한국환경분석학회지 제6권 (제2호) 95~99, 2003
J. of the Korean Society for Environmental Analysis

식품의 종이 포장재에 존재하는 중금속의 함량

조양희 · 박선오 · 우수민 · 함태식*
한국보건산업진흥원, *한서대학교 식품생물공학과

The Content of Heavy Metals in Food Packaging Paper Boards

Yang-Hee Cho, Seon-Oh Park, Soo-Min Woo, and Tae-Shik Hahm*
Dept. of Health Food Processing and Technology Korea Health Industry Development Institute
**Dept. of Food & Biotechnology, Hanseo University*

The Food packaging paper discharges a variety of substances including heavy metals. They not only persist in nature for a long time, but also are toxic to human via the food chain. The levels of five representative heavy metals- Cd, As, Pb, Cr and Ba were measured by Inductively coupled plasma emission spectrometry (ICP) in 118 different samples of food packaging paper boards The results of the present investigation show that most of the samples of food packaging paper board contain concentrations of heavy metals that are higher than the limits designated by the European Council. In addition, the results showed that a remarkable difference exists among the levels of heavy metals depending upon the procedure of sample pretreatment.

Key word: Missing, Heavy metal, Packing paper board, ICP

1. 서 론

식품산업에서 식품의 포장재로서 셀룰로오즈의 이용이 급격히 증가하고 있다. 종이와 종이로부터 가공된 물질이 전 세계적으로 이용되는 것은 가격이 낮을 뿐만이 아니라 이용하는데 안전하기 때문이다.[1)]

종이의 재생 즉 목재에 재생 셀룰로오즈를 첨가하여 식품포장재로 생산하는 것은 환경보호차원과 경제적인 관점에서 유리하여 그 생산량이 매우 증가하고 있다. 그러나 재생 종이를 식품포장재로 사용하는 것에는 유해물질의 혼입가능성 때문에 안전성에 대하여 의문이 제기되고 있다.[2)]

종이식품포장재에서 안전성의 관점에서 가장 많이 대두되는 사항은 납의 함량이다.[3)]

최근에는 다른 중금속이 관심사로 대두되고 있는데 유럽의회에서는 재생종이의 중금속함량에 대한 기준을 정하였다(Table. 1).[4)]

종이 포장재의 중금속 함량에 대한 연구는 많이 되어 있는데[5-10)] 식품의 포장재로 이용되는 종이재는 그 원료인 목재를 잘게 자른 칩에 증해액(주로 알칼리 용액)을 가하여 세척한 후 비표백 펄프(unbleached kraft pulp, UKP)를 만들고 이것을 염소나 이산화염소, 소다 등을 이용하여 표백한 것을 압착, 탈수, 건조, 절단 등의 과정을 거쳐서 표백펄프(bleached kraft pulp, BKP)로 만들어서 식품의 포장재로 이용하고 있다. 현재 국내에서는 대부분 화학펄프인 크라프트지가 사용되고 있고 대부분(80%) 수입펄프를 사용하고 있으며 이 중에서 20% 정도는 국내에서 유일하게 한곳의 회사로부터 원료를 공급받아 사용하고 있다. 주요 펄프 수입국은 미국, 러시아, 인도네시아, 호주, 남미 등으로 알려져 있다.

종이 포장재의 가공공정 중에서 종이의 원료인 나무, 칩, 펄프 등에 보존료(크롬계보존료), 아황산, 중금속류 등이 혼입 될 수 있고, 최종 종이제품 생산시 형광증백제, 포름알데히드 등이 혼입 될 수 있다.

본 연구에서는 수입 칩, 수입펄프(UKP, BKP) 14종, 국내산 떡펄프 1종, 국내산 BKP 1종, 고지류 7종, 식품용 포장지로서 인쇄하기 전의 가공지 3종, 시중에 유통중인 제품포장재 64종 등 총 91종의 시료를 펄프제

Table 1. Heavy metals purity limits (mg/kg) as stated by the Council of Europe

Chemical element	Extraction testa	Migration testb
Cadmium	0.5	0.005
Chromium VI	0.05	0.05
Lead	3	0.01
Mercury	0.3	0.005

[a]In distilled water, 24 hr at T=23℃
[b]In 3% acetic acid, 24 hr at T=40℃

Table 2. 시료의 종류

구분	품목	수량
종이 원료 (27종)	칩	1
	펄프	16
	고지원지	3
	고지펄핑액	1
	고지펄프	2
	골판지	1
	가공지	3
시중 유통 중인 제품 (67종)	유가공품	2
	축산가공품	1
	건과류	2
	비스킷류	6
	스낵과자류	1
	건어물류	1
	곡류	1
	껌류	1
	다류	2
	빵류	5
	복합조미식품	1
	분말차류	1
	마아가린류	1
	밀가루	1
	사탕류	3
	설탕	1
	당류가공품	1
	아이스크림	4
	위생용기 및 기타	12
	냅킨	2
	유탕면류	4
	주류	2
	초콜릿가공품	5
	과실주스	2
	음료	1
	캐러멜류	1
	파스타류	1
	팝콘용 옥수수가공품	1
	추출가공품	1
합계		94종

조 공정별로 As, Cd, Pb, Cr, Ba 등 중금속의 함량을 측정하여 보고하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

실험에 사용한 시료는 원료칩 1종, 종이원료가 되는 펄프류 16종과 재생용지로 사용되는 고지류 7종, 식품용 포장지로서 인쇄하기 전의 가공지 3종, 위생용기 1종, 시중에 유통 중인 종이 포장제품 64종을 선택하였다.

2.2. 실험방법

시료의 중금속 측정방법은 식품공전[11]에 따라 수행하였다. 검체 약 10 g을 정확히 달아서 킬달플라스크에 놓고 증류수 30 ml를 가하여 혼합시킨 후, 황산 5~10 ml 넣고 질산 10 ml을 주의하면서 가하고 킬달분해장치에서 가온하였다. 액은 일반적으로 처음에는 검은색으로 변한다. 연속적인 질산의 첨가에 따라 분해가 진전되면서 액이 갈색으로 변하고 최종적으로 무색투명한 액상으로 된다. 질산을 첨가할 때에 액을 완전히 식힌 후 소량씩 첨가하여 가온한다. 분해가 완료되면 식힌 후 포화수산암모늄용액 30 ml을 가하고 다시 가열하여 백색의 증기가 플라스크 목주위에 머물면 가열을 중단하고 식힌다. 분해액을 50 ml volumetric flask에 옮겨서 증류수를 가하여 50 ml로 맞추어서 이것을 검액으로 한다. 같은 방법으로 공시험(blank test)을 하였다. 표준원액은 증류수로 희석하되 전처리 시료와 메트릭스가 같게 조제하여 사용하였다. 중금속의 분석에는 Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry(JY 38 S, Jobin Yvon, France)을 이용하여 분석하였다. 이때 Line gas pressure는 70 psi, coolant gas flow rate는 12 L/min., sample gas pressure는 40 psi, carrier gas flow rate는 순도 99.999%의 아르곤 가스로 0.4 L/min., pump rate는 1.5 L/min., integration period는 10 sec. 이었으며 각 원소별 측정파장은 As 193.7 nm, Cd 214.4 nm, Pb 220.4 nm, Cr 205.6 nm에서 측정하였다. 수은은 시료를 직접 기기에 도입하여 분석하는 가열기화금아말감법으로 측정하였다. 측정기기는 SP-3D, NIC(Japan)을 사용하였으며 측정조건은 Furnace temp. 850℃, sample size는 100~600 mg이었다. 모든 시험은 시료당 2개씩 채취하여 각 측정 원소별로 3회 반복 측정하여 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 종이재질 중의 중금속 함량 변화

Table. 3은 종이 원지에 함유되어 있는 중금속의 함량

Table 3. 종이 원지 중금속 함량

항목 / 시료종류	As	Cd	Pb	Cr	Ba
칩	0.117	0.019	0.156	0.107	12.080
펄프	n.d.	n.d.	n.d.-0.150	n.d.-0.70	0.11-18.64
고지원지	n.d.	0.060-0.968	2.442-30.841	2.283-8.264	16.945-63.356
고지펄핑액	n.d.	0.033	0.654	0.369	2.765
고지펄프	n.d.	0.495-0.923	18.003-23.242	8.390-10.698	41.952-47.880
골판지	n.d.	0.533	16.434.	7.609	43.790
가공지	n.d.-0.122	n.d.-0.146	0.199-8.500	4.658-9.321	4.135-33.564
식품포장재	n.d-0.148	n.d-0.399	n.d-30.764	n.d-31.141	n.d-72.127
위생용품	n.d-0.199	n.d-0.883	n.d-31.315	n.d-32.653	n.d-23.632

(mg/kg, n.d.=not detected)

이다. 종이 원료로 사용되는 나무 칩과 펄프에서 비소가 0.1~0.2 ppm, 카드뮴 0.1 ppm, 납 0.2~8.5 ppm 검출되었다. 인쇄 전인 가공지에서는 비소가 n.d.~0.122 ppm, 카드뮴 n.d.~0.146 ppm, 납 n.d.~0.199 ppm 이 검출되었다. 목재인 원료칩에 함유되어 있던 비소, 카드뮴, 납, 크롬, 바륨이 증해액을 이용한 세척과정에서 감소되었다가 가공지로 전환되는 과정에서 각 중금속의 함량이 증가하는 것을 볼 수가 있는데 이것은 전술한 대로 가공공정 중에 크롬계 보존료, 아황산, 중금속류 등이 혼입된 결과로 추정된다. 이 밖에도 형광증백제 및 포름알데히드 등이 혼입될 가능성이 있으므로 여기에 관한 연구도 시도되어야 할 것이다. 가공 공정에서의 중금속의 혼입뿐만이 아니라 국내 시판종이의 70% 이상이 재생섬유펄프를 사용하기 때문에 종이 인쇄물의 중금속이 잔존하는 것으로 생각된다.

Fig. 1은 종이재를 분류별로 검출비율을 나타낸 것인데 A는 펄프원지, B는 가공지, C는 속포장, D는 겉포장, E는 비식품(용기)을 각각 나타낸 것이다. 즉 펄프원지의 경우에 비소는 12.5%의 시료에서 발견되었으며 카드뮴과 납은 모든 펄프원지의 시료에서 검출되었다. 그림에서 카드뮴과 납의 경우에는 모든 시료에서 검출되고 있음을 알 수가 있다. 크롬과 바륨의 경우에도 모든 시료군에서 검출이 되었다. 전술한 바와 같이 종이 식품포장재의 안전성의 관점에서 가장 많이 대두되는 것은 납의 함량[3]인데 모든 시료에서 납이 검출된 것은 문제점으로 생각된다. 또한 상대적으로 적은 비율이기는 하지만 속포장지(C)에서 비소, 카드뮴 및 납이 존재하는 것으로 나타났다. 속포장지는 식품에로의 전이 가능성이 다른 포장재보다 크기 때문에 문제의 소지가 될 수 있다.

시중에 유통되는 종이 가공지 중, 내포장지에서는

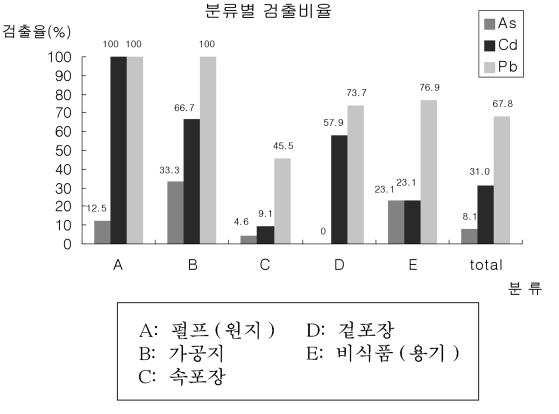

Fig. 1. 분류별 검출비율.

n.d.~0.399 ppm, 납은 n.d.~1.73 ppm 검출된 반면, 외포장지에서는 비소는 전혀 검출되지 않았으며 카드뮴은 n.d.~0.296 ppm, 납은 n.d.~30.764 ppm 검출되었다. 위생용기에서는 비소가 n.d.~0.199 ppm, 카드뮴은 n.d.~0.883 ppm, 납은 n.d.~31.315 ppm 검출되었다. 내포장지로 사용되는 재질이 외포장지로 사용되는 재질보다 전체적으로 중금속 함량이 낮은 경향을 보여주고 있었다.

고지 중에서는 비소는 전혀 검출되지 않았으며 카드뮴은 0.030~0.968 ppm, 납은 0.478~30.841 ppm 검출되었다. 이들 결과는 재질 실험결과로서 식품유사용매 추출시에는 식품에로의 전이가 되는지에 관한 연구가 앞으로 더 필요하리라고 생각한다.

4. 결 론

종이 원료로 사용되는 나무 칩과 펄프에서 비소가 0.1~0.2 ppm, 카드뮴 0.1 ppm, 납 0.2~8.5 ppm 검출되

Table 4. 식품유형별 중금속함량

유형	중금속 / 종이 종류	As	Cd	Pb	Cr	Ba
빵류	속포장지	n.d.-0.129	n.d.-0.296	n.d.-1.574	0.307-5.417	1.428-55.652
	겉포장지	n.d.	n.d.-0.296	n.d.-8.089	3.600-5.155	23.946-31.848
비스킷류	속포장지	n.d.	n.d.	n.d.-0.874	0.062-0.674	2.637-58.218
	겉포장지	n.d.	n.d.-0.180	n.d.-8.774	6.698-22.994	11.803-58.218
유가공품	속포장지	n.d.	n.d.	n.d.-0.142	0.059-3.169	28.133-59.916
초콜릿	속포장지	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	15.991
초콜릿가공품	속포장지	n.d.	n.d.	n.d.-0.050	3.373-3.715	9.695-26.637
	겉포장지	n.d.	0.030-0.12	7.276-30.764	4.625-7.192	29.266-37.277
주류	속포장지	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3.606-4.623
마아가린	속포장지	n.d.	n.d.	0.099	0.099	101.131
위생용기	속포장지	n.d.-0.080	n.d.-0.883	n.d.-31.315	0.079-32.653	0.837-23.632
	겉포장지	n.d.	n.d.	0.327	1.191	2.392
각설탕	속포장지	n.d.	n.d.	0.081	0.439	126.992
과실주스	속포장지	n.d.	n.d.	n.d.	1.002-1.191	2.957-3.126
캔디류	속포장지	n.d.	n.d.	0.899	0.585-168.290	5.895-69.113
유탕면류	속포장지	n.d.	n.d.	n.d.-0.100	0.170-0.764	0.590-1.344
사탕류	속포장지	n.d.	n.d.	n.d.	31.141	0.698
	겉포장지	n.d.	0.140	5.462	4.724	26.313
냅킨	속포장지	n.d.-0.192	n.d.	0.119-0.120	0.285-1.652	2.395-21.200
축산물가공품	속포장지	n.d.	n.d.	0.050	0.748	2.105
다류	속포장지	n.d.	n.d.	0.147-0.208	0.185-2.199	1.344-1.505
	겉포장지	n.d.	n.d.	n.d.	0.729	10.384
팝콘용옥수수	속포장지	n.d.	n.d.	n.d.	18.138	30.495
아이스크림	속포장지	n.d.	n.d.	n.d.-0.748	2.905-4.637	14.729-46.265
	겉포장지	n.d.	n.d.-0.060	n.d.-4.563	5.042-11.950	12.247-34.873
캐러멜류	속포장지	n.d.	n.d.	0.150	0.270	0.670
	겉포장지	n.d.	0.020	2.715	4.262	20.464
껌	속포장지	n.d.	n.d.	n.d.-1.647	0.445-0.799	1.558-72.127
복합조미식품	속포장지	n.d.	n.d.	n.d.	1.706	10.206
추출가공품	속포장지	n.d.	n.d.	n.d.	4.112	4.835
분말차류	겉포장지	n.d.	0.060	5.595	6.134	26.774
건과류	겉포장지	n.d.	n.d.	n.d.-1.883	2.201-7.531	16.209-20.020
파스타류	겉포장지	n.d.	0.080	3.600	3.739	12.490
당류가공품	겉포장지	n.d.	n.d.	6.015	6.524	66.938
스낵과자	겉포장지	n.d.	0.070	2.938	3.558	1.309
쌀	겉포장지	0.148	0.049	1.730	1.780	13.463
건어물	겉포장지	n.d.	0.399	12.060	7.675	38.822

었다. 인쇄 전인 가공지에서는 비소가 n.d.~0.122 ppm, 카드뮴 n.d.~0.146 ppm, 납 n.d.~0.199 ppm 이 검출되었다.

시중에 유통되는 종이 가공지 중, 내포장지에서는 n.d.~0.399 ppm, 납은 n.d.~1.73 ppm 검출된 반면, 외포장지에서는 비소는 검출된 시료가 없으며 카드뮴은 n.d.~0.296 ppm, 납은 n.d.~30.764 ppm 검출되었다.

위생용기에서는 비소가 n.d.~0.199 ppm, 카드뮴은 n.d.~0.883 ppm, 납은 n.d.~31.315 ppm 검출되었다.

내포장지로 사용되는 재질이 외포장지로 사용되는 재질보다 전체적으로 중금속 함량이 낮은 경향을 보여주었다.

고지중에서는 비소는 전혀 검출되지 않았으며 카드뮴은 0.030~0.968 ppm, 납은 0.478~30.841 ppm 검출되었다.

참고문헌

1. G. Bureau and J. L. Multon, *Food Packaging Technology,* **1996**, 1-2, NCH, Weinheim.
2. N. T. Oanh, B. E. Bengtsson, L. Reutergardh, P. A. Bergqvist, P. A. Hynning and M. Remberger, Levels of contaminants in effluent, sediment, and biota from Bai Bang, a bleached kraft pulp and paper mill in Vietnam. Arch. *Environ. Contam. Toxicol.* **1995**, 29, 506-516.
3. Italian Ministry of Health, Ministerial Decree Published in Gazz. Uff. **1973**, 104, 20.
4. Council of Europe: Draft resolution on paper and board used in food contact applications, **1993**, April 20.
5. E. C. Marcelo and B. Francesco, The content of heavy metals in food packaging paper: an atomic absorption spectroscopy investigation. Food Control **1997**, 8(3), 131-136.
6. M. A. Pascall, M. E. Zabik, M. J. Zabik and R. J. Hernandez, Reduction of congener specific PCBs in water and peanut oil by polyethylene packaging film. *Food Chemistry,* **1988**, 60(4), 563-571.
7. T. H. Furley and A. C. Oliverira Filho, Biomonitoring of heavy metals and organo-chlorinated compounds in a pulp mill effluent using introduced mussels. *Aquatic Ecosystem Health and Management,* **2000**, 3, 499-507.
8. M. E. Conti, The content of heavy metals in food packaging paper boards: and atomic absorption spectroscopy investigation. Food Research International., **1997**, 30(5), 343-348.
9. M. Perdicakis, N. Grosselin and J. Bessiere, Interaction of pyrite pulps with Ag^{+} and Hg_2^{+} ions. Electrochemical characterization of micrometric grains. *Analytica Chimica Acta* **1999**, 385, 467-485.
10. V. M. Dronnet, C. M. G. C. Renard, M. A. V. Axelos and J. -F. Thibault, Binding of divalent metal cations by sugar-beet pulp. *Carbohydrate Polymers.*, **1997**, 34, 73-82.
11. 식품공전, *식품의약품안정청,* **2001**.