J. Fd Hyg. Safety 15(4), 324–327 (2000)

주방용 도자기에서의 유해중금속 용출에 관한 조사연구

이광호† · 권기성 · 전대훈 · 정동윤 · 최병희 · 이선희 · 이철원
식품의약품안전청 식품첨가물평가부 용기포장과

Study on the Hazardous Heavy Metals from Porcelain Dinnerwares

Kwang-Ho Lee†, Ki-sung Kwon, Dae-Hoon Jeon, Dong-yeun Jeong, Byung-Hee Choi, Sun-Hee Lee and Chul-won Lee
Packaging Division, Korea Food & Drug Administration

ABSTRACT – The analysis of hazardous heavy metals, such as Pb, Cd and As, was conducted from the porcelain dinnerwares. Total 374 samples of those products in the domestic market were purchased for the study. All the samples were extracted by 4% acetic acid solution, followed by the analysis with AAS(Atomic Absorption Spectroscopy). As a result, Pb and As were detected maximum 8.63 μg/ml, 2.58 ng/ml, respectively. Cd was found in a sample as 0.10 μg/ml.

Key words □ hazardous heavy metals, porcelain, dinnerwares

도자기는 조형, 색채, 감촉 등의 의장성이 뛰어나고 내화, 내열, 단열성이 유리등의 다른 어떤 재질보다 뛰어난 장점이 있으며 내약품성이 우수하고 변형이 없어 주방용 포장용기로서 전통적으로 오랫동안 사용되어 왔다.[1] 세계 세라믹 시장 규모는 94년 61억$, 96년에 85억$이며, 용도별로 바닥재, 벽재, 타일이 31%, 예술품, 도기 14%, 식기 13%, 위생도자기 12% 및 기타 19% 구성을 보인다.[2]

최근 국민들은 주방용 기구 및 용기·포장에 사용되는 합성수지제품에 비스페놀A, 프탈레이트류, 스티렌 다이머 및 트리머, PCBs 및 알킬페놀 등과 같은 내분비계장애물질이 포함되어 있다고 생각되어 도자기 제품에 대한 관심이 고조되고 있다.[3] 한편 이러한 주방용 도자기에는 예술적인 요소를 가미하기 위하여 여러 가지 채색 방식이 사용되는데 유약에 의한 방법이 가장 널리 사용되고 있다. 일반적으로 유약은 $RO·(R'_2O_3)x·(R''O_2)y$ 화학식을 가지며 RO는 K_2O, Na_2O, PbO, CaO, MgO, BaO, ZnO, MnO, CdO 및 Li_2O, R'_2O_3는 Al_2O_3, B_2O_3, $R''O_2$는 SiO_2등의 금속염이 사용된다.[4-5] 그러나 이와같은 유약 및 토양에 포함된 여러 성분에는 Pb, Cd 및 As와 같은 인체에 유해한 금속이 포함되어 있으며, 이러한 성분들이 도자기로부터 용출되어 식품을 통해 체내로 흡수 될 수 있기 때문에 우리나라 식품위생법에 의한 기구 및 용기·포장의 기준·규격을 정하여 관리하고 있다.[6] Pb는 축적독성이 강한 미량 금속으로서 신경, 평활근의 장애와 적혈구 중의 헤모글로빈을 감소시켜 빈혈을 유발하고[7], Cd는 주로 40세 이상의 여성에게 요통, 골절, 골다공증 등을 유발하는 금속으로 알려져 있다.[8] As 는 섭취했을 때 만성 또는 급성 독성을 나타내며, 피부기저세포암종 (dermal basal cell carcinoma) 및 편평세포암종 (sqamous cell carcinoma) 과 같은 피부암을 일으킨다.[9]

따라서 본 연구에서는 국내에서 유통 중인 컵, 그릇, 머그잔 등 도자기 제품을 수거하여 그로부터 용출되는 Pb, Cd 및 As 등 중금속의 실태를 파악하고자 하였다.

재료 및 방법

실험재료

국내에 유통되고 있는 컵, 그릇, 머그잔 등 도자기 제품을 서울 남대문에서 100종, 경기도 이천에서 34종, 일산에서 24종, 강원도 강릉에서 35종, 대전에서 27종, 충주에서 28종, 광주에서 53종, 대구에서 34종 및 부산에서 39종 등 전국 9개 지역에서 총 374종을 수거하여 시료로 사용하였다.

분석대상금속

Pb, Cd, As

시약 및 시액

†Author to whom correspondence should be addressed.

용출시험 및 미량금속 분석에 사용된 시약은 특급 시약이며 증류수는 비저항치가 18.2MΩ·cm인 3차 증류수를 사용하였다. Pb, Cd 및 As 표준용액으로 원자흡광분석용 1,000 μg/ml 표준원액(Wako Pure Chemical Industry)을 3차 증류수를 사용하여 Table 1과 같이 희석하여 표준용액으로 사용하였으며, Wako Pure Chemical Industry의 정밀분석용 초산을 사용하였다.

측정기기

미국 Perkin-Elmer사 5100PC 모델의 AAS(Atomic Absorption Spectroscopy)로 Pb 및 Cd는 Flame mode를 사용하였고 As는 FIAS(Flow Injection Analysis System) mode를 사용 하였다.

용출실험

검체를 물로 잘 씻은 다음 액체를 넣었을 때 넘쳐 흐르는 면으로부터 5 mm 아래까지 4% 초산용액으로 채운 후 유리 뚜껑을 덮고 상온, 암소에서 24시간 방치 후 그 용액을 시험용액으로 하였다. 접시류 도자기와 같이 검체의 깊이가 2.5 cm 미만인 검체의 경우는 용액을 넣었을 때 용액이 닿는 표면적을 측정하여둔다.[6]

측정

시험용액을 Table 2의 조건에 따라 Flame 및 FIAS mode에서 측정하였다.

검출한계

Table 1. Concentration of the Elements Standard Solution.

Element	Concentration (μg/ml)			
	Sensibility check	Calibration		
Pb	2.0	20.0	60.0	120.0
Cd	1.5	2.0	6.0	12.0
As	0.045	0.005	0.010	0.015

Table 2. The Operating Condition of Flame and FIAS AA

Classification	Condition
Wave Length (nm)	Pb : 283.3 Cd : 228.8 As : 193.7
Gases	Pb, Cd : air-acetylene As : argon
Slit Width (nm)	0.7

시험용액 중의 각 금속의 검출한계는 Pb 0.01 μg/ml, Cd 0.09 μg/ml 및 As 0.80 ng/ml 이었다.

결과 및 고찰

중금속 용출

Table 3 에서와 같이 국내에서 유통 중인 컵, 그릇, 머그잔 등 도자기 제품을 9개 지역에서 총 374 종 수거하여 그로부터 용출되는 Pb, Cd 및 As 등 중금속의 실태를 파악하였다. Pb 의 경우 총 374종 중에서 372종이 1.00 μg/ml 이하로 용출 되었으며 2종만이 1.64 μg/ml (c type의 porcelain) 와 8.63 μg/ml (b type 의 porcelain) 용출 되었다. 참고로 우리나라 식품위생법에 의한 기구 및 용기·포장의 기준·규격에서 c type 및 b type porcelain 의 Pb 기준·규격은 각각 2.5 μg/ml 및 5.0 μg/ml 이다.[6] 따라서 이 기준·규격을 따를 경우 8.63 μg/ml 값을 보인 1종이 부적합을 보였다. Cd은 1종의 시료에서 0.1 μg/ml (a type의 porcelain) 용출 되었으며, As의 경우는 일부 도자기 제품에서 최대 2.58 ng/ml 용출되었는데 이는 Cd 및 As 의 기준·규격인 0.3 μg/ml (1.7 μg/cm^2) 및 50 ng/ml 대비 낮은 수준이었다.

도자기에서의 유해중금속은 토양 및 유약에서 기인한다. 토양을 구성하는 지각은 화성암 95.0%, 혈암 4.0%, 사암 0.75%, 석회암 0.25% 로서 화성암이 대부분을 차지하고 있다. 화성암의 평균화학성분중 Pb가 차지하는 비율은 0.002 %이다.[4] 이런 측면에서 미량 이지만 Pb가 용출될 가능성은 항상 존재한다. 또한 주방용 도자기에는 예술적인 요소를 가미하기 위하여 여러 가지 채색 방식이 사용되는데 유약에 의한 방법이 가장 널리 사용되고 있다. 유약은 도자기의 표면을 구성하기 때문에 유해중금속의 용출 가능성이 토양보다 높다고 할 수 있다. 유약에서 규산과 납의 화합물 조성인 $PbO{\cdot}xSiO_2$ 에서 PbO 의 비율이 낮아야(x>1) Pb 의 용출 가능성이 작아 위생안전성이 확보되나, 본 조사에서 기준·규격보다 높은 8.63 μg/ml 값을 보인 도자기의 경우는 용융 온도가 낮아 작업하기에 편리하다는 이유로 $PbO{\cdot}xSiO_2$ 에서 x=1인 형태가 사용된 것으로 추정된다.[4]

이상과 같이 국내에서 유통 중인 컵, 그릇, 머그잔 등 도자기 제품을 9개 지역에서 총 374 종 수거하여 그로부터 용출되는 Pb, Cd 및 As 등 중금속의 실태를 파악한 결과 대부분 안전한 수준이나 Pb 의 경우 8.63 μg/ml과 같이 규격치를 넘게 검출된 경우도 있었다. 이 경우는 제조원 등의 표시사항도 없이 국내에 유통되는 제품이었으며, 최근 장식품과 구별되지 않는 화려한 무늬로 장식한 도자기들이 유행하는 것을 감안하고 위생안전성을 확보하기 위해 향후에

Table 3. The Migration of Harmful Elements from Porcelain Dinnerwares.

Sampling Region	Porcelain Types[1]	No. of samples	Migration of Metals								
			Pb (μg/ml)			Cd (μg/ml)			As (ng/ml)		
			min[2]	max[3]	mean	min	max	mean	min	max	mean
Nam-daemoon	a	18	ND[4](ND)[5]	0.20(0.19)	0.07(0.07)	ND(ND)	ND(ND)		ND	2.37	1.41
	b	70	ND	0.97	0.09	ND	ND		ND	2.58	1.51
	c	12	ND	0.03	0.03	ND	ND		ND	2.47	2.33
Icheon	a	13	ND(ND)	ND(ND)		ND(ND)	ND(ND)		ND	ND	
	b	21	ND	0.29	0.07	ND	ND		ND	1.39	1.39
Ilsan	a	2	ND(ND)	ND(ND)		ND(ND)	ND(ND)		ND	ND	
	b	16	ND	0.04	0.04	ND	ND		ND	ND	
	c	6	ND	1.64	1.64	ND	ND		ND	ND	
Gangleung	a	6	0.02(0.14)	0.38(0.38)	0.20(0.27)	ND(ND)	ND(ND)		ND	ND	
	b	25	ND	0.24	0.06	ND	ND		ND	ND	
	c	4	ND	ND		ND	ND		ND	ND	
Daejeon	a	22	ND(ND)	0.06(0.23)	0.03(0.08)	ND(ND)	ND(ND)		ND	ND	
	b	5	ND	0.11	0.07	ND	ND		ND	ND	
Cheungju	a	11	ND(ND)	0.11(0.11)	0.11(0.11)	ND(ND)	ND(ND)		ND	ND	
	b	17	ND	8.63	4.62	ND	ND		ND	ND	
Gwangju	a	7	ND(ND)	ND(ND)		ND(ND)	ND(ND)		ND	ND	
	b	46	ND	0.02	0.02	ND	ND		ND	ND	
Daegu	a	6	ND(ND)	0.51(0.32)	0.48(0.30)	ND(ND)	0.10(0.06)	0.10(0.06)	ND	ND	
	b	23	ND	0.56	0.28	ND	ND		ND	1.30	1.30
	c	5	ND	0.12	0.12	ND	ND		ND	ND	
Busan	a	10	ND(ND)	0.34(0.35)	0.14(0.14)	ND(ND)	ND(MD)		ND	ND	
	b	29	ND	0.11	0.04	ND	ND		ND	ND	

1) a: Porcelains that the depth was less than 2.5 cm, b: Porcelains that the depth was more than 2.5 cm and volume was less than 1.1 l c: Porcelains that the depth was more than 2.5 cm and volume was more than 1.1 l, 2) Minimum value 3) Maximum value 4) Not detected (detection limit: Pb 0.01 μg/ml, Cd 0.09 μg/ml, As 0.80 ng/ml) 5) Unit :$\mu g/cm^3$

도 이들 도자기 제품에 대한 모니터링 및 조사연구사업이 지속적으로 이루어져야 할 것으로 사료된다.

국문요약

주방용 도자기로부터 Pb, Cd 및 As 와 같은 유해중금속을 연구하였다. 국내에 유통중인 도자재 총 394 종의 시료를 서울, 부산, 대구, 광주, 대전, 경기도, 강원도 등 9개 지역에서 유상 수거 하였다. 용출 용매로 4% 초산을 사용하였으며 원자흡광광도계(AAS)를 사용하여 금속의 검출량을 측정하였다. 시험결과, Pb 는 최대 8.64 μg/ml, As 은 최대 0.003 μg/ml 검출 되었으며 Cd 는 1 종의 시료에서 0.10 μg/ml 검출되었다.

참고문헌

1. 日本包裝技術協會: 包裝材料の實際知識. 弟2版 東洋經濟新報社 (1988).
2. Carty, W.M. and Senapati, U.: Porcelaim-Raw Materials, Processing, Phase Evolution and Mechanical Behavior. *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**(1), 3-20 (1998).
3. 권기성, 전대훈, 이광호: 식품과학과 산업, 32권, 2호, 51-60 (1999).
4. 이종근, 김종옥, 백용혁, 이진성, 이병하: 무기재료 공업개론, 재판2쇄, 반도출판사, 64-72 (1998).
5. Kato, M., Takahashi, M., Unuma, H. and Suzuki, S.: Syn-

thesis of Reddish Pink Pigment by Addition of Mg^{2+} into (Al, Cr)$_2O_3$ Corundum. *Journal of the Ceramic Society of Japan* **107**(2), 181-183 (1999).

6. 식품의약품안전청: 제6 기구 및 용기·포장의 기준·규격의 2.재질별 규격 8.유리, 도자기, 법랑 및 용기류, 식품공전 (2000).
7. WHO: Lead (Environmenral Health Criteria 3) WHO, 44-54 (1977).
8. WHO: Cadmium (Environmental Health Criteria 134) WHO, 131-195 (1992).
9. Moffat, C.F. and Whittle, K.J.: Environmental Contaminants in Food, Sheffield Academic Press Ltd., 186-188 (1999).