

식품포장용 wrap 및 식품 종류에 따른 Phthalate 및 Adipate Esters에 대한 연구

이광호 · 객인신 · 정동윤 · 전대훈 · 최재천 · 김형일 · 최병희 · 이창현 · 구은주 · 이철원
식품의약품안전청 용기포장과

A Study of Phthalate and Adipate Esters in Food Packaging and Packaged Foods

Kwang-Ho Lee, In-Shin Kwak, Dong-Youn Jeong, Dae-Hoon Jeon, Jae-Chon Choi, Hyung-Il, Kim, Byung-Hee Choi, Chang-Hyun Lee, Eun-Joo Koo and Chul-Won Lee
Packaging Division, Korea Food and Drug Administration

A study of the levels of phthalate and adipate esters, which are suspected as endocrine disruptors, in food packaging wraps and packaged foods were carried out. Among 11 wrap samples, 8 household wraps purchased at retail markets were polyvinyl chloride(PVC) and polyethylene(PE), while 3 commercial wraps at wholesale markets were PVC. All of 51 selected food samples, such as 12 samples of vegetable, 11 samples of fruit, 6 samples of bread and rice cake, 4 samples of meat and poultry, 4 samples of fish and 14 samples of side dish, packaged with commercial PVC wraps containing adipate esters were purchased at retail markets. The level of di-(2-ethylhexyl) adipate(DEHA) and diisononyl adipate(DINA) was from 2.2 to 17.9% and from 4.2 to 22.3% in household PVC wraps, respectively. In the commercial PVC wraps, the level of DEHA showed from 18.3 to 22.5%, while other phthalate esters were not detected. The phthalate and adipate esters were not detected in PE wraps. The level of DEHA in packaged foods, such as vegetable, fruit, bread and rice cake, meat and poultry, fish and side dish, were determined up to 8.2 µg/cm², 17.4 µg/cm², 31.0 µg/cm², 8.3 µg/cm², 2.1 µg/cm² and 92.3 µg/cm², respectively. The results suggested that migration levels of DEHA in foods were closely related to the fat content, wrapping condition of food and storage time and temperature.

Key words : food, PVC, PE, wrap, phthalate esters, adipate esters

서 론

가소제는 plastic의 작업성, 유연성 또는 인성을 증진시키기 위한 비휘발성 유기물질로⁽¹⁾ 산업용, 가정용 및 소비재용으로 광범위하게 사용되며, 운할유 및 화장품에서 향성분의 전달체로서도 사용된다⁽²⁾. 가소제로서 사용량이 가장 많은 phthalate 및 adipate esters가 첨가된 연질 PVC 재질은 전선, 타일 및 도료 등 공업용 뿐 아니라 식품용으로도 널리 사용되고 있다^(3,4). PVC는 식품 용도로서 가정용 및 업소용 wrap과 과일, 야채 등의 용기 등으로 사용되고 있으며 가소제인 phthalate 및 adipate esters의 첨가 비율이 높기 때문에 식품과 접촉해 사용하면 식품으로 이행될 가능성이 있다⁽⁵⁾.

European Commissions Expert Committee의 the Scientific Committee for Food(SCF)에서는 가소제인 di-(2-ethylhexyl) phthalate(DEHP)의 독성 연구 정보를 근거로 하여 tolerable daily intakes(TDI)를 0.05 mg/kg body weight/day로 하였다⁽¹⁾. 1987년 국제 암연구기관(IARC)에서 플라스틱 가소제로 DEHP 대신에 다른 것을 사용할 것을 권고하였으며, 동물실험에서 DEHP는 노출시 체중감소, 간의 무게 증가 및 구조적 생물학적 변화를 일으키며 과다 노출시 간암을 일으킬 수 있다고 보고하였다⁽⁶⁾. World Health Organization(WHO)에서는 음용수에서의 TDI를 사람체중 kg당 25 µg이라 규정 하였으며, 이는 1L의 물에 8 µg의 DEHP가 포함되는 양이다⁽⁷⁾. 우리나라에서는 식품위생법의 기구 및 용기·포장의 기준규격에서 식품용 기구 및 용기·포장 제조시 DEHP의 사용을 금지하고 있다⁽⁸⁾. 그밖에 영국의 Ministry of Agriculture Fisheries and Food(MAFF)에서는 DEHP, butylbenzyl phthalate(BBP), di-n-butyl phthalate(DBP), diethyl phthalate(DEP)의 TDI를 0.05 mg/kg body weight/day로 정했고, 유럽에서는 total phthalate esters의 total tolerable daily intakes(TTDI)를 0.3

Corresponding author : Kwang-Ho Lee, Packaging Division, Korea Food and Drug Administration, 5 Nokbun-dong, Eunpyung-ku, Seoul 122-704, Korea
Tel: 82-2-380-1695
Fax: 82-2-380-1625
E-mail: khlee@kfda.go.kr

mg/kg body weight/day)으로 하였다⁽⁹⁾.

영국의 MAFF가 조사한 바에 따르면, 식품용 wrap에서 di-(2-ethylhexyl) adipate(DEHA)와 epoxidised soya bean oil (ESBO) 등이 plasticizer 및 tackifier로 사용되며 DEHA의 재질내의 함량이 가정용은 12에서 18%, 업소용은 검출한계 이하에서 28% 이었다⁽⁵⁾. 또한 종이 식품포장재에서 DEHP와 dibutyl phthalate(DBP)가 10 mg/kg 검출 되었다⁽¹⁰⁾. DEHP는 주변 환경에 폭넓게 오염되어 있어 공기 중에는 0.4에서 132 ng/m³^(4,11-15), 강이나 바다 등의 물에는 0.6에서 300 µg/L 오염되어 있다고 보고하였다^(4,11,16-19). 식품에서의 DEHP와 관련하여 어류, 우유 및 치즈에서 각각 0.2 mg/kg, 31.4 mg/L 및 35 mg/kg이 검출 되었으며, plastic 포장 film으로부터 이행된 DEHP의 양은 오렌지 주스, 감자스낵 및 cream soup 등에서 0.05에서 68 mg/kg이었다⁽⁴⁾. 우유, 버터, 치즈중 DEHP와 총 phthalate의 오염도를 분석한 결과 원유 중 DEHP는 0.12에서 0.28 mg/kg이었으며 치즈 중에는 DEHP가 17 mg/kg, 총 phthalate는 114 mg/kg인 것으로 보고 하였으며 오염 원인은 밀칭호스나 포장과 관련이 있는 것으로 추측하였다⁽³⁾.

Petersen 등이 랩으로 포장된 식품에서의 가스제 용출량 조사에서 육류에 접촉한 랩에서는 36.9에서 59.3 mg/dm², 치즈에서는 40.4에서 52.9 mg/dm², 과일이나 채소에서는 36.4에서 41.4 mg/dm²의 DEHP가 용출되었다⁽²⁰⁾. Page 등은 1985-1989년에 Canada에서 유통되는 di-(2-ethylhexyl) adipate(DEHA)가 포함된 wrap으로 포장한 식품에서 DEHA 함량을 조사한 결과 소 및 돼지 등의 육류에서 2.9에서 27 µg/cm², 닭 등에서 최고 72 µg/cm² 및 연어 등의 어류에서 최고 130 µg/cm² 검출되었다⁽²¹⁾.

가정용 wrap의 경우는 PVC wrap과 PE wrap이 모두 시중에 유통되어 사용되고 있으나 업소용 wrap의 경우는 PVC wrap이 주로 사용되고 있다. 이는 PE wrap이 PVC wrap에 비해 용기 등과의 접착성이 떨어지기 때문이다. 이들 업소용 PVC wrap은 소매점에서 유통기간이 비교적 짧은 다양한 즉석식품 등의 포장에 널리 사용되고 있어 우리의 생활과 밀접한 관련이 있다. 따라서 본 조사 연구에서는 시중에 유통 중인 PVC 및 PE wrap에 함유되어 있는 가스제의 종류 및 함량을 파악하고, supermarket이나 백화점에서 유통되고 있는

PVC wrap으로 포장된 식품을 수거하여 wrap으로부터 식품으로 이행된 가스제의 함량을 조사하였다.

분석방법에 있어서는 세계 World Wildlife Fund(WWF) 및 일본 National Institute of Health Sciences(NIHS)에서 내분비계장애추정물질로 분류한 가스제인 DEP, di-n-propyl phthalate (DprP), DBP, di-n-pentyl phthalate(DPP), BBP, DEHP 및 dicyclohexyl phthalate(DCHP), DEHA 등 총 8종을 대상으로 본 연구자들이 이미 보고한 동시분석법^(22,23)에 따랐으며 상기 물질 이외에 안전성 문제로 최근 사용이 확대되고 있는 diisononyl adipate(DINA)를 포함하여 분석하였다.

재료 및 방법

재료 및 sampling 방법

시중에 유통중인 가정용 PVC wrap 4종 및 PE wrap 4종을 각각 소매점에서, 업소용 PVC wrap 3종은 식품 판매업자들이 주로 구입하는 도매점에서 구입하였다. 총 11종의 제품은 모두 국내산이었으며, 표기는 PVC인 경우 "polyvinyl chloride" 또는 "PVC"로 되어 있었으며 PE는 "polyethylene", "PE", "low density polyethylene" 또는 "LDPE"로 되어 있었다.

Wrap으로 포장된 식품은 유통기간이 비교적 짧은 즉석 식품류 및 판매를 위해 포장된 과일, 야채류로 1999-2001년에 supermarket이나 백화점에서 구입하였다. 대상식품은 paprika, 미나리, 시금치 등 야채류 12종, 금귤, 체리, 포도 등 과일 11종, 우유식빵, 인절미, 절편 등 빵 또는 떡류 6종, 다진 돼지고기, 삼겹살 등 익히지 않은 고기류 4종, 오징어, 새우살 등 익히지 않은 어패류 4종 및 두부, 어묵, 오이지, 오징어젓, 콩조림, 고추튀김, 오징어볶음, 양념닭 등 14종의 가공식품 및 반찬류 등으로 총 51종이었다. 시료는 분석하기 전까지 해당 식품의 저장온도에서 보관하면서 유통기간이 끝나기 전에 전처리를 완료하였다. Page 등⁽²¹⁾ 등의 방법에 따라 Wrap에 노출된 고체 식품의 표면으로부터 1cm 아래까지 sampling 하고 wrap과 접촉된 면적과 전체무게를 미리 측정하여 두었다. 1cm 부분으로 wrap과의 접촉면으로부터 가장 먼 곳의 시료를 채취하여 blank 및 회수를 시험을 위한 시료로 사용 하였다.

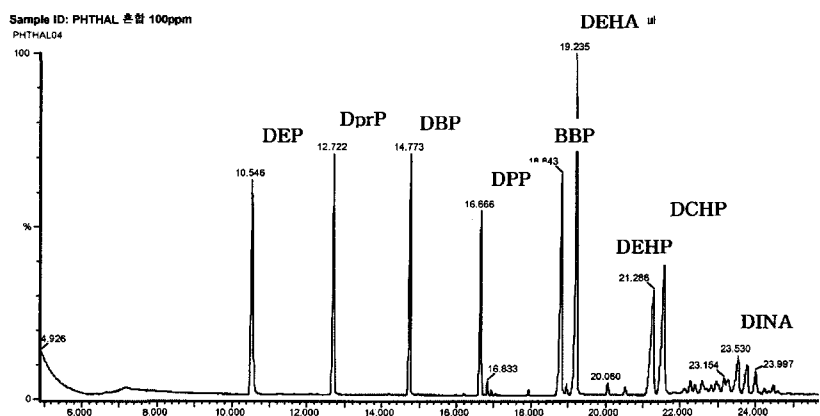


Fig. 1. GC chromatogram obtained from mixed standard solution of DEP: diethyl phthalate, DprP: di-n-propyl phthalate, DBP: di-n-butyl phthalate, DPP: di-n-pentyl phthalate, BBP: butylbenzyl phthalate, DEHP: di-(2-ethylhexyl) phthalate, DCHP: dicyclohexyl phthalate, DEHA: di-(2-ethylhexyl) adipate, DINA : diisononyl adipate

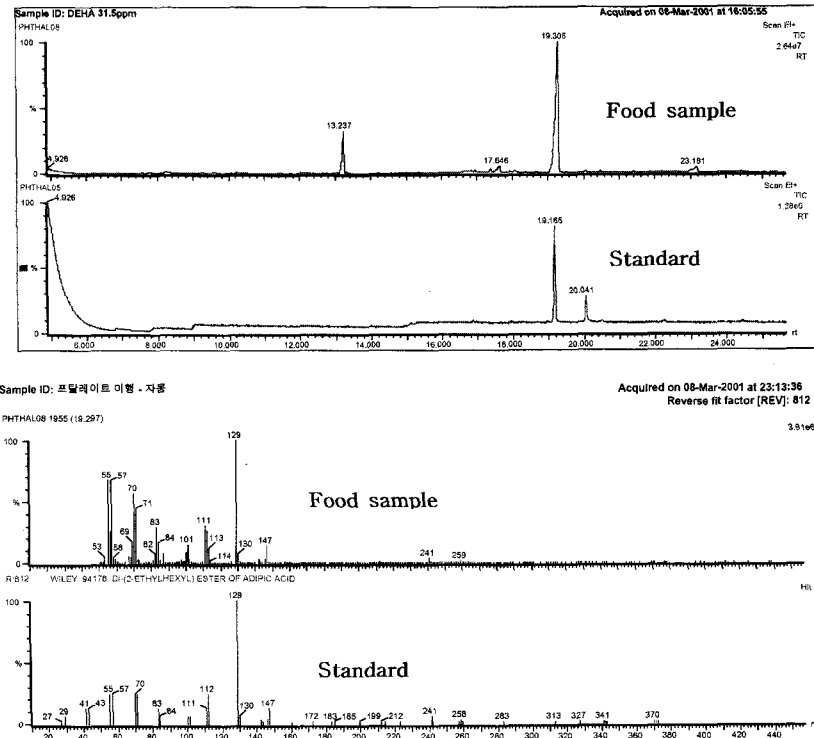


Fig. 2. Identification of di-(2-ethylhexyl) adipate(DEHA) from standard and sample solution by GC/MSD

분석대상 가소제

DEP, DprP, DBP, DPP, BBP, DEHP, DCHP 등 phthalate esters 및 DEHA, DINA 등 adipate esters

시약 및 시험용액

Phthalate 및 adipate esters 분석에는 정밀분석용 특급시약을 사용하였다. 가소제 표준물질로 DEP, DprP, DPP 및 DEHP는 Kanto Chemical Co., Inc.(일본), DBP는 Junsei Chemical Co., Ltd.(일본), BBP는 Tokyo Kasei Co., Inc.(일본), DCHP 및 DEHA는 Wako Pure Chemical Industries, Ltd.(일본), DINA는 BASF Co., Ltd.(독일) 제품을 각각 사용하였으며, 검량선 작성을 위한 가소제 혼합용액에서 *n*-hexane 용매를 사용하였으며 농도는 2, 5, 10, 20, 50, 100 및 200 mg/L이었다.

추출, 정제 및 용출단계에서 사용된 물은 3차 증류수이며, tetrahydrofuran(THF), methanol, acetone, dichloromethane 및 *n*-hexane은 Merck Chemical Industry, Ltd.(독일)의 HPLC용 시약을 사용 하였다.

시험에 사용된 모든 초차 등의 시험기구 들은 사용 직전에 *n*-hexane 용매를 사용하여 2회 세척하여 실험실 공간 등으로부터 올 수 있는 phthalate 및 adipate esters 오염을 사전에 방지하고자 하였다.

Wrap에서의 phthalate 및 adipate esters 시험

PVC wrap은 일본 식품위생법·주해(24)의 방법에 따라 PVC wrap 0.1g을 50 mL의 tetrahydrofuran(THF) 용액에 완전히 용해시킨 후 200 mL의 methanol을 서서히 가하여 고분자 물질만을 석출시킨 다음 여과한 여액을 250 mL가 되게 하였다.

이 용액을 기기분석을 위한 시험 용액으로 하였다.

PE wrap은 Lee 등(22)의 방법에 따라 Soxhlet 추출장치에 추출용매로 carbon tetrachloride 150 mL와 1 cm×1 cm로 자른 PE wrap 0.1 g을 각각 장착한다. phthalate 및 adipate esters 오염 방지를 위해 thimble을 사용하지 않았으며, 1 cm×1 cm로 자른 PE wrap들 사이에 stainless mesh를 넣어 시료들이 서로 붙지 않고 추출될 수 있게 하였다. 6시간 동안 추출하여 250 mL가 되게 정용 하였다. 이 용액을 기기분석을 위한 시험 용액으로 하였다.

식품에서의 추출시험

Page 등(21)의 시험방법에 따라 wrap으로 포장된 식품에서 wrap을 벗겨낸 후 표면으로부터 약 1 cm의 두께로 시료를 채취하여 분석대상으로 하였다. 이때 wrap과 접촉되는 식품의 표면적과 식품의 전체 무게를 미리 측정하여 두었다. Wrap이 접촉된 표면으로부터 가장 먼곳의 시료는 blank 및 회수를 시험을 위한 시료로 따로 보관하여 사용하였다.

Table 1. Analytical conditions of GC/FID

Model	Hewlett packard 6890
Column	HP-1701 (14% cynopropyl-phenyl-86% dimethylpolysiloxane) 30 m×0.25 mm×0.25 μm
Carrier gas & Flow rate	N ₂ 1.0 mL/min (constant flow)
Injector temperature & Mode	260°C with split ratio 30 : 1
Detector temperature	280°C
Air/H ₂	9/1
Oven temperature	170°C (3 min) → 8°C/min → 230°C (2 min) → 5°C/min → 260°C (10 min)

Table 2. Analytical conditions of GC/MSD

Model	GC8000/MD800
Column	DB-5 (5% diphenyl-95% dimethylpolysiloxane) 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm
Carrier gas & Flow rate	He, 1.0 mL/min (constant flow)
Injector temperature & Mode	280°C with splitless
Interface temperature	280°C
Oven temperature	80°C (2 min) → 10°C/min → 250°C (20 min)
Ionization mode	EI (70 eV)
Scan range	40-450 m/z

채취한 시료 30 g을 취해 acetone 100 mL를 가하고 10분간 초음파 추출 하였다. 본 연구자들이 이미 보고한 방법⁽²³⁾에 따라 acetone/n-hexane(1:1) 추출 용매 100 mL로 5회 추출한 각각의 액을 감압농축하고 5 mL로 정용하여 시험용액으로 하였다. 동일한 시험방법을 blank 및 회수를 측정을 위한 시험용액 조제에도 사용 하였다.

측정기기 및 분석조건

Phthalate 및 adipate esters의 정량분석에는 Flame Ionization Detector(FID)가 장착된 GC(Hewlett Packard Co., Ltd (미국)를 사용하였으며 Peak 확인을 위해서는 Mass Selective Detector(MSD)가 장착된 GC(Fision Co.,Ltd.(미국))를 사용하였으며 기기분석 조건을 Table 1 및 2에 나타내었다. 시료에서 phthalate 및 adipate esters 확인에는 표준액의 total ion chromatogram(TIC)에서의 머무름 시간과 비교하고 NIST, LIBTX 및 WILEY library에서의 mass spectrum과 일치 하는 지를 확인하였다.

결과 및 고찰

검량선의 검토

혼합 표준액의 peak area로부터 검량선을 작성 하였다. DEP, DprP, DBP, DPP, BBP, DEHP, DCHP, DEHA 및 DINA의

Table 3. Recoveries(%) of di-(2-ethylhexyl) adipate from representative foods

Food	Spike (μg/g)	Recovery (%)
Vegetable		
Cabage	200	74.9
Fruit		
Apple	200	85.3
Bread & Rice cake		
Milk bread	200	93.6
Meat & poultry		
Minced beef meat	200	82.1
Pork belly	200	75.1
Fish		
Shellfish flesh	200	95.9
Side dish		
Pickled cucumber	200	72.7
Fish paste	200	87.0
Fried chicken leg	200	75.9

상관계수는 각각 0.9974, 0.9969, 0.9933, 0.9970, 0.9946, 0.9947, 0.9920 및 0.9985로 우수한 직선성을 보였다.

검출한계

미국 Environmental Protection Agency(EPA)의 Method 8061A⁽²⁵⁾ 및 Code of Federal Regulations(CFR)⁽²⁶⁾에 따른 Method Detection Limits(MDL) 방법을 채택하여 7회 분석후 $MDL = t_{(n-1, 0.99)} \times SD$ (여기서, t_{n-1} 은 99% 신뢰도의 student's value, SD는 standard deviation)에 따라 계산하였다. 검량선으로 부터 DEP, DprP, DBP, DPP, BBP, DEHP, DCHP, DEHA 및 DINA의 검출한계는 각각 0.4, 0.3, 0.3, 0.5, 0.6, 1.3, 1.1, 0.7 및 2.2 μg/g이었다.

Phthalate 및 adipate esters의 GC/FID 및 GC/MSD 분석

7종의 phthalate esters 및 2종의 adipate esters의 동시 분석

Table 4. The level of phthalate and adipate ester in wraps

Use	Sample	Phthalate esters(%)							Adipate esters(%)		Comments
		DEP ¹⁾	DprP ²⁾	DBP ³⁾	DPP ⁴⁾	BBP ⁵⁾	DEHP ⁶⁾	DCHP ⁷⁾	DEHA ⁸⁾	DINA ⁹⁾	
Household	1	nd ¹⁰⁾	nd	nd	nd	nd	nd	nd	17.9	nd	PVC
	2	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	15.8	nd	PVC
	3	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	3.6	22.3	PVC
	4	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	2.2	4.2	PVC
	5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	PE
	6	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	PE
	7	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	PE
	8	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	PE
Commercial	1	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	18.3	nd	PVC
	2	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	18.9	nd	PVC
	3	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	22.5	nd	PVC

¹⁾DEP: diethyl phthalate ²⁾DprP: di-n-propyl phthalate ³⁾DBP: di-n-butyl phthalate ⁴⁾DPP: di-n-pentyl phthalate ⁵⁾BBP: butylbenzyl phthalate ⁶⁾DEHP: di-(2-ethylhexyl) phthalate ⁷⁾DCHP: dicyclohexyl phthalate ⁸⁾DEHA: di-(2-ethylhexyl) adipate ⁹⁾DINA: diisononyl adipate ¹⁰⁾nd: not detected

Table 5. Di-(2-ethylhexyl) adipate(DEHA) found in retail foods packaged in commercial wraps containing DEHA

Food	DEHA		Food	DEHA	
	$\mu\text{g}/\text{cm}^2$	$\mu\text{g}/\text{g}$		$\mu\text{g}/\text{cm}^2$	$\mu\text{g}/\text{g}$
Vegetable			Meat & Poultry		
Paprika	nd ¹⁾	nd	Minced pork meat	8.3	8.2
Water cress	0.5	0.1	Pork belly	0.3	0.2
Spinach	0.1	0.2	Minced beef meat	2.0	3.2
Squash	1.7	0.5	Chicken leg	2.1	0.8
Cabbage	1.0	0.5	Fish		
Fresh sea mustard	nd	nd	Squid	nd	nd
Chinese cabbage	nd	nd	Shrimp flesh	2.1	2.8
Pumpkin	nd	nd	Shellfish flesh	0.3	0.3
Garlic flower stem	8.2	3.5	Mackerel	nd	nd
Red pepper	nd	nd	Side dish		
Eggplant	0.7	0.7	Mung bean starch jelly	0.1	0.1
Tomato	1.0	0.3	Soybean cured	0.1	0.1
Fruit			Salted & fermented squid		
Orange	0.4	0.6	Pickled cucumber	0.3	0.2
Cherry	0.5	0.8	Pickled perilla leaf	0.3	0.3
Grape	1.6	0.6	Pickled perilla leaf	0.5	0.5
Apple	nd	nd	Braised soybean		
Sweet orange	4.9	0.6	Braised rotus root	0.1	0.1
Dried persimmon	0.7	0.6	Braised rotus root	22.4	24.9
Strawberry	1.0	0.5	Fried red pepper		
Currant	5.3	39.5	Squid parched	22.4	19.0
Kiwi	0.8	8.8	Refrigerated fish paste	42.6	14.4
Pear	11.2	25.9	Fish paste	27.4	6.8
Pomelo	17.4	4.3	Fish paste	49.5	36.2
Bread & Rice cake			Spiced chicken		
Milk bread	31.0	27.2	Smoked pork trotters	36.8	5.5
Injeolmi ²⁾	nd	nd	Fried Chicken leg	63.5	14.8
Glutinous rice cake	nd	nd		92.3	34.5
Jeolpyon ³⁾	14.5	5.6			
Siruddeok ⁵⁾	1.3	0.2			
Gaepiddeok ⁶⁾	nd	nd			

¹⁾nd: not detected ²⁾injeolmi: cubed rice cake coated with soy flour ³⁾jeolpyon: plain cubed rice cake ⁵⁾siruddeok: steamed rice bread with shredded red bean ⁶⁾gaepiddeok: shell shaped rice pastry with stuffing

chromatogram을 Fig. 1에 나타내었다. DIN A 정량에 있어서 는 다수의 이성체가 존재하여 각 이성체를 합한 값을 검출량으로 하였다.

Fig. 2에 자몽을 대상 식품으로 DEHA의 GC/MSD 분석 결과를 나타내었다. GC chromatogram에서 retention time이 standard와 일치하였고, mass spectrum에서는 m/z 370인 분자 peak가 전자 충격에 의해서 개열된 m/z 129의 특정 fragment ion peak의 배열이 나타났으며 standard 및 식품에서 검출된 물질이 DEHA로 동일함을 NIST, LIBTX 및 WILEY의 spectrum library 검색을 통해 확인할 수 있었다.

회수율

야채류, 과일류, 빵 및 떡류, 육류 및 가공육, 어류, 가공식품 및 반찬류 등 총 6종의 대표적인 식품군에서 야채류로 배

추, 과일류로 사과, 빵 및 떡류로 우유식빵, 육류 및 가공육로 다진 소고기와 삼겹살, 어류로 조갯살 및 가공식품 및 반찬류로 오이지, 어묵, 닭다리 튀김 등 9종에 DEHA 200 $\mu\text{g}/\text{g}$ 을 spike 한 후 식품 시료에서의 추출과 동일한 방법으로 전처리하여 회수율을 조사 하였다. 회수율은 식품에 따라 74.5에서 95.9% 범위의 값을 보였으며 결과를 Table 3에 나타내었다.

Wrap에서의 phthalate 및 adipate ester 함량

가정용 PVC wrap 4종, 가정용 PE wrap 4종 및 상업용 PVC wrap 3종에 대해 wrap에 포함되어 있는 DEP, DprP, DBP, DPP, BBP, DEHP, DCHP 등 phthalate esters와 DEHA, DIN A 등 adipate esters 함량을 Table 4에 나타내었다. PE wrap에서는 phthalate 및 adipate esters가 검출되지

않아 한국에 유통되는 PE wrap에는 생산할 때 phthalate esters 및 adipate esters를 사용하지 않음을 알 수 있었다. PVC wrap에서는 모두 adipate esters가 검출되었는데 DEHA만 사용된 경우와 DEHA 및 DINA가 혼합된 경우가 있었다. 가정용 PVC wrap에서 DEHA만 검출된 경우는 각각 15.8, 17.9% 이었으며 DINA가 혼합된 경우는 DEHA 3.6, 2.2%에 대해 각각 DINA가 22.3, 4.2% 검출되었다. DINA는 다른 phthalate esters가 안전성 논란으로 인하여 대체되어 사용되고 있음을 알 수 있었다. DEHA 2.2% 및 DINA 4.2%가 검출된 wrap은 가소제의 총 함량을 고려할 때 본 연구에서 분석한 phthalate esters 및 adipate esters 이외에 다른 가소제가 사용된 것으로 추정된다.

DEHA가 포함된 wrap으로 포장된 식품에서의 DEHA 함량

DEHA가 포함된 업소용 Wrap으로 포장된 식품에 대하여 식품에서의 DEHA의 검출량을 Table 5에 나타내었다. 우선 식품을 야채류, 과일류, 빵 및 떡류, 육류, 어류, 가공식품 및 반찬류 등 총 6가지 군으로 나누어 비교 하였다. 야채류는 검출한계 이하에서 $8.2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 까지, 과일류는 $17.4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 까지, 빵 및 떡류는 $31.0 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 까지, 육류는 0.3에서 $8.3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 까지, 어류는 $2.1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 까지, 가공식품 및 반찬류는 0.1에서 $92.3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 까지 나타내었다. 군별로 비교할 때 튀김 등 가공식품 및 반찬 류에서의 검출량이 야채류, 육류, 어류 등에 비해 월등히 높았으며 과일류, 빵 및 떡류에서 중간 수준을 보여 전반적으로 지방 함량에 비례⁽²⁰⁾하는 경향을 보였다.

야채류나 과일류가 육류에 비해 지방함량이 낮은 것으로 예상되지만 상대적으로 저장 온도가 높고 및 저장 기간이 다소 길기 때문에 비슷한 수준으로 검출된 것으로 추정된다. 과일류에 있어서는 표면에 지방함량 및 저장기간이 높은 자몽에서의 검출량이 많은 결과를 보였다. 가공식품 및 반찬류에 있어 묵, 두부, 오이지, 깻잎과 같이 단순 가공 식품이나 절임 식품 등에서의 검출량은 0.1에서 $0.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 로 낮았으며 고추부각, 오징어 볶음과 같이 지방을 많이 사용하는 식품에서와 어묵, 치킨과 같이 튀김류에서 DEHA의 검출량이 최고 $92.3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 까지 검출되었다. 반찬류에 있어서 지방 함량이 비슷한 경우라도 닭 튀김류와 같이 조리후 뜨거운 상태에서 바로 wrap 포장을 하는 경우는 검출량이 더 많은 것으로 나타났다.

본 시험결과와 같이 식품의 지방함량, 저장 온도, 저장 시간⁽²⁰⁾, wrap 포장할 때의 식품의 온도 이외에 식품조성, 식품과 wrap의 접촉정도 등 여러 가지 요인에 의해서도 DEHA의 검출량에 차이가 있을 수 있으므로 이들 요인에 대한 연구도 필요할 것으로 판단 되었다.

요 약

Wrap으로 포장된 식품에서 내분비계장애추정물질인 phthalate 및 adipate esters를 조사 하였다. 총 11개의 wrap 시료중 재질이 polyvinyl chloride(PVC) 및 polyethylene(PE)인 8종의 가정용 wrap과 PVC 재질인 3종의 업소용 wrap을 각각 소매점과 도매점에서 입수하였다. Wrap로 포장된 식품은 야채류

12종, 과일류 11종, 빵 및 떡류 6종, 육류 및 가공류 4종, 어류 4종 및 가공식품 및 반찬류 14종 등 총 51종으로 소매점에서 입수하였다. PE wrap에서는 phthalate 및 adipate esters가 검출되지 않았고 PVC wrap에서는 모두 adipate esters가 사용 되었으며 di-(2-ethylhexyl) adipate(DEHA)만 사용된 경우와 DEHA 및 diisononyl adipate(DINA)가 혼합된 경우가 있었다. 가정용 PVC wrap에서 DEHA만 사용된 경우는 각각 15.8, 17.9%만 검출 되었으며 DINA가 혼합된 경우는 DEHA 3.6, 2.2%에 대해 각각 DINA가 22.3, 4.2% 검출되었다. DEHA가 포함된 업소용 wrap으로 포장된 식품에 대하여 야채류는 검출한계 이하에서 $8.2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 까지, 과일류는 $17.4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 까지, 빵 및 떡류는 $31.0 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 까지, 육류는 0.3에서 $8.3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 까지, 어류는 $2.1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 까지, 가공식품 및 반찬류는 0.1에서 $92.3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 까지 나타내었다. 군별로 비교할 때 튀김 등 가공식품 및 반찬 류에서의 검출량이 야채류, 육류, 어류 등에 비해 월등히 높았으며 과일류, 빵 및 떡류에서 중간 수준을 보여 전반적으로 지방 함량에 비례하는 경향을 보였다.

감사의 글

이 논문은 보건의료기술연구개발사업(관리번호: HMP-99-F-06-0001, 식품중 각종 위해요인의 위해성 평가와 관리방안 수립에 관한 연구)의 연구비 지원에 의해 수행된 결과의 일부이며 이에 감사하는 바 입니다.

문 헌

- Steiner, I., Scharf, L., Fiala, F. and Washutl, J. Migration of di-(2-ethylhexyl) phthalate from PVC child articles into saliva and saliva simulant. *Food Add. Contam.* 15(7): 812-817 (1998)
- World Health Organization. Diethylhexyl phthalate (Environmental Health Criteria 131). International Programme on Chemical Safety, Geneva (1992)
- 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 Add. and Contam.* 11: 37-395 (1994)
- International Agency for Research on Cancer. Some industrial chemicals and dyestuffs. IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans, Vol. 29, pp. 269-294, Lyon, France (1982)
- Ministry of Agriculture Fisheries and Food. Phthalates in paper and board packaging. *Food Surveillance Information Sheet* 25, UK (1994)
- Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. Toxicological evaluation of certain food additives and contaminants (WHO Food Additives Series 24). pp. 222-265, Cambridge University Press, Cambridge (1989)
- World Health Organization. Guidelines for drinking-water quality (Recommendations), Vol. 1, pp. 71-72, 2nd ed. Geneva (1993)
- Korea Food and Drug Administration. Amendment and establishment of standards and specifications of food contact materials and articles(in Korean). *Food Code* (1999)
- Balafas, D., Shaw, K.J. and Whitfield, F.B. Phthalate and adipate esters in Australian packaging materials. *Food Chemistry* 65: 279-287 (1999)
- Ministry of Agriculture Fisheries and Food. Phthalates in paper and board packaging. *Food Surveillance Information Sheet* 60, UK (1995)

11. Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker (BUA). Di-(2-ethylhexyl)phthalate (BUA-Stoffbericht 4). Weinheim (1986)
12. Eisenreich, S.J., Looney B.B. and Thornton J.D. Airborne organic contaminants in the great lakes ecosystem. *Environ. Sci. and Tech.* 15: 30-38 (1981)
13. Cautreels, W. and Van, C.K. Comparison between the organic fraction of suspended matter at a background and an urban station. *Sci. Total Environ.* 8: 79-88 (1977)
14. Bove, J.L., Dalvent, L. and Kukreja, V.P. Airborne di-butyl and di-(2-ethylhexyl) phthalate at three New York City air sampling stations. *Int. J. of Environ. Anal. Chem.* 5: 189-194 (1977)
15. Thomas, G.H. Quantitative determination and confirmation of identity of trace amounts of dialkyl phthalates in environmental samples. *Environ. Health Pers.* 3: 23-28 (1973)
16. European Chemical Industry Ecology and Toxicology Centre. An assessment of the occurrence and effects of dialkyl ortho-phthalates in the environment (Technical Report No. 19), Brussels (1985)
17. Ritsema, R. Trace-level analysis of phthalate esters in surface waters and suspended particulate matter by means of capillary gas chromatography with electron-capture and mass-selective detection. *Chemosphere* 18: 2161-2175 (1989)
18. Wams, T.J. Diethylhexylphthalate as an environmental contaminant (Review). *Sci. Total Environ.* 66: 1-16 (1987)
19. Rao, P., Hornsby A.G. and Jessup, R.E. Indices for ranking the potential for pesticide contamination of groundwater. *Soil and Crop Science Society Proceedings* 44: 1-8 (1985)
20. Petersen, J.H., Lillemark, L. and Lund, L. Migration from PVC cling film compared with their field of application. *Food Addi. Contam.* 14(4): 345-353 (1997)
21. Page, B.D. and Lacroix, G.M. The occurrence of phthalate ester and di-2-ethylhexyl adipate plasticizers in Canadian packaging and food sampled in 1985-1989: a survey. *Food Addi. and Contam.* 12: 129-151 (1995)
22. Lee, K.H., Kwon, K., Choi, J.C., Jeon, D.H., Jeong, D.Y., Choi, B.H., Kim, S.W., Lee, S.H. and Lee, C.W. The level of total phthalate esters and di-(2-ethylhexyl) adipate in disposable sanitary gloves. *J. Korea Society of Packaging Scie. & Tech.* 6: 41-46 (2000)
23. Lee, K.H., Jeon, D.H., Jeong, D.Y., 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: 1244-1250 (2000)
24. Pharmaceutical Society of Japan. Method of analysis in health science. Keumwon Press (2000)
25. Environmental Protection Agency. Phthalate esters by gas chromatography with electron capture detection(GC/ECD). Method 8061A
26. Environmental Protection Agency. Definition and procedure for the determination of the method detection limit-revision 1.11, 40 CFR, Part 136, Appendix B

(2001년 6월 23일 접수)