

Heavy metal exposure assessment of recycled plastic buckets

Min-Sun Kim, Woo Il Kim[★], Sun Kyoung Shin, Young-Yeul Kang, Yoon-A Cho,
Seong-Kyeong Jeong, Na Jin, Jin-Mo Yeon and Ji-Young Lee

National Institute of Environmental Research

(Received August 10, 2012; Revised January 16, 2013; Accepted February 4, 2013)

재활용 플라스틱 제품 중 고무대야의 중금속 노출량 평가

김민선 · 김우일[★] · 신선경 · 강영렬 · 조운아 · 정성경 · 김 나 · 연진모 · 이지영

국립환경과학원

(2012. 8. 10. 접수, 2013. 1. 16. 수정, 2013. 2. 4. 승인)

Abstract: This study has been conducted to provide a management plan for recycled products (plastic wastes) by identifying hazardous substances present in it and conducting exposure assessment. The concentration of 7 heavy metals (Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Pb, Zn) was analyzed. Exposure scenario was assumed by the consumption of kimchi made in a recycled plastic bucket. According to the analysis, all of the analyzed samples were within the food code standard level except one sample (137.03 mg/kg, sum of Cd, Cr⁶⁺, Pb and Hg). In leaching test, all of heavy metals were within the leaching standard (Standards specifications of utensil and container-Packing). In an oral exposure test, Fe, Pb and Zn were detected in cabbages and were below PMTDI (Provisional Maximum Tolerable Daily Intake). As one of the recycled plastic buckets exceeded the standard level, we conclude not to recommend the recycled plastic buckets for cooking purpose.

요 약: 본 연구는 폐플라스틱 재활용 제품(재활용 고무대야)의 올바른 사용을 유도하기 위한 기초자료로 활용하고자 수행하였다. 재활용 고무대야의 중금속(Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Pb, Zn) 함량과 용출량을 확인하고 김치제조 시나리오에 따라 배추 시료를 분석하여 재활용 고무대야에서 제조한 김치를 섭취할 경우의 노출량을 산정하였다. 분석결과 재활용 고무대야의 중금속함량은 Fe이 가장 높게 나왔으며 그 다음으로 Cu, Zn, Pb의 함량이 높았다. 16개 시료 중 1개 시료가 식품공전 기구 및 용기포장 일반기준(Cd, Cr⁶⁺, Pb, Hg 함량합계 100 mg/kg 이하)을 초과하였다. 용출시험에서는 Fe, Pb, Zn이 검출되었으나 식품공전 합성수지계 용출규격(Pb 1.0 mg/L 이하) 미만이었다. 재활용 고무대야에서 절인 배추시료의 중금속 함량 분석결과 Fe, Pb, Zn이 검출 되었으나 노출량을 산정한 결과 일일최대 섭취한계량 미만이었다. 재활용 고무대야의 시나리오에 따른 노출량 시험결과 유해물질의 함량은 일일 최대 섭취량 미만으로 나타났으나 함량분석결과 기준을 초과한 시료가 있었다. 또한 온도, 시간 등 조건변화에 따른 추가용출 가능성을 배제할 수 없으므로 식품 제조용기로 사용하는 것은 주의가 필요하다.

Key words: recycled plastic bucket, heavy metal, exposure assessment

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)32-560-7507 Fax : +82-(0)32-5607414

E-mail : woolr@korea.kr

1. 서 론

최근 자원고갈에 따른 환경문제가 대두됨에 따라 에너지와 자원문제 해결이 국가경제의 미래를 결정하는 주요변수로 작용하고 있다. 따라서 대량생산, 대량소비, 대량폐기의 '자원소비형 사회' 구조는 재사용, 재활용, 폐기물 감량의 '자원순환형 사회'로의 변화가 필요하다. 플라스틱은 성형이 용이하고 경제성을 가진 제품으로 널리 이용되고 있다. 폐플라스틱의 하루 발생량은 가정 및 사업장의 생활계 폐기물로 4,268.7 ton/day 이다. 발생하는 폐기물 중 종량제 봉투로 배출하는 폐플라스틱은 2,816.7 ton/day이며 그중 228.8 ton/day을 재활용한다. 재활용 가능자원 분리배출 폐플라스틱은 2,335.9 ton/day 이고 전량 재활용 된다. 따라서 총 재활용 되는 폐플라스틱의 양은 2,564.7 ton/day 이다¹.

재활용 고무대야는 폐플라스틱 재활용 제품으로 주로 비닐하우스의 폐비닐을 이용하고 대부분은 별도의 세척과정없이 가열성형하여 제조하므로 일정한 품질을 기대하기는 어렵다. 생산된 제품은 시멘트 혼합용으로 쓰이기도 하지만 가정이나 음식점 등에서 음식 제조용기로 쓰이기도 한다. 관련연구로 2004년 이근택의 연구⁷ '재활용 플라스틱 다라이의 식품용기로서의 안전성평가를 위한 재질 시험' 결과에 따르면 시험대상인 재활용 플라스틱 고무대야의 중금속 함량은 Cd이 평균 2.0~2.5 mg/kg, Cu가 82.1~82.6 mg/kg, Fe이 13419.4~1954.9 mg/kg, Pb이 83.8~82.4 mg/kg, Zn이 149.4~116.2 mg/kg을 나타냈다. 날짜별 용출시험(3% 초산용매, 40 °C)은 5일째부터 Cd, Cu, Fe, Pb, Zn이 모두 용출된 것을 볼 수 있었다. 2007년 소비자시민모임에서 보도자료로¹⁶ 발표한 납, 카드뮴 검사결과(한국 생활환경시험연구원 분석) 조사대상 제품 13개에서 모두 납(19~107 mg/kg)이 검출되었고 일부 제품에서 카드뮴(5~9 mg/kg)이 검출되었다고 밝혔다. 이에 서울 환경운동 연합은 재활용 고무대야에 김장을 하는 등 음식을 조리할 경우 중금속의 이행 우려가 있다는 내용을 골자로 한 '김장 문화 바꾸기 캠페인'(서울 중구, 2009.11.24)을 벌여 재활용 고무대야의 사용지양에 관련된 기사가¹⁷ 수차례 보도된 바 있다. 또한 식품의약품 안전청에서는 식품용 조리기구의 올바른 사용가이드에서¹⁸ 재활용 고무대야를 음식조리용으로 사용하지 않을 것을 권하고 있다. 따라서 본 연구에서는 폐플라스틱 재활용 제품인 재활용 고무대야의 중금속 함량 및 용출분석과 시나리오에 따른 노출량 평가

를 실시하여 재활용 제품의 안전한 사용을 유도하고 관련 기준제정의 기초자료로서 도움이 되고자 한다.

2. 실험방법

2.1. 대상제품 및 분석대상물질 선정

조사 제품인 재활용 고무대야는 김장김치 제조 등으로 판매증가가 예상되는 시기인 2011년 11월에 서울시내 시장에서 구입하였으며 총 16개 시료를 대상으로 분석을 진행 하였다.

분석항목은 기사에서 위험성을 제기한 중금속인 납(Pb)과 카드뮴(Cd)을 포함하여 재활용 고무대야 성형시 일반적으로 첨가되고 있는 철(Fe)과 유해 중금속 항목인 크로뮴(Cr, 이하 총 크로뮴 Cr, 6가 크로뮴 Cr⁶⁺ 표기), 구리(Cu), 수은(Hg), 아연(Zn)으로 총 7개 항목을 분석하였다. 재활용 고무대야의 중금속 함량시험과 용출시험 분석결과는 식품공전² 기구용기 기준 중 합성수지제 기준과 비교하여 식품용 조리 기구 용도로서 사용하는 것에 대한 적합성을 살펴보았다.

2.2. 재활용 고무대야 분석

2.2.1. 재활용 고무대야의 중금속 함량 분석방법

재활용 고무대야의 중금속 함량 분석 전처리하는 EPA-3051³ 방법으로 진행하였다. 시료 0.25 g에 진한 질산 7 mL를 넣고 마이크로웨이브에서 175 °C/10분 조건으로 산 분해 한 후 여과하여 100 mL 용량플라스크에 증류수로 눈금을 맞추어 시험액으로 하였다. 중금속 중 6가 크로뮴 분석은 기구 및 용기포장의 기준 및 규격 고시 전문²에 따랐으며 시료 1 g을 알칼리 분해하여 UV 분광기 Secoman-UViko XL로 측정하였다. 전처리한 시료의 Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Zn 항목은 ICP-OES, Horiba Jobin Yvon, Ultima II로 분석하였으

Table 1. Heavy metal analysis wavelength

Substance	Parameter	Instrument
Cd	226.502 nm	ICP-OES (Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometer, Horiba Jobin Yvon, Ultima II)
Cr	267.716 nm	
Cu	324.754 nm	
Fe	259.940 nm	
Pb	220.353 nm	
Zn	213.856 nm	
Hg	253.7 nm	Automated Mercury Analyzer (AULA254-ASD)
Cr ⁶⁺	540 nm	UV/VIS Spectrophotometer (Secoman-UViko XL)

며 Hg 항목은 수은분석기 AULA254-ASD로 분석하였다. 분석 조건은 Table 1에 나타내었다.

2.2.2. 재활용 고무대야의 중금속 용출 분석방법

재활용 고무대야의 중금속 용출 시험은 식품공전의 '기구 및 용기포장의 기준 및 규격고시 전문²⁾'에 따랐다. 식품공전의 합성수지제 기준의 경우 납의 용출규격을 1 mL 이하로 정하고 있으며 식품공전에서 제시하는 시험법에 따라 시험한 결과가 이를 만족하여야 한다. 일정크기로 자른 고무대야를 시료의 표면적 1 cm² 당 식품유사용매(4% 초산)의 양이 2 mL가 되도록 하여 60 °C에서 30분간 용출한 후 그 액을 시험액으로 하여 ICP-OES와 수은분석기로 분석하였다.

2.3. 노출시나리오에 따른 분석

2.3.1. 노출시나리오

노출시나리오는 경구노출을 기준으로 재활용 고무대야에서 제조한 김치를 섭취하는 것을 가정하였다. 김치 제조는 세계김치 연구소⁴ '김치의 제조공정'에 따랐으며 시나리오는 재활용 고무대야에서 10시간 절이고(12% 소금물) 버무린 배추김치를 섭취하는 것으로 하였다. 재활용 고무대야에서 절이고(A) 버무리는(B) 과정에서 전이된 중금속의 양을 노출알고리즘에 따라 계산한 것을 통합 노출량으로 하였다. (A) 과정의 노출량은 절임과정을 거친 배추시료의 중금속 함량으로 계산하였고 (B) 과정의 노출량은 wipe시료의 중금속 함량으로 계산하였다. 노출시나리오는 Fig. 1에 나타내었다.

2.3.2. 배추시료의 중금속 함량 분석방법

재활용 고무대야에서 절인(12% 소금물, 10시간) 배

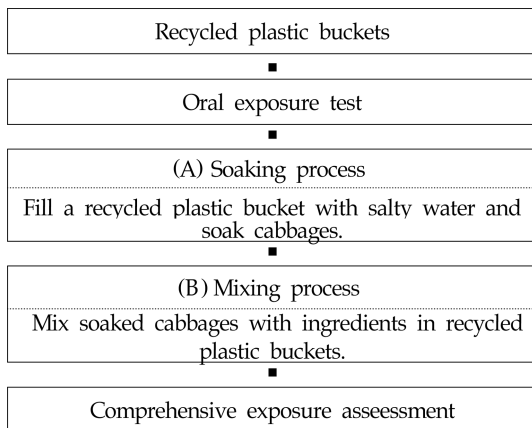


Fig. 1. Oral exposure scenario.

추시료를 잎 전체가 들어가도록 취하여 도가니 재질 막자사발에 균질화 한 후 식품공전 중금속 분석법 실무 해설서⁵에 따라 분석하였다. 배추 1 g에 질산 7 mL를 가하여 마이크로웨이브에서 분해시킨 후 시험액을 ICP-OES와 수은분석기로 분석 하였다.

2.3.3. Wipe 시료 분석방법

Wipe 시험은 절인 배추를 재활용 고무대야에서 버무릴 때 묻어나는 유해물질을 분석하기 위한 과정으로 EPA의 CCA 방부처리 목재의 비소, 크롬, 구리의 용탈 특성평가방법⁶을 준용하였다. Ghost wipe를 이용하여 재활용 고무대야의 일정면적을 문지르고 wipe에 묻어난 중금속의 양을 분석하였다. 10% 질산을 이용해 95 °C 핫블록에서 1시간 분해 한 후 ICP-OES와 수은분석기에서 분석 하였다.

3. 결 과

3.1. 재활용 고무대야의 중금속 함량

재활용 고무대야의 중금속 함량 분석결과는 Table 2와 Fig. 2에 나타내었다. 평균값은 Fe가 33892.48 mg/kg으로 분석대상 7가지 항목 중 가장 높았다. Pb은 38.01 mg/kg, Zn은 242.00 mg/kg, Cd은 4.537 mg/kg, Cr은 35.32 mg/kg, Cu가 326.772 mg/kg, Hg이 0.0202 mg/kg을 나타냈다. 전체적으로 Fe의 함량이 가장 높고 뒤이어 Cu, Zn, Pb의 함량이 높았다. 이 결과는 이근택 (2004.6)⁷의 연구와 비슷한 양상을 보인다.

식품공전의 기구 및 용기 · 포장의 합성수지제 재질의 일반기준은 Cd, Cr⁶⁺, Hg, Pb의 함량합계를 100 mg/kg 이하로 규정²하고 있다. 분석결과 Cd, Cr, Hg, Pb항목의 함량합계는 평균 77.88 mg/kg (22.48~210.09 mg/kg)이었다. 이중 함량합계가 100 mg/kg을 넘는 4 개 시료의 Cr⁶⁺ 함량을 분석하여 Cd, Cr⁶⁺, Hg, Pb의

Table 2. Heavy metal contents in recycled plastic buckets

Substance	Average contents (mg/kg)
Cd	4.537 (1.397~3.453)
Cr	35.32 (11.49~73.82)
Cu	326.772 (13.552~932.732)
Fe	33,892.48 (18,447.47~78,682.34)
Hg	0.0202 (0.0044~0.0992)
Pb	38.01 (5.70~132.21)
Zn	242.00 (117.95~473.74)

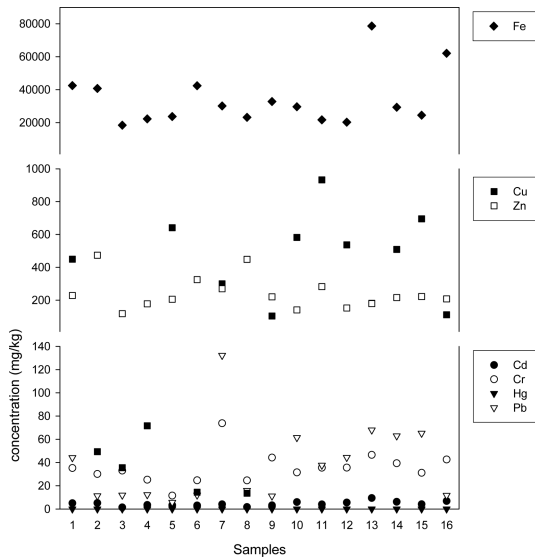


Fig. 2. Concentration of heavy metals in recycled plastic buckets.

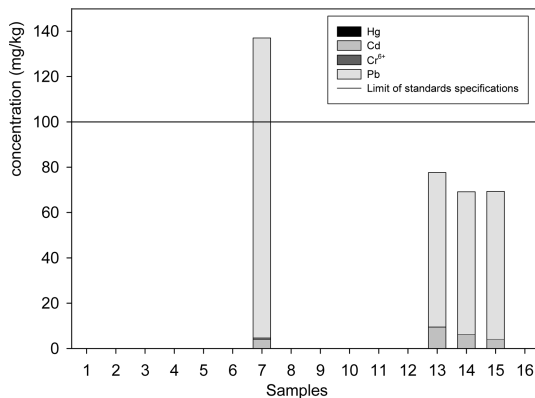


Fig. 3. Concentration of Cd, Cr⁶⁺, Hg, Pb in recycled plastic buckets.

함량합계를 확인하였다. Cr⁶⁺는 평균 0.24 mg/kg (0~0.76 mg/kg) 이었으며 Cr의 0.1~1% 수준이었다. Cd, Cr⁶⁺, Hg, Pb의 함량합계 평균은 88.29 mg/kg (69.18~137.03 mg/kg)이고 1 개 시료가 137.03 mg/kg 으로 나타나 식품공전의 합성수지제 함량기준²을 초과하였다. Fig. 3에 내용을 나타냈다.

3.2. 재활용 고무대야의 중금속 용출량

식품공전의 합성수지제 용출 시험법으로 시험한 결과 분석대상항목(Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Pb, Zn) 중 Fe, Pb, Zn이 검출 되었으며 Fe는 평균 0.36 mg/L (0.11~2.14 mg/L)으로 나타났고 Pb는 평균 0.01 mg/L

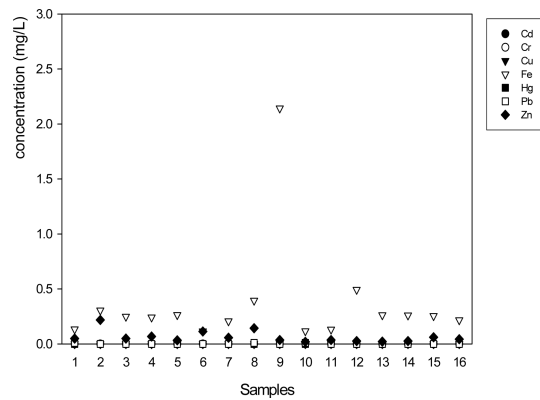


Fig. 4. Heavy metal concentration present in leachate of Recycled plastic buckets.

(검출한계 미만~0.01 mg/L), Zn은 평균 0.06 mg/L (0.02~0.22 mg/L)를 나타냈다. 재활용 고무대야의 용출 시험결과는 Fig. 4에 나타냈다. 식품공전의 합성수지제 용출 기준에서 Pb는 1 mg/L 이하로 규정²하고 있으므로 대상 시료는 모두 합성수지제 재질의 용출기준을 만족하였다. 그러나 이의¹⁵ 선행연구에서 용출시험을 장기화한 경우 다양한 중금속 항목에서 용출이 일어난 것을 볼 수 있었다. 따라서 온도, 기간 등의 조건이 달라질 경우 중금속의 추가 용출 가능성을 배제할 수 없으므로 재활용 고무대야를 식품용기로 사용하는 것은 주의가 필요할 것으로 사료된다.

3.3. 노출시나리오에 따른 노출량 분석결과

3.3.1. 배추시료 분석결과

김장과정을 시나리오로 한 배추시료의 중금속 함량 분석결과는 Fig. 5에 나타내었다. 절임과정을 거치기 전의 배추시료와 소금물의 중금속 분석결과에서는 중금속이 거의 검출되지 않았으나 절임공정을 거친 배추시료의 분석결과 분석대상항목(Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Pb, Zn) 중 Fe, Pb, Zn이 검출되었다. Fe는 평균 1.70 mg/kg (0.84~2.50 mg/kg)이며 Pb는 평균 1.51 mg/kg (1.29~1.68 mg/kg)이다. Zn은 평균 0.91 mg/kg (0.53~2.58 mg/kg)을 나타냈다.

3.3.2. wipe시료 분석결과

김장과정 중 김치를 버무리는 과정에서 묻어나는 중금속의 함량을 확인하기 위한 wipe 시료의 분석결과 16 개 시료 전체에서 모든 항목이 검출한계 미만으로 나타났다.

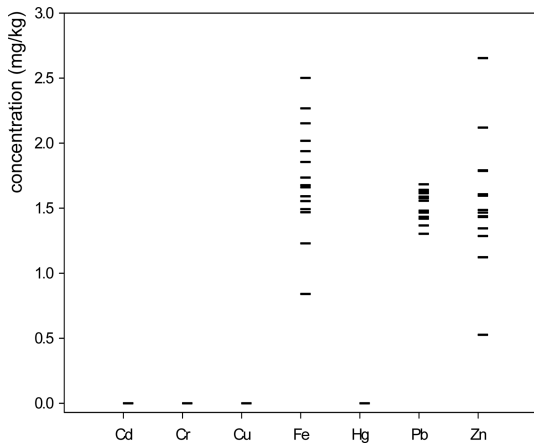


Fig. 5. Heavy metal concentration present in cabbage soaked for 10 hours in recycled plastic buckets.

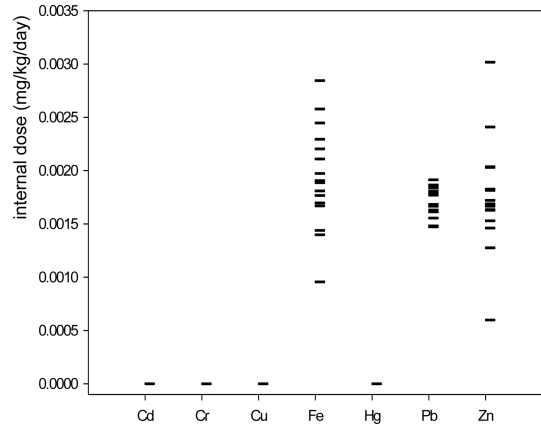


Fig. 6. Internal dose of heavy metals from the consumption of Kim-chi prepared using recycled plastic buckets.

3.3.3. 노출량 평가

(A) 과정 (Soaking process)의 노출량은 식 (1)로 계산하였으며 배추시료중의 중금속 함량과 일일 배추섭취량 71.4 g/day,¹⁰ 한국인 평균체중 62.8 kg⁹을 이용하였다. wipe 시료는 전 항목에서 검출한계 미만으로 나타났으므로 (B) 과정(Mixing process)의 노출량 평가는 진행하지 않았다.

$$ADD = \frac{C \times CF \times IR \times EF \times ED}{BW \times AT} \quad (1)$$

ADD : 1일평균 노출량 (mg/kg/day)

- C : 오염물질 농도 (mg/kg)
- CF : 전환 변수 0.001 (kg/g)
- IR : 섭취량 (g/day)
- EF : 노출 빈도 (days/year)
- ED : 노출기간 (years)
- BW : 체중 (kg)
- AT : 노출시간 (days)

배추시료에서 검출된 중금속 (Fe, Pb, Zn)의 노출량 평가 결과는 Fig. 6에 그래프로 나타내었다. Fe의 노출량은 평균 0.0019 mg/kg/day (0.0010~0.0028 mg/kg/day), Pb의 노출량은 평균 0.0017 mg/kg/day (0.0015~ 0.0019 mg/kg/day)을 나타내었고 Zn의 노출량은 평균 0.0017 mg/kg/day (0.0006~0.0030 mg/kg/day)을 나타냈다. Fe의 잠정일일 최대 섭취한계량 (PMTDI, Provisional Maximum Tolerable Daily Intake)은 0.5 mg/kg/day¹¹이고 Pb의 PMTDI는 0.0036 mg/kg/day,¹² Zn의 PMTDI는 0.3-1 mg/kg/day¹³이므로 검출된 중금속 (Fe, Pb,

Zn) 모두 PMTDI 이하로 나타나 우려할 수준은 아닌 것으로 나타났다.

Pb의 노출량을 최달웅(2009)의 연구 한국인의 대표 식단 중 오염물질 섭취량 및 위험도 평가¹⁴의 결과와 비교하였다. 최의 연구에서 한국인 대표식단으로 섭취하는 오염물질 중 Pb에 대한 하루 평균 노출량은 0.0064 mg/person/day이다. 본 연구의 Pb 노출량을 최의 연구와 같은 단위로 환산하면(62.8 kg/person, 한국인 평균체중, 한국 노출계수 핸드북),⁹ 평균 0.1078 mg/person/day(0.0924~0.1202 mg/person/day)이다. 따라서 재활용 고무대야에서 제조한 김치만을 섭취할 경우 PMTDI보다 적은 양이기는 하나 한국인의 대표 식단에 의해 일반적으로 노출되는 Pb의 16.8배에 해당하는 양에 노출되게 된다. 그러므로 재활용 고무대야에서 조리한 김치 등 식품을 섭취하는 것은 주의가 필요하다고 사료된다.

4. 결 론

재활용 플라스틱 제품인 재활용 고무대야의 함량시험과 용출시험결과를 식품공전 기준과 비교하여 보고 노출시나리오에 따른 노출량을 분석하여 상기 용기를 식품용 조리 기구로 사용하는 것에 대한 적합성을 살펴 보았다.

1. 함량시험결과 16개 시료 중 1개 시료의 중금속 함량이 식품공전 합성수지제 기준² (Cd, Cr⁶⁺, Hg, Pb)의 함량합계를 100 mg/kg 이하로 규정)을 초과 하는 것으로 나타났다.
2. 용출시험결과 16개 시료 모두 식품공전 합성수지

제 기준²(Pb: 1 mg/L 이하로 규정)을 만족한다. 그러나 식재료와 조리시간, 온도 등의 조건에 따른 유해물질의 추가 용출 가능성은 배제할 수 없다.

3. 경구노출 시나리오를 이용한 노출량 평가결과 Fe, Pb, Zn이 검출되었으나 일일 최대 섭취량 이내로 나타났다. 그러나 재활용 고무대야에서 제조한 배추김치만을 섭취한다고 가정할 경우 대표식품으로 인해 일반적으로 노출될 수 있는 Pb의 양보다 더 많은 양의 Pb에 노출될 수 있다. 따라서 재활용 고무대야를 김치제조 등 식품용 조리기구로 사용하는 것에 주의를 기울일 것을 권한다.

참고문헌

1. Ministry of Environment, Korea Environment Corporations, '2009 National Waste Generation and Disposal', 129-182 (2010).
2. Korea Food & Drug Administration, 'Korean Food Standards Codex', 6-19, 186-189 (2011).
3. U. S. Environmental Protection Agency (EPA), 'Method 3051', (1994).
4. World Institute of Kimchi, http://www.wkimchi.re.kr/kimchi/comprehend_07.php, (2010).
5. M. Kim, S. Park, J. Seo, O. Baek, Y. Kang, H. Choi, C. Cho and K. Lee, 'Korean Food Standards Codex heavy metals limit test practical manual', National Institute of Food and Drug Safety Evaluation Food Contaminants Division, Chungbuk, 9-11, 35-36, 62-66 (2011).
6. Mason, M. A., D'Amato, V. and Stefanski, L. A., 'Evaluation of the Effectiveness of Coatings in Reducing Dislodgeable Arsenic, Chromium, and Copper from CCA Treated Wood', EPA, North Carolina, 39-43 (2008).
7. K. Lee, J. Lee, W. Choi, M. Woo and J. Lee, *J. of KORRA*, **12**(2), 41-51 (2004).
8. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), 'Toxicological Profile for Copper', 105 (2004).
9. Y. Jang, S. Cho, S. Kim, S. Kim and H. Chung, 'Korean Exposure Factors Handbook', Ministry of Environment, Seoul, 18 (2008).
10. B. Jeon, Korea Centers for Disease Control and Prevention, 'A 5th year, 2010 National Health Statistics National Health and Nutrition Examination Survey', 300 (2010).
11. International Programme on Chemical Safety (IPCS) Inchem, http://www.inchem.org/documents/jecfa/jecval/jec_1132.htm, Assessed November (2001).
12. Korea Food & Drug Administration Risk Prevention Policy Bur., 'Risk Profile Pb', Korea Food & Drug Administration, Chungbuk, 14-15, 64 (2010).
13. International Programme on Chemical Safety (IPCS) Inchem, http://www.inchem.org/documents/jecfa/jecval/jec_2411.htm, Assessed November (2001).
14. D. Choi, Korea University Research and Business Foundation, Dietary Intake and Risk Assessment of Contaminants in Korean Food, Korea Food & Drug Administration, Chungbuk, 102-154, 200-221 (2009).
15. K. Lee, 'The third challenge of Risk Assessment and Management of Foods and Food Contact Materials', Ministry of Health and Welfare, 245-365 (2003).
16. Consumers korea, <http://www.consumerskorea.org/>, Assessed 17 Jan (2008).
17. The Hankyoreh, http://www.hani.co.kr/arti/society/society_general/389565.html, 25 Nov (2009).
18. KFDA, 'A guide to proper use of cooking utensil', 1-2, (2008).