

TECHNICAL NOTE

국립중앙도서관 귀중서고 내 알데히드류 및 휘발성유기화합물(VOCs)에 대한 건강위해성평가

이혜원¹⁾ · 임희빈²⁾ · 이귀복³⁾ · 박소연³⁾ · 전정인²⁾ · 이철민^{1),4)}*

¹⁾서경대학교 위해성평가연구소, ²⁾서경대학교 나노생명공학과, ³⁾국립중앙도서관 자료보존연구센터, ⁴⁾서경대학교 화학생명공학과

Risk Assessment of Aldehydes and Volatile Organic Compounds in the National Library of Korea Archive

Hye-Won Lee¹⁾, Hui Been Lim²⁾, Kwi-Bok Lee³⁾, So Yeon Park³⁾, Jeong In Jeon²⁾,
Cheol Min Lee^{1),4)}*

¹⁾Institute of Risk Assessment, SeoKyeong University, Seoul 02713, Korea

²⁾Department of Nano and Biological Engineering, SeoKyeong University, Seoul 02713, Korea

³⁾Research Center of the Records Preservation, National Library of Korea, Seoul 06579, Korea

⁴⁾Department of Chemical & Biological Engineering, SeoKyeong University, Seoul 02713, Korea

Abstract

This study investigates the concentration distribution of aldehydes and volatile organic compounds (VOCs) in the archive of the National Library in Korea and evaluates the health risks to workers from hazardous chemicals. Acetaldehyde had the highest concentration among the nine species of aldehydes present in the archive and the concentration of toluene was the highest among the six species of VOCs. Most of the detected substances showed that their indoor concentrations were higher than the outdoor ones, suggesting the possibility of indoor sources of aldehydes and VOCs. The evaluation of health risks for workers based on these measurement results showed that not all substances were hazardous to the human body. However, considering the possibility of the presence of indoor sources and the potential limits of our study owing its short period, it is necessary to conduct long-term studies on the concentration distribution of indoor pollutants in the archive environment.

Key words : Risk assessment, Aldehydes, VOCs, Library, Archive

1. 서론

공기 오염 물질은 인간의 건강뿐만 아니라 물질의 영속성에도 영향을 미치는 것으로 알려져 있다(Kucera & Fitz, 1995; Bernstein et al., 2004; Fenech et al., 2010;

Manahan, 2017). 특히 이산화황(SO₂), 질소산화물(NO_x), 그리고 오존(O₃)의 경우 유물의 손상을 야기하는 주요 외부 오염물질로, 이들 물질은 유물 보존 기관에서 중요 관심사로 대두되어 실내 모니터링이 일상적으로 수행되어 왔다(Camuffo et al., 2001; Grzywacz, 2006).

Received 13 January, 2020; Revised 1 May, 2020;

Accepted 4 May, 2020

*Corresponding author: Cheol Min Lee, Department of Chemical & Biological Engineering, SeoKyeong University, Seoul 02713, Korea
Phone : +82-2-940-2924
E-mail : cheolmin@skuniv.ac.kr

The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.
© 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.

그러나 지난 수년 간 대기 오염 물질 저감을 위한 노력의 결과로 위 물질들의 대기 중 농도가 감소함에 따라 보존 기관 실내 농도 역시 감소하게 되어 최근에는 SO₂, NO_x, O₃과 같이 주로 실외에서 발생하는 오염물질보다는 유기산과 같은 실내 생성 오염물질로 초점이 옮겨가고 있다(Ryhl-Svendson & Glastrup, 2002; Schieweck et al., 2005).

도서관은 다양한 연령대의 사람들이 사용하는 장소로 공기질이 큰 관심사인 장소 중 하나이며, 도서관 이용자와 직원에게 도서관 공기질은 항상 문제로 지적되고 있다. 도서관 등의 종이 기록물 보존 환경에서 존재하는 오염물질은 아세트산과 포름산을 포함한 유기산과 아세트알데히드 및 포름알데히드 등의 알데히드류 물질이 주된 것으로 알려져 있으며(Blades et al., 2000; Tétrault, 2003; Fenech et al., 2010; Salthammer et al., 2010), 인간 활동과 외부공기 유입과는 별개로 도서관 내 보관된 지류 및 기타 셀룰로오스 물질의 분해가 도서관 내부 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds; VOCs)의 주요 공급원으로 알려져 있다(Emsley & Stevens, 1994; Lattuati-Derieux et al., 2004, 2006; Dupont et al., 2007; Strlič et al., 2007; Ramalho et al., 2009; Kumar et al., 2014). 유기산 및 알데히드 등의 VOCs는 지류 열화의 가속화를 야기할 수 있어 도서관 내 기록물들의 장기 보존 측면에서 반드시 관리가 필요한 물질로, 이에 행정안전부(Ministry of Interior and Safety; MOIS)에서는 「공공기록물 관리에 관한 법률」에 따라 도서관 환경 내 포름알데히드(HCHO)와 총휘발성유기화합물(TVOC)에 대하여 각각 120 µg/m³, 400 µg/m³로 기준을 설정하여 관리하고 있다(MOIS, 2019).

VOCs의 인체에 대한 영향은 만성 및 급성 장애로 알려져 있으며 대부분 암을 발생시킬 가능성이 많은 물질들로(Cho et al., 2002) 환경보건의 측면에서 관리가 매우 중요한 물질 중 하나이다. 그러나 도서관 실내 환경의 경우 국내 실내공기질 관리 체계에 있어 사각지대로, 도서관과 같은 국내 기록물 관리 시설 내 VOCs를 비롯한 유해환경오염물질의 종류 및 분포에 관한 조사는 매우 미비하여(Lee et al., 2010) 지속적인 모니터링이 이루어지지 못하는 실정이다. 실내공기 중 유해환경오염물질의 농도에 대한 연구는 실내 환경 관리뿐만 아니라 실내 오염에 따른 건강 영향을 평가하는 매우 중요한 요인이자

만(Kim et al., 2008) 관련 연구가 적은 관계로 도서관 근무자들의 유해환경오염물질 노출에 따른 건강 영향 평가는 전무하다. 따라서 VOCs 노출로 인한 지류 손상 및 인체 건강 영향 예방을 위한 대책을 마련하고, 도서관 실내 환경의 체계적 관리를 위해서는 우선적으로 도서관 내 VOCs의 종류 및 분포 특성에 대한 파악이 이루어져야 할 것으로 판단된다.

이에 본 연구는 국립중앙도서관 귀중서고를 대상 시설로 선정하여 실내 알데히드류 및 VOCs 농도 분포 특성을 파악하기 위해 현장 조사를 수행하고, 현장 조사 결과를 기반으로 귀중서고 근무자들의 건강 위해성을 평가하기 위한 목적으로 수행되었다. 또한, 위해성평가를 통해 향후 근무자 건강보호 및 도서관 환경의 체계적 관리 방안 수립을 위한 기초 자료를 마련하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 현장 조사

2.1.1. 조사 대상 및 시료채취 지점

국립중앙도서관 귀중서고는 서울시 서초구에 위치한 수용면적 588 m²의 건물로 2000년 8월 완공되었으며, 중층구조로서 1층과 2층으로 구분되어 1층에서는 고서 귀중본을, 2층은 일반서 귀중본을 보관하고 있다. 서장 대부분이 잣나무 집성목으로 만들어졌으며 바닥재는 너도밤나무, 천장 및 벽재는 조습판넬로 시공되어 서고 내부에 목재가 많이 사용된 것으로 조사되었다. 온·습도 및 실내공기질 관리를 위해 공조기를 설치하여 운전하고 있으며 본 연구가 진행된 여름철의 경우 오전 7시 30분부터 오전 8시 30분까지 한 시간 가량 18,900 m³/h의 유량으로 급기가 이루어지며, 오전 9시부터 오후 5시 30분까지 2,000 m³/h의 유량으로 내부 재순환이 이루어지고 있었다. 귀중서고 소독은 1년에 2회 천연 향균제 및 천연 살충제를 사용하여 실시하고 있다.

귀중서고가 위치한 자료보존관의 옥상은 일반 건물 옥상과 같이 시멘트 바닥에 일부분 방수코팅이 되어있으며, 한 쪽 면에는 화단이 조성되어 있다. 나머지 세 면 중 한 면은 도로와 인접해 있고, 두 면은 주차장과 인접되어 있다.

본 연구에서는 2019년 7월 1일 오전 10시, 오후 1시, 오후 6시, 총 3회에 걸쳐 귀중서고 실내·외 공기질 시료를

채취하였다. 실내 공기질 측정은 귀중서고 실내공기질을 대표할 수 있을 것으로 예상되는 2층 중앙 부근에서 측정을 수행하였다. 실외 공기질 측정은 자료보존관 옥상에서 수행되었으며, 이 때 전력 사용을 고려하여 도로와 인접한 벽면에서 측정을 수행하였다.

2.1.2. 측정 및 분석 방법

본 연구의 측정 대상 실내 외 오염물질은 서고 환경에서 존재할 가능성이 있는 포름알데히드(Formaldehyde), 아세트알데히드(Acetaldehyde), 아크로레인(Acrolein), 프로피온알데히드(Propionaldehyde), 크로톤알데히드(Crotonaldehyde), 부틸알데히드(Butylaldehyde), 벤즈알데히드(Benzaldehyde), i-발레르알데히드(3-Methylbutanal), 펜타날(Pentalanal), 헥사날(Hexanal), 2,5-디메틸벤즈알데히드(2,5-Dimethylbenzaldehyde) 등의 알데히드류 11종과 헥산(Hexane), 다이클로로메탄(Dichloromethane), 클로로포름(Chloroform), 1,2-디클로로에탄(1,2-Dichloroethane), 벤젠(Benzene), 트리클로로에탄(1,1,1-Trichloroethane), 톨루엔(Toluene), 테트라클로로에탄(Tetrachloroethane), 에틸벤젠(Ethylbenzene), 1,3-부타디엔(1,3-Butadiene), 4-메틸-2-펜타논(4-Methyl-2-pentanone), m-자일렌(m-Xylene), p-자일렌(p-Xylene), o-자일렌(o-Xylene), 스티렌(Styrene), 카본테트라클로라이드(Carbondetrachloride), 헥사데칸(Hexadecane), 비닐클로라이드(Vinylchloride), 부틸아세테이트(Butylacetate), 이소부틸알콜(Isobutylalcohol), 메틸에틸케톤(Methyl-ethyl-ketone) 등의 VOCs 21종으로 온도와 상대습도를 함께 측정하였다. 측정 및 분석은 환경부 「실내공기질 공정시험기준」에 준하여 실시하였다.

알데히드류의 포집은 Mini-pump(Model: MP-Σ30, SIBATA)와 DNPH 카트리지를 이용하였으며, 시료채취 시 오존의 영향을 차단하기 위하여 DNPH 카트리지에 오존 스크리버를 부착하였다. 바닥으로부터 1 m 높이에서 1.0 L/min의 유량으로 30분 동안 시료를 채취하였으며 채취 후 카트리지 양쪽 끝에 플라스틱 캡을 씌워 밀봉 후 4℃ 이하 냉장보관 하였다. 시료가 채취된 DNPH 카트리지는 아세트니트릴 용매를 이용하여 DNPH 유도체를 추출한 후 용액 일부를 고성능 액체 크로마토그래피(High-Performance Liquid Chromatography; HPLC)에 주입하고, 360 nm UV 검출기를 이용하여 정량하였다.

기타 VOCs의 시료 채취는 Mini-pump(Model: MP-Σ30, SIBATA)와 Tenax-TA 고체흡착관을 이용하여 바닥으로부터 약 1 m 떨어진 위치에서 0.1 L/min의 유량으로 30분 동안 수행되었으며, 채취 후 흡착관 양쪽 끝을 밀봉하여 4℃ 이하에서 냉장보관 하였다. 시료가 채취된 흡착관은 열탈착장치를 통해 열탈착한 후 GC/MSD (Gas Chromatography/Mass Selected Detector)를 이용하여 정량하였다.

2.2. 건강위해성평가

본 연구는 현장 조사에서 검출된 알데히드류 및 VOCs 노출에 의한 귀중서고를 이용하는 기록물 관리자의 건강위해성을 평가하기 위하여 환경부 「한국노출계수핸드북」 및 근무환경 조사를 통해 노출계수 및 노출시나리오를 작성하였으며, 기록물 관리자의 귀중서고 이용에 따른 오염물질 별 노출량은 귀중서고에서 조사된 오염물질 농도와 노출시나리오에 따른 노출계수 값을 활용하여 평생평균일일용량(Lifetime Average Daily Dose; LADD)과 평균일일용량(Average Daily Dose; ADD)을 산출하였다.

$$LADD = \frac{C \times IR \times ED \times EF \times ET}{BW \times LT} \quad (1)$$

$$ADD = \frac{C \times IR \times ED \times EF \times ET}{BW \times AT} \quad (2)$$

- 여기서, LADD : 평생평균일일용량 (mg/kg·day)
- ADD : 평균일일용량 (mg/kg·day)
- C : 오염물질의 공기 중 농도 (mg/m³)
- IR : 호흡률 (m³/day)
- ED : 노출기간 (year)
- EF : 노출빈도 (day/year)
- ET : 무명수, 노출시간 (hr/hr)
- BW : 체중 (kg)
- LT : 평균 수명 (day)
- AT : 평균 노출일수 (day)

산출된 LADD는 오염물질 별 단위위해도(Unit Risk; UR)를 평균 체중(Body Weight; BW) 및 호흡률(Inhalation Rate; IR)로 보정한 발암잠재력(Cancer Potency Factor; CPF)과 곱하여 초과발암위해도(Excess Cancer Risk; ECR)를 산출하였으며, ADD는 참고용량

Table 1. Toxicological information of aldehydes and VOCs

Pollutant	Classification	Exposure route	IUR ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CPF ($\text{mg}/\text{kg}\cdot\text{day}$) ⁻¹	RfC (mg/m^3)	DNEL (mg/m^3)	RfD ($\text{mg}/\text{kg}\cdot\text{day}$)
Benzene	carcinogenic	Inhalation	5×10^{-6}	1.75×10^{-2}	-	-	-
Formaldehyde	carcinogenic	Inhalation	1.3×10^{-5}	4.55×10^{-2}	-	-	-
Acetaldehyde	carcinogenic	Inhalation	2.29×10^{-5}	8.015×10^{-3}	-	-	-
Propionaldehyde	noncarcinogenic	Inhalation	-	-	0.008	-	2.29×10^{-3}
Methyl-ethyl-ketone	noncarcinogenic	Inhalation	-	-	5	-	1.428
Hexanal	noncarcinogenic	Inhalation	-	-	-	2.9	0.828
Toluene	noncarcinogenic	Inhalation	-	-	5	-	1.428
Hexane	noncarcinogenic	Inhalation	-	-	0.7	-	0.2

Table 2. Exposure factors used in this study

	Unit	Value
Body Weight (BW)	kg	70
Inhalation Rate (IR)	m^3/day	20
Exposure Duration (ED)	year	10/20/30/40
Exposure Frequency (EF)	day/year	230
Exposure Time (ET)	hr/hr	1/24
Life Time (LT)	day	30,295
Average Time (AT)	day	3,650/7,300/10,950/14,600

(Reference Dose; RfD)로 나누어 위험지수(Hazard Index; HI)를 산출하였다.

$$ECR = CPF \times LADD \quad (3)$$

$$HI = \frac{ADD}{RfD} \quad (4)$$

2.2.1. 유해성 확인 (Hazard Identification)

건강위해성평가의 첫 번째 단계인 유해성 확인 단계에서는 대상 물질의 유해성을 확인하고, 발암 물질과 비발암 물질로 구분하였다. 미국 환경보호청(US EPA)의 IRIS (Integrated Risk Information System)와 유럽연합(EU)의 ECHA (European Chemicals Agency)를 이용하여 대상 물질별 단위위해도, 흡입독성참고치(Reference concentration; RfC), 무영향도출수준(Derived No-Effect level; DNEL) 등의 호흡 노출에 대한 공신력 있는 자료를 수집하였다.

2.2.2. 용량-반응 평가(Dose-response assessment)

유해성 확인 단계에서 구축된 독성자료를 기반으로

용량-반응 평가를 수행하였다. 이후 발암물질에 대한 초과발암위해도를 산출하기 위하여 단위위해도는 체중 및 호흡률로 보정하여 발암잠재력으로 변환하며, 비발암물질에 대한 위험지수를 산출하기 위해서 흡입독성참고치와 무영향도출수준을 참고용량으로 변환하였다(Table 1.)

2.2.3. 노출 평가(Exposure assessment)

귀중서고 근무자의 알데히드류 및 VOCs에 대한 노출량을 산정하기 위해 Table 2와 같이 노출계수를 결정하였다. 체중, 호흡률, 기대수명의 경우 성인 평균 수치인 70 kg, 20 m^3/day , 83세를 사용하였다(ME, 2007). 근무시간의 경우 주 5일제로 1년에 230일, 하루에 1시간 근무하는 것으로 가정하였으며, 근무년수를 10년, 20년, 30년, 40년으로 나누어 노출 평가를 수행하였다.

2.2.4. 위해도 결정(Risk characterization)

용량-반응 평가 및 노출 평가 자료를 기반으로 위해도를 결정하였다. 발암물질의 경우 초과발암위해도를, 비발암물질의 경우 위험지수를 각각 산출하였다. 초과발암

Table 3. The concentrations of aldehydes and VOCs in the valuable archive

Pollutant	Mean \pm S.D. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		
	Indoor	Outdoor	I/O ratio
Formaldehyde	26.87 \pm 1.79	16.23 \pm 15.43	1.66
Acetaldehyde	157.23 \pm 6.43	11.33 \pm 11.49	13.87
Propionaldehyde	6.03 \pm 1.03	2.15 \pm 0.35	2.81
Crotonaldehyde	2.53 \pm 1.54	4.00	0.63
Butylaldehyde	5.10 \pm 0.96	2.50 \pm 0.14	2.04
Benzaldehyde	2.25 \pm 0.49	2.25 \pm 0.07	1.00
3-Methylbutanal	1.10	2.40	0.46
Pentanal	2.90 \pm 0.61	1.40	2.07
Hexanal	3.00 \pm 1.05	3.60	0.83
Methyl-ethyl-ketone	12.27 \pm 1.21	-	-
Hexane	16.27 \pm 1.91	9.60 \pm 2.12	1.69
Isobutylalcohol	4.00	-	-
Benzene	6.43 \pm 0.23	4.20 \pm 0.71	1.53
Toluene	66.43 \pm 10.69	7.87 \pm 3.36	8.44
Ethylbenzene	-	3.40	-

위해도는 1.0×10^{-5} 를 기준으로 발암위해 가능성을 판단하였다. 위험지수는 일반적으로 1을 기준으로 이를 초과하면 위해 가능성이 있는 것으로 판단하지만, 본 연구에서는 귀중서고 이외의 도서관 환경에서의 노출을 고려하여 보다 엄격하게 0.1을 기준으로 설정하였다.

3. 결과

3.1. 귀중서고 실내·외 알데히드류 및 VOCs 농도 분포 조사

Table 3은 알데히드 11종 및 기타 VOCs 21종 중 검출된 물질들의 실내·외 농도 및 I/O ratio를 정리하여 표로 나타낸 것이다. 도서관 실내·외 공기 중 검출 물질은 포름알데히드, 아세트알데히드, 프로피온알데히드, 크로톤알데히드, 부틸알데히드, 벤즈알데히드, i-발레르알데히드, 펜타날, 헥사날 등의 알데히드 9종과 헥산, 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 이소부틸알콜, 메틸에틸케톤 등의 VOCs 6종이었다.

귀중서고 내 알데히드류 농도 분포를 살펴보면 아세트알데히드의 평균 농도가 $157.23 \pm 6.43 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 높은 농도를 보였으며, 포름알데히드가 평균 $26.87 \pm$

$1.79 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 아세트알데히드에 이어 두 번째로 높은 농도로 조사되었다. 두 물질의 I/O ratio는 각각 13.87, 1.66으로 1보다 높아 실내 오염원이 존재할 가능성이 있는 것으로 나타났으며, 특히 아세트알데히드의 경우 실내의 농도가 실외의 약 14배에 달하는 것으로 나타났다. 포름알데히드는 「공공기록물 관리에 관한 법률」에 따른 기준($120 \mu\text{g}/\text{m}^3$)이 있는 유일한 오염물질로, 기준과 비교하였을 때 평균 농도가 기준의 10% 수준인 것으로 나타났다. 프로피온알데히드, 부틸알데히드, 펜타날의 실내 평균 농도는 각각 $6.03 \pm 1.03 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $5.10 \pm 0.96 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $2.90 \pm 0.61 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이며, I/O ratio는 각각 2.81, 2.04, 2.07로 1보다 높아 실내 오염원이 존재할 가능성이 있는 것으로 나타났지만 농도 자체는 높지 않은 것으로 조사되었다. 이외에 헥사날, 크로톤알데히드, 벤즈알데히드, i-발레르알데히드의 경우 미량 검출되었으며, I/O ratio가 각각 0.83, 0.63, 1.00, 0.46으로 1보다 작아 실내 발생원이 존재하지 않는 것으로 조사되었다.

개별 VOCs 중에서는 톨루엔의 실내 평균 농도가 $66.43 \pm 10.69 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 높은 것으로 조사되었다. 톨루엔은 일반적으로 대기 중 가장 많은 비중을 차지하고 있는 휘발성 유기화합물로 잘 알려져 있으며, 이에 따라

Table 4. The results of risk assessment of aldehydes and VOCs

Pollutant	ECR				HI
	10yr	20yr	30yr	40yr	
Benzene	1.02E-7	2.04E-7	3.07E-7	4.09E-7	-
Formaldehyde	1.10E-6	2.20E-6	3.31E-6	4.10E-6	-
Acetaldehyde	1.14E-6	2.28E-7	3.42E-6	4.56E-6	-
Propionaldehyde		-			< 0.1
Methyl-ethyl-ketone		-			< 0.1
Hexanal		-			< 0.1
Toluene		-			< 0.1
Hexane		-			< 0.1

톨루엔의 농도가 가장 높게 나타난 것은 당연한 결과로 여겨진다. 톨루엔의 I/O ratio는 8.44로 주요 발생원이 실내에 존재할 가능성이 있는 것으로 조사되었다. 헥산과 벤젠의 귀중서고 내 평균 농도는 각각 $16.27 \pm 1.91 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $6.43 \pm 0.23 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 톨루엔에 비해 매우 낮은 농도를 보였지만, I/O ratio 역시 각각 1.69, 1.53으로 두 물질 모두 1을 초과하여 실내에 오염원이 존재할 가능성이 있다고 판단된다. 또한, 메틸에틸케톤의 경우 실내 평균 농도가 $12.27 \pm 1.21 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 미량 검출되었으나, 실외에서는 검출되지 않아 실내 발생원이 존재하는 것으로 의심된다. 이소부틸알콜 및 에틸벤젠은 실내 또는 실외에서 단발적으로 검출되었으나 그 농도가 매우 낮게 조사되었다.

3.2. 귀중서고 내 알데히드류 및 VOCs에 대한 건강위해성평가

귀중서고 실내·외 알데히드류 및 VOCs 농도 분포 조사 결과 검출된 유해오염물질들에 대하여 귀중서고 근무자들을 대상으로 건강위해성평가를 수행하였으며, 그 결과를 표로 정리하여 나타내었다(Table 4). 발암성물질로 구분된 포름알데히드와 아세트알데히드, 그리고 벤젠의 경우 초과발암위해도(ECR)를 산출하였으며, 비발암물질인 이산화황, 프로피온알데히드, 메틸에틸케톤, 헥사날, 톨루엔, 헥산, 그리고 이산화황의 경우 위험지수(HI)를 산출하였다.

발암성물질의 경우 근속년수(10년, 20년, 30년, 40년)에 따른 초과발암위해도도를 산출하였다. 포름알데히드의 경우 근속년수에 따라 각각 1.10×10^{-6} , 2.20×10^{-6} ,

3.31×10^{-6} , 4.41×10^{-6} 로 기준인 1.0×10^{-5} 를 초과하지 않아 귀중서고 내 근무 시 포름알데히드 노출에 따른 발암위해가 현저히 낮은 것으로 판단된다. 아세트알데히드의 경우 근속년수에 따라 각각 1.14×10^{-6} , 2.28×10^{-6} , 3.42×10^{-6} , 4.56×10^{-6} 로 포름알데히드와 마찬가지로 발암위해가 없는 것으로 나타났다.

비발암물질의 경우 귀중서고 내 유해오염물질 노출에 따른 위험지수를 산출하였으며, 그 결과 이산화황, 프로피온알데히드, 메틸에틸케톤, 헥사날, 톨루엔, 헥산 모두 기준인 0.1 미만으로 조사되어 인체에 위해가 없을 것으로 판단된다.

4. 고 찰

귀중서고 내 존재하는 알데히드류와 VOCs와 같은 유해오염물질의 농도 분포 조사 및 귀중서고 근무자들의 위해성평가를 수행한 결과, 발암물질 및 비발암물질 모두 인체에 대한 위해가 없는 것으로 조사되었다. 그러나 본 연구에서 근무자들의 유해오염물질에 대한 노출량을 평가하기 위하여 수행된 귀중서고 내 유해오염물질 농도 분포 조사의 경우 단발적으로 수행되었기 때문에 건강위해성평가 시 노출평가 단계에서 과소평가 또는 과대평가가 이루어질 수 있다는 한계를 지니고 있다. 이러한 불확실성을 최소화하기 위하여 하루 중 오전 10시, 오후 1시, 오후 6시 세 번 측정하여 이들의 평균값을 사용하였다. 검출된 물질의 대부분이 I/O ratio가 1을 초과함에 따라 실내 오염원이 존재하는 것으로 판단되며, 이로 인해 공기 중 알데히드 및 VOCs의 농도가 증가할 수 있을 것으로

사료된다. 특히 검출된 물질 중 아세트알데히드와 톨루엔의 I/O ratio가 각각 13.87, 8.44로 매우 높게 조사되었다.

일반적으로 알데히드류 및 VOCs가 문화재 및 기록물 보관 환경에 존재할 경우 수집품들의 분해를 가속화할 수 있는 것으로 알려져 있으며, 알데히드류의 산화물이 지류에 흡수될 경우, 지류를 구성하고 있는 셀룰로오스를 분해하여 열화를 야기할 수 있다(Fenech et al., 2010; Strlič et al., 2010). 이렇게 분해된 셀룰로오스는 알데히드 및 유기산의 주요 공급원으로 작용하여 지류 열화를 더욱 촉진하게 되며(positive feedback), 실내 공기 중 알데히드 및 유기산 농도가 높아지는 원인으로 작용할 것으로 판단된다. 특히 본 연구의 대상 시설인 국립중앙도서관 귀중서고의 경우, 보관된 고서의 연식이 1950년대 이전으로 아세트산과 같은 유기산이 방출되는 환경으로 이루어져 있다(Gibson, 2012). 또한, 이러한 고서들은 현재 잣나무 집성목의 목재서장에 보관되고 있는데, 잣나무와 같은 침엽수는 활엽수에 비해 리그닌 함유량이 높아 리그닌 분해 과정에서 포름산 및 아세트산과 같은 유기산을 보다 많이 방출하는 것으로 알려져 있다. 이들은 포름알데히드 및 아세트알데히드의 산화 물질로서, 귀중서고 내 알데히드류 분석 결과 아세트알데히드와 포름알데히드의 농도가 높게 나타난 것과 상당한 관련이 있을 것으로 판단된다. 따라서 서고 환경에서의 유기산 분포를 조사하고 이들의 지류 및 인체에 대한 영향 평가 및 관리에 관한 연구가 추가적으로 수행되어야 함을 제안하는 바이다.

실내 톨루엔의 경우 일반적으로 페인트, 왁스, 니스 등과 같은 유기용제와 난방기구, 벽지 등의 제품에서 발생하는 것으로 알려져 있으며(Baek et al., 2006), 담배나 자동차 연료 등 실외에서 발생한 톨루엔이 환기시스템 가동에 따라 급기 시 실내로 유입되기도 한다. 본 연구대상 시설인 국립중앙도서관 귀중서고의 경우 2000년 8월에 완공되었으며, 리모델링 수행 사례가 없어 건축자재나 접착제, 페인트와 같은 유기용제로 인한 영향은 매우 적을 것으로 판단된다. 또한, 소독 시에도 천연 향균제 및 천연 살충제를 사용하여 실내에서 사용되는 유기용제는 없는 것으로 조사되었다. 그럼에도 실내 톨루엔의 농도가 상당히 높게 나타난 것은 귀중서고의 환기시스템 운영 현황을 고려했을 때, 출근시간대(오전 7시 30분 ~ 오

전 8시 30분)에 급기가 이루어짐에 따라 차량의 운행으로 인하여 발생한 톨루엔이 실내로 유입되고, 이후 내부 재순환만이 이루어져 실내에 축적되었기 때문인 것으로 사료된다. 그러나 본 연구는 단편적으로 수행되었기 때문에 측정 시간, 계절 등에 따라 결과가 달라질 것으로 판단된다. 따라서 향후 실내의 VOCs 농도에 대하여 지속적으로 모니터링하고, 그 발생원을 규명하여 관리하는 것이 바람직할 것으로 판단된다.

이외에 실내에서 검출된 헥산, 벤젠, 메틸에틸케톤, 프로피온알데히드, 부틸알데히드, 펜타날 등의 유해화학물질의 경우 I/O ratio가 1보다 큰 것으로 조사되어 실내에 발생원이 있는 것으로 의심되지만, 아세트알데히드 및 톨루엔과 비교했을 때 미량 검출되어 발생원의 실내 농도에 대한 영향이 크지 않은 것으로 판단된다. 헥산과 메틸에틸케톤, 프로피온알데히드의 경우 주로 자동차 연료나 담배와 같은 실외 오염원으로부터 발생하는 것으로 알려져 있어(U.S. EPA, 2019) 톨루엔과 마찬가지로 급기 시 실내로 유입된 후 외부로 배출되지 못해 실내에 축적된 것이 원인으로 사료된다. 또한, 벤젠, 부틸알데히드, 펜타날의 경우 접착제나 인쇄물, 건축자재 등의 실내 오염원이 원인이지만(U.S. EPA, 2019) 건축연수가 오래되었고, 보관된 자료들 역시 오래된 것을 고려할 때 그 영향이 매우 미미하여 미량 검출된 것으로 판단된다.

국립중앙도서관 귀중서고는 측정이 진행되었던 기간 동안 오전 7시 30분부터 오전 8시 30분까지 한 시간 가량 18,900 m³/h의 유량으로 급기가 이루어지며, 오전 9시부터 오후 5시 30분까지 내부 재순환이 이루어지고 있었다. 환기시스템 또는 공기청정시스템은 일반적으로 쾌적한 실내공기질을 유지하기 위하여 실내오염물질을 저감하는 데 사용되고 있다(Kim et al., 2020). 이러한 실내오염물질은 환기량 또는 환기횟수가 증가함에 따라 농도의 감소율 역시 증가하며(Choi et al., 2006), 환기시스템 사용 시 적정 환기량을 설정하는 것이 필요하다(Chang, 2010). 본 연구에서 국립중앙도서관 귀중서고의 실내 공기 중 유해화학물질에 대한 위해는 현저히 낮은 것으로 조사되었으며, 건강 영향을 고려했을 때 시간당 급기량은 적절한 것으로 판단된다. 그러나 측정기간(여름철) 동안의 급기 시간대는 오전 7시 30분부터 오전 8시 30분까지인 반면, 겨울철 급기 시간대는 오후 12시부터 오후 1시까지로 하루에 한 번만 급기가 이루어지는

것을 고려할 때 계절에 따른 실내 유해화학물질의 농도 분포가 상이할 것으로 판단되며, 이에 따라 건강위해성 평가 내용이 달라질 것으로 판단된다. 또한, 검출된 일부 유해화학물질이 외기로부터 유입되어 잘 배출되지 못하고 실내에 축적된 것을 고려할 때 급기뿐만 아니라 배기가 잘 이루어지도록 환기시스템을 조정해야 할 것으로 사료되며, 향후 환기량 환기횟수와 급기시간, 실내 유해화학물질 농도와의 연계분석이 추가적으로 연구되어야 할 것으로 판단된다.

결과적으로 본 연구에서 귀중서고 근무 환경 중 유해화학물질의 인체에 대한 위하는 현저히 낮았으나, 각종 오염원으로 인하여 실내 알데히드 및 VOCs의 농도가 증가할 가능성이 존재하는 것으로 조사되었다. 그러나 이와 같은 결과는 단기 조사로부터 얻은 것으로 귀중서고의 실내 공기질에 대하여 보다 정확한 결과를 확보하기 위해서는 향후 귀중서고 내 알데히드류 및 VOCs의 농도 분포에 대한 연구가 추가적으로 수행되어야 하며, 이들 물질에 대한 지속적인 모니터링이 필요하다.

5. 결론

본 연구는 국립중앙도서관 내 귀중서고를 대상으로 실내 알데히드류 및 휘발성유기화합물의 농도 분포를 조사하고, 이를 활용하여 귀중서고 근무자에 대한 건강위해성평가를 수행하였으며, 주요 결과는 다음과 같다.

1. 귀중서고 내 알데히드류의 경우 아세트알데히드가 가장 높은 농도를 보였으며, 포름알데히드가 그 뒤를 이었다. 실내 오염원의 존재 여부를 파악하기 위하여 I/O ratio를 살펴본 결과, 아세트알데히드의 경우 13.87로 실내의 농도가 실외의 약 14배에 달하는 것으로 나타났으며 포름알데히드의 경우 1.66으로 두 물질 모두 I/O ratio가 1을 초과하여 실내에 발생원이 존재하는 것으로 판단된다. 기타 알데히드류의 경우 실내 농도가 모두 $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 미만으로 낮게 조사되었으나 일부 물질의 I/O ratio가 아세트알데히드 및 포름알데히드와 마찬가지로 1을 초과하여 실내 오염원이 있을 것으로 판단된다. 이들 물질은 여러 연구에서 지류 열화에 영향을 미치는 것으로 보고되고 있으며, 산화 물질인 유기산의 경우 셀룰로오스의 분해를 촉진한다. 또한, 셀룰로오스 분해로 인해 알데히드류 및 유기산의 농도 증가를 야기하여 결과적으로

지류 열화의 양성 피드백 반응을 초래하므로 지속적인 모니터링과 관리가 필요할 것으로 판단된다.

2. 귀중서고 내 휘발성유기화합물의 경우 톨루엔이 가장 높게 조사되었다. 톨루엔의 경우 대기 중 비중이 큰 화학물질이기 때문에 이러한 결과는 당연하다 말할 수 있으나 I/O ratio가 8.44로 실내에 오염원이 존재하는 것으로 판단되며, 기타 휘발성유기화합물의 경우 $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 내외로 미량 검출되었으나 일부 물질의 경우 실내 농도가 실외 농도의 약 2배로 톨루엔과 마찬가지로 실내에 발생원이 존재하는 것으로 판단되어 휘발성유기화합물에 대한 지속적인 모니터링과 관리가 필요하다.

3. 현장조사를 통해 검출된 알데히드류 및 휘발성유기화합물에 대한 근무자의 건강위해성을 평가한 결과, 모든 물질이 인체에 대한 발암위해 및 비발암위해가 없는 것으로 조사되었다. 그러나 본 연구는 귀중서고 내 유해화학물질에 대하여 단기간에 수행된 연구로, 이로 인해 발생한 불확실성으로 인하여 결과의 과소·과대평가 가능성이 있으며 검출된 물질들이 대부분 실내 발생원이 존재하는 것을 고려했을 때, 향후 귀중서고 내 유해화학물질 농도 분포에 대한 장기적인 연구가 수행되어야 할 것으로 사료된다. 이러한 불확실성에도 불구하고 본 연구는 국내 종이 기록물 보관 환경에서 다양한 알데히드류 및 휘발성유기화합물의 농도 분포를 조사하고, 이들에 대한 건강위해성을 평가하여 국내 서고 환경에서의 근무자 건강 보호 및 체계적 실내공기질 관리방안 수립을 위한 기초자료를 마련했다는 점에서 의미가 있다.

감사의 글

본 연구는 국립중앙도서관 「국립중앙도서관 귀중서고 보존환경 안정성 분석 및 개선방안 연구」로 지원받아 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

- Back, S. O., Park, D. G., Pak, S. Y., Lee, Y. J., 2006, Impact assessment of remodeling works on indoor air quality in a university library building, J. KOSAE, 22, 876-887.
- Bernstein, J. A., Alexis, N., Barnes, C., Bernstein, I. L., Nel, A., Peden, D., Diaz-Sanchez, D., Tarlo, S. M., Williams, P. B., 2004, Health effects of air pollution, J. Allergy

- Clin. Immunol., 114,1116-23.
- Blades, N., Oreszczyn, T., Cassar, M., Bordass, W., 2000, Guidelines on pollution control in museum buildings, Museums Association.
- Camuffo, D., Van Grieken, R., Busse, H. J., Sturaro, G., Valentino, A., Bernardi, A., Blades, N., Shooter, D., Gysels, K., Wieser, M., Kim, O., Ulrych, U., 2001, Environmental monitoring in four European museums, Atmos. Environ., 35, S127-S140.
- Chang, H. J., 2010, A Study on the recommended ventilation rates in bed rooms and air exchange rates between rooms, J. Reg. Assoc. Archit. Inst. Korea, 12, 229-236.
- Choi, S. Y., Kim, S. H., Yee, J. J., 2006, The Effect on indoor air quality improvement by ventilation rate in newly built apartment, Korean J. Air-Cond. Refrig. Eng., 18, 649-655.
- Dupont, A. L., Egasse, C., Morin, A., Vasseur, F., 2007, Comprehensive characterisation of cellulose-and lignocellulose-degradation products in aged papers: capillary zone electrophoresis of low-molar mass organic acids, carbohydrates, and aromatic lignin derivatives, Carbohydr. Polym., 68, 1-16.
- Emsley, A. M., Stevens, G. C., 1994, Kinetics and mechanisms of the low-temperature degradation of cellulose, Cellulose, 1, 26-56.
- Fenech, A., Strlič, M., Cigić, I. K., Levart, A., Gibson, L. T., De Bruin, G., Ntanos, K., Kolar, J., Cassar, M., 2010, Volatile aldehydes in libraries and archives, Atmos. Environ., 44, 2067-73.
- Gibson, L. T., Ewlad-Ahmed, A., Knight, B., Horie, V., Mitchell, G., Robertson, C. J., 2012, Measurement of volatile organic compounds emitted in libraries and archives: an inferential indicator of paper decay?, Chem. Cent. J., 6, 42.
- Grzywacz, C. M., 2006, Monitoring for gaseous pollutants in museum environments: Getty Publications, 1st ed., The Getty Conservation Inc., Los Angeles.
- Jo, S. J., Shin, D. C., Chung, Y., Lee, D. H., Breyse, P. N., 2002, The Development of exposure assessment tools for risk assessment of volatile organic compounds, J. Environ. Toxicol., 17,147-60.
- Kim, D. S., Kim, J. H., Lee, T. J., Hwang, I. J., 2008, Investigation of indoor air quality and the characteristics of particulate matter distribution in a university library, J. Odor Indoor Environ., 5, 24-36.
- Kim, H. J., Kim, J. S., Lee, J. M., Kim, D. H., 2020, The effect of ventilation on reducing the concentration of hazardous substances in the indoor air of a Korean living, Anal. Sci. Technol., 33, 58-65.
- Kucera, V., Fitz, S., 1995, Direct and indirect air pollution effects on materials including cultural monuments, Water, Air, and Soil Pollution, 85, 153-65.
- Kumar, A., Singh, B. P., Punia, M., Singh, D., Kumar, K., Jain, V., 2014, Assessment of indoor air concentrations of VOCs and their associated health risks in the library of Jawaharlal Nehru University, New Delhi, Environ. Sci. Pollut. Res., 21, 2240-2248.
- Lattuati-Derieux, A., Bonnassies-Termes, S., Lavédrine, B., 2004, Identification of volatile organic compounds emitted by a naturally aged book using solid-phase microextraction/gas chromatography/mass spectrometry, J. Chromatogr. A, 1026, 9-18.
- Lattuati-Derieux, A., Bonnassies-Termes, S., Lavédrine, B., 2006, Characterisation of compounds emitted during natural and artificial ageing of a book. Use of headspace-solid-phase microextraction/gas chromatography/mass spectrometry, J. Cult. Heritage, 7, 123-33.
- Lee, C. M., Lee, J. J., Sim, I. S., Bong, C. K., Park, S. J., 2010, A Study on comparison of indoor air quality at stock rooms in national archives and general library, J. Odor Indoor Environ., 7, 156-65.
- Manahan, S., 2017, Environmental chemistry, 10th ed., CRC press, Boca Raton.
- Ministry of Environment (ME), 2007, Korean Exposure Factors Handbook.
- Ministry of the Interior and Safety (MOIS), 2019, Enforcement Decree of the Public Records Management Act : Article 60 (1).
- Ramalho, O., Dupont, A. L., Egasse, C., Lattuati-Derieux, A., 2009, Emission rates of volatile organic compounds from paper, E-Preserv. Sci., 6, 53-59.
- Ryhl-Svendsen, M., Glastrup, J., 2002, Acetic acid and formic acid concentrations in the museum environment measured by SPME-GC/MS, Atmos. Environ., 36, 3909-3916.
- Salthammer, T., Mentese, S., Marutzky, R., 2010, Formaldehyde in the indoor environment, Chem. Rev., 110, 2536-2572.
- Schieweck, A., Lohrengel, B., Siwinski, N., Genning, C., Salthammer, T., 2005, Organic and inorganic pollutants

- in storage rooms of the Lower Saxony State Museum Hanover, Germany, *Atmos. Environ.*, 39, 6098-6108.
- Strlič, M., Cigić, I., Kolar, J., De Bruin, G., Pihlar, B., 2007, Non-destructive evaluation of historical paper based on pH estimation from VOC emissions, *Sensors*, 7, 3136-3145.
- Strlič, M., Menart, E., Cigić, I. K., Kolar, J., De Bruin, G., Cassar, M., 2010, Emission of reactive oxygen species during degradation of iron gall ink, *Polym. Degrad. Stab.*, 95, 66-71.
- Tétreault, J., 2003, *Airborne pollutants in museums, galleries and archives: risk assessment, control strategies and preservation management*, 1st ed., Canadian Conservation Institute, Ottawa.
- U. S. Environmental Protection Agency, 2019, <https://comptox.epa.gov/dashboard>.
-
- Researcher. Hye-Won Lee
Institute of Risk Assessment, SeoKyeong University
gpdnsis@naver.com
 - Graduate student. Hui-Been Lim
Department of Nano and Biological Engineering,
SeoKyeong University
hibin016@skuniv.ac.kr
 - Director. Kwi-Bok Lee
Research Center of the Records Preservation, National
Library of Korea
kuibok@korea.kr
 - Conservator. So-Yeon Park
Research Center of the Records Preservation, National
Library of Korea
vet16@korea.kr
 - Graduate student. Jeong-In Jeon
Department of Nano and Biological Engineering,
SeoKyeong University
hhzz01@skuniv.ac.kr
 - Professor. Cheol-Min Lee
Department of Chemical & Biological Engineering,
SeoKyeong University
cheolmin@skuniv.ac.kr