

工學碩士 學位論文

분석 방법에 따른
기구 및 용기 · 포장재 중의
포름알데히드 함량 비교



2012年 8月

釜慶大學校 産業大學院

食品産業工學科

姜 泰 希

工學碩士 學位論文

분석 방법에 따른
기구 및 용기 · 포장재 중의
포름알데히드 함량 비교

指導教授 金 善 奉

이 論文을 工學碩士 學位論文으로 提出함



2012年 8月

釜慶大學校 産業大學院

食品産業工學科

姜 泰 希

이 논문을 姜泰希의 工學碩士
學位論文을 認准함

2012년 8월 24일

主 審 농학박사 양 지 영 ①

委 員 농학박사 이 양 봉 ①

委 員 농학박사 김 선 봉 ①

목 차

Abstract	IV
서 론	1
재료 및 방법	4
1. 재료	4
1.1. 재료 구입	4
1.2. 재료의 재질	4
1.2.1. 멜라민수지	4
1.2.2. 요소수지	5
1.2.3. 종이재 또는 가공지재	5
1.2.4. 고무재	5
1.2.5. 전분재	5
2. 분광광도계를 이용한 포름알데히드 분석방법	7
2.1 표준용액 제조	7
2.2. 시약 및 시액 제조	7
2.2.1. 아세틸아세톤 시액	7
2.3. 분광광도계를 이용한 분석방법	7
2.4. 분광광도계를 이용한 포름알데히드 정량방법	9
3. HPLC를 이용한 포름알데히드 분석방법	9
3.1. 표준용액 제조	9

3.2. 시약 및 시액 제조	9
3.2.1. 2,4-디니트로페닐하이드라진(DNPH) 시액	9
3.2.2. 구연산완충액	10
3.3. HPLC를 이용한 분석방법	10
3.4. HPLC 포름알데히드 정량방법	11
3.5. 통계처리	11
 결과 및 고찰	 16
1. 분석 기기특성	16
1.1. UV-VIS SPECTROPHOTOMETER	16
1.2. HPLC-PAD	18
2. 분광광도계 분석법과 HPLC 분석법의 분석특성	21
2.1. 침출용액에 따른 회수율 평가	21
2.2. 유도체화에 따른 포름알데히드 안정성 평가	22
3. 기구 및 용기·포장재 중의 포름알데히드 분석결과	23
3.1. 종이재	23
3.1.1. 커피 여과지	23
3.1.2. 베이킹 페이퍼	25
3.1.3. 종이컵	27
3.1.4. 종이호일	29
3.1.5. 포장박스	31
3.1.6. 이너패킹페이퍼	33
3.2. 멜라민 수지	35

3.3. 고무제	38
3.4. 요소수지	41
3.5. 전분제	43
4. 포름알데히드 검출량 모니터링 결과	45
 요 약	 49
 참고문헌	 53
감사의 글	57



Comparison of Formaldehyde Contents in Utensils, Container and Packing Materials According to Analysis Methods

Tae-Hee Kang

*Department of Food Industrial Engineering,
Graduate School of Industry, Pukyong National University*

Abstract

Formaldehyde, classified as a carcinogenic, is primarily known for uses in industrial and medical fields. However, utensils, container and packing materials with daily use such as cups and bowls are also exposed to formaldehyde.

Depending on the purpose, there are many analysis methods. In case of Korean Food Standards Codex, extraction test is notified as formaldehyde analysis method on utensils, container and packing materials.

In this research, it selected the samples of paper, melamine-formaldehyde resin, silicon rubber, urea-formaldehyde resin and starch for the UV-VIS spectrophotometer method which is formaldehyde analysis method using acetylacetone and HPLC method which measures by derivatizing the 2,4-DNPH to

find out which of these methods gives more accurate result by comparing and monitoring the test process.

The limit of detection and quantitation of UV-VIS spectrophotometer used in research were 0.035 mg/L and 0.117 mg/L, respectively, and the coefficient of determination (R^2) of calibration curve was 0.99970. The limit of detection and quantitation of HPLC-PAD were 0.0018 mg/L and 0.00599 mg/L, respectively. The coefficient of determination (R^2) of calibration curve showed 0.999334 meaning that the limit of detection and quantitation, measurement reproducibility and correlation coefficient of the analysis instrument were very superior.

After comparing UV-VIS spectrophotometer method and HPLC method, more accurate result can be obtained by HPLC method.

In addition, HPLC method could detect a very small amount of formaldehyde that UV-VIS spectrophotometer method could not detect.

Based on the research result, it believes that these two methods are proper ways to analyzing formaldehyde on imported or domestic utensils, container and packing materials.

Only if the safety regulations are consolidated accurate result can be expected by HPLC method measuring formaldehyde.

서 론

포름알데히드(formaldehyde)는 무색의 자극적인 가스로 분자내의 카르보닐그룹의 존재로 인하여 화학적 반응성이 매우 크고, 물과 알코올 등의 극성 용매에 잘 녹는 성질을 가진다. 포름알데히드는 분자량 30.03이며 37.5% 농도에서의 비중은 18℃에서 1.1158을 나타내며 비점은 -21℃이고 융점은 -92℃, 인화점은 85℃ 공기 중 폭발 농도한계의 경우 7~72%이며 대기 중에 포름알데히드 농도는 약 0.03 mg/L 이하이다. 포름알데히드 농도 37% 전후의 수용액을 포르말린(formalin)이라 하며, 용액의 반응식은 $n\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow n(\text{CH}_2\text{O})(\text{OH})_2$ 와 같이 주로 폴리메틸렌글리콜 (polymethyleneglycol) 상태로 존재하며, 공기 중의 메탄이나 유기물이 햇빛에 의해 산화되어 발생하거나, 미생물에 의해 대사되어 환경 내에 자연적으로도 극미량 존재하는 것으로 알려져 있다(박 등, 2003; Lee et al., 2011). 낮은 농도의 포름알데히드에 노출 되면 눈, 코, 호흡기계의 자극으로 재채기, 기침, 눈물, 침이 나온다. 또한 호흡이 늦어지고 식욕감퇴, 기도점막 변성을 초래할 수 있다. 장기간 노출이 되면 피부에는 알레르기성 접촉성 피부염과 습진을, 호흡기에는 기침, 가래, 천식, 만성 기관지염 등의 폐쇄성 폐 증상 등을 유발 할 수 있다(Klassen 2001; 정, 1994; 서, 2002). 만성적으로 포름알데히드에 노출된 사람은 구강암과 다발성골수종, 비강암과 부비강암의 이환율이 높다고 보고된 바 있으며, 미량으로 섭취하였을 경우에는 복통, 혈뇨증, 현기증 및 알레르기 등을 유발 할 뿐만 아니라 다량 섭

취 시 혼수상태 및 사망하게 할 수 있는 유독물질로 알려져 있다 (Yang and Lee, 2000). 포름알데히드는 0.5~1.0 mg/L에서는 냄새를 느낄 수 있고 2.0~3.0 mg/L에서는 약간의 자극유발을 초래하며, 4.0~5.0 mg/L에서는 대부분의 사람들은 견딜 수가 없다. 폐기능에 아무런 영향을 미치지 않는 포름알데히드의 무작용량(no observed effect level, NOEL)은 0.05 mg/L이다. IARC(International agency for research on cancer)에서는 동물실험결과를 토대로 포름알데히드를 유력한 발암물질(problem human carcinogen)로 분류하였으며, 포름알데히드에 노출되어 나타나는 일반적인 자극 반응과 빠른 회복 반응의 패턴은 고농도의 이산화황(SO₂)에 의해 유발되는 증상과 유사하다고 알려져 있다(Klassen, 2001).

포름알데히드는 주로 산업현장에서 많이 사용되는 물질이지만 의료보건분야에서는 소독과 방부용 약품으로 사용되어지며, 우리 일상생활에서 사용되어지는 컵, 그릇 등의 기구 및 용기·포장재에도 포름알데히드에 노출되어 있다. 포름알데히드는 요소계 또는 페놀계의 포름알데히드 합성수지 제조에 원료로 사용되며(서, 2002), 농축된 요소 포름알데히드의 경우, 코팅이나 종이의 제조과정에도 이용된다(이, 1993). 여기서 기구란 식품 또는 식품첨가물의 채취, 제조, 가공, 조리, 저장, 운반, 진열, 수수 또는 섭취에 사용되는 것으로서 식품 또는 식품첨가물에 직접 접촉되는 기계, 기구, 기타의 물건을 의미한다. 그리고 용기·포장은 식품 또는 식품첨가물을 넣거나 싸는 물품으로서 식품 또는 식품첨가물을 수수(授受)할 때 함께 인도되는 물품을 의미한다(식품위생법 제2조 4항 및 5항).

식품공전에도 기구 및 용기·포장재의 용도와 규격에 따라 포름알데히드의 안전관리 규격이 4.0 mg/L 이하로 고시되어 관리되고 있으며, 이에 해당되는 재질에는 멜라민수지(melamine-formaldehyde resin: MF), 요소수지(urea-formaldehyde resin: UF), 고무제, 종이제 또는 가공지제, 전분제 등이 있다. 포름알데히드의 분석방법에는 분석목적에 따라 많은 분석법들이 존재한다. 방출량 측정방법에는 데시케이터법(desiccator), 퍼포레이터(perforator)법, 흡착관과 GC-MSD(gas chromatograph-mass selective detector)를 이용한 방출시험법과 확산측정법이 시행되고 있으며, 포름알데히드의 정량 분석법으로는 CTA법(chromotropic acid), MBTA법(3-methyl-2-benzothiazolin one hydrazone)이 있다(김 등, 2005). 이와 달리 식품공전의 경우는 용출시험법을 고시하고 있는데, 이는 대상 시료가 일상생활에 사용되어지는 용도에 따라 전처리 방법이 달라져야 하기 때문이다. 기구 및 용기·포장재의 포름알데히드 시험법으로는 용출하여 얻어진 용액을 아세틸아세톤 시액을 사용하여 분광광도계로 분석 하였으나, 최근에 들어 용출용액을 2,4-DNPH 시액으로 유도체화하여 HPLC (high performance liquid chromatography)를 이용하여 분석되어지고 있다.

따라서 본 연구에서는 기구 및 용기·포장재에서, 포름알데히드 분석법으로 많이 사용되어지고 있는 분광광도계 분석법과 HPLC 분석법을 비교 모니터링 하여 정밀한 데이터 산출법을 알아보고자 한다.

재료 및 방법

1. 재료

1.1. 재료 구입

식품공전에 구분되어 있는 재질 중에 일상생활에서 많이 사용되는 그룹으로 선별하여 부산시내의 A마트, B마트, C마트, D마트, E마트에서 구입하여 시험에 사용하였다. 종이재의 경우 커피여과지, 베이킹 페이퍼, 종이컵, 종이 호일, 포장 박스 등 30개, 멜라민수지의 경우는 포크류, 스푼류, 쟁반 등 10개를, 고무재의 경우 주걱, 빵틀, 클립, 압력솥 패킹 등 10개, 요소수지의 경우 쟁반류 등 5개, 전분재의 경우 컵, 포크, 주걱, 일회용 공기 등 5개를 선정하여 구입하였다. 종이재질의 경우는 종이재로 포장되어 판매되어지는 제품들을 구매하였고 식품과 직접적으로 접촉되어 있는 부분의 경우는 킴와이퍼스를 이용하여 이물질 제거 후 교차오염이 되지 않도록 분리, 보관하여 시험에 사용하였다.

1.2. 재료의 재질

1.2.1. 멜라민수지(melamine-formaldehyde resin: MF)

멜라민수지란 기본 중합체(base polymer) 중 멜라민과 포름알데히드의 중합물질의 함유율이 50% 이상인 합성수지재를 말한다(식품공전, 2012).

1.2.2. 요소수지(urea-formaldehyde resin: UF)

요소수지란 기본 중합체(base polymer) 중 우레아와 포름알데히드의 중합물질의 함유율이 50% 이상인 합성수지체를 말한다(식품공전, 2012).

1.2.3. 종이제 또는 가공지제(paper)

종이제란 펄프를 주원료로 하여 제조한 것을 말하며, 가공지제란 종이제에 식품용 왁스 또는 합성수지체를 도장가공한 것, 알루미늄 박과 폴리에틸렌을 라미네이트 가공한 것 등을 말한다(식품공전, 2012).

1.2.4. 고무제(silicon rubber)

고무제란 기본 중합체(base polymer) 중 천연고무, 합성고무(실리콘고무와 부타디엔고무 포함), 이들의 라텍스 또는 열가소성엘라스토머(thermoplastic elastomer, TPE)의 함유율이 50% 이상인 것을 말한다(식품공전, 2012).

1.2.5. 전분제(starch)

전분제란 전분(starch) 70% 이상을 원료로 하여 적절하게 처리한 것을 말한다(식품공전, 2012).

Table 1. Separation of materials from samples

Materials	Samples
Paper	Coffee filter paper 5 type
	Baking paper 5 type
	Paper foil 5 type
	Disposable cup 5 type
	Box 5 type
	Inner packing paper 5 type
Malimine-Formaldehyde resin	Kids melamine bowl
	Children Spoon and fork
	Heart spoon
	Mixing bowl
	Dot pattern tray
	Rectangle tray
	Flower pattern tray set
	Leaf pattern tray set
	Fruit pattern tray
	Baby spoon
Silicon rubber	Heart mold
	Silicon muffin mold
	Handy rice paddle
	Silicon muffin cup
	Pan ladle
	Silicon paddle
	Silicon mold
	Bag clip
	Ricepot O-ring
	Ice cube tray
Urea-Formaldehyde resin	Maple pattern tray
	Color ellipse tray
	Square tray
	Kids tray
	Brown tray
Starch	Children mini cup
	Children spoon and fork
	Rice paddle
	Disposable bowl
	Chopsticks

2. 분광광도계를 이용한 포름알데히드 분석방법

2.1 표준용액 제조

표준품 헥사민(hexamine, Yakuri, Japan) 77.8 mg을 증류수에 녹여 1000 mL로 정용하였다. 이 액 4 mL를 취하여 메스플라스크에 옮긴 후 증류수를 가하여 100 mL로 정용하여 최종농도가 4.0 mg/L 이 되도록 하였다. 이 액을 희석하여 표준용액으로 사용하였다.

2.2 시약 및 시액 제조

2.2.1 아세틸아세톤 시액

초산암모늄(ammonium acetate, Merck, Germany) 150 g을 증류수에 녹이고 이에 빙초산(glacial acetic acid, J.T.Baker, USA) 3 mL와 아세틸아세톤(acetylacetone, Junsei, Japan) 2 mL를 가하고 다시 증류수를 가하여 1000 mL로 정용하여 사용하였다. 이 시액은 차광하여 저장하지 않고, 제조하여 바로 사용하였다.

2.3 분광광도계를 이용한 분석방법

식품공전에 따라 침출용액으로 증류수를 사용하여 멜라민 수지, 요소 수지, 고무제는 일반적인 포장류를 제외한 액체를 넣을 수 있는 시료의 경우 60℃로 가온한 침출용액을 가득 채워 시계접시로 덮고 60℃를 유지하면서 30분간 방치한 액을 시험용액으로 하였고, 액체를 넣을 수 없는 시료의 경우 양면의 표면적을 합하여 1 cm² 당 2 mL 비율의 60℃로 가온한 침출용액에 시료를 담근 후 시계접시로 덮고 60℃를 유지하면서 30분간 방치한 액을 시험용액으로 하

였다. 종이제와 전분제는 일반적인 포장류를 제외한 액체를 넣을 수 있는 시료의 경우 침출용액을 가득 채워 시계접시로 덮고 25℃를 유지하면서 10분간 방치한 액을 시험용액으로 하였고, 액체를 넣을 수 없는 시료의 경우 양면의 표면적을 합하여 1 cm² 당 2 mL 비율의 침출용액에 시료를 담근 후 시계접시로 덮고 25℃를 유지하면서 10분간 방치한 액을 시험용액으로 하였다. 종이제의 커피여과지는 95℃로 가열한 침출용액에 시료를 담근 후 시계접시로 덮고 95℃를 유지하면서 5분간 방치한 액을 시험용액으로 하였다.

시험용액 5 mL를 시험관에 취하고 이에 아세틸아세톤 시액 5 mL를 가하여 섞은 후 비등수욕(water bath, DATHAN Scientific, Korea) 중에서 10분간 가열하였다. 그리고 실온까지 냉각한 후에 파장 425 nm에서 흡광도를 측정하였다. 다만, 시험용액이 착색되었을 경우에는 시험용액 200 mL 및 증류수 50 mL를 증류기에 취하고, 이에 20 % 인산 1 mL를 가한 후 200 mL의 메스실린더에 증류수 5~10 mL를 넣고, 냉각기에 아답터가 증류수에 잠기게 하여 증류하였다. 유액이 약 190 mL에 달하였을 때 증류를 마치고, 증류수를 가하여 200 mL가 되도록 정용하였다. 이 중 5 mL를 취하여 시험용액으로 사용하였고 각각의 샘플을 3회 반복하여 실험을 수행하였다. 분광광도계는 SHIMADZU의 UV 2550을 사용하여 측정하였고 UV Probe 2.21 program을 이용하여 데이터 처리를 하였다.

2.4. 분광광도계를 이용한 포름알데히드 정량방법

0.5 mg/L, 1.0 mg/L, 1.5 mg/L, 2.0 mg/L, 3.0 mg/L 그리고 4.0 mg/L의 표준용액 검량선을 분석하여 표준용액 검량선 대비 시험용액의 흡광도를 측정하여 시험용액 중 포름알데히드의 양을 정량하여 농도를 확인하였다.

3. HPLC를 이용한 포름알데히드 분석방법

3.1. 표준용액 제조

표준품 헥사민(hexamine, Yakuri, Japan) 77.8 mg을 증류수에 녹여 1000 mL로 정용하였다. 이 액 4 mL를 취하여 메스플라스크에 옮긴 후 4% 초산용액을 가하여 100 mL로 정용하여 최종농도가 4.0 mg/L이 되도록 하였다. 이 액을 희석하여 표준용액으로 사용하였다.

3.2. 시약 및 시액 제조

3.2.1. 2,4-디니트로페닐하이드라진(DNPH) 시액

2,4-디니트로페닐하이드라진(2,4-dinitrophenylhydrazine, Junsei, Japan) 300 mg을 정밀히 달아 아세토니트릴(Acetonitrile, J.T.Baker, USA)에 녹여 100 mL로 정용한 액을 2,4-DNPH 시액으로 사용하였다.

3.2.2. 구연산완충액

구연산일수화물(citric acid monohydrate, Katayama, Japan) 21.0 g을 증류수에 녹여 100 mL로 정용한 시액과 구연산삼나트륨(trisodium citrate, Kanto, Japan) 25.8 g을 증류수에 녹여 100 mL로 정용한 시액을 8:2(v/v)로 혼합하여 구연산완충액으로 사용하였다.

3.3 HPLC를 이용한 분석방법

침출용액으로 4% 초산를 제조하여 사용하였으며 식품공전에 따라 재질별 샘플의 용출조건은 분광광도계를 이용한 분석방법과 동일하게 하였다. 시험용액 및 표준용액 25 mL씩을 각각 취하여 50 mL 메스플라스크에 넣고 각각에 구연산완충액 4 mL 및 2,4-DNPH 시액 2 mL를 가한 후 밀봉하여 40℃의 비등수욕(water bath, DATHAN Scientific, Korea)에서 1시간 방치하여 유도체화 하였다. 그 후에 메스플라스크를 꺼내어 실온까지 냉각한 후에 증류수를 가하여 50 mL로 정용하였다. 이 용액을 2 mL 바이알에 옮겨 담아 HPLC로 분석하였다. HPLC는 Waters의 autosampler가 장착된 Waters 2695 Separations Module, Detector는 Waters의 Waters 2996 Photodiode Array Detector를 사용하였으며, 분석용 칼럼은 Shiseido사의 제품명 (C₁₈, 4.6 mm I.D. × 250 mm, 5 μm)을 사용하였다. 기기분석에 사용한 이동상은 55 % 아세토니트릴(ACN)로 유속을 분당 1 mL로 설정하였으며, 칼럼의 경우 컬럼오븐을 이용하여 40 ℃로 유지하고, 354 nm에서 분석하였다. 분석 조건은 Table 2와 같으며, 각각의 샘플을 3회 반복하여 실험을 수행하였다.

3.4 HPLC 포름알데히드 정량방법

시험용액 크로마토그램의 피크 검출시간과 표준용액 크로마토그램의 포름알데히드의 피크 검출시간이 일치하는지 확인하였다. 일치할 때에는 시험용액 및 표준용액 크로마토그램의 포름알데히드 피크면적을 측정하여 시험용액 중 포름알데히드의 양을 정량하였다.

3.5 통계처리

실험의 결과는 3회 반복 측정한 평균값을 이용하였다. 모든 측정 항목은 평균±표준편차로 나타내었고, 수집 자료는 Excel로 코딩 및 편집을 하고 SAS system V9.2를 이용하여 통계처리 하였다. 실험 군간 비교분석은 one way ANOVA를 이용하여 분석 후 $p < 0.05$ 에서 Duncan's multiple range test를 사용하여 유의성 검증을 하였다.

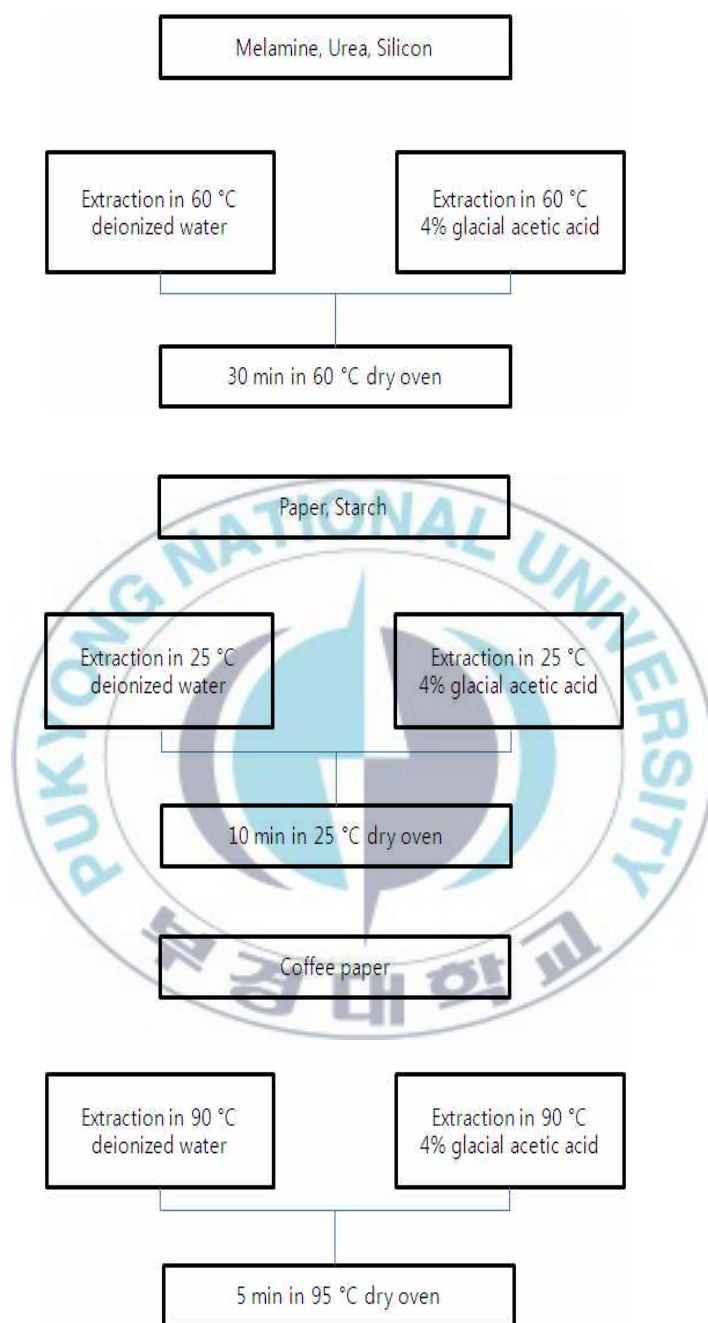


Fig. 1. Extraction of samples for formaldehyde analysis.

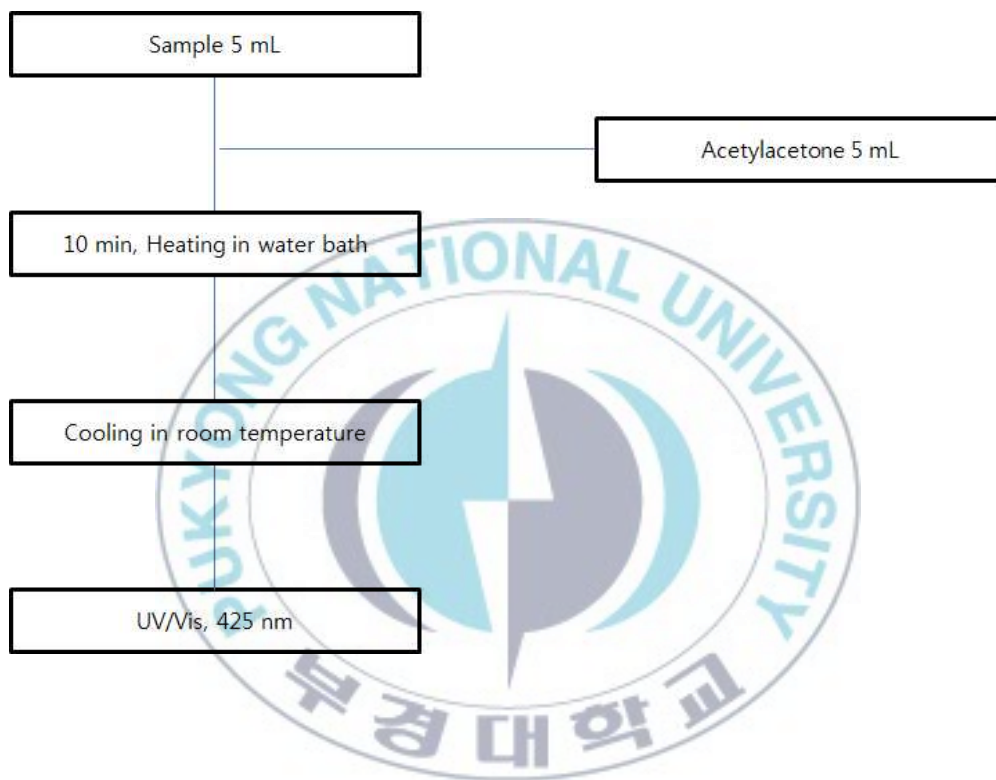


Fig. 2. Pretreatment for formaldehyde analysis by UV-VIS spectrophotometer.

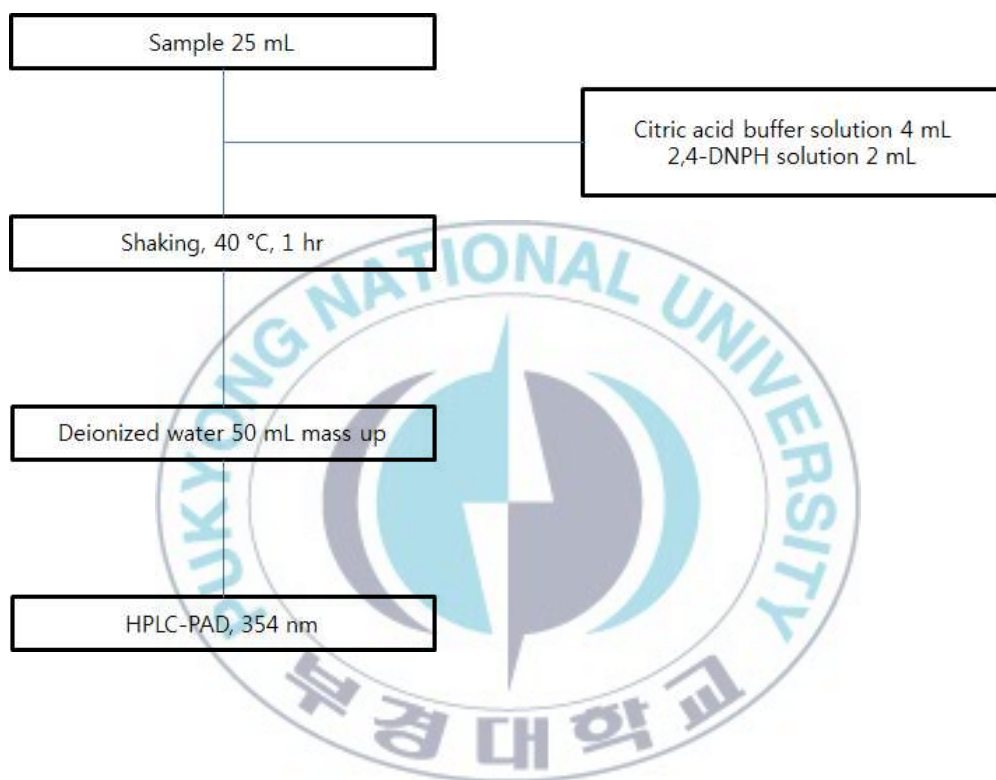


Fig. 3. Pretreatment for formaldehyde analysis by HPLC-PAD.

Table 2. Analytical conditions of HPLC-PAD for formaldehyde analysis

HPLC-PAD	
Detector	Photodiode Array Detector
Column	C ₁₈ (4.6 mm I.D. × 250 mm, 5 μm)
Column oven temperature	40 °C
Mobile phase	55 % Acetonitrile
Flow rate	1.0 mL/min
Wavelength	354 nm
Injection volume	20 μL
Run time	12 min

결과 및 고찰

1. 분석 기기특성

1.1 UV-VIS SPECTROPHOTOMETER

검출한계(limit of detection)의 경우 Signal/Noise ratio 대비 3배를, 정량한계(limit of quantitation)는 S/N ratio 대비 10배로 하여 측정하였다. 그 결과, 본 실험에 사용된 분광광도계의 검출한계 및 정량한계는 각각 0.035 mg/L와 0.117 mg/L였다. 분석기기의 재현성을 측정하기 위하여 0.150 mg/L의 표준용액을 제조하여 3회 반복하여 측정하였다. 그 결과, 각각의 표준용액 농도(mg/L)는 0.15889, 0.15863 및 0.15803 으로 평균치는 0.15852 였으며, 표준편차는 0.00044이고, 상대표준편차의 경우 0.278 %임을 알 수 있었다. 표준용액 0.5 mg/L, 1.0 mg/L, 1.5 mg/L, 2.0 mg/L, 3.0 mg/L 및 4.0 mg/L 을 이용하여 검량곡선을 작성한 결과를 Fig. 4와 Table 4에 나타내었으며, 결정계수(R^2)가 0.99970로 나타났다.

Table 3. Result of repeatability test by UV-VIS spectrophotometer

(Unit : mg/L)

Compound	at 425nm			Avg. ¹⁾	SD ²⁾	RSD ³⁾
	n=1	n=2	n=3			
Formaldehyde	0.15889	0.15863	0.15803	0.15852	0.00044	0.278

¹⁾ Avg. means Average.

²⁾ SD means standard deviation.

³⁾ RSD means relative standard deviation.

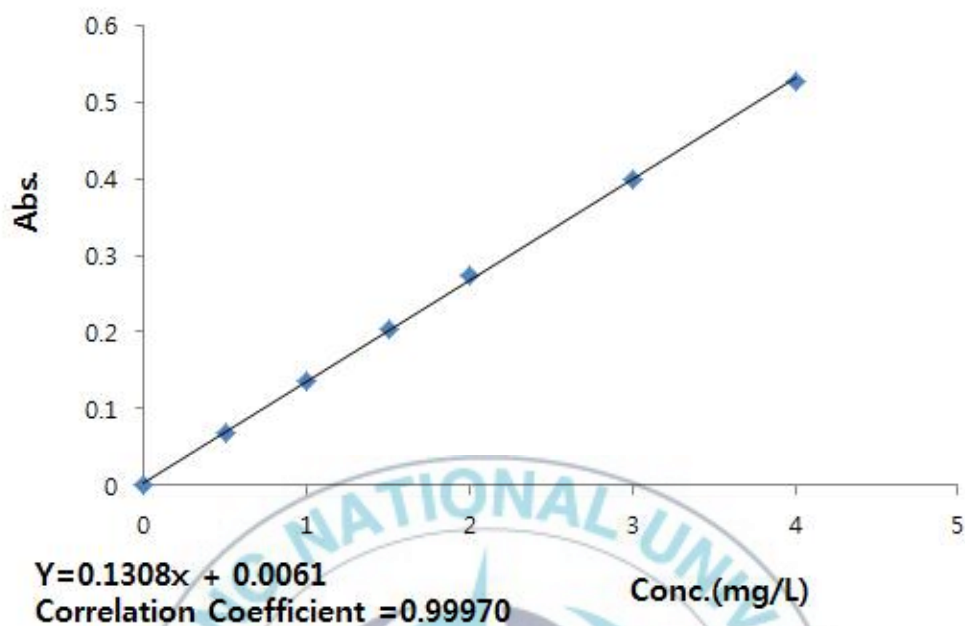


Fig. 4. Calibration curve of formaldehyde by UV-VIS spectrophotometer.

Table 4. Linearity test results by UV-VIS spectrophotometer

(Unit : absorbance)

Grade	Concentration (mg/L)	Intensity
0	0.00	0.0048
1	0.50	0.0683
2	1.00	0.1366
3	1.50	0.2049
4	2.00	0.2732
5	3.00	0.3995
6	4.00	0.5257

1.2 HPLC-PAD

본 실험에 사용된 HPLC-PAD의 검출한계 및 정량한계는 각각 0.0061 mg/L와 0.0184 mg/L였다. 0.020 mg/L의 표준용액을 제조하여 기기의 재현성을 측정하기 위하여 3회 반복하여 측정하였다. 그 결과, 각각의 표준용액의 농도(mg/L)는 0.02002, 0.02002 및 0.02004로 평균치는 0.02003이었으며, 표준편차는 0.00001이고, 상대표준편차는 0.104 %임을 알 수 있었다. 표준용액 0.5 mg/L, 1.0 mg/L, 1.5 mg/L, 2.0 mg/L, 3.0 mg/L, 4.0 mg/L 용액을 이용하여 검량곡선을 작성한 결과를 Fig. 5와 Table 6에 나타내었으며, 결정계수(R^2)가 0.999334로 나타났다.

Table 5. Result of repeatability test by HPLC-PAD

(Unit : mg/L)

Compound	at 354 nm			Avg. ¹⁾	SD ²⁾	RSD ³⁾
	n=1	n=2	n=3			
formaldehyde	0.02002	0.02002	0.02004	0.02003	0.00001	0.104

¹⁾ Avg. means Average.

²⁾ SD means standard deviation.

³⁾ RSD means relative standard deviation.

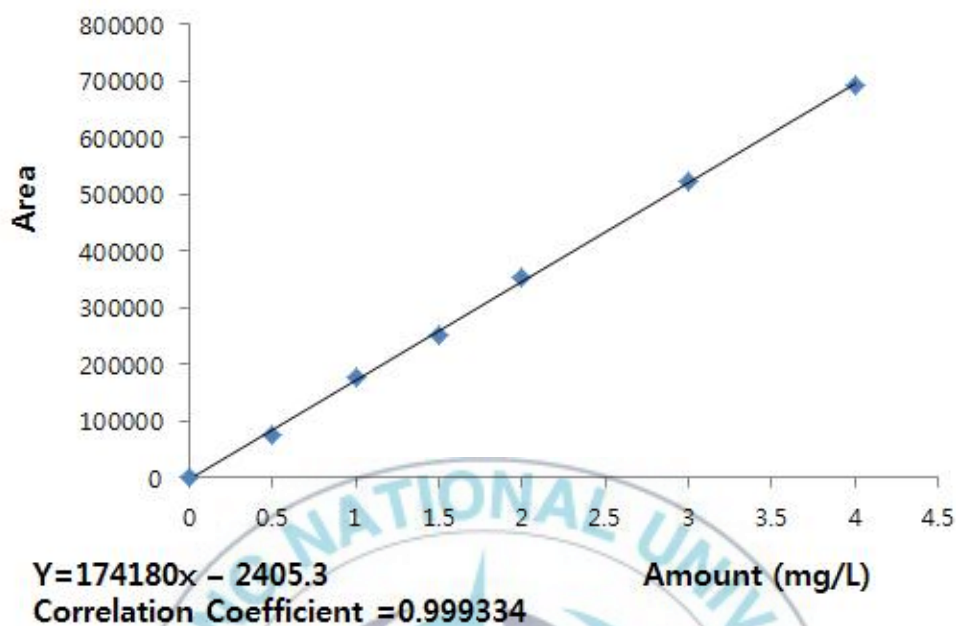


Fig. 5. Calibration curve of formaldehyde by HPLC-PAD.

Table 6. Linearity test results by HPLC-PAD

Grade	Concentration (mg/L)	Retention time(min)	Peak area
0	0.00	5.785	0.000
1	0.50	5.785	75592
2	1.00	5.786	177307
3	1.50	5.785	253472
4	2.00	5.786	354614
5	3.00	5.789	521903
6	4.00	5.804	690434

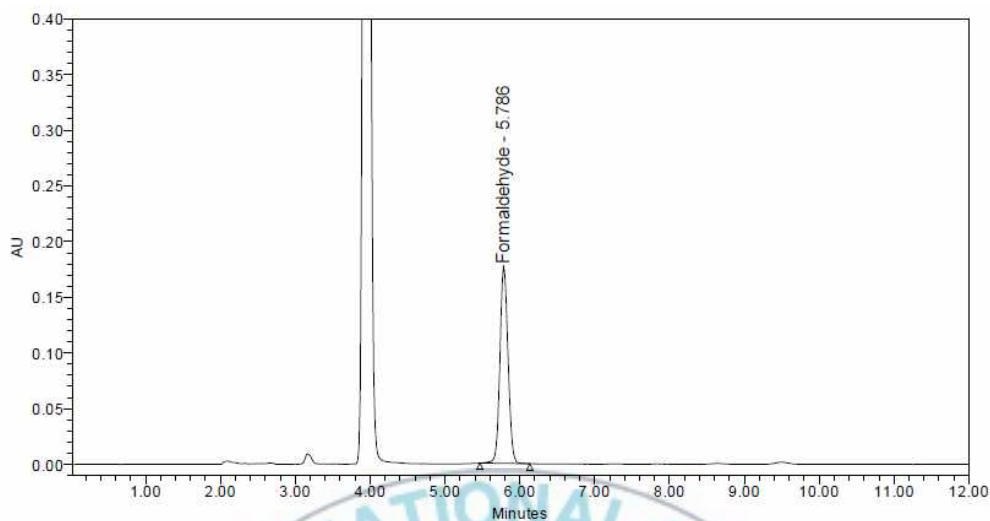


Fig. 6. Chromatogram of formaldehyde standard by HPLC-PAD.

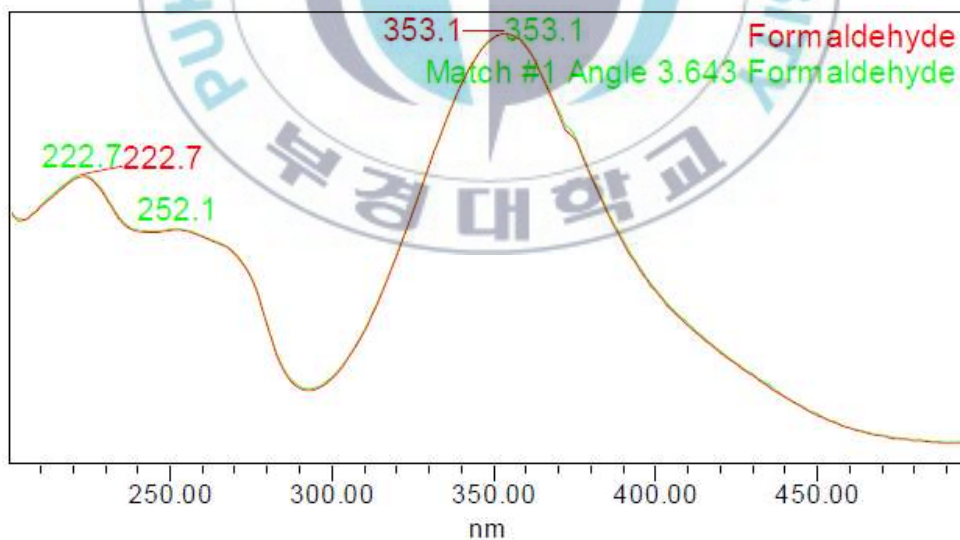


Fig. 7. Match plot of formaldehyde standard by HPLC-PAD.

2. 분광광도계 분석법과 HPLC 분석법의 분석특성

1.1. 침출용액에 따른 회수율 평가

분광광도계 분석법과 HPLC 분석법은 증류수와 4% 초산용액을 각각 침출용액으로 사용한다. 이에 따라 침출용액에 따른 포름알데히드의 추출 효율을 비교하기 위하여 포름알데히드가 존재하지 않는 종이제에 LOQ 수준의 농도로 포름알데히드를 각각 처리하고 이를 증류수와 4% 초산 용액으로 회수율을 시험하였다. 각각의 분석법에 따라 유도체하여 5회 반복하여 분석하였다. 그 결과를 Table 7에 나타내었으며, 두 침출용액 모두 양호한 회수율을 확인 할 수 있었다.

Table 7. Extraction efficiency of formaldehyde by extraction solvents

Extraction solvent	Fortification(mg/L)	Recovery Mean $\pm$ SD(%)	LOQ (mg/L)
Deionized water	0.1500	100.34 $\pm$ 1.03 ^{ab 1)}	0.1170
4% Acetic acid solution	0.0100	99.99 $\pm$ 0.72 ^{ab}	0.0059

¹⁾ Mean with different letters within same columns are significantly different as the results of Duncan test($p < 0.05$).

2.2. 유도체화에 따른 포름알데히드 안정성 평가

분광광도계 분석법과 HPLC 분석법은 포름알데히드 자체에 발색단을 가지지 않기 때문에 아세틸아세톤 시액과 2,4-DNPH 시액으로 유도체화하여 분석을 하는 원리이다. 이에 분석시간의 지남에 따라 유도체가 된 포름알데히드의 안정성을 평가할 필요가 있었다. 그리하여 0.150 mg/L의 포름알데히드를 각각 분석법에 따라 유도체화 하였고, 측정시간은 총 4시간으로 30분 간격으로 측정하여 Fig. 8에 나타내었다. 그 결과 분광광도계 분석법과 HPLC 분석법에서 유도체화가 된 포름알데히드의 농도가 미세한 변화를 보였으나 유의성이 없는 것으로 나타났다.

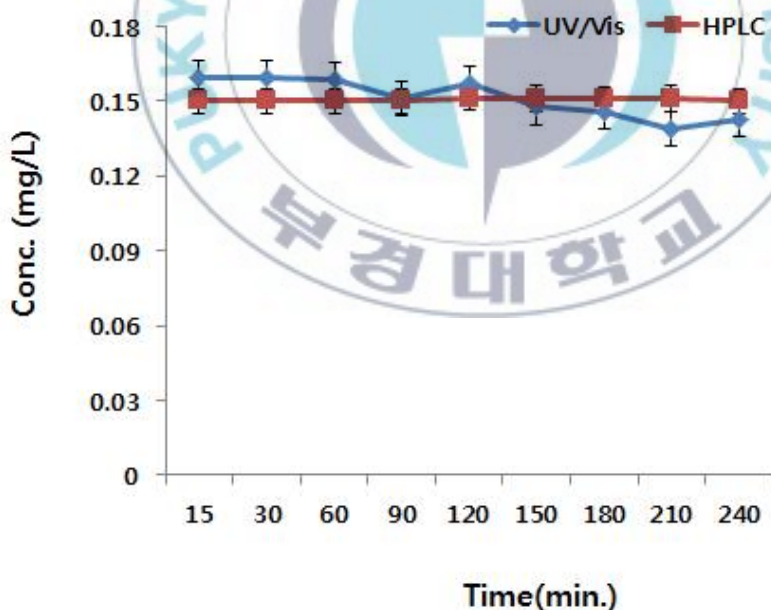


Fig. 8. Stability assessment of formaldehyde by time after derivatization.

3. 기구 및 용기·포장재 중의 포름알데히드 분석결과

3.1. 종이제

종이제는 6개의 그룹으로 나누어 각 그룹별로 5 가지의 샘플을 선별하여 실험하였다.

3.1.1. 커피 여과지

커피 여과지를 분석한 결과 (Table 8), 분광광도계 분석법에서는 포름알데히드가 검출되지 않았고, HPLC 분석법에서는 3 가지의 커피 여과지에서 0.042 mg/L 에서 0.046 mg/L의 포름알데히드가 검출되었다. Fig. 9는 HPLC 분석법에서 얻어진 크로마토그램이며, Fig. 10은 포름알데히드 표준품과 샘플의 흡수파장을 비교한 것이다.

Table 8. Result of formaldehyde content in coffee filter papers

(Unit : mg/L)

NO.	UV-VIS spectrophotometer					HPLC-PAD				
	1회	2회	3회	Avg. ¹⁾	S.D. ²⁾	1회	2회	3회	Avg. ¹⁾	S.D. ²⁾
1	0.000	0.000	0.000	0.000 ^{ab}	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000 ^{ab}	0.000
2	0.000	0.000	0.000	0.000 ^{ab}	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000 ^{ab}	0.000
3	0.000	0.000	0.000	0.000 ^b	0.000	0.042	0.043	0.042	0.042 ^a	0.001
4	0.000	0.000	0.000	0.000 ^b	0.000	0.044	0.044	0.043	0.044 ^a	0.001
5	0.000	0.000	0.000	0.000 ^b	0.000	0.046	0.045	0.046	0.046 ^a	0.001

¹⁾ Avg. means Average.

²⁾ SD means standard deviation.

³⁾ Mean with different letters within same columns are significantly different as the results of Duncan test(p<0.05).

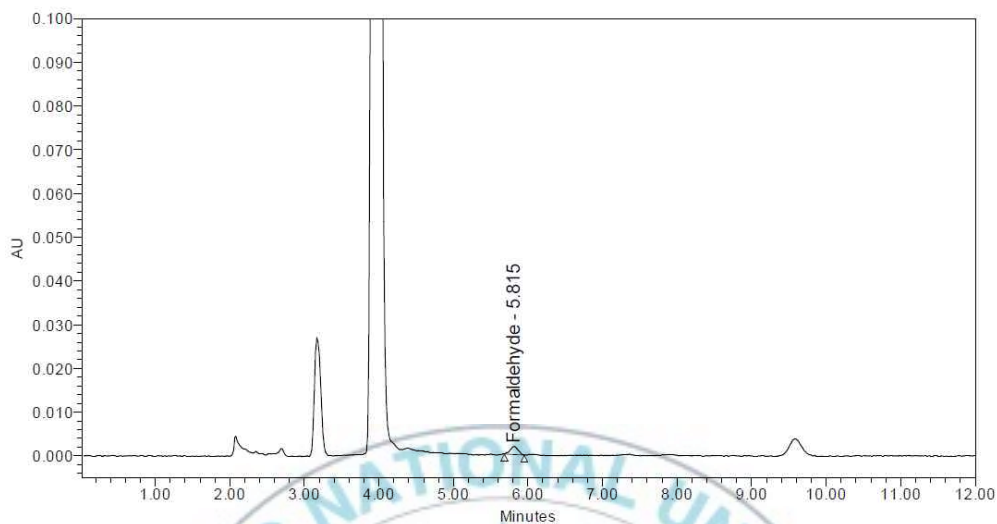


Fig. 9. Chromatogram of coffee filter paper by HPLC-PAD.

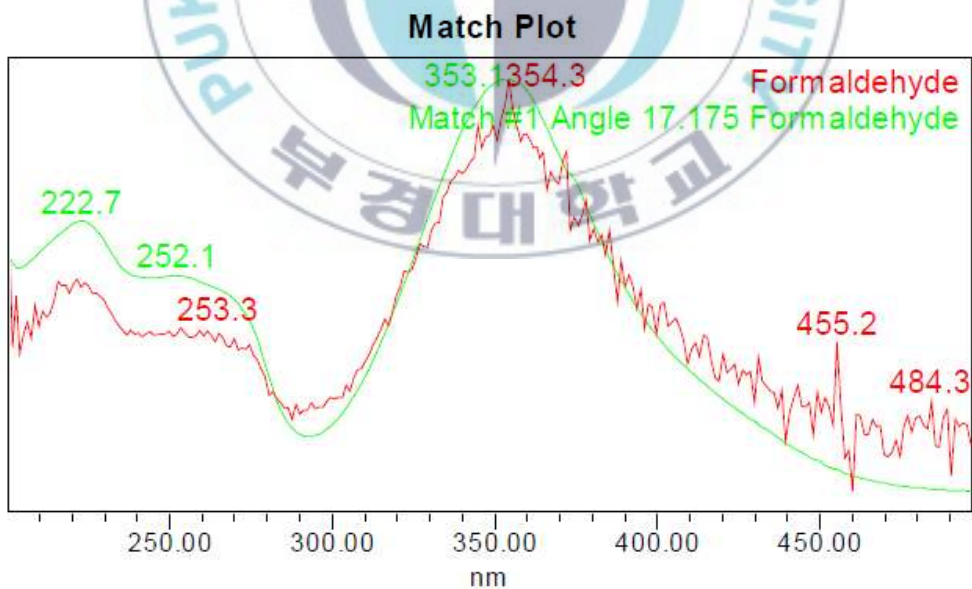


Fig. 10. Match plot of formaldehyde standard and sample by HPLC-PAD.

3.1.2. 베이킹 페이퍼

베이킹페이퍼의 포름알데히드 함량은 Table 9에 나타내었다. 분광광도계 분석법에서는 1 가지의 베이킹 페이퍼에서만 0.097 mg/L의 포름알데히드가 검출 되었고, 이 검출량은 HPLC 분석법에서 확인된 검출량 0.051 mg/L보다 약 2배 가량 높게 확인되었다. HPLC 분석법에서는 5 가지의 베이킹 페이퍼 모두에서 0.047 mg/L 에서 0.056 mg/L의 포름알데히드가 존재하는 것으로 확인되었다. Fig. 11은 HPLC 분석법에서 검출된 베이킹 페이퍼 샘플 중 하나의 크로마토그램이며, Fig. 12는 포름알데히드 표준품과 베이킹 페이퍼 샘플의 흡수과장을 비교한 것이다.

Table 9. Result of formaldehyde content in baking papers

(Unit : mg/L)

NO.	UV-VIS spectrophotometer					HPLC-PAD				
	1회	2회	3회	Avg. ¹⁾	S.D ²⁾	1회	2회	3회	Avg. ¹⁾	S.D ²⁾
1	0.000	0.000	0.000	0.000 ^b	0.000	0.052	0.052	0.052	0.052 ^a	0.000
2	0.000	0.000	0.000	0.000 ^b	0.000	0.056	0.056	0.056	0.056 ^a	0.000
3	0.000	0.000	0.000	0.000 ^b	0.000	0.051	0.051	0.051	0.051 ^a	0.000
4	0.098	0.096	0.097	0.097 ^a	0.001	0.051	0.052	0.050	0.051 ^b	0.001
5	0.000	0.000	0.000	0.000 ^b	0.000	0.047	0.047	0.048	0.047 ^a	0.001

¹⁾ Avg. means Average.

²⁾ SD means standard deviation.

³⁾ Mean with different letters within same columns are significantly different as the results of Duncan test(p<0.05).

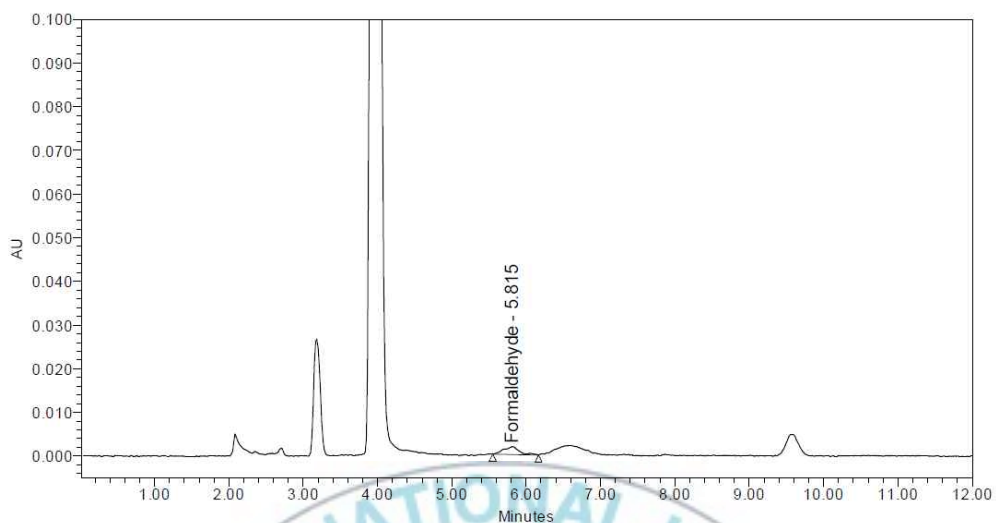


Fig. 11. Chromatogram of baking paper by HPLC-PAD.

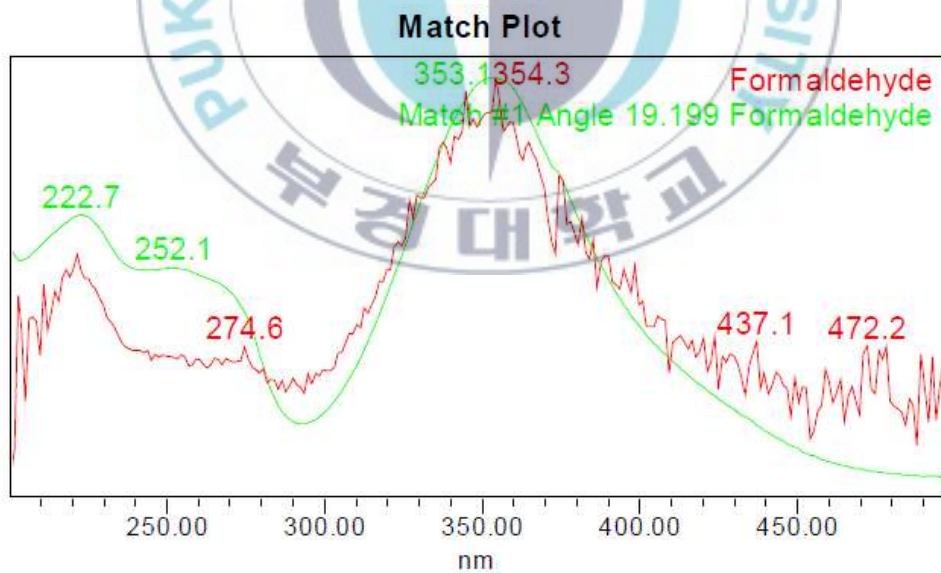


Fig. 12. Match plot of formaldehyde standard and sample by HPLC-PAD.

3.1.3. 종이컵

종이컵의 포름알데히드 함량은 Table 10에 나타내었다. 종이컵의 분광광도계 분석법에서는 5 가지 모두 포름알데히드가 검출되지 않았다. 반면에 HPLC 분석법에서는 5 가지의 종이컵에서 0.047 mg/L 에서 0.051 mg/L의 포름알데히드가 존재하는 것으로 확인되었다. Fig. 13은 HPLC 분석법에서 검출된 종이컵 샘플 중 하나의 크로마토그램이며, Fig. 14는 포름알데히드 표준품과 샘플의 흡수과장을 비교한 것이다.

Table 10. Result of formaldehyde content in disposable cups

(Unit : mg/L)

NO.	UV-VIS spectrophotometer					HPLC-PAD				
	1회	2회	3회	Avg. ¹⁾	S.D ²⁾	1회	2회	3회	Avg. ¹⁾	S.D ²⁾
1	0.000	0.000	0.000	0.000 ^b	0.000	0.051	0.050	0.052	0.051 ^a	0.001
2	0.000	0.000	0.000	0.000 ^b	0.000	0.049	0.051	0.049	0.050 ^a	0.001
3	0.000	0.000	0.000	0.000 ^b	0.000	0.048	0.047	0.047	0.047 ^a	0.001
4	0.000	0.000	0.000	0.000 ^b	0.000	0.048	0.049	0.049	0.049 ^a	0.001
5	0.000	0.000	0.000	0.000 ^b	0.000	0.047	0.049	0.047	0.048 ^a	0.001

¹⁾ Avg. means Average.

²⁾ SD means standard deviation.

³⁾ Mean with different letters within same columns are significantly different as the results of Duncan test($p < 0.05$).

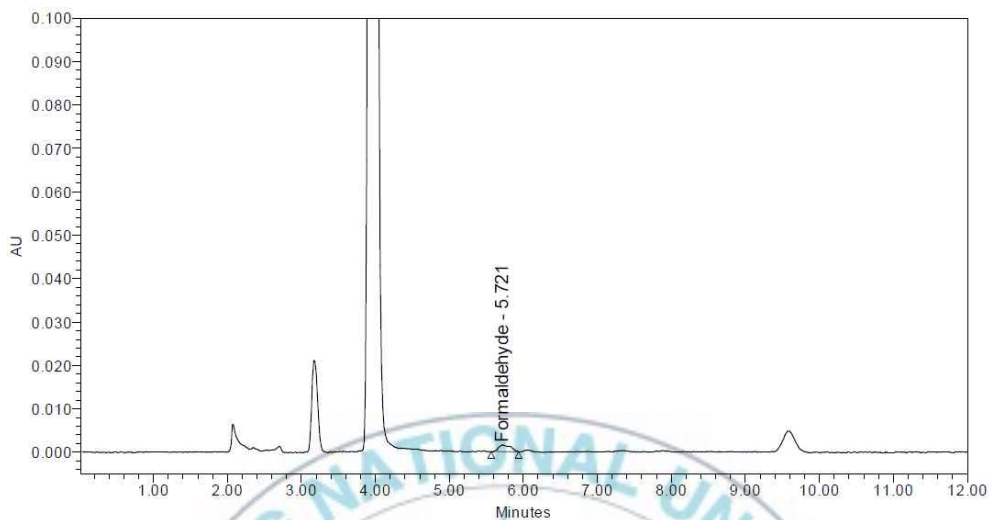


Fig. 13. Chromatogram of disposable cup by HPLC-PAD.

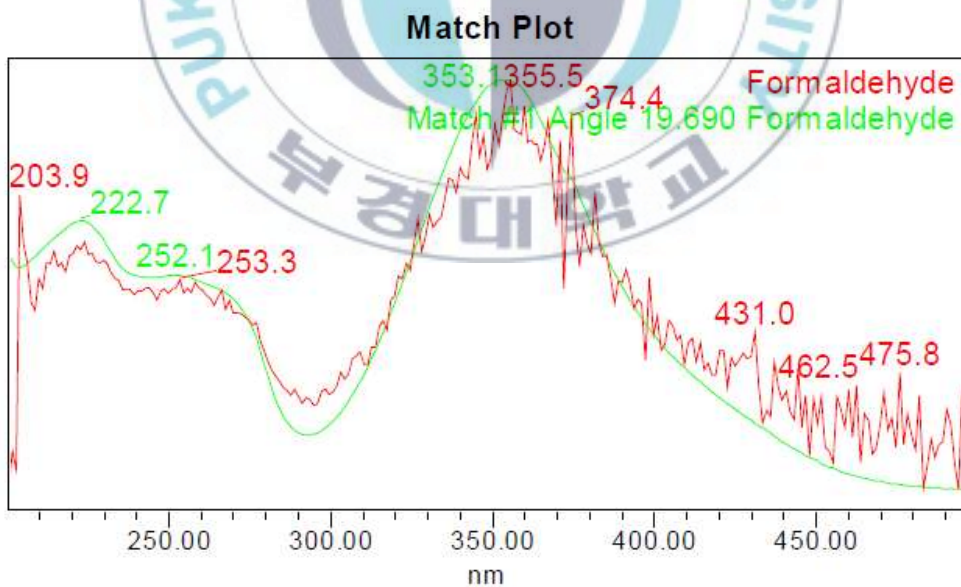


Fig. 14. Match plot of formaldehyde standard and sample by HPLC-PAD.

3.1.4. 종이호일

종이호일의 포름알데히드 함량은 Table 11에 나타내었다. 종이호일의 분광광도계 분석법에서는 5 가지 모두 포름알데히드가 검출되지 않았다. 반면에 HPLC 분석법에서는 3 가지의 종이호일에서 0.043 mg/L 에서 0.045 mg/L의 포름알데히드가 존재하는 것으로 확인되었다. Fig. 15는 HPLC 분석법에서 검출된 샘플 중 하나의 크로마토그램이며, Fig. 16은 포름알데히드 표준품과 샘플의 흡수과장을 비교한 것이다.

Table 11. Result of formaldehyde content in paper foils

(Unit : mg/L)

NO.	UV-VIS spectrophotometer					HPLC-PAD				
	1회	2회	3회	Avg. ¹⁾	S.D. ²⁾	1회	2회	3회	Avg. ¹⁾	S.D. ²⁾
1	0.000	0.000	0.000	0.000 ^{ab}	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000 ^{ab}	0.000
2	0.000	0.000	0.000	0.000 ^b	0.000	0.044	0.045	0.046	0.045 ^a	0.001
3	0.000	0.000	0.000	0.000 ^b	0.000	0.044	0.046	0.045	0.045 ^a	0.001
4	0.000	0.000	0.000	0.000 ^b	0.000	0.043	0.043	0.043	0.043 ^a	0.000
5	0.000	0.000	0.000	0.000 ^{ab}	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000 ^{ab}	0.000

¹⁾ Avg. means Average.

²⁾ SD means standard deviation.

³⁾ Mean with different letters within same columns are significantly different as the results of Duncan test($p < 0.05$).

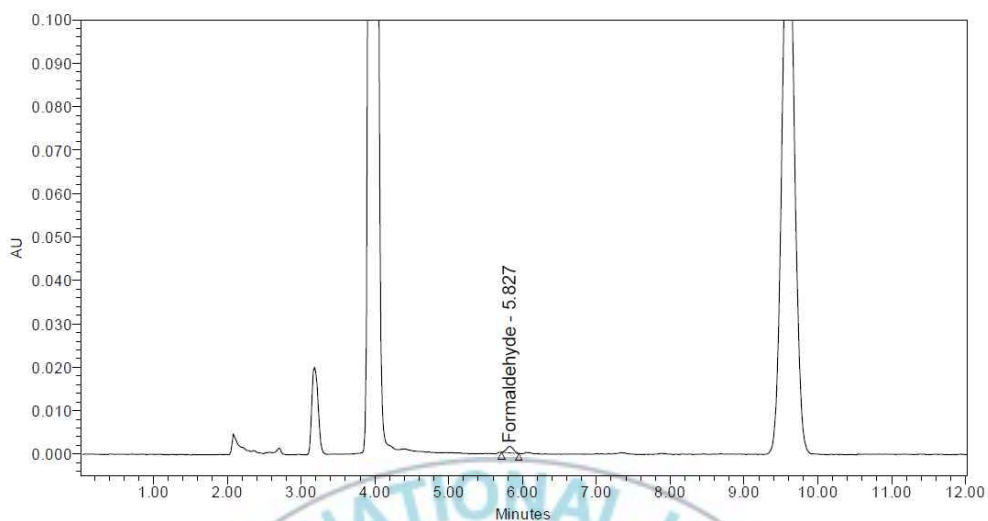


Fig. 15. Chromatogram of paper foil by HPLC-PAD.

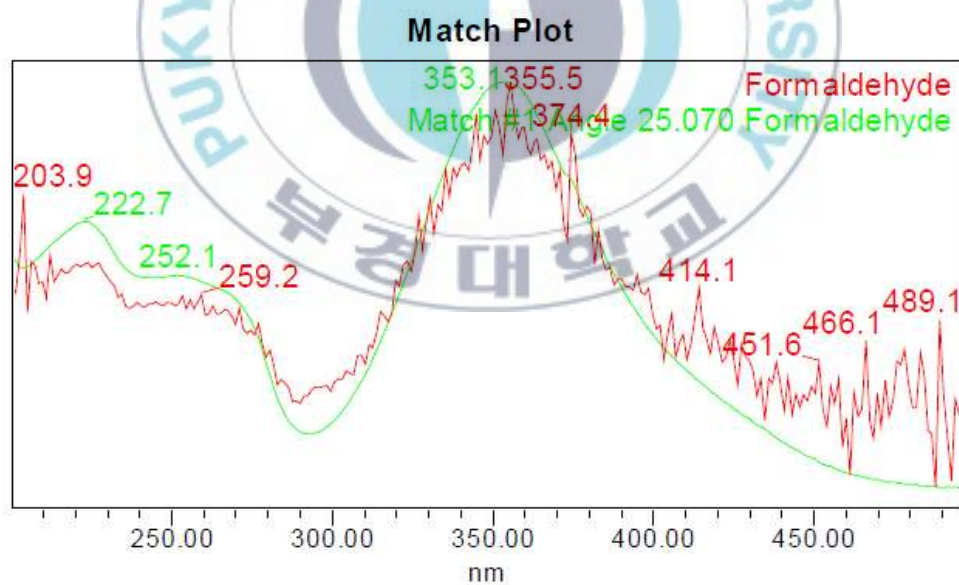


Fig. 16. Match plot of formaldehyde standard and sample by HPLC-PAD.

3.1.5. 포장박스

포장박스의 포름알데히드 함량은 Table 12에 나타내었다. 분광광도계 분석법에서는 3 가지의 포장박스에서 0.006 mg/L에서 0.409 mg/L의 포름알데히드가 확인 되었고, 검출 된 샘플 중 하나는 다른 샘플에 비해 비교적 높은 0.409 mg/L의 검출량을 나타내었다. 이는 HPLC 분석법으로 확인한 0.075 mg/L의 6배 가량 높은 검출량으로 확인되었다. HPLC 분석법에서는 5 가지 모두에서 0.045 mg/L 에서 0.075 mg/L의 포름알데히드가 존재하는 것으로 확인되었다. Fig. 17은 HPLC 분석법에서 검출된 포장박스 샘플 중 하나의 크로마토그램이며, Fig. 18은 포름알데히드 표준품과 포장박스 샘플의 흡수파장을 비교한 것이다.

Table 12. Result of formaldehyde content in boxes

(Unit : mg/L)

NO.	UV-VIS					HPLC-PAD				
	1회	2회	3회	Avg. ¹⁾	S.D. ²⁾	1회	2회	3회	Avg. ¹⁾	S.D. ²⁾
1	0.409	0.409	0.409	0.409 ^a	0.000	0.076	0.078	0.072	0.075 ^b	0.003
2	0.000	0.000	0.000	0.000 ^b	0.000	0.045	0.046	0.045	0.045 ^a	0.001
3	0.005	0.007	0.005	0.006 ^b	0.001	0.073	0.073	0.074	0.073 ^a	0.001
4	0.000	0.000	0.000	0.000 ^b	0.000	0.050	0.049	0.049	0.049 ^a	0.001
5	0.032	0.034	0.032	0.033 ^b	0.001	0.066	0.067	0.066	0.066 ^a	0.001

¹⁾ Avg. means Average.

²⁾ SD means standard deviation.

³⁾ Mean with different letters within same columns are significantly different as the results of Duncan test(p<0.05).

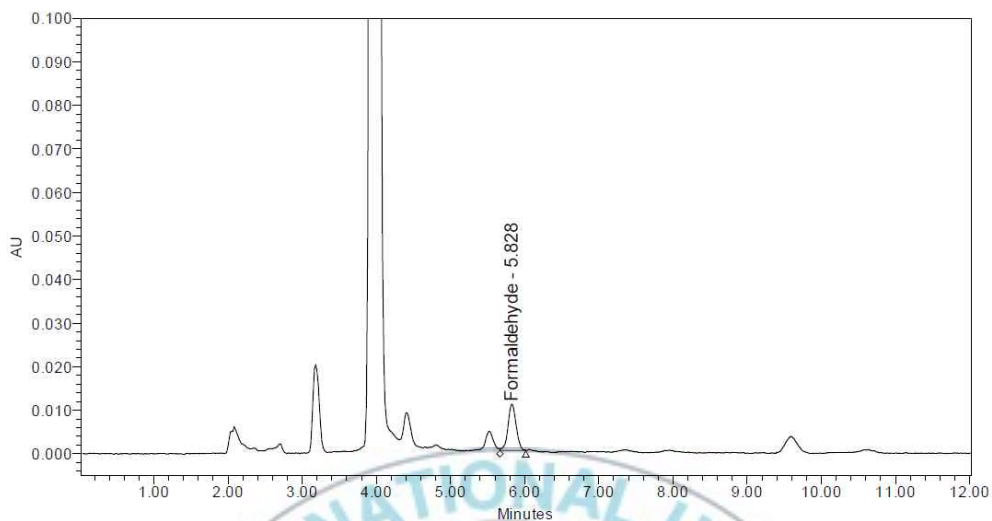


Fig. 17. Chromatogram of box by HPLC-PAD.

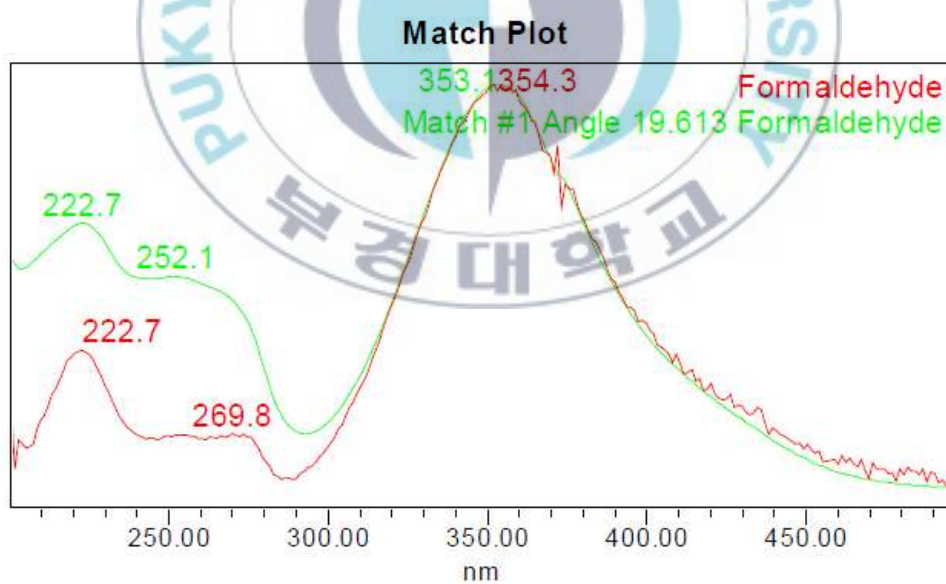


Fig. 18. Match plot of formaldehyde standard and sample by HPLC-PAD.

3.1.6 이너패킹페이퍼

이너패킹페이퍼의 포름알데히드 함량은 Table 13에 나타내었다. 이너패킹페이퍼의 분광광도계 분석법에서는 5 가지 샘플 모두 포름알데히드가 검출되지 않았다. 반면에 HPLC 분석법에서는 5 가지 모두 0.046 mg/L 에서 0.096 mg/L의 포름알데히드가 미량 존재하는 것으로 확인되었다. Fig. 19는 HPLC 분석법에서 검출된 샘플 중 하나의 크로마토그램이며, Fig. 20은 포름알데히드 표준품과 샘플의 흡수파장을 비교한 것이다.

Table 13. Result of formaldehyde content in inner packing papers
(Unit : mg/L)

NO.	UV-VIS					HPLC-PAD				
	1회	2회	3회	Avg. ¹⁾	S.D. ²⁾	1회	2회	3회	Avg. ¹⁾	S.D. ²⁾
1	0.000	0.000	0.000	0.000 ^b	0.000	0.053	0.055	0.053	0.054 ^a	0.001
2	0.000	0.000	0.000	0.000 ^b	0.000	0.076	0.077	0.076	0.076 ^a	0.001
3	0.000	0.000	0.000	0.000 ^b	0.000	0.071	0.070	0.071	0.071 ^a	0.001
4	0.000	0.000	0.000	0.000 ^b	0.000	0.046	0.047	0.046	0.046 ^a	0.001
5	0.000	0.000	0.000	0.000 ^b	0.000	0.096	0.097	0.096	0.096 ^a	0.001

¹⁾ Avg. means Average.

²⁾ SD means standard deviation.

³⁾ Mean with different letters within same columns are significantly different as the results of Duncan test(p<0.05).

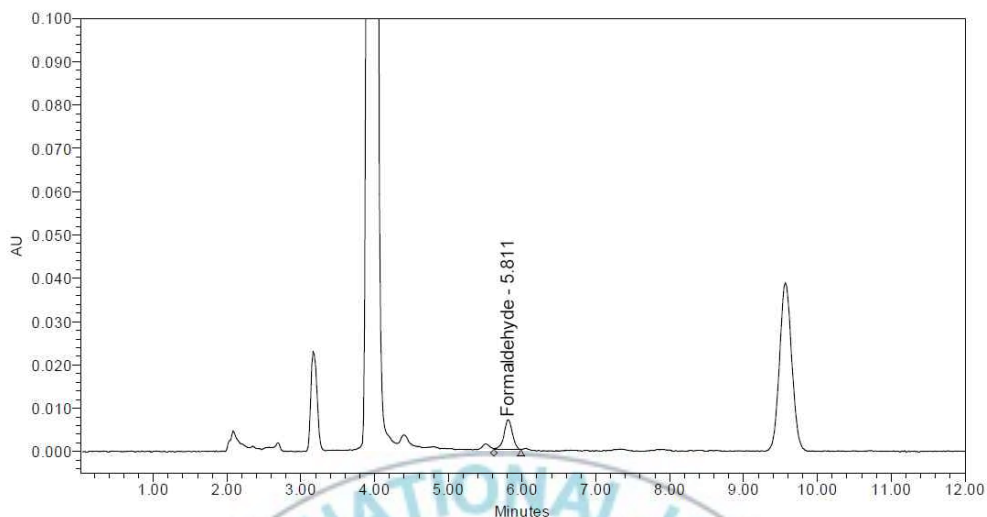


Fig. 19. Chromatogram of inner packing paper by HPLC-PAD.

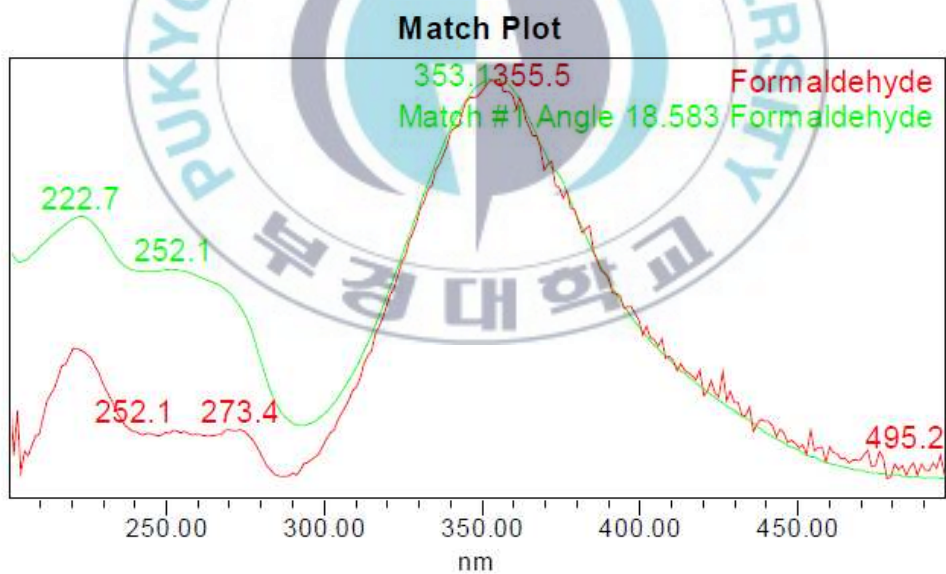


Fig. 20. Match plot of formaldehyde standard and sample by HPLC-PAD.

3.2. 멜라민수지

브랜드가 다른 10 가지의 멜라민수지를 샘플로 선별하여 포름알데히드를 분석하여 Table 14에 나타내었다. 분광광도계 분석법에서는 2 가지를 제외한 8 가지의 샘플에서 0.042 mg/L에서 1.555 mg/L의 포름알데히드가 검출되었다. HPLC 분석법에서는 10 가지의 멜라민수지 모두에서 0.059 mg/L 에서 0.619 mg/L의 포름알데히드가 존재하는 것으로 확인되었다. 분광광도계 분석법에서 1 mg/L 이상의 검출량을 나타낸 3 가지의 샘플은 HPLC 분석법에서는 0.257 mg/L에서 0.408mg/L의 분광광도계 분석법의 검출량보다 현저히 작은 수치를 확인 할 수 있었다. 분광광도계 분석법에서 검출된 8 가지의 샘플 중에서 HPLC 분석법 보다 높은 검출량을 나타낸 샘플은 4 가지이며, 분석 결과를 Table 14에 나타내었고, Fig. 21은 HPLC 분석법에서 검출된 샘플 중 하나의 크로마토그램이며, Fig. 22는 포름알데히드 표준품과 샘플의 흡수파장을 비교한 것이다.

Table 14. Result of formaldehyde content in malimine
-formaldehyde resins

(Unit : mg/L)

NO.	UV-VIS					HPLC-PAD				
	1회	2회	3회	Avg. ¹⁾	S.D ²⁾	1회	2회	3회	Avg. ¹⁾	S.D ²⁾
1	0.000	0.000	0.000	0.000 ^b	0.000	0.059	0.060	0.059	0.059 ^a	0.001
2	0.264	0.267	0.265	0.265 ^a	0.002	0.089	0.090	0.089	0.089 ^b	0.001
3	0.061	0.059	0.059	0.060 ^b	0.001	0.079	0.078	0.078	0.078 ^a	0.001
4	0.000	0.000	0.000	0.000 ^b	0.000	0.076	0.076	0.076	0.076 ^a	0.000
5	0.504	0.505	0.504	0.504 ^b	0.001	0.618	0.621	0.619	0.619 ^a	0.002
6	1.005	1.005	1.007	1.006 ^a	0.001	0.408	0.407	0.408	0.408 ^b	0.001
7	1.147	1.144	1.144	1.145 ^a	0.002	0.258	0.257	0.257	0.257 ^b	0.001
8	1.554	1.557	1.554	1.555 ^a	0.002	0.371	0.372	0.373	0.372 ^b	0.001
9	0.041	0.043	0.042	0.042 ^b	0.001	0.134	0.133	0.134	0.134 ^a	0.001
10	0.054	0.056	0.054	0.055 ^b	0.001	0.159	0.160	0.159	0.159 ^a	0.001

¹⁾ Avg. means Average.

²⁾ SD means standard deviation.

³⁾ Mean with different letters within same columns are significantly different as the results of Duncan test(p<0.05).

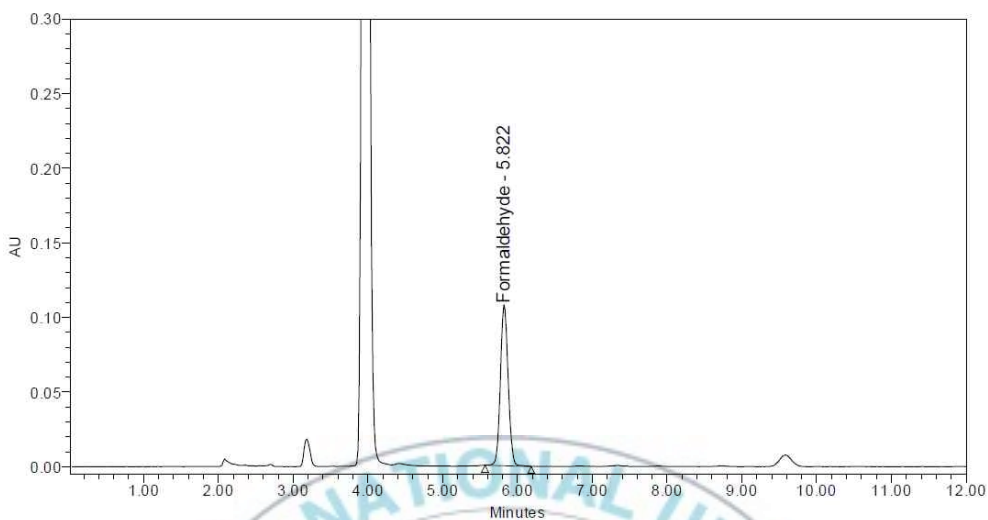


Fig. 21. Chromatogram of malimine-formaldehyde resin by HPLC-PAD.

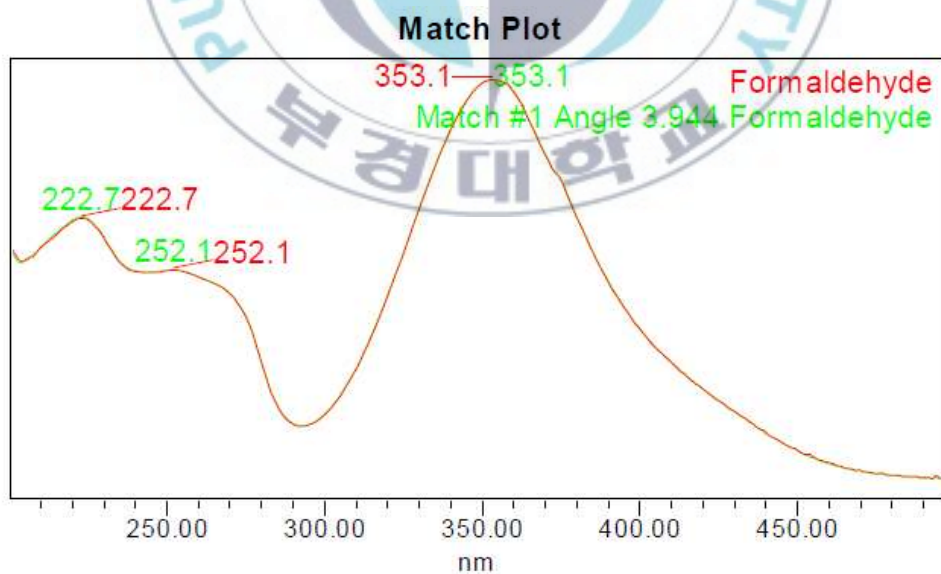


Fig. 22. Match plot of formaldehyde standard and sample by HPLC-PAD.

3.3. 고무제

브랜드가 다른 10 가지의 고무제를 샘플로 선별하여 포름알데히드를 분석하여 Table 15에 나타내었다. 분광광도계 분석법에서는 5 가지의 샘플에서 0.011 mg/L에서 0.359 mg/L이, HPLC 분석법에서는 10 가지의 고무제 모두에서 0.062 mg/L 에서 0.172 mg/L의 포름알데히드가 검출되었다. 분광광도계 분석법에서 검출된 5 가지의 샘플 중 1 가지는 HPLC 분석법의 검출량이 분광광도계 분석법의 검출량 보다 높은 다른 샘플과 달리 분광광도계 분석법의 검출량이 HPLC 분석법 보다 대략 5배 정도의 높게 검출되었다. Fig. 23은 HPLC 분석법에서 검출된 고무제 샘플 중 하나의 크로마토그램이며, Fig. 24는 포름알데히드 표준품과 샘플의 흡수과장을 비교한 것이다.

Table 15. Result of formaldehyde content in silicon rubbers

(Unit : mg/L)

NO.	UV-VIS					HPLC-PAD				
	1회	2회	3회	Avg. ¹⁾	S.D. ²⁾	1회	2회	3회	Avg. ¹⁾	S.D. ²⁾
1	0.012	0.011	0.011	0.011 ^b	0.001	0.103	0.104	0.103	0.103 ^a	0.001
2	0.022	0.022	0.024	0.023 ^b	0.001	0.102	0.104	0.102	0.103 ^a	0.001
3	0.029	0.027	0.027	0.028 ^b	0.001	0.064	0.066	0.064	0.065 ^a	0.001
4	0.117	0.113	0.113	0.114 ^b	0.002	0.171	0.173	0.171	0.172 ^a	0.001
5	0.000	0.000	0.000	0.000 ^b	0.000	0.065	0.063	0.063	0.064 ^a	0.001
6	0.000	0.000	0.000	0.000 ^b	0.000	0.061	0.061	0.063	0.062 ^a	0.001
7	0.000	0.000	0.000	0.000 ^b	0.000	0.067	0.068	0.067	0.067 ^a	0.001
8	0.000	0.000	0.000	0.000 ^b	0.000	0.072	0.072	0.072	0.072 ^a	0.000
9	0.358	0.361	0.358	0.359 ^a	0.002	0.062	0.063	0.062	0.062 ^b	0.001
10	0.000	0.000	0.000	0.000 ^b	0.000	0.063	0.061	0.061	0.062 ^a	0.001

¹⁾ Avg. means Average.²⁾ SD means standard deviation.³⁾ Mean with different letters within same columns are significantly different as the results of Duncan test(p<0.05).

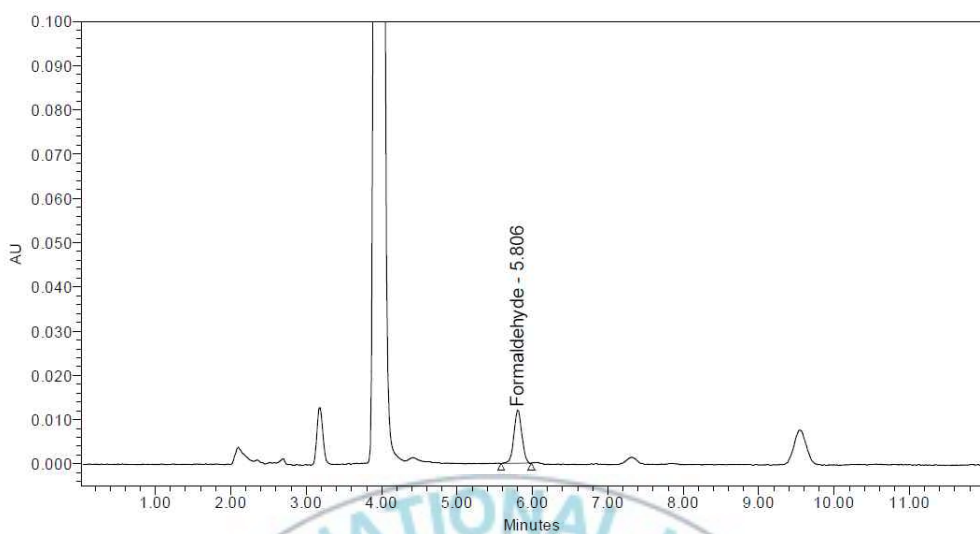


Fig. 23. Chromatogram of silicon rubber by HPLC-PAD.

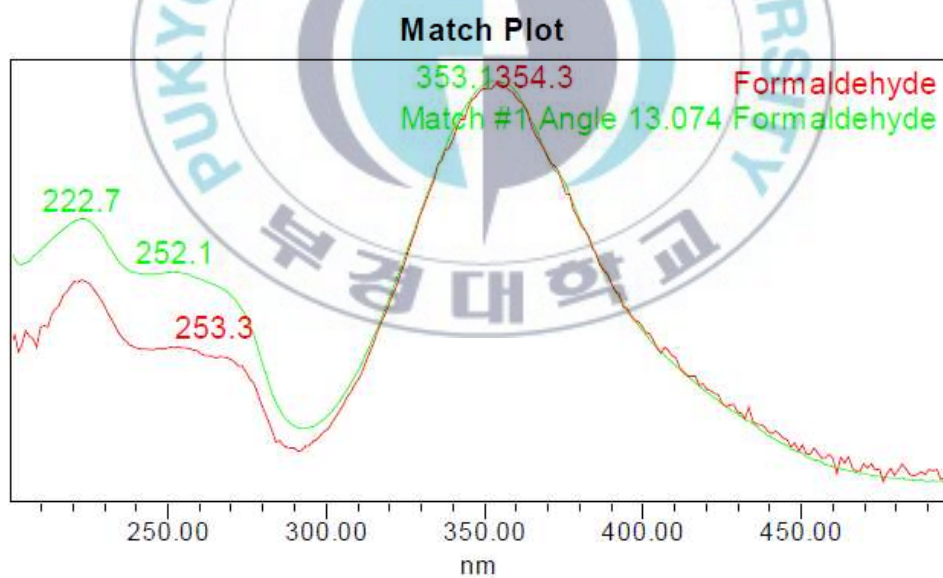


Fig. 24. Match plot of formaldehyde standard and sample by HPLC-PAD.

3.4. 요소수지

브랜드가 다른 5 가지의 요소 수지를 샘플로 선별하여 포름알데히드를 분석하여 Table 16에 나타내었다. 분광광도계 분석법에서는 모든 샘플에서 0.113 mg/L에서 1.554 mg/L이, HPLC 분석법에서도 5 가지의 요소 수지 모두에서 0.180 mg/L 에서 0.287 mg/L의 포름알데히드가 검출되었다. HPLC 분석법의 검출량이 분광광도계 분석법의 검출량 보다 높은 다른 샘플과 달리 1 가지의 샘플은 분광광도계 분석법에서 1.554 mg/L의 검출량을 나타내었지만 HPLC 분석법에서는 0.180 mg/L의 훨씬 적은 수치의 검출량을 확인 할 수 있었다. Fig. 25는 HPLC 분석법에서 검출된 요소수지 샘플 중 하나의 크로마토그램이며, Fig. 26은 포름알데히드 표준품과 샘플의 흡수파장을 비교한 것이다.

Table 16. Result of formaldehyde content in urea-formaldehyde resins

(Unit : mg/L)

NO.	UV-VIS					HPLC-PAD				
	1회	2회	3회	Avg. ¹⁾	S.D. ²⁾	1회	2회	3회	Avg. ¹⁾	S.D. ²⁾
1	0.134	0.133	0.135	0.134 ^b	0.001	0.232	0.234	0.232	0.233 ^a	0.001
2	0.125	0.127	0.124	0.125 ^b	0.002	0.271	0.271	0.272	0.271 ^a	0.001
3	0.197	0.195	0.199	0.197 ^b	0.002	0.288	0.287	0.287	0.287 ^a	0.001
4	0.112	0.113	0.114	0.113 ^b	0.001	0.273	0.275	0.274	0.274 ^a	0.001
5	1.553	1.555	1.554	1.554 ^a	0.001	0.179	0.181	0.179	0.180 ^b	0.001

¹⁾ Avg. means Average.

²⁾ SD means standard deviation.

³⁾ Mean with different letters within same columns are significantly different as the results of Duncan test(p<0.05).

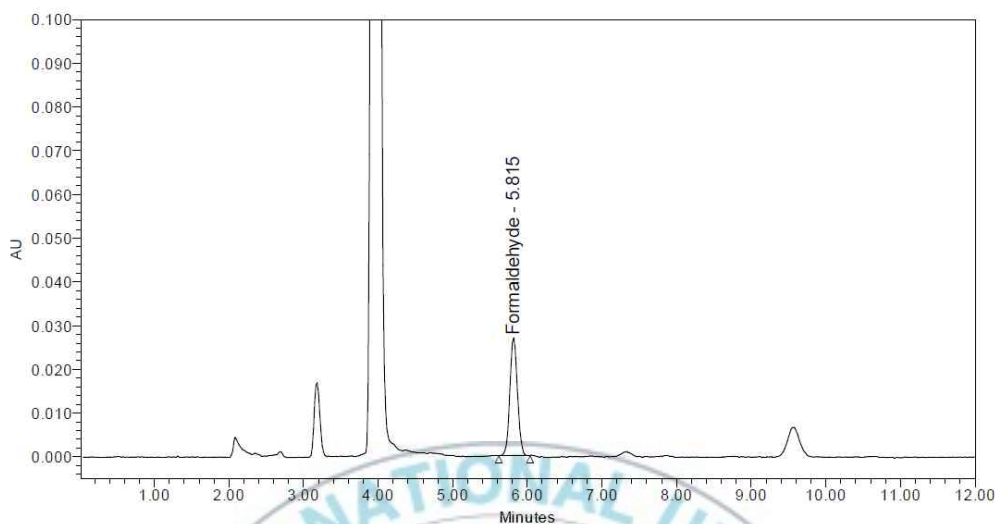


Fig. 25. Chromatogram of urea-formaldehyde resin by HPLC-PAD.

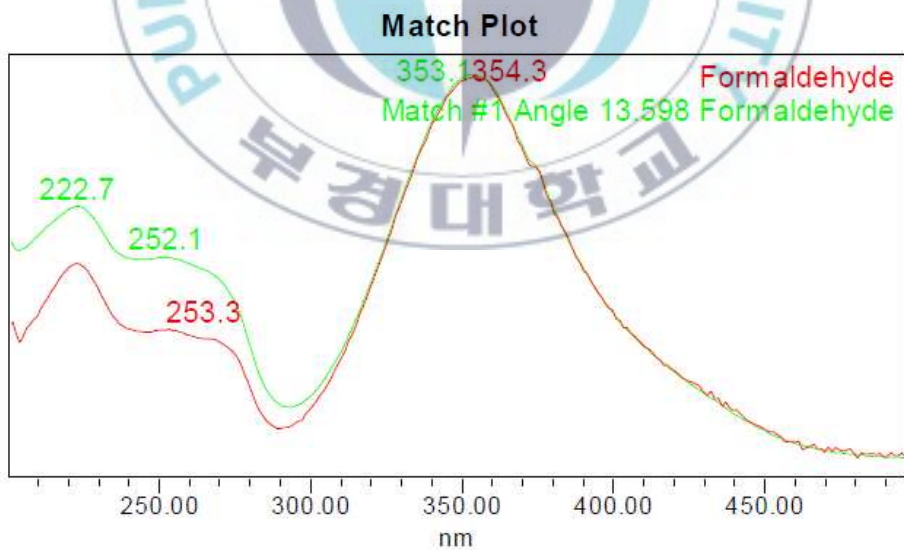


Fig. 26. Match plot of formaldehyde standard and sample by HPLC-PAD.

3.5. 전분제

브랜드가 다른 5 가지의 전분제 기구 용기를 샘플로 선별하여 포름알데히드를 분석하여 Table 17에 나타내었다. 분광광도계 분석법에서는 1 가지의 샘플에서 0.115 mg/L이, HPLC 분석법에서는 5 가지 전분제 모두에서 0.052 mg/L 에서 0.098 mg/L의 포름알데히드가 존재 하는 것으로 확인되었다. 분광광도계 분석법에서 검출된 샘플의 검출량은 HPLC 분석법의 검출량보다 대략 2배 정도 높게 나타내었다. Fig. 27은 HPLC 분석법에서 검출된 전분제 샘플 중 하나의 크로마토그램이고, Fig. 28은 포름알데히드 표준품과 전분제 샘플의 흡수과장을 비교한 것이다.

Table 17. Result of formaldehyde content in starches

(Unit : mg/L)

NO.	UV-VIS					HPLC-PAD				
	1회	2회	3회	Avg. ¹⁾	S.D. ²⁾	1회	2회	3회	Avg. ¹⁾	S.D. ²⁾
1	0.000	0.000	0.000	0.000 ^b	0.000	0.059	0.061	0.060	0.060 ^a	0.001
2	0.000	0.000	0.000	0.000 ^b	0.000	0.098	0.099	0.098	0.098 ^a	0.001
3	0.115	0.117	0.114	0.115 ^a	0.002	0.057	0.058	0.058	0.058 ^b	0.001
4	0.000	0.000	0.000	0.000 ^b	0.000	0.053	0.055	0.053	0.054 ^a	0.001
5	0.000	0.000	0.000	0.000 ^b	0.000	0.051	0.053	0.051	0.052 ^a	0.001

¹⁾ Avg. means Average.

²⁾ SD means standard deviation.

³⁾ Mean with different letters within same columns are significantly different as the results of Duncan test($p < 0.05$).

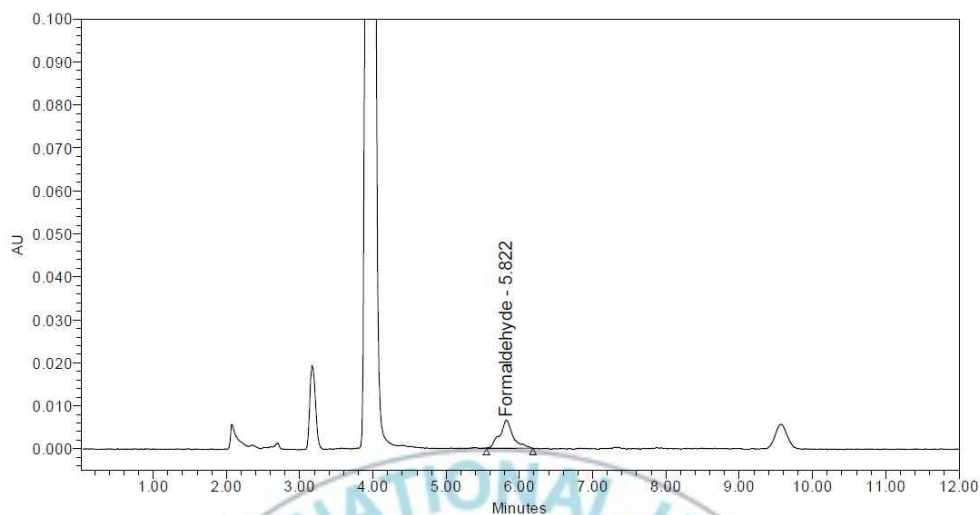


Fig. 27. Chromatogram of starch by HPLC-PAD.

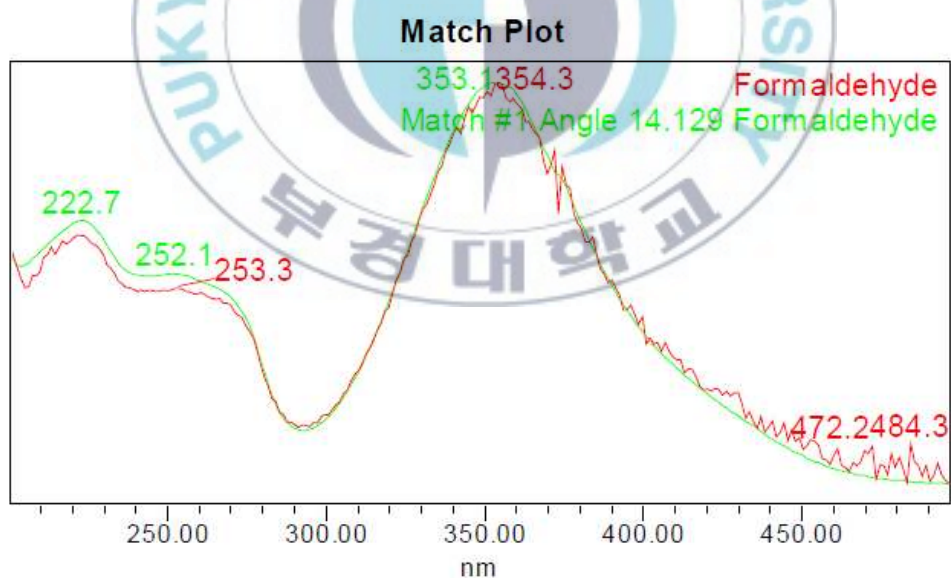


Fig. 28. Match plot of formaldehyde standard and sample by HPLC-PAD.

4. 포름알데히드의 검출량 모니터링 결과

기구 및 용기·포장재 중에서 일상에서 쉽게 접할 수 있고, 사용 빈도가 높은 제품들을 선별하여 실험을 수행하였다. 그 결과 현재 시행중인 포름알데히드의 안전관리 규격인 4.0 mg/L 이하로 검출되었다. 종이제, 멜라민수지, 고무제, 요소수지 그리고 전분제 샘플의 분광광도계 분석법과 HPLC 분석법에서 검출된 포름알데히드 함량을 비교하여 Fig. 29와 Fig. 30에 나타내었다.

본 연구 결과에서 대부분의 종이 포장재 제품에서의 포름알데히드 검출량은 분광광도계 분석법의 경우, 불검출에서 0.409 mg/L, HPLC 분석법의 경우 불검출에서 0.096 mg/L이 검출되었음을 알 수 있었다. 또한 요소 및 멜라민수지 그리고 전분제의 경우는 분광광도계 분석법에서 최대 1.555 mg/L, HPLC 분석법의 경우는 최대 0.619 mg/L 정도로 검출된 것을 확인 할 수 있었다.

조 등(Choi et al., 2003)이 2003년도에 종이 포장재에 잔류하는 포름알데히드의 양을 분석한 결과, 4 mg/L 이하로 검출된 경우가 52%를 차지하였으며, 나머지 제품들에서는 고농도의 포름알데히드가 잔류하는 것으로 보고하였다. 이는 종이 포장재의 인쇄 및 가공작업에 사용된 공업용 화학약품의 사용으로 인하여 포름알데히드의 검출량이 높은 것으로 보고하였다. 요소 및 멜라민 수지 그리고 전분제의 경우 선행되어진 연구논문이 없어 정확한 수치를 알 수 없었지만, 본 연구의 결과를 바탕으로 국내에서 제조되거나 수입되어 유통되어지는 기구 및 용기 그리고 포장재 제품들은 국내의 안전관리규격을 잘 준수하는 것을 알 수 있었다.

분광광도계 분석법과 HPLC 분석법을 비교한 결과 HPLC 분석법이 조금 더 정확한 데이터를 얻을 수 있다는 것을 확인 할 수 있었다. 이는 HPLC-PAD가 분광광도계보다 검출 및 정량한계가 우수한 것을 분석기기 특성조사에서 알 수 있었으며, 또한 모니터링 결과에서도 분광광도계 분석법에서는 검출할 수 없었던 미량의 포름알데히드를 HPLC 분석법으로는 검출이 가능하였다. 그러나 몇몇의 샘플에서는 분광광도계 분석법이 HPLC 분석법에 비해 측정치가 높게 검출 되는 경우가 있었는데, 이는 포름알데히드뿐만 아니라 이와 화학 구조가 유사한 물질들이 아세틸아세톤 시액과 반응하여 수치가 비교적 높게 나온 것으로 사료된다.

연구 결과를 토대로 수입 또는 국내에서 제조되어 판매되어지는 기구 및 용기, 포장재 내에 잔류하는 포름알데히드를 분석하는 것으로는 두 가지의 방법이 적절한 것으로 사료되어진다. 단 포름알데히드의 안전관리 규격이 강화된다면, HPLC 분석법으로 포름알데히드를 분석하는 것이 정확한 데이터 수치를 얻을 수 있을 것으로 판단된다.

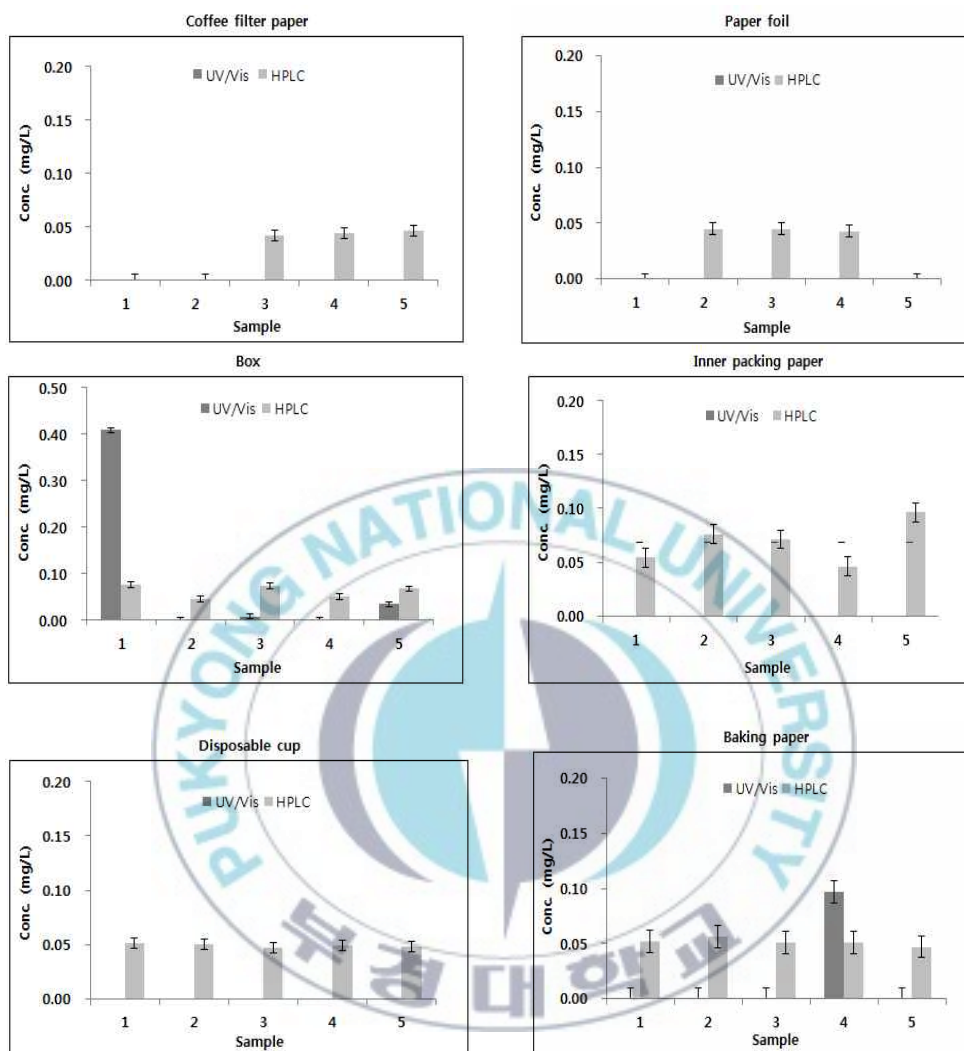


Fig. 29. Result of formaldehyde content in paper by UV-VIS and HPLC-PAD.

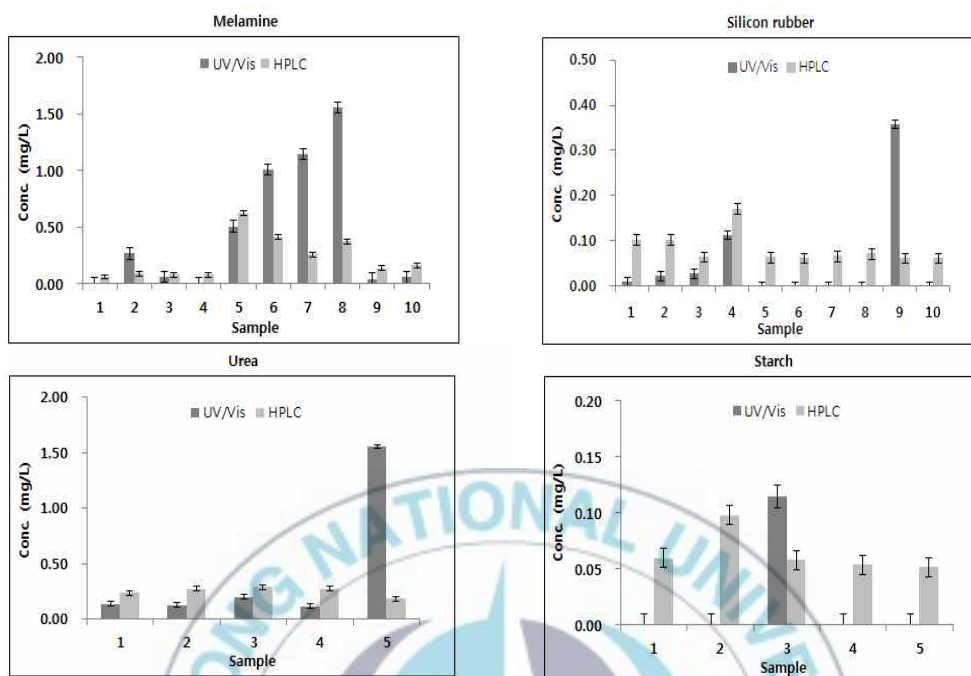


Fig. 30. Result of formaldehyde content in melamin, silicon rubber, urea and starch by UV-VIS and HPLC-PAD.

요 약

유력한 발암 물질(problem human carcinogen)로 분류되는 포름알데히드는 주로 산업현장과 의료보건 분야에서 많이 사용되는 물질이지만 컵, 그릇, 포장지 등의 우리 일상생활에서 사용되어지는 기구 및 용기·포장재도 포름알데히드에 노출되어 있다. 포름알데히드의 분석방법에는 분석목적에 따라 많은 분석법들이 존재하며, 식품공전의 경우 기구 및 용기·포장재 중의 포름알데히드 분석법으로 용출시험법을 고시하고 있다. 본 연구에서는 종이제, 멜라민수지, 고무제, 요소수지, 전분제의 재질별로 샘플을 선별하여 기구 및 용기·포장재 중의 포름알데히드 분석법으로 사용되어지는 분광광도계 분석법과 HPLC 분석법을 비교 모니터링 하여 정밀한 데이터 산출법을 알아보고자 하였다.

1. 실험에 사용된 분광광도계의 검출한계 및 정량한계는 0.035 mg/L, 0.117 mg/L였다. 기기의 재현성을 측정한 결과, 각각의 표준용액 농도(mg/L) 평균치는 0.15852 이었으며, 표준편차는 0.00044이고, 상대표준편차의 경우 0.278 %임을 알 수 있었다. 검량곡선의 결정계수(R^2)가 0.99970로 분석기기의 재현성과 직진성이 우수한 것으로 나타났다.

2. 실험에 사용된 HPLC-PAD의 검출한계 및 정량한계는 0.0018 mg/L, 0.00599 mg/L였다. 기기의 재현성을 측정 결과, 표준용액 농

도(mg/L)의 평균치는 0.01003이었으며, 표준편차는 0.00001이고, 상대표준편차의 경우 0.104 %임을 알 수 있었다. 검량곡선의 결정계수(R^2)가 0.999334로 분석기기의 검출 및 정량한계, 재현성 그리고 직진성이 매우 우수한 것으로 나타났다.

3. 침출용액에 따른 포름알데히드의 추출 효율을 비교하기 위하여 LOQ수준의 포름알데히드를 종이제에 spiking하여 증류수와 4% 초산 용액으로 회수율 평가를 수행하였다. 그 결과 두 가지의 침출용액 모두 양호한 회수율을 보였다.

4. 유도체화 된 포름알데히드의 시간에 대한 안정성을 평가하기 위하여, 0.150 mg/L의 포름알데히드를 각각 분석법에 따라 유도체화하였고, 측정시간은 총 4시간으로 30분 간격으로 측정하였다. 그 결과 분광광도계 분석법과 HPLC 분석법에서 유도체화가 된 포름알데히드의 농도가 미세한 변화를 보였으나 유의성이 없는 것으로 나타났다.

5. 종이제는 6개의 그룹으로 나누어 각 그룹별로 5 가지의 샘플을 선별하여 실험하였다. 커피여과지의 경우 분광광도계 분석법에서는 포름알데히드가 검출되지 않았다. 반면에 HPLC 분석법에서는 3 가지의 커피 여과지에서 0.042 mg/L 에서 0.046 mg/L의 포름알데히드가 검출되었다. 베이킹 페이퍼는 1 가지의 샘플이 분광광도계 분석법에서 0.097 mg/L의 포름알데히드가 검출되었고, HPLC 분석법

에서는 베이킹 페이퍼 모두에서 0.047 mg/L 에서 0.056 mg/L의 포름알데히드가 존재하는 것으로 확인되었다. 종이컵과 종이호일은 분광광도계 분석법에서는 포름알데히드가 검출되지 않았지만, HPLC 분석법에서는 모든 종이컵에서 0.047 mg/L 에서 0.051 mg/L의 포름알데히드가 검출되었고, 3 가지의 종이호일에서 0.043 mg/L 에서 0.045 mg/L의 포름알데히드가 존재하는 것으로 확인되었다. 포장박스 중 3 가지는 분광광도계 분석법에서 0.006 mg/L에서 0.409 mg/L검출되었고, HPLC 분석법에서는 모두 0.045 mg/L에서 0.075 mg/L의 포름알데히드가 검출되었다. 이너패킹페이퍼는 분광광도계 분석법에서는 포름알데히드가 검출되지 않았다. 반면에 HPLC 분석법에서는 모두 0.046 mg/L 에서 0.096 mg/L의 포름알데히드가 존재하는 것으로 확인되었다.

6. 멜라민수지의 분광광도계 분석법에서는 8 가지의 샘플에서 0.042 mg/L에서 1.555 mg/L의 포름알데히드가 검출되었다. HPLC 분석법에서는 모든 멜라민수지에서 0.059 mg/L 에서 0.619 mg/L의 포름알데히드가 존재하는 것으로 확인되었다.

7. 고무제의 분광광도계 분석법에서는 5 가지의 샘플에서 0.011 mg/L에서 0.359 mg/L의 포름알데히드가 검출되었다. HPLC 분석법에서는 모든 고무제에서 0.062 mg/L 에서 0.172 mg/L의 포름알데히드가 존재하는 것으로 확인되었다.

8. 요소수지의 분광광도계 분석법에서는 모든 샘플에서 0.113 mg/L 에서 1.554 mg/L의 포름알데히드가 검출되었다. HPLC 분석법에서도 요소수지 모두에서 0.180 mg/L 에서 0.287 mg/L의 포름알데히드가 존재하는 것으로 확인되었다.

9. 전분제의 분광광도계 분석법에서는 1 가지의 샘플에서 0.115 mg/L의 포름알데히드가 검출되었다. HPLC 분석법에서는 모든 전분제에서 0.052 mg/L 에서 0.098 mg/L의 포름알데히드가 존재하는 것으로 확인되었다.

10. 종이 포장재 제품에서의 포름알데히드 검출량은 분광광도계 분석법의 경우, 불검출에서 0.409 mg/L, HPLC 분석법의 경우 불검출에서 0.096 mg/L이 검출되었음을 알 수 있었다. 또한 요소 및 멜라민수지 그리고 전분제의 경우는 분광광도계 분석법에서 최대 1.555 mg/L, HPLC 분석법의 경우 최대 0.619 mg/L 정도로 검출된 것을 확인할 수 있었다.

11. 분광광도계 분석법과 HPLC 분석법을 비교한 결과 HPLC 분석법이 조금 더 정확한 데이터를 얻을 수 있다는 것을 확인 할 수 있었다. 이는 HPLC-PAD가 분광광도계보다 검출 및 정량한계가 우수한 것을 분석기기 특성조사에서 알 수 있었으며, 또한 모니터링 결과에서도 분광광도계 분석법에서는 검출할 수 없었던 미량의 포름알데히드를 HPLC 분석법으로는 검출이 가능하였다.

참 고 문 헌

Cho, Y.H., Park, S.O., Woo, S.M., Hahm, T.S., 2003. Studies on the content of formaldehyde in food packing paper. The Korean Society for Environmental Analysis, 6(3), 213~217.

Chun, S.H., Nam, M.H., Hong, C.O., Yang, S.Y., Yoo, J.A., Seo, D.W., Chung, I.J., Lee, K.W., 2011. Safety assessments between commercial milk and DHA fortified milk of dairy cows fed feeds containing protected fish oil treated with formaldehyde. Journal of Food Hygiene and Safety, 26(4), 349~354.

Conaway, C. C., Whysner, J., Verna, L. K., Williams, G. M., 1996. Formaldehyde mechanistic data and risk assessment. Pharmacol Ther, 71, 29~55.

Katiyar, V., 1990. Modelling and experimental investigation of melamine formaldehyde polymerization. Macromolecules. 23(16), 3729~3736.

Kim, Y.W., Choi, D.W., 2005. A study on the removal of formaldehyde risk. Health Science and Medical Technology, 31(2), 99~102.

Klassen CD. 2001. The basic science of poisons. Toxicology, 6th edition, McGraw-Hill, New York, USA, 734~812.

Lee, K.H., Kwak, I.S., Jeong, D.Y., Jeon, D.H., Choi, B.H., Lee, C.S., Lee, C.H., Lee, C.W., 2001. Analysis of formaldehyde in recycled and commercial papers for food packing. Food Science and Biotechnology, 10(5), 479~482.

Lee, Y.H., Lee, J.B., Park, J.H., Choi, J.Y., Ahn, K.H., Ahn, H.S., Kwon, O.S., Kim, T.S., Han, J.S., 2011. Concentration of formaldehyde and acetaldehyde depending on the time of storage into mineral water. The Korean Society of Environmental Agriculture, 30(3), 281~287.

Mutsga, M., Kawamura, Y., Sugita-Konishi, Y., Hara-Kudo, Y., Takatori, K., Tanamoto, K., 2006. Migration of formaldehyde and acetaldehyde into mineral water in PET bottles. Food Additives and Contaminants, 23, 479~482.

Pandey, C. K., Agarwal, A., Baronia, A., Singh, N., 1991. Toxicity of ingested formalin and its management. Human and Experimental Toxicology, 19(6), 360~366.

P. Restani and C. L. Galli, 1991. Oral toxicity of formaldehyde and its derivatives. *Critical Reviews in Toxicology*, 21(5), 315~328.

Park, H.S., Lee, H.H., 2009, A novel method of urea-formaldehyde resin with the titanium dioxide for reducing formaldehyde emission. *J. Chungnam National Univ.*, 36(1), 11~18.

Yang, S.T., Lee, H.S., 2000. A study for determination of formaldehyde in water. *Korean Society of Water Quality*, 16(2), 275~282.

김현아, 장진욱, 김도형, 이휘재, 이수민, 장호원, 이광수, 이창희, 장영미, 강찬순. 2011. 수산물 중 포름알데히드 함량분석. *한국식품과학회*, 43, 17~22.

박병대, 박종영. 2003. 목질제품의 포름알데히드 방출량 측정방법과 개선방안. *한국가구학회지*, 15(2), 1~17.

서종원. 2002. 작업장 및 실내공간 공기오염 물질 중 VOCs와 포름알데히드에 대한 유해성 평가. *대한설비공학회*, 31(6), 13~18.

식품공전, 2010 & 2012, 식품의약품안전청.

식품위생법, [시행 2009.8.7] [법률 제9692호 2009.5.21 일부개정].

이규태. 1993. 포름알데히드에 노출된 근로자들의 자각증상에 관한 연구. 서울 연세대학교 보건대학원.

임봉빈, 김선규, 정의석, 김선태. 2005. 흡광광도법을 이용한 포름알데히드 확산측정기의 평가. 대한환경공학회지, 27(6), 606~613.

정규철. 1994. 사업독성편람. 신광출판사. 444.

정지연, 박승현, 이광용, 오세민. 2000. 2,4-DNPH와 가스크로마토그래프를 이용한 포름알데히드 분석방법. 한국산업위생학회지, 10(1), 126~146.

감사의 글

본 연구를 위하여 지도와 격려를 아끼지 않고 이끌어주신 김선봉 교수님께 먼저 깊은 감사를 드리며, 심사위원으로 바쁘신 중에도 세심한 지도와 격려를 해주신 양지영 교수님과 이양봉 교수님 그리고 식품산업공학과와 모든 교수님께 감사드립니다.

지금의 제가 이 자리에 있을 수 있도록 이끌어 주신 식품의약품안전청 김우성 과장님, 이명자 선생님, 진미경 선생님, 유광수 선생님, 김기현 선생님 그리고 이주영 선생님께도 감사의 마음을 전합니다. 그리고 신영민 연구관님과 조운제 선생님께 진심으로 감사드립니다.

대학원을 수학할 수 있도록 배려 해주신 SGS Korea 황태준 부장님, 여해경 대리님, 김정화 대리님, 박유경 대리님 그리고 여러 직원여러분께도 감사드립니다.

결에서 항상 나를 아껴주고 응원해주는 나의 소중한 친구들, 선배님들, 후배님들에게도 고마움을 전합니다.

이 논문이 나오기까지 많은 조언과 격려로 도와준 착한 동생 오상철에게 진심으로 고마움을 전합니다.

언제나 힘과 용기와 되어주고 사랑으로 지켜봐주는 내 보물 사랑하는 엄마 朴順任 님, 할머니 朴原相 님, 내 동생 姜泰圭 에게 사랑과 감사의 마음을 전하며, 큰 하늘에서 지켜보고 있을 딸 바보 사랑하는 나의 아빠 姜大天 님께 존경과 사랑과 감사의 마음 담아 이 논문을 바칩니다.