

먹는샘물의 보관 기간에 따른 formaldehyde 및 acetaldehyde의 농도 변화

이연희,¹ 이준배,^{1*} 박주현,¹ 최자윤,¹ 안경희,¹ 안혜실,¹ 권오상,¹ 김태승,² 한진석¹

¹국립환경과학원 상하수도연구과, ²금강물환경연구소

Concentration of Formaldehyde and Acetaldehyde depending on the Time of Storage into Mineral Water

Youn-Hee Lee,¹ Jun-Bae Lee,^{1*} Ju-Hyun Park,¹ Ja-Yoon Choi,¹ Kyung-Hee Ahn,¹ Hye-Sil Ahn,¹ Oh-Sang Kwon,¹ Tae-Seung Kim² and Jin-Suk Han¹ (¹Drinking Water & Sewerage Research Division, National Institute of Environmental Research, ²Geumriver Environmental Research Center)

Received: 21 February 2011 / Accepted: 20 May 2011

© 2011 The Korean Society of Environmental Agriculture

Abstract

BACKGROUND: According to Korean regulations, bottled waters (BWs) can not be treated with chemical disinfectants like chlorine, so UV and ozone disinfection is applied. During the past several years, chemicals were detected in some BWs, and the public was concerned about the safety of BWs.

METHODS AND RESULTS: Mineral waters were stored for 180 days at 25°C and 50°C, tested acetaldehyde and formaldehyde by HPLC. When mineral waters were put in a PET bottles, the formaldehyde level ranged from 5 to 66 µg/L during 180 days at 50°C. While the acetaldehyde level ranged from 31 to 221 µg/L, it was low than 16 µg/L in glass bottle.

CONCLUSION(s): This result showed that formaldehyde and acetaldehyde were detected higher in PET bottles than glass bottles, these also increased depending on the time of storage. Concentration of formaldehyde and acetaldehyde could be significantly influenced by the time of storage and temperature.

Key Words: Acetaldehyde, Formaldehyde, HPLC, Polyethylene terephthalate, Time of storage

서론

환경의 다변화와 생활의 필요성에 의해 먹는샘물이 폴리에틸렌 테레프탈레이트(Polyethylene terephthalate, PET) 병 등에 병입하여 각각의 브랜드로 만들어 생산·유통되고 있다. PET병에 병입된 물(병입수)이 폭넓게 사용할 수 있는 것은 다른 음료보다 건강한 대체물로 수돗물보다 깨끗하다는 확신과 함께 그것이 편리함과 좋은 맛을 제공해 줄 것이라는 믿음과 관련되어 있다(Leivadara *et al.*, 2008). 개발도상국에서는 마실 수 있는 물이 없고 안전하다는 이유 때문에 병입수를 주로 마셨다(Abua, 2010). 그러나 병입수가 수돗물보다 더 안전하거나 건강에 좋은 것은 아니다(Helander and Tottmar, 1988).

PET병에 병입된 물에서의 잠재적인 오염물질은 가소제, 특히 그것을 유연하게 하기 위해 PET병에 첨가하는 프탈산의 에스테르가 이전하기 때문이다(Montuori *et al.*, 2008). 미국, 일본, 유럽 등에서는 병입수에서 지속적으로 aldehyde 및 antimony 등이 검출된다는 조사 결과가 보고되고 있으며, PET병에서 미량유해물질의 용출로 인한 오염 가능성도 있는 것으로 알려져 있다. 국내에서는 먹는물관리법에 의해 먹는샘물의 화학적 살균제 사용을 금지하고 있어 염소처리로 인한 염소소독부산물 발생되지 않는 것으로 알려져 있으나, 오존 처리로 인한 오존부산물 발생하는 것으로 알려졌다(국립환

*교신저자(Corresponding author),

Phone: +82-32-560-8350; Fax: +82-32-563-7085;

E-mail: dodolee@korea.kr

경과학원 연구 보고서, 2010). 오존은 휴민 물질과 반응하여 알칸류, 지방족 알데히드, 케톤 등을 부산물로 발생시킨다.

Formaldehyde는 물, alcohol 등의 극성 용매에 잘 녹는 무색, 자극성의 친수성 기체로서 공기 중의 메탄이나 다른 유기물이 햇빛에 반응하여 산화되어 발생하거나, 미생물에 의해 대사되어 환경 내에 자연적으로도 존재하게 된다(EPA 보고서, 1976). 또한, 피혁제조나 사진건판, 폭약, 화장품 살균제 등 여러 제조 산업에서 많이 쓰이기 때문에(EPA 보고서, 1976) 환경에 노출되기 쉬우며, 산업에서 중간물질이나 생성물로 생산된 formaldehyde의 양은 자연적으로 발생하는 양보다 훨씬 많다(Chae *et al.*, 2009). Formaldehyde 노출 시 인체 및 동물의 눈과 기도의 점막을 자극하고 피부염을 일으킬 수 있으며 흡입 시 복통, 혈뇨증, 현기증 및 알레르기 등을 유발할 뿐만 아니라 다량 섭취 시 혼수상태 및 사망하게 할 수도 있는 유독물질로 알려져 있다(Yang and Lee, 2000).

Acetaldehyde는 alcohol 중독 환자의 신경계 심장, 간장 세포막을 복합적으로 악화시키고, mitochondria의 기능저해 및 간염, 간경변증의 근본적인 원인 물질로 알려져 있다. 또한, acetaldehyde를 acetate로 대사 변형을 일으키는 aldehyde dehydrogenase(ALDH)를 비롯한 여러 효소의 활성을 저해하여 과량의 acetaldehyde일 경우에는 acetate로 대사되지 못하고 일부가 혈류를 통하여 뇌와 다른 장기로 이동하여 유해한 영향을 준다고 알려져 있다(Helander and Tottmar, 1988; Huh *et al.*, 1989).

본 연구에서는 PET병에서 주로 발생하는 formaldehyde 및 acetaldehyde를 DNPH로 유도체화하는 분석방법을 통하여 유통 중인 먹는샘물 79개에 대해 함유량을 분석하였다. 또한, 그 제품들 중 9개 제품을 선택하여 보관 기간별, 온도별, 보관용기에 따른 농도변화를 조사하여 먹는샘물의 안전관리방안을 모색하고자 하였다.

재료 및 방법

시약 및 장비

본 연구에서 사용된 formaldehyde 및 acetaldehyde 표준물질은 AccuStandard사(USA)에서 구입한 1,000 mg/L의 표준원액을 사용하였으며, 유도체화 시약은 TCI사(Japan)의 2,4-dinitrophenylhydrazine (DNPH)을 사용하였다. 정제수와 메탄올은 J.T.Baker사(USA) HPLC급을 사용하였으며, 염산과 n-hexane 및 ethanol은 Wako사(Japan) 잔류농약급 시약을 사용하였다. Citric acid와 sodium citrate는 Sigma Aldrich사(USA)에서 구입하였으며, ammonium chloride는 Cica사(Japan)에서 구입하였다. 사용한 고체상 카트리지는 waters사(USA)의 C₁₈을 구입하여 사용하였다. HPLC는 KNAUER사(Germany)의 장비를 사용하였으며, detector는 UV를 이용하여 360 nm에서 측정하였다. HPLC/UV의 분석 조건은 Table 1과 같다.

Table 1. HPLC/UV operating conditions for formaldehyde and acetaldehyde

Item	Condition
Instrument	KNAUER
Column	Waters SunFire C ₁₈ (150 × 4.6 mm, 3.5 μm)
Mobile phase	CH ₃ CN : H ₂ O = 50 : 50 (v/v%)
Wavelength	360 nm
Flow rate	1 mL/min
Injection volume	20 μL
Column temperature	40°C

Table 2. Site of investigation (domestic : 7 site, external : 2 site)

Brand ID	Area Name	Volume (m ³ /day)	Geological
A	Gangwon	510	diorite
B	Gyeonggi	920	metamorphic, syenite
C	South Gyeongsang	800	gneiss
D	South Jeolla	300	rhyolite
E	Jeju	2,100	trachyte, whinstone
F	South Chungcheong	620	leucogranite
G	Nouth Chungcheong	611	granite
H	external 1	-	glacial deposit
I	external 2	-	-

시료 채취 및 분석 방법

시중에 유통 중인 먹는샘물 중 국외 18개를 포함한 총 79개 샘플을 수거하여 formaldehyde 및 acetaldehyde의 함량을 분석하였다. 함량을 분석 한 후 그 제품들 중 국외 2개를 포함한 총 9개 시료에 대해 같은 제조날짜 제품을 구입하여 180일 기간 동안 25°C와 50°C에서 각각 보관하여 2, 7, 14, 30, 60, 90, 120, 150, 180일의 보관 기간에 따른 formaldehyde 및 acetaldehyde의 농도 변화를 조사하였다. 보관용기에 의한 영향을 조사하기 위해 동일한 제품에 대해 PET병에 보관한 것과 갈색유리병에 넣어 보관한 것으로 나누어 PET병과 동일한 온도, 동일한 보관 기간에 따라 formaldehyde 및 acetaldehyde의 농도 변화를 조사하여 비교하였다.

시료의 전처리

시료의 전처리 방법은 Fig. 1과 같이 시료 100 mL를 등근 플라스크에 취하여 완충용액 4 mL를 넣고 2,4-DNPH용액 6 mL를 넣어 40°C에서 1시간 동안 유도체화 반응을 시켰다. 반응이 끝난 시료에 염화나트륨 포화용액 10 mL를 넣고 카트리지가 활성화를 위해 미리 메탄올 10 mL와 완충희석용액 10 mL를 넣은 카트리지에 시료를 분당 1~2 mL/min의 속도로 흘려주었다. 시료를 흘려 준 후 고체상 카트리지를 건조시킨 후 hexane 9 mL로 용출시켜 이를 autosampler용 바이알에 옮겨 담아 시험용액으로 하였다.

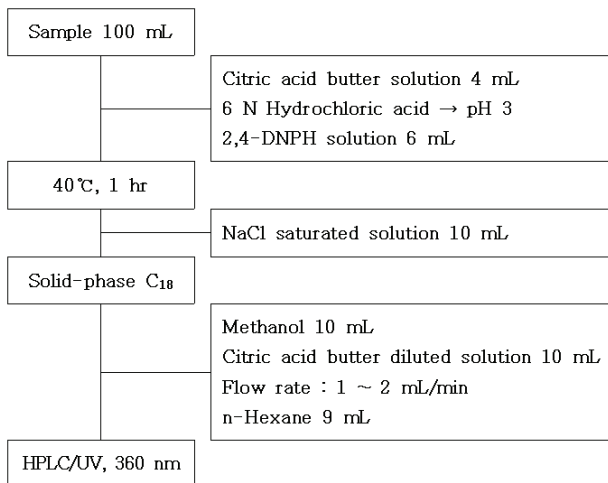


Fig. 1. Pretreatment of formaldehyde and acetaldehyde in water sample.

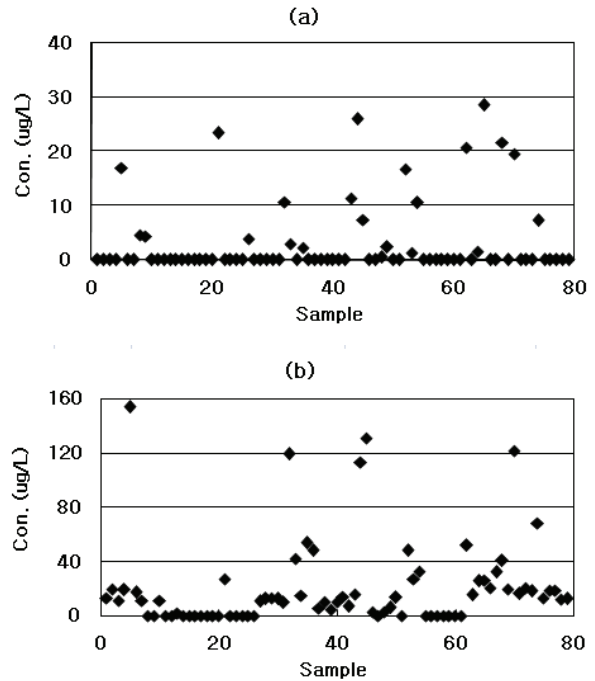


Fig. 2. Distribution of formaldehyde and acetaldehyde concentration.
(a) : formaldehyde, (b) : acetaldehyde.

결과 및 고찰

먹는샘물에서의 검출 현황

국내 유통 중인 61개 국내제품과 18개 외국제품에 대해 formaldehyde 및 acetaldehyde 농도를 조사한 결과, 79개 전체 제품에서의 formaldehyde 평균농도는 3 µg/L이며, 농도 범위는 0~29 µg/L로 나타났다. 국내제품에서는 평균 2 µg/L, 농도 범위는 0~23 µg/L로 나타났으며, 외국제품에서는 평균 7 µg/L, 농도 범위는 0~29 µg/L로 국내제품보다 평균치가 다소 높게 나타났다.

전체 시료에 대한 acetaldehyde 평균농도는 20 µg/L이며, 농도 범위는 0~154 µg/L로 나타났다. 국내제품에서는 평균 17 µg/L, 농도 범위는 0~154 µg/L로 나타났으며, 외국제품에서는 평균 32 µg/L, 농도 범위는 0~131 µg/L로 formaldehyde와 마찬가지로 국내제품보다 외국제품에서 평균치가 높게 나타났다.

Formaldehyde와 acetaldehyde가 검출된 제품에 대해 조사한 결과 대부분이 오존처리를 한 것으로 나타났으며, 오존처리하지 않은 다른 제품에 비해 비교적 높게 검출된 것으로 조사되었다. Dabrowska 등(2003)의 연구에서와 마찬가지로 aldehyde는 오존소독부산물로서, 오존과 반응하였을 때 더 높게 나타나는 것으로 조사되었다.

보관 기간 및 온도, 재질에 따른 formaldehyde 농도 변화

먹는샘물 9개 시료에 대해 180일 기간 동안 25°C PET병에서의 평균 formaldehyde 농도 범위는 3~16 µg/L이며, 9개 시료 전체의 농도 범위는 0~124 µg/L이었다. 갈색유리병에서 9개 시료 각각의 평균 농도는 2~7 µg/L, 농도 범위는 0~27 µg/L이었다. 경과 일수가 60일 이전의 시료들은 검출한계 수준의 미량으로 나타났으나 90일 이후부터는 농도가 높아지며 C 제품의 경우 PET병에서 최대 124 µg/L까지 높게 검출되었다. 그러나 대부분의 제품은 90일을 최대 기점으로 지나 180일까지 점차 낮아지는 경향을 보였으며 먹는물 감시 기준인 500 µg/L 미만으로 나타났다.

보관 온도 50°C PET병에서의 먹는샘물 9개 시료 각각의

평균 formaldehyde 농도 범위는 5~66 µg/L로 나타났으며, 농도 범위는 0~171 µg/L이었다. 갈색유리병에서 9개 시료 각각의 평균 농도는 4~9 µg/L, 농도 범위는 0~29 µg/L이었다. 보관 기간이 14일째까지는 증가하다가 30일째부터는 감소, 120일째에서는 다시 증가하는 경향을 나타내고 있다. 갈색유리병에서는 90일째까지 검출한계 수준이었다가 120일째에서는 증가하였으나, 대부분 WHO 권고기준 90 µg/L 이내로 검출 되었다<Fig. 3>. Formaldehyde 농도는 Nawrocki 등(2002)과 Mutsga 등(2006)의 연구에서와 같이 유사한 경향을 나타냈으며, formaldehyde는 25°C PET병보다 50°C PET병에서 높게 나타났는데 이 또한 Mutsga 등(2006)의 결과와 같은 경향이었다.

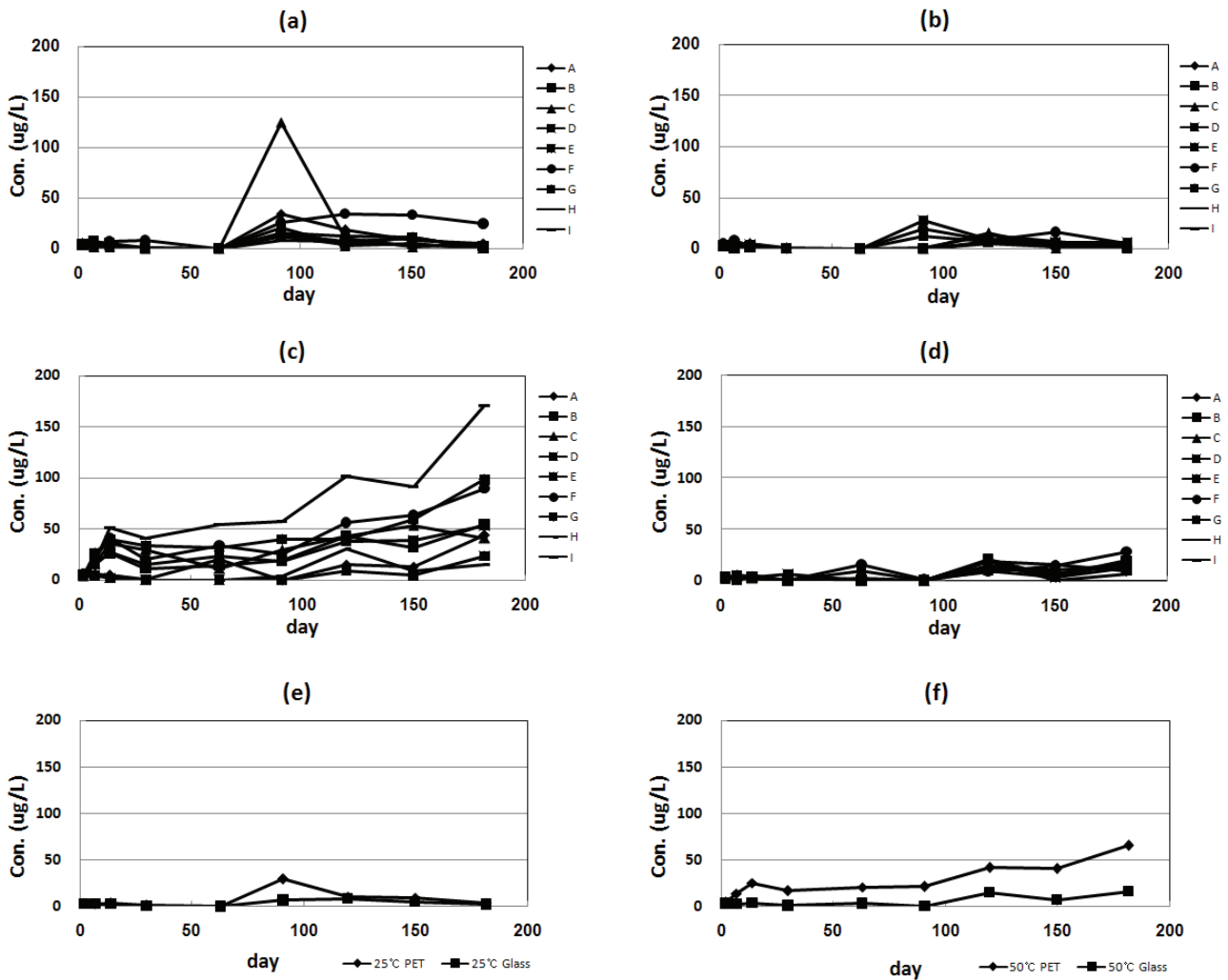


Fig. 3. Concentration of formaldehyde in bottled water depending on the time of storage.
 (a) : 25°C PET bottle, (b) : 25°C Glass bottle, (c) : 50°C PET bottle, (d) : 50°C Glass bottle,
 (e) : 25°C Average for 9 sample, (f) : 50°C Average for 9 sample.

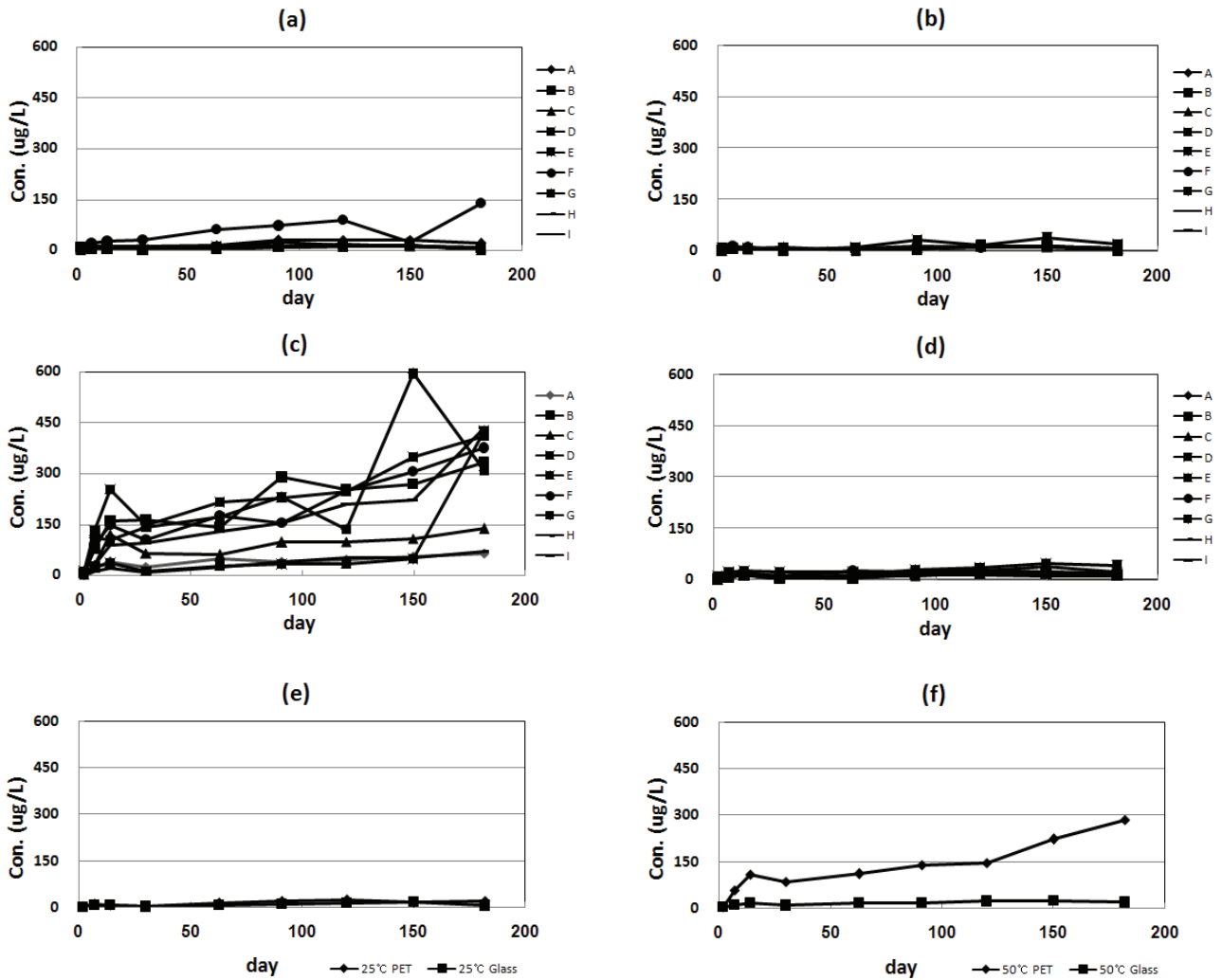


Fig. 4. Concentration of acetaldehyde in bottled water depending on the time of storage.
 (a) : 25°C PET bottle, (b) : 25°C Glass bottle, (c) : 50°C PET bottle, (d) : 50°C Glass bottle,
 (e) : 25°C Average for 9 sample, (f) : 50°C Average for 9 sample.

보관 기간에 따라 25°C, 50°C 모두 증가하는 경향을 나타냈으며, 특히 Dabrowska 등(2003)의 연구에서는 formaldehyde가 1일째에서 유리병과 PET병 모두 1.3~1.4 µg/L 농도 범위를 보이다가 170일 경과 후 유리병에서의 formaldehyde는 0.5 µg/L인 반면 PET병에서는 60 µg/L까지 증가되는 것으로 조사된 것과 유사하게 본 연구에서도 PET병이 갈색유리병에 보관한 시료보다 더 높게 나타났음을 알 수 있었다.

PET병 제조과정 중에 고분자의 열분해를 일으키고 이 과정에서 aldehyde 형성이 이루어지는 것으로 알려져 있으며 (Dabrowska *et al.*, 2003), 성형온도가 높을수록 PET 내 aldehyde의 함량이 높은 것으로 알려져 있다(국립환경과학원 연구 보고서, 2010). 또한, 물의 극성과 CO₂ 가스 압력 때문에 aldehyde는 공기에서보다 병에서 먹는샘물로 더 쉽게 이동할 수 있으며, polypropylene cap에 의해 aldehyde를 유발할 수 있는 것으로 알려져 있다(Dabrowska *et al.*, 2003).

보관 기간 및 온도, 재질에 따른 acetaldehyde 농도 변화

먹는샘물 9개 시료에 대해 180일 기간 동안 25°C PET병에서의 평균 acetaldehyde 농도 범위는 5~51 µg/L이며, 9개 시료 전체의 농도 범위는 0~138 µg/L이었다. 갈색유리병에서 9개 시료 각각의 평균 농도는 6~16 µg/L, 농도 범위는 0~40 µg/L이었다. 보관 기간 90일이 경과할 때까지 서서히 증가하다가 120일째 최고가 되면서 그 이후 서서히 감소하는 경향을 보였다.

보관 온도 50°C PET병에서의 먹는샘물 9개 시료 각각의 평균 acetaldehyde 농도 범위는 31~221 µg/L이며, 농도 범위는 0~594 µg/L로 나타났다. 갈색유리병에서의 평균 농도는 10~22 µg/L, 검출범위는 1~47 µg/L이었으며, 120일까지 증가하다가 그 이후 180일까지 비슷한 농도로 검출되었으나 PET병에서는 180일 경과할 동안 꾸준히 증가하는 경향을 나타냈다.

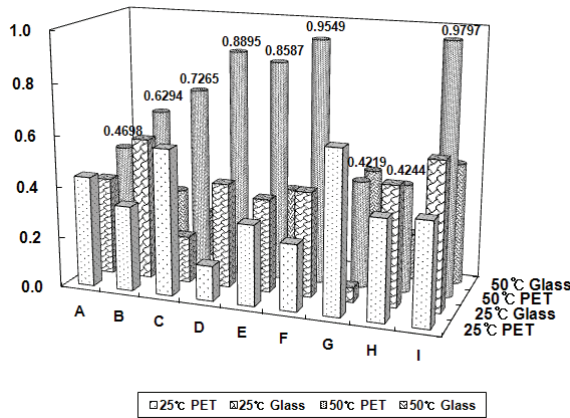


Fig. 5. Correlation coefficients between formaldehyde and acetaldehyde concentration.

Acetaldehyde도 formaldehyde와 마찬가지로 25°C보다 50°C에서 더 높게 검출되는 경향을 나타내었지만, 그 증가폭은 acetaldehyde가 훨씬 컸으며 특히 50°C PET병의 경우 acetaldehyde가 빠르게 증가하는 것으로 나타났다. Nawrocki 등(2002)의 연구에서도 실온에서 보다 60°C에서 2배 이상 증가하였으며, PET병에 2.5시간 담아두었을 때 보다 15시간 담아두었을 때 약간 씩 증가하는 것으로 나타나 본 연구와 비슷한 경향을 나타내었다. Nawrocki 등(2002)의 연구에 따르면 높은 온도에서 PET병의 빠른 분해작용이 aldehyde 농도를 더 높게 검출되게 하는 것이 그 원인이라고 추측했다.

Formaldehyde와 acetaldehyde의 상관성

보관 기간 동안 측정된 자료로 각 항목별 상관관계를 살펴보면 제품사별 상관성이 각각 다르게 나타났지만 formaldehyde와 acetaldehyde는 D, F 제품을 제외한 대부분의 25°C PET병에서 상관성이 0.3163~0.6354의 범위로 나타났으며, 50°C PET병에서의 전 제품 상관성은 Fig. 5에서와 같이 0.4219~0.9797로 매우 높게 나타났다. 그리고 25°C 유리병에서의 formaldehyde와 acetaldehyde 상관성은 C사, G사를 제외한 대부분 제품에서 0.3661~0.5796이었으며, 50°C 유리병에서는 일부제품에서만 상관성이 있는 것으로 나타났다. 유리병보다는 PET병에서, 그리고 낮은 온도에서 보다는 높은 온도에서 상관성이 높게 나타났는데 이는 aldehyde가 높은 온도의 PET병에서 검출되기 때문인 것으로 판단된다.

요 약

본 연구에서는 국내 유통 중인 먹는샘물에서의 보관 기간에 따른 formaldehyde 및 acetaldehyde를 DNPH로 유도 체화하여 HPLC/UV로 분석하였다. 먹는샘물 79개 제품에 대하여 검출 현황을 조사하였으며, 그 중 9개 제품에 대해 180일 기간 동안 경과 일수에 따른 온도 및 보관 재질에 따른 formaldehyde 및 acetaldehyde의 농도 변화를 조사하여 먹는샘물의 안전관리 방안을 모색하고자 하였다.

먹는샘물 79개 제품에 대한 검출 현황을 조사한 결과 formaldehyde는 평균농도 3 µg/L, 농도 범위는 0~29 µg/L로 나타났으며, acetaldehyde는 평균농도 20 µg/L, 농도 범위는 0~154 µg/L로 나타났다. 검출된 제품의 대부분은 오존처리를 하는 것으로 나타났으며, 산화반응에 의해 오존과 반응하여 formaldehyde와 acetaldehyde가 발생한 것으로 사료된다.

보관 기간에 따른 온도 및 재질별 formaldehyde와 acetaldehyde 농도 변화를 조사한 결과, PET병에 담긴 먹는샘물은 대부분 제품에서 증가하는 경향을 보였다. 특히, 50°C PET병의 시료는 180일 경과할 때까지 formaldehyde 및 acetaldehyde 모두 꾸준히 증가하는 것으로 나타났으며, 유리병의 시료는 25°C, 50°C에서 모두 미량의 농도로 검출되었으며 보관 기간에 따라 큰 변화는 없는 것으로 나타났다. 이 결과로 볼 때 formaldehyde 및 acetaldehyde 농도는 PET병과의 접촉시간 및 온도의 영향을 받아 증가하는 것으로 나타나며, 높은 온도에서는 PET병으로부터 aldehyde가 형성 및 물로 이동 과정을 통하여 증가되는 것으로 사료된다. 먹는샘물 생산 공정 중 소독제의 종류 및 사용, 유통기한, 보관방법 등에 대한 종합적인 관리체도가 필요할 것으로 생각되며 보존과정에서 증감되는 미량유해물질에 대한 추가 연구가 필요할 것으로 사료된다.

참고문헌

- Abua, Ikem., 2010. Measurement of volatile organic compounds in bottled and tap waters by purge and trap GC-MS: Are drinking water types different?, *J. Food Compos. Anal.* 23, 70-77.
- Chae, H.J., Kim, H.K., Kim, S.K., Pyo, H.S., Hong, J.K., 2009. Analysis and risk assessment of formaldehyde in water from water purification plant in Korea, *Anal. Sci. & Technol.* 22, 386-394.
- Dabrowska, A., Borcz, A., Nawrocki, J., 2003. Aldehyde contamination of mineral water stored in PET bottles, *Food Addit. Contam.* 20, 1170-1177.
- Helander, A., Tottmar, O., 1988. Effect of acute ethanol administration on human blood aldehyde dehydrogenase activity, *Alcohol Clin. Exp. Res.* 12, 643-646.
- Huh, K., Lee, T.H., Park, J.M., Shin, U.S., 1989. Preventive effect of ginseng butanol fraction against acetaldehyde-induced acute toxicity, *Korea J. Ginseng Sci.* 13, 5-7.
- Leivadara, S.V., Nikolaou, A.D., Lekkas, T.D., 2008. Determination of organic compounds in bottled waters, *Food Chem.* 108, 277-286.
- Montuori, P., Jover, E., Morgantini, M., Bayona, J.M.,

- Triassi, M., 2008. Assessing human exposure to phthalic acid and phthalate esters from mineral water stored in polyethylene terephthalate and glass bottles, *Food Addit. Contam.* 25, 511-518.
- 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 Addit. Contam.* 23, 212-218.
- Nawrocki, J., Dabrowska, A., Borcz, A., 2002. Investigation of carbonyl compounds in bottled waters from Poland, *Water Res.* 36, 4893-4901.
- Yang, S.T., Lee, H.S., 2000. A study for determination of formaldehyde in water, *J. KSWQ.* 16, 275-282.
-