

국내 유통 식품용 플라스틱 기구 및 용기, 포장의 중금속 위해도 평가

이경연¹ · 김형수^{1,2} · 장대용^{1,2} · 구예지^{1,2} · 이승하^{1,2} · 여혜빈¹ · 윤지수¹ · 임경민³ · 최재윤^{1,2*}

¹고려대학교 보건과학대학 보건안전융합학과와 러닝헬스시스템융합전공

²고려대학교 보건과학대학 보건과학연구소

³이화여자대학교 약학대학 약학과

Risk Assessment of Heavy Metals Migrated from Plastic Food Utensils, Containers, and Packaging Distributed in Korea

Kyung Youn Lee¹, Hyung Soo Kim^{1,2}, Dae Yong Jang^{1,2}, Ye Ji Koo^{1,2}, Seung Ha Lee^{1,2}, Hye Bin Yeo¹, Ji Su Yoon¹, Kyung-Min Lim³, and Jaeyun Choi^{1,2*}

¹Transdisciplinary Major in Learning Health Systems, Department of Health and Safety Convergence Science, Graduate School, Korea University, Seoul 02841, Republic of Korea

²Research Institute of Health Sciences, College of Health Science, Korea University, Seoul 02841, Republic of Korea

³College of Pharmacy, Ewha Womans University, Seoul 03760, Republic of Korea

Abstract Heavy metals can be intentionally or unintentionally introduced into plastic food utensils, containers, and packaging (PFUCP) as additives or contaminants, which can be ingested with food by humans. Here, seven-heavy metals (lead, cadmium, nickel, chromium, antimony, copper, and manganese) with toxicity concerns were selected, and risk assessment was done by establishing their migration from 137 PFUCP products made of 16 materials distributed in Korea. Migration of heavy metals was examined by applying 4% acetic acid as a food simulant (70°C, 30 minutes) to the PFUCP products. Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) was employed for the analysis of migrated heavy metals, and the reliability of quantitative results was confirmed by checking linearity, LOD, LOQ, recovery, precision, and expanded uncertainty. As a result of monitoring, heavy metals were detected at a level of non-detection to $8.76 \pm 11.87 \mu\text{g/L}$ and most of the heavy metals investigated were only detected at trace amounts of less than $1 \mu\text{g/L}$ on average. However, antimony migrated from PET products was significantly higher than other groups. Risk assessment revealed that all the heavy metals investigated were safe with a margin of exposure above 311. Collectively, we demonstrated that heavy metals migrated from PFUCP products distributed in Korea appear to be within the safe range.

Keywords Heavy metal, Plastic food contact materials, Migration, Food simulant, Risk assessment

서 론

식품용 기구 및 용기 포장은 플라스틱, 종이제, 고무제, 금속제 등 다양한 재질로 제조된다. 포장시장의 재질별 점유율은 플라스틱류가 약 50% 정도로 포장재 시장에서 가장 큰 비중을 차지하고 있다¹⁾. 플라스틱 기구 및 용기, 포

장은 단량체 및 기타 개시 물질로 만들어지며, 기능을 향상시키기 위해 의도적으로 추가되었거나 의도하지 않게 제조 공정에서의 잔류물 또는 불순물로 잔존하는 화학 물질이 포함되어 있다²⁻⁴⁾. 그 중 무기화합물 첨가제, 특히 식품 플라스틱 용기를 제조하는데 사용되는 착색제에는 납 (Pb), 카드뮴 (Cd), 안티몬 (Sb)과 크롬 (Cr) 등이 포함되며⁵⁻⁸⁾ 플라스틱 생산 시 첨가제로 사용되는 산화방지제 및 안정제에도 납, 카드뮴, 니켈 (Ni), 망간 (Mn) 등이 함유되어 있다^{3,9,10)}. 최근에는 항균 기능을 적용한 제품의 생산이 확대됨에 따라 구리 (Cu) 등을 항균제로 사용하기도 한다¹¹⁾. 이와 같이 중금속은 플라스틱에 첨가제 성분으로서 의도적

*Corresponding Author: Jaeyun Choi
Transdisciplinary Major in Learning Health Systems, Department of Health and Safety Convergence Science, Graduate School, Korea University, 145 Anam-ro, Seongbuk-gu, Seoul 02841, Republic of Korea.
E-mail: idforyouand@naver.com

으로 첨가되거나 기타 요인에 의해 비의도적으로 잔류하여 식품으로 이행되어 인체에 노출 될 가능성이 있으므로 다양한 재질의 플라스틱으로 제조된 식품용 기구 및 용기, 포장 제품들에 대한 중금속들의 이행량을 파악하고 이를 기반으로 한 위해도를 평가할 필요가 있다.

국내에서는 합성수지제에서의 납의 용출규격을 각각 1, 0.1 mg/kg으로 설정하고 있으며, 합성수지제 재질 일반기준에서는 납, 카드뮴, 수은 및 6가 크롬의 합을 100 mg/kg 이하로 규정하고 있다. 안티몬의 경우, PET에서 용출규격을 0.04 mg/L이하로 규정하고 있다¹²⁾.

국제암연구소 (International Agency for Research on Cancer, IARC)에서는 카드뮴을 인체 발암 물질인 그룹 1로 분류하고 있다¹³⁾. 니켈은 인체 발암 가능 물질인 그룹 2B, 안티몬은 삼산화안티몬(Sb_2O_3)으로써 그룹 2B로 분류¹³⁾하고 있으며, 크롬은 인체 발암성 미분류 물질인 그룹 3으로 분류¹³⁾하고 있다. 또한 구리와 망간의 경우에는 IARC에서 발암 물질로 분류하고 있지 않지만, 과도한 섭취 시 인체에 부정적인 영향을 미칠 수 있다^{14,15)}.

현재 플라스틱에서 이행되는 중금속을 보고한 연구는 일부 재질과 중금속에 한정되어 있는 실정이다⁴⁾. Kim 등¹⁶⁾은 식품용기포장재로 사용하고 있는 김장용 고무대야에서의 중금속(Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Pb, Zn) 함량과 용출량을 분석한 결과 합성수지제 재질 일반기준인 100 mg/kg을 초과하는 제품이 검출되었다고 보고하였다. 또한 Kiyataka 등¹⁷⁾은 고밀도 폴리에틸렌(HDPE) 병의 색상에 따라 납이 함량 차이가 LOQ 대비 400배 수준으로 검출되었다고 보고하였다.

따라서 본 연구에서는 기존의 연구들보다 다양한 재질로 제작된 식품용 기구 및 용기·포장 제품들에 대해 인체에 노출될 수 있는 독성을 가진 중금속들을 선정하고 인체 위험성을 파악하고자 하였다. 연구를 수행하기 위한 과정은 다음과 같다. 먼저 국내에 유통되는 16종의 재질로 제작된 137개의 제품들을 직접 구매하고 식품의약품처에서 발간된 식품용 기구 및 용기·포장 공전에 따라 4% 초산 식품모사용 매를 적용하여 70°C 30분 이행시험을 수행하였다. 선정된 7종의 중금속(납, 카드뮴, 니켈, 크롬, 안티몬, 구리, 망간)을 미량수준까지 검출할 수 있는 유도결합플라즈마 질량분석기(ICP-MS) 적용하여 모니터링 분석하며, 산출된 모니터링 결과를 토대로 노출 수준을 계산하여 인체노출 안전기준 대비 위해도 평가를 하고자 하였다.

재료 및 방법

1. 대상시료

국내 마트 및 온라인을 통해 식품용 기구 및 용기·포장 중 폴리프로필렌(PP) 21건, 폴리에틸렌(PE) 15건, 멜라민수지(MF) 10건, 폴리카보네이트(PC) 9건, 폴리에틸렌테레프

Table 1. Materials of multi-layer film packaging samples

Multi-layer film packaging	Material ¹⁾
Sample 1	PET+CPP
Sample 2	PET+Nylon+CPP
Sample 3	PET+Nylon+RCPP
Sample 4	PET+PE
Sample 5	PET+Nylon+CPP
Sample 6	Aluminum+PET+LLDPE+PP
Sample 7	Polyester+PP/PE
Sample 8	Nylon+PE
Sample 9	PET+PE
Sample 10	PET+PE

¹⁾CPP : cast polypropylene / RCPP : retortable cast polypropylene / LLDPE : linear low density polyethylene

탈레이트(PET) 17건, 폴리스티렌(PS) 18건, 폴리시클로헥산-1,4-디메틸테레프탈레이트(PCT) 6건, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체(ABS) 및 아크릴로니트릴-스티렌 공중합체(AS) 6건, 폴리우레탄(PU) 4건, 폴리락타이드(PLA) 4건, 아크릴수지 3건, 폴리부틸테레프탈레이트(PBT) 3건, 불소수지(FR) 3건, 폴리염화비닐(PVC) 3건, 다층 필름 포장재(MLF) 10건(Table 1), 고무제 5건 총 137건을 구매하여 분석대상 시료로 사용하였다. 시료는 보관/저장용기(28건), 식기(30건), 조리기구(8건), 컵/잔(16건), 도마(7건), 포장재(18건), 일회용 용기(30건)로 구성된다.

2. 표준품 및 시약

납, 카드뮴, 니켈, 크롬, 안티몬, 구리 및 망간 표준품과 4% 초산은 Sigma-Aldrich사 (St. Louis, MO, USA)에서 구입하여 사용하였다. 실험용 물은 aquaMAX-basic 360 series water purification system (Younglin Instrument, Kyunggi, Korea)을 통해 18.2 mΩ 수준으로 정제된 것을 사용하였다.

3. 분석 조건

납, 카드뮴, 니켈, 크롬, 안티몬, 구리 및 망간의 분석은 Agilent사 (Santa Clara, CA, USA)의 유도결합플라즈마 질량분석기(ICP-MS) 7900 모델을 사용하였고 분석조건은 Table 2에 요약하였다.

4. 표준용액의 조제

납, 카드뮴, 니켈, 크롬, 안티몬, 구리 및 망간의 1,000 mg/L 상용표준품을 각각 0.1 g씩 정밀히 달아 4% 초산을 가하여 10 mL로 한 액을 혼합표준용액으로 하였다. 혼합표준용액을 4% 초산으로 희석하여 0.03~30 µg/L가 되도록 표준용액을 제조하였다.

Table 2. The operating parameters of ICP-MS

Parameter	Condition
RF power	1550 W
Nebulizer gas flow	1.05 L/min
Collision gas He flow	3.4 L/min
Extract 1 lens	0 V
Extract 2 lens	-205 V
Omega bias	-90 V
Omega lens	11.8 V
Monitored elements (m/z)	Pb 208, Cd 111, Ni 60, Cr 52, Sb 121, Mn 55, Cu 63

5. 시험용액의 조제

시료는 용출시험 전 증류수로 세척 후 건조하여 사용하였다. 용출시험은 4% 초산을 식품모사용매로 사용하여 현행 식품용 기구 및 용기·포장 공전¹²⁾에 따라 수행하였다. 액체를 채울 수 있는 시료(저장용기, 컵 등)는 액체를 넣었을 때 넘쳐흐르는 면으로부터 시료 면을 따라 5 mm 아래까지 70°C로 가온한 4% 초산을 채워 시계접시로 덮은 후 오븐에 넣고 70 °C를 유지하면서 30분간 방치한 액을 시험용액으로 하였다. 액체를 채울 수 없는 시료(조리기구, 도마 등)는 시료를 적당한 크기로 자른 후 양면의 표면적 합을 계산하여 1 cm² 당 2 mL 비율의 70°C로 가온한 4% 초산에 시료를 담근 후 시계접시로 덮고 70°C를 유지하면서 30분간 방치한 액을 시험용액으로 하였다.

6. 분석법 검증 방법

분석법은 유럽연합 합동연구소(European Commission; Joint Research Centre, JRC) 발간된 “Guidelines for performance criteria and validation procedures of analytical methods used in controls of food contact materials” 가이드라인¹⁸⁾에 따라 직선성 (Linearity), 검출한계(Limit of detection, LOD), 정량한계 (Limit of quantification, LOQ), 진실성(Trueness)은 회수율(Recovery) 및 정밀성(Precision)을 측정하여 검증하였다. 직선성은 각 원소들의 검출한계와 정량한계를 고려하여 이들이 모두 포함되도록 0.003~30 µg/L 범위로 5개 농도에 대해 검정곡선의 상관계수(R²)를 산출하였다. 먼저, 검출한계와 정량한계는 각 원소들의 공시료를 반복측정하여 산출된 표준편차(σ)에 표준품 검량선의 평균 기울기(S)를 나눈 다음, 3.3(검출한계) 및 10(정량한계)를 곱하여 산출되었다. 회수율은 원소들을 인위적으로 첨가하지 않은 4% 초산 공액에 각 원소를 저농도(2.5 µg/L), 중농도(5 µg/L), 고농도(10 µg/L)로 첨가하여 3회 반복 측정하였다. 회수율에 대한 최대 허용 기준은 JCR 가이드라인에 따라 10 µg/L 이하의 주입 농도에서 40~120%로 지정되어 검증하였다. 정밀성은 이러한 반복분석을 통해 산출된

회수율과 표준편차를 이용하여 상대표준편차를 산출하였다. 측정불확도는 JCR의 가이드라인과 국제표준화기구 및 국제전기기술위원회 (ISO/IEC 98:1995)에서 발간된 측정불확도 표현 지침서¹⁹⁾(Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, GUM)에 따라, 표준품, 전처리, 회수율, 검량선, 재현성의 불확실성 인자들을 나누었으며, 합성불확도(U_c)에 95% 신뢰수준의 해당하는 포함인자를 곱하여 확장불확도(U_{exp})를 산출하였다.

7. 위해도 평가 방법

플라스틱 기구 및 용기, 포장 137건에서의 중금속 이행량(M_i)을 바탕으로 일일추정섭취량 (Estimated Daily Intake, EDI)을 계산 (식 [1]-[3])하고, 인체 안전기준과 비교하여 위해도 평가를 실시하였다. 일일추정섭취량은 Lee 등의 보고서²⁰⁾에 명시되어 있는 식품 유형별 분배계수(food-type distribution factor, f_T)가 반영된 용출 농도 <M>에 1일 평균 식품섭취량(Daily food intake)과 재질 소비계수(Consumption Factor, CF)를 곱한 후, 평균 체중(Body weight)을 나누어 산출하였다. 1일 식품평균섭취량은 1.5 kg/person/day²¹⁾, 평균 체중은 60 kg²²⁾을 적용하였다.

$$\text{Migration } \langle M \rangle = \sum M_i(\text{mg/kg}) \times f_T \quad [1]$$

$$\text{Dietary concentration of } \textit{stances} = \langle M \rangle \times CF \quad [2]$$

$$EDI = \frac{\text{Dietary concentration of } \textit{stances}(\text{mg/kg}) \times \text{Daily food consumption}(\text{kg/person/day})}{\text{Body weight (kg/person)}} \quad [3]$$

8. 통계분석

본 연구에서는 모니터링 결과에 따른 7가지 중금속 이행량에 대한 16종류의 플라스틱 재질간의 유의성을 확인하기 위해 SPSS version 26 (IBM, USA)를 사용하여 일원배치 분산분석(One-way ANOVA)을 수행하였다.

결과 및 고찰

1. 분석법 검증결과

중금속 7종의 검출한계는 최소 0.024 ~ 최대 0.390 µg/L, 정량한계는 최소 0.072 ~ 최대 1.170 µg/L로 측정되었다. 설정된 혼합용액의 농도범위에 따라 작성된 검량선은 모두 0.995 이상으로 양호하였으며, 농도별 회수율과 정밀성의 일간, 일내 검증결과는 모두 JRC의 가이드라인 기준에 적합한 것으로 확인되었다 (Table 3). 측정불확도 표현 지침서에 따라 95% 신뢰수준의 해당하는 포함인자(k)를 적용하여 산출된 원소별 확장불확도의 경우, 납 11.46 ± 2.20 µg/L, 카

Table 3. Results of method validation for 8 heavy metals in 4% acetic acid

Heavy metals	LOD ($\mu\text{g/L}$)	LOQ ($\mu\text{g/L}$)	Linearity (R^2)	Spiked level ($\mu\text{g/L}$)	Recovery (%)		Precision (% RSD)	
					Intra-day (n = 3)	Inter-day (n = 3)	Intra-day (n = 3)	Inter-day (n = 3)
Pb	0.195	0.585	0.9993	2.5	85.35 \pm 4.98	85.70 \pm 4.40	5.83	5.14
				5	115.24 \pm 2.07	115.33 \pm 2.52	1.79	2.18
				10	114.63 \pm 5.58	115.00 \pm 5.57	4.87	4.84
Cd	0.024	0.072	0.9994	2.5	110.04 \pm 4.90	106.33 \pm 3.21	4.45	3.02
				5	104.78 \pm 2.00	107.00 \pm 6.08	1.91	5.68
				10	108.12 \pm 3.30	109.67 \pm 2.52	3.05	2.29
Ni	0.195	0.585	0.9984	2.5	97.10 \pm 2.60	95.18 \pm 0.70	2.67	0.74
				5	95.60 \pm 7.41	94.46 \pm 1.72	7.75	1.82
				10	93.67 \pm 3.75	91.50 \pm 0.15	4.01	0.16
Cr	0.195	0.585	0.9990	2.5	98.33 \pm 4.73	105.52 \pm 5.07	4.81	4.80
				5	94.83 \pm 6.57	103.27 \pm 3.05	6.93	2.96
				10	95.37 \pm 8.38	100.12 \pm 2.46	8.78	2.46
Sb	0.096	0.288	0.9982	2.5	107.26 \pm 4.24	105.10 \pm 2.67	3.96	2.54
				5	100.18 \pm 3.73	105.06 \pm 2.78	3.72	2.64
				10	102.62 \pm 4.77	105.01 \pm 2.34	4.65	2.23
Cu	0.195	0.585	0.9986	2.5	97.53 \pm 0.12	97.54 \pm 1.03	0.12	1.06
				5	97.77 \pm 1.07	96.95 \pm 0.27	1.09	0.28
				10	94.99 \pm 0.57	94.33 \pm 0.86	0.60	0.91
Mn	0.390	1.170	0.9989	2.5	95.85 \pm 0.88	95.37 \pm 1.86	0.92	1.95
				5	96.22 \pm 1.14	94.99 \pm 1.66	1.18	1.74
				10	96.14 \pm 1.44	92.32 \pm 1.00	1.50	1.08

드름 $10.81 \pm 2.77 \mu\text{g/L}$, 니켈 $9.39 \pm 1.82 \mu\text{g/L}$, 크롬 $9.54 \pm 1.81 \mu\text{g/L}$, 안티몬 $10.26 \pm 1.56 \mu\text{g/L}$, 구리 $9.50 \pm 1.67 \mu\text{g/L}$, 및 망간 $9.61 \pm 1.77 \mu\text{g/L}$ 로 산출되었다. 각 불확도 인자에 따라, 검량선에 의한 기여도가 가장 높은 원소들(납, 카드뮴, 크롬, 망간)과 전처리에 의한 기여도가 가장 높은 원소들(니켈, 안티몬, 구리)이 확인되었으며, 다른 불확도 인자들(표준품, 회수율, 재현성)은 최종 실험값에 큰 영향을 미

치지 않는 것으로 나타났다 (Table 4).

2. 이행 모니터링 결과

이행시험 결과, 전체 137종의 시료 중 납의 검출율 56.34%에서 검출되었으며, 납의 재질별 평균 이행량은 $0.003 \sim 0.460 \mu\text{g/L}$ 으로 나타나 PP, PE 등 합성수지계 용출 규격인 $1 \mu\text{g/L}$ 에 비해 매우 낮은 수준이었으며, 최대 이행

Table 4. Results of combined uncertainty, effective degrees of freedom, coverage factor, and expended uncertainty for analysis of 7 heavy metals

Heavy metals	Results ($\mu\text{g/L}$) ¹⁾	Combined uncertainty (U_c)	Effective degrees of freedom (V_{eff})	Coverage factor ($k = 95\%$)	Expended uncertainty (U_{exp}) ($\mu\text{g/L}$)
Pb	11.46	1.04	17.00	2.11	2.20
Cd	10.81	1.26	11.03	2.20	2.77
Ni	9.37	0.83	33.31	2.03	1.82
Cr	9.54	0.89	27.67	2.06	1.81
Sb	10.26	0.77	33.03	2.03	1.56
Cu	9.50	0.82	33.55	2.03	1.67
Mn	9.61	0.87	29.82	2.04	1.77

¹⁾Spiked concentration: $10 \mu\text{g/L}$

량은 PS에서 1.073 µg/L 으로 용출규격과 비교해 약 0.11% 수준이었다.

전체 시료 중 카드뮴의 검출률은 21.83%이었으며, 아크릴수지, 불소수지에서 66.67%의 검출률을 나타냈다. 카드뮴의 재질별 평균 이행량은 0.0004~0.008 µg/L으로 나타나 고무제에서의 용출규격인 100 mg/L에 비해 매우 낮은 수준이었으며, 최대 이행량은 PS에서 0.047 µg/L 용출규격과 비교해 0.000047% 수준이었다.

크롬은 총 시료 중 59.86%에서 검출되었으며, PCT, PU, PLA, 아크릴수지, PBT, 불소수지 재질의 모든 시료에서 검출되었다. 크롬의 재질별 평균 이행량은 0.049~0.758 µg/L 수준이었으며, 이는 합성수지제 대상으로 납, 카드뮴, 수은

및 6가크롬의 합을 100 mg/kg 으로 설정한 용출규격에 비해 매우 낮은 수준이었다. 최대 이행량은 PLA에서 2.086 µg/L 으로 나타났으며 이는 용출규격의 0.002% 수준이었다.

니켈은 전체 시료 중 68.31%에서 검출되었으며, 모든 ABS, PU, 아크릴수지, PBT, 불소수지, PVC, 고무제에서 검출되었으며, 니켈의 재질별 평균 이행량은 0.007~0.151 µg/L 이었다. 최대 이행량은 PCT에서 0.648 µg/L이 검출되었으며, 금속제에 대하여 설정된(합성수지제 및 고무제에 대한 니켈의 용출규격은 설정되지 않음) 용출규격인 0.1 mg/L과 비교해 0.65% 수준이었다.

안티몬은 전체 시료 중 57.75%에서 검출되었으며, 모든 PET, PBT에서 검출되었다. 안티몬의 재질별 평균 이행량은

Table 5. Concentration (µg/L) of Pb, Cd, Cr, Ni, Sb, Cu, and Mn migrated from plastic samples into a food simulant (4% acetic acid) analyzed by ICP-MS ($p < 0.05$)

Sample ²⁾	Number of samples	Concentration (µg/L) (Detection frequency) ¹⁾						
		Pb	Cd	Cr	Ni	Sb	Cu	Mn
PP	21	0.27 ± 0.25 (13 / 21)	0.00 ± 0.00 (6 / 21)	0.10 ± 0.12 (11 / 21)	0.01 ± 0.02 (13 / 21)	0.06 ± 0.12 (12 / 21)	0.02 ± 0.08 (2 / 21)	0.10 ± 0.10 (17 / 21)
PE	15	0.02 ± 0.02 (8 / 15)	ND (0 / 15)	0.05 ± 0.07 (6 / 15)	0.01 ± 0.01 (8 / 15)	0.01 ± 0.01 (6 / 15)	0.07 ± 0.26 (1 / 15)	0.06 ± 0.14 (3 / 15)
MF	10	0.06 ± 0.08 (6 / 10)	0.01 ± 0.01 (4 / 10)	0.09 ± 0.13 (4 / 10)	0.05 ± 0.11 (7 / 10)	0.00 ± 0.01 (3 / 10)	0.11 ± 0.16 (4 / 10)	1.10 ± 1.75 (9 / 10)
PC	9	0.00 ± 0.01 (1 / 9)	0.00 ± 0.00 (1 / 9)	0.06 ± 0.12 (2 / 9)	0.04 ± 0.09 (3 / 9)	0.00 ± 0.00 (2 / 9)	0.08 ± 0.19 (2 / 9)	0.35 ± 0.96 (3 / 9)
PET	17	0.22 ± 0.27 (7 / 17)	0.00 ± 0.00 (1 / 17)	0.06 ± 0.07 (7 / 17)	0.01 ± 0.01 (7 / 17)	2.35 ± 2.03* (17 / 17)	ND (0 / 17)	0.09 ± 0.20 (11 / 17)
PS	18	0.46 ± 0.26 (16 / 18)	0.01 ± 0.01 (6 / 18)	0.19 ± 0.14 (15 / 18)	0.04 ± 0.07 (16 / 18)	0.18 ± 0.30 (15 / 18)	0.06 ± 0.18 (4 / 18)	0.22 ± 0.26 (15 / 18)
PCT	6	0.15 ± 0.19 (3 / 6)	0.00 ± 0.00 (1 / 6)	0.16 ± 0.07 (6 / 6)	0.11 ± 0.24 (3 / 6)	0.02 ± 0.02 (2 / 6)	0.07 ± 0.17 (1 / 6)	0.12 ± 0.20 (2 / 6)
ABS	6	0.01 ± 0.01 (1 / 6)	ND (0 / 6)	0.15 ± 0.09 (5 / 6)	0.03 ± 0.01 (6 / 6)	0.00 ± 0.01 (1 / 6)	0.02 ± 0.04 (1 / 6)	0.01 ± 0.03 (2 / 6)
PU	4	0.03 ± 0.03 (2 / 4)	ND (0 / 4)	0.20 ± 0.04 (4 / 4)	0.02 ± 0.01 (4 / 4)	0.00 ± 0.00 (1 / 4)	0.26 ± 0.39 (2 / 4)	ND (0 / 4)
PLA	4	0.30 ± 0.20 (3 / 4)	0.00 ± 0.00 (1 / 4)	0.76 ± 0.77 (4 / 4)	0.09 ± 0.09 (3 / 4)	0.04 ± 0.03 (3 / 4)	0.84 ± 1.24 (3 / 4)	0.64 ± 0.68 (3 / 4)
AR	3	0.03 ± 0.04 (1 / 3)	0.01 ± 0.00 (2 / 3)	0.22 ± 0.16 (3 / 3)	0.14 ± 0.13 (3 / 3)	0.01 ± 0.01 (1 / 3)	0.21 ± 0.06 (3 / 3)	0.26 ± 0.37 (1 / 3)
PBT	3	0.30 ± 0.15 (3 / 3)	0.00 ± 0.00 (1 / 3)	0.45 ± 0.15 (3 / 3)	0.13 ± 0.15 (3 / 3)	0.16 ± 0.15 (3 / 3)	0.75 ± 0.53 (3 / 3)	0.14 ± 0.07 (3 / 3)
FR	3	0.06 ± 0.04 (2 / 3)	0.01 ± 0.01 (2 / 3)	0.44 ± 0.30 (3 / 3)	0.15 ± 0.13 (3 / 3)	0.00 ± 0.00 (1 / 3)	0.05 ± 0.06 (1 / 3)	8.76 ± 11.87 (3 / 3)
PVC	3	0.16 ± 0.16 (2 / 3)	0.00 ± 0.00 (1 / 3)	0.12 ± 0.09 (2 / 3)	0.03 ± 0.02 (3 / 3)	0.04 ± 0.03 (2 / 3)	ND (0 / 3)	0.02 ± 0.03 (2 / 3)
MLF	10	0.09 ± 0.14 (5 / 10)	0.00 ± 0.00 (3 / 10)	0.08 ± 0.09 (5 / 10)	0.01 ± 0.02 (5 / 10)	0.03 ± 0.03 (6 / 10)	0.02 ± 0.06 (1 / 10)	0.01 ± 0.01 (2 / 10)
Rubber	5	0.04 ± 0.05 (2 / 5)	ND (0 / 5)	ND (0 / 5)	0.10 ± 0.04 (5 / 5)	0.00 ± 0.01 (2 / 5)	ND (0 / 5)	0.16 ± 0.18 (3 / 5)

¹⁾ND: not detected or below LOQ.

²⁾PP: polypropylene, PE: polyethylene, MF: melamine formaldehyde, PC: polycarbonate, PET: polyethylene terephthalate, PS: polystyrene, PCT: poly 1,4-cyclohexylenedimethylene terephthalate, ABS: acrylonitrile butadiene styrene resin, PU: polyurethane, PLA: polylactic acid, AR: acrylic resin, PBT: polybutylene terephthalate, FR: fluorocarbon resin, PVC: polyvinyl chloride, MLF: multilayer film

0.002~2.350 µg/L이었으며, 합성수지 중 PCT의 용출규격인 0.04 mg/L에 비해 매우 낮은 수준이었다. 최대 이행량은 PET에서 7.600 µg/L으로 이는 용출규격의 19% 수준이었다.

구리는 전체 시료 중 21.83%에서 검출되었으며, 모든 아크릴수지와 PBT 재질 시료에서 검출되었다. 구리의 재질별 평균 이행량은 0.016~0.840 µg/L이었다. 망간은 전체 시료 중 59.15%에서 검출되었으며, 모든 PBT, 불소수지 재질 시료에서 검출되었고, PP, MF, PS에서도 80%가 넘는 검출률을 보였다. 재질별 평균 이행량은 0.006~8.761 µg/L이었으며, 불소수지에서 25.538 µg/L의 최대이행량이 나타났다 (Table 5).

또한, 중금속 이행량에 따른 16개 재질별 통계적 유의성을 확인한 결과, 안티몬이 PET에서 다른 재질들과 비교했을 때 유의성 있는 이행결과($p < 0.05$)를 보였으며, 다른 원소들의 경우 16종류의 플라스틱 재질간의 이행량의 유의한 차이를 보이지 않았다. PET 합성의 촉매로 사용된 삼산화안티몬 (Sb_2O_3)이 반응 후에 Sb glycolate 형태 혹은 고분자 말단 그룹과 결합한 형태로 병에 잔류하게 되는데, 이러한 이유로 PET 재질에서 안티몬이 용출되는 것으로 추정된다²³⁾.

3. 위해도 평가 결과

본 연구의 위해도 평가에서 남은 노출한계(Margin of

Exposure, MOE) 접근법을 사용²⁴⁾하였으며, 목표 MOE는 민감군인 어린이를 대상으로 하는 기준용량 하한 값(Benchmark Dose Lower Confidence Limit, BMDL_{0.1}) 적용 등을 근거로 1을 기준으로 설정하였다²⁵⁾. 나머지 카드뮴, 니켈, 크롬, 안티몬, 망간, 구리는 독성참조치 대비 노출량 (EDI)를 계산하여 위해도 평가를 수행하였다²²⁾. 국내 인체 노출 안전기준²⁴⁾을 참고하여 카드뮴은 잠정월간섭취한계량 (Provisional Tolerable Monthly Intake, PTMI) 25 µg/kg bw/month, 니켈은 일일허용섭취량(Tolerable Daily Intake, TDI) 2.8 mg/kg bw/day을 사용하였다. 크롬의 경우, 이전 연구^{26,27)}에서 스테인리스 제품에서 3가 크롬의 형태로만 용출된다고 보고되었기 때문에 본 연구에서는 3가 크롬의 TDI인 0.3 mg/kg bw/day²⁴⁾을 적용하였다. 안티몬은 TDI 1.11 µg/kg bw/day²⁴⁾, 망간은 RfD 0.14 mg/kg/day²⁸⁾, 구리는 잠정최대내용일일노출량(Provisional Maximum Tolerable Daily Intake, PMTDI) 0.5 mg/kg bw/day²⁹⁾을 사용하였다. 위해도 평가결과, 납의 경우 노출한계가 최소 311 (PP)에서 최대 376,875 (PU)로 산출되었으며 모두 기준인 1 이상으로 확인되었으며, 카드뮴, 니켈, 크롬, 안티몬, 구리, 망간 모두 기준치 대비 최대 0.3441%로 확인되어 7종 중금속 모두 16개 재질에서 인체 노출에 있어서 안전한 것으로 확인되었다 (Table 6).

Table 6. Results of the estimated daily intake (EDI) calculations and risk assessments

Material ¹⁾	Pd		Cd		Ni		Cr		Sb		Cu		Mn	
	EDI	MOE ²⁾	EDI	Risk(%)	EDI	Risk(%)	EDI	Risk(%)	EDI	Risk(%)	EDI	Risk(%)	EDI	Risk(%)
PP	0.0000	311	0.0000	0.0001	0.0000	0.0026	0.0000	0.0002	0.0000	0.0314	0.0000	0.0000	0.0000	0.0004
PE	0.0000	2,854	0.0000	0.0000	0.0000	0.0019	0.0000	0.0001	0.0000	0.0065	0.0000	0.0001	0.0000	0.0003
MF	0.0000	3,865	0.0000	0.0000	0.0000	0.0040	0.0000	0.0001	0.0000	0.0009	0.0000	0.0000	0.0000	0.0017
PC	0.0000	898	0.0000	0.0000	0.0000	0.0003	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
PET	0.0000	1,403	0.0000	0.0000	0.0000	0.0004	0.0000	0.0000	0.0000	0.3441	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001
PS	0.0000	1,032	0.0000	0.0000	0.0000	0.0015	0.0000	0.0001	0.0000	0.0171	0.0000	0.0000	0.0000	0.0002
PCT	0.0000	133,627	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
ABS	0.0000	218,763	0.0000	0.0000	0.0000	0.0005	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
PU	0.0000	376,875	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
PLA	0.0000	67,788	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
AR	0.0000	65,326	0.0000	0.0000	0.0000	0.0013	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
PBT	0.0000	66,746	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001	0.0000	0.0000	0.0000	0.0004	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
FR	0.0000	26,122	0.0000	0.0000	0.0000	0.0017	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001	0.0000	0.0000	0.0000	0.0020
PVC	0.0000	12,217	0.0000	0.0000	0.0000	0.0003	0.0000	0.0000	0.0000	0.0009	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
MLF	0.0000	230,017	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Rubber	0.0000	29,290	0.0000	0.0000	0.0000	0.0016	0.0000	0.0000	0.0000	0.0002	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001

¹⁾PP: polypropylene, PE: polyethylene, MF: melamine formaldehyde, PC: polycarbonate, PET: polyethylene terephthalate, PS: polystyrene, PCT: poly 1,4-cyclohexylenedimethylene terephthalate, ABS: acrylonitrile butadiene styrene resin, PU: polyurethane, PLA: polylactic acid, AR: acrylic resin, PBT: polybutylene terephthalate, FR: fluorocarbon resin, PVC: polyvinyl chloride, MLF: multilayer film

²⁾MOE (Margin of exposure) criteria: 1 or higher is safe

요 약

중금속은 첨가제 성분이나 오염으로 인해 식품용 플라스틱 기구 및 용기, 포장 제품에 유입되어 식품을 통해 인체로 노출될 수 있다. 따라서 본 연구에서는 독성을 가진 7종의 중금속(납, 카드뮴, 니켈, 크롬, 안티몬, 구리, 망간)을 선정하고 국내 유통되는 16재질 137개 제품들에서의 이행량을 파악하여 위해도 평가를 수행하였다. 대상 검체들은 4% 초산을 식품모사용매(70°C, 30분)로 적용하여 이행시험을 수행하였다. 동시분석을 위해 유도결합플라즈마 질량분석법(ICP-MS)을 적용했으며 선형성, 검출 한계(LOD), 정량 한계(LOQ), 회수율, 정밀도를 측정하고 확장불확도를 산출하여 정량결과의 신뢰성을 확보하였다. 모니터링 결과, 전체적으로 불검출(ND)~8.76±11.87 µg/L의 수준으로 검출되었으며, 대부분이 평균 1 µg/L 미만의 미량으로 확인되었다. 또한 안티몬이 PET 재질에서 다른 재질들에 비해 통계적으로 유의하게 높게($p < 0.05$) 측정되었다. 마지막으로 위해도를 평가한 결과, 국내 유통되는 제품들의 중금속들은 인체안전기준 대비 모두 안전한 수준으로 유지되고 있는 것을 확인하였다.

감사의 말

본 연구는 2020년도 식품의약품안전처 연구개발사업의 연구비 지원(20163MFDS020)에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- 이봉진, 2019, 공업화학 전망, 제22권 제1호, pp.38-45
- Murphy, J. 2001. Additives for Plastics Handbook, Second edition. Elsevier, A, Netherlands,
- Hahladakis, J.N. 2018. An overview of chemical additives present in plastics: Migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling. Journal of hazardous materials, 344: 179-199.
- Umar, A.I. Sarkingobir, Y. and Dikko, M. 2022. Spectro-analytical Research of Selected Heavy Metals (Cu, Cd, Cr, and Pb) in Four Different Single-use Plastics Commonly in Contact with Food from Sokoto, Nigeria. Journal Teknokes, 15(2): 76-80.
- 서영관. 1995. 플라스틱 착색제. 고분자 과학과 기술, 6(2), pp.137-144.
- Kiyataka, P.H.M., Dantas, S.T. and Pallone, J.A.L. 2015. Method for analysis and study of migration of lead, cadmium, mercury and arsenic from polypropylene packaging into ice cream and simulant. Food analytical methods, 8(9): 2331-2338.
- Kim, K.C., Park, Y.B., Lee, M.J., Kim, J.B., Huh, J.W., Kim, D.H., Lee, J.B. and Kim, J.C. 2008. Levels of heavy metals in candy packages and candies likely to be consumed by small children. Food Res Int, 41(4): 411-418.
- Filella, M., Hennebert, P., Okkenhaug, G. and Turner, A. 2020. Occurrence and fate of antimony in plastics. Journal of hazardous materials, 390: 121764.
- Khan, S. and Khan, A.R. 2015. Contamination of toxic heavy metal in locally made plastic food packaging containers. Global J Sci Front Res B Chem, 15(1): 19-24.
- Lahimer, M.C., Ayed, N., Horriche, J. and Belgaied, S. 2017. Characterization of plastic packaging additives: food contact, stability and toxicity. Arabian journal of chemistry, 10: S1938-S1954.
- Zamindar, N., Anari, E.S., Bathaei, S.S., Shirani, N., Tabatabaei, L., Mahdavi-Asl, N., Khalili, A. and Paidari, S. 2020. Application of copper nano particles in antimicrobial packaging: a mini review. Acta Sci. Nutr. Health, 4(5): 14-18.
- 식품의약품안전처 (MFDS). 2021. 식품용 기구 및 용기·포장의 기준 및 규격. https://www.mfds.go.kr/eng/brd/m_15/view.do?seq=72435&andrchFr=&andrchTo=&andrchWord=&andrchTp=&anditm_seq_1=0&anditm_seq_2=0&andmulti_itm_seq=0&andcompany_cd=&andcompany_nm=&andpage=1.
- International Agency for Research on Cancer (IARC). 2019. Agents Classified by the IARC Monographs 1-123.
- Williams, M., Todd, G.D., Roney, N., Crawford, J., Coles, C., McClure, P.R., Garey, J.D., Zaccaria, K., Citra, M., ATSDR and SRC Inc. 2013. Toxicological profile for manganese.
- Sharma, N., Bakshi, A., Sharma, A., Kaur, I. and Nagpal, A.K. 2021, November. Health Risk Associated with Copper Intake through Vegetables in Different Countries. In IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 889(1): 012071.
- Kim, M.S., Kim, W.I., Shin, S.K., Kang, Y.Y., Cho, Y.A., Jeong, S.K., Jin, N., Yeon, J.M. and Lee, J.Y. 2013. Heavy metal exposure assessment of recycled plastic buckets. Analytical Science and Technology, 26(1): 67-72.
- Kiyataka, P.H.M., Dantas, S.T. and Pallone, J.A.L. 2014. Method for assessing lead, cadmium, mercury and arsenic in high-density polyethylene packaging and study of the migration into yoghurt and simulant. Food Additives and Contaminants: Part A, 31(1): 156-163.
- Bratinova, S., Raffael, B. and Simoneau, C. 2009. Guidelines for performance criteria and validation procedures of analytical methods used in controls of food contact materials. JRC Scientific and Technical Reports, EUR, 24105.
- International Organization for Standardization (ISO). 1995. Guide to the Expression of uncertainty in measurement. Geneva, Switzerland
- 이행신. 2017. 식품용 기구 및 용기·포장 이행물질 안전성평가 모델 연구. 한국보건산업진흥원. 식품의약품안전처 연구개발과제 보고서.
- 식품의약품안전처, 2019, 식품 중 유해오염물질 위해평가 실무표준 매뉴얼.
- 식품의약품안전처, 2019, 인체적용제품 위해성평가 공통지침서.
- Ahn, K.H., Park, J.H., Kim H.K., Lee, Y.H., and Kwon, O.S. 2012. Characteristics of Antimony Contamination from

- PET of Bottled Tap Water. J. of the Korean Society for Environmental Analysis, 15(3): 163-170.
24. 식품의약품안전처, 2022, 국내 인체노출 안전기준.
25. 구용의, 2016, 유해물질의 인체노출안전기준 설정을 위한 용량반응 평가 연구, 식품의약품안전처 연구개발과제 보고서.
26. Mazinanian, N., Herting, G., Wallinder, I.O. and Hedberg, Y. 2016. Metal release and corrosion resistance of different stainless steel grades in simulated food contact. Corrosion, 72(6): 775-790.
27. Hedberg, Y.S. and Odnevall Wallinder, I. 2016. Metal release from stainless steel in biological environments: A review. Biointerphases, 11(1): 018901.
28. Environmental Protection Agency (EPA), 1995, Manganese.
29. Jecfa/WHO, 1982, Evaluation of certain food additives and contaminants

투고: 2022.11.24 / 심사완료: 2022.12.09 / 게재확정: 2022.12.12