J. Fd Hyg. Safety 20(4), 199–204 (2005)

유통 PVC 식품포장재 중의 DEHP 함량(2000-2002년, 2004년)

윤미혜† · 엄미나 · 김기철 · 정홍래 · 정일형 · 도영숙 · 김재관 · 김영숙 · 고환욱 · 손진석
경기도보건환경연구원

Contents of Di-(2-ethylhexyl) Phthalate in PVC Food Packaging (In 2000-2002 and 2004)

Mi-Hye Yoon†, Mi-Na Eom, Ki-Cheol Kim, Hong-Rae Jung, Il-Hyeong Jeong, Young-Sook Do, Young-Suk, Kim, Hoan-Uck Ko and Jin-Seok Son
Gyeonggi-do Institute of Health and Environment
(Received July 14, 2005; Accepted November 25, 2005)

ABSTRACT – Three hundred sixty-eight samples of domestic PVC food packaging were analyzed for DEHP(di-(2-ethyhexyl) phthalate) used in plasticizer by GC/FID and GC/MSD. The number of samples collected were 47(2000), 143(2001), 88(2002) and 89(2004) from local markets in Gyeonggi-Do. In 2000~2001, DEHP was highly detected in 86 out of 190 samples and the level of DEHP were ranged from 1.3 g/kg to 82.8 g/kg. In 2002, meanwhile, DEHP was detected in 8 out of 88 samples and the level of DEHP were shown to from 1.3 g/kg to 51.5 g/kg. In 2004, DEHP was detected in only one out of 89 samples and the amount was 30.5 g/kg. As a result of this study, it was made clear that the detection rates of DEHP in PVC food packaging were rapidly decrease every year.

Key words: PVC, food packaging, DEHP, plasticizer, GC/FID, GC/MSD

Phthalate 가소제의 40% 이상을 차지하는 DEHP(di-(2-ethylhexyl) phthalate))는 PVC(polyvinylchloride)에 유연성, 연신율 등을 부여해 주는 첨가제로서[1] 가공 시 열과 혼합력에 의하여 PVC수지 사이에 균일하게 침투되어 서로 결합하는 힘을 약화시키고 분자 사슬이 움직일 수 있는 공간을 확보시켜 PVC에 유연성을 가질 수 있도록 한다.[2] PVC 외에도 폴리우레탄, 폴리비닐아세테이트, 셀룰로오스 필름코팅과 같은 공업제품에서 강도를 변화시키기 위해서 사용되며 화장품, 의료제품, 접착제, 윤활유, 페인트 등에서도 널리 사용되고 있는 물질이다.[3]

그러나 DEHP를 비롯한 phthalate 가소제는 1987년 국제암연구소(International Agency for Research on Cancer, IARC)에서 보고한 발암성, 생식기형 등 안전성 평가 이후, 인체 유해성에 대한 논란이 끊임없이 제기되고 있다.[4] 미국 국립보건원(National Institute Health, NIH)산하 국제독성프로그램(National Toxicology Program, NTP)에서는 DEHP에 대하여 시험용 쥐 등의 동물에 높은 농도의 DEHP를 섭취시켰을 때 생식기능, 신장, 간 등에 이상을 나타내었다고 보고하였고[5] 유럽연합의 식품과학위원회(Scientific Committee for Food, SCF)에서는 가소제의 독성 연구정보를 근거로 하여 DEHP의 일일허용섭취량(Tolerable Daily Intake, TDI)을 0.05 mg/kg(체중)/day로 하였다.[6] 또한 DEHP의 발암성에 대하여 세계보건기구(WHO) 산하 국제암연구소(International Agency for Research on Cancer, IARC)에서는 1987년 "인체에 대한 발암물질로 분류할 수 있는 물질(possibly carcinogenic to humans)"인 Group 2B에서 2000년 2월 "인체에 대한 발암물질로 분류할 수 없는 물질(not classifiable as to carcinogenic to humans)"인 Group 3으로 하향 조절한 바 있다.[7]

PVC에 첨가된 가소제는 고분자 물질과 화학적으로 결합되어 있는 상태가 아니라 물리적으로 섞여있는 상태이기 때문에 높은 온도와 적당한 용매에서는 고분자 물질로부터 쉽게 휘발되거나 용출되어 나올 수 있다.[8,9] 따라서 PVC가 식품포장재로 사용되어 식품과 접촉할 경우 첨가된 가소제가 식품에 이행될 가능성이 크다. Sharman 등[10]은 우유, 버터, 치즈에서의 DEHP와 총 phthalte오염도를 분석한 결과, 원유 중 DEHP는 0.12~0.28 mg/kg, 치즈 중 DEHP와 총 phthalate는 17 mg/kg, 114 mg/kg 검출되었으며, 오염원인은 밀킹호스나 포장으로 추정된다고 하였고 Tsumura 등[11]은 PVC 장갑을 사용하여 제조한 도시락에서 높은 수준의

†Author to whom correspondence should be addressed.

DEHP가 검출되었다고 보고하였다.

식품포장재 중 DEHP에 대하여 우리나라에서는 식품위생법에 의거 식품용 합성수지제 제조 시 DEHP 사용을 금지하고 있으며[12] 유럽연합의 경우 DEHP 용출기준을 3 mg/kg으로 규제하고 있고[13] 일본에서도 식품을 제조할 때 DEHP가 함유된 장갑을 사용하지 않도록 권고하고 있다.[14]

그러나 DEHP는 주변 환경으로부터 쉽게 오염될 수 있고 동일한 설비로 여러 용도의 PVC를 생산할 경우 사용된 DEHP가 혼입될 우려가 있어 PVC 식품포장재에 대한 안전성 확보가 요구되고 있다.

이에 본 연구에서는 유통제품에 대한 안전성 평가와 품질 개선을 위하여 2000년부터 2002년, 그리고 2004년에 경기도 내에서 유통되고 있는 PVC 식품용기·포장을 대상으로 DEHP 함량을 조사하였다. 조사결과 DEHP가 검출된 제품은 신속하게 행정조치토록 함으로써 안전한 제품 생산을 유도하여 내분비계장애추정물질의 노출을 사전에 예방하는 등 국민건강보호에 크게 기여하였다.

재료 및 방법

재료

2000년, 2001년, 2002년, 2004년에 경기지역 대형마트 및 재래시장 등에서 유통되는 과자류(한과, 캔디, 쵸코렛 등), 자연식품(잣, 호두, 계란 등), 건강기능식품 등의 용기·포장 중 PVC 재질로서 자체 구입한 제품과 검찰, 시·군·구에서 수거·의뢰한 제품을 재료로 사용하였다. 연도별 사용된 재료는 2000년 47건, 2001년 143건, 2002년 88건, 2004년 89건이며 식품별 포장재 종류는 Table 1과 같다.

표준품 및 시약

DEHP 표준품은 Wako사(일본) 제품을 구입하여 사용하였고 추출, 정제, 희석 등의 용매로 사용된 acetone, dichloromethane, n-hexane, carbon tetrachloride 등은 모두 HPLC grade 이상의 특급을 사용하였다.

Table 1. Tested PVC food packaging

Year	No. of samples				
	Total	Cake & Candy containers	Natural food containers	Functional food packages	Others
2000	47	46	-	-	1
2001	143	103	12	-	28
2002	88	39	11	3	35
2004	89	44	9	20	16
Total	367	232	32	23	80

실험방법

표준용액 조제

DEHP 표준품의 최종농도가 250 ppm이 되도록 acetone으로 조제하여 표준용액으로 하였다.

시험용액 조제

김 등[15]의 방법에 따라 PVC 식품포장재를 5 mm × 5 mm

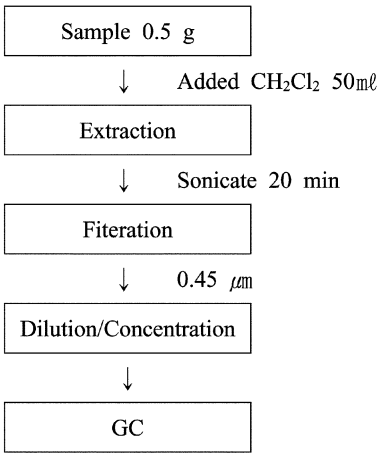

Fig. 1. Screening method for DEHP in sample.

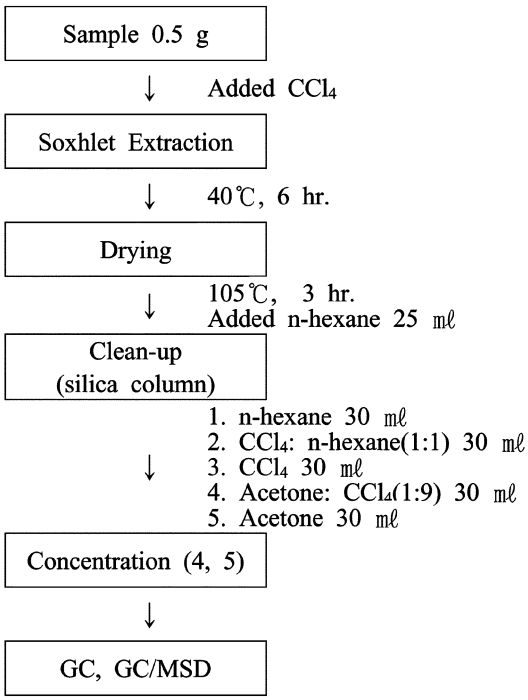

Fig. 2. Analytical method for DEHP in sample. (Korea food code method)

Table 2. Chromatographic conditions of GC/FID

Column	DB-1701 capillary column (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm film)
Carrier gas & Flow rate	N_2, 1.0 ml/min (constant flow)
Temperature	Injection port : 250°C Detector : 280°C
Oven temperature	150°C(5 min) ⇒ 20°C/min ⇒ 280°C(5 min)
Injection volumn	1.0 μl (split ratio 2:1)

Table 3. Chromatographic conditions of GC/MSD

Column	RTX-5MS capillary column (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm film)
Detector	Scan EI^+ : 40 - 400 m/z
Carrier gas & Flow rate	He, 1.0 ml/min (constant flow)
Temperature	Injection port : 250°C MS source : 250°C MS Quad. : 150°C
Oven temperature	100°C(5 min)⇒ 10°C/min⇒ 240°C(1 min)⇒ 5°C/min⇒ 270°C(5 min)
Injection volumn	2.0 μl (splitless)

크기로 잘게 자른 시료 약 0.5 g을 취하여 dichloromethane으로 30분간 초음파 추출한 후 아세톤을 천천히 가하여 플라스틱 성분의 석출물을 제거하고 0.45 μm syringe filter로 여과시킨 액을 희석/농축하여 시험용액(1)으로 하였다(Fig 1) 시험용액(1)의 분석 결과 DEHP가 검출된 시료에 대해서는 확인실험을 위하여 식품공전에 의한 시험방법으로 시험용액(2)을 조제하였다(Fig. 2).

기기분석

DEHP 정량분석은 GC/FID (Agilent 6890N, U.S.A.)를 이용하였고 DEHP의 확인은 GC/MSD(Agilent 6890N/5973 inert, U.S.A.)를 이용하였다. 기기조건은 Table 2, 3에 나타내었으며 표준용액의 chromatogram은 Fig. 3, 시료용액 중 DEHP의 mass spectrum은 Fig. 4와 같다.

결과 및 고찰

PVC 식품포장재 중 DEHP 함량

2000년부터 2002년, 2004년에 경기지역에서 유통되고 있

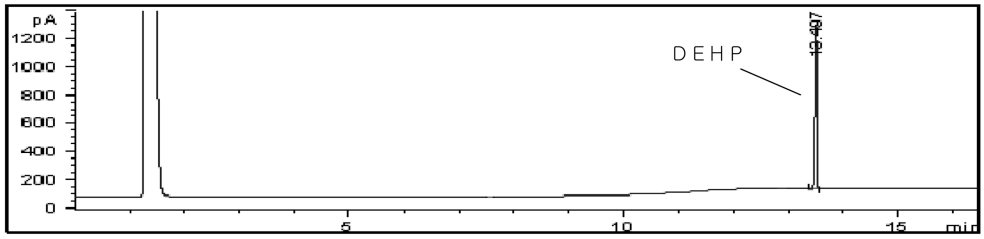

Fig. 3. GC/FID chromatogram of DEHP from standrad solution.

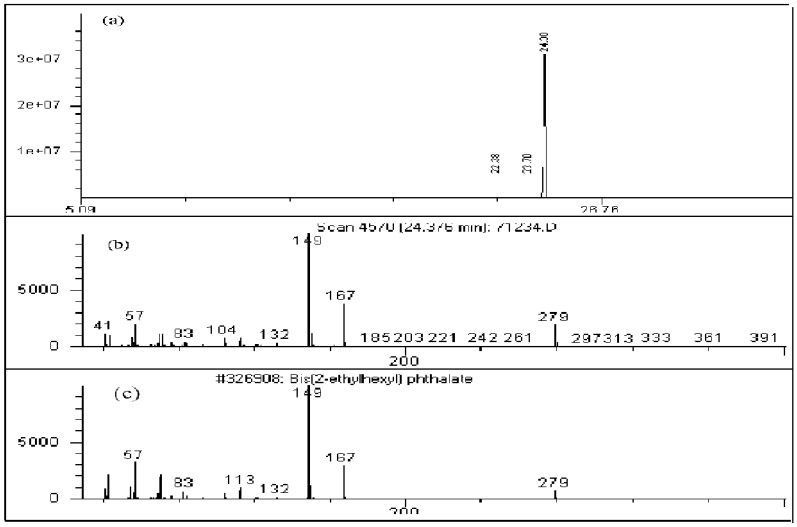

Fig. 4. Identification of DEHP from sample solution by GC/MSD. (a) : Total ion chromatogram of sample, (b) : Mass spectrum of sample, (c) : Library(Wiley 7n.1)

는 한과류 등의 PVC 식품 용기·포장재를 대상으로 재질에 함유된 DEHP 함량을 분석한 결과는 Table 4와 같다.

2000년 – DEHP가 검출된 제품은 총 47건 중 30건으로 63.8%의 높은 검출율을 보였으며 검출량은 과자류 용기에서 5.5~80.6 g/kg, 기타 1건에서 55.3 g/kg의 비교적 높은 함량을 보였다. 과자류 용기의 경우 46건 중 29건(63.0%)에서 DEHP가 검출되었는데 검출된 제품의 대부분은 강정, 산자, 옥춘 등 한과류 용기였으며 100%의 DEHP 검출율을 보인 기타 식품포장재는 김밥용기였다.

우리나라에서는 식품포장재 제조시 DEHP 사용을 금지하고 있으나 실제로 유통되고 있는 PVC 식품포장재에는 DEHP를 많이 사용하고 있음이 확인되었다. 이는 식품용기·포장 제조업자의 경우 식품위생에 대한 인식이 부족하여 공업용과 식품용 구분 없이 무분별하게 생산하고 있거나 생산규모가 영세하여 공업용과 식품용의 생산라인을 혼용하고 있어 DEHP가 혼입된 것으로 추정된다.

또한 PVC 식품포장재를 사용하고도 PP(polypropylene)로 허위 표기하는 등 전반적으로 식품포장재에 대한 관리가 허술함을 보여주고 있었다. 따라서 식품포장재의 안전성 확보를 위해서는 지속적인 홍보 및 지도·단속을 통하여 제조업체로 하여금 식품포장재의 중요성을 인식시키고 합법적인 제품만을 생산하도록 관리하는 것이 요구된다.

2001년 – 조사대상 총 143건 중 56건에서 DEHP가 검출되어 검출율은 39.2%이었으며 검출량은 1.3~82.8 g/kg으로 2000년과 비교하였을 때 DEHP의 검출량은 큰 변화가 없으나 검출율은 크게 감소한 것으로 나타났다. 이는 2000년에 부적합으로 나타난 제품에 대하여 시정 또는 품목제조정지 등 행정조치를 함으로써 제조업체에서 DEHP 사용이 불법임을 인식하기 시작했기 때문인 것으로 사료된다.

식품포장재 종류별로 살펴보면, 과자류 용기의 경우 103건 중 45건(43.7%)에서 DEHP가 검출되어 2000년에 비해 검출율은 낮아졌으나, 검출량은 4.8~82.8 g/kg으로 2000년과 비슷한 수준이었으며 검출된 제품도 2000년과 마찬가지로 강정, 산자 등 한과류가 주종을 이루었다. 잣, 호두, 계란 등 자연식품 용기에서는 12건 중 5건(41.7%)이 검출되었고 검출량은 12.4~48.6 g/kg의 범위를 보였으며 DEHP가 검출된 제품은 메추리알, 쌈다시마, 곳감용기 등이었다. 기타 식품포장재에서 DEHP가 검출된 제품은 28건 중 6건(21.4%)으로 검출량은 1.3~15.1 g/kg이었고 검출된 제품은 냉동식품, 젓갈류 용기 등이었다.

위 결과 2001년의 경우 2000년보다는 DEHP를 사용한 PVC 식품포장재의 유통이 감소하였으나 여전히 많은 제품에서 DEHP를 사용하고 있음을 알 수 있었다. 식품포장재에 사용된 DEHP는 식품과 접촉할 때 식품에 이행될 가능성이 있으며 식품이 지방성일 경우 그 가능성은 더욱 높아진다.[16] 따라서 기름에 튀긴 제품이 많은 한과류 등을 DEHP가 함유된 PVC용기에 장기간 보관할 경우 용기의 DEHP가 식품에 이행될 가능성이 있으므로 소비자의 안전한 식생활을 위해서는 식품용기·포장재에 대한 지속적인 위생관리를 할 필요가 있다.

2002년 – 과자류 및 자연식품 용기, 건강기능식품 포장재, 기타 식품포장재 등 88건 중 8건에서 DEHP가 검출되어 9.1%의 검출율을 보였으며 검출량은 1.3~51.5 g/kg의 범위를 보였다. 이로써 2000년, 2001년에 비해 DEHP를 사용한 PVC 식품포장재의 유통이 현저히 감소하였음을 확인할 수 있었다. 이는 지속적인 수거·검사로 부적합한 제품의 유통을 차단하고 제조업체에 대한 지속적인 행정지도로 안전한 제품만이 생산되도록 노력했기 때문이라 사료된다.

DEHP가 검출된 제품은 과자류 용기의 경우 39건 중 캔디, 쵸코렛 용기 등 3건(7.7%)이었고, 자연식품 용기는 11건 중 호두, 잣 용기 등 2건(18.2%), 기타 식품포장재는 35건 중 소금, 국수 등의 용기 3건(8.6%)이었으며, 건강기능식품 포장재에서는 3건 모두 DEHP가 검출되지 않았다.

조사결과 2000년과 2001년에 DEHP가 가장 많이 검출된 한과류의 용기의 경우 2002년에는 DEHP가 검출되지

Table 4. The DEHP contents in PVC food packaging

Year	Items	No. of samples	Detected samples		
			Number	Contents(g/kg)	
				Min.	Max.
2000	Cake&Candy containers	46	29	5.5	80.6
	Others	1	1	55.3	55.3
	Total	47	30	5.5	80.6
2001	Cake&Candy containers	103	45	4.8	82.8
	Natural food containers	12	5	12.4	48.6
	Others	28	6	1.3	15.1
	Total	143	56	1.3	82.8
2002	Cake&Candy containers	39	3	4.7	5.5
	Natural food containers	11	2	1.3	46.0
	functional food packages	3	-	-	-
	Others	35	3	4.4	51.5
	Total	88	8	1.3	51.5
2004	Cake&Candy containers	44	1	30.5	30.5
	Natural food containers	9	-	-	-
	functional food packages	20	-	-	-
	Others	16	-	-	-
	Total	89	1	30.5	30.5

Min. : miTable 4. The DEHP contents in PVC food packaging-nimum, Max. : Maximum

않았고 용기의 재질이 PET(polyethyleneterephthalate), PP (polypropylene) 등으로 대체되는 등 식품용기·포장의 안전성이 크게 향상되었다.

2004년 – 총 89건의 PVC 식품포장재 재질에서 DEHP가 검출된 제품은 1건으로 검출율은 1.1%이었으며 검출량은 30.5 g/kg이었다. 검출된 제품은 대형마트 내의 제과업체에서 제조한 쿠키를 담은 용기였다. 이 결과 2004년에는 2000-2002년에 비하여 DEHP 검출율이 크게 감소하였음을 알 수 있었다. 이로써 유통 PVC 식품포장재에는 DEHP가 거의 사용되고 있지 않으며 이는 지속적인 행정지도와 언론홍보 등으로 식품포장재에 대한 위생수준이 크게 향상된 결과로 판단된다. 또한 예년에 비하여 PVC 식품포장재의 사용이 현저히 감소하였음을 확인 할 수 있었는데 이는 환경부령에 의거 2004년부터 계란·메추리알·김밥·샌드위치류 등의 포장에 PVC를 사용할 수 없을 뿐만 아니라 DEHP 검출 등 안전성에 대한 우려로 식품 제조업체 스스로 PVC 대신 다른 재질의 포장재를 사용하기 때문인 것으로 추정된다.

연도별 DEHP 검출율 변화

연도별 조사대상 PVC 식품포장재 중 DEHP 검출율은 Fig. 4와 같이 2000년 63.8%, 2001년 39.2%, 2002년 9.1%, 2004년 1.1%로 현저하게 감소하였다. PVC 식품포장재에 대한 DEHP 함량조사를 시작한 2000년에는 63.8%의 높은 검출율로 유통 제품의 과반수 이상이 DEHP를 사용하여 부적합한 것으로 나타났으나 이듬해인 2001년에는 39.2%로 2000년에 비하여 DEHP를 사용한 제품의 유통이 절반

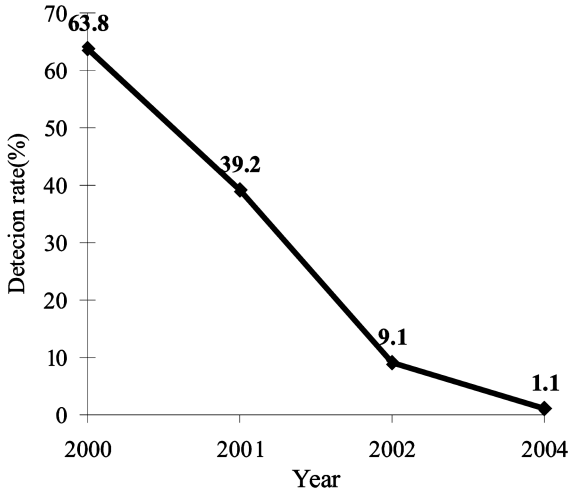

Fig. 5. The detection rate of DEHP in PVC food packaging by year.

수준으로 감소하였고 2002년의 경우에는 더욱 더 감소하여 9.1%을 검출율을 나타내었다. 2004년에는 1.1%의 검출율로 DEHP를 사용한 PVC 식품포장재가 거의 유통되지 않고 있는 것으로 나타났다.

이와 같이 DEHP 검출율이 크게 감소한 것은 매년 PVC 식품포장재에 대한 수거·검사와 제조업체에 대한 지도·단속으로 DEHP 사용이 개선되었기 때문이다.

PVC의 경우 DEHP의 사용 등 식품안전성 측면 뿐 아니라 소각 시 다이옥신의 배출 등 환경오염 문제로도 논란이 되고 있으므로 가능한 PVC 식품포장재 대신 안전한 재질로 대체 사용토록 유도하는 것이 바람직할 것으로 사료된다.

국문요약

DEHP는 PVC의 유연성 등을 향상시키기 위해 첨가되는 가소제로서 우리나라에서는 식품용 PVC 제조시 사용을 금지하고 있으나 주변 환경으로부터 쉽게 오염될 수 있고 동일한 설비로 여러 용도의 PVC를 생산할 경우 혼입될 우려가 있어 안전성 확보가 요구되고 있다. 이에 본 연구에서는 유통 제품에 대한 모니터링을 위하여 2000년부터 2004년까지(2003년 제외) 경기도내에서 유통되고 있는 PVC 식품포장재를 대상으로 재질에 함유된 DEHP 함량을 분석하였다. 2000년에는 총 47건 중 30건(63.8%)에서 5.5~80.6 g/kg의 DEHP가 검출되어 유통 제품 대부분이 DEHP를 사용하고 있었으며 검출된 제품은 대부분 한과류 용기로 나타났다. 2001년의 경우 DEHP 검출 제품은 143건 중 56건(39.2%)으로 1.3~82.8 g/kg의 함량범위를 보였고 2000년과 마찬가지로 대부분 한과류 용기에서 DEHP가 검출되었다. 2002년에는 88건 중 8건(9.1%)에서 1.3~51.5 g/kg의 범위로 DEHP가 검출되었고, 2004년에는 89건 중 1건(1.1%)에서 30.5 g/kg의 DEHP가 검출되었다. DEHP 검출율은 2000년 63.8%, 2001년 39.2%, 2002년 9.1%, 2004년 1.1%로 매년 급격하게 감소하였다. 이는 유통 PVC 식품포장재에 대한 지속적인 수거·검사와 제조업체에 대한 관리로 DEHP 사용이 크게 개선되었기 때문인 것으로 사료된다.

참고문헌

1. 원호연, 김일원 : 가소제의 제조특성 및 용도, *고분자과학과 기술*, **6**(2) 101-107 (1995).
2. 이국노 : 최신플라스틱재료총람, 코플랜드・바우에이젠시, 서울, pp. 279 (2000).
3. World Health Organization : Diethylhexyl Phthalate (Environmental Health Criteria 131), International Programme on Chemical Safety, Geneva (1992).
4. Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives : Toxicologicol evaluation of certain food additives and contaminants (WHO Food Additives Series 24), Cambridge University Press, Cambridge, pp. 222-265 (1989).
5. 장수현, 최돈웅, 김미정, 김희성, 정기숙, 구본정, 현명호, 정규혁, 장승엽 : 의약품의 플라스틱용기에 함유된 내분비계 장애물질 모니터링(II), 식품의약품안전청 내분비계장애물질 연구보고서 (2001).
6. Steiner, I., Scharf, L., Fiala, F. and Washutl. J. : Migration of di-(2-ethyhexyl) phthalate from PVC child articles into saliva and saliva simulant. *Food Additives Contaminants*, **15**(7), 812-8177 (1998)
7. Center for the evaluation of risks to human reproduction : NTP-CERHR EXPERT PANEL REPORT on DI(2-ETHYLHEXYL) PHTHALATE, National Toxicology Program, U.S. Department of Health and Human Services, October (2000)
8. 김민선. : 총프탈레이트와 단일 프탈레이트의 GC/MS 동시 분석에 관한 연구, 건국대학교 석사학위논문 (2004).
9. Lee, J.S., Yun, Y.J., Chung, G.W., Myoung, Y.C. and Lee, S.Y. : Analysis of Phthalate esters in Plastic Products, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **14**(5), 609-615 (2003).
10. Sharman, M., Read, W.A., Castle, L. and Gilbert, J. : Level of di-(2-ethylhexyl) phthalate and total phthalate esters in milk, cream, butter and cheese, *Food Additives Contaminants*, **11**(4) 375-395 (1994)
11. Tsumura, Y., Ishimitsu, S., Nakamura, Y., Yoshii, K., Kaihara, A. and Tonogai. Y. : Di-(2-ethylhexyl) phthalate contamination of retail packed lunches caused by PVC gloves used in the preparation of foods. *Food Additives Contaminants*, **18**(6), 569-579 (2001).
12. 식품의약품안전청 : 식품공전 (2002).
13. Petersen, J.H., and Breindahl, T. : Plasticizers in total diet samples, baby food and infant formulae, *Food Additives Contaminants*, **17**(2), 133-141 (2000).
14. Ministry of Health and Welfare, Life and Health Bureau. : About the Use of PVC gloves to Foods (14 June 2000), Tokyo (2000).
15. 김기철, 문수경, 박포현 : 식품포장재 중 프탈레이트화합물에 대한 조사연구, 경기도보건환경연구원 연구보고서 (2002).
16. Petersen, J.H., Lillemark, L. and Lund, L. : Migration from PVC cling film compared with their field of application. *Food Additives Contaminants*, **14**(4), 345-353 (1997).