

Identification of process generating formaldehyde in a furniture manufacturer

Kye-mook Yoo and Mi-Young Lee[★]

Korea Occupational Safety and Health Agency, Occupational Safety and Health Research Institute, Ulsan 681-230, Korea

(Received September 22, 2014; Revised October 11, 2014; Accepted October 11, 2014)

특정 가구 제조 공장의 포름알데히드 발생 공정 노출 평가

유계목 · 이미영[★]

한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원

(2014. 9. 22. 접수, 2014. 10. 11. 수정, 2014. 10. 11. 승인)

Abstract: Formaldehyde is defined as carcinogen causing leukaemia, lymphoma or nasopharyngeal carcinoma at high level of exposure. Furniture-manufacturing workers can be exposed to formaldehyde, which implies serious impact on health of the workers. The authors carried out ambient monitoring of formaldehyde in the field, and identified the source of formaldehyde generated during the working process by testing the condition in the laboratory settings. After sampling formaldehyde in the air with 2,4-DNPH (2,4-dinitrophenylhydrazine) coated silica gel, we extracted formaldehyde derivative with acetonitrile and analyzed the extract using HPLC with UV detector at 360 nm. Formaldehyde was separated by ACQUITY UPLC BEH C₁₈ column at a flow rate of 0.5 mL/min using 45% acetonitrile as mobile phase. The workers were exposed to higher level of formaldehyde than normal air. Formaldehyde up to 0.31 ppm was detected in the process of veneer attachment, which exceeded 0.3 ppm, the ceiling value of ACGIH standard. The laboratory test of measuring formaldehyde generated from the glue and veneer used in the attachment process resulted in more formaldehyde generation as the temperature increased, and more from the veneer. Heating the veneer to 100-150 °C following the real condition of the manufacturing site generated 1.14-2.70 ppm of formaldehyde from the sample, which was 2-5 times higher level than Korean limit of exposure (0.5 ppm). As the workers handling and processing the veneer which was produced by wet process had high possibility to be exposed to formaldehyde, urgent improvement and management of working environment of furniture manufacturer is demanded.

요 약: 포름알데히드는 대표적인 직업성 발암물질로, 고농도에 노출되면 사람에게 백혈병이나 임파종, 비인두암 등을 일으킬 수 있다. 본 연구는 포름알데히드의 직업적 노출이 높은 가구목재 제조업 중 1 개 사업장을 대상으로 공정별 공기 중 포름알데히드 농도를 평가하고, 공기 중 포름알데히드 농도가 가장 높은 무늬목 부착 공정에서 사용되는 재료의 실험실내 포름알데히드 발생 및 분석을 통하여 가구 제조 사업장의 포름알데히드의 발생 현황을 파악하고자 하였다. 2,4-디니트로페닐히드라진 코팅 실리카겔 흡

[★] Corresponding author

Phone : +82-(0)52-703-0873 Fax : +82-(0)52-703-0335

E-mail : cookmom@kosha.or.kr

착관에 0.2 L/min의 유량으로 6 시간동안 공기 시료를 포집하고 아세토니트릴로 탈착하여 HPLC-UV로 분석하였다. UV 검출 파장은 360 nm였고, ACQUITY UPLC BEH C₁₈ (100×2.1 mm, 1.7 μm, Waters, U.S.A.) 컬럼과 45% 아세토니트릴 이동상을 사용하여 유속을 0.5 mL/min으로 설정하여 분석하였다. 가구 제조 사업장의 포름알데히드 최고 농도는 0.31 ppm으로, 미국 ACGIH의 천장값 농도 기준인 0.3 ppm을 초과하였다. 재단, 조립, 샌딩 등의 공정에서도 포름알데히드 농도는 공장 외부의 농도보다 7-21 배 높은 수준이었다. 무늬목 부착 공정에서 목재로부터 발생하는 포름알데히드는 사업장 실제 적용 온도인 100-150 °C에서 1.14-2.70 ppm으로, 국내 노출기준인 0.5 ppm에 비해 2-5 배 이상 높아, 습식 무늬목을 취급하는 사업장 및 공정 근로자는 포름알데히드에 노출될 가능성이 높은 노출 위험군임을 확인하였다.

Keywords: formaldehyde, furniture manufacturer, veneer, ambient monitoring

1. 서 론

가구제조에 사용되는 가공 목재로는 주로 섬유판(fiberboard)과 파티클 보드(particle board, PB)가 사용되는데 섬유판은 목섬유를 주원료로 하여 합성수지 접착제로 결합시켜 성형·열압하여 만든 것이며, 파티클 보드는 목재의 작은 조각 즉, 절삭편 또는 파쇄편 등을 주재료로 하여 합성수지 접착제를 첨가하고 성형·열압시킨 제품을 말한다. 목재 가구제의 표면 마감재로는 무늬목, 저압멜라민 화장판(low pressure melamine impregnated paper, LPM), PVC(polyvinyl chloride) 및 PP(polypropylene) 시트, 도료 등이 이용되고 있다.¹ 무늬목은 원목 등을 회전삭, 슬라이싱 또는 제재 등의 방법으로 가공하여 생산하는 균일한 두께의 얇은 목재판을 말하는데 제조 방법에 따라 습식과 건식이 있으며 습식의 경우 건조되지 않은 상태에서 포르말린으로 방부처리를 함으로써 유통, 가공 및 사용 중에 포름알데히드가 발생될 수 있다.² 포름알데히드(formaldehyde)는 대표적인 직업성 발암물질로, 국제암연구소(international agency for research on cancer, IARC) 분류에 의하면 사람에서 확실히 암을 유발하는 화학물질로 알려져 있다.³ 특히 사람의 백혈병이나 임파종, 비인두암과는 충분한 관련성이 입증되었으며, 부비동암과 비강암은 제한적으로 관계가 있다⁴. 포름알데히드의 직업적 노출이 높은 업종은 가구목재 제조업으로 잘 알려져 있는데 유럽연합에서는 1999년에 97만 명이 포름알데히드에 노출된 것으로 보고되었으며,⁵ 우리나라의 경우에도 가구목재 제조업은 포름알데히드 노출이 높은 업종의 수위를 차지하는 것으로 보고된 바 있다.⁶ 실제로 목재가구 재료 및 목재가구 완제품에서 포름알데히드가 검출됨을 확인하고 분석한 사례가 있으며,⁷ 실내 환경에 영향을 줄 수 있는 건축

자재(페인트, 접착제, 바닥재 등)로부터 방출되는 포름알데히드 농도 분포 파악 및 효과적인 검출 연구 등이 보고되었다.⁸⁻¹⁰ 이와 같이 포름알데히드에 노출되면 그 독성으로 인해 건강에 심각한 영향을 미칠 수 있어 노출 평가 및 관리가 필요하다.

본 연구는 모 가구제조 사업장에 대하여 작업 환경 측정을 통하여 공정별 공기 중 포름알데히드 농도를 평가하고, 공기 중 포름알데히드 농도가 가장 높았던 무늬목 부착 공정에서 사용되는 재료의 실험실내 포름알데히드 발생 및 분석을 통하여 가구 제조 사업장 현장의 포름알데히드의 발생 현황을 파악하고자 하였다.

2. 연구방법

2.1. 시료 채취

2.1.1. 연구 대상

MDF(Middle density fiberboard, 중밀도 섬유판)와 무늬목을 이용하여 가구를 제조하는 경기도 파주시 소재 모 가구제조 사업장의 재단, 조립, 무늬목 부착, 연마 등의 공정에서 일하는 근로자 및 지역을 대상으로 공기 중 시료를 포집하였다. 포름알데히드는 대기 중에도 존재하므로 작업공정에서 측정된 포름알데히드 농도와 대기 중 농도를 비교하기 위하여 공정과 떨어진 위치의 공장 외부에서도 시료를 포집하였다.

2.1.2. 공기 중 포름알데히드 노출 평가

한국산업안전공단 산업안전보건 기술지침(KOSHA GUIDE A-56-2012)¹¹ 및 미국 NIOSH(The national institute for occupational safety and health)의 NMAM(NIOSH manual of analytical methods) 2016¹²에서 제시한 방법에 따라 작업환경 중 포름알데히드를 채취하였다. 각 측정 지점에서 2 개씩의 시료를 포집하였

Table 1. Condition of measurement of formaldehyde at each process of furniture manufacturing

Sample No.	Material	Sampling amount (g)	Heating temperature (°C)	Sampling time (min)
1	Wood glue	20	room temperature	89
2	Wood glue	20	100	48
3	Wood glue	20	150	38
4	Wet veneer	5.5	room temperature	137
5	Wet veneer	5.5	100	137
6	Wet veneer	5.5	150	127

는데 개인 시료 포집을 원칙으로 하되 단위 작업 장소의 근로자 수가 1 인 이하인 경우에는 지역 시료 포집을 병행하였다. 작업환경측정은 개인 시료 채취기 (personal low volume air sampler, Gillian, U.S.A.)에 포름알데히드용 흡착관(2,4-디니트로페닐히드라진 코팅 실리카겔 300 mg, SKC 226-119, SKC, U.S.A.)을 연결하여 시료를 포집하였다. 유량은 0.2 L/min으로 유지하였으며, 9 시-12 시 사이에 시료를 채취한 후 흡착관을 교체하여 다시 13 시-16 시 사이에 시료를 채취하였다. 채취한 시료는 양쪽 끝을 막은 후 냉장 상태로 운반하였고, 분석 전까지 냉동 보관하였다.

2.1.3. 공정 사용 재료의 실험실 내 포름알데히드 발생 평가

공기 중 포름알데히드 농도가 가장 높은 공정에서 사용되는 접착제 및 무늬목 등의 재료를 수거하여 각 3 개씩의 시편을 제조한 후 0.5 L 삼각플라스크에 시편을 투입한 다음 가열판을 이용하여 각각 상온, 100 °C, 150 °C 등의 온도로 조절하였다(Table 1). 플라스크 입구에 흡착관 및 시료 포집 펌프를 연결하여 공기시료를 포집한 후 분석하였다(Fig. 1). 무늬목을 투입한 플라스크는 2 시간 정도 가열하면서 플라스크 내의 공기를 포집하였고, 목재용 본드의 경우 본드가

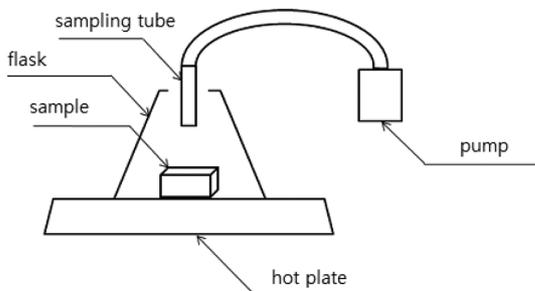


Fig. 1. Design of generating and sampling formaldehyde.

끓기 직전까지 플라스크를 가열하여 플라스크 내 공기를 포집하였다.

2.2. 시약

표준 시약으로 포름알데히드 표준용액(4,000 mg/L, Hach사, U.S.A.), 포름알데히드 2,4-디니트로페닐히드라존 표준용액(2,4-DNPH, analytical standard, 포름알데히드 100 mg/L, Sigma-Aldrich, U.S.A.)을 사용하였고, 아세트니트릴(Sigma-Aldrich, U.S.A.)은 HPLC급을 사용하였다. 탈이온수는 Milli-RO와 Milli-Q water system (Millipore사, U.S.A.)으로 실험실에서 제조하였다.

2.3. 기기 및 분석 조건

2.3.1. 분석 기기

분석에 사용한 기기는 Agilent사(U.S.A.)의 UPLC (1290 infinity)이며, 포름알데히드 분석을 위해 ACQUITY UPLC BEH C₁₈ (100×2.1 mm, 1.7 μm, Waters, U.S.A.) 컬럼을 사용하였다.

2.3.2. 분석 조건

45% 아세트니트릴 수용액을 이동상으로 하고 시료 2 μL를 주입한 후, 0.5 mL/min의 유속에서 C₁₈ 컬럼으로 분리한 성분을 UV 360 nm에서 검출하였다.

2.4. 실험 방법

2.4.1. 표준용액 제조

포름알데히드 2,4-디니트로히드라존 표준용액(포름알데히드 100 mg/L)을 아세트니트릴 1 mL에 일정량 주입하여 0.2, 0.5, 1, 2, 4, 7.5 mg/L의 검량선 작성용 표준용액을 제조하였다.

2.4.2. 탈착효율 시험용 시료 제조

포름알데히드 표준용액(4,000 mg/L)을 아세트니트릴로 희석하여 100 mg/L 및 2,000 mg/L 농도의 용액

을 만들었다. 2,4-DNPH 코팅 실리카겔관에서 뒤 층을 제거한 후, 앞 층에 100 mg/L 포름알데히드 용액 10 μ L 와 2,000 mg/L 포름알데히드 용액 1, 3 μ L씩을 마이크로시린지기로 주입하여 탈착 후의 최종 농도가 0.5, 1, 3 mg/L가 되도록 탈착효율 시험용 시료를 각 농도별로 3 개씩 제조하였으며, 공시료를 3 개 준비하였다. 탈착 효율 시험용 표준 시료 농도는 한국산업안전보건공단 안전보건기술지침의 분석 방법(KOSHA GUIDE A-56-2012)에 준하여 포름알데히드의 노출 기준의 0.5 에서 2 배 수준으로 제조하였다.¹¹

2.4.3. 시료 전처리

공기 중 포름알데히드 시료는 한국산업안전보건공단 안전보건기술지침의 분석 방법(KOSHA GUIDE A-56-2012)에 따라 전처리를 수행하였다.¹¹ 개인 시료 포집기로 채취한 흡착 튜브를 해체하여 4 mL 바이알에 옮기고 2 mL의 아세트니트릴을 가한 후 60 분간 시료 진탕기에서 탈착하였다. 탈착한 용액을 PVDF 필터(pore 0.2 μ m)를 이용하여 여과한 후, 2 mL 바이알에 옮겨 분석용 시료로 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

MDF와 무늬목을 사용하여 가구를 제조하는 모 사업장의 재단, 조립, 무늬목 부착, 연마 공정 및 공장 외부의 공기 시료를 포집하여 분석하고, 포름알데히드의 1 일 시간가중평균농도(time weighted average, TWA)를 Table 2에 정리하였다. 분석에 적용한 포름알데히드 표준용액의 검량선은 상관계수 0.9998로 표준용액 농도 범위에서 양호한 상관성을 나타내었고, 검출한계(LOD)는 0.11 μ g/시료, 탈착효율은 97%로 산출되어, 분석값을 탈착 효율로 보정한 값을 작업환경 중 포름알데히드 노출 평가 결과로 사용하였다. 무늬목 부착 공정의 평균 농도는 국내 노출기준인 0.5 ppm의 57% 수준이었고 최고농도는 0.31 ppm으로, 미국 ACGIH (American conference of industrial hygienists)의 천장값

농도 기준(Ceiling)인 0.3 ppm을 초과하였다. 조립 공정에서도 포름알데히드 농도는 공장 외부의 공기 중 농도보다 21 배 높은 수준이었고, 재단, 샌딩 공정도 외부 공기 중 농도보다 6-12 배까지 높았다. 이는 습식으로 제조하여 포름알데히드를 다량 포함하는 무늬목을 취급하는 도중, 원재료인 무늬목에서 포름알데히드가 발생하기 때문으로 설명할 수 있다.

무늬목 부착 공정은 무늬목을 취급하는 재단, 조립, 샌딩 등의 타 공정에 비해 포름알데히드의 공기 중 농도가 가장 높았기 때문에 해당 공정에서 사용되는 재료에 대해 포름알데히드 발생 실험을 실시하였다. 무늬목 부착공정에서는 MDF에 무늬목을 붙이는 작업을 수행하였는데 이 공정에서는 목재용 본드를 사용하여 목재에 도포한 후 접착 효율을 높이기 위하여 무늬목을 손으로 목재에 붙인 후 다림질을 실시하였다. 본 공정의 타 공정에서도 취급하는 MDF를 제외한 무늬목 및 목재용 본드를 수거하여 실험실 내에서 플라스크 내에 투입한 다음 포름알데히드 발생농도를 측정된 결과는 Table 3과 같다. 두 재료 모두 온도가 높아짐에 따라 포름알데히드의 농도가 높아지고, 동일 온도에서 무늬목의 포름알데히드 발생 농도는 목재용 본드의 농도보다 15-35 배 정도 높았다. 무늬목을 실제 사업장에서 사용하는 온도인 100-150 $^{\circ}$ C로 가열할 경우 시편 주변의 포름알데히드 농도는 1.14-2.70 ppm으로 국내 노출기준인 0.5 ppm에 비해 2-5

Table 3. Formaldehyde in air at each processing temperature

Sample No.	Material	Heating temperature ($^{\circ}$ C)	Concentration of formaldehyde (ppm)
1	Wood glue	room temperature	0.017
2	Wood glue	100	0.032
3	Wood glue	150	0.076
4	Wet veneer	room temperature	0.27
5	Wet veneer	100	1.14
6	Wet veneer	150	2.70

Table 2. Formaldehyde in air at each process of furniture manufacturing (ppm)

Process	Average	Plot 1	Plot 2	Samples
Cutting	0.039	0.048	0.029	Person and area
Combining	0.11	0.11	0.11	Person and area
Attaching veneer	0.28	0.31	0.25	Person and area
Sanding	0.056	0.049	0.061	Two areas
Outdoor	0.005	0.005	0.005	Two areas

배 이상 높았다. 이와 같이 무늬목을 취급하는 사업장 및 공정은 근로자가 포름알데히드에 노출될 가능성이 높았다.

포름알데히드는 오래전부터 직업적 발암물질로 알려져 대부분의 선진국에서 주요 관리대상 화학물질이었다. 특히 비인두암이 주요 발생가능 암으로, 최근 미국의 연구에 의하면 고농도로 노출된 그룹에서 비인두암의 발생위험이 일반인구의 1.8 배로 증가하였다.¹³ 영국의 화학공장 근로자 연구에서도 포름알데히드 취급 근로자의 비인두암 위험은 2.0 배로 나타났다. 특히 최근 국제암 연구소는 포름알데히드 노출과 백혈병의 관계를 강한 연관성이 있는 것으로 고시함으로써 이전까지보다도 포름알데히드의 위험성을 더욱 강조하고 있다.³ 국내에서는 아직 포름알데히드 노출로 인한 직업성질환 사례는 보고되고 있지 않으나, 이는 정확한 노출평가와 분석이 쉽지 않기 때문으로 생각된다. 2011년에 보고된 우리나라 근로자 포름알데히드 노출수준에 의하면 가구제조업은 평균 0.024 ppm (0-4.1 ppm)이었고 목재 제조업은 평균 0.053 ppm (0-62 ppm)으로 다른 업종보다 높은 수준이었다.⁶ 본 연구에서와 같이 온도가 높은 공정이 있는 경우, 고농도의 포름알데히드가 공기 중에 발생하게 되어 근로자의 노출이 증가하게 되므로 사업장에서의 작업환경 관리 및 대책이 필요하다.

4. 결 론

연구 대상 사업장에서는 가구 제조에 사용하는 무늬목이 고형제품이라는 이유로 물질 안전 정보 자료(material safety data sheet, MSDS)를 비치하지 않았고 작업 환경 측정 역시 실시하지 않고 있었다. 또한 사업주와 근로자들도 화공약품상에서 구입하여 사용하는 목재접착용 본드가 포름알데히드 미함유 제품이라는 내용은 물성표를 통해 확인하고 있으나 무늬목의 포름알데히드 함유 가능성은 전혀 고려하지 않고 있었다. 그러나 연구 결과에서 무늬목은 상온에서도 포름알데히드를 방출하고 접착을 위한 가열 시에는 매우 높은 농도의 포름알데히드가 발생하고 있어 조사 대상 사업장에 대한 포름알데히드 노출에 대한 관리가 필요함을 확인하였다.

참고문헌

1. B-H. Yoo, *J. Archit. Inst. Kor. Plan. Des.*, **25**(6), 245-252 (2009).
2. Y. S. Kim, 'Interior Architecture', p 53, Kwonkiwon, Seoul, 2006.
3. IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol100F/mono100F-29.pdf>, 2014.
4. IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/Table4.pdf>, 2014.
5. T. Kauppinen, J. Toikkanen, D. Pedersen, R. Young, W. Ahrens, P. Boffetta, J. Hansen, H. Kromhout, J. M. Blasco, D. Mirabelli, V. de la Orden-Rivera, B. Pannett, N. Plato, A. Savela, R. Vincent and M. Kogevinas, *Occup. Environ. Med.*, **57**, 10-18 (2000).
6. E.-A. Kim, K.-M. Yoo, K.-S. Ko, 'The Prevalence of Occupational Carcinogen Exposure in Korean Workers (1)', Research report, Occupational health and research institute, Incheon, 2011.
7. S. T. Kim, K. S. Park, B. E. Kim and S. H. Woo, *Anal. Sci. Technol.*, **11**(3), 194-201 (1998).
8. S. J. Lee, S. K. Jang, M. H. Kim, H. S. Lee, J. H. Lim, M. Jang and S. Y. Seo, *Anal. Sci. Technol.*, **18**(4), 344-354 (2005).
9. S. K. Jang, M. H. Kim, S. Y. Seo, W. S. Lee, J. H. Lim and J. Y. Lim, *Anal. Sci. Technol.*, **19**(6), 544-552 (2006).
10. S. K. Jang, J. Y. Chun, T. Y. Lee, S. G. Lim, J. M. Lu, S. Y. Seo and J. Y. Lim, *Anal. Sci. Technol.*, **20**(1), 17-24 (2007).
11. KOSHA GUIDE A-56-2012 (2012.11.2), Republic of Korea, <http://www.kosha.or.kr/www/boardView.do?contentId=349130&menuId=4833&boardType=A4>, 2012.
12. NIOSH Manual of Analytical Methods(NMAM) 2016, Fourth Edition, The National Institute for Occupational Safety and Health, 1994.
13. M. Hauptmann, J. H. Lubin, P. A. Stewart, R. B. Hayes and A. Blair. *Am. J. Epidemiol.*, **159**, 1117-1130 (2004).