

일회용 위생장갑에서 Phthalate류 및 Di-(2-ethylhexyl) adipate 분석

이광호*, 권기성, 짝인신, 최재천, 전대훈, 정동윤, 최병희, 김성욱, 이선희, 이철원
식품의약품안전청 식품첨가물평가부 용기포장과

The Level of Total Phthalate Esters and Di-(2-ethylhexyl) Adipate in Disposable Sanitary Gloves

Kwang-Ho Lee*, Kisung Kwon, In-Shin Kwak, Jae-Chon Choi, Dae-Hoon Jeon,
Dong-Youn Jeong, Byung-Hee Choi, Sung-Wook Kim, Sun-Hee Lee, Chul-Won Lee
Packaging Division, Korea Food & Drug Administration

Abstract

The level of plasticizer such as diethyl phthalate (DEP), di-n-propyl phthalate (DprP), di-n-butyl phthalate (DBP), di-n-pentyl phthalate (DPP), butylbenzyl phthalate (BBP), di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP), dicyclohexyl phthalate (DCHP) and di-(2-ethylhexyl) adipate (DEHA) was determined in disposable sanitary gloves. Samples of disposable sanitary gloves were taken at retail shops, and their overall extractions in carbon tetrachloride were measured, after establishment of soxhlet apparatus in 6 hours. All of 8 samples of disposable sanitary gloves at retail shops were polyethylene (PE). All of the manufactures was voluntarily labelled their boxes of gloves in line Korea Food Code. The level of phthalate esters and DEHA in all of 8 samples were not exceed the detection limit. The detection limits of DEP, DprP, DBP, DPP, BBP, DEHP, DCHP and DEHA were 1.8, 1.9, 1.3, 1.1, 0.9, 0.7, 2.1 and 0.8 mg/L, respectively.

Key words : disposable sanitary gloves, PE, LDPE, DBP, DEHP, DEHA

서론

가소제는 plastic 의 작업성, 유연성 또는 인성을 증진시키기 위한 비휘발성 유기물질이다⁽¹⁾. 가소제는 산업용, 가정용 및 소비재용 등으로 광범위하게 사용되며, 윤활유 및 화장품에서 perfume 의 carriers로서도 사용된다⁽²⁾. 식품포장 분야에서는 접착제나 인쇄잉크 물질의 제조 등 제한적인 분야에 사용되고 있다. Di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) 는 세계적으로 여러 산업 분야에서 가소제로 가장 많이 사용되고 있다⁽³⁾. 저전압

electrical capacitors 에서 dielectric fluids 로서 polychlorinated biphenyls (PCBs) 대신에 DEHP 가 사용되기도 한다⁽⁴⁾.

영국의 Ministry of Agriculture Fisheries and Food (MAFF) 가 조사한 바에 따르면, 종이재 식품포장재에서 DEHP 와 dibutyl phthalate (DBP) 가 10 mg/kg 검출 되었다⁽⁵⁾. DEHP 는 주변 환경에 폭넓게 오염되어 있어 공기 중에는 0.4-132 ng/m³ (4, 6~10), 강이나 바다 등의 물에는 0.6-300 µg/L 오염되어 있다고 보고 되었다^(4, 6, 11~14). 식품에서의 DEHP 와 관련하여 어류, 우유 및 치즈에서 각각 0.2 mg/kg, 31.4 mg/L 및 35 mg/kg 이 검출 되었으며, plastic 포장 film 으로 부터 이행된 DEHP 의 양은 오렌지 주스, 감자스낵,

*Corresponding author:

cream soup 및 tempura (flying) powder 등에서 0.05-68 mg/kg 이었다⁽⁴⁾. 랩으로 포장된 식품에의 가소제 용출량 조사에서 육류에 접촉한 랩에서는 36.9~59.3 mg/dm², 치즈에서는 40.4~52.9 mg/dm², 과일이나 채소에서는 36.4~41.4 mg/dm²의 가소제가 용출되었다. 이 연구 결과로부터 가소제는 지방성 식품과 접촉했을 때 이행이 잘된다는 사실을 입증하였다⁽¹⁵⁾. 가소제 함량을 달리한 시료를 isooctane과 isopropanol로 추출하였을 때의 가소제의 용출량을 비교 분석하였는데 isooctane의 경우 가소제 함량의 80%까지 용출 할 수 있었고 isopropanol의 경우는 90%까지 용출 할 수 있었다⁽¹⁶⁾. 우유, 버터, 치즈중 DEHP 와 총 Phthalate의 오염도를 분석한 결과 원유 중 DEHP 는 0.12~0.28 mg/kg 이었으며 치즈 중에는 DEHP 가 17 mg/kg, 총 Phthalate 는 114 mg/kg 인 것으로 보고 하였으며 오염 원인은 밀킹호스나 포장과 관련이 있는 것으로 추측하였다⁽³⁾.

European Commissions expert committee, the Scientific Committee for Food (SCF) 에서는 가소제인 DEHP의 독성 연구 정보를 근거로 하여 tolerable daily intakes (TDI)를 0.05 mg/kg body-weight and day 로 하였다⁽¹⁾. DEHP 는 1987년 국제 암연구기관(IARC)에서 DEHP 대신에 다른 가소제를 사용할 것을 권고하였으며, 노출시 체중감소, 간의 무게 증가 및 구조적 생물학적 변화를 일으키며 과다 노출시 간암을 일으킬 수 있다고 보고하였다⁽¹⁷⁾. World Health Organization (WHO) 에서는 음용수에서의 TDI 를 25 µg/kg body-weight 라 규정 하였으며, 이는 1 l 의 물에 8µg 의 DEHP 가 포함되는 양이다⁽¹⁸⁾. 우리나라에서는 식품위생법 기구 및 용기·포장의 기준규격에 따라 식품용 기구 및 용기·포장 제조시 DEHP의 사용을 금지하고 있다⁽¹⁹⁾.

시장에서 수거한 일회용 위생 장갑은 PE 재질 이었고, 일반적으로 이 재질은 작업성, 유연성 및 인성 등의 측면에서 phthalate ester류 및 di-(2-ethylhexyl) adipate (DEHA) 와 같은 가소제를 사용할 필요가 없는 것으로 알려져 있다. 그러나 가소제가 주변 환경으로부터 오염될 수 있고, 과거의 전통적 습관이나 동일 설비로 여러 재질의 film 을 생산하는 경우 cleaning 문제 등에 의해 첨가될 가능성이 있어 그 실태를 파악하고자 하였다. 용출용매를 carbon tetrachloride 로 하고⁽¹⁹⁾,

특히 검출 대상 가소제는 diethyl phthalate (DEP), di-n-propyl phthalate (DprP), di-n-butyl phthalate (DBP), di-n-pentyl phthalate (DPP), butylbenzyl phthalate (BBP), di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) 및 dicyclohexyl phthalate (DCHP) 등 phthalate ester 와 최근 phthalate ester 대신에 사용량이 증가되고 있는 di-(2-ethylhexyl) adipate (DEHA) 로 세계 World Wide life Fund (WWF) 및 일본 National Institute of Health Sciences (NIHS) 에서 내분비계장애추정물질로 분류한 물질에 근거하여 선정 하였다⁽²⁰⁾.

재료 및 방법

재료

서울지역에서 유통중인 일회용 위생장갑 7종 (식품용) 및 일회용 멸균장갑 1종 (수술용) 을 각각 소매점 및 의료기기용품점에서 구입 하였다. 일회용 위생장갑 7종중 6종은 국내산 이며 나머지 1종은 중국 제품이었고, 재질 표기는 polyethylene (PE) 또는 low density polyethylene (LDPE) 되어 있었다. 일회용 멸균장갑 1종은 국내산이었다.

분석대상 가소제

Diethyl phthalate (DEP), di-n-propyl phthalate (DprP), di-n-butyl phthalate (DBP), di-n-pentyl phthalate (DPP), butylbenzyl phthalate (BBP), di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) 및 dicyclohexyl phthalate (DCHP) 등 phthalate ester 및 di-(2-ethylhexyl) adipate (DEHA)

시약 및 시험용액

Total phthalate ester 및 di-(2-ethylhexyl) adipate 분석에는 정밀분석용 특급시약을 사용 하였다. 가소제 표준물질로 diethyl phthalate (DEP), di-n-propyl phthalate (DprP), di-n-pentyl phthalate (DPP) 및 di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) 는 Kanto Chemical Co., Inc. (일본), di-n-butyl phthalate (DBP) 는 Junsei Chemical Co., Ltd. (일본), butylbenzyl phthalate (BBP) 는 Tokyo Kasei

Co., Inc. (일본), dicyclohexyl phthalate (DCHP) 및 di-(2-ethylhexyl) adipate (DEHA) 는 Wako Pure Chemical Industries, Ltd. (일본) 의 제품을 각각 사용하였으며, 검량선 작성을 위한 용액의 농도는 n-Hexane 에 대해 2, 4, 25 및 50 mg/L 이었다. Internal standard 로 Hayashi Pure Chemical Industries Ltd. (일본) 의 Benzyl benzoate를 사용하였으며 농도는 n-Hexane 에 대해 40 mg/L 이었다.

추출 및 정제 단계에서 사용된 Carbon tetrachloride 는 大正化金株式會社 (Daejung Chemicals & Metals Co., Ltd., 한국), n-Hexane 은 Merck Chemical Industry, Ltd. (독일) 제품을 각각 사용하였다.

가소제 추출방법

Soxhlet 추출장치에 internal standard 40 mg/L

가 첨가된 carbon tetrachloride 추출용매 150ml 와 1 cm x 1cm 로 자른 일회용 장갑 1g 을 장착한다. 6시간 동안 추출한 후 Rotatory evaporator 에서 carbon tetrachloride 를 제거한다. 추출용매를 제거하고 남은 잔류물에 n-hexane을 첨가하여 25 ml 가 되게 한다. 이 용액을 gas chromatograph (GC) 및 gas chromatograph/ mass selective detector (GC/MSD) 분석을 위한 시험 용액으로 한다.

Gas Chromatograph (GC) 분석

Total phthalate ester 및 di-(2-ethylhexyl) adipate 분석에 사용된 GC 는 HP6890 (Hewlett packard Co., Ltd. (미국)) 로 flame ionization detector (FID) 를 장착하여 사용하였으며, 각 성분의 표준액에 대하여 Table 1 의 조건으로 분석한 chromatogram 은 Fig. 1. 과 같다.

Table 1. Analytical conditions of GC-FID

Model	Hewlett packard 6890
Column	HP-1701 (polysiloxane, 14% cynopropyl-phenyl 86% methyl) 30m x 0.25mm x 0.25µm
Carrier gas & Flow rate	N ₂ 1.0 ml/min (constant flow)
Injector temperature & Mode	240°C with split ratio 50 : 1
Detector temperature	250°C
Oven temperature	200°C (5 min) → 10 °C/min → 250°C (15 min)

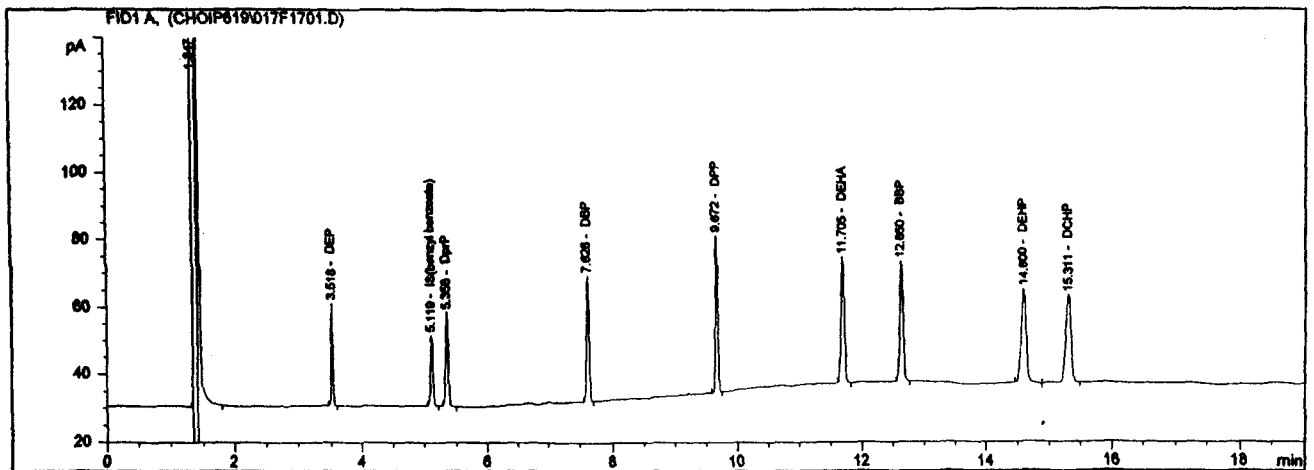


Fig. 1. Chromatogram obtained from standard solution of diethyl phthalate (DEP), di-n-propyl phthalate (DprP), di-n-butyl phthalate (DBP), di-n-pentyl phthalate (DPP), butylbenzyl phthalate (BBP), di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP), dicyclohexyl phthalate (DCHP), di-(2-ethylhexyl) adipate (DEHA) and benzyl benzoate as an internal standard

Gas Chromatograph / Mass Selective Detector (GC/MSD) 분석

시험용액으로 부터의 GC spectrum 에서 Total phthalate ester 및 di-(2-ethylhexyl) adipate (DEHA) 와 internal standard 인 benzyl benzoate 확인을 위하여 GC/MSD HP6890 (Hewlett packard Co., Ltd. (미국)) 을 사용 하였으며 기기분석 조건을 Table 2. 에 나타내었다. 시료에서의 가소제 확인에는 표준액의 total ion chromatogram (TIC) 에서의 머무름 시간과 비교하고 NIST, LIBTX, WILEY library에서의 mass spectrum 과 일치 하는지를 확인하였다.

결과 및 고찰

검량선 검토

Internal standard 인 benzyl benzoate 40 mg/L 와 각각 2 mg/L 농도를 갖는 total phthalate ester 및 di-(2-ethylhexyl) adipate 혼합표준액을 조제하여 Table 1. 의 조건으로 GC 분석하였다. 마찬가지로 방법

으로 이번에는 혼합표준액 2 mg/L 대신에 4 mg/L 를 GC 로 분석한다. 계속해서 25, 50 mg/L 를 분석하여, 혼합표준액 농도에 따른 혼합표준액과 internal standard 의 area ratio 로부터 검량선을 작성 하였다. Correlation 은 diethyl phthalate (DEP), di-n-propyl phthalate (DprP), di-n-butyl phthalate (DBP), di-n-pentyl phthalate (DPP), butylbenzyl phthalate (BBP), di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP), dicyclohexyl phthalate (DCHP) 및 di-(2-ethylhexyl) adipate (DEHA) 가 각각 0.9815, 0.9841, 0.9870, 0.9874, 0.9845, 0.9905, 0.9840 및 0.9876 이었다.

회수율

Total phthalate ester 및 di-(2-ethylhexyl) adipate 각각의 물질 25 mg/L을 일회용 위생장갑에 첨가한 후 Table 3. 과 같은 회수율을 얻었다.

검출한계

Total phthalate ester 및 di-(2-ethylhexyl) adi-

Table 2. Analytical conditions of GC/MSD

Model	Hewlett packard 6890
Column	HP-5MS (5% Phenyl methyl siloxane) 30m x 0.25mm x 0.25 μ m
Carrier gas & Flow rate	He, 1.0 ml / min (constant flow)
Injector temperature & Mode	280 $^{\circ}$ C with split (100 : 1)
Interface temperature	280 $^{\circ}$ C
Oven temperature	200 $^{\circ}$ C (10 min) \rightarrow 20 $^{\circ}$ C / min \rightarrow 290 $^{\circ}$ C (5 min)
Ionization mode	EI (70 eV)
Scan range	50-550 m/z

Table 3. Recovery of total phthalate ester and di-(2-ethylhexyl) adipate in disposable sanitary gloves

Plasticizers	Spiked (mg/L)	Detected (mg/L)	Recovery (%)
diethyl phthalate (DEP)	25.0	21.6	86
di-n-propyl phthalate (DprP)	25.0	22.0	88
di-n-butyl phthalate (DBP)	25.0	24.6	98
di-n-pentyl phthalate (DPP)	25.0	29.0	116
butylbenzyl phthalate (BBP)	25.0	23.0	92
di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP)	25.0	29.4	117
dicyclohexyl phthalate (DCHP)	25.0	20.9	84
di-(2-ethylhexyl) adipate (DEHA)	25.0	22.2	89

Table 4. The level of total phthalate ester and di-(2-ethylhexyl) adipate in disposable sanitary gloves

Disposable gloves	Sample	The level of total phthalate esters and DEHA (mg/L)								Comments
		DEP	DprP	DBP	DPP	BBP	DEHP	DCHP	DEHA	
Sanitized	1	nd*	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
	2	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
	3	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
	4	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
	5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
	6	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
	7	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
Sterilized	8	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	Imported product

* nd : not detected (<limit of detection)

pate 검량선으로 부터 diethyl phthalate (DEP), di-n-propyl phthalate (DprP), di-n-butyl phthalate (DBP), di-n-pentyl phthalate (DPP), butylbenzyl phthalate (BBP), di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP), dicyclohexyl phthalate (DCHP) 및 di-(2-ethylhexyl) adipate (DEHA) 의 검출한계는 각각 1.8, 1.9, 1.3, 1.1, 0.9, 0.7, 2.1 및 0.8 mg/L 이었다.

일회용 위생장갑에서의 total phthalate ester 및 DEHA 함량

8종의 일회용 위생장갑 및 멸균장갑에서 세계 World Wide life Fund (WWF) 및 일본 National Institute of Health Sciences (NIHS) 에서 내분비계장애추정물질로 분류한 가소제인 diethyl phthalate (DEP), di-n-propyl phthalate (DprP), di-n-butyl phthalate (DBP), di-n-pentyl phthalate (DPP), butylbenzyl phthalate (BBP), di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) 및 dicyclohexyl phthalate (DCHP) 등 phthalate ester 와 최근 phthalate ester 대신에 사용량이 증가되고 있는 di-(2-ethylhexyl) adipate (DEHA) 을 Table 4. 와 같이 분석 하였다. 분석결과, 분석 대상 가소제 모두가 검출되지 않았다. 주변 환경으로부터 오염될 수 있는 가소제의 함량이 검출한계 보다 낮았으며, 국내에 유통되는 일회용 위생장갑 및 멸균장갑용 PE (LDPE) film 에는 생산할 때 가소제가 첨가되어 있지 않았으며, 동일 설비로 여러 재질의 film 을 생산하는 경우가 적거나 cleaning 문제 등이 없는 것으로 추정된다.

요약

일회용 위생장갑에서 diethyl phthalate (DEP), di-n-propyl phthalate (DprP), di-n-butyl phthalate (DBP), di-n-pentyl phthalate (DPP), butylbenzyl phthalate (BBP), di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) 및 dicyclohexyl phthalate (DCHP) 등과 같은 phthalate ester 와 di-(2-ethylhexyl) adipate (DEHA) 을 분석하였다. 일회용 위생장갑은 소매점에서 구입하였으며, 사염화탄소를 추출용매로 6시간 동안 Soxhlet 장치에서 추출하였다. 8종의 제품 모두 polyethylene (PE) 재질 이었으며, 식품위생법에 따라 box 포장에 표기 사항이 있었다. 8 종의 모든 제품에서 Phthalate ester 류 와 DEHA 는 검출한계를 넘지 않았다. Phthalate esters 인 DEP, DprP, DBP, DPP, BBP, DEHP, DCHP 와 DEHA 의 검출한계는 각각 1.8, 1.9, 1.3, 1.1, 0.9, 0.7, 2.1 와 0.8 mg/L 이었다.

참고문헌

- Steiner, I., Scharf, L., Fiala, F. and Washutl, J. : Migration of di-(2-ethylhexyl) phthalate from PVC child articles into saliva and saliva simulant. Food Additives Contaminants, 15(7), 812-817(1998)
- World Health Organization : Diethylhexyl phthalate (Environmental Health Criteria 131), International Programme on Chemical Safety, Geneva (1992)
- Sharman, M., Read, W. A., Castle, L. and Gilbert, J. :

- Level of di-(2-ethylhexyl)phthalate and total phthalate esters in milk, cream, butter and cheese, *Food Additives and Contaminants*, 11, 37-395(1994)
4. International Agency for Research on Cancer : Some industrial chemicals and dyestuffs, IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, 29, p269-294, Lyon (1982)
 5. Ministry of Agriculture Fisheries and Food : Phthalates in paper and board packaging, *Food Surveillance Information Sheet* 60
 6. Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker (BUA) : Di-(2-ethylhexyl)phthalate (BUA-Stoffbericht 4), Weinheim (1986)
 7. Eisenreich, S. J., Looney B. B., and Thornton J. D., : Airborne organic contaminants in the Great Lakes ecosystem, *Environmental Science and Technology*, 15, 30-38(1981)
 8. Cautreels, W. and Van, C. K. : Comparison between the organic fraction of suspended matter at a background and an urban station, *Science of the Total Environment*, 8, 79-88 (1977)
 9. Bove, J. L., Dalvent, L. and Kukreja, V. P. : Airborne di-butyl and di-(2-ethylhexyl) phthalate at three New York City air sampling stations, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 5, 189-194 (1977)
 10. Thomas, G. H. : Quantitative determination and confirmation of identity of trace amounts of dialkyl phthalates in environmental samples, *Environmental Health Perspectives*, 3, 23-28 (1973)
 11. European Chemical Industry Ecology and Toxicology Centre : An assessment of the occurrence and effects of dialkyl ortho-phthalates in the environment (Technical Report No. 19), Brussels (1985)
 12. Ritsema, R. : Trace-level analysis of phthalate esters in surface waters and suspended particulate matter by means of capillary gas chromatography with electron-capture and mass-selective detection, *Chemosphere*, 18, 2161-2175(1989)
 13. Wams, T. J. : Diethylhexylphthalate as an environmental contaminant (Review), *Science of the Total Environment*, 66, 1-16(1987)
 14. Rao, P., Hornsby A. G., and Jessup, R. E. : Indices for ranking the potential for pesticide contamination of groundwater, *Soil and Crop Science Society Proceedings*, 44, 1-8(1985)
 15. 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)
 16. Papaspyrides, C. D. and Tingas, S. G. : Comparison of isopropanol and isooctane as food simulants in plasticizer migration tests, *Food Additives and Contaminants*, 15, 681-689()
 17. Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives : Toxicological evaluation of certain food additives and contaminants (WHO Food Additives Series 24), Cambridge University Press, Cambridge, p222-265 (1989)
 18. World Health Organization : Guidelines for drinking-water quality (Recommendations), 2nd ed. Geneva, Vol.1, p71-72 (1993)
 19. 식품의약품안전청 : 제6 기구 및 용기 · 포장의 기준 · 규격, 식품공전 (1999)
 20. 식품의약품안전청 : 내분비계장애물질에 대하여 알아봅시다, 행정간행물 0200-65400-37-9806 (1998)