

연구논문

PTR ToF MS를 이용한 대형솥 조리시 발생하는 휘발성 유기화합물에 관한 연구

오병훈^{1,2} · 정지연³ · 신정아⁴ · 김부욱^{5†}

¹주에이피엠엔지니어링

²안양대학교 환경공학과

³용인대학교 산업환경보건학과

⁴고용노동부

⁵서울대학교 보건환경연구소

A Field Study on Volatile Organic Compounds Generated During Cooking in a Large Pot Using PTR ToF MS

Byeonghun Oh^{1,2}, Jee Yeon Jeong³, Jungah Shin⁴, and Boowook Kim^{5†}

¹APM Engineering Co., Ltd, Bucheon, 14502, Korea

²Department of Environmental Engineering, Anyang University, Anyang, 14028, Korea

³Department of Occupational and Environment Health, Yongin University, Yongin, 17092, Korea

⁴Ministry of Employment and Labor, Pyeongtaek, 17739, Korea

⁵Institute of Health and Environment, Seoul National University, Seoul, 08826, Korea

Received March 28, 2022 / Revised March 29, 2022 / Accepted March 30, 2022

Various volatile organic compounds (VOCs), including aldehydes, are present in fried food being cooked in high-temperature oil. In this study, real-time VOC concentration was measured in the upper part of a large pot in the cooking room using Proton Transfer Reaction Time-of-Flight Mass Spectrometry (PTR ToF MS) for 3 days (roasted on the first day, fried on the second day, and simmered on the third day). The average concentration of diacetyl was the highest on the first day of stir-frying and steaming. The highest concentrations of formaldehyde was on day 3 when pork was cooked in sugar and sauce. Formaldehyde, 1,3-butadiene, acrolein, diacetyl, and naphthalene were detected during the frying process on the second day, and were detected in descending order of boiling point. In addition, various VOCs such as methanol were detected. The maximum/minimum concentration ratio was the highest for acrolein (3,030), so it was confirmed that many aldehydes were generated during frying. Although there is a limit to direct comparison with Occupational Exposure Limit as a result of area sample by PTR ToF MS, the mean concentrations of formaldehyde and diacetyl during the frying operation for 15 minutes were 232 ppb and 16 ppb, respectively, which was 80% of the American Conference of Governmental Industrial Hygienists Threshold Limit Value-Short Term Exposure Limit. After the frying was over, the VOC concentration began to decrease, and it took more than 3 hours to lower the VOC concentration to the level before the oil was heated. As various harmful gaseous substances are generated when cooking deep-frying, improvement methods such as using oil with high boiling points and developing respiratory protection programs should be devised.

Key words: Acrolein, Cooking oil fume, Diacetyl, Formaldehyde, PTR ToF MS

1. 서 론

탕수육, 돈까스, 치킨 등과 같이 고온의 식용유에 튀기

는 요리 과정에서 발생하는 물질을 튀김배출물질(Frying emissions from high-temperature) 또는 cooking oil fume (COF)로 부르는데, COF는 국제암연구소(International

[†]To whom correspondence should be addressed.

Tel: 82-10-5400-6933, Fax: 82-504-288-6933, E-mail: labor7@gmail.com

Agency for Research on Cancer, IARC)에서 그룹 2A로 지정된 발암 가능성이 있는 물질이며, 특히 폐암에 제한적인 증거가 있는 물질이다.^{1,2)}

COF는 기름 입자 및 기름의 열분해 산물과 식재료와 향신료 등이 불완전 연소하면서 발생하는 초미세입자를 포함한 입자상 물질과 가스상 물질의 복합체이다. 기름의 열분해 산물로는 알데히드류가 대표적인데, 알데히드류에는 비인두암과 백혈병 원인물질인 포름알데히드와 최근 IARC에서 실험동물에서 발암성에 대한 충분한 증거와 발암 기전에 대한 강력한 증거에 근거하여 그룹 2A로 지정된 아크롤레인 등이 있다.³⁾ 특히 아크롤레인은 폐 세포의 p53 유전자에 기존의 담배 연기 중 발암물질인 벤조피렌보다 훨씬 더 DNA 손상을 일으키는 것으로 밝혀져 폐암의 주요 원인으로 보고된 바 있고^{4,5)} 급성 폐손상 및 만성폐쇄성폐질환(chronic obstructive pulmonary disease, COPD), 천식, 폐암과 관련된 질병 및 사망률에 기여한다고 하였다.⁶⁾ 또한 요리 시에는 다양한 소스와 향신료를 사용하기 때문에 천식, 폐쇄성세기관지염, COPD 등의 질병을 일으키는 디아세틸에도 노출될 수 있다.^{7,8)} 이처럼 조리사는 요리 과정에서 입자상 물질과^{9,10)} 함께 아크롤레인, 포름알데히드, 디아세틸 등의 유해 가스상 물질에도 노출될 수 있지만 관련 연구가 부족한 실정이다.

한편, 공기 중 가스상 물질은 일반적으로 고체 흡착관으로 장시간 포집한 후 복잡한 전처리를 거쳐 고성능 액체크로마토그래프(high performance liquid chromatograph, HPLC), 가스 크로마토그래프 질량분석기(gas chromatograph mass spectrometer, GCMS) 등의 분석기기를 사용해 분석한다. 그러나, 이러한 방법은 시료 채취시간이 충분하지 않거나, 물질의 공기 중 농도가 ppb 수준으로 낮은 경우에는 불검출될 가능성이 있다. 더불어 일반적으로 알데히드류는 실리카겔 흡착관을 사용해 포집하는데 조리실 환경은 습도가 높아서 수분에 의한 파과(breakthrough)가 일어나 과소평가될 가능성도 지니고 있다. 또한 시간가중평균된 단일 농도만 얻게 되므로 시간대별 요리 상황에 따른 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds, VOCs) 방출 특성을 이해하는데 한계가 있다.

최근 화학적 이온화(Chemical Ionization, CI) 방식을 이용한 실시간 분석 기술 중 하나인, 양자 전이 비행 시간차 질량 분석기(Proton Transfer Reaction Time-of-Flight Mass Spectrometer, PTR ToF MS)를 활용하여 국내에서도 대기 중 VOCs, 반도체 공장, 3D프린터에서 발생하는 VOCs 분석 등 다양한 분야에서 별도의 시료 전

처리 없이 ppt 수준의 저농도의 VOCs를 분석하는 연구에 적용하고 있다.¹¹⁻¹⁴⁾

따라서 본 연구의 목적은 PTR ToF MS의 각 이온화원과 이동도관의 전압을 자동으로 변경하는 자동 측정방식을 활용하여 요리 시 발생하는 VOCs의 성분과 농도를 분석하고 VOCs 발생특성을 이해하는데 있다.

2. 대상 및 방법

2.1. 측정 대상 및 장소

본 연구는 약 400인분 점심 단체급식을 하는 국내 1개 학교 조리실의 대형솔에서 대표적인 요리방법인 볶음, 튀김, 조림 등을 모두 포함하기 위해 3일간 측정하였다. 폭이 약 1.3 m인 대형솔(튀김솔) 4개가 약 0.7 m 간격으로 나란히 있었으며, 솔 상부에는 대형 캐노피 후드 2개(1번과 2번 솔 상부에 1개, 3번과 4번 솔 상부에 1개)가 가동 중이었다. 조리사는 8시에 출근하여 16시에 퇴근하는데, 오전에는 요리 준비와 요리 작업을 하고 점심시간에는 단체 배식을 하며 오후에는 식기 세척, 식재료 검수, 조리실 청소 등의 작업을 한다. Table 1에 3일간의 식단, 식재료, 일부 식재료의 무게 및 대형솔에서 요리방법을 나타내었다.¹⁵⁾ 1일차 메뉴는 비빔밥으로 솔에서 이루어지는 작업은 돼지고기를 각종 양념과 들기름에서 볶는 요리가 주 작업이었고, 2일차 메뉴는 모듬 탕수육과 순두부 찌개로 다량의 콩기름에서 튀기는 요리, 탕수육 소스를 끓이는 요리, 순두부 찌개를 끓이는 요리가 주 작업이었다. 3일차 메뉴는 쫄면과 모듬 장조림으로 솔에 돼지고기와 설탕, 간장, 소스 등을 넣고 국물이 없을 정도로 바짝 끓여내는 요리가 주 작업이었다.

1일차 볶음 요리의 세부작업 내용은 9시 30분부터 10시 10분까지 1번 솔에서 돼지고기에 고춧가루, 고추장 등을 넣고 손과 삽으로 볶는 요리가 있었고, 동일 시간대에 2번 솔에서는 각종 야채를 손과 삽으로 볶는 요리가 있었다. 10시 10분부터 10시 50분까지는 솔에서 수 m 떨어진 오븐에서 계란찜 등 기타 반찬 요리가 있었다.

2일차 튀김 요리의 세부작업 내용은 9시 30분부터 9시 40분까지 2번 솔에 식용유(콩기름) 3통(60 L, 약 55 kg)을 붓고 9시 45분에 솔 하단의 가스버너를 점화하였다. 9시 50분 이후에 식용유의 온도가 180°C로 올라갔고 식용류가 끓기 시작한 10시부터 약 1시간 20분 동안 2번 솔에서 모듬(탕수육, 오징어링, 치킨너겟, 새우볼, 고기만두) 탕수육 72 kg을 튀기는 요리가 있었다. 10시 30분부터 11시 10분까지는 1번 솔에서 탕수육 소스를 끓이는 요리가 있

Table 1. Three day meal menu, cooking method, and ingredients (Korean)

Day	Menu	Cooking method	Food ingredients (kg)
Day 1	Bibimbap(비빔밥), Egg custard(계란찜) 등	Stir-fry	돼지고기(14), 들기름(0.3), 청주(0.4), 간장(0.6), 고추장(5), 고춧가루, 쌀, 물엿, 참깨, 마늘, 양파, 콩나물, 호박, 도라지, 달걀, 소금, 후추 및 각종 야채 등
Day 2	Barley rice(보리밥), Tofu Stew(순두부 찌개), Sweet and sour pork(탕수육), Radish soybean paste(열무된장부침)	Deep frying	탕수육 튀김(24), 오징어튀김(12), 치킨너겟 튀김(12), 새우볼 튀김(12), 고기만두 튀김(12), 설탕(2.7), 탕수육소스(2.0), 고추장(0.5), 달걀, 밀치, 바지락, 고추기름, 청주(1.0), 간장, 고춧가루, 소금, 튀김가루 및 각종 야채 등
Day 3	Oat rice(귀리밥), Jjolmyeon(쫄면), pickled Vegetables(야채무침), Assorted soy sauce(모듬 장조림)	Stewed dishes	돼지고기(55), 설탕(2.0), 물엿(0.6), 간장(2.4), 소스(0.6), 고추장(4), 탄산음료(0.6), 참기름(0.9), 청주(0.6), 귀리, 쌀, 쫄면, 깨, 마늘, 매실, 고추냉이, 고춧가루, 식초, 곤약 및 각종 야채 등

있고, 11시부터 11시 30분까지는 4번 술에서 순두부찌개를 끓이는 요리가 있었다. 3번 술에서는 9시부터 끓고 있던 물에 9시 40분부터 5분간 배추 데치기가 있었기 때문에 술 주변은 열기가 있고 습도가 높은 환경이었다. 튀김 음식은 조리사가 술 상부로 상체를 숙이고 뜬채 거름망으로 요리를 하면서 건져내고, 탕수육 소스와 순두부찌개는 샅으로 휘저으며 요리를 하였다.

3일차에는 10시부터 10시 30분까지 면 끓이기, 돼지고기와 야채 데치기 등의 요리를 한 후 10시 40분부터 11시 30분까지 데친 돼지고기 55 kg을 1번과 2번 술에서 백설탕과 흑설탕 1.2 kg, 간장 2.4 kg 및 기타 소스를 넣고 조리는(boil down) 요리가 있었다.

PTR ToF MS의 샘플링 튜브(inlet)는 2번 술 상부의 캐노피 후드 끝부분에서 약 15 cm 내려오게 설치하였고, 바닥으로부터 약 2 m 높이이면서 PTR ToF MS로부터 약 3 m 연장된 거리였다(Fig. 1).

2일차 술 주변의 온도는 요리가 있던 오전에는 평균 41°C, 습도는 27%였으며, 오후에는 평균 30°C, 습도는 42%였다. 술, 부침용 불판, 오븐 등 열원이 있는 조리기

구 상부에는 모두 후드가 설치되어 가동 중이었으며, 중앙공조 방식에 의해 천정에서 급기와 배기도 이루어지고 있었다.

2.2. 측정 장비 및 방법

본 연구는 ppt 수준의 분석 감도와 분해능이 우수한 PTR ToF MS(PTR-ToF 1000, Ionicon Analytik, Austria)를 이용해 주요 요리 상황을 확인하며 3일간 실시간으로 측정하였으며, 일반적으로 VOCs 분석을 위해 이온화원의 경우 H_3O^+ 를 사용하고, 이동도관의 전압은 600V로 사용하지만, 본 연구에서는 이성질체의 구분이 용이하도록 각 물질별 화학적 특성을 고려하여 해당 물질에 맞는 이온화원(H_3O^+ , NO^+ , O_2^+)을 분석 전 지정하고 자동으로 설정한 시간에 맞춰 분석하도록 설정하였다(Table 2). 따라서 해당 모드에서 분석이 되지 않는 물질의 경우 다른 이온화원을 사용하여 상호보완적으로 분석이 가능한 장점이 있다. 총 다섯가지 스텝으로 이온화원 및 이동도관 전압을 자동으로 변경하였으며, 15~25초 간격으로 평균 데이터와 초 단위의 실시간 스펙트럼을 얻었다. PTR ToF MS는 (1) H_3O^+ 이온을 생산하는 이온화원(ion source), (2) H_3O^+ 와 VOCs 사이에서 양자전이 반응을 하는 이온 이동도관(drift tube) 그리고 (3) 생성이온의 검출을 위한 비행시간분석챔버와 같이 크게 3부분으로 구성되어 있다. VOCs 물질은 양자전이반응 메커니즘을 통해 분석된다. 양자전이반응은 화학적이온화 방법의 하나로, GC-MS의 이온화 방법인 전자충격이온화(electron impact ionization) 방법에 비하여 매우 낮은 에너지 반응으로 생성물의 형성과정에서 전자전달이 일어나지 않으며, 반응물의 조각화 경향이 매우 적은 장점이 있다. PTR ToF MS의 이온화원에서 발생된 H_3O^+ 는 H_2O 분자보다 낮은 양자친화력(Proton affinity, PA)을 가지고 있는 시료 중의

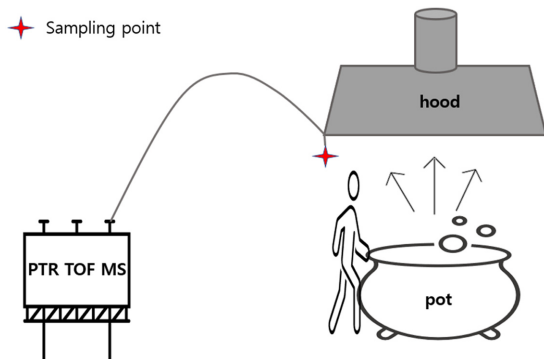
**Fig. 1.** PTR ToF MS measurement schematic diagram.

Table 2. Summary of the analytical conditions for PTR ToF MS

Items	Contents	
Model/Manufacture	PTR-ToF 1000/IONICON	
Sampling Flow	100 ml/min	
Primary Ion	H ₃ O ⁺ , O ₂ ⁺ , NO ⁺	
Ion Source	4 mA	
Drift Tube	Voltage	400 ~ 600V
	Temperature	60°C
	Pressure	2.2 mbar
ToF analyzer	Mass Range	m/z 0 ~ 700
	Acquisition Mode	Automated measurement and evaluation (AME) Mode

Table 3. Substances, proton affinity, detection limit evaluated by PTR ToF MS

Substance	CAS No.	Formula	Molecular weight (g/mol)	Boiling point (°C)	PA*	LOD**
Acetaldehyde	75-07-0	C ₂ H ₄ O	44.0262	20	183.8	0.016
Acetone	67-64-1	C ₃ H ₆ O	58.0419	57	194.1	0.006
Acetonitrile	75-05-8	C ₂ H ₃ N	41.0265	82	186.2	0.014
Acrolein	107-02-8	C ₃ H ₄ O	56.0262	53	190.5	0.005
Acrylamide	107-13-1	C ₃ H ₅ NO	71.0371	241	208.0	0.030
Benzene	71-43-2	C ₆ H ₆	78.0470	80	179.3	0.009
1,3-Butadiene	106-99-0	C ₄ H ₆	54.0470	-4.4	186.3	0.020
Cyclohexane	110-82-7	C ₆ H ₁₂	84.0939	81	164.3	0.021
Cyclohexanone	108-94-1	C ₆ H ₁₀ O	98.0732	156	201.1	0.021
Diacetyl	431-03-8	C ₄ H ₆ O ₂	86.0368	88	192.1	0.020
Formaldehyde	50-00-0	CH ₂ O	30.0106	-19	170.4	0.103
Methanol	67-56-1	CH ₄ O	32.0262	65	180.3	0.367
Naphthalene	91-20-3	C ₁₀ H ₈	128.0626	218	191.9	0.004
Tetrahydrofuran	109-99-9	C ₄ H ₈ O	72.0575	66	207.9	0.001

*Unit of proton affinity = kcal/mol

**Unit of detection limit = ppb

O₂, N₂, CO₂ 등의 성분과는 잘 반응하지 않으며, VOCs의 대부분은 H₂O(165 kcal/mol)보다 더 큰 양자 친화력을 가지고 있어 쉽게 반응한다. 상세한 기기원리는 박 등¹¹⁾의 논문에 제시되어 있다.

본 연구에서 14종의 VOCs에 대해 평가하였고(Table 3), PTR ToF MS는 표준시약이나 표준가스가 없는 물질의 경우에도 절대 정량이 가능하지만, 본 연구에서는 TO14A Aromatics Mix (RESTECK, 14 components) 표준가스를 이용하여 일부(벤젠, 스티렌, 톨루엔, 트리메틸벤젠) 물질에 대해 검정곡선(0, 1, 2, 5, 10, 20 ppb)을 작성하여 장비의 정상 가동 여부를 확인하였고(Fig. 2), Zero 가스에서 바탕선 평균 노이즈의 표준편차에 3을 곱해서 분석 검출한계를 산출하였다(Table 3).

1일 차 결과는 9시 38분부터 16시(6시간 22분, N = 950), 2일 차는 8시부터 16시(8시간, N = 1,320), 3일 차는

8시부터 14시 25분(8시~8시 35분, 9시 21분~14시 54분, 총 6시간 8분, N = 1073)까지의 결과를 제시하였다.

2.3. 통계처리

본 연구의 자료처리는 시간대별 실시간으로 측정된 개별 VOC의 농도를 기하평균, 기하표준편차, 최소값, 최대값으로 산출하였다. 그리고 물질별로 서로 다른 배경농도에 비해서 요리시 얼마나 농도가 상승하는지 추정을 위한 대리지표로 최소값과 최대값의 비를 산출하였다. 측정 일자별 검출된 총 VOCs 평균 농도는 본 연구에서 평가된 14종 물질의 기하평균 농도의 합으로 제시하였다. 더불어 각 물질의 3일간 평균 농도는 각 평균 농도의 기하평균 농도로 산출하였다.

자료의 처리와 그래프의 작성은 엑셀(Microsoft Excel) 소프트웨어를 이용하였다.

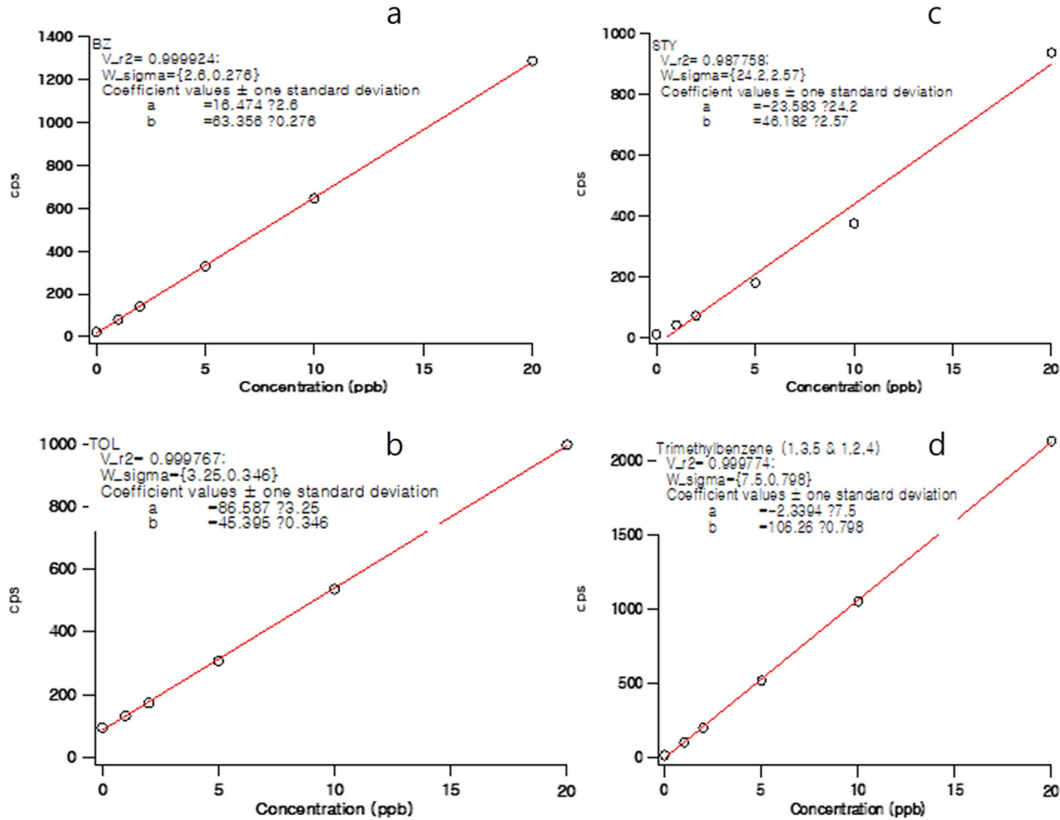


Fig. 2. Calibration curves for four VOCs. a is benzene, b is toluene, c is styrene, d is trimethylbenzene. The unit of the value presented on the X-axis is ppb, and that of the value plotted on the Y-axis is cps (counts per second).

3. 연구결과

Table 4에서 3일간 측정된 VOCs 농도를 분자량 순서로 나타내었다. 검출된 총 VOCs 평균 농도는 1일 차가 114.4 ppb로 가장 높았고, 3일차 78.3 ppb, 2일차 70.8 ppb 순이었다. 포름알데히드의 3일간 기하평균 농도는 24.5 ppb 이었고, 메탄올은 2.1 ppb, 아세트니트릴 2.6 ppb, 아세트알데히드 10.0 ppb, 1,3 부타디엔 8.1 ppb, 아크롤레인 4.9 ppb, 아세톤 19.0 ppb, 아크릴아마이드 0.2 ppb, 테트라하이드로퓨란 2.9 ppb, 벤젠 0.5 ppb, 사이클로헥산 0.3 ppb, 디아세틸 3.6 ppb, 사이클로헥사는 3.2 ppb, 나프탈렌 0.3 ppb 이었다.

볶음과 찜 요리가 있던 1일차에는 포름알데히드, 아세트알데히드 및 디아세틸의 농도가 각각 평균 32.3 ppb, 24.9 ppb, 7.4 ppb로 2일차와 3일차에 비해 높았고, 튀김 요리가 있던 2일차에는 아크롤레인 농도가 평균 6.5 ppb로 3일 중 가장 높았다. 포름알데히드의 최고농도는 3일째 17,623 ppb로 매우 높았는데, 그 이유는 10시부터 10

시 30분까지 돼지고기를 끓는 물에서 데칠 때와 야채와 면을 삶는 동안의 포름알데히드 농도는 배경농도에 비해 다소 높은 50~100 ppb 수준이었지만, 10시 40분부터 11시 30분까지 1번과 2번 두 개의 솥에서 데친 돼지고기에 설탕, 간장 및 소스를 넣고 고온에서 조리하는 작업을 하였기 때문이고, 요리 시작 초기에 농도가 급격히 상승하고 이후 다소 진정(감소)하는 경향을 보였다(Fig. 3).

포름알데히드, 아세트알데히드, 디아세틸 이외의 VOCs는 식용류에서 튀기는 요리가 있던 2일 차에서 주로 농도가 높았는데, 2일차의 시간대별 경향을 보면 모든 VOCs가 식용유의 온도가 올라가면서 농도가 급격히 상승하다가 튀김 요리 종료 후 버너를 끄고 나서는 감소하는 경향을 보였고, 식용유를 가열하기 전 수준으로 농도가 감소하는데 3시간 이상 소요되었다(Fig. 4). 또한 3일차 포름알데히드 농도와 같이 요리 초기에 농도가 급격히 증가하다가 이후 다소 감소하는 경향을 보였다. 2일차 포름알데히드의 오전 8시 이후 배경농도는 10~15 ppb 정도였지만 9시 30분 튀김 솥(2번 솥)에 식용유를 붓자

Table 4. The concentration of VOCs measured at the top of the pot

Substance	VOCs concentration in top of pot (ppb)									Geometric mean
	Day 1 (N = 950)			Day 2 (N = 1320)			Day 3 (N = 1073)			
	GM(GSD)	Range	Max/Min	GM(GSD)	Range	Max/Min	GM(GSD)	Range	Max/Min	
Formaldehyde	32.3(2.1)	10.1-835.9	83	18.0(2.9)	3.2-1,338	418	25.3(3.1)	6.2-17,623.3	2842	24.5
Methanol	1.4(3.6)	0.3-303.9	1,013	2.4(5.4)	0.4-375	938	2.8(4.0)	0.4-205.5	514	2.1
Acetonitrile	3.8(1.5)	1.5-13.7	9	2.5(3.0)	0.2-90	450	1.9(2.6)	0.4-23.5	59	2.6
Acetaldehyde	24.9(2.3)	3.6-560.8	156	3.4(42.3)	<LOD-300	-	12.0(10.4)	<LOD-698.8	-	10.0
1,3 Butadiene	7.4(1.4)	4.2-19.3	5	10.0(2.3)	3.2-121	38	7.2(1.5)	3.6-17.7	5	8.1
Acrolein	5.1(1.5)	0.2-15.8	79	6.5(3.7)	0.1-303	3,030	3.6(2.5)	<LOD-18.4	-	4.9
Aceton	24.7(1.4)	12.1-67.4	6	16.7(1.8)	4.7-62	13	16.8(1.5)	0.1-59.9	599	19.0
Acrylamide	0.2(1.7)	<LOD-0.9	-	0.2(2.9)	<LOD-4	-	0.1(2.2)	<LOD-2.4	-	0.2
Tetrahydrofuran	2.5(1.6)	1.2-19.8	17	3.5(2.4)	1.0-54	54	2.7(1.6)	1.0-21.6	21.6	2.9
Benzene	0.6(1.5)	0.4-6.1	15	0.4(1.7)	<LOD-1.0	-	0.4(1.8)	0.1-3.6	36	0.5
Cyclohexane	0.3(1.7)	0.1-1.5	15	0.5(3.5)	1.1-15	14	0.3(1.9)	<LOD-3.6	-	0.3
Diacetyl	7.4(1.4)	4.2-19.3	5	2.7(2.6)	0.6-23	38	2.2(2.1)	0.6-18.3	31	3.6
Cyclohexanone	3.4(1.4)	<LOD-17.1	-	3.6(1.7)	1.1-15	14	2.7(1.5)	0.5-6.9	14	3.2
Naphthalene	0.3(1.5)	0.1-1.0	10	0.4(2.3)	0.1-4	40	0.2(1.6)	0.1-1.1	11	0.3
Sum*	114.4			70.8			78.3			

VOCs: volatile organic compounds

GM: geometric mean, GSD: geometric standard deviation, Max: maximum, Min: minimum

LOD: limit of detection

*sum of mean VOCs concentrations

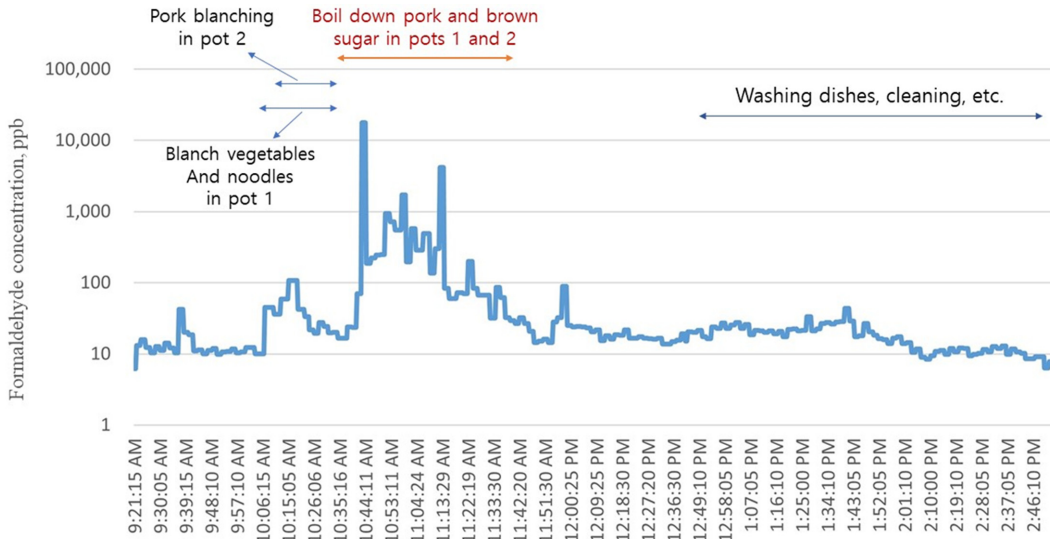


Fig. 3. Real-time concentration of formaldehyde measured on the third day. Values are presented in logarithmic scale on the Y-axis.

320 ppb로 일시적으로 농도가 증가하는 것이 관찰되었고 솥이 가열되기 시작하면서 곧바로 농도가 증가하면서 식용유가 끓고 각종 튀김을 시작한 10시 6분에는 629 ppb까지 상승하였고, 이후 100 ppb까지 다소 농도가 감소하

다가 10시 30분부터 추가로 1번 솥에서 탕수육 소스를 끓이자 농도가 다시 증가하여 최고 1,338 ppb까지 증가하였다. 1,3 부타디엔과 아크롤레인의 배경농도는 각각 5 ppb 미만, 3 ppb 미만이었으나 솥이 가열되기 시작하고

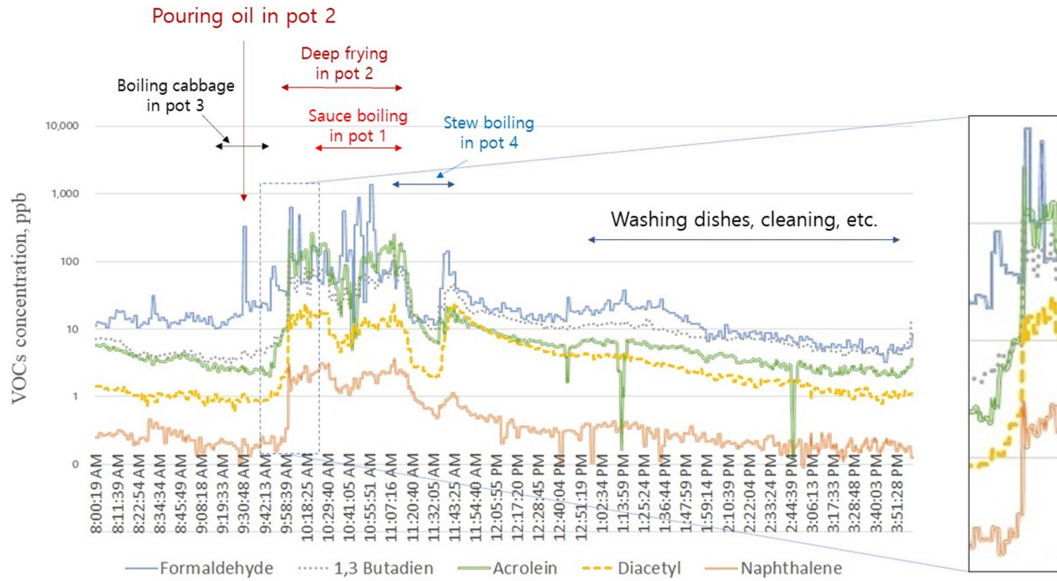


Fig. 4. Real-time concentrations of formaldehyde, 1,3-butadiene, acrolein, diacetyl and naphthalene measured on the second day. Values are presented in logarithmic scale on the Y-axis. The blue line is formaldehyde, the gray dotted line is 1,3-butadiene, the green line is acrolein, the yellow dotted line is diacetyl, and the red line is naphthalene.

초반에는 유의한 농도 증가가 관찰되지 않았지만 5분이 지난 9시 50분부터는 5 ppb 이상으로 서서히 농도가 증가하였다. 디아세틸의 배경농도도 1 ppb 미만이었다가 식용유가 끓기 시작한 10시부터 14 ppb 이상으로 농도가 증가하였다. 식용유가 끓기 직전인 9시 55분까지는 농도 증가가 관찰되지 않았던 나프탈렌의 농도도 식용유가 끓고 나서는 급격히 증가하였다. 이외에도 대부분의 VOCs가 식용유의 온도가 올라갈수록 농도가 증가하는 것으로 나타났다, 2번 솥에서 뜬 채 기름망으로 튀김을 건어 내면서 요리의 양이 줄어들던 10시 30분부터는 VOCs의 농도가 감소하는 경향을 보이다가, 10시 30분부터 1번 솥에서 추가로 탕수육 소스를 끓이기 시작하자 다시 VOCs의 농도가 상승하였다.

본 연구에서 얻은 VOCs 농도는 솥 상부에서 지역시료로 측정된 결과이므로 작업장 노출기준과 직접적인 비교에는 한계가 있지만, 주요 유해 VOCs에 대해 노출기준과 비교해 보면, 1일차 디아세틸의 8시간 동안 평균 농도는 7.4 ppb로써 미국산업위생전문가협회(American conference of governmental Industrial hygienists, ACGIH) 8시간 시간가중평균노출기준(10 ppb)의 70% 수준이었고, 2일차에 2번 솥에서 튀김 요리를 하면서 1번 솥에서도 탕수육 소스도 끓여 농도가 높았던 15분간의 포름알데히드 평균 농도는 232 ppb로써 ACGIH 단시간 노출기준(STEL)인 300 ppb의 약 80% 수준이었다. 더불어 디아세

틸의 15분간 평균 농도도 16 ppb로 STEL인 20 ppb의 80% 수준이었으며, 아크롤레인의 최고농도도 303 ppb로써 최고농도 노출기준(Ceiling)인 100 ppb의 3배에 해당하는 농도였다.

물질별 최소농도 대비 최고농도의 비는 아크롤레인이 3,030으로 가장 높아 식용유를 사용한 튀김 요리 시에는 아크롤레인 등의 알데히드류가 특히 고농도로 발생하는 것으로 나타났다.

4. 고 찰

본 연구는 식용유 튀김 등 요리 시 발생하는 다양한 유해 VOCs의 종류와 농도를 분석하기 위해서 분석 감도가 우수하고 고분해능 기기인 PTR ToF MS를 사용해 대표적인 요리방법인 볶음, 튀김, 조림 등의 요리를 모두 포함하기 위해 3일 연속으로 실시간으로 분석하였다.

PTR ToF MS 등을 이용해 요리 시 발생하는 VOCs를 실시간으로 분석한 선행연구는 거의 없지만, Majchrzak 등¹⁶⁾은 실험실 조건에서 PTR ToF MS를 사용해 고온의 식용류에서 발생하는 발암성 VOCs를 분석하였다. 식용유가 담긴 헤드스페이스 샘플러를 일반적인 요리온도인 180°C로 승온 하였더니 1,3 부타디엔의 농도가 약 1 ppm으로 증가하였고, 1시간 뒤에는 6 ppm 이상으로 증가하였으며, 벤젠 또한 180°C에서 약 0.2 ppm으로 농도의 증

가가 관찰되면서 1시간 뒤에는 약 1.8 ppm로 나타났고, 아크롤레인도 180°C에서 약 2.5 ppm, 30분 뒤에는 5 ppm 이상으로 농도가 증가하였다고 하였다. 그리고 Klein 등¹⁷⁾도 실험실 조건에서 PTR ToF MS를 사용하였는데 끓는 야채에서 메탄올이 지배적으로 방출된다고 하였고 특히 십자화와 야채에서는 많은 양의 디메틸 설파이드(dimethyl sulfide)가 방출된다고 하였다. 또한 얇은 튀김, 깊은 튀김 및 숯불구이에서는 사용된 기름에 따라 구성이 다른 알데히드가 방출된다고 하였으며 특히 아크롤레인 등 일부 알데히드의 배출 계수가 커서 실내 환경에서 인간의 건강에 상당한 부정적인 영향을 미칠 수 있다고 하였다. 본 연구에서도 메탄올의 최고농도 대비 최소농도의 비가 514~1,013으로 높으면서 메탄올 평균 농도는 2.1 ppb였는데, 식재료로 사용된 각종 야채 등에 기인한 것으로 판단된다.

실제 환경에서의 선행연구로는 노르웨이에서 튀김 요리가 있는 음식점에서 개인시료로 알데히드 노출수준에 대해 평가한 연구에 의하면, 포름알데히드 농도는 평균 11.4 ppb, 아크롤레인은 평균 4.4 ppb였다고 하였는데, 본 연구의 2일차 포름알데히드와 아크롤레인 농도의 60~70% 수준으로 큰 차이를 보이지 않았다.¹⁸⁾

한편, 직업환경연구원에 의하면, 1일차 볶음 요리 시에는 고온의 솥 표면에서 돼지고기와 소스 등의 식재료가 타면서 연기가 발생하게 되고, 이때는 입자상 다핵방향족 탄화수소(realtime total particle bounced PAHs)의 농도가 증가한다고 하였다. 요리가 없던 배경농도의 평균은 4.2 ng/m³이었으나 볶음 요리시에는 최대 622 ng/m³으로 증가한다고 하였다.¹⁹⁾ 더불어 볶음 요리가 있던 1일차의 포름알데히드, 아세트알데히드, 디아세틸의 평균 농도도 3일 중 가장 높았는데, 볶음 요리를 할 때 포름알데히드와 아세트알데히드의 농도가 높았고 디아세틸은 볶음과 함께 계란찜 등 반찬 요리를 할 때도 농도가 증가하는 것이 관찰되어 어떤 식재료와 요리가 디아세틸의 발생에 영향을 미치는지 향후 추가 연구가 필요하다고 판단된다.

다량의 식용유를 사용하는 튀김 요리 시에는 다양한 VOCs가 발생하는 것으로 나타났고, 포름알데히드 농도가 가장 먼저 증가하고 나프탈렌이 가장 늦게 증가하였는데 그 이유는 끓는점이 낮은 물질이 먼저 발생하기 때문으로 판단된다. 따라서 콩기름보다 끓는점(발연점)이 높은 식용유를 사용하면 VOCs 노출을 다소 줄일 수 있을 것으로 판단된다.²⁰⁾

3일차 다량의 데친 돼지고기를 설탕과 소스에서 국물이 없을 정도로 바짝 끓이면서 삼으로 휘젓는 작업 과정에서는 고농도의 포름알데히드가 발생하는 것으로 나타

났는데, Baker 등²¹⁾은 설탕의 열분해 과정에서 포름알데히드가 발생한다고 하였고, 이외에도 첨가된 간장과 각종 소스가 열분해되면서 발생한 것으로 판단되지만, Dunne 등²²⁾은 실리카겔 튜브로 채취한 후 HPLC로 분석한 포름알데히드 농도에 비해 PTR tof MS에 의한 포름알데히드 농도가 다소 높게 나타나기도 한다고 하여 두 가지 요인이 함께 작용했을 가능성도 배제하지는 못할 것으로 생각된다. 또한, 조리실은 수증기가 발생하는 습도가 높은 환경인데 PTR ToF MS의 경우, 습도의 영향을 없애기 위하여 시료 인렛부와 이동도관을 항상 80°C로 유지하여 시료 응축을 예방하고 있다. 그럼에도 불구하고 과량의 수분이 유입될 경우에는 화학물질별 특성 또는 분석조건에 따라 습도의 영향을 일부 받을 수도 있고, 받지 않기도 한다.^{23,24)} 본 연구는 PTR ToF MS를 80°C로 유지하면서 H₃O⁺, O₂⁺, NO⁺ 3가지 이온화원을 자동으로 번갈아 가며 측정하는 AME모드로 측정하였기 때문에 습도의 영향을 최소화시켰을 것으로 판단되지만 향후 조리실처럼 습도가 높은 환경에서 조건을 변경하며 운영하고 최적의 분석조건을 수립하기 위한 연구도 필요할 것으로 판단된다.

본 연구의 VOCs 농도는 PTR ToF MS의 샘플링 튜브를 솥 상부의 캐노피에 설치하여 측정하였기 때문에 실제 조리사들이 노출되는 농도와는 차이가 있다. 조리사가 솥 안쪽으로 상체를 숙여서 작업할 때에는 PTR ToF MS에서 나타난 농도와 유사하거나 더 높은 농도에 노출될 가능성이 있고, 솥에서 떨어진 위치에서 작업할 때에는 PTR ToF MS에서 나타난 농도보다 낮은 농도에 노출될 것으로 판단된다.

본 연구에서 물질별로 제시된 평균 농도는 작업환경측정 및 분석에 관한 공정시험법으로 평가된 것이 아니라, 실시간 VOCs 측정 장비인 PTR ToF MS의 결과이므로 작업장 노출기준과 직접적으로 비교할 수는 없다. 따라서 본 연구에서 확인된 물질 중 상대적으로 노출이 많고 독성이 큰 물질을 중심으로 기존 공정시험법을 이용한 개별 물질의 정량평가에 대한 추가적인 연구가 필요할 것으로 판단된다.

조리실이라는 공간은 낮은 농도의 다양한 유기화합물이 발생하면서, 특정한 요리 작업에서 짧은 시간 동안 고농도로 발생하기도 한다. 따라서 기존의 공정시험법으로 다양한 유해인자를 인지하고 발생량을 평가하는 것은 한계가 있다. 그러나 PTR ToF MS는 ppt 수준의 낮은 농도의 유기화합물을 실시간으로 정성 및 정량분석하는 고성능 기기로서 요리의 종류, 요리방법에 따라 노출되는 유기화합물을 평가할 수 있다. 그러므로 전 부치기와 같은

불판 요리, 다양한 찜요리 등 본 연구에 포함되지 않은 요리와 다양한 식재료와 식용유를 대상으로 볶음, 튀김, 조림, 찜 요리에 대한 후속 연구도 필요하다고 생각된다.

한편, 조리실에서는 주로 소음, 고열, 일산화탄소와 세제에 함유된 수산화칼륨, 수산화나트륨 등의 유해인자만 작업환경측정 대상으로 측정되고 있는데, 본 연구에서 폐암, 백혈병 및 천식의 주요 인자인 아크롤레인, 포름알데히드, 디아세틸 등의 주요 유해인자가 고용노동부 노출기준과 비교해서는 낮은 수준이지만, ACGIH STEL 및 Ceiling 노출기준을 초과할 가능성이 있는 것으로 나타났으므로 대형 술에서 볶음, 튀김, 조림 등의 요리 시에는 위 인자에 대해 평가도 필요하다고 판단된다.

5. 결 론

본 연구에서는 PTR ToF MS를 이용해 대형 술에서 발생하는 VOCs 농도를 3일간 실시간으로 분석하였다. 포름알데히드, 아세트알데히드 및 디아세틸 평균 농도는 볶음과 찜 요리가 있던 날 가장 높았고, 포름알데히드의 최고농도는 데친 돼지고기를 다량의 설탕과 소스에서 조리하는 요리 시 가장 높았다. 아크롤레인 농도는 튀김 요리가 있던 날 가장 높았고, 1,3 부타디엔, 나프탈렌 등 기타 VOCs도 주로 튀김 요리가 있던 날 농도가 높았다. 식용유 온도가 올라가면서 다양한 VOCs의 농도가 증가하였고, 튀김 요리가 끝나고 VOCs 농도가 배경농도 수준으로 감소하는데 3시간 이상 소요되었다. 이를 볼 때 튀김 요리 시에는 다양한 VOCs가 발생하고, 요리가 끝난 후에도 긴 시간 잔류한다는 것을 보여준다.

볶음, 튀김, 조림 등의 요리를 하는 동안에는 백혈병, 폐암, 천식, 폐쇄성폐질환 등을 유발할 수 있는 포름알데히드, 아크롤레인, 디아세틸 등의 유해물질이 비교적 고농도로 발생한다. 따라서 끓는점이 높은 식용유의 사용, 국소배기 장치의 성능 개선, 조리사에 대한 호흡기 보호 프로그램 실행 등의 조치가 시급히 필요하다고 판단된다.

더불어 고온의 대형 술에서 다량의 음식을 요리하거나, 하루 내내 요리를 하는 조리사에서는 작업환경측정 유해인자로 아크롤레인(또는 포름알데히드), 디아세틸에 대한 평가도 필요하다고 판단된다.

감사의 글

본 연구는 (주)에이피엠엔지니어링의 자체사업의 일환으로 진행된 연구입니다. 더불어 본 연구는 근로복지공단 직

업환경연구원의 작업환경평가와 함께 진행된 연구로 직업환경연구원과 본 연구에 도움을 주신 근로복지공단 순천병원 손석철 산업보건지도사에게도 감사드립니다.

참고문헌

1. IARC, List of classifications, agents classified by the IARC Monographs, Volumes 1–130, <https://monographs.iarc.who.int/list-of-classifications>, 7p, March 2022.
2. IARC, List of classifications by cancer sites with sufficient or limited evidence in humans, IARC Monographs Volumes 1-130, https://monographs.iarc.who.int/wp-content/uploads/2019/07/Classifications_by_cancer_site.pdf, March 2022.
3. IARC monographs volume 128 group, “Carcinogenicity of acrolein, crotonaldehyde, and arecoline”, *Lancet Oncology*, **2021**, 22, 19-20.
4. Z. Feng, W. Hu, Y. Hu, and M. Tang, “Acrolein is a major cigarette-related lung cancer agent: preferential binding at p53 mutational hotspots and inhibition of DNA repair”, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **2006**, 103, 15404-15409.
5. Kukinews, <https://news.naver.com/main/read.naver?mode=LSD&mid=sec&sid1=103&oid=143&aid=0000041301>, February 2022.
6. K. Bein, and G. D. Leikauf, “Acrolein - a pulmonary hazard”, *Molecular nutrition & food research*, **2011**, 55, 1342-1360.
7. P. Harber, K. Saechao, and C. Boomus, “Diacetyl-induced lung disease”, *Toxicological reviews*, **2006**, 25, 261-272.
8. 임경택, “커피 로스팅 공정에서 발생하는 향기물질의 유해성 고찰 및 노동자 건강보호 방안”, *한국산업보건학회지*, 2019, 29, 119-140.
9. G. Buonanno, L. Morawska, and L. Stabile, “Particle emission factors during cooking activities”, *Atmospheric Environment*, **2009**, 43, 3235-3242.
10. 주상우, 지준호, “조리과정에서 생성된 미세먼지의 크기 분포 특성”, *한국임지애어로졸학회지*, 2020, 16, 9-17.
11. 박종성, 송인호, 김현웅, 임형배, 박승명, 신선아, 신혜정, 이상보, 김정수, 김정호, “서울지역 여름철 VOCs 일변동 특성에 관한 연구”, *환경분석과 독성보건*, **2018**, 21, 264-280.
12. 이정주, “반도체 작업환경의 VOCs 농도분포 특성”, *한국도시환경학회지*, **2018**, 18, 503-509.
13. J. D. Pleil, A. Hansel, and J. Beauchamp, “Advances in proton transfer reaction mass spectrometry (PTR-MS): applications in exhaled breath analysis, food science, and atmospheric chemistry”, *Journal of breath research*, **2019**, 13, 039002.

14. B. Kim, J. H. Shin, H. P. Kim, M. S. Jo, H. S. Kim, J. S. Lee, H. K. Lee, H. C. Kwon, S. G. Han, N. Kang, M. Gulumian, D. Bello, and I. J. Yu, "Assessment and mitigation of exposure of 3-D printer emissions", *Frontiers in Toxicology*, **2022**, 3, 817454.
15. 전국산업보건분석협의회, "2021년 하반기 산업보건 전문가 교육, 자료집, 급식실 종사자의 폐암발생 원인", **2021**.
16. T. Majchrzak, W. Wojnowski, T. Dymerski, J. Gębicki, and J. Namieśnik, "A new method for real-time monitoring of volatiles in frying fumes using proton transfer reaction mass spectrometry with time-of-flight analyzer", *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, **2018**, 149, 1549-1554.
17. F. Klein, S. M. Platt, N. J. Farren, A. Detournay, E. A. Bruns, C. Bozzetti, K. R. Daellenbach, D. Kilic, N. K. Kumar, S. M. Pieber, J. G. Slowik, B. Temime-Roussel, N. Marchand, J. F. Hamilton, U. Baltensperger, A. S. H. Prévôt, and I. E. Haddad, "Characterization of gas-phase organics using proton transfer reaction time-of-flight mass spectrometry: cooking emissions", *Environmental science & technology*, **2016**, 50(3), 1243-1250.
18. K. Svendsen, H. N. Jensen, I. Sivertsen, and A. K. Sjaastad, "Exposure to cooking fumes in restaurant kitchens in norway", *Annals of Occupational Hygiene*, **2002**, 46(4), 395-400.
19. 직업환경연구원, 급식실 조리사에서 발생한 폐암(최초사례), <https://www.comwel.or.kr/lab-lung/noti/spec.jsp>, 2021년 7월.
20. L. Sabbatini, C. Taiti, M. Redwan, E. Azzarello, E. Marone, and S. Mancuso, "Monitoring in real time the changes in VOCs emission in sunflower and extra virgin olive oil upon heating by PTR-TOF-MS", *Advances in Horticultural Science*, **2018**, 32(1), 149-153.
21. R. R. Baker, S. Coburn, and C. Liu, "The pyrolytic formation of formaldehyde from sugars and tobacco", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **2006**, 77(1), 12-21.
22. E. Dunne, I. E. Galbally, M. Cheng, P. Selleck, S. B. Molloy, and S. J. Lawson, "Comparison of VOC measurements made by PTR-MS, adsorbent tubes-GC-FID-MS and DNPH derivatization-HPLC during the Sydney Particle Study, 2012: a contribution to the assessment of uncertainty in routine atmospheric VOC measurements", *Atmospheric Measurement Techniques*, **2018**, 11(1), 141-159.
23. S. Inomata, H. Tanimoto, S. Kameyama, U. Tsunogai, H. Irie, Y. Kanaya, and Z. Wang, "Determination of formaldehyde mixing ratios in air with PTR-MS: laboratory experiments and field measurements", *Atmospheric Chemistry and Physics*, **2008**, 8(2), 273-284.
24. E. Kari, P. Miettinen, P. Yli-Pirilä, A. Virtanen, and C. L. Faiola, "PTR-ToF-MS product ion distributions and humidity-dependence of biogenic volatile organic compounds", *International Journal of Mass Spectrometry*, **2018**, 430, 87-97.