J. Fd Hyg. Safety 20(4), 277–283 (2005)

Dual-Column GC-FID System을 이용한 식품 포장재 중 Phthalate류 및 Adipate류 가소제의 동시 분석법

곽인신† · 강길진 · 엄미옥 · 전대훈 · 김형일 · 성준현 · 최정미 · 김은경 · 이영자
식품의약품안전청 식품평가부 용기포장팀

A Simultaneously Analytical Method of Phthalate and Adipate Plasticizers in Food Packaging by Dual-Column GC-FID System

In-Shin Kwak†, Gil-Jin Kang, Mi-Ok Eom, Dea-Hoon Jeon, Hyung-il Kim, Jun-Hyun Sung, Jung-Mi Choi, Eun-Kyung Kim, and Young Ja Lee
Food Packaging Team, Department of Food Safety Evaluation Korea Food and Drug Administration
(Received August 3, 2005; Accepted November 29, 2005)

ABSTRACT – A plasticizer is a substance which is added to a material to improve its processability, flexibility and stratchability. Phthalates and adipates are the most frequently used plasticizers of poly(vinyl chloride) (PVC). However, they can migrate into food from PVC food packaging, and some of them are especially suspected as endocrine disruptors. In this study, Simultaneous analysis of 13 phthalates and 9 adipates were carried out by dual-column gas chromatography system equipped with two FID detectors for rapid confirmation and quantification. The proposed method was validated with >0.993 of linearity in the ranges of 10-500 mg/l, <3.5% RSD of reproducability in 10 inter-days sample preparations, and > 98.1 % of recoveries for all the plasticizers. DEHA was detected in all the 3 PVC wraps at levels of 176.9-198.5mg/g. Among the 51 samples of PVC gaskets, the targeted plasticizers were detected in 41 samples. Of these plasticizer detected samples, 40 contained DIDP at the levels of 157.3-374.7 mg/g and one contained DINP at the levels of 165.6 mg/g. Also, some plasticizers were detected in other packaging materials such as PET, PP, PE, Pulp. But it might be attributed to contamination in manufacturing.

Key words: phthalate, adipate, plasticizers, food packaging, dual-column

합성수지는 용도에 따라 다양한 물성을 얻기 위하여 여러 가지 첨가제가 사용된다. 그 중에서도 가소제는 합성수지에 가공성, 유연성 등을 부여하기 위해 첨가되는 비휘발성 유기물질로,[1] 인조가죽, 시트, 건축재, 포장재 및 각종 소비재 등에 광범위하게 사용된다. 또한 인쇄잉크, 도료, 화장품 등의 성분으로도 사용된다.[2]

가소제는 그 화학구조에 따라 phthalate류, adipate류, polyester류 등 다양하며, 합성수지와의 상용성, 최종제품의 물성 등을 고려하여 단독 및 혼합 사용되기도 한다. 가소제 중 phthalate류는 PVC와의 상용성이 좋아 가장 광범위하게 사용되고 있으나, 몇몇 물질들은 캐나다 World Wildlife Fund(WWF) 및 일본 National Institute of Health Science (NIHS)에서 내분비계장애추정물질로 분류하는 등 보건환경 분야에서 그 안전성에 대한 우려가 증가하고 있는 추세이다. 또한 1987년 국제 암연구기구(IARC)에서는 phthalate류의 일종인 di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP)에 노출시 체중감소, 간의 무게 증가 및 구조적 생물학적 변화를 일으키며 과다 노출시 간암을 일으킬 수 있다고 보고하고, 합성수지 가소제로 DEHP 대신 다른 것을 사용하도록 권고한 바 있다.[3] 또한 우리나라에서도 식품위생법에 근거한 기구 및 용기포장의 기준규격에서 기구 및 용기포장의 제조시 DEHP의 사용을 금지하고 있다.[4]

영국의 Ministry of Agriculture Fisheries and Food (MAFF)에서는 DEP, DBP, DEHP, BBP에 대한 일일섭취허용량(Tolerable Daily Intake, TDI)으로서 각각 0.2, 0.05, 0.05, 0.1mg/kg.b.w./day를 제안하였으며,[5] 유럽연합은 phthalate류 가소제 전체에 대하여 총일일섭취허용량(Total Tolerable Daily Intake, TTDI)으로서 0.3mg/kg.b.w./day을 제안하고 있다.[6]

이러한 phthalate류 가소제에 대한 위생적 측면의 규제가

†Author to whom correspondence should be addressed.

강화되면서 최근 식품용 용기포장의 제조시에는 이를 대체하여 adipate류 가소제의 사용이 증가하는 추세이다.[7] 특히 식품포장용 PVC 랩의 경우 많은 연구 문헌들이 di-(2-ethylhexyl) adipate(DEHA)의 검출을 보고하고 있으며, 유연성 부여를 위한 사용 목적상 재질 중 잔류량이 5-30% 수준으로 사용되고 있다.[8] 유럽연합에서는 DEHA의 TDI (Tolerable Daily Intake)를 0.3mg/kg.b.w./day로 설정하고, 용기포장으로부터 식품으로 이행되는 량(SML, Specific Migration Limit)을 18mg/kg.food(3mg/dm^2)로 제한하고 있다.[9]

그밖에 식품포장재에 사용되는 가소제로는 PVC 재질의 병마개 가스킷에 di-isodecyl phthalate(DIDP), di-isononyl adipate(DINA) 등이 사용되는 것으로 보고 되고 있다. [10]

이와 같이 재질 중 잔류하는 가소제는 식품과 접촉시 식품으로 이행될 수 있으므로 가소제의 식품으로의 이행에 관한 연구는 최근들어 식품용 기구 및 용기포장 분야의 주요한 관심이 되고있다. 그러나 정확한 식품으로의 이행량 평가를 위하여는 다양한 용기포장재에 대한 재질 중 잔류량 조사가 선행되어져야 한다. 그리고 안전성 측면에서의 최종 관심은 가소제의 식품으로의 이행이므로 이러한 재질 중 가소제의 잔류량 조사는 잔류 가능성이 있는 물질 전반에 대하여 신속하고 정확하게 분석하는 것이 필수적이다. 그러나 그동안 국내외 많은 연구 논문에서 수행한 합성수지 중 가소제의 분석은 phthalate류 또는 adipate류 일부 물질에 한정되어 왔으며, 검출된 성분의 확인 또한 GC-MS와 같은 별도의 장비를 사용하는 등 시간과 노력 측면에서 다소 비효율적인 측면이 있었다.[10,11,12] 따라서 본 연구에서는 phthalate 및 adipate류 가소제 전반에 대하여 dual-column GC-FID system을 이용한 신속한 동시분석법을 확립하고, 이를 통하여 국내 유통 중인 식품용 기구 및 용기포장 전반에 대하여 모니터링을 수행하였다.

재료 및 방법

재료 및 Sampling

시중에 유통 중인 식품 포장 중 가소제 사용 및 혼입 가능성이 있는 105 품목을 수거하여, 분석대상 시료로 하였다. 포장 재질별로는 polyvinyl chloride(PVC)제 식품포장용 랩 3 품목 및 병마개 가스킷 51 품목, polyvinylidene chloride(PVDC)제 필름 포장 11 품목, 종이제 티백 및 커피필터 11 품목, 기타 polyethylene(PE), polypropylene(PP), polyethylene terephthalate(PET)제 식품용기 29품목 등이었다. 이 중 PE, PP, PET 재질은 가소제가 직접 사용될 가능성이 적으나 안료의 배합 등에 의해 혼입될 우려가 있는 일부 착색된 제품을 대상으로 하였다.

시약 및 시험기구

가소제 표준물질로 di-methyl phthalate(DMP), di-ethyl phthalate(DEP), di-propyl phthalate(DPrP), di-isopropyl phthalate(DIPrP), di-butyl phthalate(DBP), butylbenzyl phthalate(BBP), di-(2-ethylhexyl) phthalate(DEHP), di-heptyl phthalate(DHtP), di-phenyl phthalate(DPP), di-methyl adipate(DMA), di-ethyl adipate(DEA), di-isobutyl adipate(DIBA), di-butyl adipate(DBA), bis-(2-butoxyethyl) adipate(BBEA), bis-[2-(2-butoxyethoxy)ethyl] adipate(BBEEA), di-isodecyl adipate(DIDA) 등 9종의 phthalate류와 7종의 adipate류를 Sigma-Aldrich(미국)사에서 구입하였으며, di-cyclohexyl phthalate(DCHP), di-isononyl phthalate(DINP), di-isodecyl phthalate(DIDP), di-(2-ethylhexyl) adipate(DEHA), di-isononyl adipate(DINA)는 Wako(일본)사, 그밖에 di-pentyl phthalate(DPtP)는 Kanto(일본)사에서 각각 구입하여 사용하였다. 또한 내부표준물질로 사용한 acetanilide는 Sigma-Aldrich(미국)사로부터 구입하였으며, 표준용액의 조제 및 시료의 추출에는 Merck(독일)사의 HPLC급 acetone, n-hexane, methanol, tetrachloromethane, tetrahydrofurane을 사용하였다. 또한 시험에 사용한 모든 초자 등의 시험기구는 사용 직전에 n-hexane으로 2회 세척하여 실험실 환경에서 기인할 수 있는 오염을 방지 하고자 하였다.

분석장비 및 조건

시료 중 phthalate류 및 adipate류 가소제의 신속한 동시분석 및 정확한 확인을 위하여 본 연구에서는 Dual-column GC-FID system을 이용하였으며, Fig. 1에 그 구성을 나타내었다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 하나의 inlet에 극성이 서로 다른 두 개의 column을 동시에 연결하였으며, column의 다른 한쪽 끝은 각각 별도의 FID 검출기에 연결하였다. 모

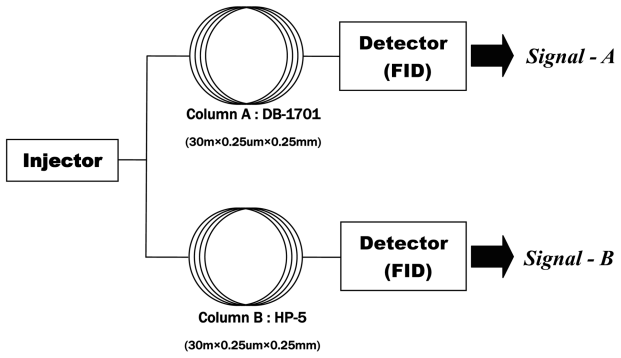

Fig. 1. Schematic diagram of dual-column GC-FID system.

Table 1. GC operating conditions

	Analytical Conditions
Oven Temp.	120°C(2 min) → 7°C/ min → 230°C(2 min) 5°C/min → 280°C(5 min)
Carrier Gas	N_2
Flow Rate	1.5 ml/min
Injector Temp	240 °C
Injection Volume	2 μl
Detector Temp.	280 °C

든 기기분석 조건은 Table 2에 요약하였다.

내부표준용액의 조제

Acetanilide 2,500 mg을 정밀히 달아 acetone에 녹여 100 ml로 한 용액을 내부표준용액으로 사용하였다.

검량선의 작성

Isomer를 제외한 9종의 phthalate류 및 7종의 adipate류 가소제 표준품을 정밀히 달아 acetone에 녹여 각각 50,000 mg/l이 되도록 조제하였다. 조제한 용액 각각을 2 ml씩 취하여 혼합하고 acetone을 가하여 100 ml로 한 용액을 혼합 표준원액으로 사용하였다. 이 혼합 표준원액 1, 5, 10, 25, 50 ml씩을 취하고 각각에 내부표준용액 1 ml 및 acetone을 가하여 100 ml로 하여 5개 농도(10, 50, 100, 250, 500 mg/l)의 표준용액 조제하였다. 표준용액을 시험용액과 동일한 조건으로 분석하고 얻어진 chromatogram으로부터 각 가소제와 내부표준물질과의 피크 면적비를 해당 가소제 농도에 대하여 plot함으로써 검량선을 작성하였다.

그 밖에 isomer인 DINP, DIDP, DINA, DIDA에 대하여도 동일한 방법으로 각각 100,000 mg/l 농도의 혼합 표준원액을 조제한 후, 이를 0.5, 3, 5, 7, 10 ml씩 취하여 내부표준용액 1 ml 및 acetone을 가하여 100 ml 함으로써 각각 5개 농도의 (500, 3,000, 5,000, 7,000, 10,000 mg/l)의 표준용액을 조제하였다. 마찬가지로 각 가소제와 내부표준물질과의 피크 면적비를 해당 가소제의 농도에 대하여 plot함으로써 검량선을 작성하였으며, 이 때 각 가소제의 피크면적은 isomer들의 피크면적 합으로 하였다.

시험용액의 조제

시험용액은 시료의 재질에 따라 두 가지 방법으로 조제하

Table 2. List of plasticizers tested in this study and method validation results.

Abbreviation	Compound	Linearity[a)]	LOD[b)]	RSD[c)] (%, *n*=10)
DMP	Di-methyl phthalate	1.0000	13.3[d)] (0.7[e)])	2.58
DEP	Di-ethyl phthalate	0.9980	11.9 (0.6)	2.57
DPrP	Di-propyl phthalate	0.9977	10.9 (0.5)	2.54
DIPrP	Di-isopropyl phthalate	0.9999	11.1 (0.6)	2.70
DBP	Di-butyl phthalate	0.9995	10.4 (0.5)	2.35
DPtP	Di-pentyl phthalate	0.9999	11.4 (0.6)	3.51
BBP	Butylbenzyl phthalate	0.9993	17.4 (0.9)	2.19
DEHP	D-(2-ethylhexyl) phthalate	0.9983	22.9 (1.1)	1.74
DHtP	Di-heptyl phthalate	0.9999	21.4 (1.1)	2.80
DCHP	Di-cyclohexyl phthalate	0.9987	24.1 (1.2)	1.79
DPhP	Di-phenyl phthalate	0.9939	29.3 (1.5)	2.54
DINP	Di-isononyl phthalate	0.9969	74.0 (3.7)	1.83
DIDP	Di-isodecyl phthalate	0.9996	82.2 (4.1)	2.01
DMA	Di-methyl adipate	0.9996	18.8 (0.9)	1.96
DEA	Di-ethyl adipate	0.9989	14.5 (0.7)	1.80
DIBA	Di-isobutyl adipate	0.9993	11.4 (0.6)	1.81
DBA	Di-butyl adipate	0.9996	11.4 (0.6)	2.18
DEHA	Di-(2-ethylhexyl) adipate	0.9999	15.2 (0.8)	3.26
BBEA	Bis-(2-butoxyethyl) adipate	0.9987	19.0 (1.0)	1.53
BBEEA	Bis-[2-(2-butoxyethoxy)ethyl] adipate	0.9990	83.6 (4.2)	1.80
DINA	Di-isononyl adipate	0.9985	44.2 (2.2)	1.75
DIDA	Di-isodecyl adipate	0.9991	72.1 (3.6)	2.26

a) Calibration range (500-10,000 mg/l for DINP, DIDP, DINA, DINA, 10-500 mg/l for others), b) Limit of detection was calculated (mg/l) as three times the average noise level in the blank test[e)] , recalculated (ug/g) as the amount in the sample[d)] and limit of quantification (LOQ) was set at a level three times that of LOD, c) Under reproducibility between 10-days spike (100mg/l of each plasticizers) test conditions

였다. PVC 재질의 경우 시료 1 g을 소량의 tetrahydrofurane에 완전히 녹인 후, 여기에 methanol 200 ml를 서서히 가하여 고분자를 석출시켰다. 이 용액을 상온에서 2시간 방치한 후 여과하여 석출된 고분자를 제거하고 여액을 감압 농축한 잔류물에 내부표준용액 0.2 ml 및 acetone을 가하여 20 ml로 한 용액을 시험용액으로 하였다.[13] 재질이 tetrahydrofurane에 녹지 않는 나머지 시료에 대하여는 시료 1 g을 잘게 잘라 원통형 여과지에 넣고 tetrachloromethane을 용매로 하여 5시간 soxhlet 추출하였다. 추출 용액을 감압 농축한 잔류물에 내부표준용액 0.2 ml 및 acetone을 가하여 20 ml로 한 용액을 시험용액으로 하였다.

결과 및 고찰

Chromatogram의 검토

Dual-column GC-FID 동시분석 결과 얻어진 chromatogram의 대표적인 예를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2중 chromatogram a)는 phthalate 11종, adipate 7종 및 내부표준물질 혼합 표준용액(각 가소제 농도 100 mg/l) 2 μl에 대한 분석결과이고, chromatogram b)와 c)는 PVC 랩 및 병마개 가스킷 시험용액 2 μl에 대한 분석 결과이다. 또한 각 chromatogram에서 signal-A는 DB-1701 column을 통하여 분리된 결과를, signal-B는 HP-5 column을 통하여 분리된 결과를 나타내었다. Chromatogram b)에서 보는 바와 같이, PVC 랩의 경우 signal-A에서 검출된 DEHA 피크를 signal-B에서 한번 더 확인함으로써 신속하고 정확한 확인이 가능하였다. 반면 chromatogram c)의 병마개 가스킷의 경우는, signal-B에서 BBP와 DPP의 검출이 의심되었으나 signal-A에서는 동일 물질이 검출되지 않았으므로 모든 분석대상 가소제에 대하여 최종 불검출 처리하였다. 그 밖에 4종의 isomer에 대하여도 동일한 방법으로 미무름 시간 및 피크 패턴을 비교하여 검출여부를 확인할 수 있었다. 따라서 본 연구에서는 dual-column GC-FID 방법을 도입하여 1회 시료 주입으로 얻어진 두 개의 chromatogram(signal-A, signal-B)을 상호 비교함으로써 동일한 시간과 노력으로 보다 많은 시료에 대한 신속한 스크리닝이 가능하였다.

검출된 성분의 정량

분석법 검증

직선성 : 표준용액에 대하여 한 번의 시료 주입으로 얻어

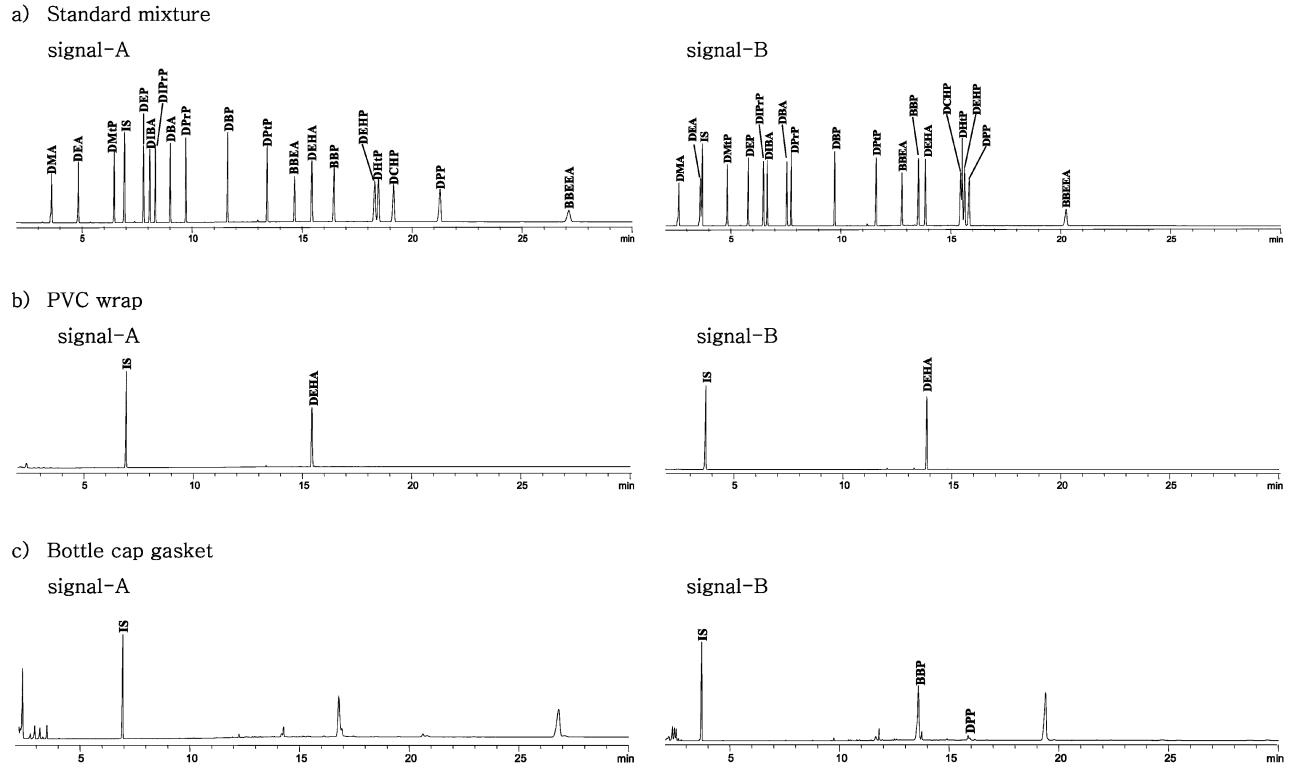

Fig. 2. Representative chromatograms of (a) standard solution (18 plasticizers and internal standard mixture), test solutions for (b) PVC wrap and (c) bottle cap gasket. Signal-A, B are expressed the results separated by two different polarity columns.

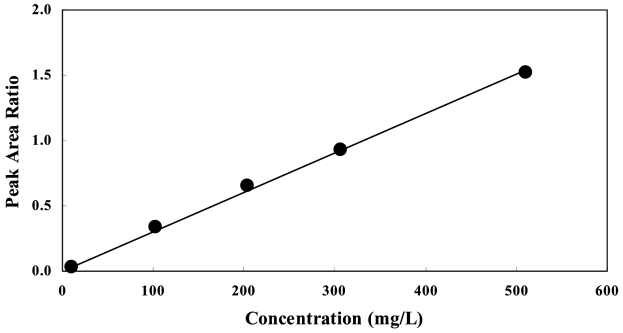

Fig. 3. Representative calibration curve for di-(2-ethylhexyl) adipate(DEHA)

진 두 chromatogram 중 DB-1701 column을 통하여 분리된 것(signal-A)이 분리도가 상대적으로 양호하였으므로 이를 검량선 작성 및 시료의 정량에 사용하였다. 본 연구에서 검토하고자 하는 22종의 가소제에 대하여 각각 검량선을 작성하였으며, 작성된 검량선 중 대표적인 예로서 DEHA에 대한 결과를 Fig 3에 나타내었다. 작성된 검량선들은 Table 2에서 볼 수 있듯이 모두 0.993 이상의 우수한 직선성을 나타내었다.

검출한계 및 정량한계 : 얻어진 chromatogram의 signal과 noise 비율 3에 해당하는 peak 면적으로부터 계산된 각 가소제의 농도를 해당 가소제의 기기적인 검출한계로 하였으며 이렇게 계산된 농도로부터 본 분석방법에 따라 검체 중 검출할 수 있는 가소제 양을 환산하여 모든 값들을 Table 2에 정리하였다. 또한 본 연구에서는 검출한계의 3배에 해당하는 농도를 정량한계로 하였다.

회수율 : PVC 랩에 대한 시험용액의 조제시 methanol에 의해 석출된 PVC 재질을 건조시키고, 이를 1 g 취하여 다시 tetrahydrofurane에 녹인 후 여기에 각 가소제가 최종 100 mg/l 농도가 되도록 표준용액을 첨가하고, 이 후 시험용액의 조제 방법에 따라 전처리하여 최종 회수율을 검토하였다. 시험결과, 모든 가소제에 대하여 98.1 % 이상의 양호한 회수율을 얻을 수 있었다.

Table. 3. The levels of phthalate and adipate plasticizers in various food packaging materials (mg/g)

Materials	PVC		PVDC		PET	PP, PE	Pulp
	Wrap	Gasket	Film	Bottle	Container, lid	Tea bag	Filter
No. of samples	3	51	11	15	14	8	3
DMP	n.d.[a)]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
DEP	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	tr(1)	n.d.	n.d.
DPrP	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
DIPrP	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
DBP	n.d.	tr[b)] (6[c)])	n.d.	tr(1)	tr(6)	tr(1)	tr(1)
DPtP	n.d.	0.6(1)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
BBP	n.d.	tr(1)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
DEHP	n.d.	tr.-0.9(18)	n.d.	0.2-0.4(2)	tr-0.3(8)	n.d.	n.d.
DHtP	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
DCHP	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
DPhP	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
DINP	n.d.	165.6(1)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
DIDP	n.d.	157.3-374.7(40)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
DMA	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
DEA	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
DIBA	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.2(1)	n.d.
DBA	n.d.	tr(2)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
DEHA	176.9-198.5(3)	0.3-0.9(14)	n.d.	n.d.	tr(6)	n.d.	tr(1)
BBEA	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
BBEEA	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
DINA	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
DIDA	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

a) not detected, b) tr : trace level ; LOD < tr < LOQ, c) number of the plasticizer detected samples

반복 재현성 : 회수율 시험에서와 동일한 방법으로 날짜를 달리하여 10회 전처리한 시험용액을 분석하고 얻어진 결과로부터 각 가소제의 량을 계산하고 그 상대표준편차를 Table 2에 요약하였다. Table 2에서 볼 수 있듯이 모든 분석대상 가소제에 대하여 상대표준편차 3.51 % 이하로 우수한 재현성을 확인할 수 있었다.

재질 중 잔류량 – 분석대상 검체에 대한 모든 분석결과를 Table 3에 요약하였다.

PVC 랩 : 대형 할인마트나 배달음식점에서 주로 사용하는 PVC 랩 3종을 분석한 결과 3종 모두에서 DEHA가 176.9-198.5 mg/g 수준으로 검출되었으며, 기타 다른 가소제는 검출되지 않았다. 이는 식품포장용 랩에 대하여 조사한 전보[14]의 결과와 유사한 수준이었으며 1989년에 국내에서 용기포장의 제조시 DEHP의 사용이 금지된 이후로 DEHA가 대체 가소제로 사용되고 있음을 알 수 있었다. 그러나 2005년 6월 2일자로 식품공전 제6.기구 및 용기포장의 기준규격이 개정 고시되어 랩 제조시에는 DEHA를 사용할 수 없도록 되었으므로, PVC 랩에 대하여는 추후 다시 한번 모니터링할 필요가 있을 것으로 사료된다.[4]

PVC 병마개 가스킷 : PVC 병마개 가스킷 51종을 분석한 결과, 40품목에서 157.3-374.7 mg/g 수준의 DIDP가 검출되었으며, 1품목에서는 165.6 mg/g의 DINP가 검출되었다. 이 결과로부터 국내 유통되는 병마개 가스킷에는 주로 DIDP가 가소제로 사용됨을 알 수 있었다. 또한, 일부 제품의 경우 DBP, DPtP, BBP, DEHP, DBA, DEHA 등이 미량 검출되었으나, 일반적으로 유연성을 부여하기 위해 첨가되는 가소제의 사용량을 고려할 때, 이러한 양은 의도적인 사용으로 보기 어려운 수준이었다.

PVDC 필름 : Table 3의 PVDC Film은 소시지 등 식육가공품의 포장에 사용되는 합성수지에 대한 분석결과이다. 11 품목 모두에서 본 연구에서 분석대상으로 한 가소제는 검출되지 않았다.

PET 병 및 PP, PE 용기 : 일반적으로 phthalate류 및 adipate류 가소제는 주로 PVC 재질에 사용된다. 따라서 유연한 재질이 아닌 PET, PP, PE 등 여타의 식품용기 등에의 사용 가능성은 매우 낮다고 할 수 있다. Table 3에서 볼 수 있듯이 본 연구에서 분석대상으로 한 착색된 시료에 대한 분석결과 일부 제품에서 오염에 기인하는 것으로 판단되는 수준의 DEP, DBP, DEHP, DEHA가 검출되었다.

종이제 티백 및 커피필터 : 종이제의 경우 일부 문헌에서 DBP 검출사례가 보고되고 있다.[15] 본 연구에서도 종이제 티백 및 커피필터 11 품목에 대하여 조사한 결과 일부 제품에서 정량한계 이하의 DBP가 검출되었으며, 그 밖에 DIBA 및 DEHA가 미량 검출됨을 확인할 수 있었다.

연구결과 국내에서 유통되는 식품용 기구 및 용기포장 중 가소제로서 PVC 재질의 랩에는 DEHA, 병마개 가스킷에는 DIDP가 주로 사용됨을 알 수 있었으며, 그 밖에 PVC 이외의 재질에서는 일부 phthalate류 및 adipate류 가소제가 검출되기는 하였으나 그 검출량은 불검출 내지는 의도적 사용으로 보기 어려운 미미한 수준이었다. 따라서 가소제와 관련하여 향후 식품포장재의 안전성 검토는 PVC 랩 및 병마개 가스킷 중 DEHA및 DIDP의 식품으로의 이행에 대한 연구가 선행되어질 필요가 있는 것으로 판단되었다.

국문요약

가소제는 합성수지 재질에 가공성, 유연성 등을 부여하기 위해 첨가되는 물질로, 화학구조에 따라 phthalate류 및 adipate류 가 있으며, 주로 PVC 재질에 사용된다. 이러한 가소제는 용기포장으로부터 식품으로 이행될 수 있으며, 이들 중 일부는 내분비계장애추정물질로 분류되는 등 그 안전성에 논란이 있어왔다. 본 연구에서는 시중에 유통되는 용기포장 105 품목에 대하여 phthalate류 및 adipate류의 재질 중 잔류량을 모니터링하였다. 분석은 dual-column GC-FID 방법을 사용함으로써 검출된 성분의 보다 신속한 확인 및 정량이 가능하였다. 정량을 위한 분석법을 검증한 결과 0.993이상의 직선성, RSD 3.5% 이하의 재현성, 분석대상 가소제 종류에 따라 재질 중 10.4-83.6 ug/g의 검출한계를 확인할 수 있었다. 재질 중 잔류량은 PVC 재질에 대하여는 식품포장용 랩 3품목에서 DEHA가 176.9-198.5 mg/g, 병마개 가스킷 40품목에서 DIDP가 157.3-374.7 mg/g, 1품목에서 DINP가 165.6 mg/g 수준으로 검출되었다. 또한 PET, PP, PE, 종이제 등 기타의 재질에서도 일부 가소제가 검출되었으나 검출량은 오염에 기인하는 것으로 판단되는 미미한 수준이었다.

참고문헌

1. Steiner, I., Scharf, L., Fiala, F. and Washutl, J. : Migration of di-(2-ethylhexyl) phthalate from PVC child articles into saliva and saliva stimulant. *Food Add. Contam.* **15**(7), 812-817 (1998)
2. World Health Organization : Diethylhexyl phthalate (Environmental Health Criteria 131). International Programme on Chemical Safety, Geneva (1992)
3. Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives : Toxicological evaluation of certain food additives and contaminants. WHO Food Additives Series 24, Cambridge University Press, Cambridge, pp. 222-265 (1989)
4. Korea Food and Drug Administration. : Amendment and Establishment of Standards and Specifications of Food Contact Materials and Articles. Food Code (1999)
5. Petersen, J.H. and Breindahl, T. : Specific migration of di-(2-ethylhexyl) adipate(DEHA) from plasticized PVC film ; results from an enforcement campaign, *Food Add. Contam.* **15**(5), 600-608 (1998)
6. Balafas, D., Shaw, K. and Whitfield, F. : Phthalate and adipate esters in Australian packaging materials. *Food Chem.* **65**, 279-287 (1999)
7. Dalgaard, M., Hass, U. Vinggaard, A., Jarfelt, K., Lam, H., Sorensen, I., Sommer, H. and Ladefoged, O. : Di(2-ethylhexyl) adipate(DEHA) induced developmental toxicity but not antiandrogenic effects in pre- and postnatally exposed Wister rats. *Reproductive Toxicology* **17**, 163-170 (2003)
8. Goulas, A. Antifantaki, K., Kolioulis, D. and Kontominas, M. : Migration of di-(2-ethylhexyl) adipate plasticizer from food-grade polyvinyl chloride film into hard and soft cheeses. *Journal of Dairy Science* **83**(8), 1712-1718 (2000)
9. Petersen, J. and Breindahl, T. : Plasticizers in total diet samples, baby food and infant formulae. *Food Add. Contam.* **17**(2), 133-141 (2000)
10. Hirayama, K. Tanaka, H., Kawana, K., Tani, T. and Nakazawa, H. : Analaysis of plasticizers in cap-sealing resins for bottled foods. *Food Add. Contam.* **18**(4), 357-362 (2001)
11. Lee, K.H., Jeon, D.H., Choi, B.H., Kim, S.W. and Lee, C.W. : A method for simultaneous analysis of phthalate esters and di-(2-ethylhexyl) adipate migrated from PVC wraps into fatty food. *Korean J. Food Sci. Technol.* **32**(6), 1244-1250 (2000)
12. Cano, J.M., Marin, M.L. and Hernandis, V. : Determination of adipate plasticizers in poly(vinyl chloride) by microwave-assisted extraction. *J. Chromatogr. A.* **963**, 401-409 (2002)
13. Methods of Analysis in Health Science. Pharmaceutical Society of Japan. pp. 598-599 (2000)
14. Lee, K.H., Kwak, I.S., Jeong, D.Y., Jeon, D.H., Choi, J.C., Kim H.I., Choi, B.H., Lee, C.H., Koo, E.J. and Lee, C.W. : A study of phthalate and adipate esters in food packaging and packaged foods. *Korean J. Food Sci. Technol.* **33**(4), 479-485 (2001)
15. Ministry of Agriculture Fisheries and Food : Phthalates in paper and board packaging, Food Surveillance Information Sheet. 60, UK (1995)