

가소제가 검출된 PVC 식품용기에서의 식품유사침출 용매에 따른 디에틸헥실프탈레이트 용출에 관한 연구

김일영, 유인실, 이정미, 김성단, 정소영, 한상운

서울특별시보건환경연구원

Migration of di-(ethylhexyl)phthalate from PVC food packaging materials detected plasticizer into food simulants solvents

Il-young Kim, In-sil Yu, Jeoung-mi Lee, Sung-dan Kim, So-young Chang, and Sang-un Han

Seoul Metropolitan Government Research Institute of Public health and environment, Seoul, 137-734, Korea

Abstract-Migration of di-(ethylhexyl)phthalate (DEHP) from PVC food packaging materials detected plasticizer into food simulants solvents(4% Acetic acid, 8% Ethanol, 50% Ethanol, 95% Ethanol, Heptane) were studied. For executing this study, 2 PVC food packaging materials detected DEHP were used. Analysis was by GC-FID and GC-MSD(selected ion monitoring) for DEHP, and optimized for quantification of plasticizer. The recovery of DEHP into food simulants solvents were min. $87.4 \pm 3.6 \sim$ max. $109.9 \pm 10.7\%$ respectively. Following exposure to food simulants 95% Ethanol for 24 hours at 60°C the migration results of $1020.90 \pm 10.15 \mu\text{g/g}$, $563.54 \pm 5.60 \mu\text{g/dm}^2$ and $73.51 \pm 5.09 \mu\text{g/g}$, $149.22 \pm 10.34 \mu\text{g/dm}^2$ were detected from the container for lunch and for stock fish respectively.

우리 식생활에 일회용 용기 및 다양한 소재의 식품 용기, 포장재의 사용으로 편리함은 증가하였으나, 그로 인한 식품의 안전성에 문제 즉 합성수지 용기 포장재의 가공성, 유연성, 인성, 기능성, 경제성 등의 목적으로 사용되는 가소제 등과 같은 첨가물질이 식품으로 이행되는 문제가 발생할 수 있다.¹⁾ 식품 용기 포장재는 건강에 유해하거나 식품의 관능학적 변화를 일으키지 말아야 하며, 관련 식품 위생법규의 기준규격에 적합한 상태로 제조되어야 한다.²⁾ 우리나라에서는 식품공전의 기구 및 용기포장의 규격에서 용기포장 제조시 디옥틸프탈레이트(di(2-ethylhexyl)phthalate, DOP)의 사용을 금지하고 있으며, 재질규격 및 용출규격을 두어 식품 용기 포장재를 관리하고 있다.³⁾

포장재에서 식품으로 전이되는 물질을 식품에서 직접 분석한다는 것은 실제로 많은 어려움을 수반하고 있다.⁴⁾ 따라서 이행실험에서는 일종의 식품의 대용물질을 사용하는 것이 보편적이고, 국가별로 사용되는 식품 유사침출용매 (food simulants solvent)가 약간의 차이가 있으나, 그 이용도는 같다고 볼 수 있다.⁵⁾ 본 연구는 가소제가 검출된 PVC 용기를 다른 식품유사침출용매로 용출시험을 통해 그 용출량의 정도를 조사하여 합성수지 안전성확보의 기초자료를 활용하고자 한다.

재료 및 방법

재료

2001년 4월 서울지역에서 유통중인 식품 용기.포장재 중 본 연구원에 의뢰된 100건을 대상으로 규격기준과 디옥틸프탈레이트를 검사한 결과, 그 중 가소제가 검출된 2건의 PVC 식품용기를 사용하였다.

실험방법

5종류의 프탈레이트 표준품(DMP, DEP, DBP, BBP, DEHP)은 Wako Pure Chemical Industries, LTD의 표준품을 사용하였다. PVC 용기의 DEHP분석은 식품공전의 방법으로 분석하였으며,⁶⁾ 식품유사침출용매에 의한 PVC 용기에서의 용출은 식품유사용매로¹¹⁻¹³⁾ 제시된 4% 초산, 8% 알코올, 50% 알코올, 95% 알코올 Heptane을 각각 사용하여 온도 (20, 60℃)와 시간(6, 12, 24시간, 5, 10일)의 변화에 주어 실험하였고, blank 및 회수를 측정을 위해 동일한 시험방법으로 실험하였다. DEHP분석을 위해 GC-FID & data system (영린기기 M600D), GC-MSD (Agilent 5973N)를 사용하였다.

결과 및 고찰

1. 프탈레이트 분석

GC-FID와 GC-MSD(SIM Mode)에서 분석한 프탈레이트 표준물질의 크로마토그램은 Fig 1, Fig 2에 나타내었다.

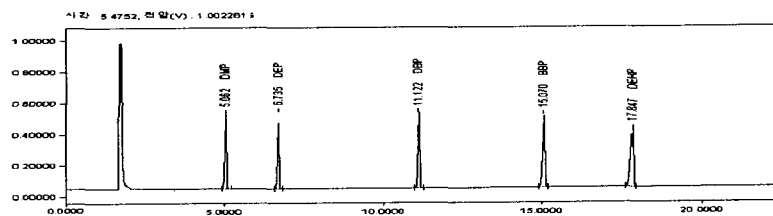


Fig 1. Chromatogram of PAEs Standard by GC-FID

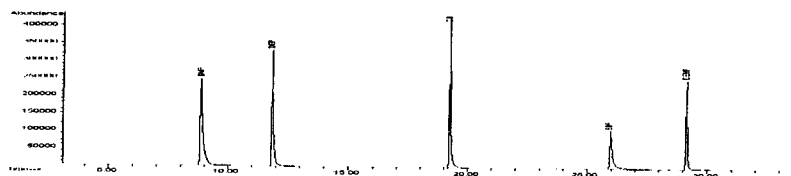


Fig 2. Chromatogram of PAEs Standard by GC-MSD(SIM mode)

2. PVC 용기에서 식품유사용매에 의한 DEHP 용출

식품유사침출용매에 따른 전과정에 대한 각 프탈레이트의 회수율을 시험한 결과, 대부분의 식품유사용매에서 DEHP의 회수율은 $87.4 \pm 3.6 \sim 109.9 \pm 10.7\%$ 의 양호한 결과를 얻었다. DEHP가 검출된 두 종류의 식품용기에서 식품유사침출용매에 따른 용출정도를 보기 위해, 온도(20°C , 60°C)와 시간(6시간, 12시간, 24시간, 5일, 10일)의 변화에 주어 실험한 결과를 얻었다.

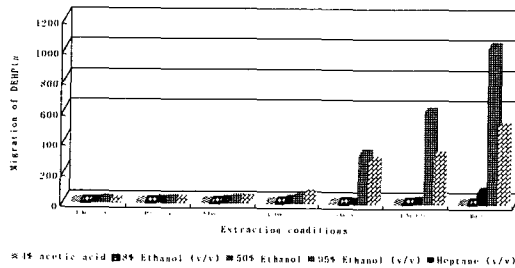


Fig 3. Migration of DEHP($\mu\text{g/g}$) from container for lunch at different food simulants and exposure conditions.

Fig 3.에서 보는 바와 같이 도시락용기 ($1.10 \pm 0.18\text{g}$, $80\mu\text{m}$ thickness)의 경우, 20°C 에서의 침출용매에 대한 DEHP의 용출은 비교적 장시간의 침지시간이 필요하여 5일 이후부터 유사용매에 따라 용출되어 지는 것을 알 수 있었고, Heptane 10일간 침지하였을 때, DEHP 검출량 $53.26 \pm 0.62\mu\text{g/g}$, $29.40 \pm 0.34\mu\text{g/dm}^2$ 으로 높았고, 60°C 에서의 용출 정도는 짧은 시간에 유사용매에 따라 많은 양의 DEHP가 용출되어, 95%알코올, 24시간에서 $1020.9 \pm 10.15\mu\text{g/g}$ $563.54 \pm 5.60\mu\text{g/dm}^2$,로 높았고, 시간경과에 따라 지속적인 증가 추세를 보여주고 있다.

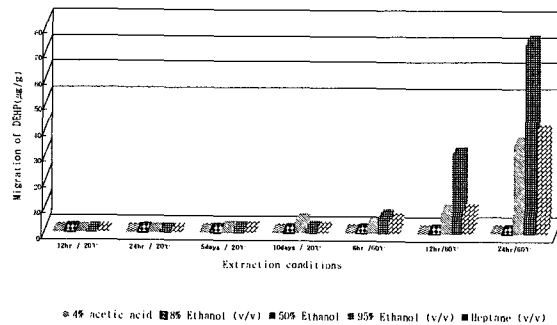


Fig 4. Migration of DEHP($\mu\text{g/g}$) from container for stock fish at different food simulants and exposure on conditions.

Fig 4.에서 보는 바와 같이 건어물용기($4.06 \pm 0.23\text{g}$, $240\mu\text{m}$ thickness)의 경우에는 20°C 10일간 50% 알코올에서 용출하였을 때, DEHP 검출량 $1.68 \pm 0.15\mu\text{g/g}$, $3.41 \pm 0.28\mu\text{g/dm}^2$ 으로 높았으며, 60°C 24시간 95% 알코올에서 용출하였을 때 $75.51 \pm 5.09\mu\text{g/g}$ $149.22 \pm 10.34\mu\text{g/dm}^2$ 로 높았다.

DEHP의 TDI를 토대로 60kg 체중의 어른의 TDI를 3mg DEHP로(0.05mg/Kg body weight/dayx 60Kg= 3mg DEHP)볼 때, 지방성 식품과 주류이외의 식품의 유사용매인 4%초산(pH 5초과)과 주류식품의 유사 용매인 8%알코올인 경우에는 실험조건에서 TDI 이내로 사료되나, 주류식품의 유사 용매인 50%알코올, 유지식품용 유사용매로 알려진 95% 알코올과 n-heptane의 경우에는 대부분의 침출 조건에서 TDI치를 상회하여 결과를 나타내고 있음을 알 수 있다.

본 연구결과와 같이 식품유사침출용매에 의한 이행 조사하는데 있어서 침출 온도, 시간, 용기두께 에 의해 차이가 있음을 알 수 있었으며, 저장온도, 저장시간, 식품조성, 식품과의 접촉정도 등의 요인을 통한 식품에 따른 이행조사 연구도 필요할 것으로 판단된다.

참고문헌

1. I. Steiner, L.Scharf, F.Fiala and J.Washuttl: Migration of di-(2-ethylhexyl) phthalate from PVC child article into saliva and saliva simulant, *Food Additives and Contaminants* 15(7), 812-817(1998)
2. Laurence Castle, Angella J. Mercer, James R. Starin and John Gilbert: Migration from Plasticized film into foods 3. Migration of phthalate, sebacate, citrate and phosphate esters from films used for retail food packaging., *Food Additives and Contaminants* 5(1), 9-20(1988)
3. L.Castle, J.Gilbert, and T.Eklund: Migration of plasticizer from poly(vinyl chloride) milk tubing, *Food Additives and Contaminants* 7(5), 591-596 (1990)
4. Jens H. Petersen, Ebbe T. Naamansen and Preben A. Nielsen: PVC cling film in contact with cheese: health aspect related to global migration and specific migration of DEHA, *Food Additives and Contaminants* 12(2), 245-253 (1995)
5. S. J. Risch: Migration of toxicants, flavors and odor-active substance from flexible packaging materials to foods, *Food technol.*, 42(7), 95-102 (1998)
6. 식품의약품안전청: 식품공전, 제6장 기구 및 용기 포장의 기준 규격, (2001)
7. D.Balafas, K.J.Shaw, and F.B.Whitfield: Phthalate and adipate esters in Australian packaging materials, *Food Chemistry* 65, 279-289 (1999)
8. L.L.Katan : Migration from Food Contact materials, Blakie Academic & Professional UK, (1996)
9. 이창성, 이근택, 이광호: 국내 합성수지 식품포장재에서의 첨가제 이행과 유지식품용 대체시물런트의 응용, *J.Fd, Hyg. Safety* 12(2), 132-140(1997)
10. D.F.Cadogan: Health and environmental effects of phthalate plasticisers for poly(vinyl chloride)-an update, *Plastics, Rubber and Composites* 28(10), 476-481 (1999)
11. 이근택, 이창성: 합성수지 용기 포장재에 대한 각 국가 권역별 이행실험 방법과 조건 비교조사, 한국식품과학회 제 63차 학술발표회, S11-3 (1999)

12. 유화춘, 조양희: 미국의 식품포장제도 와 관리현황, 식품과 산업, 30(3), 164-174 (1997)
13. K.Figge and H.A.Hilpert: Migration of different additives from polyolefine specimens into ethanol 95% by vol., test fat HB307 and olive oil-a comparison, Deutsche Lebensmittel-Rundschau 87. jahrg,Heft 1,(1991)

국문요약

가소제가 검출된 PVC 용기를 다른 식품유사침출용매(4%초산, 8%알코올, 50%알코올, 95%알코올, Heptane 로 용출 시험한 결과, GC-FID와 GC-MSD (SIM Mode)에서 dimethyl phthalate(DMP), diethyl phthalate(DEP), di-n-butyl phthalate(DBP), butyl benzyl phthalate(BBP), di(2-ethylhexyl) phthalate(DEHP)의 분석한 결과 우수한 분리능과 직선상을 보여주었다.

식품유사침출용매에 따른 전과정에 대한 각 프탈레이트 의 회수율을 시험한 결과, DEHP의 회수율은 4%초산에서 87.4 3.6%, 95% 알코올 에서 109.9 ± 10.7% 의 양호한 결과를 얻었으며, DEHP가 검출된 두 종류의 식품용기에서 식품유사침출용매에 따른 용출정도를 보기위해, 온도(20℃,60℃)와 시간(6시간, 12시간, 24시간, 5일, 10일)의 변화에 주어 실험한 결과, 도시락용기(1.10 ± 0.18g, 80µm thickness)및 건어물용기(4.06 ± 0.23g, 240 µm thickness) 모두 60℃ 95% 알코올, 24시간에서 각각 1020.90 ± 10.15µg/g 563.54 ± 5.60µg/dm², 73.51 ± 5.09µg/g 149.22 ± 10.34 µg/dm²로 높았고, 시간경과에 따라 계속적인 증가 추세를 보였다.