

포장용지류에서의 중금속 분석을 위한 산분해 전처리 방법의 탐색

이태주 · 고승태 · 김형진[†]

(2011년 2월 24일 접수: 2011년 3월 18일 채택)

Considerations of Acid Decomposition System for the Analysis of Heavy Metals in Packaging-grade Paper

Tai-Ju Lee, Seung-Tae Ko and Hyoung-Jin Kim[†]

(Received February 24, 2011: Accepted March 18, 2011)

ABSTRACT

The fibrous raw materials in packaging-grade paper production in Korea were mainly obtained from waste paper. The use of recycled paper has both positive and negative impacts in papermaking process. The primary positive impacts are the environmental protection and manufacturing cost reduction, and the negative impacts are the quality reduction in paper quality and the accumulation of heavy metals and other pollutants in wet- and dry-end process.

This study was carried out to consider the optimum acid decomposition system with the highest recovery rate for the analysis of heavy metals in packaging-grade paper. The open digestion system using Kjeldahl apparatus and the closed digestion system using microwave oven for decomposing the organic materials in paper were compared. In both open and closed digestion method, the combination of nitric acid, hydrochloric acid and hydrogen peroxide showed higher recovery rate than using only nitric acid alone because the presence of Cl⁻ ions in hydrochloric acid stabilizes ligand formation with metal ions. KOCC was observed to have the highest heavy metal content among the recycled paper samples. The heavy metal contents decomposed with the closed digestion system were relatively higher than with open digestion system.

Keywords : heavy metal, recycled paper, open digestion, closed digestion

• 국민대학교 삼림과학대학 임산생명공학과 (Dept. of Forest Product & Biotechnology, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea)

[†] 교신저자(corresponding author) : E-mail: hyjikim@kookmin.ac.kr

1. 서론

최근 EU를 중심으로 지류 포장재 내에 존재하는 중금속 함유에 대한 규제가 점차 강해지고 있다. 1994년 포장재 및 포장재 폐기물에 함유된 중금속 규제에 관한 법안 “European Parliament and Council Directive 94/62/EC of 20 December 1994 on packaging and packaging waste”이 제정되어 납(Pb), 카드뮴(Cd), 수은(Hg), 6가 크롬(Cr⁶⁺) 등 4대 중금속의 합을 100 ppm 이하로 규제하게 되었다.¹⁾ 국내 지류포장재 산업은 약 2조원으로 세계 10위권에 이르고 있으며 국내 종이 총생산량 중 45% 이상을 점유하고 있다. 그러나 국내에서 생산되고 있는 지류포장재의 경우 섬유상 원료의 대부분은 폐지로부터 회수된 재생섬유로서 이미 수차례의 회수공정을 거쳐 물리적 성상이 저하되었을 뿐만 아니라 폐지의 유통과정 및 제조 공정에서 발생한 중금속을 비롯한 각종 오염물질이 최종 제품에 잔류할 가능성이 높아지게 된다. 또한 지류포장재를 제조할 때 사용한 접착 물질이나 포장재 표면에 인쇄된 잉크 성분에서도 중금속의 잔존 가능성이 높아 이에 따른 국내 지류포장재 산업의 국제적 경쟁력 제고를 위해 중금속 분석방법에 대한 보다 체계적인 연구가 요구된다.²⁻⁴⁾

유기물로서 탄소, 수소, 산소를 주요 구성성분으로 이루어진 지류포장재에 내포되어 있는 중금속을 분석하기 위해서는 금속과 탄소와의 결합을 개열시켜야 하므로 유기물을 열분해 시키거나 산화성 시약을 이용하여 분해시켜야 한다. 금속은 유기물 중에서 오염물질의 형태로 존재할 수도 있지만 유기성분과 강력하게 결합하여 안정된 킬레이트 구조를 형성하고 있는 경우도 많으므로 유기물을 분해시켜 탄산가스나 NO_x, SO_x, H₂O 등의 형태로 제거시켜야 한다. 지류포장재 시료 중에서 중금속을 분석하기 위한 전처리 방법이란 금속 성분을 가용성 음이온이나 양이온 염으로 만드는 조작을 일컫는다. 시료는 정량 과정 전에 투명한 용액으로 만들어야 하며 착색물질이나 미량의 이물질이 잔존할 경우 정량분석 시 오차를 수반하게 되어 정밀도가 낮아지는 결과를 초래한다.⁵⁾

지류포장재에서 중금속 함량을 분석하기 위한 전처리 방법에는 시료 내의 중금속 원소를 수용액 상에서 용출시켜 분석하는 용출법과 산을 이용하여 유기물을 분해시키는 습식 분해법, 산을 첨가하지 않은 상태에서

고온으로 전처리를 실시하는 건식회화법 등이 있다. 이중 용출에 의한 시험방법은 BS EN 12497⁶⁾과 BS EN 12498⁷⁾에 규정된 바와 같이 식품 포장용 또는 식품과 접촉하고 있는 종이, 판지를 일정 부피의 증류수를 이용하여 용출하고 기기분석을 통해 납, 카드뮴, 수은의 농도를 분석하는 방법이다. 습식 분해법은 대기압 하에서 시료에 산을 첨가하고 일정 온도에서 가열시켜 유기물을 분해시키는 전처리 방법으로서 일반적으로 open digestion에 의한 방법이 주로 사용되고 있으며 전처리 시 처리 시료의 용량 제한이 없는 장점이 있다. 이는 비교적 쉽게 용해되는 시료에 적합한 방법으로서 300℃ 이하의 온도조건 하에서 분해를 실시한다. G. Somer⁸⁾ 등은 open wet digestion을 이용한 생체시료 내 미량의 중금속 함량 분석과정에서 분해 산 조성에 따른 중금속 원소의 손실에 대하여 연구하였다. Ashwini⁹⁾는 질산과 불산, 과염소산을 이용하여 전처리를 실시하고 ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy)로 암석에 포함되어 있는 미량의 무기원소를 분석하였으며 과염소산을 사용할 경우 약 10~15% 정도의 원소 회수율이 증가함을 보고하였다. 또한 김¹⁰⁾ 등은 길달 분해 장치를 이용하여 국내 유통 음료류를 open digestion 방법에 의해 전처리 시킨 후 AAS(Atomic Absorption Spectroscopy)와 ICP-AES (Inductively Coupled Plasma - Atomic Absorption Spectroscopy)를 이용하여 As, Hg, Pb, Cd, Sn 함량 분석결과를 보고한 바 있다. 한편 가압 하에서 비교적 단시간에 전처리를 행하는 closed digestion 방법은 주로 microwave oven을 이용하여 시료를 분해시키는 방법으로서 테프론 재질의 전처리 용기를 사용하여 외부로부터 시료에 대한 오염 요인을 최소화시키고 휘발성 원소의 제어가 가능하다는 장점이 있다. 차¹¹⁾ 등은 질산을 이용하여 마이크로파 전처리를 실시한 후 ICP-MS로 중금속 함량을 분석하였으며 정¹²⁾ 등은 closed digestion을 이용하여 질산과 황산으로 전처리를 실시하고 ICP와 AAS 및 CVAAS(Cold Vapor Atomic Adsorption Spectroscopy)를 이용하여 다류 내 중금속 함량을 분석한 바 있다. 건식 회화법은 주로 전기로에서 시료를 연소시켜 전처리하는 방법이다. 연소 시 온도는 약 550~650℃에서 열분해 시키며 많은 양의 시료를 전처리 할 수 있는 장점이 있으나 고온에서 분해를 실시할 경우 As, Ge, Hg, Sb, Se 등 휘발성 원소들의 제어가 불가능하고 연소 조건에 따라 Cd,

Table 1. Decomposition method of organic materials in packaging paper¹³⁾

System	Dissolution	Temp(°C)	Pressure(psi)	Remarks
	Dry ashing	400~800	760	-
Open digestion system	Wet digestion	≤ 338	760	Oxidizing : HNO ₃ , HClO ₄ , HNO ₃ +H ₂ O ₂ HNO ₃ +H ₂ SO ₄ HNO ₃ +HClO ₄ , H ₂ SO ₄ +H ₂ O ₂ HNO ₃ +HClO ₄ +H ₂ SO ₄
Closed digestion system	Microwave digestion	100~250	100~1200	Oxidizing : HNO ₃ , H ₂ SO ₄ , HCl, HF, H ₂ O ₂

Cr을 비롯한 Fe, B 등의 원소들이 손실될 가능성도 내포하고 있다. 또한 시료들 간의 교차 오염이 발생할 수 있으며 불용성 화합물 생성으로 인한 분석능의 저하를 야기할 수도 있다.¹³⁾ 이와 같이 식품 및 폐기물 등의 물질 내에 포함된 중금속 분석에 대한 연구는 활발하게 진행 되어 왔으나 종이 시료 자체를 대상으로 한 중금속 원소 분석에 대한 연구는 미비한 것이 현실이다. 특히 종이 제조 시 사용된 섬유상 원료에는 다양한 종류의 재활용 폐지가 포함되어 있어 포장재의 구성성분이 불균일하기 때문에 지류의 종류 및 특성에 맞는 중금속 분석 기법에 대한 연구가 필요하다.

따라서 본 연구에서는 지류 포장재를 원료로 이용하는 다양한 지종에서의 중금속 함량 분석법을 모색하고자 open digestion 방법과 closed digestion에 의한 전처리 방법별 회수율을 분석함으로써 두 분석기법에 의한 결과를 비교하여 지류에서 중금속 분석 시 적용 가능한

전처리 방법을 모색하였다. 또한 산을 이용한 습식 분해 처리 과정 중 산의 종류 및 조성 비율에 따른 납, 카드뮴, 크롬의 검출 특성을 평가함으로써 지류 내 중금속 함량 분석을 위한 기초 자료를 확립하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

2.1.1 분해 대상 시료

Table 2에 나타난 바와 같이 국내산 지대용지, 백판지, 신문용지, 골판지 상자 및 미국산 골판지 상자를 공시재료로 사용하였다. KS MISO 186에 의거하여 분해 대상 시료를 총 10회 측정 분량이 되도록 채취하였으며 모든 시료는 1 cm × 1 cm의 크기로 절단하여 시료의 균일함이 유지되도록 혼합하여 사용하였다.

2.1.2 산 분해 시약

시료의 분해에 사용된 시약은 질산, 염산, 황산, 과산화수소, 과염소산으로서 모두 전자급을 사용하였고 희석수 및 세척수는 HPLC급 초순수를 사용하였다. 회수율 분석 및 검량선 작성에는 10 ppm 농도의 중금속 표준용액을 사용하였다. Table 3 및 4는 실험에 사용한 시약 및 중금속 표준용액에 대한 성상이다.

2.2 중금속 분석을 위한 전처리용 장비

2.2.1 Open digestion 산분해 장치

Open digestion에 의한 전처리는 킬달 분해장치를 이용하였다. 킬달 분해장치는 가열부, 가스 흡입부, 환

Table 2. Paper samples used for heavy metal analysis

Class	Constituents
White duplex board	virgin pulp + coated broke
Kraft sack paper	virgin pulp + recycled fiber
AOCC	mainly virgin pulp
KOCC	Top-layer : virgin pulp
	Medium-layer : KOCC
	Back-layer : AOCC
Newspaper	100% recycled old newspaper

Table 3. Specification of reagents used for acid digestion

Reagents	Concentration(%)	Density(g/mL)	Boiling Point(°C)
Water	-	1.00	100
Nitric acid	69-70	1.41	83
Hydrochloric acid	35-37	1.18	110
Sulfuric acid	98	1.84	338
Hydrogen peroxide	35	1.10	126
Perchloric acid	70	1.66	203
Sodium Hydroxide	-	-	-

Table 4. Specification of standard solution

Reagents	Concentration (µl/g)	Matrix
Multi-Element Standard	10	5% Nitric acid

류 냉각 장치 및 팬으로 구성되어 있으며, 이 중 전처리 조작과정에서 발생하는 가스는 내산성 재질의 가스 흡입부로 이동한 다음 환류 냉각 장치를 거쳐 팬에 의해 외부로 배출된다.

2.2.3 Closed digestion 산분해 장치

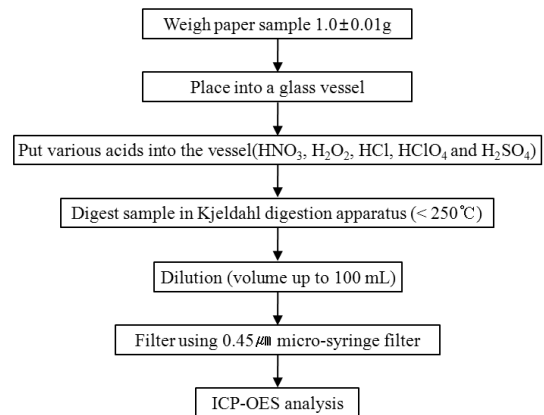
Closed digestion에 의한 전처리는 최대 출력은 1000 W의 microwave oven으로서 흡 배출장치와 안전 차폐막이 장착된 T社의 Q15 Sample Preparation system을 이용하였다. Table 5에 microwave 전처리 장치의 조건을 나타냈다.

2.4 실험방법

2.4.1 Open digestion에 의한 지류포장재의 산분해 처리

Fig. 1은 open digestion에 의한 지류포장재의 전처

리 과정을 나타낸 모식도이다. 250 mL 용량의 킬달 플라스크에 채취한 시료 1.0 ± 0.01 g을 넣고 Table 3에 나타난 산을 이용하여 Table 6에서와 같이 산 조합을 실시한 다음 킬달 분해 장치에서 시료의 산분해를 실시하였다. 지류포장재의 유기물이 산에 의해 분해가 완료되면 산 용액의 색은 점차 투명하게 변하게 되며 이 때, 분해반응의 종료는 육안 관찰로 판단하였다. 이 후 상온에서 방랭 후 킬달분해 용기의 벽면을 초순수로 수차례 세척하며 세척수와 전처리 용액을 0.45 µm micro-syringe

**Fig. 1. Pre-treatment procedures by open digestion.****Table 5. Specification of microwave and vessels**

Items	Specifications
Pressure of vessel	800 psi
Temperature of vessel	250°C
Volume of vessel	100 mL
Number of vessel	7 ea
Quality of vessel	durable Teflon
Maximum power	1000 W

Table 6. Acid compositions of open digestion by single and mixed acids

Single acid	Nitric acid
	Nitric acid + Perchloric acid
	Sulfuric acid + Nitric acid +
Mixed acids	Perchloric acid
	Nitric acid + Hydrogen peroxide +
	Hydrochloric acid

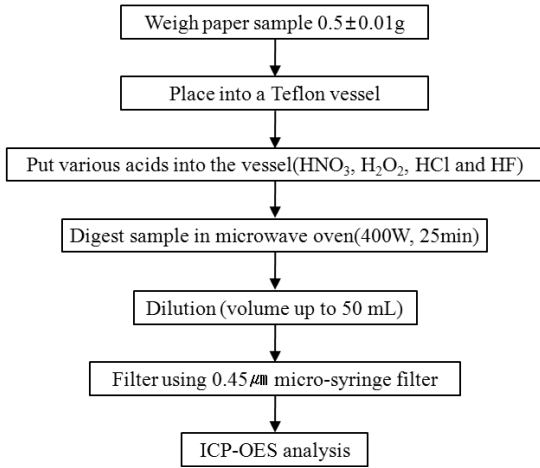


Fig. 2. Pre-treatment procedures by closed digestion.

filter를 이용하여 여과 조작을 실시하였다. 초순수를 이용하여 최종 부피를 100 mL로 희석하여 전처리를 완료하였다.

2.4.3 Closed digestion 전처리

Fig. 2는 closed digestion에 의한 지류포장재의 전처리 과정을 나타낸 모식도이다. Open digestion에 의한 전처리에서 가장 높은 회수율을 나타낸 질산, 과산화수소, 염산의 혼합산을 이용하여 closed digestion 전처리에 의한 회수율을 검증하였다. 채취한 시료 0.5 ± 0.01 g에 혼합산을 첨가한 다음 microwave oven을 이용하여 400 W, 25분의 조건으로 시료를 분해하였다. 이후 상온에서 방랭 후 킬달분해 용기의 벽면을 초순수로 수차례 세척하며 세척수와 전처리 용액을 $0.45 \mu\text{m}$ micro-syringe filter를 이용하여 여과 조작을 실시하였다. 초순수를 이용하여 최종 부피를 100 mL로 희석하여 전처리를 완료하였다.

2.5 회수율 측정

혼합산 적용 및 전처리 방법에 따른 회수율을 검증하였으며 이를 통해 시험방법의 효율성을 평가하였다. 회수율 측정 시 시료에 기인한 오차를 최소화하기 위하여 중금속 함량이 낮고 이물질의 오염 가능성이 낮은 UKP (Unbleached Kraft pulp) 시료에 중금속 표준용액을 시료 대비 5 ppm의 농도로 첨가하여 분석된 중금속 함량을 다음 식에 의해 회수율로 산출하였다.

$$\text{Recovery rate (\%)} = \frac{M_{\text{Total}} - M_{\text{UKP}}}{M_{\text{Std}}}$$

여기에서

M_{Total} : UKP + 중금속 표준용액 시료의 중금속 농도 (ppm)

M_{UKP} : UKP 시료의 중금속 농도 (ppm)

M_{Std} : UKP에 첨가한 표준용액의 중금속 함량 (ppm)

2.6 기기분석

지류포장재의 크롬, 납 및 카드뮴 농도는 ICP-OES(Varian)를 이용하여 측정하였으며, 이 때 분석 파장은 Cr 267.716 nm, Pb 220.353 nm 및 Cd 226.502 nm 이었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 검량선 산출

카드뮴, 크롬, 납 등 중금속 원소를 분석하기 위하여 ICP-OES의 기기 감응을 검증하고, 매트릭스에 포함되어 있는 원소들의 보정을 위한 검량선을 산출하였다. 검량선은 정확한 농도의 중금속 원소를 포함하고 있는 표준용액을 이용하여 ICP에 대한 감응을 기록하며 보정된 기기의 감응과 분석물 농도 사이의 관계를 도시¹⁰⁾하여 검정 곡선을 얻었다. Fig. 3~5에 카드뮴, 크롬 및 납의 검정 곡선을 나타냈다. 중금속 표준용액을 0, 0.1, 10 및 50 ppm으로 각각 희석하여 검량선을 작성하였으며 각 원소의 상관계수는 카드뮴 0.9999, 크롬 0.9998

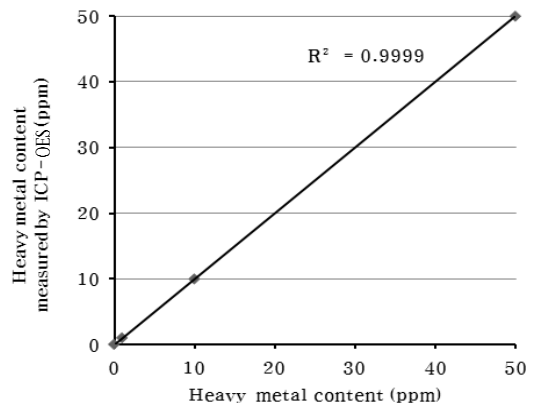


Fig. 3. Calibration curve of cadmium.

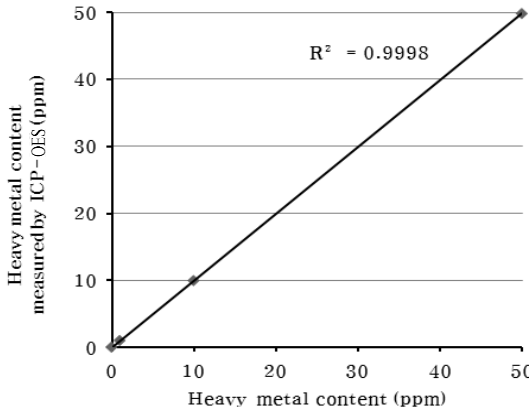


Fig. 4. Calibration curve of chromium.

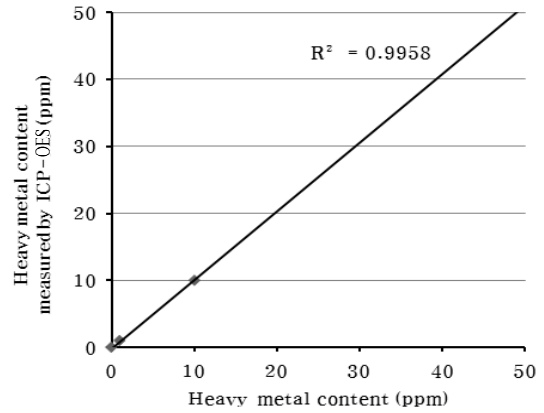


Fig. 5. Calibration curve of lead.

및 값 0.9958로서 높은 특성을 나타냈다.

3.2 Open digestion 전처리에 의한 중금속 함량 분석

Table 7은 open digestion에 의한 지류포장재의 산분해 시 혼합산 조성에 따른 각 원소의 회수율을 산출한 결과이다. 질산만을 이용하여 산분해 처리를 한 경우에 비해 질산, 염산, 과염소산을 혼합하여 전처리를 했을 경우 납의 회수율은 약 15~18%, 카드뮴은 약 17~25%, 크롬은 약 24~25% 정도 높아지는 결과를 얻었다. 특히 질산-과산화수소-염산의 산 조합을 이용한 전처리 조건의 회수율이 가장 높았으며 모든 원소 조건에서 95% 이상의 회수율을 나타냈다. 이러한 결과는 산화력이 강한 질산이 산화 및 수산화 화합물 성분의 용해를 용이하게 하고 염산에 포함되어 있는 1차 리간드인

Cl⁻ 이온에 의해 착물 형성능이 향상되어 중금속 원소의 손실을 방지함으로써 회수율의 상승을 유도한 것으로 사료된다. 또한 과산화수소를 첨가함에 따라 전처리 시 소모되는 산의 양을 줄이고 시료의 분해를 촉진시키는 효과를 가져온 것으로 사료된다. 그러나 산 조성 조건 중 황산을 적용한 전처리에서의 경우 회수율은 카드

Table 7. Recovery rate of heavy metals by acid decomposition conditions in open digestion system

Pre-treatment	Recovery(%)		
	Cr	Cd	Pb
HNO ₃	69.7	75.5	88.5
HNO ₃ -HClO ₄	88.3	99.1	93.5
HNO ₃ -H ₂ O ₂ -HCl	96.2	102.0	98.2
H ₂ SO ₄ -HNO ₃ -HClO ₄	42.0	21.8	45.5

Table 8. Recovery rate of heavy metal content by acid decomposition conditions among HNO₃, H₂O₂ and HCl

Nitric acid (mL)	Hydrogen peroxide(mL)	Hydrochloric acid(mL)	Recovery rate(%)		
			Cr	Cd	Pb
30	0	0	85.1	71.8	76.2
20	10	0	92.0	84.4	116.0
20	0	10	101.3	94.3	101.2
20	2	8	99.5	93.5	97.7
20	4	6	100.8	92.6	100.9
20	6	4	100.9	89.9	98.6
20	8	2	99.2	90.2	101.3
20	3	3	99.1	97.6	99.9

물 21.8%, 크롬 42.0%, 납 45.5%로서 불안정한 회수율을 나타냈다. 이는 황산에 존재하는 sulfide 이온 및 sulfate 이온의 반응에 의한 불용성 화합물의 생성으로 인한 결과로 사료된다.¹¹⁾

Table 8은 Table 7의 조건에서 회수율이 가장 높았던 질산, 과산화수소, 염산을 사용한 산 조합 조건을 이용하여 각각의 산 조합 비율을 변화시켜 혼합산을 조성한 다음 전처리를 실시했을 경우 각 원소에 대한 회수율 결과이다. 크롬과 카드뮴의 경우 질산 단독으로 산 분해를 실시하였을 경우 각각 85% 및 71%의 회수율을 나타냈으나 질산 투입 후 과산화수소를 첨가했을 때 회수율은 92% 및 84%로서 각각 7% 및 13% 정도 상승하였다. 그러나 질산 및 과산화수소 투입 후 염산을 첨가함으로써 크롬 및 카드뮴의 회수율은 99% 및 97%로서 각각 14%, 26% 정도 개선된 결과를 얻었다. 납 원소의 경우에서도 질산만을 이용한 전처리 방법 보다 질산, 과산화수소, 염산의 혼합산을 이용하여 전처리를 했을 경우 회수율은 크게 개선되었다. 따라서 지류포장재 내의 중금속 함량을 분석하기 위하여 open digestion에 의한 산 분해 시 질산 20 mL, 과산화수소 3 mL, 염산 3 mL을 이용한 산 조합 조건이 가장 효과적이라고 사료된다.

이상에서와 같이 질산을 단독으로 사용하여 전처리를 실시하거나 과염소산, 황산을 조합한 혼합산을 이용하여 전처리를 실시한 경우의 회수율보다 질산과 과산화수소, 염산을 혼합한 분해 산 조건에서 전처리를 실시했을 때 각각의 중금속 원소에 대한 회수율이 높았다. 이는 착물 형성능이 뛰어난 염산과 산화력이 좋은 질산을 혼합하여 유기물을 분해하는 과정에서 질산과 염산의 특성이 보강되어 효과적으로 유기물이 분해된 것으로 사료되며 질산으로는 용해되지 않던 난분해성 유기물이 전처리 과정에서 생성되는 염소나 니트로실염화

물과 같은 산화제에 의하여 용해되고 금속 원소 이온들이 염산에 의해 착물 형성능이 상승하므로 회수율이 증가하는 것으로 사료된다.¹²⁾ 따라서 지류 포장재 내의 중금속 분석을 위하여 산 분해법을 적용할 경우 질산과 염산에 의한 산 분해 과정을 고려하여야 한다.

3.3 Closed digestion 전처리에 의한 중금속 함량 분석

Table 9는 microwave wave를 이용한 산 분해 전처리에 따른 최적의 혼합산 조건을 구축하기 위하여 질산, 과산화수소, 염산, 불산을 이용하여 산 비율을 조성한 다음 이에 의한 회수율 결과이다. Open digestion 전처리에 의한 회수율 결과와 마찬가지로 closed digestion 전처리에서도 질산만을 단독으로 사용하여 분해를 실시한 경우에 비해 염산을 혼합하여 산 분해하였을 경우 중금속 원소의 회수율을 높일 수 있었다. 최적 조건으로서 질산 8 mL, 과산화수소 1 mL, 염산 1 mL를 순차적으로 첨가하여 산 분해시킨 조건에서 각각의 중금속 원소에 대한 회수율이 가장 높게 나타났다. 또한 산업용지 및 판지류의 경우 종이의 구성 성분 내에는 ash 성분이 존재하기 때문에 이를 용해시키기 위해 불산을 적용하여 질산 7 mL, 염산 1 mL, 과산화수소 1 mL, 불산 1 mL로 혼합산을 조성하여 전처리를 실시하였을 경우가 질산 8 mL, 과산화수소 1 mL, 염산 1 mL의 조건으로 분해를 실시한 경우에 비해 회수율이 다소 저하되긴 하였으나 크롬, 카드뮴, 납 등 전반적으로 회수율이 각각 94.6%, 94.3%, 99.3% 로써 가장 안정적인 회수율을 얻을 수 있었다. 따라서 산업용지 및 충전제 함량이 높은 지종의 전처리 시 불산을 적용하는 것이 효율적이라고 사료된다.

Table 9. Recovery rate of heavy metal by acid decomposition conditions in closed digestion system

HNO ₃ (mL)	H ₂ O ₂ (mL)	HCl (mL)	HF (mL)	Recovery rate (%)		
				Cr	Cd	Pb
10	0	0	0	86.5	80.0	91.3
9	1	0	0	97.5	88.7	107.1
8	1	1	0	105.4	97.1	102.7
7	1	2	0	90.7	95.1	94.0
6	1	3	0	88.5	86.8	91.3
7	1	1	1	94.6	94.3	99.3

* Operating conditions of microwave : 400 W, 25 min

3.4 재활용 폐지 시료의 중금속 분석

Table 10~14는 A 제지회사에서 사용하고 있는 압축 폐지 베일로부터 백판지, 사료포대, KOCC, AOCC 및 폐신문용지를 선택적으로 분류하여 지중에 따라 open digestion 및 closed digestion에 의한 산 조성 방법으로 전처리를 실시한 후 분석한 중금속 함량 결과이다. Open digestion에 의한 산 조합의 경우 질산 20 mL, 과산화수소 3 mL, 염산 3 mL 조건을 선택하였고, closed digestion에 의한 산 조합의 경우 질산 7 mL, 염산 1 mL, 과산화수소 1 mL, 불산 1 mL 조건을 적용하였다. 지중에 따른 원료 구성비율 중 펄프의 비율이 비교적 높은 백판지와 크라프트지의 경우 카드뮴과 크롬은 검출되지 않거나 극미량 검출되었으며, 납은 10 mg/kg 미만으로 검출되었다. ONP의 경우 카드뮴은 검출되지 않았으며 크롬은 2.5 mg/kg 미만으로 검출되었으며 납은 10~11 mg/kg 정도로서 상대적으로 높은 결과를 나타냈다. 이는 탈묵공정 및 ONP의 리사이클링 과정에서 잔존하는 잉크 성분에 의한 결과로 사료된다. 반면 원료의 성상이 80% 이상 재활용 폐지로 구성된 KOCC의 경우 카드뮴은 1 mg/kg 미만 범위에서 검출되었으나 크롬은 8~10 mg/kg, 납은 19~23 mg/kg의 수준에서 검

Table 10. Heavy metal content in white duplex board

Analyte	Pre-treatment	Detection range (mg/kg)
Cd	Open digestion	n.d
	Closed digestion	n.d
Cr	Open digestion	n.d
	Closed digestion	n.d
Pb	Open digestion	8.0 - 8.6
	Closed digestion	8.8 - 9.4

Table 11. Heavy metal content in kraft paper

Analyte	Pre-treatment	Detection range (mg/kg)
Cd	Open digestion	0.1 - 0.2
	Closed digestion	0.1 - 0.2
Cr	Open digestion	2.4 - 3.2
	Closed digestion	2.4 - 2.7
Pb	Open digestion	3.5 - 5.8
	Closed digestion	4.0 - 5.5

Table 12. Heavy metal content in ONP

Analyte	Pre-treatment	Detection range (mg/kg)
Cd	Open digestion	n.d
	Closed digestion	n.d
Cr	Open digestion	1.8 - 2.3
	Closed digestion	1.9 - 2.2
Pb	Open digestion	10.1 - 10.6
	Closed digestion	11.0 - 12.5

Table 13. Heavy metal content in KOCC

Analyte	Pre-treatment	Detection range (mg/kg)
Cd	Open digestion	0.4 - 0.6
	Closed digestion	0.4 - 0.5
Cr	Open digestion	8.2 - 9.1
	Closed digestion	10.1 - 10.6
Pb	Open digestion	19.0 - 22.5
	Closed digestion	20.1 - 22.6

Table 14. Heavy metal content in AOCC

Analyte	Pre-treatment	Detection range (mg/kg)
Cd	Open digestion	n.d
	Closed digestion	n.d
Cr	Open digestion	n.d
	Closed digestion	n.d
Pb	Open digestion	9.8 - 10.2
	Closed digestion	9.4 - 11.6

출되었다. 이와 같은 결과로서 지류 내에서 검출되는 유해 중금속의 농도는 종이 제조 시 사용하는 섬유상 원료의 성상 및 정선 공정 등의 효율에 따라 최소화할 수 있을 것으로 사료된다.

4. 결론

본 연구에서는 지류포장재 내의 중금속 함량 분석능을 향상시키기 위한 전처리 방법을 모색하기 위하여 길달 분해장치를 이용한 open digestion system과 microwave oven을 이용한 closed digestion system에 의한 전처리 방법의 비교 및 분해 산의 조성에 따른 회수

율을 분석함으로써 전처리 시 발생하는 중금속 정량의 오차 발생 원인 및 중금속 원소들의 거동을 분석하고자 하였다. Open digestion에 의한 전처리 방법과 closed digestion에 의한 전처리 방법 모두 단일 산으로 분해하는 방법보다 질산과 과산화수소, 염산을 혼합하여 적용하였을 경우의 회수율이 높았으며, 이 중 질산, 과산화수소, 염산을 조합한 분해 산 조성이 지류포장재의 중금속 분석에 가장 효과적이었다. 질산, 과산화수소, 염산을 함께 적용함으로써 질산에 의한 유기물 분해능 및 염산에 의한 착물 형성능 향상에 기인한 것으로 판단된다. 또한 지류포장재 내에 포함되어 있는 ash 성분의 제어 조건으로서 closed digestion에 의한 전처리 시 불산 침가 시 가장 안정적인 회수율을 나타냈다. 또한 지류포장재의 지종별에 따른 중금속 함량은 상대적으로 원료의 성상이 조악한 KOCC에서 높게 나타났다.

사 사

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

인용문헌

1. 김형진, 이태주, 고승태, 지류포장재의 유해중금속 국제환경규제 대응기술 개발, 청정생산기술개발사업 중대형과제 최종보고서, 지식경제부, pp. 1-3 (2010).
2. Lee, H. L., Ham, C. H., Park, J. H. and Kim, J. M., Effect of cylinder / condibelt drying methods on recycling of liner boards, Proceeding of Korean Technical Assosication of the Pulp and Paper Industry, pp. 118-126 (2000).
3. 최병수, 류정용, 김용환, 신종호, 송봉근, 국산 골판지 고지를 재활용한 골판지 원지의 강도 극대화 기술, 한국 펄프·종이 공학회 학술발표논문집, pp. 158 (2001).
4. Lee, T. J., Ko, S. T., Kang, K. H. and Kim, H. J., Evaluation of wastepaper bale compositions and their fiber properties for board grade paper, J. Korea TAPPI, 41(4): 83 (2009).
5. Ko, S. T., Quantitative analysis of heavy metals in paper using liquid-liquid extraction method, Thesis of Master's degree, Kookmin University, pp. 2-9 (2009).
6. BS EN 12497, Paper and board - Paper and board intended to come into contact with foodstuffs - Determination of mercury in an aqueous extract, British Standards, pp. 1-4 (2005).
7. BS EN 12498, Paper and board - Paper and board intended to come into contact with foodstuffs - Determination of cadmium and lead in an aqueous extract, British Standards, pp. 1-5 (2005).
8. Güler Somer and Arzu Nakisci ünlü, The effect of acid digestion on the recoveries of trace elements : Recommended policies for the elimination of losses, Turk. J. Chem, 30: 745-753 (2006).
9. Ashwini L. Sharma, Oliver Alard, Suzy Elhlou and Norman J. pearson, Evaluation of perchloric versus nitric acid digestion for precise determination of trace and ultra trace elements by ICP-MS, J. Conference Abstracts, 5(2): 914 (2000).
10. Kim, M. H., Lee, Y. D., Kim, E. J., Chung, S. Y., Park, S. K., and Lee, J. O. ,Heavy metal contents in beverages consumed in Korea, Korean J. food Sci. Technol., 35(3): 342-346 (2003).
11. Cha, M. J., Kang, J. M. and Park, C. J., Multi-elemental analysis of hair by inductively coupled plasma/mass spectroscopy, Analytical science & technology, 15(4): 335-340 (2002).
12. Chung, S. Y., Kim, J. S., Kim, E. J., Park, S. K., Kim, M. H., Hong, M. K., Kim, M. C. and Lee, J. O., Trace metal contents in tea products and their safety evaluations, Korean J. food Sci. Technol, 35(5): 812-817 (2003).
13. 김선태, 분자 분광법을 위한 시료 전처리, 자유아카데미, pp. 115-158 (2007).