

Characteristics of heavy metals's exposure from playground flooring

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

Resource Recirculation Research Division, National Institute of Environmental Research
Environmental Research Complex Kyungseo-dong, Seo-gu, Incheon 404-708, Korea

(Received August 7, 2012; Revised October 30, 2012; Accepted November 27, 2012)

놀이터 바닥재로부터 용출되는 중금속 노출 특성

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

국립환경과학원 자원순환연구과

(2012. 8. 7. 접수, 2012. 10. 30. 수정, 2012. 11. 27. 승인)

Abstract: The increasing use of recycling products results in the need for assessing the risk to human health. In this study heavy metals's contents of playground flooring were compared with rubber powder which is row material. And it is reviewed characteristics of heavy metals's exposure from absorption of skin, checking amount of dermal uptake for each heavy metal. Despite its high content, Zn had a very low migration rate with 0.1 mg/cm². This indicates that Zn is not easily released by surface contact. However, the contents of Fe and Al in flooring were 12 times higher than that of Zn and Fe, and Al showed migration rate 5 times higher than that of Zn. This implies that Fe and Al were derived from pigment in flooring. The measurement of dermal exposure to heavy metals at 6 playgrounds found higher level of exposure in Ba than in other heavy metals. It is assumed that despite high content of Zn, Ba had a higher exposure rate because five times as much Ba as Zn was dermal absorption factor (AF_{dermal}).

요 약: 재활용 제품의 사용이 증가함에 따라 이에 대한 위해성 평가가 필요한 실정이다. 본 연구에서는 재활용 제품 중 재활용 고무분말을 이용한 놀이터용 바닥재와 해당 고무분말의 중금속 함량을 비교하였다. 또한 각각의 물질이 경피로 전이되는 양을 확인하여 피부에 흡수되는 중금속 노출 특성을 살펴보았다. 아연의 경우 함량이 높음에 반해 전이량이 0.1 mg/cm²으로 매우 낮았는데 이는 아연은 표면 접촉으로는 잘 묻어나지 않는다는 것을 나타낸다. 그러나 철과 알루미늄의 경우, 함량이 바닥재에서 12 배 높게 나타났고, 전이량이 아연보다 약 5 배 높게 나타났다. 이것은 철과 알루미늄이 바닥재에 사용된 안료에서 기인했다는 것을 말한다. 놀이터 6 개소를 대상으로 피부 흡수에 의한 중금속 노출량을 산정한 결과, Ba의 경우 타 중금속에 비하여 비교적 높게 산정되었다. Zn의 함량이 높음에도 불구하고 Ba의 노출량이 더 높은 것은 Ba의 피부흡수율이 Zn에 비해 약 5 배 높기 때문인 것으로 판단된다.

Key words: recycling, assessing, exposure, playground flooring, rubber powder

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)32-560-7507 Fax : +82-(0)32-568-1656

E-mail : woolr@korea.kr

1. 서 론

현재 매우 다양한 재생원료로 재활용제품이 생산되고 있는데 폐합성수지 및 폐타이어가 중간원료로 사용되는 제품으로는 도로에 사용되는 고무블럭, 어린이 놀이터, 운동장에 사용되는 제품으로는 인도에 사용되는 고무매트 및 인조잔디, 고무통, 정화조 등이 있다. 이러한 다양한 재생원료를 사용한 제품의 생산은 자원순환의 효과로 자원고갈을 늦추고, 폐기물 처리량을 줄여 환경오염을 저감하는 효과도 있지만, 재활용 제품 사용 시 유해물질로 인체 및 환경노출의 우려가 제기되고 있다. 국내에서는 교육과학기술부와 환경부에서 고무분말 인조잔디와 놀이터 바닥재에 대해 연구된 사례가 있으나,¹ 노출량을 산정하여 위해성 평가하는 단계까지 진행된 사례는 없다. 그러나 식약청 및 ATSDR의 물질 정보에 의하면 피부에 의해 중금속이 흡수되기도 하며, 그 정도는 물질마다 다르기 때문에 물질 각각의 위해성 평가가 필요하다. 이에 본 연구에서는 천시료를 이용하여 피부접촉시 전이량을 측정(in vitro)하고 Health Canada의 각 중금속 별 피부흡수율을 사용하여 노출량을 산정하여 피부를 통해 인체로 유입되는 중금속 노출 특성을 살펴보고자 한다.

2. 연구 및 방법

2.1. 실험 재료

실험에 사용된 놀이터용 바닥재는 어린이 놀이터 바닥 시공 시 널리 사용되는 정사각형의 패드형태의 바닥재와 압축하여 패드를 만들기 전에 고무분말을 재료로 하였다. 바닥재는 인천시 소재 놀이터 6 곳을 대상으로 하여 시료채취 하였으며, 고무분말은 9 개사 16 개 제품을 시료채취하였다.

2.2. 시료 채취

연구에서 사용된 고무분말 및 바닥재는 각 제조업체에서 구입하였으며, 바닥재의 경우 액체질소로 급속 냉각하여 잘게 분쇄하였다. 중금속 전이량 측정을 위한 경피노출 시료는 미국 소비자제품안전위원회(CPSC Staff analysis and assessment of synthetic Turf "Grass Blades")에서 고안한 장치²의 기본틀을 바탕으로 제작한 장치(1.3 kg Disk, 323 cm² sampling surface area)에 Ghost wipe (ASTM E-1792)를 장착³하여 CPSC Staff의 wipe sampling 방법에 따라 바닥재 표면 시료를 채취하였다. 시료채취에 사용된 장치의 규격은

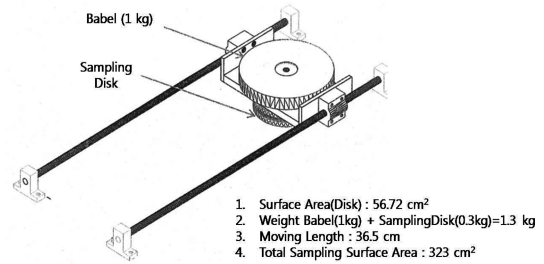


Fig. 1. Sampling equipment (CPSC staff).

Fig. 1과 같다.

2.3. 분석 방법

2.3.1. 중금속 함량

바닥재 내의 중금속 함량은 KS M 6956 재활용 고무 분말의 유해물질 측정방법에 의해 분석하였다.⁴ 잘게 분쇄된 시료 0.2 g을 달아 PTFE 용기에 넣고, 7 mL HNO₃, 1.5 mL 50% HBF₄, 1.5 mL H₂O₂, 1 mL 증류수를 가한 후, PTFE 용기를 밀폐하고 마이크로 분해 장치를 사용하여 분해하였다. 용기를 상온으로 냉각시킨 후 개봉하여 25 mL 플라스크에 옮기고, 중

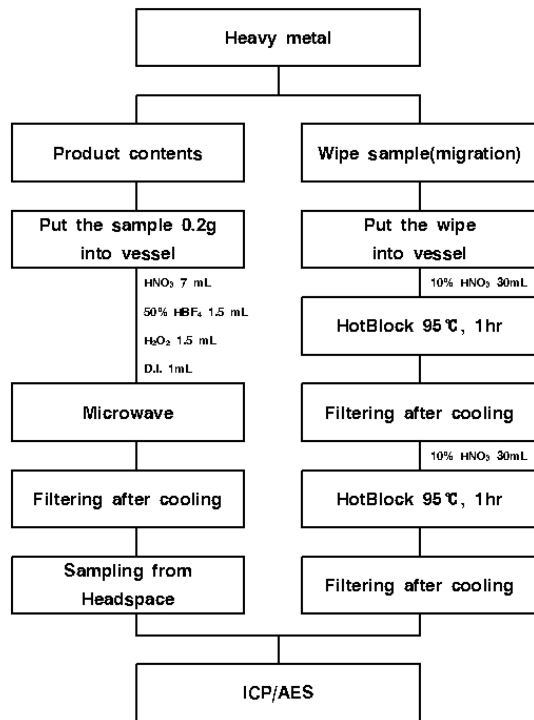


Fig. 2. Heavy metals analysis method.

Table 1. ICP-OES heavy metals analysis condition

ICP-OES condition	
Items	Conditions
Model	HORIBA JOBIN YVON US/ULTIMA 2
Forward power	1200W
Plasma gas flow	15 L/min
Auxiliary flow	0.5 L/min
Nebulizer	Glass Concentric type 0.8 L/min
Sheath gas flow	1.5 L/min
Pump rate	20 rpm

류수로 눈금까지 희석한 후 이를 시험용액으로 한다 (Fig. 2). 제조된 시험용액은 ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer)로 정량한다. 분석에 사용된 ICP-OES는 HORIBAJOBIN YVON, Ultima2이며, 분석조건은 Table 1과 같다.

2.3.2. 경피 전이량

경피 전이량은 SW-846 method 3051 and 3052를 변형한 US EPA의 정도보증 프로젝트 계획 2단계에 의해 분석하였다.⁵ 10% HNO₃ 30 mL를 wipe가 들어 있는 용기에 투입하고 95 Hotblock에서 1 시간 가열한 후, 5 분동안 식히고 100 mL 플라스크에 액을 부은 후 천시료(wipe)를 짜낸다. 깔대기와 플라스크를 증류수로 린스하고 위 과정을 반복한 후, 10% HNO₃ 20 mL로 한번 더 반복 후 100 mL로 하여 이를 시험용액으로 한다(Fig. 2). 제조된 시험용액은 ICP-OES로 정량한다. 분석에 사용된 ICP-AES는 HORIBAJOBIN YVON, Ultima2이며, 분석조건은 Table 1과 같다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 고무분말과 바닥재 내 중금속 함량 비교

고무분말 내 중금속 함량은 Zn 18,416 mg/kg, Cr 6.8 mg/kg, Ba 23 mg/kg, Pb 25 mg/kg, Mn 9.3 mg/kg, Cu 82 mg/kg 으로 나타났으며, 바닥재에서는 Zn 16,243 mg/kg, Cr 4 mg/kg, Ba 60 mg/kg, Pb 15 mg/kg, Mn 10 mg/kg, Cu 110 mg/kg으로 분석되었다. 이들 두 시료는 Fe와 Al을 제외하고 전반적으로 비슷한 양상을 보였다. Fe의 경우, 고무분말에서 707 mg/kg이고 바닥재에서 8,895 mg/kg로 약 12.6 배 정도 높게 나타났으며, Al의 경우, 고무분말에서 780 mg/kg 이었고 바닥재에서는 8,674 mg/kg으로 약 11.1 배 높은 수치로 나타났다(Fig. 3). 한편 본 연구에서 분석한

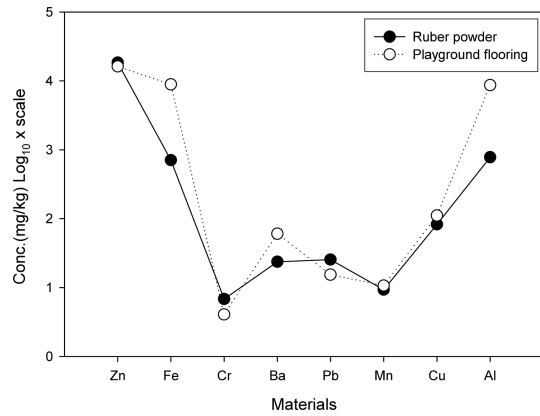


Fig. 3. Playground flooring/Ruber powder contents (mg/kg).

고무분말의 함량결과는 B. Bocca의 연구에서⁶ 나타난 Zn 10,229 mg/kg, Cr 6.2 mg/kg, Ba 22 mg/kg, Pb 22 mg/kg, Fe 305 mg/kg, Al 755 mg/kg 등과 비슷한 경향으로 나타났으나 바닥재의 수치와는 다소 차이를 보이고 있다. 이것은 Lim의 연구¹에 따른 해석과 같이 바닥재 제조 시 들어가는 염료나 접착제로 인하여 일부 중금속 수치가 높아질 수 있으며, 어떤 종류의 염료를 사용하였는지에 따라 중금속 수치가 달라질 수 있는 것으로 판단된다.

3.2. 바닥재 함량과 전이량 관계

바닥재 함량과 경피 전이량을 살펴본 결과, Zn을 제외하고 비슷한 양상을 나타내었다. Zn의 경우 다른 중금속에 비해 함량이 매우 높는데 비해 전이량은 0.1 mg/cm² 수준으로 매우 낮게 나타났다. 이러한 현상은 Zn이 다른 중금속에 비해 바닥재로부터 쉽게 묻어나지 않기 때문인 것으로 판단된다. 한편 함량값이 고무분말보다 바닥재에서 약 12 배 높았던 Fe와 Al은 Zn에 비해 함량 대비 전이량이 높게 나타났다(Fig. 4). 이것은 Fe와 Al이 바닥재 표면에서 묻어날 수 있는 염료에서 기인한 것으로 보여진다. 기존 연구에 따르면 다양한 색을 부여하기 위해 다양한 색상의 유기안료 뿐 아니라 열 안정성 등을 보완하기 위해 일부 무기안료를 첨가할 수 있으며, 착색안료 중 색상별로 다른 무기물질로 이루어져 있다고 보고하였다.¹

3.3. 피부 흡수에 의한 중금속 노출량 평가

놀이터 6개소를 대상으로 피부 흡수에 의한 중금속 노출량을 위해성평가 가이드북⁹을 참고하여 산정하였다. 피부 접촉 면적과 체중은 한국인인체치수조사

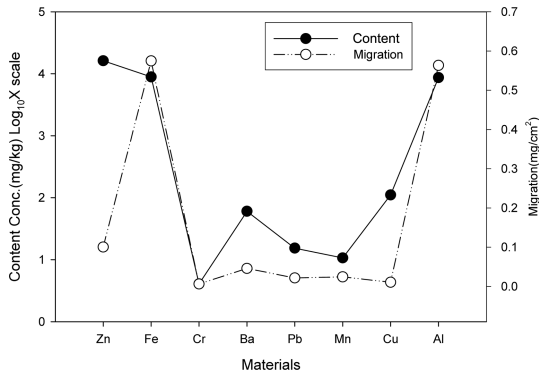


Fig. 4. Relation of playground flooring contents and migration through the skin.

web-site의 자료를 활용 하였으며, 6-7세 아동의 양손 면적과 체중을 이용하였다. 접촉시간은 기존 재활용 제품의 노출량 평가 보고서를 참조하였으며, 피부흡수율은 캐나다 오염 지역 위해성 평가보고서에서 참조하여 사용하였다.^{7,8} 사용된 물질 별 피부흡수율은 바닥재와 같이 평평한 물질 표면에서 피부로 흡수되는 흡수율 값이 존재하지 않아, 토양에 함유된 유해물질이 피부로 흡수되는 값을 이용하였다. Fe, Mn, Al의 경우 제시된 피부흡수율 자료가 없어 노출량을 산정

하지 않았다. 피부 흡수에 의한 중금속 노출량을 평가 하기위해 식 (1)과 같은 노출 알고리즘을 이용하였다.

$$ADD = \frac{M \times S \times ET \times ABs}{BW} \quad (1)$$

여기서 ADD는 일일노출량(mg/kg/day), M은 인체전이량(mg/cm²/min), S는 피부접촉면적(cm²), ET는 접촉시간(min/day), ABs는 피부흡수율, BW는 체중(kg)을 나타낸다.^{9,11}

놀이터 6개소에 대한 경피 노출량은 식 (1)에 의하여 산정되었으며 결과는 Table 2와 같다. Zn은 0.0013~0.0529 mg/kg/day, Pb 0.0001~0.0008 mg/kg/day, Cu 0.0067~0.0229 mg/kg/day, Ba 0.0073~0.0255 mg/kg/day 수준으로 산정되었다(Table 3). 함량결과에서 Zn의 농도값이 Ba에 비해 압도적으로 높는데 반해 노출량에서 비교적 낮은 수준을 나타낸 것은 Zn은 Ba보다 더 쉽게 묻어나지 않는다는 것을 말하고 피부흡수율이 Ba의 1/5 수준으로 더 낮기 때문인 것으로 판단된다.

BK 2-2 시료에서는 전이량이 불검출로 나타나 노출량이 산정되지 않았다. 이는 전이시료 채취 시점이 강우 직후였기 때문에 표면이 씻겨나가 중금속이 묻어나지 않은 것으로 판단된다.

Table 2. Using exposure factor

Pathway	Factor	Value	Unit	Reference	
Skin absorption	Skin contact area	163.48	cm ²	Sizekorea	
	Contact period	0.5	min/day	NIER, 2010 ⁷	
	AF _{dermal} (Dermal absorption factor)	Zinc	0.02		Health Canada, 2004
		Chromium	0.04		
		Barium	0.1	-	
		Lead	0.006		
		Aluminium	0.1		
Body weight (age 6-7)	24.09	kg	Sizekorea ¹⁰		

Table 3. Result of dermal exposure amount from playground flooring

(Unit : mg/kg/day)

Code	Heavy metals							
	Zn	Fe	Cr	Ba	Pb	Mn	Cu	Al
FK 2-4	0.0138	* ^{a)}	-	0.0073	-	*	-	*
BK 2-2	.. ^{b)}	*	-	-	-	*	-	*
EK 2-2	0.0323	*	-	-	0.0008	*	0.0229	*
CK 2-2	0.0013	*	-	-	-	*	0.0067	*
SK 2-4	0.0151	*	-	0.0255	0.0007	*	0.0089	*
MK 2-2	0.0529	*	-	0.0134	0.0001	*	-	*

^{a)}Exception for exposure amount of Fe, Mn, Al because of no data in AF_{dermal}⁸

^{b)}Not detected

4. 결 론

재활용 원료를 이용한 제품 생산 시 유해물질로 인한 인체 및 환경노출의 우려가 제기됨에 따라 원재료인 고무분말과 바닥재의 중금속 함량을 살펴보았다. 또한 각각의 물질이 경피로 전이되는 양을 확인하여 피부에 흡수되는 중금속 노출 특성을 살펴본 결과는 다음과 같다.

1. 고무분말과 놀이터 바닥재의 중금속 함량은 비슷한 양상을 보였으나, Fe와 Al의 경우 바닥재에서 Fe 8,895 mg/kg, Al 8,674 mg/kg으로 고무분말보다 약 12 배 높은 수치로 나타났다. 이는 바닥재 제조 시 들어가는 염료나 접착제에 의해 일부 중금속 수치가 높아질 수 있으며, 어떤 종류의 염료를 사용하였는지에 따라 중금속 수치가 달라질 수 있다.

2. 바닥재 함량과 경피 전이량을 살펴본 결과, Zn의 경우 함량이 높는데 반해 전이량이 낮은 수준으로 나타났다. 이러한 현상은 Zn이 다른 중금속에 비해 바닥재로부터 쉽게 묻어나지 않는다는 것을 말해준다. 또한 Fe과 Al의 바닥재 전이량이 Zn보다 약 5배 높은 것으로 보아 바닥재에 사용된 안료에서 기인한 것으로 보여진다.

3. 놀이터 6 개소를 대상으로 피부 흡수에 의한 중금속 노출량을 산정한 결과, 함량결과에서 Zn의 농도 값이 Ba에 비해 압도적으로 높는데 반해 노출량에서 낮은 수준을 나타낸 것은 Zn은 Ba보다 더 쉽게 묻어나지 않는다는 것을 말하고 피부흡수율이 Ba의 1/5 수준으로 더 낮기 때문인 것으로 판단된다.

참고문헌

1. Y. W. Lim, 'Hazardous materials survey and risk

- assessment of synthetic turf field and rubber powder(I)', Ministry of Environment, 2009.
2. CPSC Staff, 'analysis and assessment of synthetic Turf "Grass Blades"', CPSC, 2008.
3. ASTM Standard E1792-96E, 'Standard Specification for Wipe Sampling Materials for Lead in Surface Dust', ASTM International, West Conshohocken, PA, www.astm.org.
4. Korean Agency for Technology and standards No. KS M 6956:2010, 'Test method for estimating the toxicity of recycled rubber powder', 2010.
5. U.S. Environmental Protection Agency Air Pollution Prevention and Control Division, 'Evaluation of the Effectiveness of Coatings in Reducing Dislodgeable Arsenic, Chromium, and Copper from CCA Treated Wood', QAPP Revision 6, North Carolina 27709, 2003.
6. B. Bocca, G. Forte, F. Petrucci, S. Costantini and P. Izzo, *Sci. Total Environ.*, **407**(7), 2183-2190 (2009).
7. D. Jung, S. O. Han, K. P. Nam, 'Study on risk and management of waste timber from railroad', National institute environmental research, 2010.
8. Health Canada, 'Federal contaminated site risk assessment in canada Part I : Guidance on human health preliminary quantitative risk assessment', Ottawa, 2004.
9. National institute environmental research, 'risk assessment guidebook', 2011.
10. Korean agency for technology and standards, <http://www.sizekorea.kats.go.kr>, Assessed 4 June 2010.
11. Ajou university, <http://www.kefh.or.kr>, Assessed 4 December, 2008.