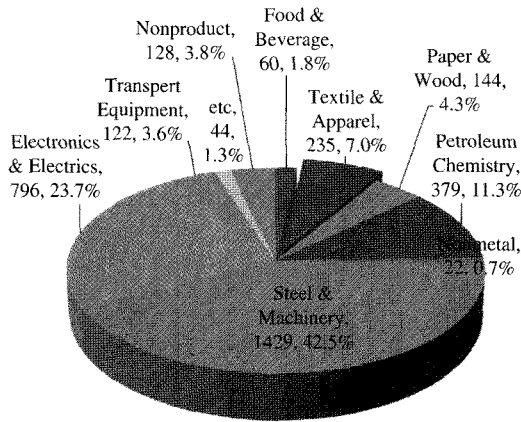
주거지역에서 환경대기 중의 DMF를 측정된 결과는 표 5에 나타내었다. 시화·반월공단의 경우 지점별로 총 240개의 시료를 채취하였다. 이 가운데 정왕2동(시화공단)에서는 31개의 시료에서 DMF가 검출되어 검출빈도는 약 12.9%로 나타났으며, 원시동(반월공단)에서는 49개의 시료에서 검출되어 약 20.4%의 검출빈도를 나타내었다. 원시동이 정왕2동에 비해 약 2배 정도 높게 타나났지만 전체적으로 시화·반월공단에서의 DMF 출현수준은 그리 심각하지 않은 것으로 판단되었다. 이에 반해 갈산동(성서공단)은 총 114개 시료 가운데 82개 시료에서 검출되어 약 71.8%의 높은 검출빈도를 나타내었으며, 정왕2동과 원시동에 비해 3배 이상 높은 수준이었다. 특히 가을철에는 93.9%로 대부분의 시료에서 DMF가 검출되었다. 또한 갈산동에서 직선거리(동쪽)로 약 6km 떨어진 대구의 전형적인 주거지역인 대명동의 경우에도 검출빈도는 50.0%(가을 77.3%)로 비교적 높게 나타났다.

지점별 평균농도 역시 검출빈도와 마찬가지로 갈산동이 5.95 ppb로 가장 높았으며, 갈산동(5.95 ± 10.77 ppb) > 대명동(3.28 ± 6.46 ppb) > 원시동(0.88 ± 2.10 ppb) > 정왕2동(0.55 ± 2.32 ppb) 순으로 높게 나타났다. 따라서 성서공단의 DMF 평균 오염도가 시화·반월공단에 비해 약 6배 이상 높고, DMF의 직접적인 배출원이 미미할 것으로 예상되는 대명동의 주거지역에서도 성서공단의 1/2 수준으로 다소 높게 측정됨에 따라 성서공단에서 배출되는 미량의 유기오염물질들이 서풍계열의 바람을 타고 대구 도심지로 이동하는 것으로 추정된다.

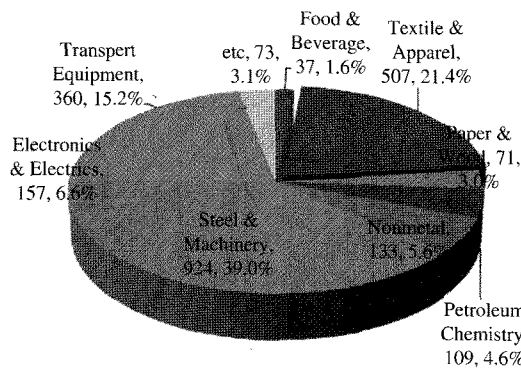
일반적으로 DMF는 polyacrylonitrile 섬유 및 가죽 생산과 polyurethane 코팅 시 용매로 많이 사용되는 것으로 알려져 있으며(화학물질정보시스템, 2009), 성서공단에서 DMF 오염도가 더 높게 나타난 것은 공단 내의 배출원과 밀접한 관련이 있는 것으로 판단된다. 시화공단, 반월공단, 성서공단에 대한 업종별 가동업체 수 현황(2008년 9월말 기준)은 그림 3에



Siwha industrial complex



Banwall industrial complex



Seongseo industrial complex

Fig. 3. Operating companies by types of industry in Siwha, Banwall, and Seongseo Industrial complexes (as in September, 2008).

나타내었다(한국산업단지공단, 2009).

시화공단과 반월공단의 경우 총 가동업체 가운데 “철강기계” 업체가 차지하는 비율이 각각 58.5%, 42.5%로 가장 많았으며, 다음으로 “전기전자”(시화 12.1%, 반월 23.7%)가 많았다. “섬유의복” 업체의 경우에는 시화공단이 132개 사로 총 가동업체 가운데 2.0%로 낮게 나타났으며, 반월공단은 시화공단보다는 많은 7.0%(235개 사)로 나타났다. 성서공단의 경우에는 총 2,371개 업체 가운데 “섬유의복”이 총 507개 사(21.4%)로 “철강기계”(924개 사, 39.0%)에 이어 두 번째로 많았다. 따라서 DMF 배출원과 밀접한 관련이 있는 것으로 판단되는 “섬유의복” 업체 수와 비율은 성서공단, 반월공단, 시화공단 순으로 많았으며, 이들 공단 주변의 환경대기 중 DMF 농도 역시 이와 일치하는 것으로 나타났다.

각 지점에서의 최고농도를 살펴보면 갈산동은 79.65 ppb(11월 6일 08~12시)로 순간 고농도 현상이 심각한 수준이었으며, 가을철에 10.0 ppb 이상의 고농도로 측정된 빈도 또한 31.8%로 많은 편이었다. 대명동에서의 최고농도 역시 가을철에 38.56 ppb로 비교적 높게 나타났다. 이에 반해 정왕2동과 원시동에서의 최고농도는 대명동보다 낮은 수준인 28.34 ppb와 11.87 ppb로 각각 측정되었다. 정왕2동과 원시동의 경우 사계절 모두 시료를 채취했으나 전반적으로 검출빈도가 낮아 계절별 농도 패턴을 직접적으로 비교하기에는 다소 무리가 있으나 원시동에서의 여름철 자료를 제외하면 대체적으로 가을, 겨울철의 농도가 높게 나타났다. 갈산동과 대명동의 경우에도 가을철이 여름철에 비해 더 고농도를 나타내었으며, 가을/여름철의 농도비는 갈산동 5.4배, 대명동 23.9배로 공업지역에 비해 주거지역에서 계절별 격차는 월등히 높았다.

이와 같이 가을, 겨울철에 평균농도와 고농도 검출 빈도가 높게 나타난 것은 배출원에 의한 직접적인 영향 이외에도 기상요인과의 관련이 있는 것으로 판단된다. 지난 2006~2008년 사이에 대구에서의 월별 평균풍속은 10월(1.8 m/s)과 11월(1.9 m/s)이 가장 낮았으며(연평균 2.2~2.4 m/s), 연무 발생일수 또한 10~12월에 가장 많았다. 또한 연무 발생 시 평균풍속은 1.6 m/s로 낮게 관측되었다(Hwang et al., 2009). 따라서 가을, 겨울철에는 상대적으로 대기가 안정한 상태가 많이 발생하여 대기환경용량이 줄어들므로

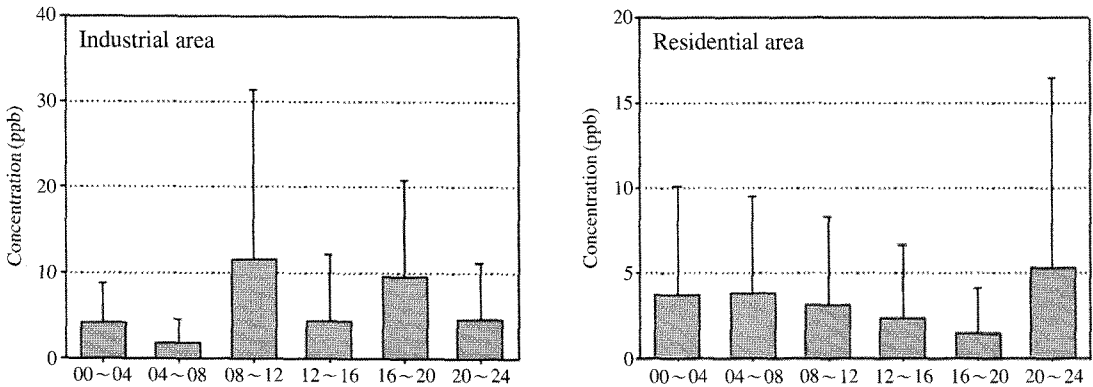


Fig. 4. Daily variations of DMF at industrial and residential sites in Daegu city.

공단에서 오염물질이 연중 일정하게 배출된다 하더라도 대기 중에서의 희석될 공간이 억제되어 상대적으로 농도가 증가하게 되는 것으로 판단된다.

하루 중 시간대별 농도 변화는 검출빈도가 높았던 대구시 갈산동과 대명동의 자료를 이용하여 평가하였다. 그림 4에서 볼 수 있는 바와 같이 공업지역의 경우에는 산업체의 근무시간과 일치하는 오전 8시부터 오후 8시 사이에 DMF가 고농도로 나타났다. 이에 반해 주거지역의 경우에는 타시간대에 비해 야간에 특히 고농도로 나타났으며, 이는 특정 배출원이 미미함을 고려하면 주로 대기안정화에 의한 영향으로 추정된다.

4. 요약 및 결론

DMF는 각종 유기용매와의 혼화도가 좋아 섬유제조업체 등의 많은 사업장에서 널리 사용되고 있을 뿐만 아니라 대기배출량 또한 상당한 양임에도 불구하고 국내·외적으로 환경대기 중 농도를 측정할 사례는 매우 부족한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 DMF가 VOC임을 감안하여 BTEX와 같은 일반적인 VOC 측정에 보편적으로 이용되는 흡착-열탈착-GC 방법을 적용하여 그 측정 가능성을 평가하고 나아가 국내 대규모 산업단지를 중심으로 실제 현장시료를 대상으로 DMF 농도를 측정하였다.

실험실 정도관리 평가결과 표준시료의 감응계수에 대한 재현성은 10.3%, 선형성 평가에서 R²은 0.96으

로 나타나 양호한 결과를 나타내었다. 검출저한계 역시 대기 중 농도로 환산할 경우 약 0.35 ppb로 나타나 미국 EPA의 TO-15 방법에서 권장하는 0.5 ppb 수준을 만족하는 것으로 나타났다.

실제 환경대기 중에서의 농도 측정은 경기도 시화·반월국가산업단지 및 섬유복 제조업체가 많은 대구의 성서일반산업단지 및 전형적인 주거지역을 대상으로 실시하였다. 시료분석 결과 DMF의 검출빈도는 섬유산업이 많은 대구지역이 시화·반월지역보다 월등히 높은 것으로 나타났으며, 평균농도 역시 대구지역이 시화·반월지역보다 모두 높은 것으로 나타났다. 따라서 DMF의 경우 섬유산업과 비교적 무관한 시화·반월공단에서는 크게 문제시되지 않을 것으로 판단된다. 그러나 대구 성서공단의 경우 시화·반월공단에 비해 오염도가 약 6배 이상 높고, 공단에서 동쪽으로 약 6 km 떨어진 주거지역에서도 성서공단의 1/2 수준으로 오염도가 높게 나타나는 것으로 마무리 볼 때 성서공단에서 배출된 DMF가 서풍을 따라 대구 도심지로 이송되어 영향을 주는 것으로 추정된다. 따라서 DMF의 경우 국내의 모든 산업단지에 대해 우려할 염려는 없으나 배출원 분포 현황을 파악하여 문제시될 것으로 예상되는 산업단지(특히 섬유관련 산업)에 대해서는 지속적인 관심과 관리가 필요한 것으로 사료된다.

본 논문에서는 국내에서 최초로 환경대기 중 DMF 농도를 측정할 결과를 보고하고 있다. 측정된 농도와 검출빈도를 고려할 때 DMF는 지역에 따라 환경보건학적으로 매우 중요한 VOC 중의 하나가 될 수 있

다. 그럼에도 불구하고 지금까지 측정이 되지 않은 가장 큰 이유는 이 물질의 표준가스가 상용적으로 보급되고 있지 않다는 점과 연계할 수 있다. 따라서 본 연구에서 사용한 표준시료 제작 방법을 응용할 경우 향후 환경대기 중의 DMF 측정은 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등과 같은 일반 VOC와 동시에 측정할 수 있는 가능성은 충분하다고 사료된다.

감사의 글

본 연구에 포함된 내용 중 시화반월지역의 현장 조사는 국립환경과학원의 “시화반월지역 유해대기오염물질 조사연구”의 일환으로 수행되었으며, 대구지역의 현장 조사는 대구지역환경기술개발센터의 2008년도 연구비 지원(과제번호 08-2-40-41-02)에 의하여 수행되었습니다.

참고 문헌

한국산업단지공단 (2009) 산업단지현황, <http://www.kicox.or.kr>.

한국산업안전보건공단 (2006) 작업환경측정·분석방법 지침, A-1-006. <http://www.kosa.or.kr>.

화학물질정보시스템 (2009) 화학물질검색, <http://ncis.nier.go.kr>.

환경부 (2009) 화학물질배출량조사 세부통계자료, <http://me.go.kr>.

Chang, H.Y., T.S. Shih, C.C. Cheng, C.Y. Tasi, J.S. Lai, and V.S. Wang (2003) The effects of co-exposure to methyl ethyl ketone on the biological monitoring of occupational exposure to N,N-dimethylformamide, *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 76, 121-128.

Chang, H.Y., Y.D. Yun, Y.C. Yu, T.S. Shih, M.S. Lin, H.W. Kuo, and K.M. Chen (2005) The effects of simultaneous exposure to methyl ethyl ketone and toluene on urinary biomarkers of occupational N,N-dimethylformamide exposure, *Toxicology Letters*, 155, 385-395.

Fiorite, A., F. Larese, S. Molinari, and T. Zanin (1997) Liver function alterations in synthetic leather workers exposed to dimethylformamide, *Am. J. Ind. Med.*, 32, 255-260.

Hwang, Y.J., S.J. Lee, H.S. Do, Y.K. Lee, T.J. Son, T.G. Kwon, J.W. Han, D.H. Kang, and J.W. Kim (2009) The analysis of PM₁₀ concentration and the evaluation of influences by meteorological factors in ambient air of Daegu area, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 25(5), 459-471. (in Korean with English abstract)

IARC (2009) <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/crthgr03.php>.

Kivi-Etelälä, E., O. Kostiaainen, and M. Kokko (1997) Analysis of volatile organic compounds in air using retention indices together with a simple thermal desorption and cold trap method, *Journal of Chromatography A*, 787, 205-214.

Knupp, V.F., E.M.A. Leite, and Z.L. Cardeal (2005) Development of a solid phase microextraction-gas chromatography method to determine N-hydroxymethyl-N-methylformamide and N-methylformamide in urine, *J. Chromatogr. B*, 828, 103-107.

Lareo, A.C. and L. Perbellini (1995) Biological monitoring of workers exposed to N,N-dimethylformamide. II. Dimethylformamide and its metabolites in urine of exposed workers, *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 67, 47-52.

NIOSH (2009) <http://www.cdc.gov/niosh/nmam/pdfs/2004.pdf>.

OSHA (2009) <http://www.osha.gov/dts/sltc/methods/organic/org066/org066.html>.

Simonsen, L. and S.P. Laund (1992) A strategy for delineating risks due to exposure to neurotoxic chemicals, *Am. J. Ind. Med.*, 21, 773-792.

U.S. EPA (1999) Compendium of methods TO-15. Determination of volatile organic compounds (VOCs) in air collected in specially-prepared canisters and analyzed by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS), 2nd Ed., EPA/625/R-96/010b, 63pp.

Wrbitzky, R. (1999) Liver function in workers exposed to N,N-dimethylformamide during the production of synthetic textiles, *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 72, 19-25.