

지류포장재 내의 중금속 분석을 위한 최적 용출 조건의 탐색

김형진, 고승태, 이태주
국민대학교 임산공학과

1. 서론

지류포장재 내 중금속 측정을 위한 전처리 방법으로는 개방된 용기에 시료와 산을 첨가하고 가열하거나 또는 밀폐된 용기에 시료와 산을 첨가하고 마이크로웨이브를 가하여 시료의 유기물을 분해시키는 방법이 있다. 또한 시료와 증류수를 혼합하여 단시간 혹은 장시간 동안 교반시킨 후 용출된 용액의 중금속을 측정하는 방법이 있다. 현재 지류 내의 중금속 함량 분석을 위한 용출시험법으로는 환경부에서 고시한 “포장재의 중금속 함량 시험방법(2006)”과 “BS EN 645의 Paper and board intended to come into contact with foodstuffs, Preparation of a cold water extract(1994) 및 BS EN 647의 Paper and board intended to come into contact with foodstuffs, Preparation of a hot water extract(1994)” 등이 있다. 그러나 국내의 환경부 시험법과 유럽의 BS 시험법은 시험 방법상에 차이점이 존재하므로 시험법 선택에 어려움을 겪을 것으로 사료된다. (Table 1)

따라서 본 연구에서는 지류포장재 내의 중금속 함량 분석을 위한 최적의 용출 조건을 탐색하고자 하였다.

Table 1. Difference of various extraction methods

	Ministry of Environment	BS EN 645	BS EN 647
pH of water	5.8~6.3	-	-
Temperature of water	23℃	23℃	80℃
Extraction time	24h	24h	2h
Treatment after extraction	Decomposition with acid	Addition of HNO ₃	

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

공시재료로는 지류포장재 내의 중금속 분석을 위한 최적의 용출 조건 탐색을 위해 1cm×1cm 크기로 재단한 UKP(Unbleached Kraft Pulp)를 사용하였다.

2.2 시약

용출용 증류수로는 HPLC급 초순수를 이용하였으며 증류수의 pH 조절에 50% HNO₃ 및 50% NaOH를 사용하였다. 용출액의 유기물 분해 시 70% HNO₃를 사용하였다.

2.3 용출 방법

냉수 및 열수 용출 증류수 제조를 위해 가열교반을 실시하여 각각 23℃와 80℃의 증류수를 제조하였다. 그리고 제조된 증류수의 pH를 50% HNO₃ 또는 50% NaOH를 이용하여 pH 2, pH 7, pH 12로 조절하였다.

pH가 조절된 각각의 증류수 200mL와 전건 무게 10g의 UKP를 500mL 삼각플라스크에 넣은 후 shaking incubator에서 증류수 온도(23℃, 80℃)를 유지하면서 200rpm으로 용출을 실시하였다. 용출을 실시하는 동안 1h, 6h, 12h, 24h 마다 용출액을 채취하였다. 채취한 용출액 20mL와 질산 20mL를 혼합하여 킬달플라스크에서 잔존유기물을 분해시킨 후 ICP-MS(Perkin Elmer사 ELAN DRC)를 이용하여 4대 중금속 Cr, Cd, Pb, Hg를 측정하였다.

용출 후 산처리 유무에 따른 중금속 함량 비교를 위하여 pH 2 조건의 용출액을 0.45µm 필터로 여과만 실시한 후 중금속 함량을 측정하였다. 또한 킬달플라스크에서 UKP를 질산 20mL로 분해하여 용출법과 습식회화법의 중금속 측정값을 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

Table 2~5는 용출 온도, pH, 시간에 따른 중금속 함량 분석 결과이다. Table 2는 크롬 함량 측정 결과로써 대부분의 조건에서 함량이 유사하게 측정되었다. 80℃, pH 12 조건에서 다소 높은 함량을 보였으나 전반적으로 온도, pH, 시간에 큰 영향을 받지 않는 것으로 판단된다.

Table 3은 카드뮴 함량 측정결과이다. 모든 조건에서 매우 낮게 측정되었으나 다른 조건들에 비해 pH 2 조건에서 비교적 높게 측정되었다. pH 2 조건의 23℃보다 80℃에서

함량이 높았으며 이는 only decomposition의 결과와 유사했다. 이와 같은 결과를 바탕으로 pH가 낮고 온도가 높을수록 지류에서 용출되는 카드뮴 함량이 높을 것으로 사료된다.

Table 2. Comparison of chrome content in various conditions.

Decomposition after Extract			content (mg/kg)	Decomposition after Extract			content (mg/kg)	Only decomposition with HNO ₃
Temp.	pH	Time		Temp.	pH	Time		
23℃	2	1h	0.418	80℃	2	1h	0.392	0.644 mg/kg
		6h	0.413			6h	0.409	
		12h	0.427			12h	0.441	
		24h	0.408			24h	0.400	
	7	1h	0.324		7	1h	0.358	
		6h	0.343			6h	0.361	
		12h	0.357			12h	0.339	
		24h	0.307			24h	0.357	
	12	1h	0.322		12	1h	0.520	
		6h	0.390			6h	0.443	
		12h	0.428			12h	0.498	
		24h	0.337			24h	0.605	

Table 3. Comparison of cadmium content in various conditions.

Decomposition after Extract			content (mg/kg)	Decomposition after Extract			content (mg/kg)	Only decomposition with HNO ₃
Temp.	pH	Time		Temp.	pH	Time		
23℃	2	1h	0.015	80℃	2	1h	0.029	0.031 mg/kg
		6h	0.012			6h	0.034	
		12h	0.015			12h	0.033	
		24h	0.014			24h	0.035	
	7	1h	0.003		7	1h	0.003	
		6h	0.005			6h	0.004	
		12h	0.005			12h	0.001	
		24h	0.006			24h	N.D	
	12	1h	0.002		12	1h	0.005	
		6h	0.003			6h	0.006	
		12h	0.006			12h	0.010	
		24h	0.004			24h	0.005	

Table 4. Comparison of lead content in various conditions.

Decomposition after Extract			content (mg/kg)	Decomposition after Extract			content (mg/kg)	Only decomposition with HNO ₃
Temp.	pH	Time		Temp.	pH	Time		
23℃	2	1h	0.571	80℃	2	1h	0.994	0.502 mg/kg
		6h	0.391			6h	0.915	
		12h	0.465			12h	0.953	
		24h	0.464			24h	0.929	
	7	1h	0.226		7	1h	0.275	
		6h	0.370			6h	0.323	
		12h	0.176			12h	0.188	
		24h	0.184			24h	0.197	
	12	1h	0.148		12	1h	0.552	
		6h	0.150			6h	0.533	
		12h	0.184			12h	0.782	
		24h	0.201			24h	0.791	

Table 5. Comparison of mercury content in various conditions.

Decomposition after Extract			content (mg/kg)	Decomposition after Extract			content (mg/kg)	Only decomposition with HNO ₃
Temp.	pH	Time		Temp.	pH	Time		
23℃	2	1h	N.D	80℃	2	1h	N.D	0.026 mg/kg
		6h				6h		
		12h				12h		
		24h				24h		
	7	1h	N.D		7	1h	N.D	
		6h				6h		
		12h				12h		
		24h				24h		
	12	1h	N.D		12	1h	0.005	
		6h				6h	0.002	
		12h				12h	< 0.001	
		24h				24h	0.003	

납 함량 측정 결과를 Table 4에 나타냈으며 pH 2 및 80℃, pH 12 조건에서 다량 측정되었으며 용출 온도 23℃와 80℃의 사이에 큰 차이를 보였다. 납 함량 결과는 decomposition만을 실시하였을 때 보다 높은 결과를 보였다. 이는 납이 산성이나 알칼리의 물에 용해되어 잔류하는 성질³⁾이 있어 decomposition방법만으로 실시하였을 때보다 손실이 적었을 가능성이

있다. 이는 Table 6의 산처리 실시 여부에 따른 납 함량 측정 결과에서 확인할 수 있다.

Table 5는 수은 함량 측정 결과이다. 크롬, 카드뮴, 납 함량 측정 결과와는 달리 대부분의 조건에서 중금속이 측정되지 않았다. 80℃, pH 12 조건에서 미량 검출이 되었으나 decomposition만의 결과에 비해 매우 적은 수치를 나타냈다. 이같은 결과는 수은은 장시간동안 용출을 실시하여도 용출성이 매우 낮으며 또한 휘발성이 강하여 산처리 시 대기 중으로 손실되었을 가능성이 있기 때문으로 사료된다. 그러므로 수은 측정에 용출법을 적용하는 것은 부적합하다.

Table 6. Comparison of heavy metal content between extraction and decomposition after extraction in pH 2 condition.

Heavy metal	Extraction Time	Heavy metal contents (mg/kg)		Heavy metal contents (mg/kg)	
		Only extraction	Decomposition after extraction	Only extraction	Decomposition after extraction
		23℃		80℃	
Cr	1h	0.200	0.418	0.217	0.392
	6h	0.204	0.413	0.280	0.409
	12h	0.227	0.427	0.373	0.441
	24h	0.219	0.408	0.393	0.400
Cd	1h	0.057	0.015	0.111	0.029
	6h	0.042	0.012	0.132	0.034
	12h	0.053	0.015	0.144	0.033
	24h	0.048	0.014	0.152	0.035
Pb	1h	0.803	0.571	2.615	0.994
	6h	0.788	0.391	3.141	0.915
	12h	0.844	0.465	3.372	1.053
	24h	0.865	0.464	3.731	1.029
Hg	1h	N.D	N.D	N.D	N.D
	6h				
	12h				
	24h				

Table 6은 pH 2 조건 용출액의 산처리 실시 여부에 따른 중금속 함량 측정 결과이다. 카드뮴 및 납은 용출 후 산처리 실시로 인해 측정된 함량이 감소하였다. 이는 지류 내에서 용출된 중금속이 산처리를 거치는 동안 대기 중으로 손실되었을 것으로 사료된다. 반면 크롬은 용출 후 산처리를 통해 함량이 증가하였으며 수은은 두 경우 모두 검출되지 않았다.

4. 결 론

1. 지류포장재 내의 중금속 분석을 위한 최적 용출 조건의 탐색을 위해 용출 온도, pH, 시간에 따른 4대 중금속 함량을 분석하였다.
2. 크롬 함량은 용출 온도, pH, 시간에 큰 영향을 받지 않으며 카드뮴 함량은 pH가 낮고 온도가 높을수록 증가하는 것으로 사료된다. 납 함량은 pH 2와 pH 12 조건에서 다량 측정되었으며 23℃와 80℃의 차이가 크게 나타났다. 수은은 모든 조건에서 검출되지 않았다.
3. 용출 후 산처리 실시 여부에 따른 실험 결과에서 카드뮴과 납은 산처리 후 함량이 감소하였지만 크롬은 산처리 후 함량이 증가하였고, 수은은 검출되지 않았다.
4. 전체적으로 중금속 함량은 산처리만 실시하였을 때보다 측정되는 수치가 낮았으며 시간에 따른 결과에서 일정한 경향을 보이지 않았다. 그러나 카드뮴과 납의 경우 용출 후 산처리를 실시하지 않았을 때 높은 수치를 나타냈다. 이에 따라 조건별 회수율 측정 및 용출 후 혼합산 처리 등의 추가 연구가 실시되어야 할 것이다.

사 사

본 연구는 청정생산기술개발사업(2007-A033-042, 지류 포장재의 유해물질 오염경로 추적 및 분석기법 표준화)의 지원에 의하여 수행되었습니다.

참고문헌

1. Seralathan Kamala-Kannan, B. Prabhu Dass Batvari, Kui Jae Lee, N. Kannan, R. Krishnamoorthy, K. Shanthi, M. Jayaprakash, Assessment of heavy metals in water, sediment and seaweed in the Pulicat Lake, South East India, Chemosphere, 71, 1233~1240(2008)
2. Byoung-Muk Jo, Myung-Joon Jeong, Effect of pre-treatments on the content of heavy metals in packaging paper, 2006 Pan pacific conference, Proceeding vol.2, 465-469
3. Colin Baird, Environmental Chemistry, Sigma press, 347~358(1998)
4. L. Fodor and L. Szabó Károly Róbert College, Hungary, Study of heavy metal leaching in the soil, ISCO 2004 13th International Soil Conservation Organisation Conference in Brisbane, No. 216, 1~4
5. D.N. Khalkhaliani, AR Mesdaghinia, AH Mahvi, An experimental study of heavy metal extraction, using various concentration of EDTA in a sandy loam soils, Pak. J. Biol. Sci, 9(5), 837~842(2006)