

플렉소 잉크 및 유기안료의 6가 크롬 함량
측정 방법에 관한 연구
-알칼리 분해 및 비색측정법-

김진우 · 윤혜정 · 이학래[†]
(2009년 8월 9일 접수: 2009년 10월 15일 채택)

Study on the Quantitative Analysis Methods of Hexavalent
Chromium in Flexography Inks and Organic Pigments
-Alkaline digestion and Colorimetric Measurement-

Jin Woo Kim, Hye Jung Youn and Hak Lae Lee[†]
(Received Aug. 9, 2009; Accepted Oct. 15, 2009)

ABSTRACT

This study was performed to evaluate the hexavalent chromium content in flexography inks and organic pigments used as colorants for the ink. The digestion of sample was carried out under alkaline condition, and the content of soluble hexavalent chromium extracted from samples was determined by UV-visible colorimetric analysis method after alkaline digestion. Duplicate sampling system to obtain two digested samples, was applied in this study. To determine the hexavalent chromium content in the flexography ink and organic pigment colorimetric analysis was employed. Because the organic pigment is the main ingredient of flexography ink it is important to remove the errors associated with the colorant of the ink in colorimetric determination. The duplicate sampling system allowed us to correct the errors associated with the colorimetric measurement. The additional filtration was found an essential step to exclude colorimetric error derived from the various precipitates. The soluble hexavalent chromium

• 서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부 환경재료과학 전공(Department of Forest sciences, College of Agriculture and Life Sciences, Seoul National University, 151-921, Seoul, Korea).

† 교신저자(Corresponding author): e-mail: lhakl@snu.ac.kr

content in flexography inks was generally less than 5 ppm. Yellow, violet and some magenta colors showed higher soluble hexavalent chromium contents. The content of hexavalent chromium in organic pigments was greater than flexography inks, and yellow, violet and some magenta pigments contained greater amount of hexavalent chromium, which indicated that the hexavalent chromium in inks derives from the colorants. The soluble hexavalent chromium content in linerboards were below 1 ppm, and no hexavalent chromium was detected in UKP. Results suggested that flexography ink is the main factor to cause hexavalent chromium in linerboard and organic pigments.

Keywords : Soluble hexavalent chromium, Alkaline digestion, Colorimetric quantitative analysis, Duplicate sampling, Flexography ink, Organic pigment, Linerboard

1. 서론

세계적인 환경과 안전에 대한 관심 증대는 다양한 환경오염물질과 유해물질에 대한 규제를 통하여 구체화되고 있다. 포장산업을 포함한 여러 산업분야에서 시행되고 있는 Pb, Cd, Hg, Cr+6와 같은 대표적 유해중금속에 대한 규제는 이러한 변화를 반영하고 있다. 지류 포장재의 경우에는 이들 4종의 중금속 총합량이 100 ppm 이하가 되도록 규정되어 있으며, 이를 초과하는 경우 환경적 위해물질로 간주되어 국제적으로 행정 및 법적제재가 가해지도록 되어 있다.¹⁾ 더욱이 이러한 규제는 앞으로 지속적으로 강화될 것으로 예상되고 있어 지류포장재 내에 함유되어 있는 이러한 중금속의 함량을 파악하고, 그 대책을 수립하는 것이 시급히 요청되고 있다. 이러한 현실은 범세계적인 자원 블랙홀로 작용하고 있는 중국의 영향으로 국내 재활용 원료의 품질이 지속적으로 악화되고 있는 상황과 맞물려 재활용 자원을 활용하는 국내 업체에 큰 부담으로 다가오고 있다. 특히 재활용 원료의 청결도는 생산량 및 원가와 관계되어 있기 때문에 재활용 원료를 사용하는 경우 이에 대한 효과적인 대처가 어려운 것이 현실이다. 지류 포장재 내 중금속의 주요 원인은 인쇄 잉크이며 이는 착색제로 사용되는 유기 안료로부터 주로 발생하였다고 알려져 있다.

각종 법규에서 4대 중금속의 하나로 규정되어 있는 6가 크롬을 정량하기 위해서는 Pb, Cd, Hg의 경우와 달리 시료의 전처리 과정이 달라야만 한다. 이는 Cr 이 0, +2, +3과 +6등 다양한 산화 상태로 존재하기 때

문이다. Cr+2은 강한 환원제 성격을 띠며, 불안정하여 Cr+3으로 쉽게 산화되어 안정된 상태를 형성한다. 수용액 상태에서 크롬은 대부분 +3과 +6 상태로 존재하는데, 그 중 6가 크롬은 강력한 산화제로서 할로젠 산화물로 존재하며 주된 독성물질로 인식되고 있다.²⁾ 따라서 크롬 가운데서도 독성이 강한 6가 크롬을 정량하는 것이 필요하나 ICP나 AAS 장비를 통한 크롬의 측정은 주로 3가 상태를 포함하는 총 크롬 함량을 검출하는 문제가 있어, 이러한 측정장비를 사용하기 보다는 별도의 방법으로 측정되어야만 한다.

6가 크롬의 함량 측정은 시료 특성에 따라 다양한 방법이 제시되어 있는데, 대부분 시료를 산 또는 알칼리로 추출하고 추출된 6가 크롬을 선택적으로 측정한다. 특히 분체 도료 및 안료의 6가 크롬 측정에는 염산으로 가용성 물질을 추출한 후 Diphenylcarbazide의 착화물을 형성하고 비색정량하는 방법이 널리 사용되고 있다. 이는 위산과 같은 산성조건에서 용출되는 가용성 6가 크롬의 함량을 측정하기 위한 전처리 방법이다.³⁻⁷⁾ 하지만 산 추출 보다는 알칼리 추출 시 수치가 더 높게 나타난다고 알려져 있으며, 이는 알칼리 조건에서 일부 3가 크롬이 산화되어 6가 크롬이 형성되기 때문이라고 알려져 있다. 이러한 단점을 보완하기 위해 3가 크롬이 6가 크롬과 함께 추출될 경우에는 산 추출을 통한 정량법이 사용되어야하지만, 산성조건에서도 시료에 철 성분이 포함될 경우 6가 크롬의 환원 반응이 촉진되는 문제점이 있다. 미국 국립산업안전보건연구소(NIOSH)에서는 이러한 환원 가능성이 있을 경우 6가 크롬의 환원가능성을 배제하기 위

해 알칼리 추출법의 사용을 권장하고 있다.⁷⁻⁹⁾ Zátka¹⁰⁾와 Rai¹¹⁾는 알칼리 추출에서 발생하는 3가 크롬의 산화는 인산 완충 용액과 함께 마그네슘을 분해 용액 투입 전에 투입할 경우 알칼리 조건에서 생성된 불용성 Cr(OH)₃이 과도한 양의 OH⁻에 의해 생성된 수용성 Cr(OH)₄⁻을 더 이상 알칼리 조건에서 용해되지 않는 불용성 CrO(OH)로 침전시킴으로서 6가 크롬으로의 산화를 억제한다고 보고하였다. 그리고 Puls 등¹²⁾과 Blowes¹³⁾는 중성으로부터 알칼리 조건까지 Fe이 존재할 경우 3가 크롬이 Fe(III)-Cr(III) oxyhydroxide 복합체와 같은 형태로 침전물을 형성함에 따라 산화를 억제한다고 보고하였다. 이처럼 6가 크롬의 정확한 정량은 산도 뿐 아니라 불순물의 유무와 종류에 따라서도 달라지기 때문에 시료의 종류에 따라 최적의 방안을 모색하는 것이 필요하다.

특히 본 연구에 사용된 플렉소 잉크의 수지는 산성 조건에서는 불용성 응집체를 생성하지만 알칼리 조건에서는 용해도가 높은 특징이 있으며,¹⁴⁾ 플렉소 잉크 및 잉크의 제조에 사용되는 유기안료는 Diphenylcarbazide 지시약과 6가 크롬간의 반응에 간섭을 일으키는 다양한 금속 이온들이 다량으로 포함되어 있을 뿐 아니라 그 함량 또한 변화가 심하기 때문에 비색법을 이용한 6가 크롬의 정량이 어려운 물질로 세심한 주의가 필요하다. NIOSH 7600 방법에 의하면 Fe, Cu, Ni, V과 같은 간섭 금속이온이 존재하면 비색법 측정 수치의 오차가 발생하지만 알칼리 추출을 하면 이들 금속 대부분은 침전되거나 추출되지 않기 때문에 큰 영향을 미치지 않는다.⁷⁾

하지만 플렉소 잉크와 안료는 시료 자체가 착색제이며, 지류 포장재에도 염료와 같은 착색제가 포함되어 있어 이들이 시료 전처리 후 충분히 여과되지 않을 경우 정량 측정에 지장을 초래할 수 있다. 특히 보라색이나 보라색과 가까운 빨강 및 파랑색의 착색제가 포함된 시료의 경우 정확한 측정이 어렵게 될 수 있다.^{7,8,15)}

본 연구에서는 착색제인 유기 안료와 이를 주재료로 하는 잉크, 그리고 염료가 포함된 지류 포장지 등 다량의 측정 방해 인자를 포함하고 있는 시료에 포함된 6가 크롬에 대한 비색정량법을 도출하고, 이를 이용해 이들 시료의 6가 크롬 함량을 측정하고자 하였다. 시료의 전처리는 US EPA 3060A을 참고하여 알칼

리 추출법을 적용하였다. 전처리를 통해 용출된 가용성 6가 크롬은 UV-visible spectrophotometry를 이용 비색정량하였으며, 이는 US EPA 7196A 법을 참고하였다. 또 본 연구에 사용된 시료의 알칼리 용매에 대한 젖음성이 낮았기 때문에 비이온성 계면활성제 계열의 습윤제를 적용하여 분해액이 시료에 잘 침투하도록 하였다. 지류 포장재는 그 속에 포함되어 있는 이물질에 의해 중금속 발생의 영향을 미치는 바, 지류 포장재 시료에 대해서도 동일한 조건으로 습윤제를 투입하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

2.1.1 알칼리 추출 시료

현재 시중에 유통되고 있는 기본 색상의 플렉소 잉크 11종과 이들의 착색제로 사용된 유기안료 12종을 평가하였다. Table 1은 본 연구에서 사용된 시료를 나타내고 있다. 본 연구에서 사용된 잉크 및 안료 시료는 골판지 인쇄에 사용되는 주요 색상을 대부분 포함한다. 잉크는 102±2°C에서 24시간 동안 건조시킨 후 이를 분쇄하고 이 가운데 100 mesh 와이어를 통과한 부분을 취하여 시료로 사용하였다. 유기안료는 분말 상태의 안료를 전건상태가 되도록 12시간 건조한 후 이 가운데 100 mesh 와이어를 통과한 부분을 시료로 취하였다. 또 본 연구에서는 표면용 라이너지에 포함되어 있는 염료에 의한 영향을 평가하고 재활용 지류 제품에 유입될 수 있는 6가 크롬의 발생을 예측하기 위한 대조군으로서 국내에서 제조된 jute liner와 white jute liner 및 UKP도 시료로 사용하였다. 라이너지는 가로 및 세로 길이가 0.6 cm 이하가 되도록 손으로 절취한 후 시료로 사용하였으며, UKP는 1.0 cm 이하가 되도록 손으로 절취하여 시료로 사용하였다.

2.1.2 시약 및 희석수

검량 곡선을 얻기 위해 991 mg/kg의 농도를 가진 ICP-AES용 Cr+6 표준시약을 이용하였다. 알칼리 분해 용액을 포함한 본 연구에 사용된 모든 첨가제는 분석용 시약급의 것을 이용하였으며, 이는 US EPA 3060A 및 7196A에 제시된 방법을 통해 제조하였다.

pH 조절을 위해 사용된 질산과 황산은 전자급시약을, 희석에 사용된 증류수는 HPLC용 3차 증류수를 이용하였다. 습윤제로는 Poly(oxy-1,2-ethanediyl), alpha-(nonylphenyl)-omega-hydroxy- branched 계열의 비이온성 계면활성제를 투입하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 알칼리 추출을 통한 시료의 전처리

알칼리 추출 및 전처리는 US EPA 3060A 및 환경부에서 고시한 ‘포장재의 중금속 함량 권장기준 및 시험방법 등에 관한 고시안’에 제시된 방법에 의거하여 수행하였다. Fig. 1에는 본 연구에서 적용하였던 알칼리 추출을 통한 시료의 전처리 과정을 나타내었다. 대체적으로 표준법을 따랐으나 본 연구에서 사용된 시료가 소수성 성질을 지님에 따라 습윤제로서 비이온성 계면활성제를 추가로 투입하였으며, 전처리 과정 중 응집체가 발생함에 따라 이를 2.5 µm 필터를 통해 여과한 후 이를 다시 0.45 µm 필터를 이용해 재여과한 후 분석에 사용하였다. 본 연구에서 습윤제 투입 적합성 여부 및 최적의 투입량을 설정하기 위한 선행 연구를 수행하였다.

2.2.2 UV-Vis spectrophotometry를 이용한 6가 크롬 측정 (Colorimetric method)

6가 크롬 측정은 US EPA 7196A 및 환경부에서 고시한 ‘포장재의 중금속 함량 권장기준 및 시험방법 등에 관한 고시안’에 의거하였다. 하지만 본 연구에서는 정량하고자 하는 시료의 특성으로 인해 반복수를 포함한 모든 분해 시료를 중복채취하여 측정에 이용하였다. 이는 하나의 전처리 과정에서 2개의 동일 시료를 취한 후 하나의 시료에는 디페닐카바지드 용액을 투입하여 chromium-diphenylcarbazide reaction이 발생되게 하고, 다른 시료는 금속 간섭 및 착색제에 의한 측정치 왜곡을 보정하기 위한 블랭크 시료로 사용하는 것을 의미한다. Diphenylcarbazide 용액은 한 시료에 대해 0.2 ml에서 1.0 ml 까지 변량을 순차적으로 투입한 다음 측정치가 일정해지는 시점을 그 시료의 측정값으로 취하였으며, 이 값으로부터 US EPA 3060A에서 제시된 계산법에 의해 6가 크롬의 농도를 산출하였다. 그리고 본 연구에서는 분광분석 시 발생하는 미여과 착색제 등에 의한 데이터 왜곡현상을 보정하기 위해 시료의 중복채취법을 적용하였으며, 이로부터 시료의 6가 크롬 함량을 보정하였다.¹⁶⁾ Fig. 2는 US EPA method 7196A 제시된 측정 과정 및 본 연구에서 적용한 수정된 6가 크롬의 측정 과정을 나타내고 있다. 본 연구에서는 이에 앞서 기존 측정 방법에 대해 Fig. 2에 제시된 수정된 정량법에 대한 적합성 평가를 선행 연구하였다. 측정 장비로 사용된 UV-visible spectrophotometer는 Hach 사의 DR 2800을 사용하였

Table 1. Flexography inks, organic pigments, and liner boards used as sample.

ID	Color (Flexography ink)	ID	C.I. Number (Organic pigment)	ID	Type (Linerboard)
I - A	Yellow	P - A	PY 14	L-A	Jute liner
I - B	Magenta - A	P - B	PR 53:1	L-B	White jute liner
I - C	Magenta - B	P - C	PR 112	L-C	UKP
I - D	Magenta - C	P - D	PR 49:1		
I - E	Magenta - D	P - E	PR 49:2		
I - F	Magenta - F	P - F	PR 63:1		
I - G	Cyan - A	P - G	PB 15:0		
I - H	Cyan - B	P - H	PB 15:3		
I - I	Black	P - I1	Carbon black - A		
		P - I2	Carbon black - B		
I - J	Green	P - J	PG 7		
I - K	Violet	P - K	PV 3		

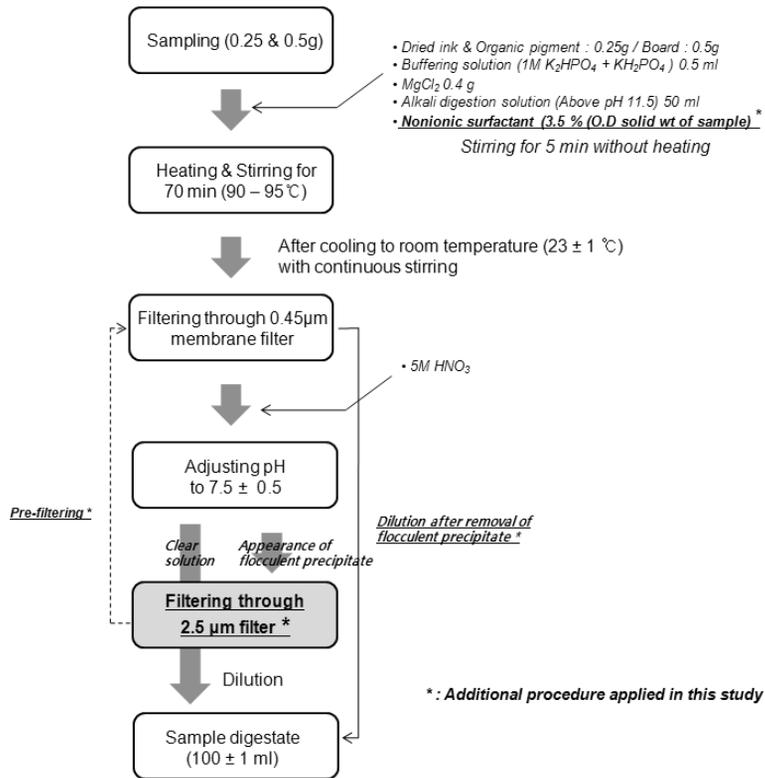


Fig. 1. Alkaline digestion procedure to analyze the hexavalent chromium content.

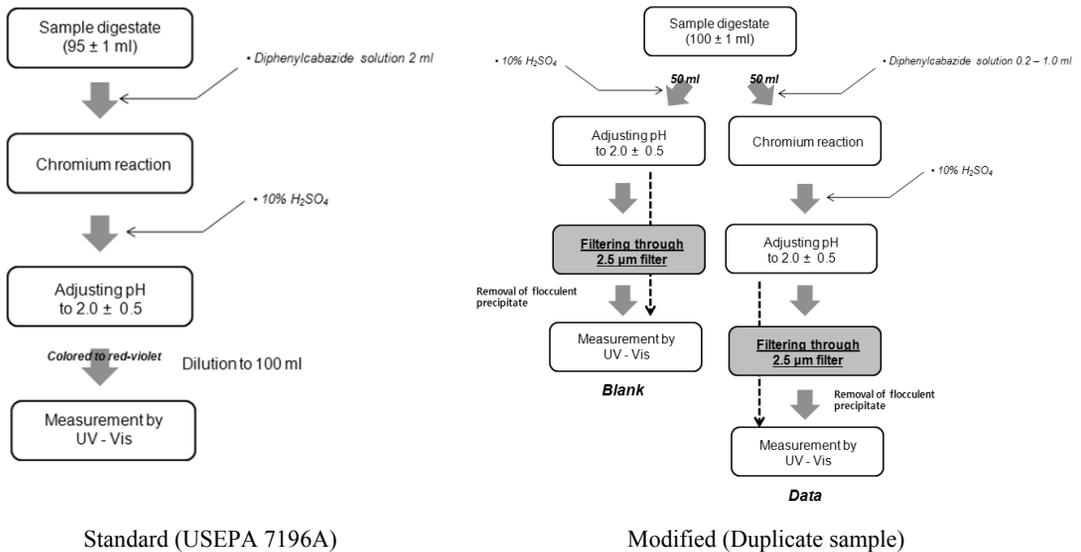


Fig. 2. Standard and modified procedures to determine the concentration of dissolved hexavalent chromium using UV-Visible spectrophotometry.

으며 540 nm에서 측정하여 정량하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 정량법의 적합성

본 연구에서 6가 크롬 검출에 사용된 알칼리 전처리와 UV-Visible 비색정량법의 적합성을 평가하였다. Fig. 3에는 6가 크롬을 측정하기 위해 사용된 UV-Visible 비색정량법의 검량선을 나타내었다. 이 검량선은 6가 크롬 표준용액을 일정량 HPLC 3차 증류수로 희석하여 검출되는 수치를 평가하여 도시한 것으로 실험에 사용되는 UV-Vis의 성능을 평가하고 측정치를 보정하는데 사용하였다. 본 연구에서 사용된 UV-Vis는 water matrix에서 평균 약 94%의 검출 회수율을 보임에 따라 실험에 적합함이 확인되었다. Fig. 4는 분해 용액 matrix의 UV-Vis 검량선을 나타내고 있다. 이때 평균 회수율이 약 92%였으며 이는 US EPA method 3060A에서 제시된 허용범위 80-120%를 만족하였다. Fig. 5는 알칼리 분해용액 matrix를 분해과정을 거치게 한 다음 용액 내 6가 크롬의 함량을 측정하는 검량선을 나타내고 있다. 이때 평균 회수율은 약 85%였으며 이는 US EPA method 3060A에서 제시된 허용범위인 75-125%를 만족하였다. 이러한 결과는 플렉소 잉크 및 유기 안료 시료의 6가 크롬 함량 측정에 반영되었고 이를 근거로 도출된 데이터는 보정되었다.

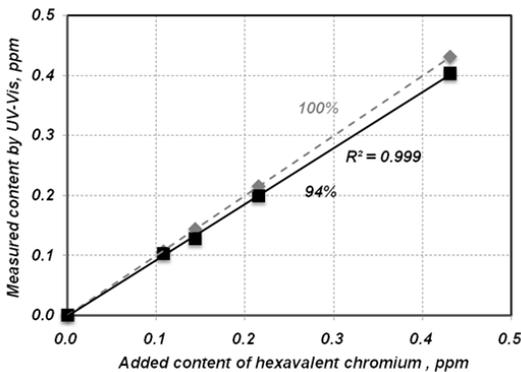


Fig. 3. Calibration curve of UV-visible spectrophotometry for hexavalent chromium content in deionized water matrix.

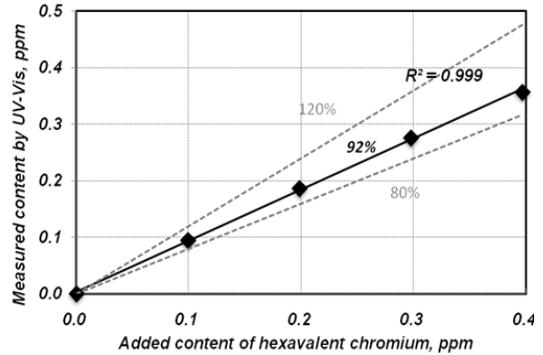


Fig. 4. Calibration curve of UV-visible spectrophotometry for hexavalent chromium content in digestion solution matrix.

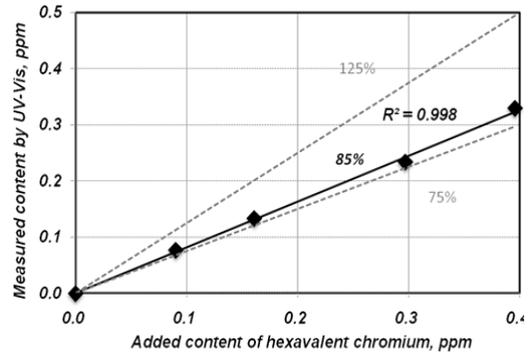


Fig. 5. Calibration curve of UV-visible spectrophotometry for hexavalent chromium content in after alkaline digestion process.

3.2 측정 방법에 대한 적합성 평가

Table 3과 4에는 chromium reaction 전후의 pH 조절이 6가 크롬의 환원 정도에 어떤 영향을 미치는지 간접적으로 평가한 결과를 나타내었다. 여과 순서에 따라 6가 크롬의 농도 차이가 발생한 이유는 여과 자체에 의한 것이라기 보다는 시간 경과에 의해 발생한 차이로 판단되었다 (Table 3). Table 4에서 보는 것과 같이 pH 조절이 먼저 진행될 경우 측정치가 낮게 나타났다. 이는 Diphenylcarbazide 지시약을 투입하기 전까지 낮은 pH 조건에서 6가 크롬의 환원이 진행된 때문으로 판단된다. 즉 산을 이용하여 pH를 조절할 경우 6가 크롬의 환원이 계속 발생할 것임이라 예상되었다. 이러

한 결과는 pH 조절 이전에 크롬과 diphenylcarbazide 간의 반응을 시키는 것이 중요하다는 것을 나타내고 있다.

본 연구에 사용된 시료에는 다양한 금속 원소 및 기타 비색정량의 방해물 유발할 수 있는 물질이 포함되어 있을 것으로 추측되었다. 대개 이들은 시료의 전처리 공정 중 침전물 형태로 나타남에 따라 이를 제거하기 위한 여과 과정은 필수적이다. Fig. 6은 바탕 시료의 여과 전후의 측정치 변화를 나타내고 있다. 이러한 측정 오차는 주로 황산을 이용한 pH 조절 시 발생된 응집체에 의해 발생된 것으로 여과를 실시하지 않을 경우에는 측정의 재현성과 반복성이 낮아질 것으로 판단된다. 특히 일부 시료의 경우에는 전처리 후 황산

으로 pH 조절 시 0.45 μm 여과지를 통과하는 착색응집물이 발생하였는데, 이러한 응집물을 제거하는 것은 필수적이라 할 수 있다. 그러나 여과과정을 통해 크롬함량이 저하되는 현상이 나타날 수 있기 때문에 다만 여과과정은 6가 크롬의 함량이 적은 시료의 경우에는 적합하지 않을 수 있다고 판단된다. Table 5에 나타나는 것과 같은 여과단계 진행에 따른 측정치 감소 현상은 다공성 필터 내의 잔류현상, 일부 6가 크롬의 환원 등 여러 가지 요인에 의해 발생된 것으로 예상되나 그 원인은 불분명하다. 따라서 근본적으로 불용성 물질의 생성을 억제하고, 또 소량 발생한 불용성 물질의 완전하고 효과적인 제거가 불가능하다면 최소한의 여과과정을 적용하는 것이 좋으며, 중복시료를 취하여 이러한 오류를 보정하는 것이 좋을 것으로 판단된다. Fig. 6에서 여과과정을 거치지 않은 시료는 조건에 따라 측정치의 변화가 심하다는 것을 알 수 있는데 이는 시료 내 포함된 이물질의 함량이 불균일하기

Table 3. Effect of filtration and reaction sequence on the hexavalent chromium content in yellow organic pigment (PY14). ppm

Chromium reaction after the first filtration	Chromium reaction before the first filtration
10.1 - 10.8	12.2 - 13.0
<ul style="list-style-type: none"> • Organic pigment (PY14) : 0.25 g • Addition ratio of wetting agent : 2.0% (based on O.D. sample wt %) • All procedures were carried out at pH 2.0. • The evaluation was carried out after the first filtration. 	

Table 4. The difference of hexavalent chromium content in yellow organic pigment (PY14) by order of chromium reaction with diphenylcabazide. ppm

Chromium reaction after pH adjustment to 2.0	Chromium reaction before pH adjustment to 2.0
12.0 - 12.6	13.3 - 14.5
<ul style="list-style-type: none"> • Organic pigment (PY14) : 0.5 g • Addition ratio of wetting agent : 2.5% (based on O.D. sample wt%) • All procedures were carried out before filtration. • The evaluation was carried out after the first filtration. 	

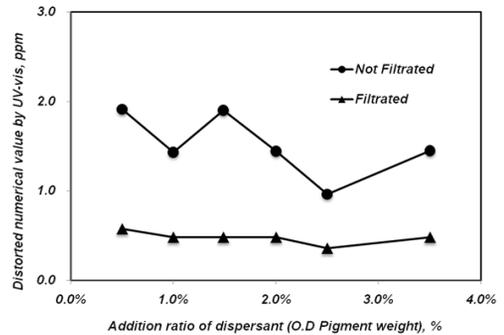


Fig. 6. Effect of filtration on the measurement of chromium content.

Table 5. Concentration of hexavalent chromium in yellow organic pigment (PY14) with the sequence of filtrations ppm

1st filtering	2nd filtering	3rd filtering
14.2	13.8	13.0
<ul style="list-style-type: none"> • Organic pigment (PY14) : 0.25 g • Addition ratio of wetting agent : 0.2% (based on O.D. sample wt%) • Procedure : Chromium reaction ⇒ adjustment to pH 2.0 ⇒ Filtration 		

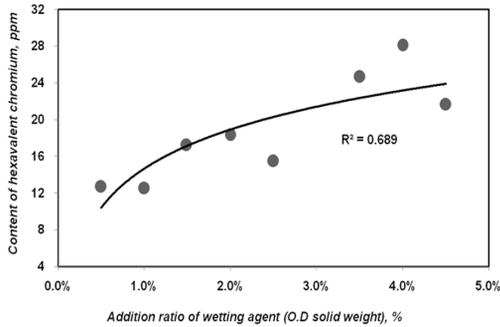


Fig. 7. Effect of the wetting agent addition on the hexavalent chromium content in yellow organic pigment (PY14)

때문으로 판단된다. 이는 잉크 및 유기안료 그리고 고지를 재활용한 지류 제품과 같이 화학조성 및 이물질 함량의 변화가 큰 시료의 경우에는 중복시료채취를 통해 6가 크롬을 정량하는 방법이 적합함을 의미한다. 여과 후에도 측정치에는 0.3-0.5 ppm 가량의 오차가 발생하였는데 이는 분해용액과 황산과의 반응을 통해 생성된 CO₂ 때문으로 추측된다.

소수성을 가진 시료의 중금속 함량을 측정하기 위해서는 우선적으로 분해 시 분해용액이 시료와 충분한 습윤성을 나타내어야 한다. 본 연구에 사용된 건조 잉크 및 유기안료는 소수성을 띠고 있기 때문에 분해액이 잘 반응할 수 있도록 습윤제의 투입이 요구되었다. 본 연구에서는 습윤제로 선택된 계면활성제의 적절한 투입량을 우선적으로 조사하였다. Fig. 7은 계면활성제의 투입량에 따른 Yellow organic pigment (PY14)의 6가 크롬 함량을 나타내고 있다. 전반적으로 습윤제의 투입량이 증가할수록 시료에 대한 알칼리 추출용액의 젖음성과 이에 따른 반응성이 증가하여 결과적으로 추출되는 6가 크롬 함량도 증가한 것으로 보인다. 그러나 과량의 습윤제 투입은 측정 전 과도한 거품의 생성을 야기할 수 있어 투입량을 시료의 전건 무게 대비 3.0-4.0%로 조절하는 것이 적절할 것으로 판단되었다.

3.3 플렉소 잉크에 포함된 6가 크롬 함량 평가

플렉소 잉크의 6가 크롬 함량 측정 시 바탕실험의 측정 오차 범위와 이를 통해 보정된 각 시료의 6가 크

롬 함량을 Table 6에 나타내었다. 전반적으로 플렉소 잉크는 미여과착색제에 의해 큰 오차를 보였으며 특히 적색잉크와 보라색 잉크에서 큰 오차를 보였다. 일반적으로 6가 크롬이 chromium-diphenylcarbazide reaction 시 적자색으로 발현되어 540 nm의 파장을 흡수하므로 적색과 보라색 계열의 오차가 크게 발생하였다. 따라서 시료준비와 여과 과정에 대한 추가 연구 및 세밀한 주의가 요구된다. 바탕실험의 오차가 크다는 것은 중복시료를 취하여 결과를 보정하는 것이 적합한 것으로 판단되며 특히 오차 범위가 큰 적색계열의 경우 특별한 주의가 요구된다고 할 수 있다. 오차의 범위가 큰 잉크에 대해서는 이온크로마토그래피 등과 같은 검출 방법에 대한 추가 연구가 수행되어야 할 것으로 보인다. 본 연구에서 시험한 모든 잉크는 6가 크롬함량이 5 ppm 미만이었으며, 주로 보라색과 황색 그리고 일부 마젠타 색상에서 높은 6가 크롬 함량을 보였다.

Table 6. Error ranges of hexavalent chromium content and compensated hexavalent chromium content in flexography inks. ppm

ID	Error range of hexavalent chromium content	Compensated hexavalent chromium content
I-A	0.79 - 0.97	2.12 - 2.34
I-B	0.81 - 0.99	1.34 - 1.97
I-C	0.77 - 0.80	0.54 - 0.65
I-D	7.84 - 8.13	2.64 - 3.40
I-E	6.31 - 6.57	1.77 - 2.04
I-F	5.52 - 5.70	1.11 - 1.18
I-G	0.25 - 0.40	0.54 - 0.58
I-H	0.41 - 0.65	0.59 - 0.63
I-I	0.41 - 0.50	0.46 - 0.74
I-J	0.00 - 0.16	0.31 - 0.39
I-K	2.56 - 2.64	4.56 - 4.88

- All data of these samples were measured after 1st filtering.
- All data are presented by ranges between maximum and minimum values.

3.4 유기 안료에 포함된 6가 크롬 함량 평가

유기 안료의 6가 크롬 함량을 플렉소 잉크와 동일한 방법으로 측정하였다. Table 7은 유기안료의 전처리 시료 중 바탕실험 시료의 6가 크롬 함량 오차 범위와 이를 통해 보정된 유기안료의 6가 크롬 함량을 나타내고 있다. 플렉소 잉크와 마찬가지로 전반적으로 여과를 통해 제거되지 않은 착색제에 의해 측정 오차를 보였다. 플렉소 잉크와 마찬가지로 특히 적색 계열의 유기 안료에서 큰 오차를 보였다. 전반적으로 색상에 따른 영향은 플렉소 잉크와 비슷한 경향을 보였으나, 상대적으로 플렉소 잉크에 비해 6가 크롬 함량이 높게 나타났다. 이러한 결과는 안료가 플렉소 잉크 내 발생하는 6가 크롬의 주요 원인 물질이라는 것을 의미한다. 유기 안료는 자체가 발색 물질이며 유기 안료의 측정 오차의 크기가 플렉소 잉크보다 상대적으로

Table 7. Error ranges of hexavalent chromium content and compensated hexavalent chromium content in organic pigments.
ppm

ID	Error range of hexavalent chromium content	Compensated hexavalent chromium content
P-A	0.64 - 0.96	24.19 - 27.17
P-B	9.79 - 10.18	2.58 - 2.71
P-C	0.78 - 0.94	1.68 - 1.82
P-D	11.78 - 13.14	10.78 - 12.33
P-E	13.05 - 13.59	3.53 - 4.47
P-F	30.90 - 31.64	16.45 - 17.91
P-G	0.11 - 0.27	1.02 - 1.13
P-H	0.40 - 0.45	0.60 - 0.71
P-I1	0.00 - 0.26	1.15 - 1.28
P-I2	0.40 - 0.53	1.08 - 1.48
P-J	1.60 - 1.92	0.96 - 1.28
P-K	6.07 - 6.56	24.50 - 25.64

- All data of these samples were measured after 1st filtering.
- All data are presented by ranges between maximum and minimum values.

큰 것으로 보아 오차 유발의 주요 원인은 착색제임을 알 수 있다.

3.5 라이너지에 포함된 6가 크롬의 함량 평가.

라이너지의 크롬 함량 역시 플렉소 잉크 및 유기 안료의 실험법과 동일한 방법으로 진행하였다. Table 8은 6가 크롬 측정 시 발생하는 오차와 이를 통해 보정된 라이너지 내 6가 크롬 함량을 나타내고 있다. 이들의 오차는 6가 크롬의 실 함량에 비해 2배 이상을 나타내었다. 특히 붉은색을 띠는 jute liner의 오차 폭이 상대적으로 컸다. 표면지로 사용되는 2종의 라이너지 내 6가 크롬 함량은 1 ppm 미만의 적은 함량을 나타내었다. 이는 6가 크롬은 지류 포장지 내 중금속 함량에 미치는 영향이 매우 미미한 것을 의미한다. 상대적으로 정선 상대가 우수한 표면지의 경우는 특히 그 함량이 적다고 할 수 있으며 정선상태가 다소 불량한 골심지 또는 이면지의 경우 더 높은 6가 크롬 함량을 나타낼 가능성이 있다고 판단된다.

Table 8. Error ranges of hexavalent chromium content and compensated hexavalent chromium content in linerboards. ppm

ID	Error range of hexavalent chromium content	Compensated hexavalent chromium content
L-A	1.29 - 1.40	0.10 - 0.29
L-B	0.21 - 0.94	0.37 - 0.51
L-C	0.00 - 0.20	ND

- Total chromium content of UKP : 0.9 - 1.5 ppm (O.D solid wt)
(below detection limit of ICP-AES)

- All data of these samples were measured after 1st filtering.
- All data are presented by ranges between maximum and minimum values.

4. 결론

본 연구에서는 플렉소 잉크와 착색제로 사용되는 유기안료의 6가 크롬 함량을 평가하였다. 또 골판지

표면지로 사용되는 2종의 라이너지 및 UKP의 6가 크롬 함량을 평가하였다. 본 연구에서 사용된 시료는 대부분 발색물질을 포함한 시료로서 일부 시료는 비색 정량시 큰 오차를 유발하였다. 이에 따라 발생하는 오차를 보정하기 위해 본 연구에서는 중복시료채취, 습윤제 적용 및 여과방식을 적용하여 발색물질 시료에 대한 6가 크롬 함량 측정의 재현성을 높일 수 있는 방법을 강구하였다. 본 연구에서 제시된 실험방법을 통해 플렉소 잉크, 유기 안료, 라이너지의 6가 크롬 함량을 측정된 결과 전반적으로 5 ppm 미만의 함량을 보였다. 전반적으로 보라색, 황색 및 마젠타 계열에서 상대적으로 높은 크롬 함량을 보였으나 중금속 함량에 대한 국제 규제 수치는 크게 미치지 못하는 것으로 판단되었다. 유기 안료의 색상별 6가 크롬 함량 역시 플렉소 잉크와 비슷한 경향을 보였다. 이는 플렉소 잉크의 6가 크롬의 주요 원인이 유기 안료임을 의미한다. 라이너지의 6가 크롬 함량은 1ppm 미만으로 낮았으나 원료 및 정선 상태에 따라 검출되는 수치는 다른 것으로 판단된다. 이는 잉크가 지류 포장재 내 6가 크롬 발생의 주요 원인임을 의미하며, 원료가 조악하거나 잉크로부터 기인한 이물질이 재활용에 따라 지속적으로 축적될 경우 또는 정선 과정을 통해 충분히 제거되지 않을 경우 6가 크롬 함량이 높아질 것으로 예상된다. 따라서 지류 포장재 내 6가 크롬과 같은 유해 물질의 저감을 위해서는 재생 원료의 청정화 및 효과적인 정선공정을 통한 충분한 이물질의 제거가 수행 되어야 할 것이다. 하지만 이보다 앞서 저중금속 잉크 개발을 통한 잉크의 청정화가 실현되어야 할 것으로 판단된다.

사 사

이 논문은 지식 경제부에서 시행한 청정기술개발 사업 지원에 의해 수행되었음.

인용문헌

1. 환경부 고시 제 2006-143호, 포장재의 중금속 함량 권장 기준 및 시험 방법 등에 관한 고시, 환경부 (2006).
2. 박형숙, 6가 크롬의 환원과 발암, 환경독성학회지, 18(3) : 165 - 174 (2003).
3. KS M ISO 3856-5, 도료와 바니시의 “가용성” 금속함량 측정 제 5부: 액상도료의 안료 부분이나 분체도료의 6가 크롬함량 측정 방법 - Diphenylcabazide (2007).
4. KS M ISO 6713, 도료와 바니시 - 액상 또는 분체 도료로부터 산 추출물 제조 방법 (2007).
5. USEPA method 3060A, Alkaline digestion for hexavalent chromium (1996).
6. USEPA method 7196A, Chromium, Hexavalent (colorimetric) (1992).
7. National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH), NIOSH Manual of analytical methods; Chromium, Hexavalent: Method 7600, NIOSH, Cincinnati, OH (1994).
8. 윤충식, 백남원, 김정환, 박동욱, 최상준, 김신범, 채현병, 초음파 전처리에 의한 용접 흠 중 6가 크롬의 분석, Analytical Science & Technology, 12 (5) : 447-459 (1999).
9. Gheju, M., Iovi, A., and Balcu, I., Hexavalent chromium reduction with scrap iron in continuous-flow system - Part 1: Effect of feed solution pH, Journal of Hazardous Materials, 153 : 655 - 662 (2008).
10. Zátka, V., Speciation of hexavalent chromium in welding fumes interference by air oxidation of chromium, American Industrial Hygiene Association Journal, 46(6): 327 - 331 (1985).
11. Rai, D., Sass, B.M., and Moore, D.A., Chromium(III) hydrolysis constants and solubility of chromium (III) hydroxide, Inorganic Chemistry, 26 : 345 - 349 (1987).
12. Puls, R.W., Blowes, D.W., Gillham, R.W., Long-term performance monitoring for a permeable reactive barrier at the U.S. Coast Guard Support Center, Elizabeth City, North Carolina, Journal of Hazardous Materials, 68 : 109 - 124 (1999).
13. Blowes, D.W., Ptacek, C.J., Benner, S.G., McRae, C.W.T., Bennett, T.A., and Puls, R.W., Treatment of inorganic contaminants using permeable reactive barriers, Journal of Contaminant Hydrology, 45 : 123-137 (2000).
14. 이원재, 플렉소 잉크 및 인쇄 특성, 포장정보 1996. 3 : 70 - 75 (1996).
15. Leach, R.H., Pierce, R.J., The Printing Ink Manual, Kluwer Academic Publishers, London, pp. 86 - 115 (2001).
16. Atkin, P., and Paula, J., Physical Chemistry, Oxford University Press Inc., New York, pp. 491 - 495 (2002).