

플렉소 잉크 및 유기 안료 내 중금속 함량 측정

Measurement of heavy metal contents in flexo ink and organic pigment

김진우¹⁾, 이학래¹⁾, 이원재²⁾, 서주환³⁾

서울대학교 산림과학부¹⁾ 동양잉크(주) 기술연구소²⁾ LG화학 기술연구원³⁾

1. 서 론

20세기 이후 환경문제가 인간의 생존 문제로 인식이 되는 요즘, 현대인들은 인간이 접촉하는 모든 상품에 대해 유해 물질 함유 여부 및 위험성에 대해 많은 관심을 가지고 있다. 특히 인간의 건강 그리고 환경에 대해 가장 큰 위협을 가할 수 있는 유해 물질 중 하나인 중금속 배출 여부 및 함량은 이러한 관점에서 전 세계적으로 큰 이슈가 되고 있다. 이러한 문제에 대해 세계 각국은 자국민의 건강과 자국의 환경 보호 및 보전을 위해 모든 수입 공산품들에 대해 중금속과 관련된 강력한 규제를 실시하고 있으며, 현재 이러한 환경 규제는 WTO 체제하에서 자유 무역을 제한하는 기술 무역 장벽으로 작용하고 있다. 인간이 접촉할 수 있는 중금속의 주요 유발 물질로 중 하나로 인식되는 잉크는 인간의 생활과 밀접한 관계를 가지고 있으며, 대부분 인쇄 및 도장 등을 통해 우리와 접촉하게 된다. 더욱이 지류 포장 상자는 최근 홈쇼핑 및 인터넷 문화의 발달로 인해 그 사용이 급증하고 있다. 특히 소비자의 구매 욕구를 유도하기 위해 이전 보다 화려하고 다채로운 인쇄가 이루어지고 있기 때문에 이에 따른 중금속 함유 가능성이 더욱 심각해지고 있다. 게다가 재활용 가능한 지류 제품은 재활용 공정 중에 원료에 함유되어 있던 유해물질이 수계로 배출되는 환경적 문제를 발생시킬 수 있으며 충분한 잉크 제거가 수행되지 않는 한 재생지류제품 내에 중금속이 지속적으로 잔류할 것으로 예상할 수 있다. 1), 2), 3), 8), 10)

본 연구에서는 잉크 내의 중금속 저감 대책에 대한 기초 연구로서 현재 포장용 상자의 인쇄에 사용되는 골판지용 수성 플렉소 잉크와 이들 잉크의 주원료이자 잉크 내의

중금속의 주요 원인 물질이라 판단되는 안료의 중금속 함량을 평가하였다.^{3), 5), 6)}

2. 재료 및 방법

2.1 공시 재료

공시 재료로는 Yellow, Red, Blue, Black의 대표적인 안료 7 가지와 이들이 포함된 잉크 6가지를 분석 대상으로 하였으며, 이들 공시재료에 포함된 8대 중금속 (Pb, Cd, Hg, Cr⁺⁶, As, Se, Sb, Ba) 함량을 측정하였다. 사용된 공시재료의 특성은 Table 1과 2에 나타내었다.

Table 1. Types of pigments for water-base flexo inks^{5), 9)}

ID	Pigment class	Color
Ya	Diarylide Yellow	Yellow
Yb		
Ma	β-Naphthol, Ba	Magenta
Mb	Naphthol AS	
Ca	Cu Phthalo Blue	Cyan
Cb		
B	Carbon Black	Black

Table 2. Types of flexo inks^{5), 9)}

ID	Color
Yb	Yellow
Ma	Magenta
Mb	
Ca	Cyan
Cb	
B	Black

2.2. 실험방법

2.2.1. 전처리 방법⁴⁾

USEPA 3051A 및 3052 methods 에 의거하여 전처리를 수행하였다. 이 때 산 분해액으로는 질산 8 mL, 과산화수소 1ml, 염산 1mL를 사용하였다. 또 분해 장비로는 마이크로웨이브 오븐을 사용하였다. 마이크로웨이브 오븐의 출력을 500W와 1300W 두 단계로 변화시키면서 총 45분 동안 가압 상태에서 분해하였다. 분해가 끝나고 얻어진 용액을 최종부피 50 mL로 희석하고 여과한 후 측정하였다. 6가 크롬은 USEPA 3060A 및 7196A에 의거하여 디페닐카바지드법을 통해 측정하였다.

2.2.2. 분석 방법⁴⁾

6대 중금속(Pb, Cd, Ba, As, Se, Sb)은 ICP-AES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry) 이용하여 측정하였으며, 수은(Hg)은 수은분석기(Mercury analyzer)를 이용해 측정하였다. 또 6가크롬 (Cr^{+6})은 UV-vis를 이용하여 측정하였다. Table 3은 질산-과산화수소-염산의 혼산을 이용하여 마이크로웨이브를 이용 분해한 후 측정된 8대 중금속의 회수율을 나타내고 있다.

※ 6가 크롬은 UV-vis를 통해 수행되었으며, 회수율은 USEPA 기준에 적합하였음.^{4), 7)}

Table 3. Recovery rate of heavy metals obtained after digestion in the microwave oven with mixture acid solution

HNO ₃	HCl	H ₂ O ₂	Recovery rate (%)						
			Pb	Cd	Sb	Se	Hg	Ba	As
8	1	1	98	94	96	85	123	98	101

* Recovery rate range of hexavalent chromium : 83 - 87%

3. 결과 및 고찰

3.1. 플렉소 잉크의 중금속 함량 평가

플렉소 잉크의 중금속 함량은 Table 4에 나타내었다. 여기에서 보는 것과 같이 주로 Magenta 계열이 높은 Ba 함량을 보였다. 이는 Magenta 잉크의 주원료로서 불용성 Ba-Metal complex를 형성하는 안료가 사용되었기 때문이라고 판단된다. 또 흑색잉크에서도 높은 Ba 함량을 보였다. 이는 안료로서 carbon black안료가 사용되었으나 높은 Ba의 함량을 보인 것으로 보아 잉크 제조 시 Ba을 유발하는 물질이 포함된 것으로 판단된다. 잉크의 경우 다양한 색을 부여하기 위해 다양한 색상의 유기 안료 뿐 아니라 weatherfastness, lightfastness, hiding power, 열 안정성 등을 보완하기 위해 일부 무기안료를 첨가하여 제조된다. 그러나 이러한 무기안료는 대부분이 금속의 착물로 이루어져 있기 때문에 잉크의 중금속 발생 원인 중 하나가 될 수 있으며, 기타 다양한 첨가제도 잉크의 중금속 원인물질로 작용할 수 있다.

Table 4. Heavy metal content in water-base flexo ink

	ppm							
	Pb	Cd	Sb	As	Ba	Se	Cr ⁺⁶	Hg
Ya	0.5 - 3.2	0.0 - 0.4	0 - 1.4	0 - 0.8	8.3 - 12.2	2.7 - 3.5	2.5 - 3.3	0 - 0.01
Ma	0.7 - 2.4	0.8 - 1.2	4.0 - 8.7	1.3 - 4.3	<u>10,000</u> <u>이상</u>	5.3 - 7.7	1.3 - 2.0	0 - 0.01
Mb	1.6 - 5.3	0.2 - 0.8	0.0 - 0.2	0.2 - 0.5	<u>82.6 -</u> <u>94.6</u>	5.1 - 10.1	0.5 - 1.9	0 - 0.01
Ca	0.0 - 1.0	0.0 - 0.2	0.0 - 0.2	0.0 - 0.8	0.1 - 2.5	3.3 - 6.2	0.7 - 0.9	0.02 - 0.06
Cb	4.0 - 7.5	0.0 - 0.4	0.0 - 0.3	0.0 - 0.2	0.0 - 2.4	0.0 - 4.6	0.4 - 0.8	0.02 - 0.04
Black	1.9 - 5.0	0.0 - 0.2	0.0 - 1.0	0.0 - 0.5	19.0 - 26.2	1.6 - 4.1	0.4 - 0.8	0 - 0.01

3.2. 안료의 중금속 함량 평가

잉크 안료의 중금속 함량은 Table 5와 같았다. Yellow 계열 중 Yb 안료에서는 10000 ppm 이상의 높은 바륨이 검출되었으며, 그 밖에 10 ppm 이상 높은 수치의 안티몬이 검출되었다. 같은 계열의 Ya 안료에서는 100 ppm 이상의 납과 25 ppm 이상의 6가 크롬 및 바륨이 검출 되었으며 높은 함량의 셀레늄이 검출되었다. Magenta 계열의 안료는 잉크와 마찬가지로 주로 바륨이 검출되었다. 안료는 대부분의 중금속 함량이 잉크에 비해 높은 수치를 나타내었다. 이는 안료가 잉크의 중금속 발생의 주요 원인임을 나타내고 있다. 그러나 일부 안료에서는 동일한 안료가 사용된 잉크에 비해 중금속 함량이 낮게 검출되는 것으로 보아 안료 이외에 다른 성분도 잉크의 중금속 유발 물질임을 알 수 있다. 이는 위에서 언급한 중금속이 포함된 무기안료, 특정한 색을 발색하기 위해 혼합되는 기타 안료, 안료의 유동이나 농도 조절용으로 첨가된 첨가제 등으로부터 유발될 수도 있다고 추측할 수 있으나, 이에 대하여 추가적인 연구가 요구된다.

Table 4. Heavy metal contents in pigment

	ppm							
	Pb	Cd	Sb	As	Ba	Se	Cr ⁺⁶	Hg
Ya	<u>120</u> -	0.1 -	1.7 -	0.5 -	<u>11.6</u> -	<u>5.7</u> -	<u>18.4</u> -	0.0 -
	<u>150</u>	0.4	2.2	1.4	<u>32.7</u>	<u>18.5</u>	<u>28.1</u>	0.9
Yb	4.1 -	0.2 -	3.6 -	0.1 -	<u>10,000</u>	1.2 -	1.0 -	0.0 -
	6.9	0.6	8.6	5.9	<u>이상</u>	5.3	2.1	0.2
Ma	1.6 -	0.1 -	0.0 -	0.0 -	<u>2,500</u> -	<u>6.4</u> -	2.0 -	0.0 -
	3.5	0.3	2.5	1.2	<u>3,000</u>	<u>17.4</u>	2.7	0.1
Mb	2.3 -	0.1 -	0.0 -	0.0 -	<u>90</u> -	2.3 -	1.5 -	0.0 -
	5.1	0.3	0.4	0.1	<u>110</u>	5.6	1.8	0.2
Ca	0.0 -	0.0 -	0.0 -	0.2 -	<u>4.0</u> -	0.0 -	1.0 -	0.2 -
	0.1	0.1	0.1	0.6	<u>13.0</u>	3.0	1.3	0.4
Cb	0.0 -	0.0 -	0.0 -	0.0 -	0.6 -	0.0 -	1.5 -	0.0 -
	0.8	0.1	0.3	0.1	2.8	2.6	2.0	0.6
Carbon black	1.9 -	0.4 -	0.2 -	0.6 -	4.1 -	5.5 -	1.0 -	0.4 -
	5.2	0.7	2.4	5.1	8.1	7.0	1.5	2.7

4. 결 론

1. 수성 플렉소 잉크 가운데 적색 잉크가 가장 높은 중금속 함량을 보였으며, 중금속 가운데는 바륨의 함량이 높았다.
2. 잉크의 주원료인 안료는 황색 및 적색 안료가 많은 양의 중금속을 함유하고 있는 것을 나타냈으며, 잉크와 마찬가지로 바륨의 함량이 높았다. 그러나 잉크에 비해 다양한 종류의 중금속이 검출되었으며, 안료 종류에 따라 높은 수치의 납, 안티몬, 6가 크롬, 셀레늄 등이 검출되었다.
3. 본 연구에서 분석된 잉크는 4대 중금속의 총합량 기준치(100ppm 이하)를 넘지 않았으나, 8대 중금속으로 규제 기준 범위가 확대될 경우 Ba에 의해 심각한 문제를 야기 할 수 있는 것으로 나타났다.
4. 잉크의 주원료인 안료에서 다량의 중금속이 포함된 것으로 나타남에 따라 잉크의 중금속 원인물질은 안료라고 판단되었으며, 중금속 저감을 위해서는 사용되는 안료에 대한 고려가 선행되어야 한다고 판단되었다.

사사

본 연구는 산업자원부 청정생산기술개발사업의 지원을 통해 수행되었음

참고문헌

1. 포장재의 중금속 함량 권장기준 및 시험방법 등에 관한 고시, 환경부, 2006. 10.
2. Jokinen, K., and Siren, K., Harmful residues in recycled fiber-metals and compounds, Paperi ja Puu 77(3): 106-110 (1995).
3. Donvito, T.N., Turan, T.S., and Wilson, J.R., Heavy metal analysis of inks: a survey, Tappi J. 75(4): 163-170 (1992)
4. USEPA Methods 3051A, 3052, 3060A, 7196A
5. Herbst, W., and Hunger, K., Industrial Organic Pigments, VCH publishers, New York, p. 90-106 (1993)
6. Zollinger, H., Color Chemistry, 2nd Ed., VCH publishers, New York, p. 309-333

(1991).

7. 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*, 2007
8. P. Tucker, P. Douglas, A. Durrant and A.S. Hursthouse, Heavy metal content of newspapers: longitudinal trends, *Environmental Management and Health* 11(1) : 47-66 (2000)
9. Michael J. Barrow, Robert M. Christie, Jean E. Monteith, The crystal and molecular structures of three diarylide yellow pigments, C. I. Pigments Yellow 13, 14 and 63, *Dyes and Pigments*, Vol. 55 : 79 - 89 (2002)
10. 이원재, 옵셋 & 플렉소 인쇄잉크 특성 및 전망, *월간포장계*, 122 (2): 62 - 69 (2003)