

Influence of usage environment from camping cooking utensils on migration of hazardous metals

Jin-hee Lee^{1,2}, Ji-Yeon Kim¹, Ye-Seul Park¹, Sang-Gyu Park¹, Jae-Ho Lee¹,
Jong-Ho Yoon¹, Gyung-Tae Kim¹, Gi-Dong Han^{2*}

¹Department of Pharmaceutical Chemicals, Daegu Metropolitan City Institute of Health and Environment, Deagu 42183, Korea

²Department of Food Science and Technology College of Life Applied Science, Yeungnam University, Gyeongsan 38541, Korea

사용 환경에 따른 캠핑용 조리 기구로부터 유해금속 용출의 변화

이진희^{1,2} · 김지연¹ · 박예슬¹ · 박상규¹ · 이재호¹ · 윤종호¹ · 김경태¹ · 한기동^{2*}

¹대구광역시 보건환경연구원 약품화학과, ²영남대학교 생명응용과학대학 식품공학과

Abstract

Hazardous metals leaching experiment was carried out in accordance with various usage environments for camping cooking utensils distributed in the market. There was a significant difference in the degree of migration for lead, arsenic, cadmium and nickel depending on the solvent and how to use, although they were all appropriate for criteria. In general, the migrated amount of aluminum was increased in acidic condition, and the migrated amount of arsenic was increased in salty condition. Physical scratches increased the overall release of hazardous metals from the portable pots and pans for camping in all solvents. Especially, in 0.5% citric acid solution, cadmium was migrated by physical scratch in stainless steel and hard aluminum pots and pans. The longer the leaching time, the higher the migration of aluminum in acid condition and arsenic in basic condition. From these results, it is desirable to use the cooking utensil for camping without being exposed to strong acidic or basic solution and scratches in order to reduce the migration of hazardous metals from them.

Key words : hazardous metal, cooking utensil, ICP-OES

서 론

국내 캠핑 시장은 2003년부터 10년 넘게 양적 성장을 지속했다. 소득 수준의 향상과 주 5일제 도입에 따른 여가 시간의 증가에 따라, 도심 속 단조로운 생활을 벗어나 아름다운 자연과 함께 즐기려는 캠핑 인구의 증가는 시장의 성장을 이끌었다. 통계청에 따르면, 캠핑 인구는 2011년 60만 명에서 2014년에 300만 명을 넘는 것으로 조사되었으며, 국내외 캠핑 관련 브랜드도 넘쳐나고 있다. 캠핑용 조리 기구는 크게 코펠, 그릴, 석쇠로 구분되어지며, 코펠은 금속

제 냄비들과 팬 그리고 식기들로 구성되어 있다. 금속제 냄비는 스테인레스, 알루미늄, 티타늄 재질 제품이 주로 이루고, 팬의 경우는 불소수지 제품이 주로 많다(1).

조리 기구는 요리하는 동안 음식과 지속적으로 접촉되기 때문에 안전성에 대한 소비자의 관심이 증가되고 있는데, 특히 금속제 조리 기구는 구입 후 장기간 사용된다는 점에서 유해금속과 같은 물질이 조리 과정에서 2차로 오염될 수 있어서 그 중요성이 더욱 크다.

용출되는 유해 금속의 특성을 살펴보면, 납은 인체의 거의 모든 조직과 시스템에 영향을 미치고 인체에 축적되는 독성 유해 금속이다. 음식물과 공기 등을 통해 체내로 흡수되며 인체에는 약 120 mg의 납이 있는데, 혈액에 0.2 mg/kg, 뼈에 3-30 mg/kg, 조직에 0.2-3.0 mg/kg 농도로 들어있다. 납 중독의 전형적인 증상은 두통, 복통, 구토, 빈혈, 경련, 혼수, 만성 신장염, 중추 신경계 장애 등인데, 높은 농도의 납에 중독되면 성인이나 어린이 모두 뇌와 신장이 손상되어

*Corresponding author. E-mail : gdhan1@ynu.ac.kr
Phone : 82-53-810-2957, Fax : 82-53-810-4662
Received 19 October 2017; Revised 6 December 2017;
Accepted 7 December 2017.
Copyright © The Korean Society of Food Preservation. All rights reserved.

Siheung, Korea)는 유해 중금속 분석용 등급을 사용하였으며, 증류수는 Millipore사의 초 순수장치(Milli-Q Direct 16 system, Darmstadt, Germany)로 제조한 저항 값 18.2 MΩ 이상인 정제수를 사용하였다. 분석을 위한 표준 용액은 Quality control standard 21(As, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sr, Ti, Tl, V, Zn 100 µg/mL, Perkin Elmer, USA)과 Al(1,000 µg/mL, Perkin Elmer)을 사용하였으며 회수율 검증을 위해 ERA 표준인증물질(A Waters Company, P255-500)을 사용하였다.

실험 용액 제조

다양한 조건에서의 납, 비소, 카드뮴, 니켈 및 알루미늄의 용출을 살펴보기 위해 용출 용액을 증류수, 0.5% citric acid 용액 및 1% NaCl 용액으로 준비하여 식품용 기구 및 용기·포장 공전에 따라 100℃로 유지하면서 30분, 2시간, 6시간 용출 시간을 달리하면서 실험용액을 제조하였다. 또한 캠핑용품의 사용 빈도에 따른 용출 정도를 알아보기 위해 각 재질별 시료에 Glass plate cutter(Diamond Tipped With Turet Head, Newfield, NY, USA)를 사용하여 5 cm의 스크래치 5개를 인위적으로 각 용기 바닥에 내고 위와 동일한 방법으로 100℃로 유지하면서 30분의 용출 시간을 주어 실험용액을 제조하였다.

기기 조건 및 분석 방법

납, 비소, 카드뮴, 니켈 및 알루미늄의 유해 금속 분석은 유도결합플라즈마 발광광도측정기(ICP-OES, Optima 8300 DV, Perkin Elmer, USA)를 사용하였으며 분석 조건은 Table 2와 같다.

Table 2. Operating conditions and data acquisition parameters for ICP-OES spectrometer

Parameter	Wavelength	Parameter	Operating conditions
Pb	220.353	RF power	1,300 watts
As	193.696	Nebulizer flow	0.65 L/min
Cd	228.802	Auxiliary flow	0.2 L/min
Ni	231.604	Plasma flow	12.0 L/min
Al	396.153	Sample flow	1.5 L/min

검량선 작성 및 검출 한계, 정량 한계

검출 한계, 정량 한계 및 회수율 실험을 위하여 유리 용기를 공실험용으로 사용하였다. 검량선 작성은 납, 비소, 카드뮴, 니켈 및 알루미늄 표준 용액을 증류수, 0.5% citric acid 용액 및 1% NaCl 용액으로 희석하여 0.01, 0.2, 1, 2 µg/mL의 농도에서 검량선을 작성하였으며, linearity(R²)=0.9998 이상으로 양호한 직선성을 보여 주었다(Table 3).

검출 한계와 정량 한계는 공실험용 유리 용기에 증류수, 0.5% citric acid 용액 및 1% NaCl 용액으로 납, 비소, 카드뮴,

니켈 및 알루미늄 표준 용액을 희석한 후(납, 비소, 카드뮴, 니켈 및 알루미늄 0.05 µg/mL) 100℃로 유지하면서 30분간 용출시킨 각 7개의 시료를 측정하여 검출 한계, 정량 한계 값을 계산하였다(Table 4)(8,9).

Table 3. Linearity of the hazardous metals according to different migrant solution

Parameter	Distilled water	Citric acid solution (0.5%)	NaCl solution (1%)
Pb	>0.9999	>0.9999	>0.9999
As	>0.9999	>0.9999	>0.9999
Cd	>0.9999	>0.9999	>0.9999
Ni	>0.9999	>0.9999	>0.9999
Al	>0.9998	>0.9998	>0.9999

Table 4. LOD and LOQ of the hazardous metals according to different migrant solution at 100℃ for 30 min

Parameter	(µg/kg)					
	Distilled water		Citric acid solution (0.5%)		NaCl solution (1%)	
	LOD ¹⁾	LOQ ²⁾	LOD	LOQ	LOD	LOQ
Pb	2.48	8.81	1.02	3.36	2.84	9.37
As	2.00	6.59	1.66	5.47	2.46	8.11
Cd	0.45	1.48	0.47	1.56	0.53	1.75
Ni	0.57	1.89	0.28	0.91	1.42	4.68
Al	3.95	13.02	1.60	5.30	1.80	5.95

¹⁾Limit of detection=3×σ/m (σ, standard deviation of area; m, slope of calibration curve).
²⁾Limit of quantification=3.3×LOD.

회수율 실험은 공실험용 유리 용기에 용출 용액을 증류수, 0.5% citric acid 용액 및 1% NaCl 용액으로 납, 비소, 카드뮴, 니켈 및 알루미늄 표준 용액을 희석한 후(납, 비소, 카드뮴, 니켈, 알루미늄 0.5(µg/kg)/mL) 100℃로 유지하면서 30분간 용출시킨 각 3개의 시료를 측정하여 회수율 값을 계산하였다(Table 5).

표준물질의 회수율 실험은 회수율 검증 및 분해 효율과 측정 감도를 비교하기 위하여 일정 농도의 금속을 함유하고 있는 ERA 표준인증물질을 이용하여 용출 용액을 증류수, 0.5% citric acid 용액 및 1% NaCl 용액으로 희석한 후 식품용 기구 및 용기·포장 공전에 따라 100℃로 유지하면서 30분간 용출시킨 각 3개의 시료를 측정하여 회수율 값을 계산하였다(Table 6).

통계 처리

모든 실험은 3회 반복을 실시하여 평균치와 표준편차로 나타내었고, IBM SPSS Statics 23을 이용하여 일원분산분석과 사후검정으로 ANOVA(Analysis of variance)를 사용하

Table 5. Recovery rates of the hazardous metals according to different migrant solution at 100°C for 30 min

Parameter	Distilled water		Citric acid solution (0.5%)		NaCl solution (1%)	
	Recovery (%) ¹⁾	RSD (%) ²⁾	Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)
Pb	100.5	1.22	101.3	0.82	99.8	1.26
As	99.8	1.51	101.2	0.53	103.9	0.91
Cd	101.1	0.94	101.6	1.10	100.6	1.94
Ni	103.3	0.68	105.1	0.44	104.5	2.64
Al	100.4	0.87	101.5	2.07	99.4	2.42

¹⁾Average values obtained from three measurements.²⁾Standard deviation/Average value×100.**Table 6. Measurement of certified reference material (CRM) according to different migrant solution at 100°C for 30 min**

Element	Migrant solution	Certified		Measured		Recovery (%)	RSD (%) ³⁾
		Average (µg/mL) ¹⁾	Uncertainty (%)	Average (µg/mL)	SD ²⁾		
Pb	Distilled water			0.302	0.004	100.1	1.38
	Citric acid solution (0.5%)	0.302	0.466	0.306	0.003	101.2	1.05
	NaCl solution (1%)			0.303	0.005	100.3	1.75
As	Distilled water			0.393	0.008	101.0	2.08
	Citric acid solution (0.5%)	0.389	0.574	0.393	0.002	101.1	0.39
	NaCl solution (1%)			0.402	0.004	103.3	1.12
Cd	Distilled water			0.751	0.004	101.0	0.50
	Citric acid solution (0.5%)	0.743	0.460	0.755	0.006	101.7	0.73
	NaCl solution (1%)			0.756	0.010	101.7	1.33
Ni	Distilled water			1.198	0.003	104.1	0.26
	Citric acid solution (0.5%)	1.150	0.458	1.213	0.002	105.4	0.17
	NaCl solution (1%)			1.207	0.012	105.0	0.99
Al	Distilled water			1.833	0.020	93.5	1.10
	Citric acid solution (0.5%)	1.960	4.980	1.847	0.013	94.2	0.72
	NaCl solution (1%)			1.865	0.011	95.1	0.59

¹⁾Average values obtained from three measurement.²⁾Standard deviation.³⁾Standard deviation/Average value×100.

여 평균값들 간의 유의성을 검정하였다($p < 0.05$).

결과 및 고찰

용출 용액에 따른 재질별 유해 금속 용출량

100°C에서 30분간 가열한, 용출 용액에 따른 재질별 납, 비소, 카드뮴, 니켈 및 알루미늄 평균 용출량은 Table 7과 같다. 스테인레스 재질 코펠은 0.5% citric acid 용액에서 니켈 0.007 mg/L와 알루미늄 0.021 mg/L, 1% NaCl 용액에서 비소 0.006 mg/L가 검출되었으며, 다른 조건에서는 불검출 또는 0.001 mg/L 이하였다. 경질알루미늄 재질 코펠은

증류수에서 알루미늄 0.007 mg/L, 0.5% citric acid 용액에서 니켈 0.005 mg/L와 알루미늄 51.97 mg/L, 1% NaCl 용액에서 비소 0.008 mg/L가 검출되었으며, 다른 조건에서는 불검출 또는 0.002 mg/L 이하였다. 연질알루미늄 재질 코펠은 0.5% citric acid 용액에서 알루미늄 24.89 mg/L, 1% NaCl 용액에서 비소 0.006 mg/L가 검출되었으며, 다른 조건에서는 불검출 또는 0.002 mg/L 이하였다. 마지막으로, 불소수지 코팅 불판은 0.5% citric acid 용액에서 알루미늄 0.040 mg/L가 검출되었으며, 다른 조건에서는 불검출 또는 0.001 mg/L 이하였다.

식품용 기구 및 용기·포장 공전에 따른 금속제의 중금속 용출량의 규격 기준은 납 0.4 mg/L 이하, 비소 0.2 mg/L

Table 7. Average concentration of the migrated hazardous metals according to different migrant solutions at 100°C for 30 min

(mg/L)

Materials	solution	Pb	As	Cd	Ni	Al
Stainless steel	Distilled water	ND ¹⁾	0.001 (0.001) ²⁾ ND-0.002 ³⁾	ND	0.000 (0.001) ND-0.001	ND
	Citric acid solution (0.5%)	0.001 (0.001) ND-0.002	0.001 (0.002) ND-0.003	ND	0.007 (0.003) 0.005-0.010	0.021 (0.009) 0.012-0.029
	NaCl solution (1%)	ND	0.006 (0.001) 0.005-0.007	ND	ND	0.001 (0.002) ND-0.003
Hard aluminium	Distilled water	ND	0.001 (0.002) ND-0.003	ND	0.001 (0.001) ND-0.001	0.007 (0.001) ⁴⁾ 0.006-0.008
	Citric acid solution (0.5%)	0.000 (0.001) ND-0.001	ND	ND	0.005 (0.002) ^{**} 0.003-0.006	51.97 (4.402) 47.50-56.30
	NaCl solution (1%)	ND	0.008 (0.002) 0.007-0.010	ND	ND	0.002 (0.002) ND-0.003
Soft aluminium	Distilled water	ND	ND	ND	0.001 (0.000) 0.001	0.001 (0.002) ND-0.004
	Citric acid solution (0.5%)	ND	ND	ND	0.002 (0.000) ^{***} 0.002	24.89 (3.130) ^{****} 21.45-27.57
	NaCl solution (1%)	ND	0.006 (0.002) 0.004-0.008	ND	0.000 (0.001) ND-0.001	0.002 (0.002) ND-0.003
Fluoro-carbon resin	Distilled water	ND	0.001 (0.002) ND-0.003	ND	0.001 (0.001) ND-0.001	ND
	Citric acid solution (0.5%)	0.001 (0.001) ND-0.002	0.001 (0.001) ND-0.002	ND	ND	0.040 (0.003) ^{*****} 0.037-0.043
	NaCl solution (1%)	ND	0.001 (0.002) ND-0.004	ND	0.000 (0.001) ND-0.001	0.001 (0.001) ND-0.002

¹⁾Not detected.

²⁾Average (Standard Deviation).

³⁾Minimum concentration-Maximum concentration.

⁴⁾*, **, ***, ****, ***** p-value shows significant differences of hazardous metal concentration between non-scratch and scratch on the bottom of a pot (p<0.05).

이하, 카드뮴 0.1 mg/L 이하, 니켈 0.1 mg/L 이하로 본 연구 결과에서는 모두 기준에 적합한 것으로 나타났다. Choi 등 (10)과 Lee 등(11)의 조사에서도 기준을 초과한 경우는 없었다. 규격 기준이 없는 알루미늄의 경우는 0.5% citric acid 용액에서 스테인레스 재질 코펠 0.021 mg/L, 경질알루미늄 재질 코펠 51.97 mg/L, 연질알루미늄 재질 코펠 24.89 mg/L로 높게 용출되었다. 최고 236.93 mg/L까지 용출되었다는 식품의약품안전처의 2005년 조사결과(12)보다는 낮은 수준이며 제품 종류에 따라 용출량에 차이가 있는 것으로 보인다.

비소는 1% NaCl 용액에서 스테인레스와 연질알루미늄 재질 코펠 0.006 mg/L, 경질알루미늄 재질 코펠 0.008 mg/L로 증류수와 0.5% citric acid 용액에서 보다 다소 높게 용출되었다. 니켈은 0.5% citric acid 용액에서 스테인레스 재질 코펠이 0.007 mg/L로 증류수와 1% NaCl 용액에서 보다 다소 높게 용출되었는데, 이는 스테인레스 304 코펠의 8.0-10.5% 니켈 조성 특성 때문으로 사료된다.

용출 용액에 따른 재질별 유해 금속 용출량 분석 결과, 산성 조건에서는 알루미늄 용출량이 증가하고, 염기성 조

건에서는 비소 용출량이 증가하는 것으로 나타나 Kim 등 (13), Lee 등(14)의 연구 결과와 유사한 결과를 얻었다. 따라서 알루미늄 재질 코펠의 경우, pH가 낮은 음식인 김치, 과일주스, 소스류 등을 담아두거나 산을 첨가하는 조리법을 피하는 것이 의도하지 않는 알루미늄의 섭취를 줄일 수 있는 안전한 방법으로 생각된다. 다른 용출 용액에 비해 1% NaCl 용액에서 비소가 비교적 높게 검출되었는데 이는 소금물과 비소 용출에 관하여 그 상관관계에 대한 보충 연구가 더 필요할 것으로 사료된다.

물리적 스크래치를 가한 후 용출 용액에 따른 재질별 유해 금속 용출량

물리적 스크래치를 가한 후 100°C에서 30분간 가열한 용출 용액에 따른 재질별 유해 금속 평균 용출량은 Table 8과 같다. 스테인레스 재질 코펠은 0.5% citric acid 용액에서 니켈 0.009 mg/L와 알루미늄 0.021 mg/L, 1% NaCl 용액에서 비소 0.009 mg/L가 검출되었으며, 다른 조건에서는 불검출 또는 0.001 mg/L이하였다. 경질알루미늄 재질 코펠은 증류수에서 알루미늄 0.025 mg/L, 0.5% citric acid 용액에서

Table 8. Average concentration of the migrated hazardous metals according to different migrant solutions and scratch on the bottom of a pot at 100°C for 30 min

Materials	Solution	Pb	As	Cd	Ni	Al
Stainless steel	Distilled water	ND ¹⁾	ND	ND	0.000 (0.001) ²⁾ ND-0.001 ³⁾	ND
	Citric acid solution (0.5%)	0.000 (0.001) ND-0.001	ND	0.000 (0.001) ND-0.001	0.009 (0.001) 0.009-0.010	0.021 (0.008) 0.013-0.028
	NaCl solution (1%)	ND	0.009 (0.004) 0.004-0.012	ND	ND	0.001 (0.001) ND-0.002
Hard aluminium	Distilled water	ND	ND	ND	0.000 (0.001) ND-0.001	0.025 (0.004) ⁴⁾ 0.022-0.030
	Citric acid solution (0.5%)	ND	ND	0.001 (0.001) ND-0.002	0.014 (0.002) ^{**} 0.013-0.017	53.86 (3.411) 50.30-57.10
	NaCl solution (1%)	ND	0.010 (0.006) 0.004-0.015	ND	ND	0.005 (0.002) 0.004-0.007
Soft aluminium	Distilled water	0.001 (0.002) ND-0.003	0.001 (0.002) ND-0.003	ND	0.001 (0.002) ND-0.003	ND
	Citric acid solution (0.5%)	0.003 (0.003) ND-0.006	ND	ND	0.011 (0.001) ^{***} 0.010-0.012	31.78 (1.662) ^{****} 30.25-33.55
	NaCl solution (1%)	ND	0.006 (0.003) 0.003-0.009	ND	ND	0.007 (0.005) 0.003-0.012
Fluoro-carbon resin	Distilled water	ND	0.001 (0.001) ND-0.002	ND	ND	0.001 (0.002) ND-0.004
	Citric acid solution (0.5%)	0.003 (0.001) 0.002-0.004	0.002 (0.003) ND-0.005	ND	0.000 (0.001) ND-0.001	0.055 (0.008) ^{*****} 0.048-0.064
	NaCl solution (1%)	ND	0.003 (0.003) ND-0.006	ND	0.001 (0.001) ND-0.001	0.003 (0.002) 0.002-0.006

¹⁾Not detected.²⁾Average (Standard Deviation).³⁾Minimum concentration-Maximum concentration.⁴⁾*****,***,** p-value shows significant differences of hazardous metal concentration between non-scratch and scratch on the bottom of a pot (p<0.05).

니켈 0.014 mg/L와 알루미늄 53.86 mg/L, 1% NaCl 용액에서 비소 0.010 mg/L와 알루미늄 0.005 mg/L가 검출되었으며, 다른 조건에서는 불검출 또는 0.001 mg/L 이하였다. 연질알루미늄 재질 코펠은 0.5% citric acid 용액에서 니켈 0.011 mg/L와 알루미늄 31.78 mg/L, 1% NaCl 용액에서 비소 0.006 mg/L와 알루미늄 0.007 mg/L가 검출되었으며, 다른 조건에서는 불검출 또는 0.003 mg/L 이하였다. 마지막으로, 불소수지 코팅 불판은 0.5% citric acid 용액에서 알루미늄 0.055 mg/L로 검출되었으며, 다른 조건에서는 불검출 또는 0.003 mg/L 이하였다.

스크래치를 가하기 전의 용출 용액에 따른 재질별 유해 금속 용출 결과(Table 7)와 물리적 스크래치를 가한 후의 용출 용액에 따른 재질별 유해 금속 용출 결과(Table 8)에 대하여 t-test를 실시한 결과, 경질알루미늄 재질 코펠은 증류수에서 알루미늄, 0.5% citric acid 용액에서 니켈이 유의하였으며, 연질알루미늄 재질 코펠은 0.5% citric acid 용액에서 니켈과 알루미늄이 유의하였고, 불소수지 코팅 불판은 0.5% citric acid 용액에서 알루미늄이 유의한 것으로 나타났다(p<0.05).

물리적 스크래치를 가한 후 용출 용액에 따른 재질별 유해 금속 용출량은 스크래치가 없는 경우 보다 일부 조건 상에서 증가 되었다. 실제 더 많은 스크래치 상태에 있을 경우에는 유해 금속 용출량이 지속적으로 증가 될 것으로 사료된다.

용출 시간에 따른 재질별, 용출 용액별 유해 금속 용출량의 변화

스테인레스, 경질알루미늄, 연질알루미늄 재질 코펠 및 불소수지 코팅 불판을 대상으로 용출 용액별로 가열 시간 (0.5, 2, 6 h)을 늘여가며 조사한 결과는 Fig. 1-7과 같다. 가열 시간 증가에 따른 납의 평균 용출량은 0.5% citric acid 용액에서 불소수지 코팅 불판이 0.001 mg/L에서 0.004 mg/L로 증가 되었다(Fig. 1). 스테인레스, 경질알루미늄, 연질알루미늄 재질 코펠은 불검출 또는 0.002 mg/L 이하로 용출 시간 증가에 따른 변화가 적게 나타났다.

가열 시간 증가에 따른 비소의 평균 용출량은 0.5% citric acid 용액에서 불소수지 코팅 불판이 0.001 mg/L에서 0.009

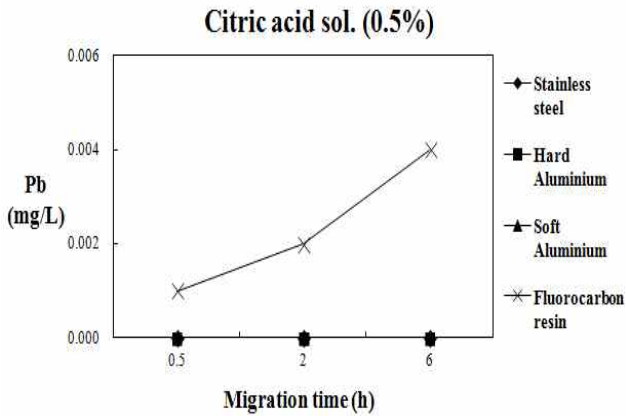


Fig. 1. Change of lead concentration as the increase of migrant time in 0.5% citric acid solution at stainless steel, hard aluminium, soft aluminium and fluorocarbon resin.

Results are shown as average bar (-) of three experiments in each samples (◆, ■, ▲, ×).

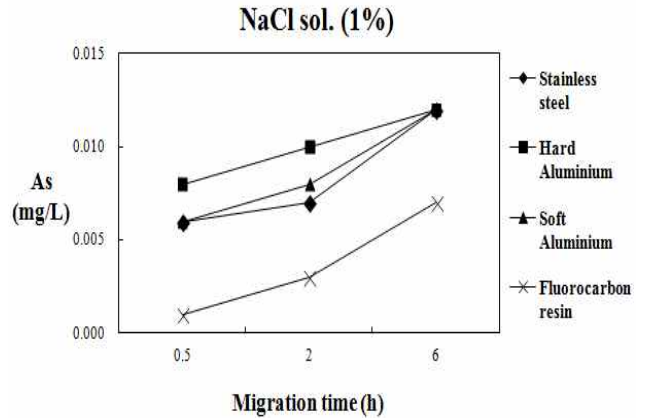


Fig. 3. Change of arsenic concentration as the increase of migrant time in 1% NaCl solution at stainless steel, hard aluminium, soft aluminium and fluorocarbon resin.

Results are shown as average bar (-) of three experiments in each samples (◆, ■, ▲, ×).

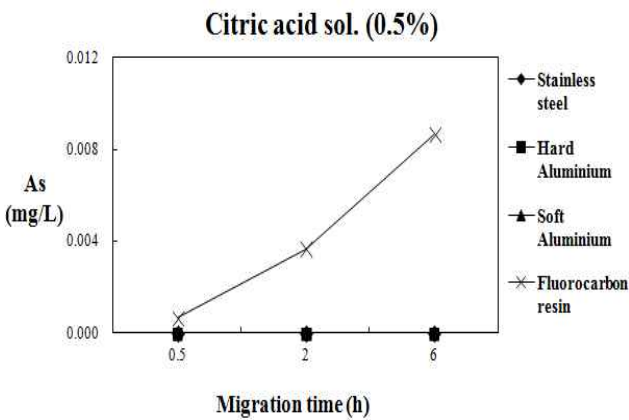


Fig. 2. Change of arsenic concentration as the increase of migrant time in 0.5% citric acid solution at stainless steel, hard aluminium, soft aluminium and fluorocarbon resin.

Results are shown as average bar (-) of three experiments in each samples (◆, ■, ▲, ×).

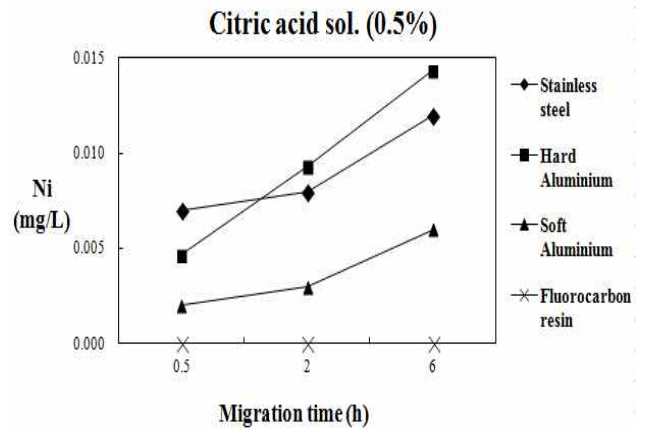


Fig. 4. Change of nickel concentration as the increase of migrant time in 0.5% citric acid solution at stainless steel, hard aluminium, soft aluminium and fluorocarbon resin.

Results are shown as average bar (-) of three experiments in each samples (◆, ■, ▲, ×).

mg/L로 증가 되었고(Fig. 2), 1% NaCl 용액에서는 스테인레스 재질 코펠은 0.006 mg/L에서 0.012 mg/L로 경질알루미늄 재질 코펠은 0.008 mg/L에서 0.012 mg/L, 연질알루미늄 재질 코펠은 0.006 mg/L에서 0.011 mg/L로 불소수지 코팅 불판은 0.001 mg/L에서 0.007 mg/L로 증가되었다(Fig. 3). 나머지 조건에서는 불검출 또는 0.002 mg/L이하로 용출 시간 증가에 따른 변화가 적게 나타났다.

카드뮴은 모든 재질 및 용출 용액 조건에서 불검출 또는 0.002 mg/L이하로 용출 시간 증가에 따른 변화가 적게 나타났다.

가열 시간 증가에 따른 니켈의 평균 용출량은 0.5% citric acid 용액에서 스테인레스 재질 코펠은 0.007 mg/L에서 0.012 mg/L로 경질알루미늄 재질 코펠은 0.005 mg/L에서 0.014 mg/L로 연질알루미늄 재질 코펠은 0.002 mg/L에서

0.006 mg/L로 증가되었다(Fig. 4). 나머지 조건에서는 불검출 또는 0.002 mg/L 이하로 용출 시간 증가에 따른 변화가 적게 나타났다.

가열 시간 증가에 따른 알루미늄의 평균 용출량은 증류수에서 경질알루미늄 재질 코펠은 0.007 mg/L에서 0.019 mg/L로 연질알루미늄 재질 코펠은 0.001 mg/L에서 0.007 mg/L로 불소수지 코팅 불판은 불검출에서 0.006 mg/L로 증가 되었고(Fig. 5), 0.5% citric acid 용액에서 스테인레스 재질 코펠이 0.021 mg/L에서 0.068 mg/L로 경질알루미늄 재질 코펠은 51.97 mg/L에서 96.47 mg/L로 연질알루미늄 재질 코펠은 24.89 mg/L에서 72.71 mg/L로 불소수지 코팅 불판은 0.040 mg/L에서 0.190 mg/L로 증가되었다(Fig. 6). 1% NaCl 용액에서 가열 시간 증가에 따른 알루미늄의 평균 용출량은 연질알루미늄 재질 코펠이 0.002 mg/L에서 0.008

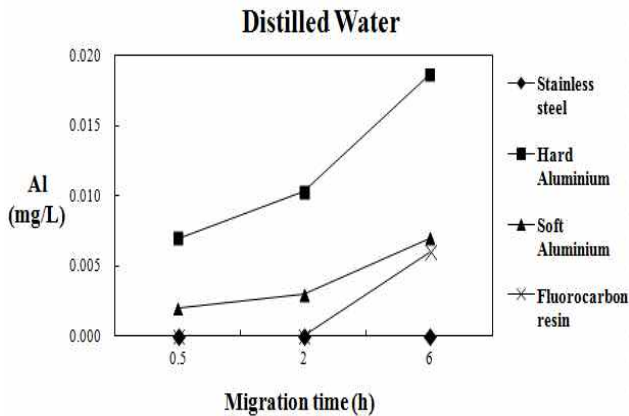


Fig. 5. Change of aluminium concentration as the increase of migrant time in distilled water at stainless steel, hard aluminium, soft aluminium and fluorocarbon resin.

Results are shown as average bar (-) of three experiments in each samples (◆, ■, ▲, ×).

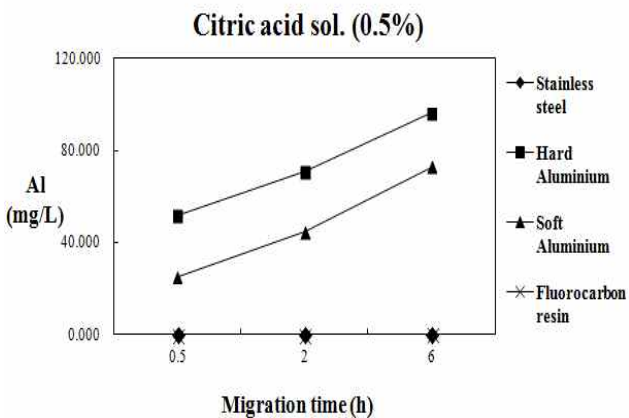


Fig. 6. Change of aluminium concentration as the increase of migrant time in 0.5% citric acid solution at stainless steel, hard aluminium, soft aluminium and fluorocarbon resin.

Results are shown as average bar (-) of three experiments in each samples (◆, ■, ▲, ×).

mg/L로 증가되었다(Fig. 7). 나머지 조건에서는 불검출 또는 0.002 mg/L이하로 용출 시간 증가에 따른 변화가 적게 나타났다.

스테인레스 재질 코펠은 가열 시간이 증가할수록 0.5% citric acid 용액에서 니켈과 알루미늄 용출량이 2-3배 증가하였고, 1% NaCl 용액에서는 비소 용출량이 2배 증가하였다. 경질알루미늄과 연질알루미늄 재질 코펠의 경우, 0.5% citric acid 용액에서 니켈과 알루미늄 용출량은 2-3배 증가하였고, 1% NaCl 용액에서 비소는 1.5배 정도 증가하였다. 스테인레스와 알루미늄 재질 코펠은 산성과 염기성 조건에서 장시간 조리하지 않는 것이 바람직하며 식품으로의 중금속 이행을 줄일 수 있을 것으로 사료된다.

불소수지 코팅 불판은 가열 시간이 증가할수록 0.5%

citric acid 용액에서 납, 비소와 알루미늄 용출량이 4-5배 증가되는 것으로 나타났고, 1% NaCl 용액에서 비소 용출량이 3배 정도 증가하였다. 불소수지 코팅 불판 역시 pH가 낮은 음식을 장시간 조리하는 것은 바람직하지 않는 것으로 판단된다.

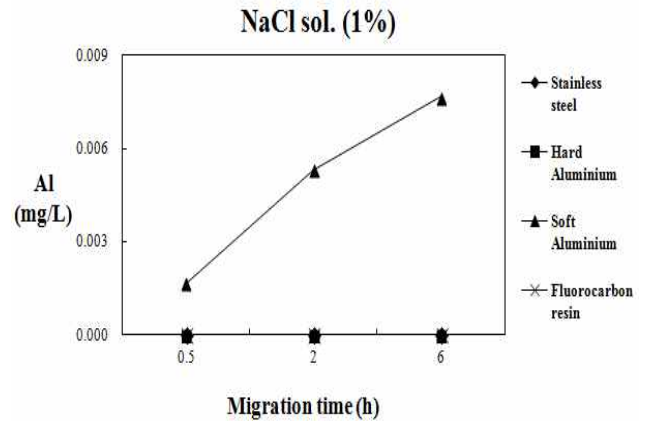


Fig. 7. Change of aluminium concentration as the increase of migrant time in 1% NaCl solution at stainless steel, hard aluminium, soft aluminium and fluorocarbon resin.

Results are shown as average bar (-) of three experiments in each samples (◆, ■, ▲, ×).

요 약

대구시내 대형마트에서 유통되고 있는 스테인레스, 경질 알루미늄, 연질알루미늄 재질 코펠 및 불소수지 코팅 불판에 대해 0.5% citric acid 용액에서 용출되는 유해 금속을 유도결합플라즈마 발광광도측정기(ICP-OES)로 측정한 결과, 식품용 기구 및 용기·포장 공전에 기준이 설정된 납, 카드뮴, 비소, 니켈의 경우는 모두 적합한 것으로 나타났다. 그러나 용출 용액과 사용 환경에 따라 그 용출 정도에 차이가 있는 것으로 나타났다. 증류수, 0.5% citric acid 용액, 1% NaCl 용액 등 용출 용액을 달리하여 30분간 가열한 뒤 평균 용출량을 비교한 결과, 증류수에서 경질알루미늄 재질 코펠의 알루미늄 용출량이 0.007 mg/L 수준이었으나, 0.5% citric acid 용액에서는 스테인레스 재질 코펠은 0.021 mg/L, 경질알루미늄 재질 코펠은 51.97 mg/L, 연질알루미늄 재질 코펠은 24.89 mg/L, 불소수지 코팅 불판은 0.040 mg/L로 증류수와 1% NaCl 용액에서의 용출량보다 높았다. 1% NaCl 용액에서 비소는 스테인레스와 연질알루미늄 재질 코펠 0.006 mg/L, 경질알루미늄 재질 코펠 0.008 mg/L로 증류수와 0.5% citric acid 용액에서의 용출량보다 다소 높게 용출되었다. 0.5% citric acid 용액에서 니켈이 스테인레스 재질 코펠이 0.007 mg/L로 증류수와 1% NaCl 용액에서의 용출량보다 다소 높게 용출되었는데, 이는 스테인레스 코펠의 니켈 조성 특성 때문으로 사료된다. 카드뮴은 모든

용액에서 검출되지 않았다.

물리적 스크래치를 가한 후의 용출 용액에 따른 유해 금속 용출량은 스크래치를 가하기 전보다 모든 용액에서 전반적으로 증가하는 것으로 조사되었다. 특히, 0.5% citric acid 용액에서는 스테인레스와 경질알루미늄 재질 코펠에서 카드뮴이 용출되는 것으로 나타났다.

용출 시간에 따른 유해 금속 용출량 변화를 살펴보면, 증류수에서는 경질알루미늄, 연질알루미늄 재질 코펠과 불소수지 코팅 불판의 알루미늄 용출량이 증가하였다. 0.5% citric acid 용액에서는 스테인레스, 경질알루미늄, 연질알루미늄 재질 코펠의 니켈과 알루미늄 용출량이 증가하였고, 불소수지 코팅 불판은 납, 비소, 알루미늄 용출량이 증가하였다. 1% NaCl 용액에서는 스테인레스, 경질알루미늄 재질 코펠과 불소수지 코팅 불판의 비소 용출량이 증가하였고, 연질알루미늄 재질 코펠의 비소와 알루미늄 용출량이 증가하였다.

References

1. Wernick S, Pinner R, Sheasby PG (1987) The Surface Treatment and Finishing of Aluminium and its Alloys. Vol. I, 5th Ed, Finishing Publications Ltd, UK, p 1-50
2. Maynard RL (2001) The Merck Index, Merck & CO INC, White House Station, NJ, USA, p 60, 136, 272, 967, 1165
3. Sencar J, Stibilj V, Milacic R (2004) Determination of aluminium in Slovenian foodstuffs and its leachability from aluminium-cookware. Food Chem, 85, 151-157
4. Gunnar FN, Bruce AF, Monica N, Lars TF (2007) Aluminium Handbook on the Toxicology of Metals. 3rd Ed, Academic Press, Burlington, VT, USA, p 339-352
5. Gramiccioni L, Ingrao G, Milana MR, Santaroni P, Tomassi G (1996) Aluminium levels in Italian diets and in selected foods from aluminium utensils. Food Addit Contam, 13, 767-774
6. Kamerud KL, Hobbie KA, Anderson KA (2013) Stainless steel leaches nickel and chromium into food during cooking. J Agric Foods Chem, 61, 9495-9501
7. World Health Organization. <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/en/> (accessed July 2017)
8. Croghan CW, Park NC, Egeghy PP (2003) Methods of dealing with values below the limit of detection using SAS. EPA Science Inventory
9. Kwon JW (2009) Definition and application of detection and quantification limits. Korean J Environ Agric, April 85-102
10. Choi JC, Park SJ, Goh HA, Lee JY, Eom MO, Kim MH (2014) A study on migration of heavy metals from kitchen utensils including glassware, ceramics, enamel, earthen and plastics. J Food Hyg Saf, 29, 334-339
11. Lee KH, Kwon KS, Jeon DH, Choi BH, Lee SH, Lee CW (1999) Migration mechanism of hazard elements from brass kitchenwares. J Korea Soc Packag Sci Technol, 5, 24-30
12. Lim JG (2005) The monitoring of harmful elements on food packaging (I)-Metallic kitchenware, Biodegradability disposable package. Report of Korea Environment & Merchandise Testing Institute, 1470002069, 15-76
13. Kim MS, Cho TH, Kim CK, Kim HS, Shin GY, Kim JH, Jung K (2014) Measurement of hazardous metals migrated from cooking utensils for camping. Report of Seoul Institute Health Environment, 29-36
14. Lee SH, Jung KJ, Lee YK, Sung JH, Eom MO, Lee YJ, Lim JG (2007) Monitoring of lead and antimony in metallic kitchenware. J Food Hyg Saf, 22, 52-56