

## PVC 포장재에서 식품유사용매와 식품으로 이행되는 알킬페놀

이선희 · 임흥열 · 신효선

동국대학교 식품공학과

### Migration of Alkylphenols from PVC Food Packaging Materials to Food Simulants and Foods

Sun-Hee Lee, Heung-Youl Lim and Hyo-Sun Shin

Department of Food Science and Technology, Dongguk University

The migration of alkylphenols from PVC packaging materials (wrap, sheet and gasket) into food simulants and foods were analyzed by reversed-phase high-performance liquid chromatography with fluorescence detection and gas chromatography with mass selective detection. Only seven nonyl phenol isomers were detected in three types of PVC food packaging materials and the content of nonyl phenol of wrap was higher than those of sheet and gasket. The contents of nonyl phenol migrated from fatty food simulants (n-heptane) were higher than those from aqueous food simulants (distilled water, 4% acetic acid and 20% ethanol) and increased with increase in temperature. Nonyl phenol in fruit juice, infant formula, and beverage was migrated from PVC gasket, olefin gasket, and olefin bottle cap, respectively. Nonyl phenol was also detected from foods even before contacting with the packaging materials.

**Key words :** alkylphenols, nonyl phenol, PVC, packaging material

#### 서 론

알킬페놀류는 계면활성제의 제조와 플라스틱의 첨가물로 광범위하게 사용되는 화합물이다. 이들 화합물은 자연 환경 중에서 상당량이 발견되는데, 그의 대부분은 플라스틱과 비이온 계면활성제에서 주로 유래된다<sup>(1)</sup>. 식품 포장재에서 유래되는 알킬페놀류 중 대표적인 nonyl phenol은 polyvinyl chloride(PVC), polyolefine, acrylic과 같은 플라스틱에 첨가하는 산화방지제 및 항오존화제인 tris-nonyl phenyl phosphite (TNPP)의 산화에 의해 형성된다<sup>(2)</sup>. 또한 비이온 계면활성제로 많이 사용되는 nonylphenyl polyethoxylates는 미생물적 분해에 의해 하수 침전물에 nonyl phenol이 많이 축적되며, 이것이 물고기를 비롯한 각종 수생 생물로 이행된다<sup>(3)</sup>.

알킬페놀류는 난분해성 물질로 내분비계 장애물질로 의심되고 있다. 미국 일리노이주 환경청의 분류에 의하면 *p*-nonyl phenol은 내분비계 장애물질로 알려진 물질(known category), *p*-octyl phenol은 내분비계 장애물질일 가능성이 있는 물질(probable category), *p*-sec-butyl phenol, *p*-tert-butyl phenol,

*p*-isopentyl phenol, *p*-tert-pentyl phenol은 내분비계 장애물질로 의심되는 물질(suspect category)로 분류되어 있다<sup>(4)</sup>.

현재까지 하수 슬러지<sup>(1,5,8)</sup>와 담수어 등 수생생물 중<sup>(9,10)</sup> 알킬페놀류를 분석 보고한 연구는 많다. 그러나 최근 식품의 용기나 포장재로 사용되는 각종 플라스틱으로부터 식품의 고온 살균 처리과정이나 가열 중 분해산물로 알킬페놀류가 식품으로 이행될 수 있으므로 문제가 되고 있으나, 아직까지 식품의 용기나 포장재로부터 식품으로 이행되는 알킬페놀류를 분석한 보고는 매우 드물다. 다만 McNeal 등<sup>(2)</sup>이 vinyl jar gaskets 용기의 과일 주스와 유아용 식품에서 미량의 nonyl phenol이 이행되고, 시판되는 PVC stretch wraps에서 nonyl phenol이 0.1% 수준으로 잔류한다는 보고가 있다. 세계 각국에서는 다른 내분비계 장애물질과 달리 아직까지 식품 중 알킬페놀류의 잔존량을 법으로 규정하지 못하고 있으며, 현재 식품 중에 잔존하는 알킬페놀류의 분석 방법에 관한 연구가 진행되고 있다. 그러나 식품의 용기 및 포장재로부터 식품으로 이행되는 알킬페놀류의 이행량은 극미량이고, 식품의 종류에 따라 구성분이 복잡하고 불순물에 의한 방해작용등이 있어 분석에는 어려움이 많다.

본 연구에서는 식품포장재로 사용하는 PVC제의 wrap, sheet, gasket으로부터 식품유사용매(food simulating solvent)와 식품으로 이행되는 알킬페놀류를 HPLC와 GC/MSD로 분석하는 방법을 연구하고, 알킬페놀류의 이행량을 분석하였다.

Corresponding author : Hyo-Sun Shin, Department of Food Science and Technology, Dongguk University, Seoul 100-715, Korea  
 Tel: 82-2-2260-3370  
 Fax: 82-2-2275-6013  
 E-mail: shin@dongguk.edu

## 재료 및 방법

### 재료

표준물질인 4-pentyl phenol은 Fluka사(Büchs, Switzerland), 4-octyl phenol 및 nonyl phenol은 Aldrich사(Milwaukee, WI, USA)제품을 각각 사용하였다. 식품유사용매로 사용한 물은 Milli-Q system(Millipore Corp., Milford, MA, USA)으로 정제하였다. 그의 시약은 HPLC용 또는 특급시약을 사용하였다.

가정과 업소에서 식품포장으로 사용하는 PVC제 wrap, sheet, 음료병과 병마개 밀착물로 사용되는 gasket은 서울의 대형 백화점에서 각각 구입하여 사용하였다.

### HPLC에 의한 분리 및 정량

알킬페놀류의 분리 및 정량은 fluorescence detector(model 474, Waters, USA)가 장착된 high performance liquid chromatography(HPLC)에 의하였다. 이동상은 1.0 mL/min의 유속으로 acetonitrile과 물의 비율을 65:35(v/v)으로 시작하여 35분간 그 농도를 유지하다가 acetonitrile의 농도를 100%로 하여 5분간 그 농도를 유지한 후 초기조건으로 돌아오게 하였다. 피크의 분리에 사용된 컬럼은 Capcell-Pak C<sub>18</sub> UG 80(4.6 mm I.D.×250 mm length, 5 µm film thickness, Shiseido, Japan)이었으며, 검출에 사용된 형광검출기의 parameter는 attenuation factor가 256였으며, excitation과 emission 파장을 각각 275, 300 nm로 고정시켜 사용하였다.

정량을 위한 검량선은 알킬페놀류의 표준물질을 5~600 µg/L의 농도로 만들어 작성하였으며, 각 알킬페놀류의 검출한계와 정량한계는 Morrison의 방법<sup>(1)</sup>에 따라 구하였다.

### GC/MS에 의한 확인

알킬페놀류의 동정은 autosampler가 장착된 gas chromatograph(model 6890, Hewlett-packard, USA)에 mass selective detector(MSD, Hewlett-packard, USA)를 부착한 GC-MSD를 사용하였다. 컬럼은 DB-wax column(0.32 mm I.D.×60 m length, 0.25 µm film thickness, Supelco, USA)를 사용하였고, injector 온도는 280°C, oven 온도는 100°C에서 2분간 유지한 다음 분당 10°C로 220°C까지 올린 후 280°C에서 5분간 유지하도록 하였다. 운반기체는 helium을 사용하였고, injector port의 압력은 10.8 psi로 고정하였으며 splitless mode에서 2 µL를 주입하였다. 알킬페놀류의 동정은 시료의 total ion chromatogram상의 각 알킬페놀류의 머무름시간을 표준액과 비교하고, 각 피크의 mass spectrum을 NIST, LIBTX, WILEY library에서 검색하여 확인하였다. 이때 MSD의 분석조건으로 ionization mode는 EI+, electron impact는 70 eV, source temperature는 200°C, interface temperature는 280°C, mass spectrum scan range는 50~450 m/z로 하였다.

### 재질시험

포장재 1.0 g씩을 500 mL 삼각플라스크에서 tetrahydrofuran 20 mL로 녹인 다음 methanol 300 mL를 가하고 흔들어 중합체를 석출시킨 후 여과하여 진공회전 증발 농축기로 50°C에서 농축하였다. 이를 메탄올 10 mL로 정용하고 0.2 µm syringe filter로 여과하여 HPLC와 GC/MSD의 분석용으로 사

용하였다.

### 회수율시험

용출시험에 대한 회수율 시험은 수용성 식품유사 용매인 증류수, 4% acetic acid, 20% ethanol과 지용성 식품유사 용매인 n-heptane 20 mL에 각 알킬페놀류를 30, 15, 5 µg/L씩 첨가한 후 수용성 식품 유사용매는 전처리 없이 HPLC에 주입하였으며, 지용성 식품유사 용매인 n-heptane의 경우는 그 중 1 mL를 질소가스로 flushing하여 증발건고하고 methanol 1 mL로 치환하여 HPLC로 분석하였다.

한편, 과즙음료, 커피, 유아용 이유식과 같은 식품에 대한 회수율 시험은 시료액 20 mL씩에 알킬페놀류를 30, 15, 5 µg/L씩 첨가하고 첨가하지 않은 시료를 blank로 하여 다음과 같이 처리한 후 알킬페놀류를 정량하여 그 회수율을 계산하였다. 시료액 20 mL에 methanol 20 mL를 첨가하여 ultrasonicate(model MUS-40D, EYELA, Japan)에서 5분간 초음파 추출을 행한 후 이를 분액깔대기로 옮겨서 methylene chloride 40 mL로 추출한 다음 상층은 3회 반복 추출하여 하층의 추출액과 합쳐 진공회전 증발 농축기로 증발건고시킨 후 methanol 10 mL로 정용하고 0.2 µm의 syringe filter로 여과하여 HPLC와 GC/MSD의 분석시료로 사용하였다. 이때 회수율은 알킬페놀을 첨가한 것과 blank에서 측정된 값의 차이로부터 계산하여 나타냈다.

### 식품 유사용매에 의한 용출시험

포장재의 표면적 1 cm<sup>2</sup>에 대하여 2 mL의 비율로 가열한 식품유사용매에 시료를 담근 후 시계접시로 덮고 수용성 식품 유사용매의 경우는 60°C 또는 95°C를 유지하면서 때때로 저어주면서 열풍식 dry oven(model FO-600ND, EYELA, Japan)에서 30분 동안 용출시킨 후, 이 용액을 전처리 없이 HPLC에 50 µL 주입하여 분석하였다. 지용성 식품 유사용매인 n-heptane의 경우는 25°C에서 1시간동안 용출하고 용출액 중 1 mL를 질소가스로 flushing하고 1 mL methanol로 치환하여 HPLC로 분석하였다. 한편, HPLC에 의해 검출된 알킬페놀류는 GC/MSD로 확인하였다. 이때 지용성 식품 유사용매인 n-heptane의 경우는 전처리 없이 바로 GC/MSD 분석 시료로 사용하였으며, 수용성 식품 유사용매의 경우는 용출액 50 mL를 분액깔대기에서 n-heptane 100 mL로 추출한 후 약 10분간 정치시킨 후 하층을 반복 추출하여 상층의 추출액과 합쳐 진공회전 증발 농축기로 0.5 mL까지 증발건고한 후 GC/MSD의 확인용 시료로 사용하였다.

### 식품중의 이행량 분석

PVC제의 gasket을 사용한 과즙음료 2종, olefin계 gasket의 유아용 주스 2종, olefin계 병마개의 음료 1종에서 포장재로부터 이들 식품으로 이행된 알킬페놀류의 함량을 분석하였다. 이들 식품은 병조립하기 전의 것을 대조군으로 하고, 병조립한 것을 시험군으로 하여 각각 알킬페놀류를 분석하여 이행량을 계산하였다. 이때 시료는 식품에 대한 회수율 시험 때와 동일하게 전처리한 후 HPLC와 GC/MSD의 분석시료로 사용하였다.

**Table 1. Content of alkylphenols in PVC food packaging materials (mg/kg)**

PVC	Brand	4-Pentyl phenol	4-Octyl phenol	Nonyl phenol
Wrap	A	ND <sup>1)</sup>	ND	705.94
	B	ND	ND	892.59
	C	ND	ND	351.89
	D	ND	ND	426.38
Sheet	A	ND	ND	101.28
	B	ND	ND	97.86
	C	ND	ND	192.81
Gasket	A	ND	ND	197.97
	B	ND	ND	226.43
	C	ND	ND	215.47

<sup>1)</sup>ND: not detected (detection limits: 4-pentyl phenol 0.49 µg/L, 4-octyl phenol 0.60 µg/L, nonyl phenol 0.94 µg/L) and confirmed by GC/MSD

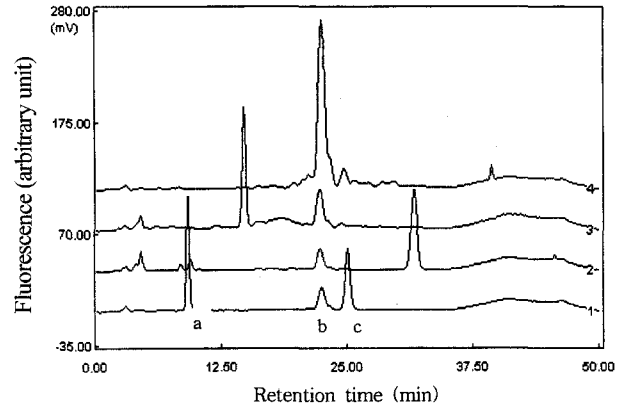
**결과 및 고찰**

**재질 중 알킬페놀의 함량과 동정**

식품용 PVC 포장재인 wrap, sheet 및 gasket 중 알킬페놀류의 함량을 HPLC에 의해 정량한 결과는 Table 1과 같고, 이를 분리한 크로마토그램을 Fig. 1에 나타내었다. 모든 종류의 PVC 재질에서 nonyl phenol만이 검출되었으며, 4-pentyl phenol과 4-octyl phenol은 검출되지 않았다. 검출된 nonyl phenol의 함량은 wrap이 351.9~892.6 mg/kg으로 가장 높았고, gasket이 198.0~226.4 mg/kg, sheet가 97.9~192.8 mg/kg순이었다. 알킬페놀류를 정량하기 위하여 작성한 4-pentyl phenol, 4-octyl phenol, nonyl phenol의 검량선에서 0.09973~0.09998의 높은 상관관계를 나타내었으며, 이들 알킬페놀류의 검출 한계는 각각 0.49, 0.60, 0.94 µg/L였고, 정량한계는 각각 1.63, 2.01, 3.12 µg/L였다.

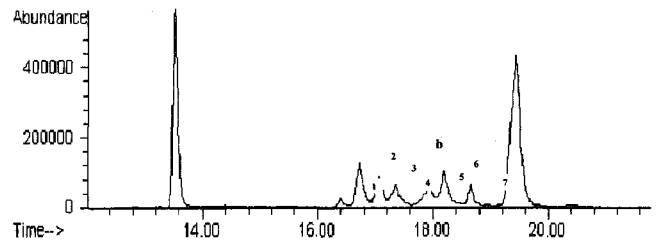
Kawamura등<sup>(12)</sup>은 식품용 PVC랩과 장갑등에서 nonyl phenol과 TNPP의 잔존량을 HPLC와 GC/MS-SIM으로 조사한 결과 PVC 랩에서는 530~2500 mg/L, 장갑에서는 1600~5500 mg/L 수준의 nonyl phenol이 검출되었으며, 미량의 TNPP가 검출되었다고 보고하였다. 본 실험에 사용한 식품용 PVC 재질에서 pentyl이나 octyl phenol은 검출되지 않고 nonyl phenol만이 검출된 것은 PVC 포장재의 산화방지제로 TNPP를 사용하는 것으로 추측된다.

한편, 알킬페놀류의 표준물질을 GC/MSD로 분석한 TIC는 Fig. 2와 같고, HPLC에서 분리된 알킬페놀류의 동정을 위해서 재질 시험에서 얻은 시험액(gasket)을 GC/MSD로 분석한 TIC는 Fig. 3과 같으며, 이 재질중의 알킬페놀류를 WILEY library로 검색하여 확인한 결과는 Fig. 4와 같다. 모든 피크의 확인결과 알킬페놀 표준물질과 일치하였다. nonyl phenol의 경우는 16.18, 16.50, 16.85, 17.07, 17.67, 17.93 그리고 18.38분의 머무름 시간을 가지는 7개의 피크가 검출되었는데 이를 WILEY library 검색한 결과 m/z 107, 121, 135, 149의 피크 특성을 갖는 nonyl phenol 이성질체로 확인되었다. 이는 nonyl phenol이 탄화수소 가지 부분의 구조의 차이 때문



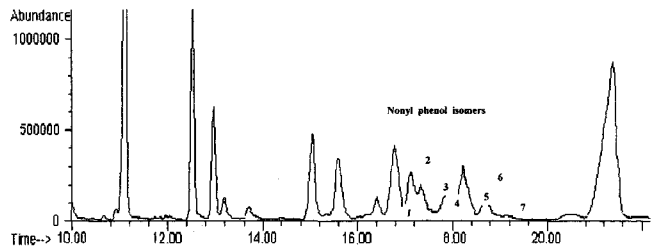
**Fig. 1. HPLC-fluorescence chromatogram of alkylphenols in PVC food-packaging materials.**

1, standard mixture of alkyl phenols; 2, gasket; 3, sheet; 4, wrap. a, 4-pentyl phenol; b, nonyl phenol; c, 4-octyl phenol



**Fig. 2. Total ion chromatogram in GC/MS scan of standard mixture of alkylphenols**

a, 4-pentyl phenol; b (1-7), nonyl phenol; c, 4-octyl phenol



**Fig. 3. Total ion chromatogram in GC/MS scan of PVC gasket**

에 생겨난 다양한 이성질체이며, Fig. 5에 나타낸바와 같이 7개의 nonyl phenol 이성질체 모두가 경향은 약간씩 다르지만 nonyl phenol의 특성 피크를 갖고 있는 것을 볼 수 있었다.

**식품 유사용매중의 첨가회수율**

수용성 식품 유사용매인 증류수, 4% acetic acid, 20% ethanol과 지용성 식품 유사용매인 n-heptane 각 20 mL에 알킬페놀류 표준액을 30, 15, 5 µg/L씩 첨가한 후 HPLC로 정량한 결과와 회수율은 Table 2와 같다.

모든 식품 유사용매에서 알킬페놀류는 잘 분리되었으며, 알킬페놀류의 회수율은 식품 유사용매의 종류와 첨가한 농도에 따라 차이를 보였다. 4가지 식품 유사용매에서 알킬페놀류의 평균 회수율은 4-pentyl phenol이 91.8~104.9%로서 매우 양호하였으나 nonyl phenol과 4-octyl phenol은 각각 76.8~104.9%와 80.4~104.1%로 전자보다 다소 낮았다. 한편, 알킬

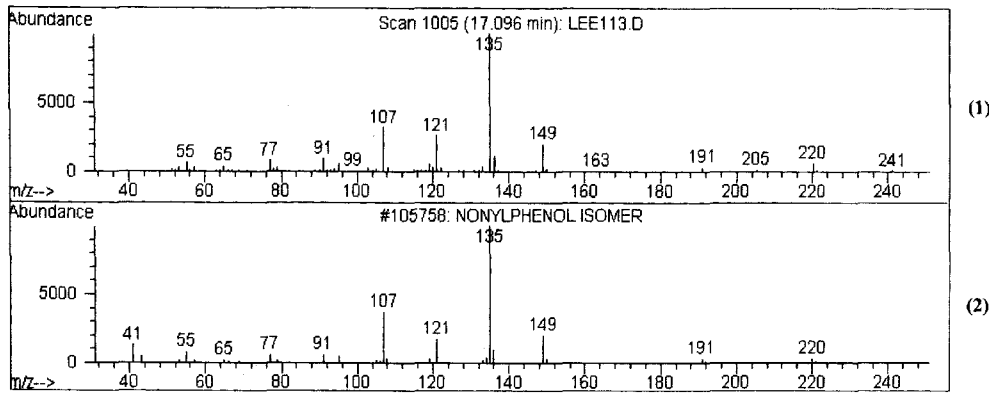


Fig. 4. Result of WILEY library search on peak obtained from GC/MS total ion scan of Fig. 3 (1), mass spectrum of nonyl phenol isomer peak 3; (2), WILEY library

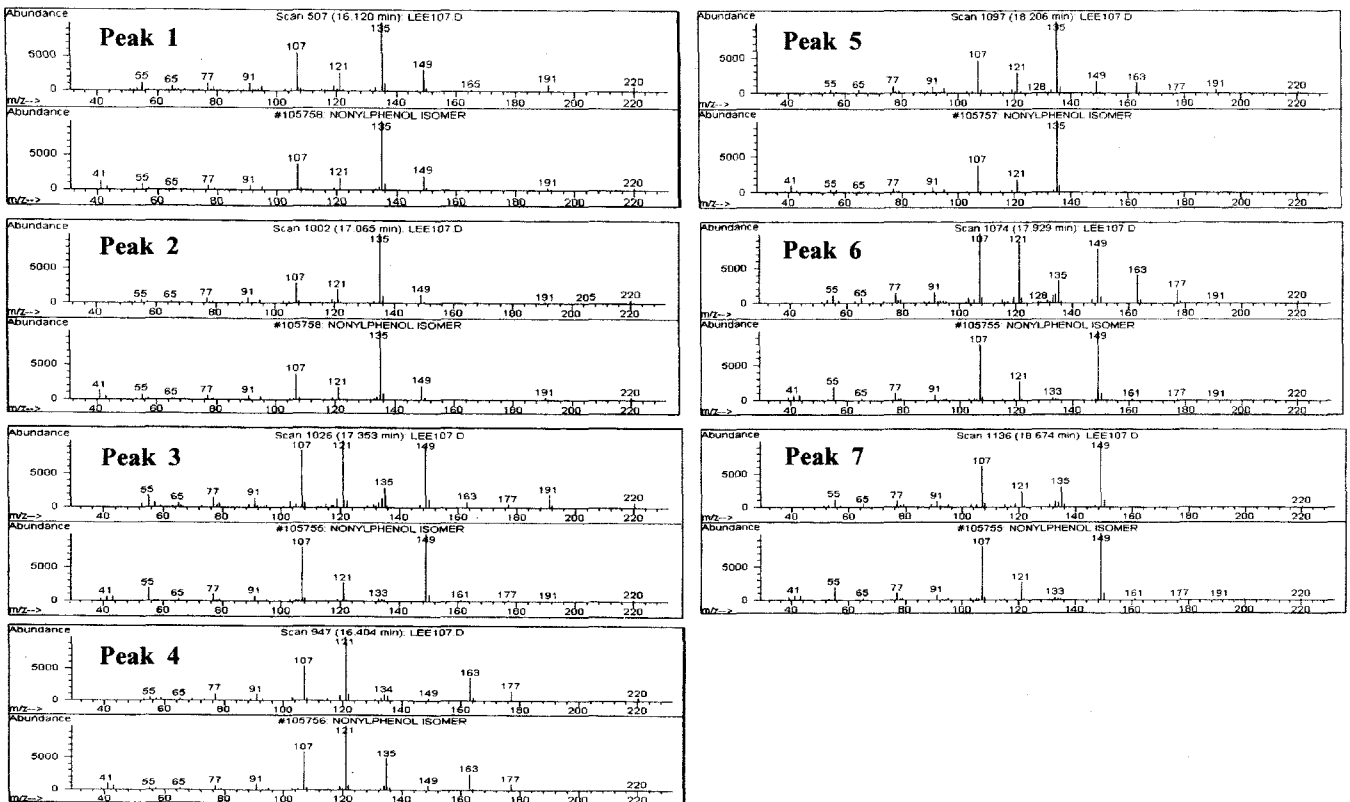


Fig. 5. Result of WILEY library search on peak obtained from GC/MS total ion scan of nonyl phenol isomer in Fig. 3

페놀 혼합표준액의 첨가량이 적을수록 회수율이 증가하는 경향을 나타내었다. 검출한계는 4-pentyl phenol, 4-octyl phenol, 그리고 nonyl phenol이 각각 0.54~0.91, 0.66~1.12, 1.03~1.74  $\mu\text{g/L}$ 였으며, 정량한계는 각각 1.79~3.03, 2.20~3.74, 3.42~5.81  $\mu\text{g/L}$ 였다. 또한 3회 반복실험에 의한 상대표준편차(RSD, %)는 4-pentyl phenol이 0.6~5.8%, 4-octyl phenol이 5.5~12.5%, 그리고 nonyl phenol이 5.1~25.2%로 전자들과 비교하여 편차가 다소 크게 나타났다. 이는 nonyl phenol이 4-pentyl phenol과 4-octyl phenol과 같은 단일 피크가 아닌 여러 이성질체들로서 피크의 분리도와 검출 및 정량한계에 영향을 주는 것으로 생각되었다.

### 식품 유사용매에 의한 용출량

PVC제 wrap, sheet, gasket을 수용성과 지용성 식품 유사용매로 처리하였을 때 용출되는 알킬페놀류를 HPLC로 분리하고 GC/MSD에 의해 확인한 후 정량한 결과는 Table 3과 같다.

재질에서 검출되지 않았던 4-pentyl phenol과 4-octyl phenol은 수용성 및 지용성 식품 유사용매에 의해서도 전혀 용출되지 않아 Table에 나타내지 않았으며, nonyl phenol만이 용출되었다. Wrap의 경우 4가지 식품 유사용매에 의해 모두 nonyl phenol이 용출되었으며, 단위면적( $\text{cm}^2$ )당 그의 용출량은 수용성 식품 유사용매에서 0.013~1.181  $\text{mg/cm}^2$ , 지용성 식

Table 2. Recovery from spiked food simulants with standard mixture of alkylphenols by HPLC

Spiked (µg/L)	Alkyl phenols	Distilled water		4% Acetic acid		20% Ethanol		n-Heptane	
		Found (µg/L)	Rec. (%)	Found (µg/L)	Rec. (%)	Found (µg/L)	Rec. (%)	Found (µg/L)	Rec. (%)
30	4-Pentyl	30.01	100.23	29.42	98.26	30.36	101.42	27.58	92.11
	4-Octyl	23.49	78.45	27.38	91.46	30.60	102.20	30.81	102.92
	Nonyl	19.87	66.37	12.57	80.38	26.10	87.16	26.77	89.41
15	4-Pentyl	15.32	101.13	15.36	101.36	15.40	101.62	13.81	91.14
	4-Octyl	11.49	68.97	15.26	91.58	16.31	97.84	15.09	90.56
	Nonyl	11.39	75.18	5.40	68.27	14.75	97.34	11.04	72.89
5	4-Pentyl	5.26	105.10	5.09	101.87	5.57	111.57	2.58	92.11
	4-Octyl	4.69	93.78	5.15	103.01	5.62	112.33	5.19	103.82
	Nonyl	5.49	109.85	3.21	81.72	4.56	91.24	6.12	122.32
Av.(x)	4-Pentyl		103.15		100.50		104.87		91.79
	4-Octyl		80.40		94.68		104.12		99.10
	Nonyl		83.80		76.79		91.91		94.87
RSD (%)	4-Pentyl		2.00		1.95		5.80		0.56
	4-Octyl		12.52		5.48		7.43		7.41
	Nonyl		22.99		7.41		5.12		25.16
Detection limit (µg/L)	4-Pentyl	0.54		0.69		0.76		0.91	
	4-Octyl	0.66		0.85		0.93		1.12	
	Nonyl	1.03		1.32		1.45		1.74	
Quantitation limit (µg/L)	4-Pentyl	1.79		2.30		2.52		3.03	
	4-Octyl	2.20		2.83		3.11		3.74	
	Nonyl	3.42		4.40		4.83		5.81	

Table 3. Migration of nonyl phenol from PVC food packaging materials into food simulating solvents during 30 min at 60°C and 95°C (mg/cm<sup>2</sup>)

Food simulants		Wrap		Sheet		Gasket	
		A	B	A	B	A	B
Distilled water	60°C	0.069	0.013	ND <sup>1)</sup>	ND	ND	ND
	95°C	0.079	0.095	ND	0.016	0.044	0.063
4% Acetic acid	60°C	0.090	0.058	ND	ND	ND	0.050
	95°C	0.249	0.134	0.011	0.017	0.055	0.098
20% Ethanol	60°C	0.536	0.620	ND	ND	0.007	0.327
	95°C	1.181	1.179	0.085	0.057	0.122	0.159
n-Heptane <sup>2)</sup>		11.684	11.554	0.152	0.687	2.817	8.188

<sup>1)</sup>ND: not detected<sup>2)</sup>treated during 60 min at 25°C

품 유사용매인 n-heptane에서 11.554~11.619 mg/cm<sup>2</sup>였다. Gasket의 경우 60°C의 증류수에서는 검출되지 않았으나, 그 외의 수용성 식품 유사용매에서 0.05~0.159 mg/cm<sup>2</sup>, 지용성 식품 유사용매에서 2.817~8.186 mg/cm<sup>2</sup>의 nonyl phenol이 용출되었다. 한편, sheet의 경우 60°C의 모든 수용성 식품 유사용매에서는 용출되지 않았으나, 95°C에서 0.011~0.085 mg/cm<sup>3</sup>, 지용성 식품 유사용매에서 0.152~0.087 mg/cm<sup>3</sup>의 nonyl phenol이 용출되었다.

모든 시료에서 nonyl phenol의 용출량은 60°C보다 95°C의 가혹한 온도조건에서 뚜렷하게 증가하였으며, 또한 수용성 식품 유사용매보다 지용성 식품 유사용매인 n-heptane에서 훨씬 많은 양이 용출되었다. 이는 nonyl phenol의 탄소사슬이 친유성이기 때문에 상대적으로 비극성의 n-heptane에서 용출

이 잘 되는 것으로 보여진다. 한편, sheet 와 gasket은 60°C의 증류수에서 알킬페놀류가 검출되지 않았으나, wrap의 모든 제품에서 nonyl phenol이 검출된 것은 wrap이 아주 얇고 유연한 구조를 가지고 있어 식품 유사용매에 의한 용출이 용이하지만, sheet는 wrap에 비해 딱딱하면서 치밀한 구조로 되어 있어 비교적 극성의 수용성 유사용매에서는 잘 용출되지 않는 것으로 추측된다. 또한 gasket의 경우 제품에 따른 용출량에 차이가 있었으며, 특히 수용성 식품 유사용매에 비해 지용성 유사용매에서 용출되는 양이 wrap과 sheet에 비해 크게 차이가 났는데, 이는 gasket이 발포성 PVC로 용매가 쉽게 침투하여 특히, n-heptane과 같은 비극성의 용매가 nonyl phenol을 쉽게 용출시키는 것으로 생각된다.

현재 우리나라와 일본에서는 지용성 식품 유사용매로 n-

**Table 4. Recovery of alkylphenols from foods spiked with standard mixture of alkylphenols**

Spiked ( $\mu\text{g/L}$ )	Alkyl pheols	Fruit juice		Coffee		Infant formula	
		Found ( $\mu\text{g/L}$ )	Rec. (%)	Found ( $\mu\text{g/L}$ )	Rec.(%)	Found ( $\mu\text{g/L}$ )	Rec.(%)
30	4-Pentyl	25.37	84.01	23.49	89.08	29.58	98.55
	4-Octyl	29.19	97.22	21.23	69.82	26.96	89.53
	Nonyl	31.64	105.23	18.82	64.36	20.86	70.85
15	4-Pentyl	11.84	77.34	12.98	85.53	14.38	95.58
	4-Octyl	13.34	88.19	12.29	80.74	12.98	85.63
	Nonyl	10.29	71.22	11.69	79.76	13.18	88.90
5	4-Pentyl	3.88	71.57	4.20	79.59	4.96	98.90
	4-Octyl	4.96	99.11	4.00	75.35	4.67	91.85
	Nonyl	4.06	85.23	3.38	74.43	3.94	83.24
Av.(x)	4-Pentyl		83.58		80.87		97.68
	4-Octyl		94.84		76.72		89.00
	Nonyl		87.23		72.85		81.00
RSD (%)	4-Pentyl		1.36		4.17		1.82
	4-Octyl		5.84		6.00		3.14
	Nonyl		17.09		7.82		9.23
Detction limit ( $\mu\text{g/L}$ )	4-Pentyl	0.62		0.85		0.68	
	4-Octyl	0.77		1.05		0.84	
	Nonyl	1.19		1.63		1.30	
Quantitation limit ( $\mu\text{g/L}$ )	4-Pentyl	2.08		2.84		2.26	
	4-Octyl	2.56		3.50		2.79	
	Nonyl	3.97		5.43		4.33	

heptane을 규정하고 있으나 미국이나 유럽에서는 olive oil이나 iso-octane, 95% ethanol 등을 사용하고 있다<sup>(13-14)</sup>. 이들 식품유사용매에 따라 용출되는 양에도 차이가 있겠지만, Nico 등<sup>(15)</sup>은 PVC 필름의 종류에 따라 두께별로 추출시간과 온도를 달리하여 olive oil, iso-octane, isopropanol, 50% ethanol 및 95% ethanol의 식품유사용매로 용출하였을 때 총이행량을 시험하였는데 가스제가 첨가된 얇고 유연한 PVC film에서는 11.6~48.8 mg/dm<sup>2</sup>, 비교적 단단한 PVC bottle에서 0.1~2.5 mg/dm<sup>2</sup>이 이행되었음을 보고한 바 있는데, 이는 본 실험에서 PVC wrap이 sheet보다 많은 양의 nonyl phenol이 용출되는 결과와 일치하는 현상이다.

#### 식품중의 첨가회수율

PVC gasket을 사용한 과즙음료, 커피, 유아용 이유식에 알킬페놀류의 표준물질의 농도가 30, 15, 5  $\mu\text{g/L}$ 가 되도록 첨가한 후 추출, 농축, 정제하여 HPLC에 의해 회수율을 정량한 결과는 Table 4와 같다.

식품에 첨가한 알킬페놀류는 HPLC에 의해 잘 분리되었으며, 모든 식품에서 nonyl phenol의 회수율은 72.8~87.2%로, 4-pentyl phenol과 4-octyl phenol의 회수율인 77.6~97.7%와 83.1~94.9%인데 비해 다소 낮은 회수율을 나타내었다. 한편, 커피의 경우 회수율이 72.9~80.9%로서 과즙음료나 이유식보다는 낮은 회수율을 나타내었으며, 이는 커피의 당류, 카페인등의 성분들에 의해 피크의 간섭이 있었던 것으로 생각된다. 그러나 과즙음료나 이유식의 경우 각각 83.6~94.9%와 81.0~97.7%로 양호한 회수율을 나타내었다. 한편, 식품에서

의 검출한계는 4-pentyl phenol, 4-octyl phenol, 그리고 nonyl phenol이 각각 0.62~0.85, 0.77~1.05, 1.19~1.63  $\mu\text{g/L}$ 였으며, 정량한계는 각각 2.08~2.84, 2.56~3.50, 3.97~5.43  $\mu\text{g/L}$ 였다.

#### 식품중의 이행량

PVC 및 olefin 계열의 gasket과 병마개로부터 식품으로 이행되는 알킬페놀류의 함량을 분석한 결과는 Table 5와 같다. PVC gasket을 사용한 두 종류의 과일쥬스에서 각각 59.9

**Table 5. Nonyl phenol migration from PVC and olefin base jar lid gaskets and bottle caps into foods**

Description	Migration ( $\mu\text{g/L}$ ) <sup>1)</sup>
PVC jar lid gaskets	
Fruit juice, bland A (Control)	13.28
Fruit juice, bland A (pear base)	67.01
Fruit juice, bland B (Control)	5.52
Fruit juice, bland B (orange base)	59.91
Olefin base jar lid gaskets	
baby juice, bland A (Control)	7.52
baby juice, bland A (grape base)	2.58
baby juice, bland B (Control)	3.05
baby juice, bland B (vegetable base)	ND <sup>2)</sup>
Olefin base bottle caps	
beverage, bland A (Control)	4.34
beverage, bland A (milk base)	5.60

<sup>1)</sup>Migrated contents ( $\mu\text{g/L}$ ) = samples ( $\mu\text{g/L}$ ) - control ( $\mu\text{g/L}$ )

<sup>2)</sup>ND: not detected (<detection limits 1.19  $\mu\text{g/L}$  and confirmed by GC/MSD)

와 67.0 µg/L의 nonyl phenol이 이행되었으며, gasket으로 밀봉되기 전의 두 종류의 대조군에서도 각각 5.5와 13.3 µg/L가 검출되었다. 한편, olefin계 gasket을 사용한 두 종류의 유아용 주스에서는 한 종류에서만 2.6 µg/L의 nonyl phenol이 이행되었으며, 밀봉하기 전의 두 종류의 시료에서도 3.1과 7.5 µg/L의 nonyl phenol이 검출되었다. Olefin계 병마개를 사용한 음료에서 nonyl phenol의 이행량은 5.6 µg/L였으며 마찬가지로 대조군에서도 4.3 µg/L의 nonyl phenol이 검출되었다. PVC와 olefin계 gasket으로 밀봉하기 전의 시료에서도 nonyl phenol이 검출된 것은 원료의 전처리 과정에서 주로 세제 등의 오염에 의한 것으로 추측된다. McNeal 등<sup>(2)</sup>은 PVC jar lid gasket을 사용한 식품을 본 실험과 마찬가지로 fluorescence detector가 장착된 HPLC로 정량하고 GC/MSD로 확인한 결과 과즙 음료와 유아용 이유식으로부터 2~81 µg/L의 nonyl phenol이 검출되었음을 보고한 바 있다. 또한 gasket으로 밀봉하기 전의 시료에서도 nonyl phenol이 0.2~1.0 µg/L의 수준으로 검출되었음을 보고하였는데, 이는 본 연구의 대조군보다 매우 낮은 함량 수준이었다.

## 요 약

식품포장용 PVC제인 wrap, sheet 및 gasket으로부터 식품유사용매와 식품으로 이행되는 알킬페놀류를 HPLC와 GC/MSD로 분석하였다. 세 가지 모든 재질에서 7개의 nonyl phenol 이성질체만이 검출되었고 다른 알킬페놀류는 검출되지 않았으며, wrap이 sheet와 gasket보다 그 함량이 높았다. 각 포장재질로부터 수용성 식품유사용매(증류수, 4% acetic acid, 20% ethanol)와 지용성 식품유사용매(n-heptane)에 의한 nonyl phenol의 용출량은 처리온도 60°C보다는 95°C에서, 수용성보다는 지용성 식품유사용매에서 각각 많았고, 또한 wrap에서 sheet와 gasket보다 그 양이 많았다. PVC gasket을 사용한 과일주스, olefin계 gasket을 사용한 유아용 주스, olefin계 병마개를 사용한 음료에서 nonyl phenol이 각각 포장재로부터 이행되었으며, 포장하기 전의 이들 식품에서도 nonyl phenol이 검출되었다.

## 감사의 글

이 연구는 보건 의료기술연구개발사업 중점공동 연구과제(관리번호: HMP-99-F-06-0001)중 「식품의 용기 및 포장재로부터 오염되는 내분비계 장애물질의 모니터링 및 저감화 방안」에 관한 연구결과의 일부이며, 연구비 지원에 감사 드립니다.

## 문 헌

1. Naylor, C.G., Mieux, J.P., Adams, W.J., Weeks, J.A., Castaldi, F.J., Ogle, L.D. and Romano, R.R. Alkylphenol ethoxylates in the environment. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 69: 695-703 (1993)
2. McNeal, T.P., Biles, J.E. and Begley, T.H. Determination of suspected endocrine disruptors in foods and food packaging in The United States. In: *The 3rd Annual KFDA International Symposium for Current Status and International Strategy on Endocrine Disruptors*. June (1999)
3. Ahel, M. and Giger, W. and Koch, M. Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in aquatic environment. 1. Occurrence and transformation in sewage treatment. *Water Res.* 28: 1131-1142 (1994)
4. Illinois EPA. Illinois EPA endocrine disruptors strategy (1997)
5. Lee, H.B. and Peart, T.E. Determination of 4-nonylphenol in effluent and sludge from sewage treatment plants. *Anal. Chem.* 67: 1976-1980 (1995)
6. Kubeck, E. and Naylor, C.G. Trace analysis alkylphenol ethoxylates. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 67: 400-405 (1990)
7. Kim, J.H. Analysis of octylphenol, nonylphenol, di-octylphthalate in sewage sludge by GC/MS-SIM. *Anal. Sci. Tech.* 12: 248-255 (1999)
8. Rudel, R.A., Melly, S.I., Geno, P.W., Sun, G. and Brody, J.G. Identification of alkylphenols and other estrogenic phenolic compounds in wastewater, septage, and groundwater on cape code, Massachusetts. *Environ. Sci. Technol.* 32: 801-809 (1998)
9. Shiraishi, H., Carter, D.S. and Hites, R.A. Identification and determination of tert-alkylphenols in carp from the trenton channel of the Detroit river, Michigan, USA. *Biomed. Environ. Mass Spectr.* 18: 478-483 (1989)
10. Thivaut, R., Rao, D.D. and Cravedi, J.-P. Characterization of biliary metabolites of 4-n-nonylphenol in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Xenobiotica* 8: 745-757 (1998)
11. Morrison, G.H. Guidelines for data acquisition and data quality evaluation in environmental chemistry. *Anal. Chem.* 52: 2242-2249(1980)
12. Kawamura, Y., Maehara, T. and Yamada, T. Nonyl phenol in food contact plastics and toys. *J. Food Hyg. Soc. Japan* 41: 212-218(2000)
13. EEC: Commission Directive of 29 July 1997 amending for second time Council Directive 82/711/EEC laying down 'The basic rules necessary for testing migration of the constituents of plastic materials and articles intended to come into contact with food-stuff' Office Journal of the European Communities, L222 (12. Aug. 1997) pp. 10
14. Office of the Federal Register: Code of federal Regulation 21, parts 170.39 (2000)
15. Nico, K. and Rinus, R. The suitability of alternative fatty food simulants for overall migration testing under both low-and high-temperature test conditions. *Food Addit. Contam.* 14: 775-789 (1997)

(2001년 5월 29일 접수)