KOREAN J. FOOD SCI. TECHNOL. Vol. 34, No. 6, pp. 969~976 (2002)

KOREAN JOURNAL OF
한국식품과학회지
FOOD SCIENCE AND TECHNOLOGY
©The Korean Society of Food Science and Technology

# 염화비닐 랩 필름으로 포장된 다양한 식품 및 요리류의 노출 조건에 따른 di-(2-ethylhexyl) adipate의 이행량 분석

이영호 · 경영수[1] · 이근택*
강릉대학교 식품과학과, [1]강릉대학교 화학과

# Determination of Di-(2-Ethylhexyl) Adipate Migrated from Polyvinyl Chloride Wrap Film into Various Foodstuffs and Dishes Depending on Exposure Conditions

**Young-Ho Lee, Young Soo Gyoung[1] and Keun-Taik Lee***
*Department of Food Science, Kangnung National University*
*[1]Department of Chemistry, Kangnung National University*

**The migrating level of di-(2-ethylhexyl) adipate (DEHA) in PVC wrap to various foodstuffs and dishes was determined using acetone/*n*-hexane as an extracting solvent. The recovery ratio of DEHA from various foodstuffs ranged from 81.3 to 91.2%. During storage at 10 or 20°C for up to 3 days, highest migration of 22.9 mg/kg occurred with pork belly, an indication that increases in fat content, storage temperature, and storage time result in increasing DEHA migration. DEHA concentrations of various delivered dishes ranged between 6.9 and 29.8 mg/kg, and highest migration was observed in Chambbong, which had the highest fat content among samples. After microwave-reheating, which resulted in a tight contact between film and food samples, DEHA was not detected in rice and potato, whereas up to 158.8 mg/kg was detected in pizza. When the wrap film was not contacted with the surface of food, the migration was lowered. Migration levels of DEHA from PVC wrap film into samples under various exposure conditions often exceeded the limit value of 3 mg/dm$^2$ and/or 18 mg/kg set by the European Union.**

**Key words:** food packaging, safety, DEHA, migration

## 서 론

랩 필름은 산소투과도가 높은 반면 수증기투과도가 낮아 업계에서는 생육, 야채나 과일같은 신선 식품의 self-service 형태의 포장재로, 그리고 가정에서는 음식물의 보관이나 조리시 수분 증발에 의한 표면 건조 및 냄새나 향의 전이를 방지할 목적으로 많이 사용되고 있다. 국내에서 생산되는 랩은 크게 염화비닐(polyvinyl chloride, PVC)과 선상저밀도폴리에틸렌(linear low density polyethylene, LLDPE) 재질로 양분되고 있다. 가정에서는 LLDPE계 랩을 주로 사용하고 있으나, 업계에서는 LLDPE 랩이 PVC 랩과 비교하여 점착성, 투명성과 기계적 작업성이 떨어져 후자를 주로 사용하고 있다. 그러나 PVC 재질은 가소제와 단량체 등의 이행으로 인한 식품의 관능적 품질이나 위생적 안전성 저하, 또는 폐기시 환경 오염 문제등으로 많은 논란이 되어 왔다[1-2].

가소제는 합성수지에서 고분자의 분자간 응집력을 감소시켜 적당한 탄성률과 유연성을 갖게 하고, 용융점도를 감소시켜 수지의 가공성을 향상시키는 유기물질을 말한다[3]. PVC 랩 필름의 가소제로 1980년대 초반까지 di-(ethylhexyl) phthalate(DEHP)가 주로 사용되었으나 안전성 문제가 제기되면서 di-(2-ethylhexyl) adipate(DEHA)로 대체되기 시작하였다. DEHA는 일차 가소제로 수지와 잘 혼합되는 성질을 갖고 있고 열과 빛에 안정하며 내한성과 전기적 특성이 우수하여 현재까지도 전 세계에서 PVC 랩 필름의 제조에 가장 보편적으로 이용되고 있다[4]. 이에 따라 식품으로 이행된 DEHA의 함량에 대하여 여러나라에서 1980년대 중반부터 집중적으로 연구되기 시작하였다[5-7]. 국내에서는 1990년 이 등[8]이 처음으로 DEHA의 분석 방법과 식품으로의 이행량에 대하여 조사한 바 있다. 최근에 이 등[9]은 국내에 유통중인 PVC 랩으로 포장된 각종 식품류를 수거하여 DEHA의 함량을 조사한 결과 검출한계 미만의 양부터 39.5 μg/g까지 발견되었다고 보고하였다. DEHA의 이행량은 식품의 지방 함량, 접촉 시간 및 온도, 필름 내 함량등 여러 가지 요인에 좌우되는데 치즈

*Corresponding author : Keun-Taik Lee, Department of Food Science, Kangnung National University, Kangnung 210-702, Korea
Tel: 82-33-640-2333
Fax: 82-33-647-4559
E-mail: leekt@kangnung.ac.kr

와 같이 지방함량이 높은 식품에서는 냉장 온도에서도 10일간 저장 후 최고 345.4 mg/kg까지 검출되었다[10].

미국의 National Toxicology Program에 의한 조사 결과에 따르면 DEHA를 고농도로 투여시 암컷 쥐에서 발암성이 확인되었고 수컷 쥐에서는 발암 가능성이 있는 것으로 추정되었다[11]. 그러나 설치류에 대하여 이루어진 연구 결과를 인간에 적용 가능 여부에 대하여 논란이 있었는데, 영국의 Committee on Toxicity of Chemicals in Food, Consumer Products and the Environment(COT)는 성인과 쥐에 대한 일일 섭취허용량 차이를 감안하여 DEHA를 식품포장용으로 사용 금지할 아무런 근거가 없다고 결론지었다[5]. 미국 FDA의 21 Code of Federal Regulation(CFR) 178.3740에 따르면 DEHA는 PVC의 가소제로서 아무런 제한없이 사용이 가능하도록 허가되어 있다[12]. 그러나 일본에서는 1980년대 초반부터 PVC 랩 필름의 가소제로서 DEHA 대신 di-isononyl adipate등이 대체 사용되고 있다[13]. 유럽연합에서는 유일하게 DEHA의 독성학적 차원의 기준이 제시되어 있는데, 예를 들면 총일일 섭취량(total daily intake, TDI)은 체중 1 kg당 0.3 mg이며 60 kg을 기준하면 18 mg이 된다[14]. 또한 유럽연합에서는 DEHA의 특정 이행량을 식품 1 kg 당 18 mg 또는 포장재 1 $dm^2$당 3 mg 이하로 규제하고 있다[15]. 한편 DEHA는 캐나다의 World Wildlife Fund(WWF)와 일본의 National Institute of Health Sciences(NIHS)에서 내분비계 장애 추정 물질로 분류하고 있다. 그러나 DEHA의 내분비계 장애에 대하여는 아직 논란이 있고 이를 고려한 기준치는 전세계적으로 마련되어 있지 않은 상태이다.

식품과 음식물의 포장과 저장 및 조리시 PVC 랩 필름의 용도가 다양하고 사용량이 많을 뿐 아니라 가소제의 첨가량이 20% 내외로 다른 합성수지에 사용되는 첨가제에 비하여 높고[9], 또한 소비자들이 랩 필름을 적절히 사용하지 못 할 가능성이 있다는 점에 비추어 안전성 여부에 대한 충분한 검토가 이루어질 필요가 있다. 그러나 우리나라 고유의 다양한 음식의 종류, 저장 온도나 기간, 랩 포장시의 온도, 또는 조리 방법등의 요인에 따른 랩 포장재로부터 가소제의 이행량 차이는 아직까지 거의 보고된 바 없다. 점차 소비자 포장에 의한 진열 보관, 배달 및 전자렌지 가열시 염화비닐 랩의 사용이 증가되는 추세이므로 국내 상황에서의 실제 DEHA의 이행 정도를 파악하고 이에 대한 위해도 평가를 하기 위한 기초 연구로서 수행되었다.

## 재료 및 방법

### 재료의 준비

랩 포장재는 L사의 업소용 염화비닐 랩을 시중에서 구입하여 시료로 이용하였다. 식품 재료는 돼지 삼겹살, 롤케익, 절편, 샌드위치와 김밥 등 일반 식품류 5종, 자장면, 짬뽕, 튀긴 만두, 탕수육, 김치찌개, 된장찌개, 순두부찌개, 오징어덮밥 및 김치덮밥 등 배달 식품류 9종, 그리고 쌀밥, 감자, 피자, 햄버거, 튀긴 만두, 김치찌개와 돼지 불고기 등 전자레인지 가열 식품류 7종을 선정하여 공시시료로 사용하였다.

### 표준 물질, 시약 및 초자기구의 준비

DEHA는 Aldrich Chemical(USA)사 제품을 사용하였다. 추출, 정제 및 용출 단계에서 사용된 tetrahydrofuran(THF)과 methanol은 Fisher Scientific(USA)사, 그리고 acetone, n-hexane, ethyl acetate 및 dichloromethane은 Junsei Chemical (Japan)사, Gel permeation chromatography(GPC) column의 충진제로서 Bio-beads SX3는 Bio-Rad Lab.(Switzerland)에서 구입하였다. 본 실험에 사용된 증류수는 3차 증류수였고 모든 초자 기구들은 사용 직전에 n-hexane을 사용하여 2회 세척하였다.

### DEHA의 검량선 작성

표준 물질로서 DEHA를 acetone : *n*-hexane(1 : 1, v/v) 용매에 1, 5, 10, 25와 50 mg/mL가 각각 함유되게 검량선 표준용액을 만든 후 내부표준물질로 di-cyclohexyl phthalate (DCHP) 20 mg/mL를 각각 첨가하였다. 그리고 직경 0.45 μm의 PVDF membrane filter에서 여과 후 GC(Shimadzu GC-14B, Japan)을 이용하여 분석하였다. 이때의 GC의 조건은 Table 1과 같았다. GC를 통해 얻어낸 표준 물질과 내부표준물질의 peak 면적비를 이용하여 검량선을 작성하였다.

### 랩 필름내 DEHA 추출 및 함량 분석

랩의 겉 표면으로부터 3~5겹 정도 제거한 다음 늘어나지 않도록 최대한 유의하면서 유리판(20×15 cm)에 랩 필름을 펼쳐 놓고 10×10 cm의 크기로 잘라 시료편을 준비하였으며 이와 김[16]의 방법에 따라 시료를 조제한 다음 acetone : *n*-hexane(1 : 1, v/v) 120 mL를 사용하여 soxhlet에서 16시간 추출하고 vacuum rotary evaporator로 농축한 다음 10 mL로 정용하였다. 그리고 내부표준물질로 DCHP 20 mg/mL를 첨가한 다음 필름내 DEHA의 함량을 GC로 분석하였다. 그 결과 공시 시료내의 DEHA의 함량은 40.8 mg/$dm^2$로 확인되었다.

### 일반 저장 식품에 이행된 DEHA의 분석을 위한 시료의 조제

샌드위치를 제외한 나머지 식품 시료들은 30×20 cm 크기의 정육면체 유리판 틀 위에 가로와 세로가 각각 18 cm와 11 cm의 크기로 접촉 면적이 균일하도록 담았다. 그리고 필름의 겉 부분을 3~5장 제거한 후 늘어나지 않게 조심하며 시료와 밀착되도록 포장하였다. 랩 포장된 식품 시료의 저장 온도는 10°C와 20°C이었다. 저장기간은 10°C일 때 1일, 2일

**Table 1. Analysis conditions of GC for the determination of DEHA**

| | |
|---|---|
| GC model | Shimadzu GC-14B |
| Column | Alltech AT™-5(5% Phenyl-95% Methyl-polysiloxane) 30 m×0.25 mm×0.25 μm |
| Carrier gas flow rate | He, 1.07 mL/min(constant flow) |
| Injector temperature mode | 300°C with split ratio 80:1 |
| Detector temperature | 320°C |
| Oven temperature | 250°C (1 min) → 10°C/min → 300°C (5 min) |

또는 3일이었고, 20°C에서는 1일과 2일이었다. 각 식품을 랩 포장하기 전 이행 실험을 위한 시료의 준비 조건은 다음과 같이 이루어졌다.

**돼지 삼겹살:** 약 0.5 cm 두께로 슬라이스한 삼겹살의 자른 단면이 랩 필름에 접촉되도록 유리판에 균일하게 펼쳐 놓았다.

**롤케익:** 시중 제과점에서 당일 제조된 롤케익을 구입하여 약 1 cm 두께로 자른 다음 절단면이 랩 필름에 접촉되도록 유리판 위에 담았다.

**절편:** 시장에서 당일 제조된 절편을 구입하여 시료로 이용하였다. 절편에는 식미감을 증진시키고 서로 붙는 것을 방지하기 위하여 식용유가 발라져 있는 상태였다. 절편을 일렬로 유리판 위에 놓고 랩 필름으로 포장하였다.

**김밥:** 당일 제조된 김밥을 시중에서 구입하여 약 1 cm 두께로 자른 다음 절단면이 랩 필름에 접촉되도록 유리판에 담았다

**샌드위치:** 당일 제조된 후 15°C에서 냉장 보관되었던 샌드위치를 이용하였다. 샌드위치 토스트 빵 사이에는 얇게 썬 양배추, 게 맛살, 삶아 으깬 감자와 계란 및 마요네즈 소스를 혼합하여 약 1 cm 두께로 넣었다. 이러한 샌드위치 전체를 랩 필름이 최대한 서로 겹치지 않도록 포장하였다.

### 배달 식품류에 이행된 DEHA의 분석을 위한 시료의 조제

일반적으로 가정에서 많이 배달시켜 먹는 음식들에 대하여 음식점에서 포장하기 직전의 온도를 적외선 온도계(SK-8700, SATO, Japan)를 이용하여 측정하였다. 음식을 실험실로 운반하고 각 음식의 조리 방법대로 포장 전 온도로 재가열 후 랩 포장하였다. 그리고 튀긴 만두와 탕수육을 제외한 각 시료를 shaking water bath(SWB-20, Jeio Tech사)에 올려놓고 실온에서 10분간 50 rpm의 속도로 shaking하였다.

**자장면, 오징어 덮밥과 김치 덮밥:** 음식점에서 구입하여 측정 시 온도가 60~62°C인 음식을 지름이 20 cm인 멜라민 수지 용기에 담은 다음 랩 필름과 최대한 접촉하도록 포장하였다. 분석용 시료는 PVC랩과 접촉한 표면으로부터 약 2 cm 깊이까지 절취하였다.

**짬뽕, 김치찌개, 된장찌개와 순두부찌개:** 음식점에서 측정 시 온도가 70~72°C인 식품을 국물 부분이 랩 필름과 약 1.5 cm정도 떨어지도록 하여 포장하였다. 짬뽕은 지름이 20 cm인 멜라민 수지에, 그리고 찌개류는 지름이 12 cm인 옹기 그릇에 담았다. 분석용 시료는 전체 고형물과 국물을 모두 취하여 homogenizer(Nissei Bio-Mixer, Japan)를 사용하여 균질 후 적정량을 취하였다.

**튀긴 만두와 탕수육:** 튀긴 만두와 탕수육은 표면의 요철이 심하여 균일한 접촉 조건을 만들 수 없으므로 본 실험에서는 시료를 절반으로 절단하여 내용물을 제거 후 튀김 옷 부분만 취한 다음 시료와 랩 필름이 최대한 접촉할 수 있도록 유리판(20×30 cm) 위에 펼쳐 놓고 랩 포장하였다. 포장 시 시료의 온도는 상법에서와 마찬가지로 약 55°C가 유지되도록 하였으며 시료의 두께는 약 0.2 cm이었다.

### 전자렌지로 가열된 식품에서 DEHA의 이행량 측정을 위한 시료의 조제

전자렌지로 데우기 위한 가열시 사용된 용기는 윗면의 지름 11 cm, 깊이 5.2 cm 크기의 사발형 사기 재질이었다. 랩과 식품이 직접 접촉하는 경우로서 튀긴 만두는 만두피를 벗겨 10×10 cm 크기로 유리판위에 펼쳐 놓고 랩 포장하였다. 햄버거는 한 겹의 필름으로 최대한 겹치지 않도록 랩 포장하였다. 그 외 모든 식품들은 랩과 식품 표면이 직접 맞닿도록 랩 포장하였다. 접촉되지 않는 경우의 시료는 용기의 높이 보다 약 3 cm 낮게 간격을 두고 담고 랩 필름을 덮었다. 이 경우 랩 필름이 늘어나지 않도록 조심하면서 시료를 포장하였으며 포장 후에는 팽창으로 인한 필름 파열을 방지하기 위하여 구멍을 적당히 뚫었다. 그리고 820W의 가정용 전자렌지(MH 685S, LG)를 이용하여 3분간 가열 후 시료 표면으로부터 약 1 cm 깊이까지의 시료를 모두 취하였다.

**Table 2. Analysis conditions of GPC for the separation of DEHA from foodstuffs and dishes containing fat and oil**

| | |
|---|---|
| Column | Φ1.0 cm×80.0 cm=62.8 $cm^2$ volume filled with Bio-beads SX3 |
| Solvent | Ethylacetate : *n*-hexane (70 : 30, w/w) |
| Flow rate | 1.0 mL/min |
| Injection volume | 2 mL |
| Collection time | 45.0~54.0 min |
| Detector | Refractive index detector(Shimamura YRD-880, Japan) |

### GPC를 이용한 DEHA의 분리

지방 성분이 함유된 식품 matrix에서 DEHA의 분리를 위해 Bio-beads SX3 충진제를 이용한 GPC방법[17]을 약간 변형하여 사용하였다. 이때 GPC 조건은 Table 2와 같았다. 즉, 길이가 100 cm이고 지름이 1 cm인 내압 column에 충진제를 전개 용매(ethyl acetate : *n*-hexane = 70 : 30, w/w)로 2~3시간 충분히 팽윤시킨 후 column의 약 80%정도까지 충진하고 나서 동일한 전개 용매로 충진제와 RI detector(Shimamura YRD-880, Japan)를 안정화시켰다. 그리고 일정량의 대두유 속에 DEHA농도가 약 10,000 ppm이 되도록 시료를 제조 후 2 mL를 취한 다음 Bio-beads SX3가 충진된 column에 injection한 결과 RI detector에서 45분에 DEHA peak가 검출되었다. 이에 따라 fraction collector(SF-2120, Advantec, Japan)를 이용하여 45분에서 54분 사이에 흐른 용액을 수집하여 분리된 DEHA를 포집하였다(Fig. 1). Vial에 모인 DEHA가 함유된 용매를 모두 모아 rotary vacuum evaporator를 이용하여 용매를 제거하였다. 그리고 내부 표준 물질인 DCHP를 100 mg/mL 넣은 후 직경 0.45 μm의 PVDF membrane filter로 여과한 다음 GC 분석 시료로 사용하였다.

### 용매별 식품에서의 DEHA의 회수율

지방이 함유된 식품에서의 DEHA의 추출에 미치는 용매의 효과를 조사하기 위하여 타 연구에서 사용되었던 주요 용매중 n-hexane, chloroform, methylene chloride와 acetone : *n*-hexane(1 : 1, v/v)를 선택하였다. 이 실험을 위한 시료로서 정육점에서 5 mm plate로 chopping한 돼지 후지육과 등지방을 각각 구입한 다음 잘 혼합하여 지방 함량이 9.9%가 되도

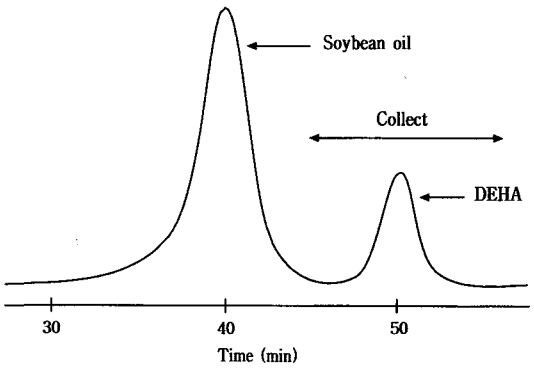


**Fig. 1. Gel permeation chromatogram of soybean oil and DEHA mixture.**

록 조제하였다. 이 시료에 DEHA 100 μg/g을 spike한 후 골고루 섞은 다음 밀폐 유리 용기에 담아 5°C 냉장고에서 하룻 밤 동안 방치시켰다. 그리고 시료를 homogenizer로 균질한 다음 1,000 mL 삼각플라스크에 각각의 용매 300~500 mL를 넣고 하루 동안 추출하였다. 그리고 깔때기에 Whatman No. 1 여과지와 면솜을 넣고 추출된 시료를 여과하였다. 여과액은 rotary vacuum evaporator를 사용하여 용매를 제거하였다. 상기에서와 같이 DEHA를 추출하고 GPC로 여과한 후 GC로 분석하여 DEHA의 spike양에 대한 회수율을 계산하였다.

### 식품별 DEHA의 회수율

공시 식품 시료들에서의 DEHA의 회수율 검사를 위하여 일반 저장 식품류로 삼겹살과 샌드위치, 배달 식품류로 짬뽕과 오징어 덮밥, 전자레인지 가열식품류로 쌀밥에 DEHA를 100 μg/g만큼 spike하였다. 식품 시료에서의 DEHA는 상기와 같은 방법으로 추출하였다. 이렇게 추출된 시료에서 지방을 GPC로 분리한 다음 GC로 정량하여 DEHA의 회수율을 조사하였다.

### 식품에 이행된 DEHA의 추출

각 식품에서 랩 필름을 제거 한 후 상기 '용매별 식품에서의 DEHA의 회수율'에서와 같은 방법으로 추출하였으며 사용된 추출 용매는 acetone : *n*-hexane 혼합 용액이었다.

### 식품의 지방함량 측정

고체 식품은 시료 1 g을 취하여 $Na_2SO_4$로 수분을 제거 후 원통여과지에 넣고 ether 80 mL를 이용하여 soxhlet으로 12시간 추출한 다음 용매를 제거하고 남은 잔사의 무게를 측정하여 지방함량을 구하였다. 그리고 반고체와 액체 식품은 시료 10 g을 취하여 상기와 같이 균질하고 acetone : *n*-hexane 용액으로 지방을 추출한 후 용매를 제거한 다음 남은 잔사의 무게를 측정하여 지방함량을 구하였다.

## 결과 및 고찰

### DEHA의 검량선과 검출 한계(detection limits)

DEHA의 정량을 위하여 내부표준물질을 포함하고 있는 시료일 경우, DEHA와 내부표준물질의 면적비를 y값에 대입하여 DEHA의 값, x를 mg단위로 계산할 수 있었다. DEHA의 검량선은 상관 계수($R^2$)가 0.9995이고 기울기가 0.2299로 우수한 직선성을 보였다.

DEHA의 검출 한계는 미국 Environmental Protection Agency(EPA)의 Method 8061A[18]와 Code of Federal Regulations(CFR)[19]의 방법에 따라 각 시료를 7회 분석 후 detection limits(MDL)를 계산하였다. 즉, $MDL = t_{(n-1,\ 0.99)} \times SD$로 계산되었는데 여기서 $t_{n-1}$은 99% 신뢰도의 student's value, S.D.는 표준편차를 나타내었다. GC를 이용한 DEHA의 검출한계는 3.4 ppm으로 확인되었다.

### 용매와 식품별 DEHA 회수율 비교

Table 3과 같이 4가지 용매를 이용하여 DEHA가 spike된 공시시료에서의 DEHA의 회수율은 *n*-hexane이 88%로 가장 낮았고 acetone/*n*-hexane이 91%로 가장 높았다. Acetone/*n*-hexane 용매의 회수율에서의 편차와 상대표준편차는 각각 5.7%와 6.2%로 조사된 용매중 가장 높았다. 그러나 acetone/*n*-hexane의 회수율 및 상대표준편차값은 미국 FDA에서 제시한 기준값[20]인 80~100%와 10%미만의 수준을 각각 충분히 만족시키는 우수한 결과로 판단되었고 회수율이 조사된 용매들 중 가장 높아 본 실험에서 식품으로부터의 DEHA 추출 용매로 선택하였다.

다양한 식품류로 이행된 DEHA를 정량하기 위하여 회수율을 조사하였으며 그 결과는 Table 4와 같았다. DEHA의 회수율은 삼겹살에서 91.2%로 가장 높았고 쌀밥에서 81.3%로 가장 낮은 값을 보였다. 삼겹살, 샌드위치와 짬뽕과 같이 지방 함량이 높은 시료에서의 회수율은 90%이상으로 지방 함량이 낮은 오징어덮밥이나 쌀밥에서보다 높게 나타났다. 조사된 5개 식품에서의 평균 회수율은 88.6%로 양호한 수준을 보였다. 또한 각 식품에서의 DEHA 회수율의 상대표준편차는 0.3%~1.8% 범위였다. 본 연구에서 조사된 식품에서의 DEHA 회수율과 상대표준편차는 미국 FDA에서 정한 기준

**Table 3. Recovery ratio of DEHA from pork sample* in various solvent**

| Solvent | Recovery ratio (%) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | Average±SD[1)] | RSD (%)[2)] |
| *n*-Hexane | 85.6 | 89.1 | 89.9 | 88.2±2.1 | 2.4 |
| Chloroform | 85.4 | 93.3 | 88.2 | 89.0±4.0 | 4.5 |
| Methylene chloride | 85.3 | 91.4 | 91.4 | 89.4±3.5 | 3.9 |
| Acetone/*n*-hexane | 84.5 | 94.8 | 92.2 | 90.5±5.7 | 6.2 |

Fat content: 9.9%
[1)]SD: Standard deviation [2)]RSD: Relative standard deviation

**Table 4. Recovery ratio of DEHA from various foodstuffs and dishes**

| Sample | Fat content (%) | Recovery ratio (%)[1)] | RSD (%) |
|---|---|---|---|
| Pork belly | 27.4 | 91.2±0.9[1)] | 1.0 |
| Sandwich | 19.5 | 90.5±1.2 | 1.3 |
| Chambbong | 19.5 | 90.7±0.3 | 0.3 |
| Rice bowl topped with squid | 2.5 | 89.3±1.1 | 1.2 |
| Boiled rice | 0.1 | 81.3±1.5 | 1.8 |
| Average | | 88.6±1.0 | |

[1)]Average±SD

치[20]를 상회하는 좋은 결과였다.

## 일반 저장 식품에 이행된 DEHA의 정량

DEHA의 첨가량이 확인된 업소용 염화비닐 랩으로 포장되어 10°C와 20°C에서 저장되었던 돼지 삼겹살, 롤케익, 절편, 샌드위치와 김밥에서의 DEHA의 이행량은 Table 5와 같았다. DEHA는 10°C에서 1일간 저장된 돼지 삼겹살, 롤케익, 절편, 샌드위치 및 김밥에서 각각 22.9, 14.8, 8.8, 2.3 및 5.4 mg/kg이 이행되었다. 그리고 20°C에서 1일간 저장하였을 때는 각각 19.8, 13.4, 10.3, 17.6 및 16.2 mg/kg이 이행된 것으로 확인되었다. 각 식품류에 이행된 DEHA의 양은 PVC 랩에 함유되어 있던 양의 3%(10°C/1일 저장된 샌드위치)부터 39%(10°C/3일 저장된 삼겹살) 수준이었던 것으로 확인되었다. 이와 유사한 결과로서 Gilbert 등[21]은 5°C에서 1일 저장된 샌드위치에 7.3%, 5°C에서 5일간 저장된 치즈와 케이크에 각각 19.6%와 27.3%의 DEHA가 이행된 것으로 보고한 바 있다.

Castle 등[22]의 연구에 따르면 5°C에서 일정기간 저장한 식품에서 DEHA의 이행량이 15~43 mg/kg 범위였으며 일반적으로 지방 함량이 높은 식품류에서 높게 나타났다고 보고하였다. 본 실험에서도 지방 함량과 저장 온도가 높아지고 저장 기간이 연장될수록 DEHA의 이행량이 증가되는 경향이 확인되었다. 그러나 지방함량이 높은 삼겹살과 롤 케익에서는 저장 시간이 길어져도 DEHA의 이행량이 그다지 증가하지 않았는데 이는 지방 함량이 높을수록 저장 초기에 이행되는 양이 많아져 저장 기간이 늘어나도 이행량의 변화가 상대적으로 크지 않았던 때문으로 추측된다. 또한 삼겹살과 롤 케익에서는 저장 온도의 차이에 따른 DEHA의 이행량 차이는 발견할 수 없었다. 샌드위치 빵과 속 내용물의 지방함량은 각각 9.9%와 16.3%이었고 샌드위치 중 속 마요네즈를 포함하는 내용물이 랩 필름과 접촉된 면적은 전체 샌드위치 면적의 약 15%이었다. 샌드위치와 김밥에서는 다른 식품류와 비교하여 10°C에서보다 20°C에서 DEHA의 이행량이 뚜렷하게 증가하였는데 그 이유는 상대적으로 높은 온도에서 랩과 접촉한 내용물의 유동성이 증가된 것과 관련이 있을 것으로 추측한다. 절편의 경우 떡 자체의 지방함량이 낮음에도 불구하고 이행량이 높게 나타난 것은 떡의 제조 후 식미감을 증진시키고 서로 붙는 것을 방지하기 위하여 식용유가 발라져 있었기 때문에 랩과 접촉된 면에서의 지방 함량은 높았을 것으로 추측되었다.

국내에서는 PVC 랩 중의 DEHA의 이행량 규제치가 마련되어 있지 않다. 그러나 10°C와 20°C 저장시 돼지 삼겹살은 1일 후, 롤케익은 2일 후, 그리고 샌드위치는 20°C 저장시 2일 후 유럽연합에서 규정된 한계치 18 mg/kg 이상의 DEHA 이행량값을 나타낸 것으로 확인되었다. 필름 단면적을 기준으로 하여 판단하면 10°C에 저장되었던 모든 샌드위치와 1일 후의 김밥을 제외한 모든 시료에서 유럽연합의 기준치인 3 mg/dm$^2$ 이상의 이행량을 나타낸 것으로 조사되었다. 본 조사에서는 실험 수행의 편의와 표준화를 도모하기 위하여 실

**Table 5. Levels of DEHA migrated from PVC wrap film into various foodstuffs and dishes**

| Foodstuffs & dishes | Fat content (%) | Storage time (day) | DEHA content | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Storage temp. (°C) | | | | | |
| | | | 10 | | | 20 | | |
| | | | mg/kg | mg/dm$^2$ | % | mg/kg | mg/dm$^2$ | % |
| Pork belly | 27.4 | 1 | 22.9±2.7[1)] | 10.3±1.3 | 25 | 19.8±1.5 | 10.0±0.8 | 25 |
| | | 2 | 23.8±1.5 | 12.0±1.3 | 29 | 23.5±2.0 | 11.9±1.0 | 29 |
| | | 3 | 32.2±0.2 | 16.0±0.9 | 39 | - | - | - |
| Roll cake | 10.2 | 1 | 14.8±2.6 | 6.6±1.2 | 16 | 13.4±0.7 | 6.7±0.3 | 17 |
| | | 2 | 29.0±1.6 | 14.6±0.8 | 35 | 26.0±1.3 | 13.1±0.7 | 32 |
| | | 3 | 30.3±1.3 | 15.3±0.6 | 37 | - | - | - |
| Jeolpyon | 0.3 | 1/2 | 6.0±0.4 | 3.00±.2 | 7 | 7.2±2.7 | 3.7±1.4 | 9 |
| | | 1 | 8.8±0.4 | 4.4±0.2 | 11 | 10.3±0.6 | 5.2±0.3 | 13 |
| | | 2 | 8.5±0.4 | 4.3±0.2 | 10 | - | - | - |
| Sandwich | 19.5 | 1 | 2.3±0.1 | 1.2±0.0 | 3 | 17.6±0.7 | 8.9±0.4 | 22 |
| | | 2 | 4.8±0.8 | 2.4±0.4 | 6 | 18.8±0.8 | 9.1±0.7 | 22 |
| Kimbab | 3.4 | 1 | 5.4±1.1 | 2.7±0.6 | 8 | 16.2±1.5 | 8.2±0.7 | 20 |
| | | 2 | 6.9±0.9 | 3.5±0.4 | 9 | 17.7±1.2 | 8.9±0.6 | 22 |

[1)]Average±SD *Triplicate determinations

**Table 6. Levels of DEHA migrated into Food from PVC wrap film into various delivered dishes**

| Dishes | Fat content (%) | DEHA content | | |
|---|---|---|---|---|
| | | mg/kg | mg/dm$^2$ | % |
| Jajang noodle | 11.4 | 20.5±6.9[1)] | 7.1±1.4 | 17 |
| Chambbong | 19.5 | 29.8±3.0 | 9.5±5.0 | 23 |
| Fried bun | 10.3 | 13.7±3.7 | 6.9±1.9 | 17 |
| Tangsuyuk | 18.5 | 13.2±0.2 | 6.6±0.1 | 16 |
| Kimchi stew | 2.5 | 14.6±3.7 | 12.0±3.1 | 29 |
| Soybean paste stew | 2.2 | 15.7±3.0 | 13.0±2.5 | 32 |
| Soybean curd (not pressed) stew | 2.2 | 6.9±1.7 | 5.7±1.4 | 14 |
| Rice bowl topped with squid | 2.5 | 18.3±3.6 | 9.3±1.8 | 23 |
| Rice bowl topped with Kimchi | 2.3 | 13.0±4.8 | 6.6±2.4 | 16 |

[1)]Average±SD

**Table 7. Levels of DEHA migrated from PVC wrap film into various dishes after heating in microwave range**

| Dishes | Fat content (%) | DEHA content | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Contacted | | | Not contacted | | |
| | | mg/kg | mg/dm$^2$ | % | mg/kg | mg/dm$^2$ | % |
| Boiled rice | 0.1 | n.d.[1)] | n.d. | 0 | n.d. | n.d. | 0 |
| Potato | 0.1 | n.d. | n.d. | 0 | n.d. | n.d. | 0 |
| Pizza | 11.8 | 158.8±7.1[2)] | 32.4±2.9 | 79 | 58.7±7.2 | 24.0±2.9 | 59 |
| Hamburger | 23.1 | 107.5±3.3 | 20.0±0.6 | 49 | 37.4±0.9 | 7.0±0.2 | 17 |
| Fried bun | 10.3 | 14.8±1.7 | 15.5±1.8 | 38 | 10.4±0.2 | 10.9±0.3 | 27 |
| Kimchi stew | 2.5 | 12.5±1.2 | 13.1±1.3 | 32 | 8.0±4.0 | 8.5±4.2 | 21 |
| Pork Bulgogi | 14.4 | 57.9±1.9 | 24.9±9.4 | 61 | 41.3±2.7 | 17.8±1.2 | 44 |

[1)]Not detected [2)]Average±SD

제 조건에서보다 다소 극심한 상황으로 설정되었기 때문에 실제 이행량 값보다 높게 나타났을 수 있다. 예를 들면 시료 1 kg당 유럽연합에서 제시된 포장재의 단면적은 6 dm$^2$로 1 : 6의 비율이나[23] 본 실험에서는 약 1 : 10~1 : 20의 비율로 접촉시켰다.

PVC 랩으로 포장된 식품류에서 DEHA의 이행량이 유럽연합의 기준치를 초과한다는 것은 외국에서도 보고된 바 있다[6,24]. Kozyrod와 Ziaziaris[6]의 조사에 따르면 호주 시장에서 수거한 PVC 랩으로 포장된 98개의 각종 식품류중 44%의 시료에서 30 mg/kg 이상의 높은 수준의 DEHA가 검출된 것으로 알려졌다. 따라서 지방 함량이 높은 식품을 PVC 랩으로 포장하여 저장하는 것은 DEHA의 과도한 이행을 초래하기 때문에 안전성 차원의 개선책이 필요할 것으로 판단된다. 따라서 DEHA를 일부 고분자 polymer 가소제나 유해성 시비가 적은 다른 가소제로 대체하거나 랩 표면 처리를 통하여 이행량을 줄이고, 지방이 많은 식품용으로는 염화비닐이 아닌 타 재질의 랩의 사용이 권장되고 있다.

### 배달 식품에서의 DEHA의 정량

업소용 PVC 랩 필름으로 포장된 배달 식품에서 DEHA의 이행량을 측정한 결과는 Table 6과 같았다. DEHA의 이행량은 지방함량이 19.5%로 가장 높은 짬뽕에서 29.8 mg/kg로 조사된 식품 중 가장 높게 나타났고, 순두부찌개에서 6.9 mg/kg로 가장 낮은 이행량을 보였다. 군만두와 탕수육은 지방함량이 각각 10.3%와 18.5%로 높은 편이었으나, 용기의 면적에 비하여 다른 식품에서 보다 시료의 표면이 랩과 균일하고 충분하게 접촉되지 않아 DEHA의 이행량이 상대적으로 적게 나타난 것으로 판단되었다. 본 실험에서 DEHA의 이행량은 지방 함량에 비례하는 경향은 보이지 않았는데 이는 식품과 랩의 접촉 상태, 식품의 성상 또는 포장 시 식품의 온도의 차이 등 타 요소에 영향을 많이 받았기 때문인 것으로 추측된다.

자장면, 짬뽕, 오징어 덮밥 및 김치덮밥에서 DEHA의 이행량은 유럽연합에서의 규제치인 18 mg/kg 이상으로 검출된 것으로 확인되었다. 한편 단면적당 DEHA의 이행량을 판단하면 조사된 전 시료에서 유럽연합의 기준치인 3 mg/dm$^2$을 초과한 것으로 확인되었다. 본 실험에서는 다소 가혹적인 조건하에서 이행량을 조사하였기 때문에 실제 조건보다는 과장된 결과를 나타냈다고 할 수 있다. 그러나 배달 중 요동에 의하여 국물 및 내용물이 랩과 접촉할 수 있는 가능성은 상존하므로 이러한 음식류를 PVC 랩으로 포장할 경우 최대한 랩과의 접촉을 피하는 방법이 강구되어져야 할 것으로 사료된다.

### 전자 레인지로 가열한 식품에서의 DEHA의 정량

PVC 랩 필름으로 포장된 식품을 전자레인지에서 3분간 가열한 후 DEHA의 이행량을 측정한 결과는 Table 7과 같았다. 쌀밥, 감자, 피자, 햄버거, 튀긴 만두, 김치찌개 및 돼지불고기의 지방 함량은 각각 0.1, 0.1, 11.8, 23.1, 10.3, 2.5 및 14.4%이었다. 랩 필름과 직접 접촉한 상태에서 전자렌지

로 가열된 쌀밥, 감자, 피자, 햄버거, 튀긴 만두, 김치찌개, 돼지 불고기로 이행된 DEHA의 양은 각각 불검출, 불검출, 158.8, 107.5, 14.8, 12.5 및 57.9 mg/kg이었으며, 접촉하지 않은 상태에서는 불검출, 불검출, 58.7, 37.4, 10.4, 8.0 및 41.3 mg/kg이었다. 피자, 햄버거와 돼지 불고기에서의 이행량은 접촉 여부와 관계없이 유럽연합 기준치를 초과한 것으로 나타났다. Startin 등[24]은 PVC 랩으로 싸서 전자렌지로 요리시 피너츠 비스켓에서 최고 435 mg/kg의 DEHA가 이행되었으나 데우는 용도로 사용시 1.6~16.9 mg/kg의 이행량을 나타냈다고 보고한 바 있다.

본 실험 결과로 볼 때 랩 필름으로 식품을 포장하고 전자레인지로 재가열 시 랩이 식품과 접촉할 경우 DEHA의 이행량이 증가하며 지방 함량이 높은 식품에서 이행량이 높게 나타났다. 그리고 쌀밥과 감자를 제외한 조사된 모든 시료에서 유럽연합에서의 규제치인 18 mg/kg 또는 3 mg/dm$^2$ 이상의 DEHA가 이행된 것으로 확인되었다.

## 요 약

PVC 랩 필름으로 포장된 다양한 국내 식품과 요리의 저장 중 또는 전자렌지에서 데우는 과정 중 이행된 DEHA를 분석하고 이행량에 대하여 조사하였다. Acetone/*n*-hexane을 이행 실험의 추출 용매로 사용하였다. 지방이 많은 식품에 이행된 DEHA는 GPC를 이용하여 분리 추출 후 분석되었다. 식품에서의 DEHA의 회수율은 81.3~91.2%로 양호한 수준을 나타냈다. 조사된 일반 저장 식품 중 삼겹살에서 22.9 mg/kg으로 가장 높은 DEHA의 이행량을 보였다. 일반적으로 식품의 지방 함량이 높고 저장 기간이 길수록, 또는 저장 온도가 높은 경우 DEHA의 이행량이 증가되는 경향을 보였다. 여러 가지 배달되는 식품으로 이행된 DEHA의 양은 6.9~29.8 mg/kg이었는데 이 중 지방 함량이 가장 높은 짬뽕으로 가장 높은 이행량을 보였다. 전자렌지로 가열시 랩 필름이 접촉된 경우 쌀밥과 감자에서는 DEHA가 불검출되었으나 피자에서는 158.8 mg/kg까지 매우 높은 양이 검출되었다. 랩 필름을 식품과 간격을 두고 덮었을 경우에는 접촉시켰을 때보다 낮은 이행량을 나타내었다. 조사된 많은 시료에서 DEHA의 이행량이 유럽 기준치를 초과한 것으로 나타났다. 따라서 PVC 랩에서의 DEHA의 이행량을 줄이기 위한 다양한 기술적 개선이 이루어져야 할 것으로 판단된다.

## 감사의 글

본 연구는 보건복지부 보건의료기술연구개발사업의 지원(HMP-00CH-18-0017)에 의하여 이루어진 것이며, 연구비 지원에 감사드립니다.

## 문 헌

1. Risch, S.J. Migration of toxicants, flavors, and odor-active substances from flexible packaging materials to food. Food Technol. 95-102 (1988)
2. EC Commission. Green paper: Environmental issues of PVC. COM(2000) 469 final, Brussels, Belgium (2000)
3. Brydson, J.A. Plastics Materials. 6th ed. pp. 127-128. Butterworths- Heinemann Ltd., Oxford, UK (1995)
4. Sheftel, V.O. Indirect food additives and polymers: Migration and toxicology. pp. 173-177, Lewis Publishers, Boca Raton (2000)
5. MAFF. Plasticisers: Continuing surveillance. Food Surveillance Paper No. 30, The working party on chemical contaminants from food contact materials, subgroup on plasticisers (London: HMSO) (1990)
6. Kozyrod, R.P. and Ziaziaris, J. A survey of plasticizer migration into foods. J. Food Prot. 52: 578-580 (1989)
7. Sandberg, E. and Vaz, R. Migration studies on plastic films used for cheese packaging in Sweden. pp. 93-97. Proceeding of International Conference on Food Packaging, Vienna, Austria (1984)
8. Lee, K.T., Gyoung, Y.S. and Park, T.K. Studies on the analysis of DOA in PVC wrap film and its migration into foodstuffs. Korean J. Food Sci. Technol. 22: 145-149 (1990)
9. 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: 479-485 (2001)
10. Goulas, A.E., Anifantaki, K.I., Kolioulis, D.G. and Kntominas, M.G. Migration of di-(2-ethylhexyl) adipate plasticizer from food-grade polyvinyl chloride film into hard and soft cheeses. J. Dairy Sci. 83: 1712-1718 (2000)
11. National Toxicology Program. Carcinogenesis bioassay of di-(2-ethylhexyl) adipate (CAS No. 103-23-1). Technical Report Series No. 212, Publ. Research Triangle Park, NC, USA (1982)
12. FDA. 21 Code of Federal Regulations, Parts 178.3740, The Office of the Federal Register National Archives and Records Administration, USA (1997)
13. Kawamura, Y., Tagai, C., Maehara, T. and Yamada, T. Additives in polyvinyl chloride and polyvinylidene chloride products. J. Food Hyg. Soc. Japan 40: 274-284 (1999)
14. EEC. Provisional compilation of the SCF opinions on materials and articles intended to come into contact with foodstuffs. Volume N. 2 (1991-1992) (Brussels: The Commission of the European Communities, Directorate-General Industry (III/E/1) (1993)
15. EEC. Commission directive 2001/62/EC of 9 August 2001 amending directive 90/128/EEC relating to plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuffs. L 221/18, Official Journal of the European Communities (2001)
16. Lee, K.T. and Kim, D.J. Comparison of the overall migration values from various plastic food packaging materials into food simulants under high temperature testing conditions as described in the regulations of different country areas. J. Food Hyg. Safety 16: 333-341 (2001)
17. Petersen, J.H. and Naamansen, E.T. DEHA-plasticized PVC for retail packaging of fresh meat. Lebensm. Unters. Forsch. 206: 156-160 (1998)
18. Environmental Protection Agency. Phthalate esters by gas chromatography with electron capture detection(GC/ECD), Method 8061A (1996)
19. Environmental Protection Agency. Definition and procedure for the determination of the method detection limit-revision 1.11, 40 CFR. Part 136. Appendix B (1996)
20. FDA. Guidance for industry, Preparation of food contact notifications and food additive petitions for food contact substances: Chemistry recommendations, Final guidance, Center for food safety & applied nutrition (2002)
21. Gilbert, J., Castle, L., Jickells, S.M., Mercer, A.J. and Sharman, M. Migration from plastics into foodstuffs under realistic conditions of use. Food Additives Contaminants 5, Supplement No. 1 513-523 (1988)
22. Castle, L., Mercer, A. J., Startin, J. R. and Gilbert, J. Migration of di-(2-ethylhexyl) adipate form PVC films used for retail food packaging. Food Additives Contaminants 4: 399-406 (1987)
23. CEN. Methods of test for materials and articles in contact with foodstuffs. Part 1. Guide to the selection of conditions and meth-

ods of test contents, CEN 012 (1990)
24. Startin, J.R., Sharman, M., Rose, M.D., Parker, I., Mercer, A.J., Castle, L. and Gilbert, J. Migration from plasticized films into foods. 1. Migration of di-(2-ethylhexyl) adipate from PVC films during home-use and microwave cooking. Food Additives Contaminants 4: 385-398 (1987)

(2002년 9월 10일 접수; 2002년 11월 15일 채택)