

## 염화비닐 랩 필름의 DOA 분석 및 식품에의 이행에 관한 연구

이근택·경영수\*·박태규\*\*

강릉대학 식품과학과, \*강릉대학 화학과, \*\*건국대학 분자생물학과

### Studies on the Analysis of DOA in PVC Wrap Film and its Migration into Foodstuffs

Keun-Taik Lee, Young-Soo Gyoung\* and Tae-Kyu Park\*\*

*Department of Food Science, Kangreung National University, Kangreung*

*\*Department of Chemistry, Kangreung National University, Kangreung*

*\*\*Department of Molecular Biology, Kon-Kuk University, Choong-Joo*

#### Abstract

Extraction and analysis conditions of di-(2-ethylhexyl) adipate (DOA) and its migration contents into foods wrapped with plasticized polyvinyl chloride (PVC) film during storage and cooking with microwave were examined using gas chromatography. Experiments on the extraction solvent and method showed that the method of reflux using carbon tetrachloride for longer than one hour allowed the highest extraction of DOA. Analysis of four PVC wrap films from different factories in domestic market showed the DOA contents of 18.9% for home-use and 24.6% for retail-use on the average. The highest migration during storage was observed in pork belly, which were 21% and 26% after one and three days respectively. During microwave cooking; smaller than 5.5% of DOA were migrated into foods when the film was not contacted with foods, whereas about 49% migration was observed in pork belly contacted with film directly.

Key words: polyvinyl chloride film, di-(2-ethylhexyl) adipate, migration

#### 서 론

Self-service 에 의한 판매제도의 확대에 점차 많은 식품들이 랩 필름(wrap film)에 소포장되고 있다. 또한, 가정에서는 식품의 저장과 조리에서 랩 필름이 다양하게 이용되고 있다. 대표적 랩 필름인 연질 염화비닐 필름(plasticized polyvinyl chloride film: PVC)은 우수한 점착성, 투명성, 유연성 및 산소투과성 등의 이유로 공업적으로 생산되는 self-service 용 식품에 주로 이용되고 있다. PVC에 이같은 성질을 부여하기 위하여서는 가소제가 첨가되어지며 국내에서 현재 주로 이용되는 가소제는 DOA(di-(2-ethylhexyl) adipate)로 알려져 있으나 이의 유해성 여부는 아직도 논란이 되고 있는 상태이다<sup>(1-3)</sup>. 가소제의 첨가량이 높을 수록 PVC 랩의 자기점착성(self-adhesive property)은 떨어지게 되는데 국내에서는 아직 가소제의 첨가 허용한

계가 규정되어 있지 않고 PVC 랩내의 가소제 분석방법에 대하여 아직까지 학계에 보고되어 있지 않은 상태이다. 국외에서의 가소제 분석은 GLC, GC/MS, TLC, IR 및 NMR 등을 이용한 여러 가지 방법이 시도되었으나 그 중 DOA의 분석방법에 관하여는 몇 편의 연구들<sup>(4-7)</sup>이 보고되어 있을 뿐이다. 그러나, 용매의 추출 능력 및 방법과 아울러 식품으로의 이행 정도를 측정하는 연구는 아직도 부족하다고 판단된다. 이러한 관점에서 본 연구는 DOA의 최적 추출을 위한 용매의 선택 및 추출방법을 검토하고 국내의 몇 가지 대표적 식품류를 선정하여 저장 또는 전자렌지로 조리 중 식품에 이행되는 DOA의 양을 비교, 조사하였다.

#### 재료 및 방법

##### GLC 조건 및 검량선 작성

GLC 조건

GLC 장치: Hewlett packard 5890(FID detector)

Corresponding author: Keun-Taik Lee, Department of Food Science, Kangreung National University, Kangreung, Korea, 210-702

Column : 5% OV 101 on chromosorb W, 1/8 in. × 2m

Column 온도 : 230°C

Injection port 와 detector 의 온도 : 230°C

Carrier gas : N<sub>2</sub>

Flow rate : 25 ml/min.

검량선 작성

일정량의 DOA 와 표준물질로서 hexadecane 을 100 ml 둥근 플라스크에 넣고 약 10 ml 정도의 carbon tetrachloride 를 첨가한 후 잘 혼합하고 회전 진공 증발기를 이용하여 적당하게 농축시킨 다음 상기의 조건으로 GLC 하였다. 검량선은 당일 실험을 하기 전에 측정하여 DOA 와 hexadecane 의 mol 당 GLC 상의 면적비를 구하였다.

#### DOA 의 추출 및 분석

대략 1g 의 시판 PVC 랩을 가로, 세로 약 1cm 의 크기로 잘라 정확히 무게를 0.1mg 까지 잴 다음 250 ml 둥근 플라스크에 담는다. 그리고 약 0.2g 정도의 hexadecane 을 0.1mg 까지 정확히 달아 넣고 용매 약 100 ml 를 가하여 DOA 를 추출한 뒤 여과하여 그 용액을 회전진공증발기로 약 20 ml 정도로 농축시킨 다음 GLC 하였다. 각 측정방법에서의 DOA 의 추출물은 DOA 의 함량을 알고 있는 일정한 PVC 랩에 대한 각 추출액에서의 DOA 의 함량비로 계산되었다.

#### DOA 이행량 조사를 위한 시료의 조제 및 DOA 분석

시료의 조제 및 포장방법

저장 실험용

다음 각 시료를 가로, 세로, 높이가 각각 13, 18, 1.5 cm 인 polystyrene 정육면체 용기에 시료의 접촉 면적이 균일하도록 담고 동일한 일정회사의 시판 가정용 랩 필름으로 밀착 포장하였다. 이 때 필름의 신장에 의한 접촉 면적의 차이를 극소화하기 위하여 포장 작업은 항상 동일한 사람이 동일한 방법으로 행하였다. 시료의 저장온도로서 돼지고기, 햄 및 김치는 냉장온도(+2~4°C)에서 그리고 스펀지 케익과 새우젓은 실온에서 이루어졌다. 저장기간은 1일과 3일이었다.

돼지고기 : 지방함량이 높은 부위로 삼겹살과, 낮은 부위로 엉덩이살을 택하여 3/8 in. plate 의 chopper 로 세절한 후 잘 혼합하였다.

햄 : 시판 프레스 햄을 구입하여 약 1cm 두께로 자른 후 절단면이 위로 향하도록 하였다.

스펀지 케익 : 시판 recipe 와 동일한 배합비로 제조

한 후 적당한 크기로 절단하여 사용하였다.

김치 : 배추 김치를 상법에 따라 제조한 후 상온에서 보관하다가 pH 가 4.0 에 도달하였을 때 포장한 후 냉장고에 보관하며 분석에 이용하였다.

새우젓 : 시판되고 있는 새우젓을 이용하였다.

전자렌지 가열 실험용

사용된 용기는 알루미늄제로 가로, 세로, 높이가 각각 14.7, 20.8, 2cm 이었다. 가열에 이용된 전자렌지는 금성사의 ER 5000 type(출력 560 W)이었다. 각 시료에 대한 시료의 조제방법과 가열방법은 다음과 같았다. 가열은 예비실험을 통하여 해당 식품을 상법에 따라 데우거나 조리하는데 소요되는 시간 동안 처리되었다.

증류수 : 용기 상부로부터 약 1cm 간격을 두고 증류수를 채운 후 랩 필름을 덮고 렌지 강으로 2분 40초간을 가열하였다.

밥 : 상법으로 밥을 만든 후 하룻밤 방치하였다가 용기상부로부터 약 1cm 간격을 두고 담은 다음 랩으로 덮고 나서 렌지 강으로 4분 20초간 가열하였다.

식빵 : 시판 식빵을 용기상부로부터 약 1cm 간격을 띄우고 균일하게 갠 다음 랩으로 덮고 렌지 강으로 1분간 가열하였다.

쫄떡 : 시장에서 쫄떡을 구입하여 용기상부로부터 약 1cm 간격을 두고 담은 다음 랩으로 덮고 나서 렌지 강으로 5분간 가열하였다.

돼지고기 : 삼겹살 부위를 구입하여 3/8 in. plate 의 chopper 로 세절한 후 용기에 용기상부까지 또는 상부로부터 약 1cm 간격까지 채우고 랩으로 덮고 나서 렌지 강으로 6분간 가열하였다.

분석방법

시료에 노출되었던 만큼 랩 부위를 절취한 후 잘게 가위로 썰어 250 ml 둥근 플라스크에 넣고 약 30 ml 의 carbon tetrachloride 와 0.1mg 까지 정확히 계량된 약 0.05g 의 hexadecane 을 첨가한 후 증류장치에 연결하여 약 2시간 동안 reflux 시켰다. 추출액은 상기의 GLC 조건으로 분석되었다.

## 결과 및 고찰

#### 용매변화에 따른 추출률

포함되어 있는 DOA 의 양을 예비 실험을 통하여 파악한 시판 가정용 PVC 랩을 사용하여 각 용매에 대한 추출률을 조사하여 보았다. 표 1에 나타난 바와 같이 조사된 용매들 중에서 carbon tetrachloride 의 경우 약 99.8%로 거의 전량 추출되는 우수한 추출률을 나타

Table 1. Recovery ratio of DOA as a function of solvent

Solvent	CCl <sub>4</sub>	CHCl <sub>3</sub> <sup>b)</sup>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> <sup>c)</sup>	Hexane <sup>b)</sup>	Ether <sup>b)</sup>	Ether:ethanol(1:1)
percent <sup>a)</sup>	99.8	96.8	97.5	94.4	84.7	98.5

<sup>a)</sup> mean values of duplicate determinations

<sup>b)</sup> PVC resin was partially dissolved

<sup>c)</sup> PVC resin was mostly dissolved

내었으며 ether : ethanol(1 : 10 v/v) 혼합액도 약 98.5%의 높은 추출률을 보였다. 이에 반하여 ether 단일용액은 약 84.7%의 가장 낮은 추출률을 나타내었다.

아울러 추출과정 중 PVC resin이 methylene chloride의 경우에는 거의 완전히, 그리고 chloroform, ether 및 hexane의 경우에는 부분적으로 용해되는 결과를 나타냄으로써 DOA의 추출용매로서 부적절한 것으로 판명되었다.

**추출방법 및 추출시간에 따른 추출률**

추출 용매를 carbon tetrachloride로 하고 추출방법은 reflux(약 80°C), soxhlet 및 실온방치에 의하여 시간별로 DOA의 추출률을 조사한 결과는 표 2와 같다. Carbon tetrachloride의 reflux 조건에서는 DOA가 1시간 후에 99.6%로써 거의 전량 추출되는 반면, soxhlet과 실온방치에 의한 방법에서는 각각 66.3%와 70.7%로 상대적으로 낮은 추출률을 나타내었다. 추출시간이 길어짐에 따라 DOA의 추출률은 점차 향상되는 경향을 나타내었으나 reflux를 이용할 경우에는 1시간 정도면 추출에 충분하리라 판단되었다.

**국내 시판 PVC 랩의 가스제 함량 분석**

국내 시장에 유통 중인 4개 회사의 가정용 및 영업용 PVC 랩을 수거하여 DOA 함량을 조사한 결과는 표 3과 같다.

4개 회사의 가정용 랩의 DOA 함량은 14.1%에서 22.3%까지 평균 18.9%였고 영업용 랩은 20.2%에서 26.6%로 평균 24.6%로 영업용 랩에서 가정용 랩에서 보다 평균하여 약 5.7% 정도 높은 DOA 함량을 보였는데 이것은 영업용의 경우 높은 점착성이 요구되기 때문인 것으로 판단된다.

**저장 중 식품에 이행되는 DOA의 양**

국내 시장에 유통되는 식품 중 대표적인 몇 가지를 선정하여 냉장온도 및 실온하에서 1일 및 3일간 저장하

Table 2. Recovery ratio of DOA as functions of extraction method and time<sup>a)</sup>

Time (hr.) method	unit: percent			
	1	3	12	24
reflux	99.6	100.0	100.0	99.7
soxhlet	66.3	82.3	98.6	99.6
room temp.	70.7	86.3	98.3	99.8

<sup>a)</sup> mean values of duplicate determinations

Table 3. DOA contents of PVC wrap films in Korean market

Factory	DOA (%) <sup>a)</sup>	
	Home-use	Retail-use
A	14.1	20.2
B	18.1	25.8
C	22.3	25.9
D	20.9	26.6
Mean	18.9±3.6	24.6±3.0

<sup>a)</sup> Mean values of triplicate determinations

는 동안 PVC 랩으로부터 이행된 DOA의 양은 다음 표 4와 같다.

지방함량이 높은 돼지 삼겹살 부위(약 24.5% 지방)의 경우 저장 1일째 21.0%, 3일째에는 26.0%가 이행한 것으로 나타나 조사된 식품군 중 가장 높은 이행량을 나타냈으며 지방함량이 낮은 돼지 엉덩이살 부위(약 5.2% 지방)의 경우에는 1일과 3일 후에 각각 5.1% 및 15.0%의 상대적으로 낮은 이행량을 보였다. 이와 함께 지방함량이 각각 약 10.4%와 8.1%인 프레스 햄과 스펀지 케익의 경우 DOA의 이행량이 저장 1일째에는 각각 12.8%와 5.4%, 그리고, 3일째에는 12.9%와 11.5%를 나타내었다. 이와 같은 결과는 DOA가 지방함량이 높은 식품일 수록 더욱 잘 이행한다는 이전의 연구결과들<sup>(6,8,9)</sup>과 일치되는 경향을 나타내었다. 한편, pH 4.0의 산도를 갖는 김치의 경우 저장 1일째에 17.0%, 3일째에는 18.4%의 이행량을 나타냈으며 염 농도 약 11.1%의 새우젓의 경우에는 저장 1일 및 3일

Table 4. Migration of DOA into several foodstuffs during storage; expressed as migrated DOA percents into foods<sup>a)</sup>

food time (day)	pork		Pressed ham <sup>d)</sup>	Sponge cake <sup>e)</sup>	Kim-chie <sup>f)</sup>	Salted shrimp <sup>g)</sup>
	High fat <sup>b)</sup>	Low fat <sup>c)</sup>				
1	21.0	5.1	12.8	5.4	17.0	16.3
3	26.0	15.0	12.9	11.5	18.4	19.3

Pork, pressed ham and Kim-chie were stored at cold temperature (+2 -4°C), and sponge cake and salted shrimp at room temperature.

<sup>a)</sup> mean values of duplicate determinations

<sup>b)</sup> 24.5% of fat, <sup>c)</sup> 5.2% of fat, <sup>d)</sup> 10.4% of fat, <sup>e)</sup> 8.1% of fat, <sup>f)</sup> pH 4.0, <sup>g)</sup> NaCl 11.1%

Table 5. Migration of DOA into several foodstuffs during microwave heating<sup>a)</sup>

Foods	Distilled water	Toast bread	Rice cake	Cooked rice	Pork belly	
					Non-contact	contact
Migration (%)	0.3	1.5	3.0	5.5	4.1	49.0

<sup>a)</sup> Mean values of duplicate determinations

Distilled water, toast bread, rice cake and cooked rice were put into aluminium tray and wrapped with PVC film with ca. 1 cm distance.

제 각각 16.3%와 19.3%의 이행량을 나타내었다.

전자렌지로 가열시 식품에 이행되는 DOA 양

전자렌지로 가열할 때 식품에 이행되는 DOA의 양을 조사한 결과는 Table 5와 같다. 증류수의 경우에는 0.3%로 거의 이행되지 않는 것으로 나타났으며 그 외 식빵, 쫄떡, 밥을 데울 경우에도 각각 1.5%, 3.0%, 5.5%로 상대적으로 낮은 이행량을 보였다. 돼지고기 삼겹살의 경우에는 랩과 접촉이 안된 상태로 가열된 시료에서는 약 4.1%로 낮은 이행량을 나타냈으나 접촉된 상태로 가열시에는 약 49%의 매우 높은 이행량을 보였다. 따라서 전자렌지로 식품을 가열시 수분의 증발을 막기 위하여 랩을 사용하는데 일정한 간격을 두고 가열시에는 지방함량이 높은 식품의 경우에도 DOA의 이행량 자체가 미미하나 지방함량이 높은 식품에는 직접 접촉되지 않도록 하여 가열하는 것이 DOA의 간접적인 섭취량을 최대한도로 줄이는 방도라 생각된다.

요 약

DOA의 추출 및 분석조건과 랩 필름으로 포장된 식품의 저장 및 전자렌지로 가열 중 식품으로의 DOA의 이행량을 조사하였다. 추출용매와 방법에 대하여 실험한 결과 DOA는 carbon tetrachloride를 이용하여 약 1시간 이상 reflux 시킬 때 가장 우수한 추출물을 나타냈다. 국내 시장에 유통 중인 PVC 랩은 가정용과 영업용의 경우 각각 평균적으로 약 18.9% 및 24.6%

의 DOA 함량을 나타냈다. 저장시 DOA의 이행량은 돼지고기 삼겹살의 경우 저장 1일 및 3일째 각각 21% 및 26%로 조사된 식품 중 가장 높은 이행량을 나타냈다. 전자렌지로 가열시에 조사된 모든 식품의 경우 랩과 직접 접촉이 안된 상태에서의 DOA 이행량은 약 5.5% 범위 이내로 미미하였으나 돼지고기 삼겹살의 경우 직접 접촉된 상태로 가열하였을 때는 약 49%의 DOA가 이행되었다.

감사의 말

본 논문은 문교부의 학술연구조성비의 지원에 의하여 이루어졌으므로 이에 감사드립니다.

문 헌

1. 厚生省：食品化學行政連絡報，No.3(1981)
2. Sjöberg, P. and Zaunshirm, P.: Unnecessary concern about plastics film. *Kemisk Tidskrift*, **95**(6), 49 (1983)
3. Chemical Manufacturers Association: Metabolism and disposition of di-(2-ethylhexyl) adipate, Technical report (1984)
4. 佐藤憲一, 渡邊悠二, 吉田令子, 風間成孔: 食品用ポリ鹽化ビニル製フィルム中の加塑劑の分析, *東京衛生年報*, **37**, 228(1986)
5. 加藤クニ, 中岡正吉, 伊藤和敏, *ポリ鹽化ビニル劑ファイル*

- ム中のアジピン酸エステル類の 同定と定量法, 食品衛生學雜誌, 25(4), 317(1984)
6. Daun, H. and Gilbert, S.G. : Migration of plasticizers from polyvinylchloride packaging films to meat. *J. Food Sci.*, 42(2), 561(1977)
  7. Startin, J.R., Parker, I., Sharman, M., and Gilbert, J. : Analsis of di-(2-ethylhexyl) adipate plasticizer in foods by isotope dilution GC/MS. *J. of Chromatography*, 387, 509(1987)
  8. Startin, J.R., Sharman, M., Rose, M.D., Parker, I., Mercer, A.J., Castle, L. and Gilbert, J. : Migration from plasticized films during home-use and microwave cooking. *Food Additives and Contaminants*, 4(4), 385(1987)
  9. Castle, L., Mercer, A.J., Startin, J.R. and Gilbert, J. : Migration from plasticized films into foods. 2. Migration of di-(2-ethylhexyl) adipate from PVC films used for retail food packaging. *Food Additives and Contaminants*, 4(4), 399(1987)
- 
- (1989년 11월 13일 접수)