

## PET 생수병 내 휘발성 물질의 동정 및 이행량 분석

정의민 · 김동주<sup>1</sup> · 이근택\*

강릉원주대학교 식품가공유통학과, <sup>1</sup>강릉원주대학교 공동실험실습관

### Identification of the Volatile Compounds in Polyethylene Terephthalate Bottles and Determination of Their Migration Content into Mineral Water

Eui Min Jung, Dong Joo Kim<sup>1</sup>, and Keun Taik Lee\*

Department of Food Processing and Distribution, Gangneung-Wonju National University

<sup>1</sup>The Center for Scientific Instruments of Gangneung-Wonju National University

**Abstract** This study was carried out to identify the volatile organic compounds (VOCs) in polyethylene terephthalate (PET) bottles and to determine the extent to which VOCs migrate into mineral water during the bottling process and storage. A greater amount of nonanal and decanal was generated from the PET bottles than from the PET preforms. Benzene, ethylbenzene, nonanal, and vinyl benzoate were identified from the PET bottles when the incubation temperature of the headspace solid-phase microextraction (HS-SPME) sampler was set to 60, 80, and 100°C. As the incubation temperature increased, the concentrations of nonanal, vinyl benzoate, and decanal increased significantly. When the high-density polyethylene (HDPE) PET bottle caps were extracted with dichloromethane, the level of Irgafos 168 was found to be 206±20.1 µg/g. The concentration of 2,4-di-*tert*-butylphenol in water was 4.80±0.2 µg/L. Therefore, it is necessary to avoid exposing PET and HDPE resins to high temperatures during the manufacturing process and storage of bottled water.

**Keywords:** PET, high density polyethylene, volatile compound, migration, bottled water

## 서 론

Polyethylene terephthalate (PET)는 병(bottle)과 트레이(tray) 형태로 다양한 식품에 광범위하게 사용되고 있다(1). 또한 PET는 투명성, 기계적 강도, 물리화학적 성질 등이 우수하여 음료, 장류나 식용유 같은 식품류의 용기로 유리병이나 캔을 대체해 나가고 있다. 현재 생수 용기로 PET병이 주로 사용되고 있는데 PET병에 포장된 생수의 위생적 문제에 대하여 소비자의 관심이 크게 증가하고 있으며 이에 대한 연구들도 활발히 이루어지고 있다. 그러나 지금까지 PET 생수병의 품질관리 체계는 포장재의 품질적인 문제보다는 미생물의 안전성에 더 많은 비중을 두고 있는 실정이다(2).

PET는 원료 물질 또는 성형 후 잔존하는 저분자 물질이 식품으로 이행(migration)될 수 있으며, 특히 생수는 역치(threshold value)가 낮으므로 포장재로부터 휘발성 물질이 이행됨에 따라 생수에서 이취나 비정상적인 냄새가 유발되는 등 관능적 품질에 크게 영향을 받을 수 있다. 일반적으로 PET병은 PET수지를 고온으로 용융시켜 preform(사전 성형품)을 만든 다음 다시 열을 가하여 사출 블로우 성형(injection blow moulding) 방법으로 만들어

진다. PET병을 성형한 이후 휘발성 물질이나 이취 제거를 위해 일정 기간 동안 숙성시키고 나서 생수를 충전하지만, PET 재질 내에서 분해되어 유리된 상태로 존재하는 물질들은 시간이 흐름에 따라 서서히 확산을 통해 생수로 이행될 수 있다(3). PET 재질의 포장재에서 이행될 수 있는 물질로는 단량체(monomer)와 잔존 올리고머(oligomer), 성형 과정의 분해산물인 aldehyde류, 촉매제로 쓰이는 안티몬(Sb), 그리고 기타 첨가제 등으로 구분될 수 있다(4). 국내 식품 용기 포장재의 이행 실험 방법에 따라 60°C에서 30분간 비지방성 모사 용매(non-fatty food simulants)를 사용하여 PET 포장재에서의 특정 이행량을 분석한 결과 여러 특정 물질들(TPA, MHET, BHET, A2 group, A3 group, S2 group, S3 group, cyclic dimer, and cyclic trimer)의 이행량은 0.23-1.93 µg/dm<sup>2</sup> 수준이었다고 보고된 바 있다(5). PET병에 담긴 생수를 25°C와 35°C에서 각각 저장한 결과 formaldehyde (FA)의 함량은 점차 증가하여 180일차에 최고 890.6 µg/L까지 증가한 후 감소하였고, acetaldehyde (AA)는 150일 후 최고 1,024.6 µg/L까지 증가된 다음 감소하였다고 보고된 바 있다(6). 또한 이러한 PET병 생수 제품에서의 이취에 대한 관능검사에서 자외선에 노출된 생수는 35°C에서 60일 이후부터 관능적인 유의적 차이가 식별되기 시작하였으며 암실에서 상온 저장된 생수에서도 120일 이후에는 모든 시료군에서 대조군 생수와 차이가 식별되었다고 보고된 바 있다(6). 지금까지 PET병 생수에서 휘발성 물질들과 같은 다양한 극미량의 이취 원인 물질을 규명하기 위해서 여러 가지 방법과 분석 장비를 활용하여 조사되었다(7-9).

PET병 재질뿐만 아니라 병마개(cap)로 사용되는 high density polyethylene (HDPE)은 제조 시 첨가되는 첨가제, 단량체나 올리고머 등 포장재에 함유되어 있던 미반응 물질들이 식품으로 이

\*Corresponding author: Keun Taik Lee, Department of Food Processing and Distribution, Gangneung-Wonju National University, Gangneung, Gangwon 210-702, Korea  
Tel: 82-33-640-2333  
Fax: 82-33-647-4559  
E-mail: leekt@gwnu.ac.kr  
Received September 3, 2013; revised October 28, 2013;  
accepted November 3, 2013

행되어 식품의 관능학적 품질이나 위생학적 관점에서 제품 소비에 영향을 주고 나아가서 관련 산업 차원에서 사회적 문제가 야기될 소지가 있다(10). 생수용 PET병의 cap은 대부분 HDPE로 제조되는데 중합 제조 시 항산화제인 Irgafos 168이 약 0.15%(w/w)의 수준으로 첨가된다고 보고된 바 있다(11). 그리고 HDPE 용기 포장재에 첨가된 Irgafos 168의 분해물질인 2,4-di-*tert*-butylphenol (2,4-DTBP)의 이행으로 인하여 생수의 관능학적 품질이 영향을 받는다고 알려져 있다(12-14).

따라서 본 연구에서는 PET preform, 성형된 PET병, 그리고 PET병 제품의 생수에서 headspace solid phase microextraction (HS-SPME) GC/MS를 통해 FA와 AA를 제외한 기타 휘발성 물질을 동정하고 HDPE cap으로부터의 이행 물질을 파악하여 생수에서 2,4-DTBP의 이행량을 분석하고자 하였다. 이러한 연구를 통해 PET 또는 HDPE 제조와 생수 제품의 올바른 품질관리 정보를 제공하고 소비자의 안전에 기여하고자 수행되었다.

## 재료 및 방법

### 실험재료

생수 제조 회사인 B사로부터 PET병에 충전된 500 mL 생수 제품을 공여 받았다. 공시 시료는 생산된 지 1주일 이내의 제품이었다. 또한 성형 공정에 따른 휘발성 물질의 함량 분석을 위하여 B사의 preform과 성형된 1.5 L amorphous (A) PET 용기를 각각 공여 받아 공시 시료로 사용하였다. 또한 PET병에 사용되는 cap도 B사에서 공여 받아 공시 시료로 사용하였다.

### 표준시약 및 용매

HDPE cap에 포함된 항산화제와 항산화제의 분해 물질 분석을 위한 표준물질로서 Irgafos 168은 Ciba-Geigy (Basel, Switzerland)사에서, 2,4-DTBP은 Tokyo Chemical Industry (Tokyo, Japan)사에서 각각 구입하였다. Stock solution은 HPLC용 methanol을 이용하여 각각 1,000 µg/mL의 농도로 제조하여 냉장 보관하였다. 분석을 위해 사용된 dichloromethane, methanol과 water는 Fisher (Waltham, MA, USA)사의 HPLC급을 구입하여 사용하였다.

### 생수용기(PET)의 휘발성 물질 분석

휘발성 물질 분석을 위해 Auto HS-SPME sampler가 장착된 GC/MS (7890N GC/5975C MSD, Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA)를 이용하였고 분석 조건은 Table 1과 2와 같다. Preform과 성형된 PET를 잘게 조각낸 후 동결분쇄기(6700 Freezer Mill, SPEX, Metuchen, NJ, USA)를 이용하여 분말 형태로 만들어 1.0 g을 취한 다음 20 mL screw cap vial에 넣고 HS-SPME법으로 분석하였다. 그리고 성형된 PET는 추가로 HS-SPME의 incubation 온도를 60°C, 80°C와 100°C로 설정하여 온도 상승에 따른 비교 실험을 하였다.

### Soxhlet 추출을 통한 cap에서의 Irgafos 168 분석

2,4-DTBP 발생의 원인 물질로 알려진 Irgafos 168의 동정을 위해 cap을 Soxhlet 추출하여 분석하였다. PET병에 사용되는 깨끗한 cap을 B 음료 회사에서 공여 받아 5 mm×5 mm 정도의 크기로 잘게 자른 다음 3.0 g을 취하여 추출관에 넣고 Soxhlet 장치에 연결하였다. 이때 추출 용매로서 dichloromethane 200 mL를 Soxhlet 장치에 넣고 10시간 이상 추출하였다. 추출 후 남은 용액을 rotary evaporator (N-1000, EYELA, Tokyo, Japan)를 통해 농축시켰다. 여기에 methanol 2 mL를 가하여 초음파세척기로 잘

**Table 1. Conditions of headspace SPME sampler for the analysis of volatile organic compounds**

Mode	SPME-agitated-heated
Incubation temp.	60°C, 80°C, 100°C
Agitator on time	5 s
Fiber	65 µm PDMS/DVB
Extraction time	900 s

**Table 2. Conditions of GC/MS for the analysis of volatile organic compounds**

Model	Agilent 7890A GC system/7975 MS
Column	Agilent DB-5ms (30 m×0.25 mm I.d., 0.25 µm thickness)
Oven temp.	60°C (1 min)→15°C/min→230°C (5 min)
Flow rate	He, 1 mL/min (constant flow)
Injection temp.	250°C
Injection volume	1 µL
Analytical mode	SCAN mode ( <i>m/z</i> 50-550)
Ionization energy	70 eV

**Table 3. HPLC conditions for the analysis of Irgafos 168**

Model	Agilent 1100 series
Column	Zorbax ODS (C18) (250 mm×4.6 mm×5 mm)
Column oven	40°C
Mobile phase	A) 100% methanol, B) 100% water
Flow rate	1.2 mL/min
Gradient	2 min 80% (A); 20 min 100% (A); 100% (A)
Injection volume	10 µL
Detection	UV at 276 nm

녹인 후, 0.45 PTFE syringe filter로 여과하여 HPLC로 분석하였다. HPLC의 분석 조건은 Table 3과 같다.

### 생수병 뚜껑(cap)의 2,4-DTBP 이행량 분석

뚜껑에서 생수로 이행되는 2,4-DTBP의 이행량을 살펴보기 위해 생수가 담긴 500 mL PET병을 뒤집은 다음, 국내 식품공전의 수성 식품에 대한 증발잔류물 시험 방법에 따라 60°C에서 30분간 이행 실험을 하였다(15). 그 후 생수 10 mL를 20 mL screw cap vial에 넣고 상기에서 기술된 HS-SPME 방법으로 물에서의 2,4-DTBP 이행량을 분석하였다.

## 결과 및 고찰

### 생수용기(PET)의 휘발성 물질 분석

PET preform과 완성된 PET에서의 휘발성 물질을 HS-SPME GC/MS로 분석한 결과 두 시료 모두에서 PET의 분해 물질인 nonanal과 decanal이 확인되었다. C<sub>4</sub>-C<sub>11</sub> 범위의 aldehyde와 ketone은 이취의 원인 물질이며 이는 플라스틱 폴리머의 산화로 인해 생성되는 aldehyde류 물질로 알려져 있다(16). 이는 고온의 블로우 성형과정 중 PET 고분자 중합체의 사슬이 분해되어 PET내에서 분해 물질이 유리된 것으로 추측된다. Fig. 1에서 보는 바와

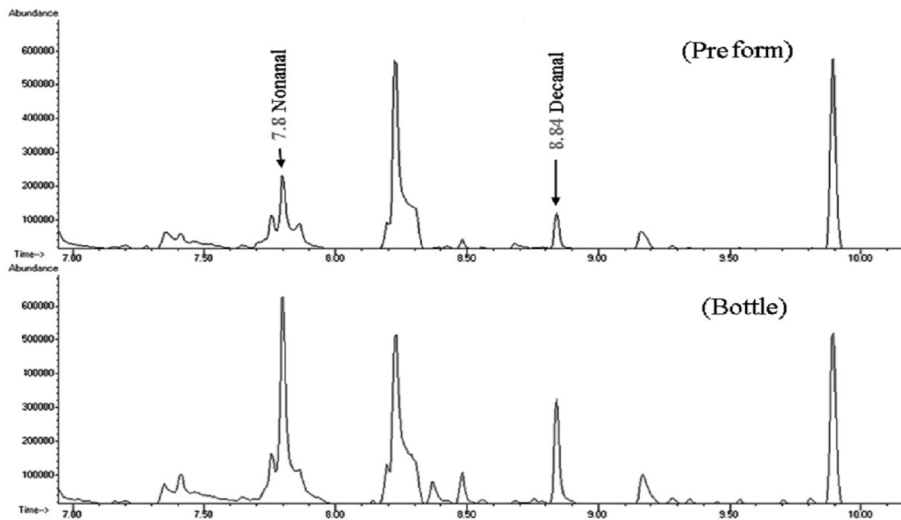


Fig. 1. GC/MS chromatogram of PET preform and bottle.

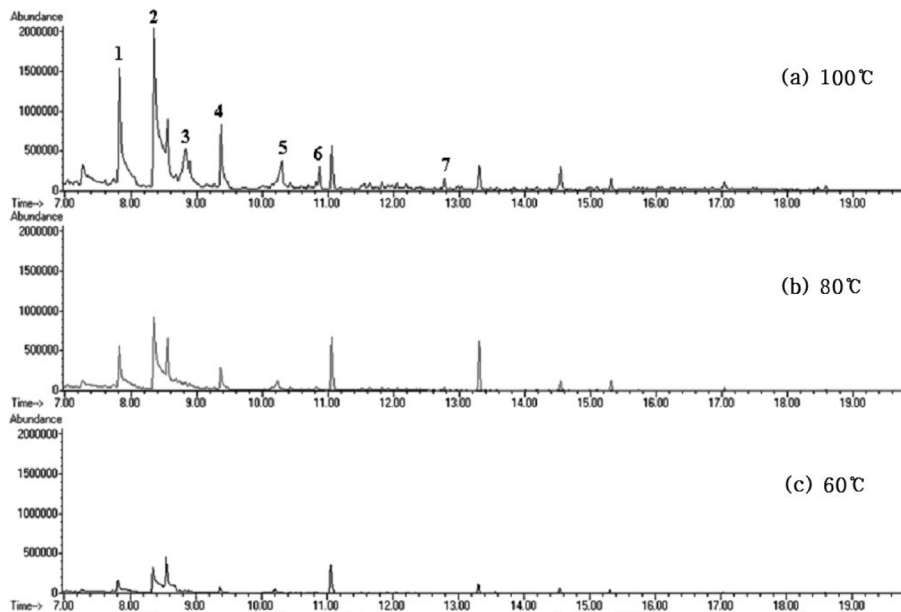


Fig. 2. GC/MS chromatograms of different PET materials depending on the HS-SPME incubation temperatures.

같이 nonanal과 decanal의 경우 preform과 PET병에서 공히 검출되었으며, preform 보다 완성된 PET병에서 더 큰 peak area를 보여줌으로서 농도가 높았음을 확인할 수 있었다. 이것은 완성된 PET병이 preform 보다 고온에 더 많이 노출되었기 때문으로 판단된다. 크로마토그램에서 nonanal과 decanal 이외의 피크는 blank에서도 확인된 물질이었다. Nonanal과 decanal은 PET에서 분해된 aldehyde류 물질이며 후각역치가 낮은 물질이므로 쉽게 이취를 유발하는 휘발성 물질이다(9). 그러므로 이러한 물질들이 낮은 농도로 생수에 이행될지라도 관능학적으로 쉽게 확인이 가능할 것으로 추측된다. 따라서 생수에서의 이취 문제를 줄이려면 블로우 성형 공정에서 가공 온도를 최소한 낮추어 유지하는 것이 관건이라 판단된다.

HS-SPME sampler의 incubation 온도에 따른 PET병에서의 휘발성 물질에 대해 GC/MS 분석을 실시한 결과는 다음 Fig 2와 같다. 크로마토그램에서 보는 바와 같이 온도가 증가할수록 1-7번 피크는 모두 증가하는 추세를 나타내었다. 이 때 검출된 물질

Table 4. Volatile compounds detected from the PET bottles depending on the HS-SPME incubation temperatures

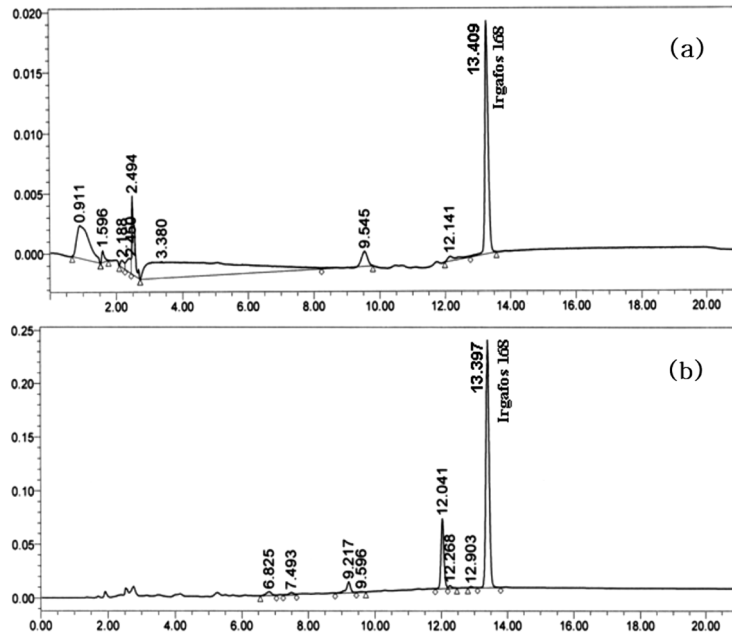
Peak No.	Compounds	Retention time (min)	Threshold value (ppb)
1	Nonanal*	7.822	1 <sup>a</sup>
2	Vinyl benzoate*	8.356	
3	Benzoic acid	8.838	n.a. <sup>b</sup>
4	Decanal*	9.376	0.1-2 <sup>a</sup>
5	Nonanoic acid	10.296	3,000 <sup>a</sup>
6	Cyclotetrasiloxane, octamethyl-	10.876	
7	5,9-Undecadien-2-one, 6,10-dimethyl-[E]	12.774	

\*Compounds of which detection were greatly affected by incubation temperature.

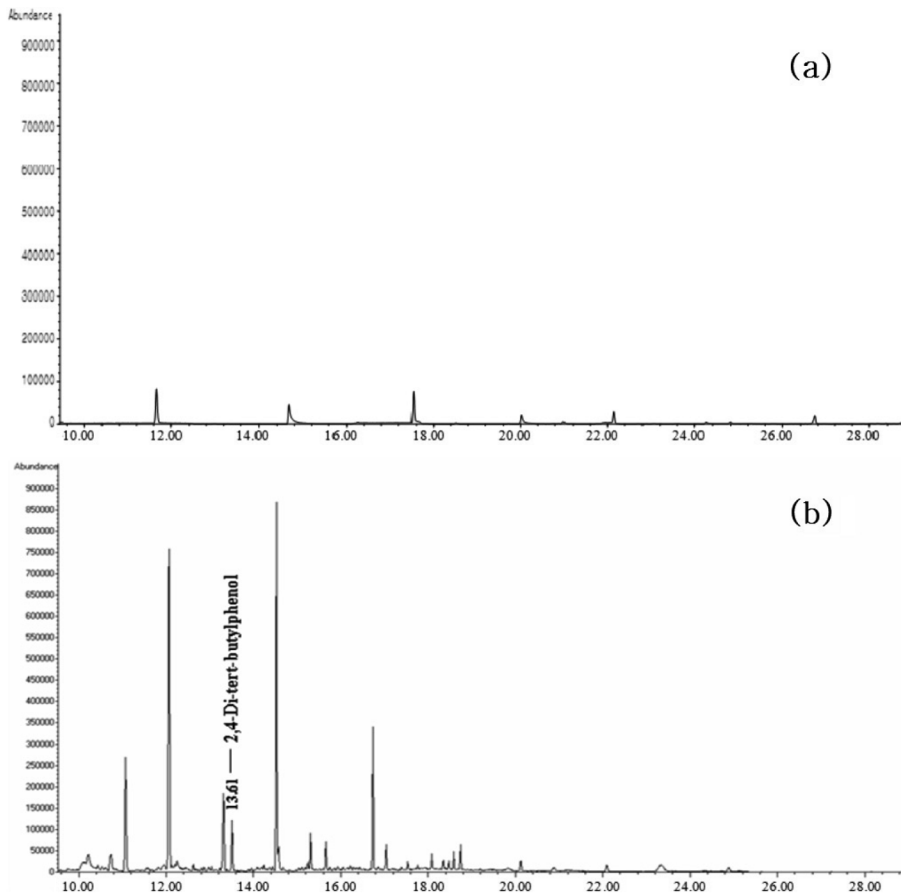
<sup>a</sup>Buttery *et al.* (1988) (17)

<sup>b</sup>Bruno *et al.* (2007) (18)

n.a.: not available



**Fig. 3.** HPLC chromatograms of Irgafos 168. (a) Standard solution of Irgafos 168 (50 ppm), (b) Irgafos 168 confirmed in the cap of PET bottle after Soxhlet extraction



**Fig. 4.** GC/MS chromatogram of 2,4-DTBP detected from the cap of PET mineral water bottles. (a) Distilled water, (b) PET bottles cap contacted with mineral water

은 Table 4에 기재된 바와 같은데, 특히 nonanal, vinyl benzoate, 그리고 decanal과 같은 휘발성 물질은 온도에 민감한 물질로서 온도 증가에 따른 성분 증가량이 타 화합물에 비해 크게 나타났다. 이를 통해 실제로 내열성 PET가 아닌 무정형의 비내열성 생수용 PET를 재사용 시 뜨거운 물을 담아 보관한다면 휘발성 유기화합물의 이행이 증가되어 물에서 이취를 발생시키는 원인이 될 것으로 판단된다. Nonanal과 decanal은 관능적 역치값이 낮은 종류의 물질들이므로 인체에 무해할 정도의 매우 적은 양 일지라도 쉽게 인지할 수 있다. 즉, Table 4에서 보는 바와 같이 nonanal과 decanal은 각각 1과 0.1 ppb의 수준에서 인지할 수 있을 정도로 이취가 심각한 물질이다(17). Strube 등(9)은 활제(lubricant)로 쓰이는 erucamide가 산화 분해(oxidative degradation)로 인해 octanal이나 nonanal 등과 같은 물질들이 생성되며 이와 같은 산화성 분해 물질들은 역치가 낮아 생수에서 이취를 발생시키는 원인 물질이라고 보고하였다. 따라서 생수와 같이 고유의 향미와 냄새가 없거나 매우 미약한 제품의 경우 포장재로부터의 물질 이행에 의한 이취의 문제가 충분히 발생할 것이라 사료되며 이는 생수 품질에 악영향을 줄 수 있을 것으로 판단된다.

#### Cap에서의 Irgafos 168 분석 및 생수에서 2,4-DTBP 이행량 분석

생수병의 HDPE제 뚜껑을 Soxhlet 장치로 dichloromethane을 이용하여 추출한 후 추출액에 함유된 항산화제를 HPLC로 정량하였다. 그 결과 항산화제로 많이 쓰이는 BHT, Irganox 1010, 그리고 Irganox 1076은 검출되지 않았으며 Irgafos 168만 검출되었다. Fig. 3은 Irgafos 168의 표준물질 50 ppm을 확인한 크로마토그램(a)과 HDPE cap 재질에서 확인된 크로마토그램(b)을 나타낸다. HDPE 재질에서의 Irgafos 168의 농도는 약  $206 \pm 20.1 \mu\text{g/g}$  수준이었다. 2,4-DTBP는 항산화제인 Irgafos 168의 분해 물질이므로 생수에서 검출된 2,4-DTBP는 cap에서 물로 이행된 휘발성 물질로 확인되었다(Fig. 4). 다른 연구자들에 의하면 2,4-DTBP는 PE와 PP의 항산화제로 쓰이는 Irgafos 168의 분해로 인해 생성된 저분자 물질이라고 보고되었다(7,12-14).

HDPE제 생수병 뚜껑은 가교 결합을 이루고 있는 고분자 화합물로 제조된 상태이지만 중합 시 미반응 물질이나 각종 첨가제가 생수로 이행될 수 있는 여지가 있다. 따라서 실제 유통되고 있는 생수를 반대로 뒤집어 생수와 cap과의 접촉을 유도하여 국내 이행 조건에 따라 시뮬레이션된 실험을 하였다. 분석 결과 cap에서 생수로 이행된 2,4-DTBP의 이행량은  $4.8 \pm 0.2 \mu\text{g/L}$ 로 나타났다. Bach 등(7)은 PET와 유리병에 담겨진 생수를  $60^\circ\text{C}$ 에서 10일간 저장 후 2,4-DTBP의 이행량을 확인한 결과 약  $0.3\text{-}1.6 \mu\text{g/L}$  수준으로 검출되었다고 보고한 바 있다. Skjevraak 등(13)에 의하면 항산화제의 잔기로 알려진 2,4-DTBP의 경우, 관능 평가의 결과 “sweet-tarry”라는 이취로서 역치 값이 매우 낮아 쉽게 이취를 느끼게 되는 물질로 알려져 있다. 그러므로 생수병을 옆으로 또는 거꾸로 유통하거나 보관하여 뚜껑과 생수가 장시간 접촉되는 경우 생수에서 2,4-DTBP로 인한 이취가 발생될 수 있으므로 제품 취급에 주의가 필요할 것으로 사료된다.

## 요 약

본 연구에서는 PET preform, 성형된 PET병, 그리고 PET병 생수에서 HS-SPME GC/MS를 통해 휘발성 물질을 동정하고 HDPE cap으로부터 생수에 이행된 2,4-DTBP의 이행량을 분석하였다. PET preform과 완성된 PET에서 nonanal과 decanal이 확인되었다.

이 물질들은 이취의 원인 물질로서 preform보다 PET병에서 농도가 더 높게 나타났으며, PET병에 대해 온도 증가에 따른 휘발성 물질을 분석한 결과 온도가 증가할수록 물질의 농도가 증가하였다. 특히 nonanal, vinyl benzoate, 그리고 decanal과 같이 온도에 민감한 휘발성 물질이 크게 증가하였다. 그리고 생수병의 HDPE cap에서 항산화제인 Irgafos 168을 정량한 결과  $206 \pm 20.1 \mu\text{g/g}$ 의 농도를 나타내었다. 2,4-DTBP는 항산화제인 Irgafos 168의 분해 물질이므로 생수에서 검출된 2,4-DTBP는 cap에서 생수로 이행된 휘발성 물질로 확인되었으며 이행량은  $4.8 \pm 0.2 \mu\text{g/L}$ 로 확인되었다. 따라서 PET병 생수의 관능학적 품질을 높이고 소비자의 안전을 위하여 PET 및 HDPE 제조 공정에서 가능한 온도를 낮게 제어하는 기술이 요구되며, 생수 제품의 유통 및 소비자 취급 시 적절한 온도 유지와 올바른 제품 보관을 통하여 저분자의 이취 원인 물질들을 줄이는 것이 중요할 것으로 판단된다.

## References

1. ILSI. Packaging materials. 1. Polyethylene terephthalate (PET) for food packaging applications, Prepared under the responsibility of the ILSI Europe Packaging Material Task Force, Brussels, Belgium. pp. 1-14 (2000)
2. Chung HM. Analysis of microbiological parameters in drinking water. Institute of Global Environment 9: 71-88 (1998)
3. Song YS, Al-Taher F, Sadler G. Migration of volatile degradation products into ozonated water from plastic packaging materials. Food Addit. Contam. 20: 985-994 (2003)
4. Bach C, Dauchy X, Chagnon MC, Etienne S. Chemical compounds and toxicological assessments of drinking water stored in polyethylene terephthalate (PET) bottles: A source of controversy reviewed. Water Res. 46: 571-583 (2012)
5. Kim DJ, Lee KT. Analysis of specific migration of monomers and oligomers from polyethylene terephthalate bottles and trays according to the testing methods as prescribed in the legislation of the EU and Asian countries. Polym. Test. 31: 1001-1007 (2012)
6. Jung EM, Kim DJ, Lee KT. Analysis of acetaldehyde and formaldehyde migrated from polyethylene terephthalate (PET) bottles into mineral water. Korean J. Food Sci. Technol. 43: 504-508 (2011)
7. Bach C, Dauchy X, Severin I, Munoz JF, Etienne S, Chagnon MC. Effect of temperature on the release of intentionally and non-intentionally added substances from polyethylene terephthalate (PET) bottles into water: Chemical analysis and potential toxicity. Food Chem. 139: 672-680 (2013)
8. Strube A, Guth H, Buettner A. Identification of a medicinal off-flavour in mineral water. Water Res. 43: 5216-5224 (2009)
9. Strube A, Buettner A, Groetzinger C. Characterization and identification of a plastic-like off-odor in mineral water. Water Sci. Technol. 9: 299-310 (2009)
10. Lee KT, Kim DJ. 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. Fd. Hyg. Safety 16: 333-341 (2001)
11. Marcato B, Guerra S, Vianello M, Scalia S. Migration of antioxidant additives from various polyolefinic plastic into oleaginous vehicles. Int. J. Pharm. 257: 217-225 (2003)
12. Coulier L, Orbons Hub GM, Rijk R. Analytical protocol to study the food safety of (multiple-) recycled high-density polyethylene (HDPE) and polypropylene (PP) crates: Influence of recycling on the migration and formation of degradation products. Polym. Degrad. Stabil. 92: 2016-2025 (2007)
13. Skjevraak I, Due A, Gjerstad KO, Herikstad H. Volatile organic components migrating from plastic pipes (HDPE, PEX and PVC) into drinking water. Water Res. 37: 1912-1920 (2003)
14. Skjevraak I, Lund Vidar, Ormerod K, Herikstad H. Volatile organic compounds in natural biofilm in polyethylene pipes supplied with

- lake water and treated water from the distribution network. *Water Res.* 39: 4133-4141 (2005)
15. KFDA. Food Code. Part 7. Standards and specifications for articles, containers and packages. Korea Food Industry Association, Seoul, Korea, pp. 260-262 (2009)
16. Bravo A, Hotchkiss JH, Acree TE. Identification of odor-active compounds resulting from thermal oxidation of polyethylene. *J. Agr. Food Chem.* 40: 1881-1885 (1992)
17. Buttery RG, Turnbaugh JG, Ling LC. Contribution of volatiles to rice aroma. *J. Agr. Food Chem.* 36: 1006-1009 (1988)
18. Bruno P, Caselli M, de Gennaro G, Solito M, Tutino M. Monitoring of odor compounds produced by solid waste treatment plants with diffusive samplers. *Waste Manage.* 27: 539-544 (2007)