

## 불고기 소스용 유리병 가스켓에서의 가소제 정량

이정표<sup>1</sup> · 이근택<sup>2,†</sup>

<sup>1</sup>(주)세이프케미컬, <sup>2</sup>강릉원주대학교 식품과학과

### Determination of Plasticizers in the Gasket of Glass Bottle for *Bulgogi* Sauces

Jung Pyo Lee<sup>1</sup> and Keun Taik Lee<sup>2,†</sup>

<sup>1</sup>Safe Chemicals Co., Ltd.

<sup>2</sup>Department of Food Science, Kangnung-Wonju National University

**Abstract** This study was conducted to investigate the safety status of gasket of glass bottle being used for the *Bulgogi* sauce. The content of plasticizers in the gasket and their migrated amounts into *Bulgogi* sauce were determined. Among the plasticizers analyzed, only di-isodecyl phthalate (DIDP) was detected in the range between 30.6 and 35.9% from 6 samples. None of the plasticizers was detected in the sauce. Therefore, it can be concluded that the safety status of the gasket tested met the requirement of limit values as prescribed for the migration test of food packaging utensils, containers and packages of the Korea Food Code.

**Keywords** Plasticizer, gasket, migration, *Bulgogi* sauce

## 서 론

식품포장재는 기능 우선의 편리성이나 경제성보다 안전성이 우선적으로 고려되어야 한다는 소비자들의 인식이 확산되어 가고 있다. 특히 식품포장재의 안전성에 대한 소비자들의 관심은 내분비계장애물질이나 중금속등 유해물질들이 식품포장재를 통해 인체내로 전이될 수 있는 가능성에 대한 언론 보도 이후 크게 증가되는 추세이다. 식품포장재에는 가공성이나 저장성 향상을 위하여 가소제나 향산화제 등 다양한 첨가제들이 사용되고 있다. 그러므로 이러한 물질들의 안전성 확보 차원에서 명확한 위생관련 규정의 제정과 평가를 통하여 식품포장재를 관리할 필요가 있다. 그 중에서도 가소제는 식품포장재에 가공성, 유연성 등을 부여하기 위해 첨가되는 비휘발성 유기물질로 식품용도 뿐만 아니라 윤활유, 화장품 향성분의 전달체로서도 사용된다<sup>1)</sup>.

가소제는 화학구조에 따라 프탈레이트류, 아디페이트류, 폴리에스테르류 등 다양하며, 가소제 중 프탈레이트류는

polyvinyl chloride(PVC)와의 상용성이 좋아 가장 광범위하게 사용되고 있으나, 몇몇 물질들은 캐나다 World Wildlife Fund(WWF) 및 일본 National Institute of Health Science (NIHS)에서 내분비계장애추정물질로 분류하는 등 보건환경 분야에서 그 안전성에 대한 우려가 증가하고 있는 추세이다<sup>2)</sup>. 또한 Shaman 등<sup>3)</sup>은 식품용으로 사용되는 PVC재질로부터 프탈레이트 및 아디페이트 에스테르가 식품에 이행될 가능성이 있다고 했다. 특히, 식품의 지방함량이 높거나 제조과정 중 살균 또는 멸균 처리되는 등 고온에 노출되는 경우 포장재로부터의 물질 이행이 높아질 가능성은 많다<sup>4)</sup>. 예를 들어, Petersen과 Naamasen<sup>5)</sup>의 연구에서는 지방함량이 8.8과 19.4%인 분쇄돼지고기를 5°C에서 하루 동안 저장하였을 때 각각 6.2와 18.0 mg/kg의 di-(2-ethylhexyl) adipate (DEHA) 이행량을 나타내어 지방함량이 높을수록 이행량이 증가하였다고 보고한 바 있다. 그리고 Castle 등<sup>6)</sup>은 합성수지 포장재를 오븐이나 전자렌지에 사용한 경우 가열온도가 높아질수록 이행량이 높았다고 보고한 바 있다. 또한 Lau와 Wong<sup>7)</sup>의 연구에서도 지방함량이 높을수록 식품 포장용 랩에서 식품으로의 이행량이 높았다고 보고된 바 있다.

일부 유리병제품의 가스켓에서 가소제가 기준치 이상으로 식품으로 이행된다는 보고가 있었다<sup>8)</sup>. Frankhauser-Noti

<sup>†</sup>Corresponding Author : Keun Taik Lee  
Department of Food Science, College of Life Science, Kangnung-Wonju National University, 123 Jibyun-dong, Gangneung 210-702, Korea  
E-mail : <leekt@gwnu.ac.kr>

등<sup>9)</sup>에 따르면 유동성이 있는 기름형태의 지방함량이 3%이상인 식품, 예를 들면 토마토소스, 올리브페이스트나 아시아 국가에서의 소스제품, 또는 참치나 죽순 또는 버섯등을 기름에 담그어 놓은 제품들에서 이러한 문제들이 발생될 가능성이 높다고 하였다.

이와 같이 재질 중 잔류하는 가소제는 식품과 접촉시 식품으로 이행될 수 있으므로 국외에서는 여러 식품류에 이행되는 합성수지 제조시 첨가하는 여러 유해 가능한 식품용기 포장재에서 물질들의 이행량을 조사하여 안전성 여부에 대한 검토가 활발히 이루어져 왔고 각국에서는 이에 대한 기준규격을 제정하였다. 유리병 가스켓에 많이 사용되는 프탈레이트계 가소제에 대하여 유럽연합에서는 butyl benzyl phthalate(BBP), di-(2-ethylhexyl) phthalate(DEHP), di-n-butyl phthalate(DBP), 일차포화 C8-C10 알코올(C9 비율 > 60%)과의 디에스터 프탈레이트, 일차포화 C9-C11 알코올(C10 비율>90%)과의 디에스터화 프탈레이트 등 5종의 프탈레이트에 대하여 용도제한이나 용출기준등 규격이 마련되어 있다<sup>10)</sup>. 예를 들면 BBP의 경우 반복 사용되는 용기 포장재나 유아용식품을 제외한 비지방성식품과 접촉하는 일회용용기포장재로서 최종 제품에 0.1% 이하 그리고 특정이행량은 식품시물란트 1 kg에 대하여 30 mg/kg 이하로 규정되어 있다. 국내에서는 최근 식품용 기구 및 용기포장 제품의 수입이 증가함에 따라 플라스틱을 부드럽게 만들기 위해 첨가하는 프탈레이트 및 아디페이트계 가소제 6종에 대한 관리 기준을 신설했다<sup>11)</sup>. 즉, DBP, BBP, di-n-octyl phthalate (DOP), di-isodecyl phthalate(DIDP), di-isononyl phthalate (DINP), DEHA에 대한 용출규격으로서 DBP 0.3 mg/L, BBP 30 mg/L, DOP 5 mg/kg, DIDP 9 mg/kg, DINP 9 mg/L, DEHA 18 mg/kg이하로 제정하였다. 국내에서도 지금까지 여러 형태의 이행량과 재질 중 함량 분석이 이루어졌지만<sup>12-14)</sup> 아직까지 국내 시장에 양념육 소스를 담은 유리병의 가스켓에서의 가소제 정량과 소스로 이행된 가소제 함량을 조사한 연구는 수행된 바 없다. 따라서 본 연구는 불고기 양념육 소스용 유리병의 가스켓 재질에서의 가소제 함량 및 식품으로의 가소제 이행량을 측정하여 국내에 유통중인 육양념 소스용 가스켓에 대한 식품포장 용기로서의 안전성을 파악하고자 수행하였다.

## 재료 및 방법

### 1. 실험재료

Table 1에 나타난 바와 같이 실험에서 사용된 육양념류 유리병 용기로서 2005년 6월부터 2006년 2월까지 돼지불고기소스와 소불고기소스 제품을 각각 3종씩씩 시중에서 직접 수거하여 병마개 부분의 PVC재질인 가스켓과 가스켓 부분에 묻은 식품, 그리고 식품의 윗 부분에서 각각 채취하여 공시 시료로 사용하였다.

### 2. 표준 물질, 시약 및 조자기구의 준비

가소제 분석을 위한 표준시약으로서 di-ethyl phthalate (DEP), di-n-propyl phthalate(Dppr), DBP, di-n-pentyl phthalate (DPP), BBP, di-cyclohexyl phthalate(DCHP), DEHP와 DIDP, 그리고 DEHA는 Aldrich(USA)로부터 구입하여 사용하였다. 추출 및 분석 단계에서 사용된 테트라히드로퓨란(THF)과 메탄올은 Fisher(USA), 아세톤, 노르말헥산, 그리고 디클로로메탄은 Junsei(Japan)에서 각각 구입하여 사용하였다. 분석에 사용된 증류수는 3차 증류수였으며 모든 조자기구들은 사용 직전에 3차 증류수, 노르말헥산 및 디클로로메탄으로 2회 세척과 건조 후 사용하였다.

### 3. 분석장비 및 조건

가소제는 GC/FID(GC 14B, Shimadzu, Japan)를 이용하여 Table 2의 방법으로 정량분석하였다.

### 4. 표준용액의 조제 및 검량선 작성

가소제 표준물질로서 DIDP를 제외한 8종의 가소제는 노르말헥산으로 50, 100, 500과 1,000 ppm의 농도로, DIDP는 100, 500, 1,000과 2,000 ppm의 농도로 각각 함유되게 혼합표준용액을 제조하여 내부표준물질(internal standard)로 벤질벤조에이트 500 ppm을 각각 첨가하여 직경 0.45 mm의 PVDF membrane filter에 여과한 후 GC를 이용하여 분석하였다.

### 5. 가소제 분석 시료의 준비

서로 다른 회사에서 제조된 유리병에 담겨진 돼지불고기

**Table 1.** Sample specification of glass bottles used for *Bulgogi* meat sauces

Sample No.	Manufacturer	Composition	Weight (g)
Sauce 1	O Corp.	Glass bottle/ Gasket (PVC)/ Fe cap	245
Sauce 2	O Corp.	Glass bottle/ Gasket (PVC)/ Fe cap	245
Sauce 3	C Corp.	Glass bottle/ Gasket (PVC)/ Fe cap	250
Sauce 4	C Corp.	Glass bottle/ Gasket (PVC)/ Fe cap	250
Sauce 5	H Corp.	Glass bottle/ Gasket (PVC)/ Fe cap	240
Sauce 6	H Corp.	Glass bottle/ Gasket (PVC)/ Fe cap	240

소스와 소불고기소스 제품을 시중에서 수거한 후 실험실에서 25°C 인큐베이터에서 3일간 방치하였다. 그 다음 Page와 Lacroix의 방법<sup>15)</sup>에 따라 가스켓에 노출된 식품의 표면으로부터 약 1 cm 아래까지 시료를 채취하여 500 mL 삼각플라스크에 담았다. 한편, 가스켓과 접촉되지 않았던 부분의 시료는 6개의 시료 중 2개를 선택해 9종의 가소제를 각각 200 ppm씩 첨가한 후 식품 시료에서의 추출과 동일한 방법으로 전처리하여 회수율을 조사하였다.

**6. 가스켓에서의 가소제 함량**

日本食品衛生法・註解<sup>16)</sup>의 방법에 따라 포장된 식품을 개봉 후 마개 안쪽에 가스켓을 노르말헥산으로 세척한 칼로 절취해 작은 조각으로 자른 후 0.1~0.3 g을 취해 50 mL THF용액에 용해시키고 200 mL의 메탄올을 가하여 고분자를 석출시켜 여과한 후 농축하여 2 mL vial에 담았다. Vial에 담은 시험용액을 완전히 농축시켜 500 ppm의 농도로 노르말헥산에 녹인 내부표준물질 벤질벤조에이트 2 mL에 다시 녹여 직경 0.45 mm의 PVDF membrane filter로 여과 후 GC로 분석하였다.

**7. 육소스류으로의 가소제 이행량 측정**

이 등<sup>17)</sup>의 방법에 따라 시료가 담긴 500 mL 삼각플라스크에 70%(v/v) 아세톤을 시료가 잠길 만큼 충분히 넣은 후 10분간 상온에서 초음파 추출하였다. 아세톤은 Whatman No. 1 여과지에 여과시켜 분별깔때기에 담고 이어 아세톤 양의 1/3정도의 메틸렌클로라이드를 첨가하였다. 시료는 충분한 양의 노르말헥산을 이용하여 상온에서 초음파로 5분간 다시 추출하여 추출한 액을 아세톤으로 했던 것과 같은 방법으로 분별깔때기에 담았다. 이 과정을 3

회 반복하여 시료로부터 가소제가 완전히 추출되도록 하였다. 용액이 3층으로 분리되어 있는 분별깔때기를 마개로 막은 후 흔들어 처음 두세번은 가스를 빼 준 다음 20분간 교반하였다. 교반 후 하층액을 비이커에 옮겨 담아 노르말헥산을 넣고 5분간 상온에서 초음파 추출하고 상층액만 분별깔때기에 옮겨 담았다. 이 과정 역시 3회 반복하였다. 이렇게 추출된 액을 rotary vacuum evaporator를 이용하여 농축한 뒤 노르말헥산으로 50 mL 정용한 다음 1 mL를 취하여 2 mL vial에 옮겨 담고 완전히 농축시켜 500 ppm의 농도로 노르말헥산에 녹인 내부표준물질 벤질벤조에이트 1 mL에 다시 녹인 후 직경 0.45 mm의 PVDF membrane filter로 여과 후 GC로 분석하였다.

**결과 및 고찰**

**1. 가소제 회수율**

소스로 이행된 가소제를 정량하기 위하여 6개의 시료 중 돼지불고기소스와 소불고기소스 각각 1개씩을 선택해 표준물질로 사용한 9개의 가소제를 각각 200 ppm씩 첨가한 후 식품 시료에서의 추출과 동일한 방법으로 전처리하여 회수율을 조사하였으며 그 결과는 Table 3과 같았다. 소스 1 및 2에서 BBP의 회수율이 95.1% 및 93.5%로 가장 높았고 소스 2에서 DIDP의 회수율이 81.3%로 가장 낮은 값을 보였지만 전체적으로 모든 가소제에 대하여 80% 이상의 양호한 회수율을 얻을 수 있었다.

**2. 가스켓 재질에서의 가소제 함량 측정**

3개 회사에서 2개씩 총 6종의 소스류에 대해 가스켓에 포함되어 있는 가소제 함량 측정 결과를 Table 4에 나타내었다. 본 실험에서는 표준물질로 이용된 9가지 프탈레이트 및 아디페이트 에스테르 중 DIDP만 조사된 6개 모든 가스켓 시료에서 검출되었고 나머지 가소제들은 검출되지 않았다.

스위스에서 조사된 연구에 따르면 유럽연합에서는 유리병에는 가소제가 약 25~45%의 농도로 사용되는데 epoxidized soy bean oil(ESBO)이 가장 많이 사용되고 그 외 DIDP, DIDP, DINP, DEHP이 사용되며 일부 sebacates, DEHA, epoxidized linseed oil(ELO), acetyl tributyl citrate(ATBC, Citroflex A)과 acetylated mono/diglycerides 등이 사용되고 있다고 보고된 바 있다<sup>8)</sup>. 일본 시장에 유통중인 총 82개의 일본제 및 수입제 유리병 가스켓 중 가소제 함량을 조사한 결과 DEHP가 18개 시료에서 19.5~31.7%. 조사된 시료중 가장

**Table 2.** Analysis conditions of GC for the determination of plasticizers

Instrument	Shimadzu GC-14B
Column	Alltech ATTM-5(5% Phenyl-95% Methylpolysiloxane) 30 m × 0.25 mm × 0.25 mm
Carrier gas & flow rate	He, 1.07 mL/min (constant flow)
Injector temperature & mode	280°C with split ratio 80:1
Detector temperature	300°C
Oven temperature/time	200°C(1 min) → 10°C/min → 250°C(5 min) → 10°C/min → 300°C(10 min)

**Table 3.** Recovery ratio of plasticizers from *Bulgogi* meat sauces

Food	Recovery ratio (%)								
	DEP	Dprp	DBP	DPP	BBP	DEHA	DCHP	DEHP	DIDP
Sauce 1	85.6	86.4	93.5	89.5	95.1	90.5	92.5	86.7	92.3
Sauce 2	82.1	85.3	93.2	87.1	93.5	87.2	93.1	90.3	81.3

**Table 4.** Phthalates and adipate esters contained in gasket of glass bottle for *Bulgogi* meat sauces

Food	Plasticizer (% , w/w)								
	DEP	Dprp	DBP	DPP	BBP	DEHA	DCHP	DEHP	DIDP
Sauce 1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	34.6
Sauce 2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	35.1
Sauce 3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	35.9
Sauce 4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	34.6
Sauce 5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	34.8
Sauce 6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	35.4

n.d. : not detected

**Table 5.** Phthalates and adipate esters migrated into *Bulgogi* meat sauces

Food	Plasticizer (% , w/w)								
	DEP	Dprp	DBP	DPP	BBP	DEHA	DCHP	DEHP	DIDP
Sauce 1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sauce 2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sauce 3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sauce 4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sauce 5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sauce 6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

n.d. : not detected

놓은 비율로 검출된 것은 DIDP로서 총 23개의 시료에서 13.6~37.6%의 수준으로 검출되었다. 그 외 DINP나 diacetyl lauroyl glycerol(DALG)이 각각 3개와 5개의 시료중에서 발견되었다고 보고되었다<sup>18)</sup>. 현재 국내에서는 DEHP의 경우 안전성 관련 논란이 일어 사용이 금지되고 있는데 이의 대체물로써 DIDP가 주로 사용되고 있는 것으로 추측된다<sup>19)</sup>.

### 3. 육소스류 중 가소제 이행량 측정

가스켓에서 식품으로 이행된 가소제의 검출량을 Table 5에 나타내었다. 모든 시료에서 34.58~35.90%의 범위로 함유되어 있는 것으로 확인되었던 DIDP는 식품에서는 검출되지 않았다. 이는 일반적인 병의 유통 조건하에서 가스켓과 식품이 직접 접하기 어렵기 때문에 재질 중 높은 함량에도 불구하고 이행이 되지 못한 것으로 추측된다. 따라서 이에 대한 보충 실험으로 가스켓과 식품이 직접 접촉하도록 병을 거꾸로 놓은 상태에서 25°C 인큐베이터에서 7일간 저장 후 분석하여 본 결과 DIDP는 검출되지 않았다. 이는 DIDP가 분자량이 442.54로 다른 가소제보다 커 식품으로의 이행속도가 비교적 늦고 다수의 이성체를 가지고 있어 검출한계가 43.48 µg/g로 다른 가소제의 검출한계 범위인 2.79~3.44 µg/g에 비해 높기 때문으로 사료된다.

## 요 약

국내에서 불고기소스용 유리병을 수집하여 가스켓에 함

유되어 있는 가소제 함량을 정량하고 소스로의 이행실험을 하였다. 가스켓에서의 가소제 함량은 DIDP만 34.6~35.9% 범위로 검출되었고, 소스에서의 가소제는 검출되지 않았다. 유럽연합과 국내의 관련 법규에서의 가소제 용출 기준을 감안할 때 조사된 모든 가스켓 시료들은 현행 기준 규격에 적합한 것으로 확인되었다.

## 참고문헌

- Steiner I., Scharf L., Fiala F. and Washuti J. 1998. Migration of di-(2-ethyl-hexyl) phthalate from PVC child articles into saliva and saliva simulant. *Food Additives and Contaminants* 15: 812-817.
- Kwak, I.S., Kang, G.J., Eom, M.O., Jeon, D.H., Kim, H.I., Sung, J.H., Choi, J.M., Lim, E.K. and Lee, Y.J. 2005. A simultaneously analytical method of phthalate and adipate plasticizers in food packaging by Dual-Column GC-FID System. *Journal of Food Hygiene and Safety* 20: 277-283.
- Sharman, M., Read, W.A., Castle, L. and Gilbert, J. 1994. Levels of di-(2-ethyl-hexyl)phthalate and total phthalate ester in milk, cream, butter and cheese. *Food Additives and Contaminants* 11: 379-395.
- Baner, A., Bieber, W., Figge, K., Franz, R. and Piringer, O. 1992. Alternative fatty food simulants for migration testing of polymeric food contact materials. *Food Additives and Contaminants* 9: 137-148.
- Petersen, J.H. and Naamansen, E.T. 1998. DEHA-plasticized PVC for retail packaging of fresh meat. *Z. Leben. Unters. Forsh.* 206: 156-160.

6. Castle, L., Jickells, S.M., Gilbert, J. and Harrison, N. 1990. Migration testing of plastics and microwave-active materials for high-temperature food-use applications. *Food Additives and Contaminants* 7: 779~796.
7. Lau, O.W. and Wong, S.K. 1996. The migration of plasticizers from cling film into food during microwave heating-effect of fat content and contact time. *Packaging Technology and Science* 9: 19~27.
8. Fankhauser-Noti, A., Fiselier, K., Biedermann-Brem, S., Biedermann, M., Grob, K., Armellini, F. 2005. Epoxidized soy bean oil (ESBO) migrating from the gaskets of lids into food packed in glass jars. *European Food Research & Technology* 221: 416-422.
9. Frankhauser-Noti, A. and Gron, K. 2006. Migration of plasticizers from PVC gaskets of lids fro glass jars into oily foods. 2006. *Trends in Food Science & Technology* 17: 105-112.
10. EC. 2008. Food Contact Materials: Substances listed in EU Directives on plastics in contact with food. pp. 25.
11. Korea Food and Drug Administration. 2009. Notification No. 2009-29 (2009. 5. 13).
12. Lee, K.H., Kwon, K.S., Jeong, D.Y., Jeon, D.H., Choi, B.H., Sung, J.H. and Lee, C.W.. 1999. Studies on epoxidized soy bean oil migrated from plastic products into foodstuffs. *Annual Report of Korea Food & Drug Administration* 3: 159~166.
13. Lee, K.T., Gyoung, Y.S. and Park, T.K. 1990. Studies on the analysis of DOA in PVC wrap film and its migration into foodstuffs. *Korean Journal of Food Science and Technology* 22: 145~149.
14. Sung, J.H., Kwon, K.S. and Lee, K.H. 2000. A method for analysis of styrene dimer and trimer in foods and containers. *Korean Journal of Food Science and Technology* 32: 1234~1243.
15. Page, B.D. and Lacroix, G.M. 1995. The occurrence of phthalate ester and di-2-ethylhexyl adipate plasticizers in Canadian packaging and food sampled in 1985-1989: a survey. *Food Additives and Contaminants* 12: 129~151.
16. Pharmaceutical Society of Japan. 2000. *Method of Analysis in Health Science*. Keumwon Press, pp. 198-199.
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. 2001. A study of phthalate and adipate esters in food packaging and packaged foods. *Korean Journal of Food Science and Technology* 33: 479~485.
18. Hirayama, K., Tanako, H., Kawana, K., Tani, T. and Nakazawa, H. 2001. Analysis of plasticizers in cap-sealing resins for bottled foods. *Food Additives and Contaminants* 18: 357~362.
19. Lee, K.H., Jeon, D.H., Jeong, D.Y., Choi, B.H., Kim, S.W. and Lee, C.W. 2000. A method for simultaneous analysis of phthalate esters and Di-(2-ethylhexyl) adipate migrated from PVC wraps into fatty food. *Korean Journal of Food Science and Technology* 32: 1244~1250.