pISSN 1229-1153 *J. Fd Hyg. Safety*
Vol. 29, No. 1, pp. 21~25 (2014)
http://dx.doi.org/10.13103/JFHS.2014.29.1.021

Journal of Food Hygiene and Safety
Available online at http://www.foodhygiene.or.kr

멜라민 수지 조리기구 중 formaldehyde 및 phenol의 이행에 관한 연구

오재명 · 안미경[1] · 김진철[1] · 신동우 · 박창원[1] · 김미혜*
식품의약품안전처 첨가물포장과, [1]대전지방식품의약품안전청 유해물질분석과

A Study on Migration of Formaldehyde and Phenol from Melamine-wares

Jae-Myoung Oh, Mi-Kyung An[1], Jin-Chul Kim[1], Dong-Woo Shin, Chang-Won Park[1], and Meehye Kim*
Food Additives and Packages Division, Ministry of Food and Drug Safety, Cheongwon-gun, Korea
[1]Hazardous substance analysis division, Daejeon Regional Food and Drug Administration, Daejeon, Korea
(Received May 31, 2013/Revised July 9, 2013/Accepted February 8, 2014)

ABSTRACT - Formaldehyde and phenol used in the production of melamine-wares may be intended to come into foodstuffs. So this study investigated the migration of formaldehyde and phenol from 222 articles Articles were cups(14), bowls(75), plates(85), spoons(10), chopsticks(4), food trays(8), rice paddles(4), spatulas(9) and scoops(12). The food stimulants were 4% acetic acid, 20% ethanol, distilled water and n-heptane. Korea regulation (Standards and specifications for food utensils, containers and package) specifies migration limits for formaldehyde and phenol in food stimulants. Formaldehyde and phenol are restricted by 4 mg/L, 5 mg/L respectively. In all cases the migration of formaldehyde and phenol were below the limit set in Korea regulation. The level of formaldehyde and phenol migrated to food simulants were in the range of N.D~2.949 mg/L, N.D~0.078 mg/L respectively. These migration results of formaldehyde and phenol will provide a scientific basis for the safety management of melamine-wares.

Key words : formaldehyde, phenol, melamine-wares

멜라민수지는 표면경도가 크고 중량감이 있어 도자기와 같은 촉감이 있으며 내수성, 내열성, 내수성 등이 뛰어나다. 그리고 흡습성이 적고 고주파 전기절연성이 좋은 특성을 지니며, 강도도 뛰어나기 때문에 식기, 접시, 식판, 국자, 뒤지개 등의 재질로 사용되고 있다. 그리고 멜라민 수지로 제조된 식품용 기구 및 용기·포장 중에는 formaldehyde와 phenol이 미반응 상태로 잔류하여 사용 시 식품으로 이행될 우려가 있다.

Formaldehyde는 강한 자극성의 향을 가진 무색투명한 액체로 메틸알코올이 산화되어 만들어진다. 자극성의 냄새와 함께 눈, 피부에도 자극을 줄 수 있으며, 구토, 기관지염의 원인으로 작용할 수도 있다. 국제암연구기구(IARC)에서는 formaldehyde를 group 1로 분류하고 있다[1,2]. Phenol은 눈, 피부 및 호흡기에 영향을 주며, 중추신경계, 심장, 신장 및 간에도 영향을 미칠 수 있으나 인체에 암을 유발한다는 명확한 근거는 없다. 또한 국제암연구기구(IARC)에서는 group 3으로 분류하고 있다[3,4,5,6].

phenol은 우리나라와 일본에서 5 mg/L 이하의 용출규격을 설정하여 관리하고 있으며, 유럽연합에서는 별도의 용출규격을 설정하고 있지 않다. Formaldehyde는 우리나라의 경우 4 mg/L이하의 용출규격을 설정하여 관리하고 있고, 유럽연합은 15 mg/L의 용출규격으로 관리하고 있으며, 일본의 경우 불검출로 관리하고 있으나, LOD가 4.0 mg/L 이다[7,8,9].

영국에서는 유통 중인 50개의 멜라민수지 조리기구의 formaldehyde 이행량을 모니터링하였고, 모니터링 결과 3개의 제품에서 EU 기준규격(SML 15 mg/kg)을 초과되었음이 2005년 보고된 바 있다[10]. 또한 2008년 주로 극동 지역에서 수입되어 영국의 북부지역에서 판매되고 있는 멜라민 수지 조리기구를 구입하여 50개의 샘플의 formaldehyde 이행량을 분석한 결과 분석된 샘플 중 43개 샘플에서 용출이 확인되었으며, 대부분(84%)의 용출 농도는 EU 기준규격(SML 15 mg/kg) 이하였으나 8개 샘플의 값은 6~65배 높은값이었음을 보고하였다[11]. 일본에서는 카페테리아에서 사용하고 있는 멜라민수지 컵에서의 formaldehyde 이행량을 조사한 결과 0.4 ± 0.5ppm로 보고되었다[12].

본 연구에서는 국내에서 유통되고 있는 멜라민수지 재

*Correspondence to: Meehye Kim, Food Additives & Packages Division, Ministry of Food and Drug Safety, Cheongwon-gun, Korea
Tel: 82-43-719-4351, Fax: 82-43-719-4350
E-mail: meehkim@korea.kr

질의 조리기구에 대하여 formaldehyde와 phenol의 식품유사용매별 이행 실태를 파악하고자 하였다.

재료 및 방법

실험재료

2012년 6월부터 9월까지 국내 7개 도시(서울, 대전, 대구, 부산, 인천, 광주, 강릉)에 위치한 대형할인매장 및 재래시장 등에서 멜라민수지 밥그릇, 뒤지게 등 조리기구 222 품목을 구입하여 시료로 사용하였다.

시약

표준품으로 사용한 formaldehyde, phenol 및 유도도체화 반응시약인 2,4-nitrophenylhydrazine를 Sigma-Aldrich사(St. Louis, USA)에서 구입하여 사용하였으며, n-헵탄, 초산, 에탄올 및 아세토니트릴은 Merck사(Whitehous station, USA)로부터 HPLC 급을 구입하여 사용하였으며, 구연산일수화물, 구연산삼나트륨은 Wako사(Osaka, Japan)로부터 각각 구입하여 사용하였다.

시료 재질확인

재질확인을 위해 FT-IR로 분석하였으며, KBr과 혼합하고 얻어진 파우더를 투명한 디스크 형태로 조제하여 측정하였다. 얻어진 결과는 문헌에 보고된 멜라민 수지 고분자의 IR 스펙트럼 library와 비교하여 최종 재질을 확인하였다.

분석조건

Formaldehyde 및 phenol 분석을 위해 HPLC (Nanospace SI-2, Shiseido, Tokyo, Japan)를 이용하였으며, 분석조건은 Table 1, 2에 요약하였다.

Table 1. HPLC analytical condition of formaldehyde

· Column	C18(4.6 mm I.D. × 250 mm, 5.0 μm)
· Oven Temperature	40°C
· Mobile phase	30% Acetonitrile
· Flow rate	1 mL/min
· Detector	UV (λ = 354 nm)

Table 2. HPLC analytical condition of phenol

· Column	C18(4.6 mm I.D. × 250 mm, 5.0 μm)
· Oven Temperature	40°C
· Mobile phase	A: 1L of water B: 1 L of acetonitrile Gradient : A:B (0:100) → A:B (100:0) / 30 min
· Flow rate	1 mL/min
· Detector	Fluorescence (excitation wavelength = 275 nm, emission wavelength = 300 nm)

표준용액 및 시액의 조제

Formaldehyde의 경우 formaldehyde를 4% 초산에 녹여 46,625 μg/L의 농도가 되도록 한 액을 표준용액으로 하였다. 2,4-nitrophenylhydrazine 시액은 2,4-nitrophenylhydrazine 300 mg을 정밀히 달아 아세토니트릴에 녹여 100 mL로 한 액을 2,4-nitrophenylhydrazine 시액으로 한다. 구연산완충액은 구연산일수화물 21.0 g을 물에 녹여 100 mL로 한 액과 구연산삼나트륨 25.8 g을 물에 녹여 100 mL로 한 액을 8:2(v/v)로 혼합한 액을 구연산완충액으로 한다. 검량선 작성을 위해 표준용액을 1.492, 2.984, 14.92, 746, 1,865 μg/L가 되도록 4% 초산을 이용하여 단계별로 희석하여 제조하였다.

Phenol의 경우 phenol을 4% 초산에 녹여 5,000 μg/L의 농도가 되도록 한 액을 표준용액으로 하였다. 검량선 작성을 위해 표준용액을 10, 50, 100, 200, 400 μg/L가 되도록 4% 초산을 이용하여 단계별로 희석하여 제조하였다.

시험용액의 조제

멜라민수지 조리기구에 대하여 식품용 기구 및 용기·포장 공전 IV. 기구 및 용기·포장의 시험법 2-6. 재질별 용출시험용액의 조제에 따라 용출시험용액을 조제하였다[1]. 침출용액으로는 물, 4% 초산, 20% 에탄올 및 n-헵탄을 사용하였으며, 액체를 담을 수 있는 시료는 담아서, 액체를 담을 수 없는 표리가 동일한 필름류의 시료는 시료의 표면적 cm^2 당 2 mL의 침출용액에 담그어 조제하였다. 물, 4% 초산, 20% 에탄올을 침출용액으로 하여 용출한 경우에는 60°C에서 30분간 용출한 액을 시험용액으로 하였다. n-헵탄을 침출용액으로 하여 용출한 경우에는 25°C에서 1시간 용출한 액 25 mL을, formaldehyde의 경우 물 20 mL을 가하여 흔든 후 하층에 있는 formaldehyde를 추출한 후 그 액을 시험용액으로 하였으며, phenol의 경우 0.1N NaOH 15 mL을 가하여 흔든 후 하층에 있는 phenol를 추출한 후 (2회반복) 1N HCl 로 추출한 용액의 pH을 5로 조절하고 50 ml로 정용하여 그 액을 시험용액으로 하였다.

Formaldehyde 유도체화

물, 4%초산, 20%에탄올을 식품유사용매로 사용할 경우 시험용액 및 표준용액 25 mL씩을 각각 취하여 50 mL 메스플라스크에 넣고 각각에 구연산완충액 4 mL 및 2,4-nitrophenylhydrazine 시액 2 mL를 가한 후 밀봉하여 때때로 흔들어 주며 40°C에서 1시간 방치한다. 식힌 후 물을 가하여 50 mL로 정용한다. n-헵탄을 식품유사용매로 사용할 경우 물로 추출하여 조제한 시험용액에 구연산완충액 4 mL 및 2,4-nitrophenylhydrazine 시액 2 mL를 가한 후 밀봉하여 때때로 흔들어 주며 40°C에서 1시간 방치한다. 식힌 후 물을 가하여 50 mL로 정용한다.

결과 및 고찰

시료의 재질확인

분석대상 시료를 FT-IR specrtometer로 분석한 후, 얻어진 스펙트럼을 library[13]와 비교함으로써 시료의 재질을 확인하였으며, 대표적인 스펙트럼을 Fig. 1에 나타내었다. 분석결과 본 연구의 분석 대상 시료는 멜라민수지 재질임을 확인할 수 있었다.

크로마토그램

Fig. 2와 Fig. 3에는 746 μg/L 농도의 formaldehyde와 400 μg/L 농도의 표준용액을 및 표준용액을 HPLC로 분석한 크로마토그램을 나타내었다.

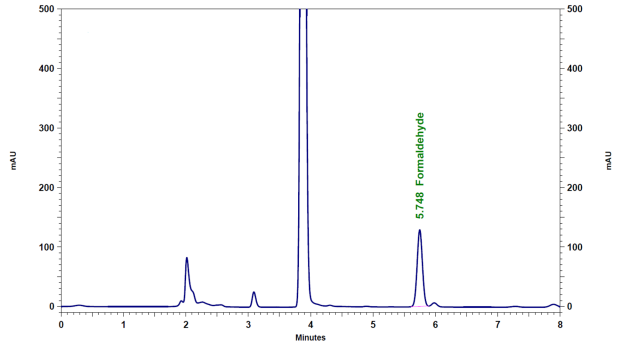

Fig. 2. LC chromatogram for formaldehyde.

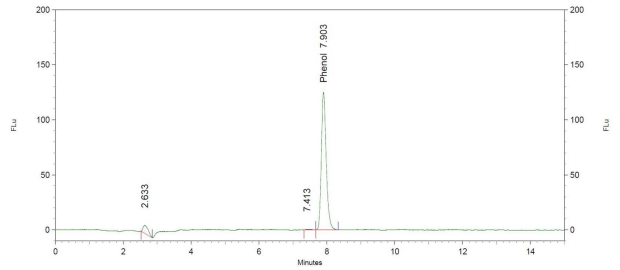

Fig. 3. LC chromatogram for phenol.

분석법 검증

직선성

Formaldehyde의 경우 1.492-1,865 μg/L의 농도범위에서 $r^2 = 0.999$ 이상의 우수한 직선성을 확인할 수 있었으며, phenol의 경우 10-400 μg/L의 농도범위에서 $r^2 = 0.999$ 이상의 우수한 직선성을 확인할 수 있었다.

LOD 및 LOQ

표준용액 분석결과 얻어진 크로마토그램으로부터 S/N (signal/noise) = 3에 해당하는 농도를 LOD로, S/N = 10에 해당하는 농도를 LOQ로 결정하였다. 그 결과, formaldehyde 및 phenol의 LOD는 각각 1.48 및 0.30 μg/L이었으며, LOQ는 각각 4.93 및 1.00 μg/L이었다.

회수율

식품유사용매로 사용한 물, 4% 초산, 20% 에탄올 및 n-헵탄에 formaldehyde의 경우 각각 74.6 μg/L, 746 μg/L 및 1,865 μg/L 농도가 되도록 첨가하고, phenol의 경우 각각 10 μg/L, 50 μg/L 및 200 μg/L 농도가 되도록 첨가하였다. 그리고 3회 반복 분석하여 회수율을 검토한 결과 Table 3과 Table 4에 나타낸 바와 같이 모든 식품유사용매에 대하여 95~106 %의 양호한 회수율을 확인할 수 있었다.

재현성

식품유사용매로 3회 반복 실험한 결과의 상대표준편차는 Table 3과 Table 4에 나타낸 바와 같이 모든 식품 유사용매에 대하여 10% 이내로 양호한 재현성을 확인할 수 있었다.

시료의 분석

멜라민수지 조리기구로부터 식품유사용매로의 formaldehyde와 phenol 이행량 실태를 조사하기 위하여 식품유사용매로서 물, 4% 초산, 20% 에탄올 및 n-헵탄을 사용

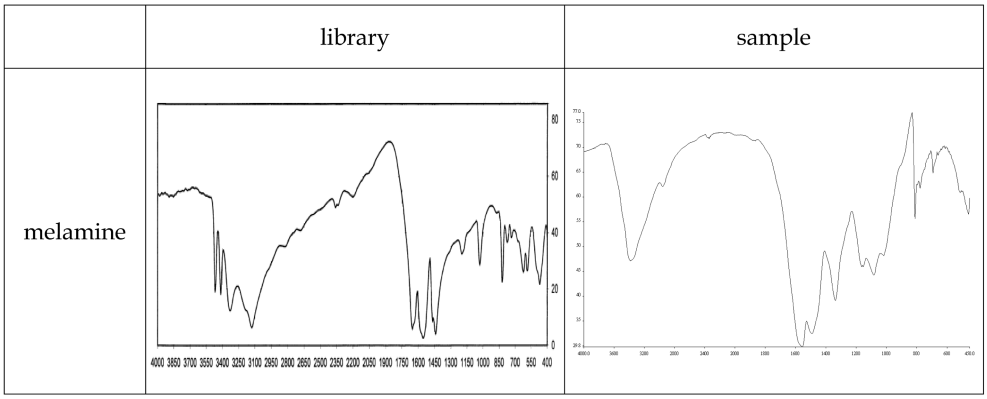

Fig. 1. IR absorption spectra of melamine-ware.

Table 3. Recovery and repeatability (expressed as RSD(%)) of formaldehyde from food simulants

food simulants	74.6 μg/L		746 μg/L		1,865 μg/L	
	Recovery(%)	RSD(%)	Recovery(%)	RSD(%)	Recovery(%)	RSD(%)
water	97.6	1.0	97.1	1.8	98.2	0.5
4% Acetic acid	99.0	2.6	97.0	0.6	99.5	0.6
20% Ethanol	97.8	1.9	95.7	1.1	95.4	0.7
n-Heptane	98.8	2.9	100.9	1.0	95.2	1.2

Table 4. Recovery and repeatability (expressed as RSD(%)) of phenol from food simulants

food simulants	10 μg/L		50 μg/L		200 μg/L	
	Recovery(%)	RSD(%)	Recovery(%)	RSD(%)	Recovery(%)	RSD(%)
water	94.0	4.6	101.0	3.2	98.7	0.2
4% Acetic acid	99.0	5.6	105.5	1.5	98.9	0.7
20% Ethanol	99.0	7.1	104.3	2.4	96.7	1.0
n-Heptane	103.0	2.9	103.8	1.0	98.8	1.0

Table 5. Migration levels of formaldehyde from melamine-ware

Samples		formaldehyde, μg/L			
type	number	water	4% acetic acid	20% ethanol	n-heptane
cup	14	14~533(14)	148~2,949(14)	19~693(14)	ND~33(4)
bowl	75	ND~307(72)	18~1,573(75)	ND~406(74)	ND~25(15)
plate	85	ND~662(81)	18~1,531(85)	ND~595(84)	ND~54(13)
spoon	11	ND~213(8)	ND~1,002(10)	ND~138(10)	ND~11(1)
chopsticks	4	1~144(4)	21~546(4)	4~137(4)	ND(0)
food tray	8	4~539(8)	71~1,043(8)	13~346(8)	ND(0)
rice paddle	4	4~36(4)	64~263(4)	16~54(4)	ND(0)
spatula	9	ND~294(8)	42~1,061(9)	19~220(9)	ND~10(3)
scoop	12	1~200(12)	62~1,028(12)	18~198(12)	ND~10(4)

Number in brackets are the number of samples detected positively for formaldehyde

Table 6. Migration levels of phenol from melamine-ware

Samples		phenol, μg/L			
type	number	water	4% acetic acid	20% ethanol	n-heptane
cup	14	ND(0)	ND~2(1)	ND(0)	ND~16(4)
bowl	75	ND~32.43(4)	ND~15(3)	ND~57(2)	ND~15(10)
plate	85	ND~4.46(11)	ND~6(13)	ND~77(5)	ND~10(14)
spoon	11	ND~1.61(1)	ND(0)	ND~2(1)	ND(0)
chopsticks	4	ND(0)	ND~2(1)	ND(0)	ND(0)
food tray	8	ND(0)	ND~4(1)	ND(0)	ND(0)
rice paddle	4	ND(0)	ND(0)	ND(0)	ND(0)
spatula	9	ND(0)	ND(0)	ND(0)	ND(0)
scoop	12	ND(0)	ND(0)	ND(0)	ND~3(1)

Number in brackets are the number of samples detected positively for phenol

하였다. 4가지 식품유사용매별 formaldehyde와 phenol 이행율은 Table 5와 Table 6에서 보는 바와 같이 물, 4% 초산, 20% 에탄올 및 n-헵탄에 대하여 formaldehyde의 경우 각각 ND~662 μg/L(211건 검출), ND~2,949 μg/L(221건 검출), ND~693 μg/L(219건 검출), ND~54 μg/L(40건 검출)로 조사되었으며, phenol의 경우 각각 ND~32 μg/L(16건 검출), ND~15 μg/L(19건 검출), ND~78 μg/L(8건 검출), ND~16 μg/L(29건 검출)로 조사되었다. Formaldehyde의 경우 4% 초산의 이행량이 다른 3가지 식품유사용매에 비해 높았는데, EU에서 멜라민수지 조리기구 등에서 formaldehyde 이행량 조사 시 식품유사용매로 초산을 이용하는 것이 가장 보수적인 조건[6,7]이라는 것과 일치함을 확인할 수 있었다.

또한 지방성식품에 대한 식품유사용매인 n-헵탄의 경우 다른 3가지 식품유사용매에 비해 검출된 검체수가 적고, 분석값도 작게 나타났는데 이는 formaldehyde의 유기용매에 대한 용해도가 낮은 물질 특성에 기인한 것으로 판단된다. 그리고 국내 유통되고 있는 222개 멜라민수지 조리기구 모두 한국 기구 및 용기포장 기준 및 규격 중 formaldehyde와 phenol의 용출규격에 적합한 것으로 조사되었다.

감사의 글

본 연구는 2012년도 식품의약품안전처 연구개발사업의 연구비지원(12161식품안030)에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

요 약

멜라민수지 조리기구 제조에 사용되는 formaldehyde와 phenol의 경우 식품에 이행될 우려가 있다. 이에 본 연구에서는 국내에서 유통되고 있는 멜라민수지 조리기구 222건에 대하여 formaldehyde와 phenol의 식품유사용매로의 이행량을 조사하였다. 멜라민수지 조리기구는 컵(14), 공기(75), 접시(85), 숟가락(10), 젓가락(4), 식판(8), 주걱(4), 뒤지게(9) 및 국자(12)등을 수거하였다. 식품유사용매로는 물, 4% 초산, 20% 에탄올, n-헵탄을 사용하였다. 한국의 멜라민수지 기구 및 용기・포장 중 formaldehyde와 phenol의 용출기준은 각각 4 mg/L, 5 mg/L 이며, 수거된 222건 멜라민수지 조리기구 모두 기준・규격에 적합하였다. 멜라민수지 조리기구 중 formaldehyde와 phenol의 이행량은 각각 N.D~2,949 μg/L, N.D~78 μg/L이었다. 위 분석결과는 멜라민수지 기구 및 용기・포장의 안전관리의 과학적 근거자료로 제공될 수 있을 것으로 판단된다.

참고문헌

1. International Agency for Research on Cancer (IARC): Monographs on the evaluation of carcinogenic risk to humans, **71**, (1999).
2. Health Canada: Formaldehyde and indoor (2005).
3. International Agency for Research on Cancer (IARC): Monographs on the evaluation of carcinogenic risk to humans, **88**, (2006).
4. Warner, MA. and Harper, JV: Cardiac dysrhythmias associated with chemical peeling with phenol, *Anesthesiology*, **62(3)**, 366-367, (1985).
5. available online http://www.inchem.org/documents/icsc/icsc/eics0070.htm.
6. US Department of Health and Human Service: Toxicological profrile for phenol, (2008).
7. Ministry of Food and Drug Safety (MFDA): Standards and Specifications for Food Utensils, Containers and Packages, Korea (2012).
8. Ministry of Health and Welfare: Standard and specification of utencils, containers and packages, Japan (2006).
9. European Commission: Commission Regulation No 10/2011 of 14 January 2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food, EU (2011).
10. Bradley, E. L., Bpughtflower, V., Smith, T. L. and Speck, D. R., and Castle, L.: Survey of the migration of melamine and formaldehyde from melamine food contact articles available on the UK market, *Food Addit. Contam.* **22(6)**, 597-606 (2005).
11. Potter, E. L., Bradley, E. L., Davies, C. R., Barnes, K. A. and Castle, L.: Migration of formaldehyde melamine-ware UK 2008 survey results, *Food Addit. Contam.* **27(6)**, 879-883 (2010).
12. Hajimu, I., Takiko, I. and Akio, T.: Migration of melamine and formaldehyde from tableware made of melamine resin, *Food Addit. Contam.* **3(1)**, 63-69, (1986).
13. Melek, D., hayati, F. and Izzet, T.: Preconcentration and speciation of chromium using a melamine based polymeric sequestering succinic acid resin: its application for Cr(VI) and Cr(III) determination in wastewater, *Talanta* **59**, 1053-1060, (2003).