

폐목재 재활용 성형탄으로 부터 유해물질의 인체노출

김우일 · 조윤아[†] · 이동진 · 신선경 · 오길종

국립환경과학원 자원순환연구과

Human Exposure of Hazardous Substances from Recycled Activated Charcoal of Waste Wood

Woo Il Kim, Yoon A Cho[†], Dong Jin Lee, Sun Kyoung Shin, and Gil Jong Oh

Resource Recirculation Research Division, National Institute of Environmental Research,
Environmental Research Complex, Incheon 404-708, Korea

Received March 27, 2012/Accepted June 27, 2012

The increasing use of recycling products results in the need for assessing the risk to human health. At this research institute, a risk assessment has been carried out in order to investigate the effect of combusting commonly used activated charcoal in barbecue restaurants on the human respiratory organ. In more detail, 13 domestically distributed activated charcoals from recycled waste wood have been analyzed for following substances: eight heavy metals (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Sb, Se), two aldehydes (acetaldehyde, formaldehyde), and four VOCs (benzene, toluene, ethylbenzene, xylene). An exposure algorithm has been developed to calculate the human risk for a closed tent (2×2×2 m) and a place equipped with a ventilation system. Prior to this, samples were collected from the indoor air of a closed tent and from the place with a ventilation system and its surroundings. The human risk, expressed as hazard quotient (HQ), for Cadmium and Benzene has been calculated to be higher than 1 for the closed tent. However, since the previous scenario was limited to a closed tent, the risk assessment was also conducted at a place provided with a ventilation system. The results show that the exposure was low (0.00002~0.01%). Hence, if facilities are equipped with ventilation, there will not be any harm to the human respiratory system by combusting charcoal indoors.

Key words: recycling, assessment, charcoal, exposure, human

1. 서 론

급격한 경제성장과 산업화로 인한 환경문제의 대두는 환경보전 및 자원 재활용에 대한 인식을 변화시켰으며, 에너지 절약 및 자원의 효율적인 이용이라는 관점에서 보면 활용 가능한 폐자원의 재이용은 시급히 해결해야 할 과제이다.¹⁾ 이러한 관점에서 현재 재활용 제품이 다량 생산되고 있으며 이들 제품의 사용을 장려하고 있으나, 재활용 제품의 안전성 평가가 충분히 이루어지지 않은 실정이다.

폐목재를 이용하여 재활용 되는 제품 중 성형탄은 참숯에 비교하여 더 적은 연기를 발생시키는 반면 더 많

은 열을 생성해내 많은 가정과 업소에서 바비큐를 목적으로 폭넓게 사용되고 있다.²⁾

최근 언론에 의하면 음식점에서 많이 사용하는 숯불 구이용 성형 착화탄에서 납과 카드뮴 등 중금속이 다량 검출되었고 연소 가스에서도 중금속이 나왔다고 발표되었다.³⁾ 성형탄은 숯불구이용 연료로 많이 사용되고 있어 성형탄 연소 시 발생하는 연기를 흡입하거나 번개탄으로 구운 고기를 먹을 경우 중금속에 노출될 우려를 낳고 있다. 또한 일부 성형탄은 연소 시에 오염물질이 많이 배출될 수 있기 때문에 환기가 이루어지지 않는 실내에서 오염된 성형탄을 태울 경우 성형탄 주변 실내공기 내 오염물질의 양이 높아질 수 있다. 참나

[†]To whom correspondence should be addressed.

Tel: +82-32-560-7513, Fax: +82-32-568-1656, E-mail: yasic29@korea.kr

무 슛은 구하기도 힘들고 비싸서 많은 업소에서 수입 성형탄을 쓰는 경향이 있다. 문제는 슛불용 슛에 대해서는 중금속 허용 기준치가 마련되어 있지 않다는 것이다. 폐목재 등을 연료로 함부로 사용하지 못하도록 분류하고, 재활용 용도를 명확히 하고 관리 단속을 엄격하게 수행할 수 있는 방안이 마련되어야 하며 위해성 평가를 수행하여 노출량을 산정하고 환기를 하지 않을 경우에 대한 안전성 평가가 이루어 져야 한다.

따라서 본 연구에서는 국내 시판중인 성형탄 내에 함유되어있는 유해물질 실태조사와 제품의 위해성 평가를 통해 밀폐된 공간과 환기 시스템을 갖춘 공간에서 성형탄 연소가스가 인체에 미치는 영향에 대해 연구하고자 한다.⁴⁾

2. 실험 및 방법

2.1. 조사대상 표본제품의 선정

조사 대상 제품의 선정은 국내 대형마트 및 소형 슈퍼에 판매되고 있는 아래로탄 9개, 참스 2개, 슛불탄 1개, 조개탄 1개 등 총 13개의 성형탄 제품을 조사하였으며 대조군으로 참스 2개를 사용하였다.

2.2. 대상 유해물질 선정

본 연구에서는 폐목재에 함유 가능한 유해물질과 국내 관련 법규에서 공통적으로 규제하는 물질을 3그룹으로 나누어 VOCs 4종(benzene, toluene, ethylbenzene, xylene), 중금속 8종(As, Cd, Cr, Hg, Pb, Ba, Sb, Se), 알데하이드류 2종(acetaldehyde, formaldehyde)을 조사대상 물질로 선정 하였다.

2.3. 노출 시나리오 및 알고리즘 작성

노출 시나리오는 기존 연구를 토대로 하여 성형탄의 주요 인체노출은 흡입과 음식의 섭취 경로를 통하여 발생한다고 가정하였으나, 알고리즘의 작성은 밀폐된 공간에서의 연소가스 흡입과 환기시설이 있는 공간에서의 연소가스 흡입에 대한 노출 알고리즘만을 작성하였으며, 작성된 노출 알고리즘은 Table 1과 같다.

2.4. 시료채취

국내 유통되는 성형탄의 인체노출 수준을 파악하기 위해 밀폐공간(천막 2×2×2 m)에서 SKC inc. PCXR4 Universal sample pump(500 mL/min)를 이용하여 SUPELCO LpDNPH S10에 30분간 알데하이드류를 포집하였으며 SUPELCO Tenax TA에 VOCs를 흡착하여 채취하였다. 시료채취시간의 결정은 유해물질 배출량을 연소시간에 대하여 측정된 결과, 약 30분 경과 시 전체 배출량의 50%에 도달한 시점으로 결정하였다. 연소가스 중에 포함되어 있는 중금속을 측정하기 위하여 SKC inc. Quick Take 30을 이용하여 16.7 mL/min의 유량으로 분진을 포집하였다. 같은 시료채취 방법으로 환기 시스템이 갖추어져 있는 업소에서도 연소가스를 채취하여 분석 하였다.

2.5. 분석방법

2.5.1. VOCs 분석방법

성형탄 내의 VOCs는 한국산업표준 KS M 0031에 따라 측정하였으며 20 mL headspace glass bottle에 시료를 5g 넣고 압력이 새지 않도록 마개로 봉인 후 TurboMatrix 40을 이용하여 headspace에서 기화시켜 DB-624(60 m × 0.25 m × 1.40 μm)을 이용하여 GC/MS (Clarus 500)로 정량하였다. 연소가스 내의 VOCs의 분석은 실내공기질 공정시험기준에 따라 Tenax-TA에 흡착시켜 GC/MS로 분석하였으며, 시료채취 전 Tenax-TA에 흡착되어 있는 미량의 유기화합물을 제거하기 위해 질소를 100 mL/min 흘려주면서 310°C에서 시간 동안 cleaning 한 후 PTFE 패털이 장착된 금속 스크루 마개로 밀봉하고 밀폐용기에 보관 후 시료분석 시 사용하였다. 검정곡선 작성은 분석 대상물질이 포함되도록 범위를 설정하여 최소 3개 이상 작성하였고, 검정곡선 상관계수 값은 0.999 이상으로 하였다.

2.5.2. 중금속 분석방법

중금속은 EPA 3052법에 따라 수행하였으며, 시료 약 0.1~0.3 g을 0.1 mg까지 정확히 달아 마이크로웨이브 분해용기(PTFE)에 넣고 HNO₃ 8 mL, H₂O₂ 2

Table 1. Established exposure algorithm

Exposure algorithm										
Metastasis amount (mg/m ³ /kg)	×	Respiratory quotient (m ³ /hr)	×	Contact duration (hr)	×	Frequency of contact (event/day)	×	Product weight (kg/ea)	×	Number of product used (ea/event)
Average weight (kg)										

mL을 가한 후 마이크로 분해 프로그램을 사용하여 분해하였다. 용기를 상온으로 냉각하고(약 1시간) 개봉하여 여과지로 걸러 플라스크에 옮기고 세정한 용액을 합하여 표선까지 증류수로 채운 후 ICP/OES(Perkin-Elmer 5300DV)로 측정하였다.

2.5.3. 알데하이드 분석방법

Formaldehyde와 Acetaldehyde의 함량 분석은 한국 산업표준의 KS M ISO 17226을 응용하여 수행하였으며 시료 약 2.5 g과 증류수 50 mL를 첨가하여 항 교반기에서 40±0.5°C, 140 rpm으로 60±2분간 교반 추출한 후 방냉하였다. 4.0 mL의 Acetonitrile과 5.0 mL의 증류수와 0.5 mL의 2,4-Denitrophenyl-hydrazin solution을 넣고 60분간 반응시킨 후 HPLC/DAD(HPLC1200/Agilent)로 분석하였다. 이때 Flow 0.8 mL/min으로 하였으며, Column 온도는 30°C, Detector 파장은 360 nm로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 노출량 실험결과

노출 시나리오에 의한 노출량 실험결과 Pb은 0.00051±0.00046 mg/kg/day이었으며, Cd은 0.00009±0.00006 mg/kg/day, Ba은 0.04364 0.00258 mg/kg/day으로 나타났다. Aldehyde 중 Formaldehyde가 0.00003 ±0.00003 mg/kg/day, VOCs 중 Benzene 0.00487±

0.00437 mg/kg/day, Toluene 0.00205±0.00178 mg/kg/day, Ethylbenzene 0.00044±0.00042 mg/kg/day, Xylene 0.00076±0.00064 mg/kg/day으로 나타났다. 제품별 연소가스의 인체 노출량은 Fig. 1과 같다.

3.2. 유해지수(Harazard Quotient) 판정

유해지수란 독성참고치와 노출수준과의 비율을 말하며⁵⁾, 일반적으로 다양한 노출 경로(호흡, 음식물)의 유해지수가 1을 초과할 경우 위해성이 있는 것으로 평가한다. 그러나 본 연구에서는 다양한 노출경로가 아닌 성형탄에 의한 노출만 고려하여 유해지수 0.1 이상이면 위해성이 있다고 판정하였다. 실제로 SCHER(Scientific Committee on Health and Environmental Risks)에서는 장난감에 함유된 화학물질의 위해성평가와 관련하여 TDI(Tolerable Daily Intake)의 10%를 적용하는 것을 권장하기도 하였다.⁶⁾

중금속의 함량 및 채취 시료분석 결과에서 검출된 Pb, Cd, Ba을 대상으로 위해도 결정이 수행되었으며, HQ가 Pb 0.0013~0.0336, Cd 0.3503~1.8695, Ba 0.2021~0.3672으로 나타났다. Formaldehyde는 ATSDR에서 제시된 독성값 MRL(Minimal Risk Level) 0.2 mg/kg/day를 이용하여 0.00004~0.0003의 HQ가 산출되었다. VOCs는 ATSDR의 MRL 0.0005 mg/kg/day을 이용할 경우, Benzene 2.0147~18.2499, Toluene 0.0052~0.0661, Ethylbenzene 0.0010~0.0119, Xylene 0.0008~0.0088로 Benzene이 매우 높은 수치로 나타났다. 이

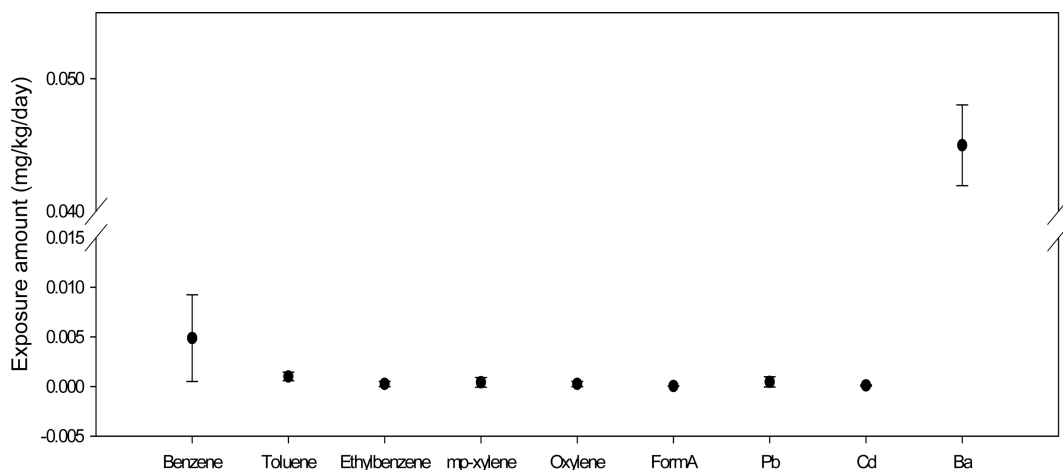


Fig. 1. Exposure level of the human body to the inhalation of emissions from charcoal combustion(Benzene : n=4, SD=0.00437, Toluene : n=10, SD=0.00437, Ethyl benzene : n=6, SD=0.00042, m,p-xylene : n=7, SD=0.00038, o-xylene : n=7, SD=0.00028, Form-A : n=10, SD=0.00003, Pb : n=5, SD=0.00046, Cd : n=4, SD=0.00006, Ba : n=10, SD=0.00258).

러한 결과는 현행 규정상 성형탄 제조 원료로 원목 수준의 1등급 폐목재만 사용할 수 있는데도 불구하고 페인트 등이 묻어 있는 건설폐목재 등 등급 외 폐목재를 사용하였기 때문인 것으로 판단되며, 대조군으로 사용된 참숯에서는 조사대상 중금속류와 휘발성 유기물질이 검출되지 않았다. 따라서 밀폐된 공간에서 성형탄의 연소가스 노출 시 Benzene과 Cd에 대해 인체 위해성이 있는 것으로 나타났다. HQ 산출 시 이용된 각각의 독성값은 Table 2과 같다.

3.3. 환기시스템 존재 시 연소가스 배출량

본 연구에서는 최악의 시나리오를 고려하여 가로 2 m, 세로 2 m, 높이 2 m의 밀폐된 공간에서 성형탄을 사용할 경우에 대한 인체 노출 평가를 수행하였다. 그러나 실제 성형탄을 많이 사용하는 음식점에서는 테이블

블마다 개별적으로 환기시스템이 갖추어져 있다. 따라서 일부 캠핑장등과 같이 밀폐된 공간에서 연소가스를 흡입하는 것과는 다른 경우이며 성형탄 연소 시 무조건 본 연구와 같이 노출된다는 오해의 소지를 없애기 위하여 환기시스템이 갖추어져 있는 경우의 노출수준을 살펴볼 필요가 있다. 흡기구와 성형탄 주변의 연소가스 채취방법과 장치는 기 실험과 동일하며, 흡입 유량과 성형탄의 무게, 채취 시간, 흡기구 면적을 고려한 두 지점에서의 농도와 두 지점 농도 비율은 Table 3와 같다. 즉, 성형탄 주변에서 음식을 먹을 때 흡기구에서는 거의 모든 연소가스를 흡입하며, 인체에 노출되는 수준은 0.00002-0.01%이다. 이러한 비율을 물질별로 대입하면 유해수준이 매우 약한 수준으로 HQ>1인 물질은 발견되지 않았다.

Table 2. Selected toxic value

(Unit : mg/kg/day)

Group	Material	Agency	Class	Value	Reference
Aldehyde	Formaldehyde	ATSDR	MRL ¹⁾	0.2	Tilt <i>et al.</i> ⁷⁾
	Acetaldehyde	-	-	-	-
VOCs	Benzene	ATSDR	MRL	0.0005	Lan <i>et al.</i> ⁸⁾
	Toluene	US EPA	RfD ²⁾	0.08	NTP ⁹⁾
	Ethylbenzene	US EPA	RfD	0.1	Worf <i>et al.</i> ¹⁰⁾
	Xylene	ATSDR	MRL	0.2	NTP(11)
Heavy metal	Lead	RIVM	TDI ³⁾	0.0036	FAO/WHO ¹²⁾
	Cadmium	ATSDR	MRL	0.0001	Buchet <i>et al.</i> ¹³⁾ , Jarup <i>et al.</i> ¹⁴⁾ , Suwazono <i>et al.</i> ¹⁵⁾
	Chromium	ATSDR	MRL	0.001	NTP ¹⁶⁾
	Barium	ATSDR	MRL	0.2	NTP ¹⁷⁾
	Antimony	US EPA	RfD	0.0004	Schroeder <i>et al.</i> ¹⁸⁾
	Arsenic	ATSDR	MRL	0.0003	Tseng <i>et al.</i> ^{19,20)}
	Selenium	ATSDR	MRL	0.005	Yang and Zhou <i>et al.</i> ²¹⁾
	Mercury	-	-	-	-

1) Minimal risk Level, 2) Reference Dose, 3) Tolerable daily intake

Table 3. Concentration of toxic substances in the ventilation system and its surroundings

Substance	In the ventilation system		In the surrounding of the ventilation system		HQ	
	mg/m ³	%	mg/m ³	%		
VOCs	Benzene	2.984	99.99997	0.031	0.00003	0
	Toluene	4.492	99.99998	0.039	0.00002	0
	Ethylbenzene	2.461	99.99997	0.032	0.00003	0
	m,p-xylene	3.116	99.99997	0.036	0.00003	0
	o-xylene	1.886	99.99995	0.039	0.00005	0
Aldehyde	Form-A	247.670	99.999	2.440	0.001	0
Heavy metal	Barium	1835.880	99.9	39.603	0.01	0

4. 결 론

본 연구에서는 성형탄 내에 함유되어 있는 유해물질 실태 조사 및 제품의 위해성 평가를 통한 인체노출량 평가와 연소가스 미 환기 시 인체에 미치는 영향을 연구 하였으며, 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 노출량 실험결과 중금속 중에서는 Ba이 0.04043~0.04881 mg/kg/day, VOCs 중에서는 Benzene이 0.00101~0.00912 mg/kg/day으로 비교적 높게 나타났다.
2. 함량 및 채취 시료분석 결과에서 검출된 Pb, Cd, Ba, Benzene 등을 대상으로 위해도 결정이 수행되었다. Ba은 높은 노출량에도 불구하고 HQ(Hazard Quotient)가 0.2021~0.3672로 나타났으며, 카드뮴은 0.3503~1.8695로 위해하다고 판단되는 기준인 1을 초과하였다. Benzene의 HQ는 ATSDR의 MRL 0.0005 mg/kg/day 독성값을 이용할 경우 2.0147~18.2499으로 나타나 밀폐된 공간에서 연소가스 노출 시 Benzene과 Cd에 대해 인체 위해성이 있는 것으로 판단된다. 이러한 결과는 등급 외 폐목재를 사용하였기 때문인 것으로 판단되며, 대조군으로 사용된 참숯에서는 중금속, 휘발성 유기물질이 검출되지 않았다.
3. 본 연구에서는 밀폐된 상황에서의 성형탄 연소를 고려하여 평가 하였으나 대부분의 성형탄 연소 시 환기시스템이 갖추어져 있으며 이러한 경우의 노출수준을 살펴볼 필요가 있다. 흡입 유량과 성형탄의 무게, 채취 시간, 흡기구 면적을 고려하여 흡기구 내에 흡입되는 농도와 주변의 농도를 측정하였으며 흡기구로 99.9% 흡입 되는 것으로 나타났다.

참고문헌

1. 폐목재 재활용 촉진방안 연구, 안홍준, 2006.
2. P.J.F Harris : On charcoal, Interdiscipl. Sci. Rev. 24(1999) 301-306.
3. 환경부 보도자료, '성형탄으로 고기 구울 때, 연기는 배출 시켜야', 국립환경과학원, 2011.7.11.
4. 구이용 숯 중 중금속 함유량 조사 및 식육으로의 이행량 연구, 홍순선, 2008.
5. 환경유해인자의 위해성평가를 위한 절차와 방법 등에 관한 지침[환경부예부 제 415호]
6. SCHER 2010, Evaluation of the Migration Limits for Chemical Elements in Toys.

7. Til H.P, Woutersen, R.A., Feron, V.J., Hollanders, V.H.M., Falke, H.E., and J.J. Clary. "Two-year drinking-water study of formaldehyde in rats". *Food Chem. Toxicol.* 27, 77-87 (1989).
8. Lan Q, Zhang L, Li G., "Hematotoxicity in workers exposed to low levels of benzene". *Science* 306, 1774-1776 (2004).
9. NTP (National Toxicology Program). 1990. Toxicology and carcinogenesis studies of toluene (CAS No. 108-88-3) in F344/N rats and B6C3F1 mice (inhalation studies). Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services; NTP TR 371. Available from: National Institute of Environmental Health Sciences, Research Triangle Park, NC.
10. Wolf MA : Toxicological studies of certain alkylated benzenes and benzene, *Arch. Ind. Health* 14, 387-398 (1956).
11. NTP. 1986. National Toxicology Program technical report on the toxicology and carcinogenesis studies of xylenes (mixed) (60% m-xylene, 14% p-xylene, 9% o-xylene, and 17% ethylbenzene) (CAS No. 1330-20-7) in F344/N rats and B6C3F1 mice (gavage studies). Research Triangle Park, NC: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, National Institutes of Health, National Toxicology Program. NTP TR 327. NIH Publication No. 87-2583.
12. FAO/WHO. Evaluation of certain food additives and contaminants. 41st Meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. World Health Organisation Technical Report Series no. 837; Geneva. 1993.
13. Buchet JP, Lauwerys R, Roels H., "Renal effects of cadmium body burden of the general population". *Lancet* 336, 699-702 (1990).
14. Jarup L, Hellstrom L, Alfven T., "Low level exposure to cadmium and early kidney damage: The OSCAR study". *Occup Environ Med* 57(10), 668-672 (2000).
15. Suwazono Y, Sand S, Vahter M., "Benchmark dose for cadmium-induced renal effects in humans". *Environmental Health Perspective*, 114, 1072-1076 (2006).
16. NTP technical report on the toxicology and carcinogenesis studies of sodium dichromate dihydrate (CAS No. 7789-12-0) in F344/N rats and B6C3F1 mice (drinking water studies). Washington, DC: National Toxicology Program. 2008.
17. NTP. Toxicology and carcinogenesis studies of barium chloride dihydrate -(CAS No. 10326-27-9) in F344/N rats and B6C3F1 mice (drinking water studies). U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, National Institutes of Health, National

- Toxicology Program, Research Triangle Park, NC. NTP TR 432. 1994.
18. Schroeder, H.A., M. Mitchner and A.P. Nasor. "Zirconium, niobium, antimony, vanadium and lead in rats: Life term studies". *Journal of Nutrition*, 100, 59-66 (1970).
 19. Tseng, W.P., H.M. Chu, S.W. How, J.M. Fong, C.S. Lin and S. Yeh. "Prevalence of skin cancer in an endemic area of chronic arsenicism in Taiwan". *Journal of National Cancer Institute*. 40(3), 453-463 (1968).
 20. Tseng, W.P., "Effects and dose-response relationships of cancer and Blackfoot disease with arsenic". *Environ. Health Perspect* 19, 109-119 (1977).
 21. Yang G and Zhou R., "Further observations on the human maximum safe dietary selenium intake in a seleniferous area of China". *J Trace Elem Electrolytes Health Dis* 8, 159-165 (1994).