

## 식품의 종이 포장재 및 포장재로부터 이행되는 잔류 포름알데하이드의 분석

조양희 · 박선오 · 우수민 · 함태식\*

한국보건산업진흥원 품질평가실, \*한서대학교 식품생물공학과

## Studies on the Content of Formaldehyde in Food Packaging Paper

Yang-Hee Cho, Seon-Oh Park, Soo-Min Woo and Tae-Shik Hahm\*

Quality Assessment Center, Korea Health Industry Development Institute, Seoul 57-1, Korea

\*Dept. of Food and Biotechnology, Hanseo University, Chung-nam 356-706, Korea

The food packaging paper discharges a vast array of substances and special attention should be given to remaining formaldehyde. They can persist in nature for a long period of time, are toxic to human in certain concentration, and can be incorporated into the food chain. So the levels remaining formaldehyde was measured by micro-HPLC with Lawrence 2,4-DNPH method in 94 different samples of paper boards, used as packaging materials for various foods. The results of the present investigation showed that the formaldehyde concentrations of most food packaging paper were low. Residual levels of formaldehyde in various paper products for food packaging were investigated. In the recycled papers originated from wood chip and pulp, the residual levels of formaldehyde were 0.5~1.8 ppm, the formaldehyde level from inner paper for food package was 1.0~17.1 ppm and outer paper was 0.8~17.7 ppm. The formaldehyde contents of sanitary paper-napkin, paper cup was 1.0~14.1 ppm. The formaldehyde contents of recycled paper was 0.5~24.0 ppm. The results suggested that formaldehyde were contaminated into recycled and commercial papers by the addition of adhesives and inks during the process of manufacture.

**Key words:** Formaldehyde, 종이 포장재, micro-HPLC, Lawrence 2,4-DNPH method

### 1. 서 론

가공식품의 양이 증가하면서 식품의 포장재로 이용이 되고 있는 종이 포장재의 양이 늘고 있다. 종이 포장재로 이용되는 종이의 제조공정은 목재를 잘게 자른 칩으로부터 증해액(주로 알칼리용액)을 가하여 세척한 후에 비표백펄프(UKP: unbleached kraft pulp)로 제조하고 여기에 염소, 이산화염소 또는 소다를 가한 표백공정을 거친 후에 압착, 탈수, 건조, 절단의 공정을 거쳐서 표백펄프(BKP: bleached kraft pulp)로 제조가 되고 있다. 현재 국내에는 대부분(80%) 화학펄프인 크라프트지가 사용되고 있고 일부분(20%)정도는 국내에서 원료를 공급받아서 사용하고 있다. 주요 펄프의 수입국은 미국, 러시아, 인도네시아, 호주, 남미 등이다. 종이와 종이로부터 가공한 물질이 전세계적으로 이용

이 되는 것은 가격이 낮을 뿐만이 아니라 이용하는데 안전하기 때문이다.<sup>1)</sup>

종이의 재생 즉 목재에 재생 셀룰로오스를 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.<sup>2)</sup> 즉 종이 포장재의 가공과정 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. 포름알데히드의 35% 수용액을 포르말린이라고 하며 무색 투명한 액체로 심한 자극성의 포름알데히드를 발생하며 극약으로 지정되어 있다. 소독제, 방부제, 방충제, 살충제, 지한제로 이용이 된다.<sup>3)</sup>

†To whom correspondence should be addressed.

포름알데히드는 독특한 냄새 때문에 입을 통한 흡수는 거의 없으나 흡수될 경우에 호흡, 신경계에 심각한 위해를 초래한다.<sup>4-6)</sup> 포름알데히드는 반응성이 매우 커서 단백질이나 핵산 등과 반응하므로 유제품에서의 안정성도 대두되고 있다.<sup>7,8)</sup>

또한 포름알데히드는 종이제품으로부터 식품으로 전이 될 수도 있다. 그러므로 종이 포장재의 포름알데히드양은 매우 중요하다. 본 연구에서는 수입 칩, 수입 펄프(UKP, BKP) 14종, 국내산 떡펠프 1종, 국내산 BKP 1종, 고지류 7종, 식품용 포장지로서 인쇄하기 전의 가공지 3종, 시중에 유통중인 제품포장재 67종 등 총 94종의 시료를 펄프제조 공정별로 종이 포장재에 남아 있는 잔존 포름알데히드의 양을 조사하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 실험재료

실험에 사용한 시료는 표 1에 나와 있는 것처럼 원료칩 1종, 종이원료가 되는 펄프류 16종과 재생용지로 사용되는 고지류 7종, 식품용 포장지로서 인쇄하기 전의 가공지 3종, 위생용기 1종, 시중에 유통 중인 종이 포장제품 67종을 선택하였다.

### 2.2. 실험방법

종이 포장재 중에 함유되어 있는 포름알데히드를 정량하기 위해서 현행 식품공전에 수록된 Spectrophotometer를 이용한 비색법<sup>9)</sup>과 2,4-dinitrophenyl hydrazine (2,4-DNPH)을 이용하여 유도체화 시키고 HPLC로 정량 분석하는 방법<sup>10,11)</sup>을 비교·검토하였다.

#### 2.2.1. Spectrophotometer를 이용한 비색 정량법<sup>9)</sup>

침출용액으로서 물을 사용하여 만든 시험용액에 대하여 다음의 시험을 한다. 시험용액 5 ml를 시험관에 취하고 이에 아세틸아세톤시액 5 ml를 가하여 섞은 후 비등수욕 중에서 10분간 가열하고 식힌 다음 파장 425 nm에서 흡광도를 측정한다(다만, 시험용액이 착색되었을 경우에는 시험용액 200 ml 및 물 50 ml를 증류기에 취하고 이에 20% 인산 1 ml를 가한 후 200 ml의 메스 실린더에 물 5~10 ml를 넣고 냉각기에 야담터가 물에 잠기게 하여 증류한다. 유액이 약 190 ml에 달하였을 때 증류를 그치고 물을 가하여 200 ml로 한다. 이 중 5 ml를 취하여 시험한다).

- 포름알데히드표준용액 : 핵사민(특급) 77.8 mg을 물에 녹여서 1l로 한다. 이 액 4 ml에 물을 가하여 100 ml

Table 1. Table of samples

	Samples	Number of samples
Paper (27)	chip	1
	pulp	16
	recycled paper	3
	recycled pulping liquid	1
	recycled pulp	2
	corrugated cardboard	1
	processed paper	3
Processed foods in market (67)	dairy products	2
	meat products	1
	nuts	2
	biscuit	6
	snack	1
	dry fishes	1
	grains	1
	gums	1
	teas	2
	bread	5
	seasoned foods	1
	dried teas	1
	margarine	1
	flour	1
	candy	3
	sugar	1
	sweetened foods	1
	ice cream	4
	sanitary cup	12
	napkins	2
	instant noodles	4
	liquor	2
	chocolate foods	5
	fruit juice	2
	pop soda	1
	caramels	1
	pasta	1
pop corn	1	
extracted foods	1	
Total		94

로 한다.

- 아세틸아세톤시액 : 초산암모늄 150 g을 물에 녹이고 이에 빙초산 3 ml와 아세틸아세톤 2 ml를 가하고 다시 물을 가하여 1,000 ml로 한다. 사용 할 때마다 만든다.

#### 2.2.2. HPLC를 이용한 정량 분석<sup>10-13)</sup>

포르말린 용액으로 포름알데히드 표준원액 1,000 ppm을 제조하고 증류수로 희석하여 10~50 ppm의 표준용액을 제조한 후 사용하였다. 2,4-DNPH법은 적정량의 시료를 플라스크에 담고 증류수 100 ml, 1N H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>용액을 넣고 소포제 2~3방울을 가한 후 증류하여 그 증류액이

**Table 2.** The operating conditions of Micro-HPLC for formaldehyde analysis by 2,4-DNPH method

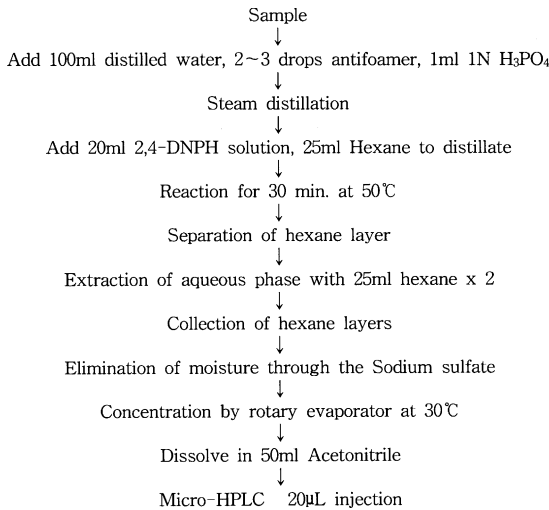
Detector	Waters 486 Turnable Absorbance Detector (Waters Corp., Milford, MA. U.S.A.)
Pump	Waters 600 Pump
Column	μ Bondapak C18(3.9×300 mm)
Mobile phase	H <sub>2</sub> O : Acetonitrile = 60 : 40
Wavelength	354 nm
Flow rate	1.0 ml/min
Injection volume	20 μl

**Table 3.** The distribution of formaldehyde concentrations in various packaging paper (%).

Formaldehyde (ppm)	Inner paper (%)	Outer paper (%)	Paper cup, sanitary paper (%)
0-4	54.8	21.1	83.3
4-8	23.8	52.6	0
8-12	14.3	10.5	8.3
12-16	4.8	10.5	8.3
16-20	2.4	5.3	0

**Table 4.** The range of detected formaldehyde concentrations in paper materials and recycled papers.

Samples	Formaldehyde (ppm)
chip	1.8
pulp	0.5-4.0
processed paper	8.5-27.4
paper board	10.4-24.0
paper board liquid	0.5-0.7
paper board pulp	4.8-5.5



**Fig. 1.** The flow chart of formaldehyde analysis by 2,4-DNPH method.

20 ml 2,4-dinitrophenylhydrazone와 25 ml Hexane에 100 ml이 될 때까지 증류하여 시료에서 유리 포름알데히드와 시료의 단백질이나 펩타이드와 결합하고 있는 결합 포름알데히드를 유리시켜 추출한다. 포름알데히드가 추출된 증류액을 50°C에서 30분간 정치하여 2,4-dinitrophenylhydrazone formaldehyde(DNPH-FA)로 유도체화하고 이를 헥산으로 추출한 후 무수 황산나트륨으로 잔류수분을 제거하고 농축시킨다. 이를 Acetonitrile로 녹여 5 ml로 정용하고 Table 2의 조건에 따라 Micro HPLC(Micro HPLC, Shiseido, Japan)를 이용하여 분석하였다(Fig. 1).

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 종이재질종의 formaldehyde 함량 변화

3.1.1. 시중에 유통중인 종이재 중의 formaldehyde 함량

식품포장용 종이포장재로 가공하는 과정에서 접착제, 폴리머, 코팅제로부터 쉽게 오염될 수 있는 formaldehyde를 측정 한 결과 전체적으로 내포장지에서는 4 ppm 이하로 검출된 시료가 전체 시료의 54.85, 외포장지의 경우에는 21.1%, 위생용품에서는 83.3%로 인쇄 및 기타 타 재질과 혼합되지 않은 시료에서 저 농도의 formaldehyde가 검출되었다(Table 3). 고지 등을 혼합한 외포장지는 인쇄 및 가공 시에 사용된 다양한 화학약품으로 인하여 내포장재 및 위생용기에 비하여 상대적으로 높은 양이 검출된 것으로 생각된다.

종이 원료로 사용되는 나무 칩과 펄프에서 함량은 각각 1.8 ppm과 0.5~4.0 ppm의 formaldehyde가 검출되었으며 시중에 유통되는 종이 가공지에서는 8.5~27.4 ppm, 종이컵, 냅킨 등의 위생용품으로 사용되는 종이재에서는 1.0~14.1 ppm이 검출되었다(Table 4).

각 개별 formaldehyde의 함량은 그림 2~5에서와 같이 대부분 20 ppm 이하로 검출되었으나 다류의 침출을 위하여 사용되는 내포장 시료에서 특이하게 formaldehyde가 약 100 ppm 이상 검출되었다. 이 원인이 식품원료에서 유래된 것인지 포장재에서 우연히 오염된 것인지 여부를 조사하기 위한 연구가 앞으로 있어야 할 것으로 생각된다.

#### 3.1.2. 고지중의 formaldehyde 함량

고지 중의 formaldehyde는 0.5~24.0 ppm의 범위로 검출되었으며 주로 고지의 원료로 사용되는 원지에서

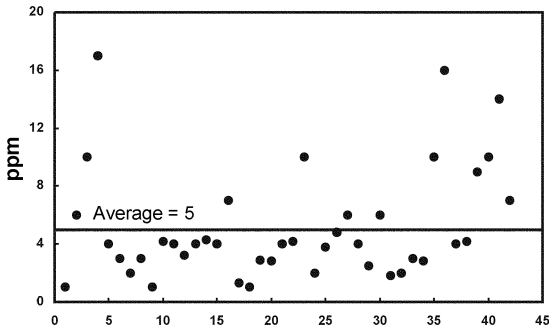


Fig. 2. The distribution of formaldehyde concentrations in inner paper for food packaging.

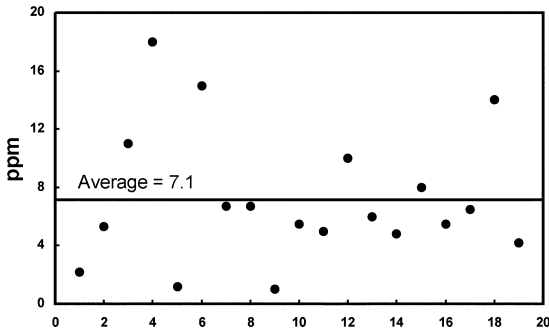


Fig. 3. The distribution of formaldehyde concentrations in outer paper for food packaging.

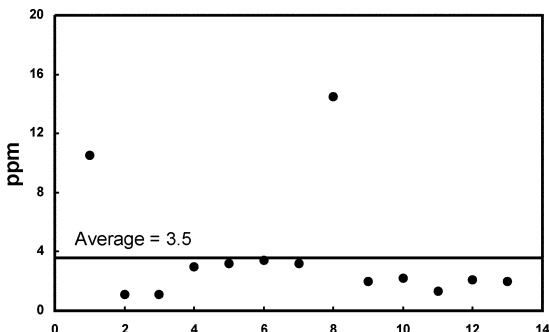


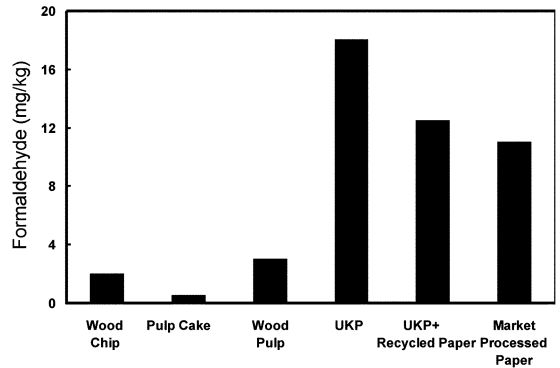
Fig. 4. The distribution of formaldehyde concentrations in sanitary cup.

상대적으로 높은 양이 검출되었다. 이는 재생을 위하여 재활용되어 수집된 각종 종이 원료에서 유래된 것으로 보여진다.

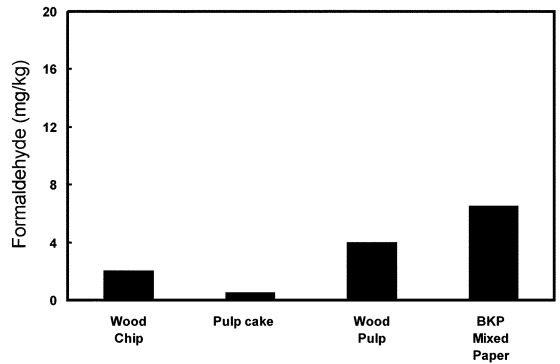
고지 제조 공정중의 formaldehyde 함량 변화는 Figure 6과 같다.

#### 4. 결 론

식품포장용 종이포장재로 가공하는 과정에서 접착제,



The changes of formaldehyde concentrations during UKP processing



The changes of aldehyde concentrations during BKP processing

Fig. 5. The changes of formaldehyde concentrations during UKP and BKP making.

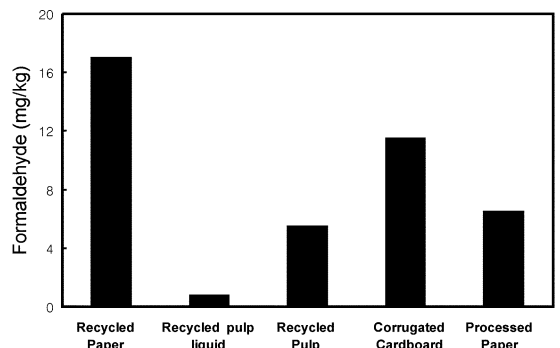


Fig. 6. The changes of formaldehyde concentrations during paper board making.

폴리머, 코팅제로부터 쉽게 오염될 수 있는 formaldehyde를 측정 한 결과, 종이 원료로 사용되는 나무 칩과 펄프에서 함량은 각각 1.8 ppm과 0.5~4.0 ppm의 formaldehyde가 검출되었으며 시중에 유통되는 종이 가공지에서는 8.5~27.4 ppm, 종이컵, 냅킨 등의 위생용품으로 사용되는 종이재에서는 1.0~14.1 ppm이 검출되었다.

전체적으로 내포장지에서는 4 ppm 이하로 검출된 시료가 전체 시료의 54.8%, 외포장지의 경우에는 21.1%, 위생용품에서는 83.3%로 인쇄 및 기타 타 재질과 혼합되지 않은 시료에서 저 농도의 formaldehyde가 검출됨을 알 수 있었다. 고지 등을 혼합한 외포장지는 인쇄 및 가공시에 사용된 다양한 화학약품으로 인하여 내포장지 및 위생용기에 비하여 상대적으로 높은 양이 검출된 것으로 판단된다. 고지 중의 formaldehyde는 0.5~24.0 ppm의 범위로 검출되었으며 주로 고지의 원료로 사용되는 원지에서 상대적으로 높은 양이 검출되었다. 각 개별 formaldehyde의 함량은 대부분 20 ppm 이하로 검출되었으나 2개의 시료(침출차류)에서 비교적 높은 수준의 formaldehyde(약 100 ppm)가 검출되었다.

### 참고 문헌

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, 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. an update on Formaldehyde, **1997**, U.S. Consumer product safety commission
4. F. A. Piteten, A. Kramer, K. Herrmann, J. Bremer and S. Koch, Formaldehyde neurotoxicity in animal experiments. *Pathology, Research and Practice.* **2000**, 196(3) 193-198.

5. P. Restani and C. L. Galli, Oral toxicity of formaldehyde and its derivatives. *Critical Reviews in Toxicology.* **1991**, 21(5) 315-328.
6. C. K. Pandey, A. Agarwal, A. Baronia and N Singh, Toxicity of ingested formalin and its management. *Human & Experimental Toxicology.* **1991**, 19(6). 360-366.
7. J. A. Gerrard, P. K. Brown and S. E. Fayle, Maillard crosslinking of food proteins : the reaction of glutaraldehyde, formaldehyde and glyceraldehyde with ribonuclease. *Food Chemistry.* in press.
8. H. Ishiwata, T. Inoue, and A. Tanimura, Migration of melamine and formaldehyde from tableware made of melamine resin. *Food Additives and Contaminants.* **1986**, 3(1). 63-69.
9. 식품공전, *식품의약품안전청*, **2002**.
10. J. O. Levin, K. Andersson, R. Lindahl and C. A. Nilsson, Determination of sub-part-million levels of formaldehyde in air using active or passive sampling on 2,4-Dinitrophenylhydrazine-coated glass fiber filters and high-performance liquid chromatography. *Anal. Chem.* **1985**, 57(6). 1032-1035.
11. 정지연, 박승현, 이광용, 오세민, 2, 4-DNPH와 가스 크로마토그래프를 이용한 포름알데히드 분석 방법. *한국산업위생학회지* **2000**, 10(1). 126-146.
12. Lee Kwang-Ho etc., Analysis of Formaldehyde in Recycled and Commercial Papers for Food Packaging. *Food Sci. and Biotechnol.* **2001**, 10(5). 479-482.
13. J. Kaminski, A. S. Atwal and S. Mahadevan, Determination of formaldehyde in fresh and retail milk by liquid column chromatography. *Journal of AOAC International.* **1993**, 76(5). 1010-1013.