

PVC 포장재에 사용된 가소제에 관한 조사연구

윤미혜 · 엄미나 · 도영숙 · 정홍래 · 정일형 · 고환욱 · 손진석
경기도보건환경연구원

A Study of Plasticizer in Food and Drug PVC Packaging

Mi-Hye Yoon, Mi-Na Eom, Young-Sook Do, Hong-Rae Jung,
Il-Heoung Jeong, Hoan-Uck Ko and Jin-Seok Son
Gyeonggi-do Institute of Health and Environment

Abstract

This study was performed to survey and evaluate the contents of plasticizers such as DEP(diethyl phthalate), DPrP(di-n-propyl phthalate), DBP(di-n-butyl phthalate), DPP(di-n-pentyl phthalate), DCHP(dicyclohexyl phthalate), BBP (butylbenzyl phthalate), DEHP(di-(2-ethylhexyl) phthalate) and DEHA(di-(2-ethylhexyl) adipate), which are suspected as endocrine disruptors, in food and drug PVC packaging. Tested samples were 5 food wraps, 35 food containers, 40 food and drug packages(type of tablet and capsule) in Gyeonggi-Do area. The contents of DEHA in wrap were 188.9g/kg, 203.1g/kg, 238.4g/kg, 290.9g/kg and 308.3g/kg, respectively, while the other plasticizers were not detected. DEHP was used in 4 samples of food containers and DEHP contents were 4.7g/kg, 30.7g/kg, 35.8g/kg and 53.4g/kg, respectively. In food and drug packaging materials(type of tablet and capsule), the plasticizers were not detected.

Key Words : PVC, Plasticizer, DEHP, DEHA, Food package, Drug package

I. 서 론

PVC(polyvinylchloride)는 가격이 저렴하고 기능이 우수하여 산업전반에 걸쳐 광범위하게 사용되는 범용수지로, 우리가 원하는 제품을 만들기까지 가공단계에서 가소제, 안정제, 산화방지제 등의 많은 첨가제를 사용하여 다양한 물성을 갖게 한다.^{1, 2)}

PVC 첨가제 중 가장 많이 사용되는 가소제는

가공성, 유연성 등을 향상시키기 위해 사용되며, 현재 상업적으로 생산되는 물질은 상당히 많으나 phthalate ester가 주종을 이루고 있고 그 중에서도 DEHP(di-(2-ethylhexyl) phthalate)가 전 세계 가소제 생산량의 40% 이상을 차지하고 있다.³⁾

그러나 phthalate 가소제는 1987년 국제암연구소(International Agency for Research on Cancer, IARC)에서 보고한 발암성, 생식기형 등 안전성 평가⁴⁾ 이후, 인체 유해성에 대한 논란이 끊임없이 제

기되고 있다.

미국국립보건원(National Institute Health, NIH) 산하 국제독성프로그램(National Toxicology Program, NTP)의 보고에 의하면 시험용 쥐 등의 동물에 대하여 높은 농도의 DEHP를 섭취시켰을 때 생식기능, 신장, 간 등에 이상을 나타내었다고 하였고,⁵⁾ 소비제품안전위원회(Consumer Product Safety Commission, CPSC)조사에서는 쥐를 대상으로 시험한 결과 DINP(di-isononyl phthalate)가 쥐의 간과 기타 기관에 만성 독성을 일으키는 것으로 밝혀졌으며,⁶⁾ 일본에서도 DINP의 설치류에 대한 간 무게 증가와 기능에 미치는 영향을 보고하고 있다.⁷⁾

PVC에 첨가된 가소제는 고분자 물질과 화학적으로 결합되어 있는 상태가 아니라 물리적으로 섞여있는 상태이기 때문에 높은 온도와 적당한 용매에서는 고분자 물질로부터 쉽게 휘발되거나 용출되어 나올 수 있다^{8,9)} 따라서 PVC가 식품용기 등으로 사용되어 식품과 접촉할 경우 가소제가 용출되어 식품에 이행될 가능성이 크다.

일본에서는 PVC 장갑을 사용하여 제조한 도식락에서 DEHP가 검출됨에 따라 식품을 제조할 때 DEHP가 함유된 장갑을 사용하지 않도록 권고하고 있으며^{10,11)} EC Commission에서는 식품용 플라스틱 중 DEHP의 용출기준을 3 mg/kg 이하로 규제하고 있다.¹²⁾ 우리나라에서도 식품공전 기구 및 용기·포장의 기준규격에 따라 식품용 합성수지제조시 DEHP 사용을 금지하고 있다.¹³⁾

이와 같이 PVC는 가소제의 유해논란으로 안전성에 대한 소비자의 우려가 증가되고 있으나 경제성, 기밀성 등 여러 가지 장점으로 최근에도 식품, 의약품 등의 포장재로 다양하게 사용되고 있다.

본 연구에서는 시중 유통 식품 및 의약품용 PVC 포장재에 사용된 가소제의 종류 및 함량을 파악하고자 세계야생생물보호기금(World Wildlife Fund, WWF) 및 일본 후생성 등에서 내분비장애 추정물질로 분류한 가소제인 DEP(diethyl phthalate), DPrP(di-n-propyl phthalate), DBP(di-n-butyl phthalate), DPP(di-n-pentyl phthalate), DCHP(dicyclohexyl phthalate), BBP(butylbenzyl phthalate), DEHP, DEHA(di-(2-e-

thylhexyl) adipate) 등 8종을 분석하였다.

II. 재료 및 방법

1. 재료

2004년 2월부터 11월까지 경기지역에서 유통되고 있는 PVC 재질의 식품 및 의약품 용기·포장 80건을 재료로 하였다. 종류별로는 식품용 wrap 5건(가정용 1건, 업소용 4건), 과자류 등의 식품용기 35건, 식품 및 의약품의 정제 및 캡셀포장재 40건(건강기능식품 20건, 의약품 20건)이었다.

2. 표준품 및 시약

분석에 사용된 가소제의 표준물질로서 DEP, DPrP, DBP, DPP, DCHP, BBP, DEHP, DEHA는 Wako사(일본) 제품을 구입하여 사용하였고 추출용매 등 시약은 모두 잔류농약분석용 300(Wako사, 일본)을 사용하였다.

3. 실험방법

3.1 표준액 및 시험용액 조제

위의 가소제 표준품을 dichloromethane/tetrachlorocarbene(1:1)으로 희석하여 혼합표준용액의 최종농도가 각 20ppm이 되도록 조제하였고, 시험용액은 5mm×5mm 크기로 잘게 썬은 시료 약 0.5g을 취하여 dichloromethane/tetrachlorocarbene(1:1) 25 ml로 상온에서 30분간 초음파 추출한 후 0.45μm syringe filter로 여과한 용액을 농축·희석하였다.

3.2 기기분석

분석대상 가소제 8종을 혼합한 표준액과 시험용액을 가지고 정량분석은 GC/FID (Agilent 6890N, U.S.A.)를 이용하였고 가소제 확인은 GC/MSD (Agilent 6890N/5973 inert, U.S.A.)를 이용하였다. 기기조건은 Table 1, 2에 나타내었으며 표준용액

의 chromatogram은 Fig. 1, 시료용액 중 가소제 mass spectrum은 Fig. 2, 3과 같았다.

Table 1. Analysis conditions of GC/FID

Column	DB-1701 capillary column (30m×0.25mm×0.25 μ m film)
Carrier gas & Flow rate	N ₂ , 1.0 /min (constant flow)
Temperature	Injection port : 250 $^{\circ}$ C, Detector : 280 $^{\circ}$ C
Oven temperature	100 $^{\circ}$ C(5min) \Rightarrow 10 $^{\circ}$ C/min \Rightarrow 280 $^{\circ}$ C(5min)
Injection volumn	1.0 μ l (split ratio 2:1)

Table 2. Analysis condition of GC/MSD

Column	RTX-5MS capillary column (30m×0.25mm×0.25 μ m film)
Detector	Scan EI+ : 40 - 400 m/z
Carrier gas & Flow rate	He, 1.0ml/min (constant flow)
Temperature	Injection port : 250 $^{\circ}$ C, MS source : 250 $^{\circ}$ C, MS Quad. : 150 $^{\circ}$ C
Oven temperature	100 $^{\circ}$ C(5min) \Rightarrow 10 $^{\circ}$ C/min \Rightarrow 240 $^{\circ}$ C(1min) \Rightarrow 5 $^{\circ}$ C/min \Rightarrow 270 $^{\circ}$ C(5min)
Injection volumn	2.0 μ l (splitless)

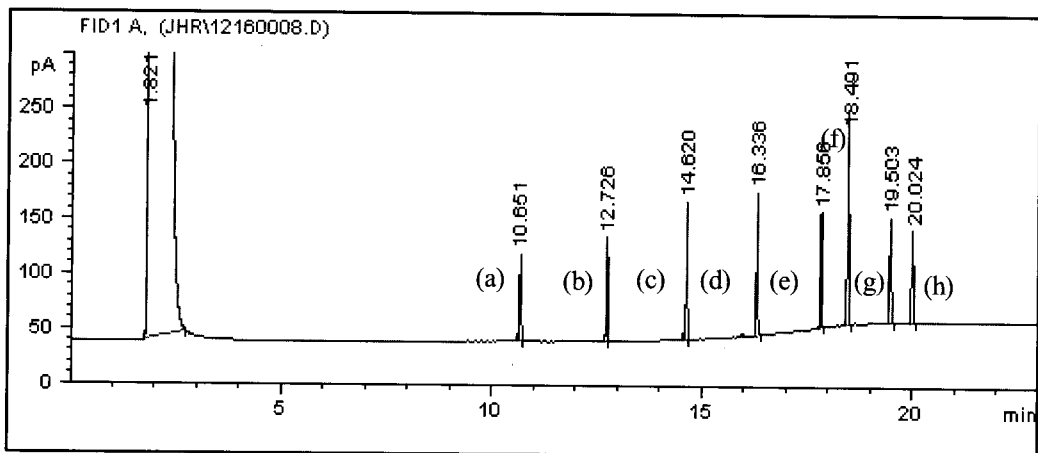


Fig. 1. GC/FID chromatogram obtained from standard solution.

(a): DEP(diethyl phthalate), (b): DPpP(di-n-propyl phthalate), (c): DBP(di-n-butyl phthalate), (d): DPP(di-n-pentyl phthalate), (e): DEHA(di-(2-ethylhexyl) adipate), (f): BBP(butylbenzyl phthalate), (g): DEHP(di-(2-ethylhexyl) phthalate), (h): DCHP(dicyclohexyl phthalate)

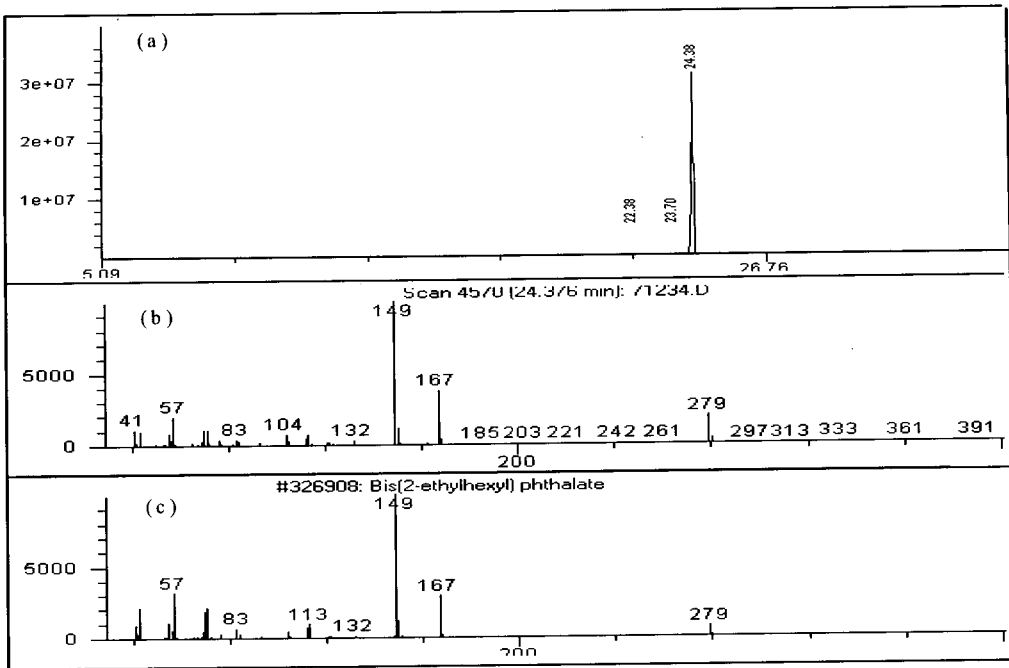


Fig. 2. Identification of DEHP(di-(2-ethylhexyl) phthalate) from sample solution by GC/MSD.
 (a): Total ion chromatogram of sample, (b): Mass spectrum of sample,
 (c): Library(Wiley 7n.1)

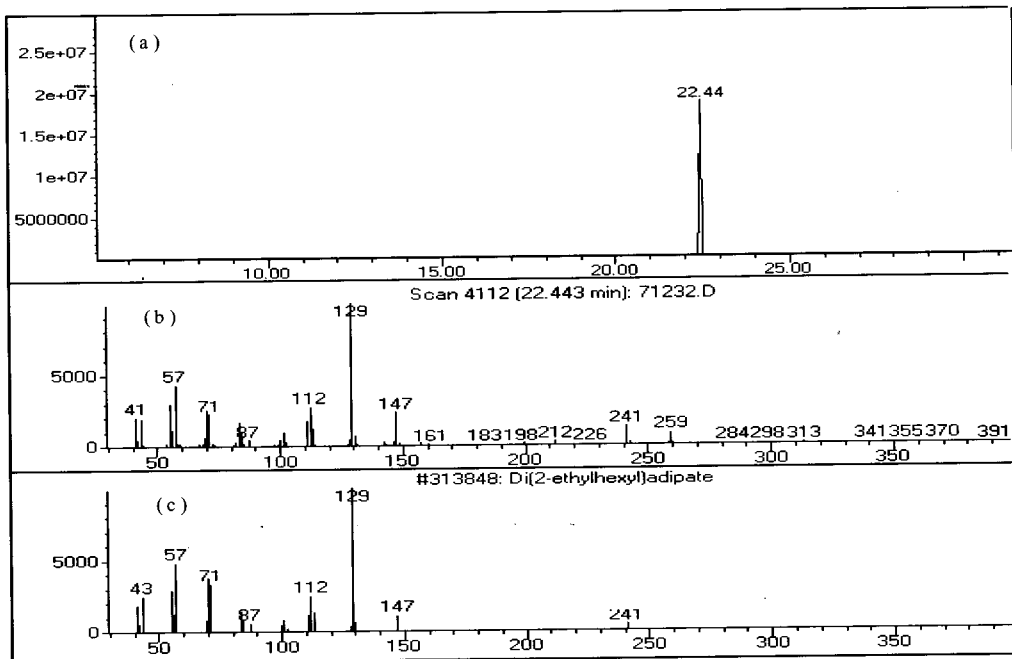


Fig. 3. Identification of DEHA(di-(2-ethylhexyl) adipate) from sample solution by GC/MSD.
 (a): Total ion chromatogram of sample, (b): Mass spectrum of sample, (c): Library(Wiley 7n.1)

III. 결과 및 고찰

시중에서 유통되고 있는 PVC 재질의 식품용 wrap 5건, 과자류 등의 용기 35건, 건강기능식품 및 의약품의 정제 및 캡셀 포장재 40건을 대상으로 재질 중에 함유된 DEP, DPrP, DBP, DPP, DCHP, BBP, DEHP, DEHA 등 8종의 가소제를 분석한 결과 Table 3~5와 같았다.

1. 식품용 PVC wrap

PVC wrap은 Table 3에서 보는 바와 같이 조사 대상 5건(가정용 1건, 업소용 4건) 모두 8종의 가소제 중 DEHA만 검출되었으며 재질 중 DEHA 검출량은 각각 188.9g/kg, 203.1g/kg, 238.4g/kg, 290.9g/kg, 308.3g/kg으로 나타났다. 따라서 시중에 유통되고 있는 PVC wrap에는 DEHP를 비롯한 phthalate 가소제가 사용되지 않고 DEHA가 다량 사용되고 있음이 확인되었다. 또한 조사대상 중 DEHA 함량이 가장 낮은 제품은 가정용 wrap으로 나타나 가정용보다는 업소용 wrap에 가소제를 많이 사용하고 있음을 알 수 있었다. 이는 업소용 wrap의 경우 신속한 작업을 요하고 유통기간이 짧은 야채, 육류 등을 포장하여 식품의 신선도를 유지하거나 음식점에서 배달음식 등을 포장하는데 사용되므로 유연성, 접착성 등 작업성을 향상시키기 위해 가소제를 많이 사용하는 것으로 사료된다.

PVC wrap에 사용된 DEHA는 내분비계장애추정물질로 분류되어 위해성 논란이 되고 있는

DEHP를 대신하여 사용되고 있는 것으로 추정되나 DEHA 또한 내분비계장애 의심물질로 분류되고 있다. 그러나 아직까지 국제적으로 DEHA 사용에 대한 기준규격이 설정되어 있지 않으며 내분비계장애에 대해서도 현재 연구 중에 있다. 우리나라에서는 최근 들어 wrap에 사용된 DEHA의 위해성 논란이 끊임없이 제기되자 국내 제조품과 수입품에 대하여 DEHA 사용을 규제하는 법적 근거를 마련하고 있다.

wrap은 내열성, 기밀성, 투명성 등이 우수하여 가정이나 업소에서 식품 포장에 널리 사용되고 있고 즉석식품, 편의식품 증가로 인해 날로 사용이 증가되고 있는 추세에 있다.^{14,15)} wrap의 재질은 주로 PE와 PVC가 사용되고 있으며 PE보다는 PVC 재질의 wrap이 투명성과 작업성이 좋으므로 업소에서는 PVC가 선호되고 있다.¹⁵⁾ PVC wrap에 사용된 가소제는 식품과 접촉했을 때 식품으로 이행될 가능성이 있으며 접촉된 식품이 지방성이나 뜨거운 음식인 경우 그 가능성은 더욱 높아진다.¹⁶⁾ 이 등¹⁷⁾의 연구에서도 DEHA가 함유된 wrap으로 식품을 포장했을 때 식품에 이행된 DEHA 함량은 식품의 지방함량에 비례하고 식품의 지방함량이 비슷한 경우라도 뜨거운 식품에서 높게 나타났다 고 하였다. 따라서 PVC wrap의 안전성 확보를 위해서는 지방성식품, 뜨거운 식품에의 사용은 가급적 피하고 장기간 보존하는 식품에는 사용하지 않는 등 DEHA의 노출을 최소화하여야 하며, 향후 DEHA 대신 안전성이 입증된 가소제를 사용함으로써 내분비계장애물질에 대한 우려가 없는 제품

Table 3. The plasticizer contents in PVC wraps

Sample No.	Plasticizer contents (g/kg)								Type of use
	DEP	DPrP	DBP	DPP	DCHP	BBP	DEHP	DEHA	
1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	308.3	Commercial
2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	238.4	Commercial
3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	203.1	Commercial
4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	290.9	Commercial
5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	188.9	Household

ND: Not detected, DEP: diethyl phthalate, DPrP: di-n-propyl phthalate, DBP: di-n-butyl phthalate, DPP: di-n-pentyl phthalate, DCHP: dicyclohexyl phthalate, BBP: butylbenzyl phthalate, DEHP: di-(2-ethylhexyl) phthalate, DEHA: di-(2-ethylhexyl) adipate

이 생산되도록 노력하여야 할 것이다.

2. 식품용 PVC 용기

과자류 등의 PVC 용기 재질에 함유된 가소제에 대한 분석결과는 Table 4에 나타내었다. 조사대상 35건 중 31건(88.6%)에서는 8종의 가소제가 검출되지 않았고 4건(11.4%)에서 사용금지 가소제인 DEHP가 검출되었으며 재질 중 검출량은 각각 4.7g/kg, 30.7g/kg, 35.8g/kg, 54.3g/kg이었다. PVC 용기에서 검출된 DEHP 함량은 wrap에서 검출된 DEHA보다 훨씬 낮게 나타났는데 이는 식품을 담은 용기가 경질 PVC이기 때문인 것으로 사료된다. DEHP가 검출된 4건 중 검출량이 30.7g/kg인 제품만이 식품과 직접 접촉하는 용기였고 다른 3건은 다른 포장재로 1차 포장한 식품을 담은 용기로 식품과 직접 접촉하지 않는 외부용기였다. 우리나라 식품위생법에서는 식품과 직접 접촉하는 면에 대하여 기준을 적용하고 있기 때문에 식품과 직접 접촉하지 않는 외부용기에서 DEHP가 검출된 제품은 현행법상 위법은 아니지만 외부용기도 식품과 함께 취급되므로 내부용기와 동일하게 안전성이 확보해야 할 필요가 있다.

조사결과 시중에 유통되고 있는 대부분의 PVC 식품용기에는 내분비계장애추정물질로 분류된 가소제들이 사용되지 않았고 DEHP가 사용된 제품도 대부분이 식품과 직접 접촉하지 않은 외부용기로 확인되어 안전성에 대하여 우려할 수준은 아니라고 판단된다. 그러나 아직도 식품과 직접 접촉하는 PVC 용기에도 DEHP가 검출되고 있으므로 지속적인 지도감독, 교육 등을 통하여 안전성이 확보되도록 해야 할 것이다.

3. 식품 및 의약품용 PVC 포장재 (정제 및 캡셀 포장재)

식품 및 의약품의 정제 및 캡셀 PVC 포장재 40건(건강기능식품 20건, 의약품 20건)에 대한 분석결과 Table 5와 같이 재질에서 조사대상 가소제가 검출된 제품은 없었다. 따라서 현재 유통 중인 식품이나 의약품의 정제 및 캡셀 포장용 PVC에는 phthalate와 adipate계 가소제가 사용되지 않고 있음을 확인할 수 있었다. 이는 우리나라의 건강기능식품과 의약품의 경우 대부분이 우수 제조 및 품질관리기준을 적용받는 제조업소에서 생산하고 있으므로 제품과 더불어 포장재에 대해서도 철저한

Table 4. The plasticizer contents in PVC food container

Sample No.	Plasticizer contents (g/kg)								Remark
	DEP	DPrP	DBP	DPP	DCHP	BBP	DEHP	DEHA	
1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	30.7	ND	inner container
2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	4.7	ND	outer container
3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	35.8	ND	outer container
4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	54.3	ND	outer container
5~35	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	

ND: Not detected, DEP: diethyl phthalate, DPrP: di-n-propyl phthalate, DBP: di-n-butyl phthalate, DPP: di-n-pentyl phthalate, DCHP: dicyclohexyl phthalate, BBP: butylbenzyl phthalate, DEHP: di-(2-ethylhexyl) phthalate, DEHA: di-(2-ethylhexyl) adipate

Table 5. The plasticizer contents in PVC packages(type tablet and capsule)

Item	Sample No.	Plasticizer contents (g/kg)							
		DEP	DPrP	DBP	DPP	DCHP	BBP	DEHP	DEHA
Functional food packages	1~20	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Drug packages	1~20	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

ND: Not detected, DEP: diethyl phthalate, DPrP: di-n-propyl phthalate, DBP: di-n-butyl phthalate, DPP: di-n-pentyl phthalate, DCHP: dicyclohexyl phthalate, BBP: n-butylbenzyl phthalate, DEHP: di-(2-ethylhexyl) phthalate, DEHA: di-(2-ethylhexyl) adipate

품질관리를 하고 있기 때문인 것으로 사료된다. 현재 의약품용 PVC 용기·포장에 대한 가소제 규정은 우리나라의 경우 수성주사제 용기에 대해서 DEHP를 사용하도록 규정하고 있고¹⁸⁾ 유럽약전(EP)에서는 40% 이하의 DEHP를 사용하도록 규정하고 있다.¹⁹⁾ 국제환경단체 등에서는 수액용기 등의 PVC 의료용구에 사용된 DEHP에 대해서도 규제를 요구하고 있으나²⁰⁾ 세계 각국에서는 아직까지 DEHP가 인체에 위해하다는 과학적이고 객관적인 근거의 미비하여 명확한 연구 자료가 없어 구체적인 규제 방안은 마련하지 못하고 있는 실정이다.

위의 결과 현재 유통되고 있는 식품 및 의약품용 PVC 포장재는 내분비계장애물질 걱정이 없는 안전한 것으로 나타났다. 이로써 식품 포장재는 물론 가소제 사용에 대한 별도의 규정이 없는 의약품의 포장재도 안전한 제품 생산에 노력하고 있음을 알 수 있었다.

IV. 결 론

시중에서 유통되고 있는 PVC 재질의 식품용기·포장재로서 wrap 5건, 과자류 등의 용기 35건, 건강기능식품과 의약품 중 정제 및 캡셀포장재 40건을 대상으로 내분비계장애추정물질로 분류되고 있는 가소제인 DEP, DPrP, DBP, DPP, DCHP, BBP, DEHP, DEHA를 분석한 결과 다음과 같았다.

1. PVC wrap에서는 phthalate계 가소제는 검출되지 않았고 DEHA만 검출되었으며 재질에서의

검출량은 각각 188.9g/kg, 203.1g/kg, 238.4g/kg, 290.9g/kg, 308.3g/kg이었다. 이 중 DEHA가 188.9g/kg로 가장 낮게 검출된 제품은 가정용이었다.

- PVC 용기 35건 중 31건(88.6%)에서는 가소제가 검출되지 않았고 4건(11.4%)에서 사용금지 가소제인 DEHP가 검출되었으며 재질 중 검출량은 각각 4.7g/kg, 30.7g/kg, 35.8g/kg, 54.3g/kg이었다. 이 중 DEHP 함량이 30.7g/kg인 제품은 식품과 직접 접촉하는 내부용기였고 나머지 3건은 식품에 직접 접촉하지 않는 외부용기였다.
- 건강기능식품과 의약품의 PVC 포장재의 경우 내분비계장애추정물질로 분류되고 있는 phthalate 및 adipate계 가소제가 사용되지 않는 것으로 나타났다.

참 고 문 헌

- 김수근 : PVC 제조 및 PVC 압출성형과 유해성, 안전보건, 115, 34-39, 1999
- 홍수열 : PVC 없는 미래를 위하여, 폐기물21, 3(6), 64-68, 2002
- 원호연, 김일원 : 가소제의 제조특성 및 용도, 고분자과학과 기술, 6(2) 101-107, 1995
- 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

5. 장수현, 최돈웅, 김미정, 김희성, 정기숙, 구분정, 현명호, 정규혁, 장승엽 : 의약품의 플라스틱용기에 함유된 내분비계장애물질 모니터링(Ⅱ), 식품의약품안전청 내분비계장애물질연구보고서, 2001
6. U.S. Consumer Product Safety Commission (CPSC) : The Risk of Chronic Associated with Exposure to Diisononyl Phthalate(DINP) in Childres's Products, December, 1998
7. Filed, E.A., Price, C.J., Sleet, R.B., George, J.D., Mart, M.C., Myers, C.B., Schwetz, B.A. and Morrissey, R.E. : Developmental toxicity evaluation of diethyl and dimethyl phthalate in rats, *Teratologt*, 48, 33-44, 1993
8. Kim, M.S. : Simultaneous GC/MS Analysis of Total and I-ividual Phthalic esters, Master's Program in Chemistry Graduate School of Konkuk University, 2004
9. Lee, J.S., Yun, Y.J., Chung, G.W., Myoung, Y.C. and Lee, S.Y. : Analysis of Phthalate esters in Plastic Products, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, 14(5), 609-615, 2003
10. Tstumra, Y., Ishimitsu, S., Nakamura, Y., Yoshii, K., Kaihara, A. and Tonogai. Y. : Di-(2-ethylhexyl) phthalate contaminatio of retail packed lunches caused by PVC gloves used in the preparation of foods. *Food Additives Contaminants*, 18(6), 569-579, 2001
11. Ministry of Health and Welfare, Life and Health Bureau. : About the Use of PVC gloves to Foods (14 June 2000), Tokyo, 2002
12. Petersen J.H. and Breindahl T. : Plasticizers in total diet samples, baby food and infant formulae, *Food Additives Contaminants*, 17(2), 133-141, 2000
13. 식품의약품안전청 : 식품공전, 2002
14. Nam, S.H., Kim, M.G. and Kwon, Y.J. : The Volatile Organic Compounds Released from PVC Food Wrapping Film at Normal Use Condition, *Analytical Science & Technology*, 13(5), 683-692, 2000
15. 김형일 : 식품포장용 랩에 관한 상식, 소비자를 위한 식품의약품 정보, 식품의약품안전청, 2002
16. Petersen, J.H, Lillemark, L. and Lund, L. : Migration from PVC cling film compared with their field of application. *Food Additives Contaminants*, 14(4), 345-353, 1997
17. 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(4), 479-485, 2001
18. 식품의약품안전청 : 대한약전 제8개정, 2002
19. EUROPEAN PHARMACOPOEIA, 4th Edition, 2002
20. <http://www.greenpeace.org/majordomo/index-press-releases/1999/msg00057.html>