

유리제, 도자기제, 법랑 및 용기류 재질의 식품용 기구 및 용기·포장의 중금속 이행량 모니터링

조경철^{1*} · 조예은¹ · 박소연¹ · 박용춘¹ · 박세종² · 이혜영¹

¹경인지방식품의약품안전청 수입식품분석과, ²식품의약품안전평가원 첨가물포장과

Monitoring of Heavy Metals Migrated from Glassware, Ceramics, Enamelware, and Earthenware

Kyung Chul Cho^{1*}, Ye-Eun Jo, So-Yeon Park¹, Yongchjun Park¹, Se-Jong Park², Hye Young Lee¹

¹Imported Food Analysis Division, Gyeongin Regional Food and Drug Administration,
Ministry of Food and Drug Safety, Incheon, Korea

²Food Additives and Packaging Division, National Institute of Food and Drug Safety Evaluation,
Ministry of Food and Drug Safety, Cheongju, Korea

(Received October 11, 2019/Revised November 15, 2019/Accepted January 8, 2020)

ABSTRACT - This study investigated the migration levels of lead (Pb), cadmium (Cd), and arsenic (As) from food contact articles (glassware, ceramics, enamelware, and earthenware) into a food stimulant (4% v/v, acetic acid). Migration tests were performed at 25°C for 24 h and all analyses were performed using Inductively-Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS). The method was validated by linearity of calibration curves, limit of detection (LOD), limit of quantification (LOQ), recovery, precision, and uncertainty. In glassware, the migration concentrations ranged from not-detected (N.D.) to 752.21 µg/L and N.D. to 1.99 µg/L for Pb and Cd, respectively. In ceramics, the migration concentrations ranged from N.D. to 1,955.86 µg/L, N.D. to 74.06 µg/L, and N.D. to 302.40 µg/L for Pb, Cd, and As, respectively. In enamelware, the migration concentrations ranged from N.D. to 4.48 µg/L, N.D. to 7.00 µg/L, and N.D. to 52.00 µg/L for Pb, Cd, and Sb, respectively. In earthenware, the migration concentrations ranged from N.D. to 13.68 µg/L, N.D. to 0.04 µg/L, and N.D. to 6.71 µg/L for Pb, Cd, and As, respectively. All results were below the migration limits of Korea standards and specifications for food utensils, containers, and packages.

Key words : Glassware, Ceramics, Enamelware and earthenware, Heavy metal, Migration monitoring

유리제, 도자기제, 법랑 및 용기류는 내열성 및 내식성이 매우 우수하고, 특히 일반적인 합성수지제 재질과 비교해 가소제 등 첨가물이 적게 사용 되므로 위해성이 적은 것으로 알려져 있다. 그리고 이러한 재질은 2016년 기준 국내에서 판매되는 전체 식품용 기구 및 용기·포장 중 약 7.5%(판매액 기준) 를 차지하며 식기, 컵, 냄비 등 다양한 형태로 생활 전반에 걸쳐 사용 되고 있다¹⁾.

유리제는 규사(모래), 소다회, 석회석 등을 주원료로 하여 탄산나트륨, 탄산칼슘 등을 혼합하고 고열로 가열하여

녹인 다음 냉각하여 만들어지는 투명도가 높은 물질이다. 고온에서 액체와 같이 유동성을 유지하다가 냉각되면 딱딱하여 깨어지기 쉬운 고체 상태로 변하여 다양한 형태의 식품용 기구 및 용기·포장으로 제작 되고 있다. 식품용 유리제 기구·용기는 일반 유리제, 가열조리용 유리제, 크리스탈 유리제로 구분되며, 크기와 용도에 따라 중금속(납, 카드뮴) 규격을 설정하여 관리하고 있다^{2,3)}.

도자기제는 무기물질을 주원료로 하는 점토를 이용하여 형태를 만들어 높은 온도에서 구워낸 것으로 무기물질의 종류와 조합 비율, 소성 온도, 유약의 특성 및 종류에 따라 물리적 특징이 크게 달라진다. 법랑은 금속의 표면에 유리를 얇게 입힌 것으로 소재 강판의 우수한 강도를 유지하면서 유리 코팅의 우수한 내열성, 내열성, 내약품성을 갖는다. 용기란 진흙을 그냥 굽기만 한 질그릇과 질그릇

*Correspondence to: Kyung Chul Cho, Imported Food Analysis Division, Gyeongin Regional Food and Drug Administration, 137 Juan-ro, Nam-gu, Incheon 22133, Korea
Tel: +82-32-450-3371, Fax: +82-32-442-4622
E-mail: sonatine9@korea.kr

에 잿물을 입혀서 한 번 구워 윤기가 있고 단단한 오지그릇을 통칭한다.

합성수지제와 비교하여 위해성 우려는 적지만 도자기제, 유리제, 법랑 및 옹기류 기구 및 용기·포장 제조 과정 중 무기계 안료, 안정제, 기타 첨가제 성분 등으로부터 유래 가능성이 있는 납(Pb), 카드뮴(Cd), 비소(As) 및 안티몬(Sb) 등 중금속이 식품 조리 및 보존 과정에서 식품으로 이행되어 인체로 섭취될 가능성이 있을 수 있다⁴⁾. 국제암연구소(International Agency for Research on Cancer, IARC)에 따르면 무기 납은 인체 발암성 가능 물질(Group 2A), 카드뮴 및 비소는 인체 발암성 물질(Group 1), 안티몬은 인체 발암성 추정 물질(Group 2B)로 분류하고 있다⁵⁾.

본 연구에서는 국내 유통되는 도자기제, 유리제, 법랑 및 옹기류 재질의 기구 및 용기·포장 총 198건을 수거하여 유도결합플라즈마 질량분석기(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer, ICP-MS, Waltham, MA, USA)를 이용하여 납, 카드뮴, 비소 및 안티몬의 식품유사용매로 이행량을 조사하였고, 또한 기구 및 용기·포장의 이행물질 노출 시나리오를 활용하여 잠정 주간 섭취 허용량(Provisional Tolerable Weekly Intake, PTWI) 등의 기준과의 비교를 통하여 위해도를 산출하고 안전성을 평가하였다^{6,7)}.

Materials and Methods

대상시료

서울, 경기도, 인천, 대전, 광주 및 대구 등 전국의 도소매 판매점, 대형마트, 인터넷 쇼핑몰에서 총 198건을 수거하였으며, 이 중 유리제는 75건, 도자기제는 103건, 법랑은 12건, 옹기류는 8건이었다. 유형별로는 컵 67건, 공기 35건, 저장용기 33건, 접시, 29건, 냄비 18건, 주전자 13건, 칼 2건, 물병 1건이었으며 원산지는 국내 생산 제품이 68건으로 제일 많았고, 다음으로는 중국 52건, 일본 19건, 독일 8건, 태국 8건, 이탈리아, 프랑스 등 기타국가 합계 43건 순이었다.

표준품 및 시약

표준품으로 사용한 납, 카드뮴, 비소 및 안티몬은 Perkin Elmer (Waltham, MA, USA)의 ICP instrument calibration standard (각 100 µg/mL)를 사용하였다. 시약 및 용매로는 Kanto Chemical Co. (Tokyo, Japan)의 질산(Ultrapur-100 grade, 69.0%)과 Kanto Chemical Co.의 초산(Ultrapur grade, >99.0%)을 사용하였다. 증류수는 Mili-Q Ultrapure water purification system (Milipore Co., Billerica, MA, USA)을 이용해 18.2 mΩ 수준으로 정제하여 사용하였다.

분석조건

납, 카드뮴, 비소 및 안티몬 분석에 사용한 기기는 Perkin

Table 1. Instrumental conditions of ICP-MS for analysis of Pb, Cd, As, and Sb

Parameters	Values
RF power	1600 W
Nebulizer	0.96 L/min
Auxillary	1.20 L/min
Plasma	18 L/min
Ion monitored	Pb m/z 208, Cd m/z 111, As m/z 75, Sb m/z 121

Elmer (Waltham, MA, USA)사의 ICP-MS, NexION 2000 모델을 사용하였으며, 분석조건은 Table 1과 같다.

표준원액 및 표준용액의 조제

ICP Standard 표준품(납, 카드뮴, 비소 및 안티몬 각 100 µg/mL)을 0.5 mL 취해 0.5 N 질산을 가하여 50 mL로 희석한 표준원액으로 하였다(각 1 mg/L). 표준용액은 표준원액을 4% 초산을 부피 비율로 희석하여 납, 카드뮴, 비소 및 안티몬의 농도가 각각 0.1, 0.5, 1.0, 5.0 µg/L 가 되도록 제조하였다.

시험용액의 조제

시험용액은 현행 식품용 기구 및 용기·포장 공전의 유리제, 도자기제, 법랑 및 옹기류 용출시험용액의 조제방법을 따랐다⁸⁾. 식품유사용매로 4% 초산을 사용하였고, 액체를 넣었을 때 깊이가 2.5 cm 이상인 시료의 경우 액체를 넣었을 때 넘쳐흐르는 면으로부터 시료 면을 따라 5 mm 아래까지 침출 용액을 채워 시계접시로 덮고 암소에서 25°C를 유지하면서 24시간 방치한 액을 시험용액으로 하였다. 액체를 채웠을 때 깊이가 2.5 cm 미만인 시료의 경우 식품과 접촉하는 표면적 1 cm² 당 2 mL의 비율로 4% 초산과 접촉시켜 25°C를 유지하면서 24시간 방치한 액을 시험용액으로 하였다. 또한 가열 조리 용도로 쓰이는 제품의 경우 실제 사용 온도 조건과 유사하도록 온도 조건을 추가하여 4% 초산을 70°C 또는 100°C를 유지하면서 30분간 담아 방치하여 시험용액으로 하였다.

분석법 검증

직선성을 확인하기 위하여 표준용액을 농도별로 분석기에 주입하여 얻어진 분석결과로부터 검량선을 작성하였으며, 각각 상관계수(R²) 값을 통하여 직선성을 확인하였다.

검출한계(limit of detection, LOD), 정량한계(limit of quantification, LOQ), 회수율 및 정밀성에 대한 적합성은 유럽연합 합동연구소(European Commission Joint Research Centre, JRC)의 식품검출물질의 관리에 사용되는 분석법의 성능기준 및 검증절차 가이드라인을 참조하여 측정하였다⁹⁾. 용출시험용액인 4% 초산을 공시료로 하여 10번 분석하여

‘공시료 평균농도 + (3×공료의 표준편차)’ 수식을 통해 검출한계를 구하였으며, ‘공시료 평균농도 + (10×공시료의 표준편차)’ 수식을 통해 정량한계를 구하였다⁹⁾.

도자기제, 유리제, 법랑 및 용기류 각각 시료에 식품유 사용매인 4% 초산을 채운 후 표준용액을 최종 0.1, 1, 10 µg/L가 되도록 첨가하고 25°C에서 24시간 용출하여 1일 3회씩 3일에 걸쳐 반복하여 ICP-MS로 분석하여 회수율을 산출하여였고, 정밀성 확인을 위해 intra-day 정밀도는 1일간 반복하여 얻은 회수율의 표준편차를 평균치로 나눈 상대표준편차(RSD%)로 나타내었으며, inter-day 정밀도는 3일간 반복하여 얻은 회수율의 표준편차를 평균치로 나눈 상대표준편차(RSD%)로 나타내었다.

측정불확도

Eurachem/ CITAC (Cooperation on International Traceability in Analytical Chemistry) 분석적 측정의 불확도 추정 (quantifying uncertainty in analytical measurement) 과 ISO(International Organization For Standardization, 국제표준화기구)의 측정불확도 표현 지침(Guide to the expression of uncertainty in measurement, GUM)에 근거하여 납, 카드뮴 및 비소에 대한 측정불확도 모델 관계식을 설정하고,

각각의 불확도 요인들로부터 불확도를 추정하였다^{10,11)}. 불확도 인자를 검토한 후, 요인별 표준불확도 및 자유도 계산으로부터 합성불확도를 구하였다. 불확도 계산 요인을 크게 시료전처리, 표준용액조제, 회수율 및 검량선으로 나누었고 각각의 단계별로 상대불확도와 자유도를 구하였다. 합성불확도와 포함인자(κ)를 이용하여 확장불확도를 계산하고 측정불확도를 산출하였다. 합성표준불확도는 측정결과가 여러 개의 다른 입력량으로 부터 구해질 때에는 이 측정 결과의 표준불확도를 불확도 전파의 법칙에 따라 구하였으며, 유효자유도는 합성표준불확도의 유효자유도를 Welch-Satterthwaite식으로 구한 후 포함인자(κ)를 산출하였다. 확장불확도는 산출된 합성표준불확도에 약 95% 신뢰수준에 상당하는 포함인자($\kappa=2$)를 곱하여 산출하였다.

안전성 평가

도자기제, 유리제, 법랑 및 용기류 재질로부터 납, 카드뮴 및 비소의 이행량 실태조사 결과를 바탕으로 납, 카드뮴, 비소 및 안티몬에 대한 일일추정섭취량을 산출하고 각각의 물질에 대한 인체안전기준과 비교하여 안전성을 평가하였다.

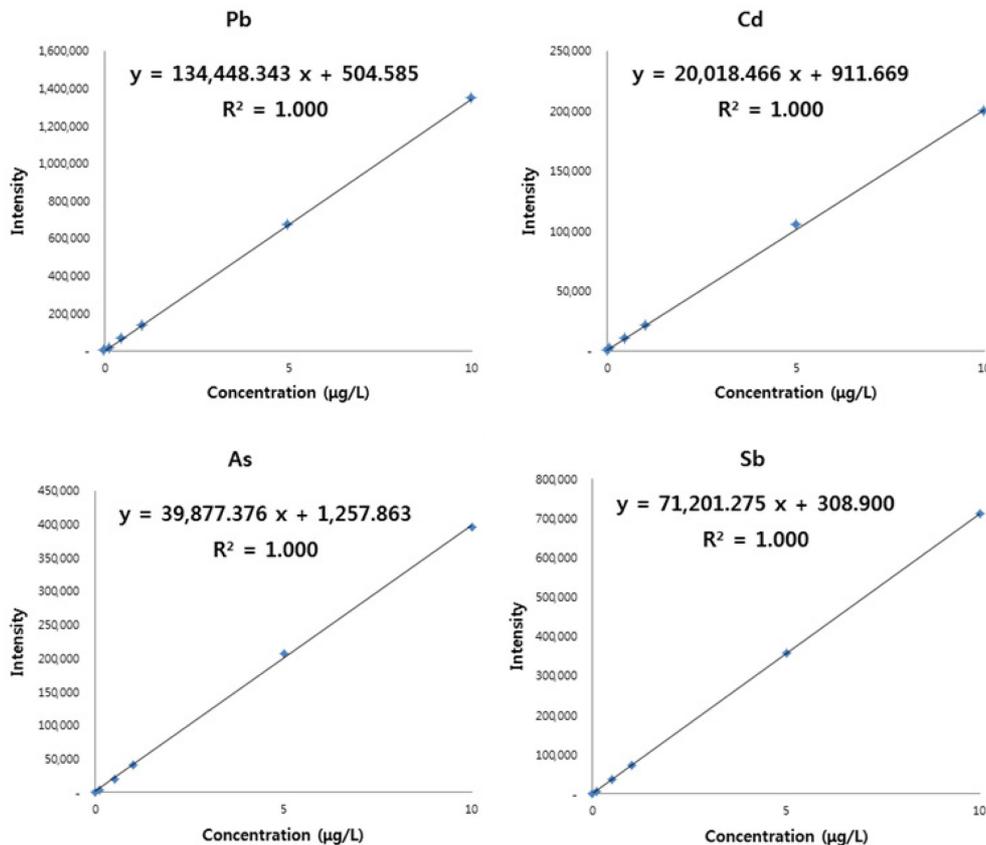


Fig. 1. Calibration curves for Pb, Cd, As and Sb analysis by ICP-MS.

Table 2. Instrumental limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ) by ICP-MS

Instrument	Migration simulant	Element	LOD ($\mu\text{g/L}$)	LOQ ($\mu\text{g/L}$)
ICP-MS	4% Acetic acid	Pb	0.012	0.031
		Cd	0.002	0.005
		As	0.004	0.010
		Sb	0.002	0.005

Results and Discussion

분석법 검증

유리제, 도자기제, 법랑 및 용기류에서 이행되는 납, 카드뮴, 비소 및 안티몬을 측정하기 위한 각 중금속의 직선성을 ICP-MS로 측정하였다. 검량선 측정을 위해 납, 카드뮴 및 비소는 0.1, 0.5, 1.0, 5.0, 10.0 $\mu\text{g/L}$ 농도로 사용하였으며 검량선의 상관계수(R^2) 값은 0.999 이상으로 나타나 우수한 직선성을 보여주었다(Fig. 1).

유리제, 도자기제, 법랑 및 용기류로부터 각 원소의 검출한계 (LOD)와 정량한계(LOQ)를 측정된 결과 납은 0.012 $\mu\text{g/L}$ 및 0.031 $\mu\text{g/L}$, 카드뮴은 0.002 $\mu\text{g/L}$ 및 0.005 $\mu\text{g/L}$, 비소는 0.004 $\mu\text{g/L}$ 및 0.010 $\mu\text{g/L}$ 그리고 안티몬은 0.002 $\mu\text{g/L}$ 및 0.005 $\mu\text{g/L}$ 으로 나타났다(Table 2).

회수율을 측정된 결과 납은 94.33-101.91%, 카드뮴은 88.61-104.71%, 비소는 90.26-101.99%, 안티몬은 89.47-99.53%로 모든 재질에서 JRC 가이드라인에서 제시하고 있는 기준 (10 $\mu\text{g/L}$ 미만의 농도에서 평균 회수율 40-120%)에 적합하였고, 정밀도 또한 JRC에서 제시하는 Horwitz 식에 의해 계산한 수준(0.1 $\mu\text{g/L}$: 63.2%, 1 $\mu\text{g/L}$: 44.8%, 10 $\mu\text{g/L}$: 31.7%) 이내여야 하는 기준에 적합하였다(Table 3).

측정불확도

납, 카드뮴, 비소 및 안티몬의 측정불확도 결과는 납 1.031 $\mu\text{g/L}$, 카드뮴 1.111 $\mu\text{g/L}$, 비소 1.104 $\mu\text{g/L}$, 안티몬 1.006 $\mu\text{g/L}$ 이었으며, 각 불확도 요인이 전체 불확도에 미치는 영향 비율은 납의 경우 시료전처리 15.7%, 표준용액 조제 28.0%, 반복측정 5.5%, 검량선 50.8% 이었고, 카드뮴의 경우 시료전처리 9.2%, 표준용액조제 16.4%, 반복측정 6.7%, 검량선 67.7% 이었으며, 비소의 경우 시료전처리 14.3%, 표준용액조제 25.6%, 반복측정 10.6%, 검량선 49.5% 이었고, 안티몬의 경우 시료전처리 11.9%, 표준용액조제 21.2%, 반복측정 6.7%, 검량선 60.5% 이었다(Table 4). 불확도 인자의 상대기여도가 최종 실험값에 미치는 영향은 납, 카드뮴, 비소 및 안티몬 4개 원소 모두 검량선이 49.5-67.7% 로 가장 크게 나타났으며 다음으로 표준용액

조제(16.4-28.0%), 시료전처리(9.2-15.7%), 반복측정(5.5-10.6%) 순으로 나타났다.

이행량 모니터링 및 안전성 평가

유리제 총 75건에 대해 식품용 기구 및 용기·포장 공전 시험방법에 따라 식품유사용매로 4% 초산을 사용하여 25°C에서 24시간 용출한 결과 납, 카드뮴, 비소 및 안티몬의 이행량에서 납의 최대 이행량은 752.21 $\mu\text{g/L}$ 으로 기준·규격(0.5-1.5 mg/L) 대비 50% 미만으로 나타났으며. 카드뮴의 최대 이행량은 1.99 $\mu\text{g/L}$ 으로 기준·규격(0.25-0.5 mg/L) 대비 0.4%로 매우 낮은 수준이었다(Table 5).

도자기제 총 103건을 대상으로 식품유사용매로 4% 초산을 사용하여 25°C에서 24시간 용출한 결과 납, 카드뮴, 비소 및 안티몬의 이행량에서 납의 최대 이행량은 1,955.86 $\mu\text{g/L}$ 이었으며 기준·규격(0.5-2 mg/L) 을 초과하는 시료는 없었고, 카드뮴의 최대 이행량은 74.06 $\mu\text{g/L}$ 으로 기준·규격(0.05-0.5 mg/L) 대비 최고 14.8%로 비교적 낮은 수준이었다. 총 103건 중 국그릇이나 찻잔 등 뜨거운 식품을 담을 수 있는 유형의 도자기제 68건에 대해서는 추가로 4% 초산을 사용하여 70°C에서 30분간 용출한 결과 납과 카드뮴의 최대 이행량은 각각 798.40 $\mu\text{g/L}$ 및 8.93 $\mu\text{g/L}$ 이었다(Table 5). 이러한 결과는 용출 시 영향을 주는 인자로는 온도보다 시간이 더 큰 것으로 추정된다.

법랑 총 12건에 대하여 식품유사용매로 4% 초산을 사용하여 25°C에서 24 시간 용출한 결과 납, 카드뮴, 비소 및 안티몬의 이행량에서 납의 최대 이행량은 4.48 $\mu\text{g/L}$ 로 용출 규격인 0.4 mg/L(용량 3L 미만)와 비교해 약 1.1%, 카드뮴의 최대 이행량은 7.00 $\mu\text{g/L}$ 로 용출 규격인 0.07 mg/L(용량 3L 미만) 대비 10.0% 이며, 안티몬의 최대 이행량은 52.00 $\mu\text{g/L}$ 로 용출 규격인 0.1 mg/L (용량 3L 미만)와 비교해 52.0% 수준이었다(Table 5). 또한, 실제 사용 조건을 가정하여 100°C에서 4% 초산을 사용하여 30분 용출한 결과 납의 최대 이행량은 3.94 $\mu\text{g/L}$, 카드뮴의 최대 이행량은 37.40 $\mu\text{g/L}$, 안티몬의 최대 이행량은 37.50 $\mu\text{g/L}$ 로 기준·규격을 초과하는 시료는 없었다. 그리고 납의 경우 온도 및 시간이 모두 이행량에 영향을 주지 않는 것으로 나타났으며, 카드뮴의 경우 온도가 큰 영향을 주는 것으로 나타났다. 그러나 본 연구에서는 시료가 12 개로 한정적이어서 이행량에 영향을 주는 인자(온도 또는 시간)의 명확한 상관관계를 확인하기 위하여는 대상시료를 추가하여 원인을 분석할 필요성이 있다.

용기류 총 8건에 대하여 식품유사용매로 4% 초산을 사용하여 25°C에서 24 시간 용출한 결과 납, 카드뮴, 비소 및 안티몬의 이행량은 납의 최대 이행량은 13.68 $\mu\text{g/L}$ (기준·규격 : 0.5-2 mg/L), 카드뮴은 0.04 $\mu\text{g/L}$ (기준·규격 : 0.05-0.5 mg/L) 그리고 비소는 6.71 $\mu\text{g/L}$ (기준·규격 : 0.05 mg/L)으로 기준·규격을 초과하는 시료는 없었다(Table 5).

Table 3. Recovery and precision of Pb, Cd, As, and Sb analysis in glassware, ceramicware, enamelware, and earthenware by ICP-MS

Material	Element	Spiked level ($\mu\text{g/L}$)	Recovery (%)	Precision (RSD%)	
				Intra-day	Inter-day
Glassware	Pb	0.1	96.22 \pm 3.56	0.61	3.70
		1	97.58 \pm 0.62	0.21	0.64
		10	99.90 \pm 0.48	0.31	0.48
	Cd	0.1	103.89 \pm 2.03	1.12	1.95
		1	104.71 \pm 0.91	0.63	0.87
		10	98.85 \pm 1.22	0.42	1.23
	As	0.1	99.89 \pm 1.17	1.01	1.17
		1	101.99 \pm 1.31	0.45	1.29
		10	99.34 \pm 0.81	0.96	0.81
	Sb	0.1	96.89 \pm 1.62	1.05	1.67
		1	99.53 \pm 0.79	0.40	0.79
		10	98.38 \pm 0.50	0.53	0.51
Ceramicware	Pb	0.1	98.11 \pm 4.48	0.61	4.57
		1	97.31 \pm 2.13	0.97	2.18
		10	101.91 \pm 3.62	0.34	3.55
	Cd	0.1	100.78 \pm 4.18	1.79	4.14
		1	102.72 \pm 2.46	0.76	2.40
		10	97.89 \pm 3.00	0.08	3.06
	As	0.1	98.44 \pm 2.70	1.18	2.74
		1	101.50 \pm 1.99	1.33	1.93
		10	100.00 \pm 1.88	1.24	1.88
	Sb	0.1	95.56 \pm 1.33	0.61	1.40
		1	98.47 \pm 0.96	0.86	0.97
		10	98.55 \pm 1.76	1.07	1.78
Enamelware	Pb	0.1	97.56 \pm 4.33	0.62	4.44
		1	97.17 \pm 1.17	0.31	1.20
		10	100.32 \pm 1.34	0.78	1.33
	Cd	0.1	100.11 \pm 3.55	1.59	3.55
		1	101.53 \pm 3.38	1.83	3.33
		10	97.01 \pm 3.05	2.00	3.14
	As	0.1	98.67 \pm 1.41	0.00	1.43
		1	100.94 \pm 1.10	0.77	1.09
		10	99.13 \pm 1.69	0.46	1.70
	Sb	0.1	95.22 \pm 1.64	0.62	1.72
		1	97.30 \pm 1.44	0.42	1.48
		10	98.47 \pm 1.49	0.84	1.51
Earthenware	Pb	0.1	94.33 \pm 1.03	1.05	1.09
		1	96.30 \pm 0.60	0.16	0.62
		10	90.81 \pm 20.12	0.48	22.16
	Cd	0.1	100.17 \pm 3.66	0.56	3.65
		1	100.70 \pm 3.17	0.78	3.15
		10	88.61 \pm 20.66	0.35	23.31
	As	0.1	97.33 \pm 1.21	1.02	1.24
		1	101.07 \pm 1.45	1.96	1.44
		10	90.26 \pm 20.25	0.59	22.44
	Sb	0.1	94.00 \pm 1.67	0.61	1.78
		1	97.22 \pm 1.25	1.22	1.29
		10	89.47 \pm 19.94	0.37	22.28

Table 4. Results and uncertainty values of Pb, Cd, As, and Sb

Element	Result of analysis ($\mu\text{g/L}$)	Sample preparation (u_{sample})	Standard preparation (u_{standard})	Calibration curve ($u_{\text{calibration}}$)	Reproducibility of recovery (u_{recovery})	Expanded uncertainty (U_p)*
Pb	1.031	0.006	0.011	0.019	0.002	0.047
Cd	1.111	0.006	0.011	0.043	0.004	0.100
As	1.104	0.006	0.011	0.020	0.004	0.053
Sb	1.007	0.006	0.011	0.030	0.003	0.065

* Basis of 95% confidence, $k=2$.**Table 5.** Concentration of Pb, Cd, As, and Sb in 75 glassware, 103 ceramicware, 12 enamelware, and 8 earthenware

Temperature	Concentration ($\mu\text{g/L}$)	Pb	Cd	As	Sb
25°C (n=75 glassware)	Mean	44.10±147.35	0.07±0.26	1.43±5.28	0.93±4.65
	Max	752.21	1.99	26.25	37.94
	Min	N.D.*	N.D.	N.D.	N.D.
25°C (n=103 ceramicware)	Mean	69.04±325.23	1.49±8.15	3.27±35.36	0.09±0.22
	Max	1,955.86	74.06	302.40	1.91
	Min	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
70°C (n=68 ceramicware)	Mean	18.20±98.61	0.43±1.34	1.28±13.53	0.05±0.11
	Max	798.40	8.93	77.96	0.87
	Min	N.D.*	N.D.	N.D.	N.D.
25°C (n=12 enamelware)	Mean	1.25±1.26	1.90±2.60	4.85±12.22	9.72±18.10
	Max	4.48	7.00	43.00	52.00
	Min	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
100°C (n=12 enamelware)	Mean	3.94±8.30	5.81±10.63	0.87±1.28	7.62±12.35
	Max	28.50	37.40	4.50	37.50
	Min	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
25°C (n=8 earthenware)	Mean	1.80±0.12	0.01±0.014	0.96±0.12	0.01±0.01
	Max	13.68	0.04	6.71	0.02
	Min	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

* ND: not detected or below LOQ.

유리제, 법랑 및 옹기류와 비교하여 도자기제에서 납과 카드뮴의 최대 이행량이 가장 높았는데 이는 도자기에 다양한 색을 내기 위해 쓰인 염료 성분에서 식품유사용매로 용출되어 나오기 때문으로 추정된다^(12,13). 도자기제에 사용되는 염료는 산화납과 산화카드뮴에 규소, 알루미늄 등 여러 종류의 무기 원소들을 혼합하여 다양한 색을 내는 것으로 알려져 있으며 충분히 높은 온도와 오랜 시간 동안 구워지지 않은 도자기제에서 납, 카드뮴 등 중금속이 식품으로 이행될 가능성이 높아지므로 고온에서 구워내지 않거나 유약이 코팅되지 않은 도자기제의 경우 사용에 유의해야 한다⁽¹⁴⁻¹⁶⁾.

안전성 평가

이행물질의 일일추정섭취량은 식이 중 이행물질의 농도에 하루 중 섭취하는 양을 곱한 후 체중으로 나누어 1인 체중 당 이행물질의 섭취농도로 계산하였다. 1일 식품평균섭취량과 체중은 국민건강영양조사 결과에서 발췌한 우리나라 국민의 평균 식품 섭취량과 체중 값을 참고하여 1일 식품 평균섭취량은 1.5 kg, 체중은 60 kg, 소비계수 (Consumption Factor, CF)는 0.1을 사용하였고, 식품유형분배 계수(Food Type Distribution Factor, fT)는 식품모사용매로 4% 초산만을 사용하였으므로 1로 하였다. 납 및 비소는 JECFA의 잠정주간섭취허용량(Provisional Tolerable Weekly Intake, PTWI), 카드뮴은 장기간의 생물학적 반감

Table 6. Estimated daily intake and risk of Pb, Cd, As, and Sb from glassware, ceramicware, enamelware, and earthenware as food packaging materials

Material	Element	CF	f_T	M ($\mu\text{g/L}$)	EDI ($\mu\text{g/kg bw/day}$)	% PTWI*
Glassware	Pb	0.1	1	4.410	1.1×10^{-1}	3.09
	Cd	0.1	1	0.007	1.8×10^{-4}	0.02
	As	0.1	1	0.148	3.7×10^{-3}	0.17
	Sb	0.1	1	0.093	2.3×10^{-3}	0.04
Ceramicware	Pb	0.1	1	6.904	1.7×10^{-1}	4.83
	Cd	0.1	1	0.149	3.7×10^{-3}	0.45
	As	0.1	1	0.327	8.2×10^{-3}	0.38
	Sb	0.1	1	0.009	2.3×10^{-4}	0.004
Enamelware	Pb	0.1	1	0.125	3.1×10^{-3}	0.09
	Cd	0.1	1	0.190	4.8×10^{-3}	0.57
	As	0.1	1	0.485	1.2×10^{-2}	0.57
	Sb	0.1	1	0.972	2.4×10^{-2}	0.41
Earthenware	Pb	0.1	1	0.180	4.5×10^{-3}	0.13
	Cd	0.1	1	0.001	2.5×10^{-5}	0.003
	As	0.1	1	0.096	2.4×10^{-3}	0.11
	Sb	0.1	1	0.001	2.5×10^{-5}	0.0004

* Pb PTWI : 25 $\mu\text{g/kg bw/week}$ (JECFA, 2010 withdraw), Cd PTMI : 25 $\mu\text{g/kg bw/month}$ (JECFA, 2010), Inorganic As PTWI : 15 $\mu\text{g/kg bw/week}$ (JECFA, 2010 withdraw), Sb TDI : 6 $\mu\text{g/kg bw/day}$ (WHO, 2003).

기를 고려하여 잠정일간섭취허용량(Provisional Tolerable Monthly Intake, PTMI)과 비교하여 위해도(%)를 산출하여 노출수준의 위해정도를 확인하였다^{17,18)}.

식품유사용매로 4% 초산을 사용하여 25°C에서 24시간 용출한 납, 카드뮴, 비소 및 안티몬의 이행량을 결과를 기준으로 각각의 원소에 대한 일일추정섭취량과 위해도를 구한 결과는, 일일추정섭취량을 조사한 결과 납은 3.1×10^{-3} - 1.7×10^{-1} $\mu\text{g/kg bw/day}$ 로 나타났으며, 도자기제가 가장 높고, 법랑이 가장 낮았으며, 위해도는 0.09-4.83% 범위로 나타났고, 카드뮴은 2.5×10^{-5} - 4.8×10^{-3} $\mu\text{g/kg bw/day}$ 로 나타났으며, 법랑이 제일 높고, 용기류가 제일 낮았으며, 위해도는 0.003-0.57%로 나타났고, 비소는 2.41×10^{-3} - 8.2×10^{-3} $\mu\text{g/kg bw/day}$ 이며, 네 가지 재질에서 유사한 수준이며, 위해도는 0.11-0.57%로 나타났고, 그리고 안티몬은 2.5×10^{-5} - 2.4×10^{-2} $\mu\text{g/kg bw/day}$ 로 나타났으며, 법랑이 가장 높고, 용기류가 제일 낮았으며, 위해도는 0.0004-0.41%로 각각 나타났다(Table 6).

본 연구에서는 새 제품을 대상으로 시험을 진행하여 재질 내에 유리되어 잔류하고 있는 중금속이 최초 검출될 수 있으나, 사용량 및 세척 횟수가 증가 될수록 중금속 이행량은 감소하므로 일상생활 속에서 반복적으로 사용할 경우 중금속 검출량은 이번 연구 결과 보다 줄어들 것으로 예측된다¹⁹⁾.

유리제, 도자기제, 법랑 및 용기류로부터 납, 카드뮴, 비소 및 안티몬의 일일추정섭취량은 납은 3.1×10^{-3} - 1.7×10^{-1} $\mu\text{g/kg bw/day}$, 카드뮴은 2.5×10^{-5} - 4.8×10^{-3} $\mu\text{g/kg bw/day}$, 비소는 2.41×10^{-3} - 8.2×10^{-3} $\mu\text{g/kg bw/day}$ 그리고 안티몬은 2.5×10^{-5} - 2.4×10^{-2} $\mu\text{g/kg bw/day}$ 로 나타났으며, 각각 물질의 전체 위해도는 0.0004-4.83% 범위로 나타나 검토된 안전성 평가 항목들은 국민생활 건강에 위해를 끼치지 않는 안전한 수준인 것으로 확인 되었다.

새 제품을 대상으로 한 본 연구결과 도자기제 중 납의 위해도가 4.83%로 가장 높게 산출되었으나 2017년 Choi 등¹⁸⁾의 연구결과에 따르면 도자기제 식기류의 경우 수세미 등 도구를 사용하여 세척하거나 세척 회수를 증가시킬수록 중금속 이행량이 감소하므로 새 제품의 경우 재질 내에 유리되어 잔류하고 있는 중금속이 최초 실험에서 높게 검출될 수 있으나, 실제 일상생활 속에서 반복적으로 사용할 경우 중금속 검출량과 위해도는 크게 줄어들 것으로 추정된다. 이러한 결과는 향후 식품용 기구 및 용기·포장의 안전관리를 위한 중요한 자료로 활용될 수 있으므로 지속적인 모니터링이 필요하다. 또한 재질 별로 보다 세분화된 안전성 평가를 위해서 재질별 1일 평균 섭취량에 대한 심층적인 연구가 필요할 것으로 보인다.

Acknowledgement

본 연구는 2018년도 식품의약품안전처의 연구개발비 (14161식품안015)로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

국문요약

국내에 유통되는 식품용 기구 및 용기·포장 중 4종류(유리제, 도자기제, 법랑 및 옹기류)의 재질, 총 198건을 수거하여 식품으로 이행 가능성이 있는 중금속(납, 카드뮴, 비소 및 안티몬)에 대하여 이행량을 ICP-MS 로 조사하였다. 식품유사용매는 4% 초산을 사용하여 25°C를 유지하면서 24시간 방치한 액을 시험용액으로 하였으며, 시험법 검증을 위하여 검량선, 검출한계, 정량한계, 회수율, 정밀성 및 측정불확도를 산출하였다. 이행량 조사 결과 유리제의 경우 납과 카드뮴은 각각 N.D.-752.21 µg/L, N.D.-1.99 µg/L 이고, 도자기제는 납, 카드뮴 및 비소가 각각 N.D.-1,955.86 µg/L, N.D.-74.06 µg/L, N.D.-302.40 µg/L 이며, 법랑의 납, 카드뮴 및 안티몬은 각각 N.D.-4.48 µg/L, N.D.-7.00 µg/L, N.D.-52.00 µg/L 이었다. 그리고 옹기류의 납, 카드뮴 및 비소는 각각 N.D.-13.68 µg/L, N.D.-0.04 µg/L, N.D.-6.71 µg/L 수준으로 확인 되었다. 이와 같은 결과를 근거로 유리제 등으로부터 식품으로 이행 가능한 중금속의 위해도는 총 섭취량대비 4.83% 이하로 비교적 안전한 것으로 판단된다. 또한, 본 연구결과는 국내에서 유통중인 유리제 등의 식품용 기구 및 용기·포장은 모두 국내의 기준·규격에 적합함을 확인하였다.

References

1. Ministry of Food and Drug Safety, 2016. Production of food and food additives. Korea, pp. 95-96.
2. Ministry of Food and Drug Safety, 2018. Standards and specifications for food utensils, containers and packages. Korea.
3. Ministry of Food and Drug Safety, 2018. The analysis method of the migration from utensils, containers and packages. Korea.
4. Turner, A., High levels of migratable lead and cadmium on decorated drinking glassware, *Sci. Total Environ.*, **616-617**, 1498-1504 (2018).
5. International Agency for Research on Cancer, 2019, Agents classified by the IARC monographs, HYPERLINK "https://en.wikipedia.org/wiki/Category:Scientific_organizations_based_in_France" France, Volume 1-125.
6. Park, S.J., Park, S.R., Kim, M.G., Choi, J.C., A study on the migration of heavy metals from polycarbonate food contact materials using an inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). *Korean J. Packag. Sci. Tech.*, **24**(3), 107-112 (2018).
7. Kim, H.Y., Park, S.Y., Jo, Y.E., Park, Y.C., Park, S.J., Kim, M.H., Monitoring of heavy metals migrated from polylactide (pla) food contact materials in Korea. *J. Food Hyg. Saf.*, **33**, 102-109 (2018).
8. Ministry of Food and Drug Safety, 2018. The analysis method of the migration from utensils, containers and packages, Korea.
9. Bratinova, S., Raffael, B., Simoneau, C., 2009. Guidelines for performance criteria and validation procedures of analytical methods used in controls of food contact materials. European Commission.
10. Elison, S. L. R., Roesslein, M. I., and Williams, A., 2000. EURACHEM/CITAC Guide: Quantifying uncertainty in analytical measurement. Eurachem. London, UK, pp. 32-94.
11. International Organization for Standardization, 1995. Guide to the expression of uncertainty in measurement, Switzerland.
12. Mohamed, N., Chin, Y. M., Pok, F. W., Leaching of lead from local ceramic tableware. *Food Chem.*, **54**(3), 245-249 (1995).
13. Aderemi, T.A., Adenuga, A.A., Oyekunle, J.A.O., Ogunfowokan, A.O., High level leaching of heavy metals from colorful ceramic foodwares: a potential risk to human. *Environ. Sci. Pollut. R.*, **24**(20), 17116-17126 (2017).
14. Hight, S.C., Determination of lead and cadmium in ceramicware leach solutions by graphite furnace atomic absorption spectroscopy: Method development and interlaboratory trial. *J. AOAC Int.*, **84**(3), 861-872 (2001).
15. Gonzalez-Soto, E., Gonzalez-Rodriguez, V., Lopez-Suarez, C., Castro-Romero, J.M., Perez-Iglesias, J., Fernandez-Solis, J.M., Migration of lead and cadmium from ceramic materials used in food preparation. *B. Environ. Contam. Tox.*, **65**(5), 598-603 (2000).
16. Choi, J.C., Park, S.J., Goh, H., Lee, J.Y., Eom, M.O., Kim, M.H., Study on migration of heavy metals from kitchen utensils including glassware, ceramics, enamel, earthenware and plastics. *J. Food Hyg. Saf.*, **29**, 334-339 (2014).
17. Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives and World Health Organization, 2011. Evaluation of certain food additives and contaminants: Seventy-third report of the Joint FAO/WHO expert committee on food additives, Geneva, Switzerland.
18. Mir-marques, A., LuisaCervera, M., laGuardia, M., Meneral analysis of human diets by spectrometry methods, *Trends Anal. Chem.*, **82**, 457-467 (2016).
19. Ministry of Food and Drug Safety, 2017. Study on the materials migrated from kitchen utensils during repeated use, Korea, pp 88-101.