

먹는샘물 유통과정에서 발생하는 미량물질 관리방안 연구

먹는물 분석팀 · *첨가물 검사팀

조혜윤 · 박진아 · *최채만 · 차영섭 · 서민정
이제승 · *김연천 · 김교봉 · 전재식 · 정 권

A Study on Management of Trace Hazardous Compounds in Bottled Drinking Water under Various Distribution and Storage Conditions

*Drinking Water Analysis Team · *Food Additives Team*

**Hye-yoon Cho, Jin-a Park, Chea-man Choi, Yeong-seop Cha,
Min-jung Seo, Je-seoung Lee, Yeon-cheon Kim,
Gyeo-bung Kim, Jae-sik Jeon and Kweon Jung**

Abstract

PET bottles used in water packaging are made up of small molecules or monomers, which, together with their additives, can migrate into the water during manufacture, filling or storage of the bottles. The purpose of this study was to investigate the impact of various distribution and storage conditions on the release of constituents from the PET bottle into the drinking water. Formaldehyde, acetaldehyde and phthalates found in plastic packaging were analyzed in PET bottled drinking water stored under different storage conditions, including indoor(18°C) and outdoor(sunlight exposure) in 2014, indoor(25°C with shade from the sunlight), outdoor(sunlight exposure), outdoor with shade from the sunlight and glass bottle shaded from the sunlight in 2015. The migration tendency increased with storage time, temperature and sunlight exposure. However, it was not clear whether the tendency of concentration of phthalates depended on the storage conditions. PET bottles showed a sharp increase in the concentration of aldehydes in outdoor conditions with exposure to sunlight. In particular, the average concentration of acetaldehyde exceeded the odor threshold under outdoor storage conditions. The concentration of aldehyde in glass bottle was determined to be lower than the initial concentration. Therefore, we confirmed the influence of the material of the bottle.

Key words : PET bottle, formaldehyde, acetaldehyde, phthalates

서 론

먹는샘물은 전 세계적으로 널리 이용되는 식수로서 1995년 먹는물관리법 시행 당시 14개소였던 먹는샘물 제조업체가 20년이 지난 2015년 3월말 기준으로 경기, 경남 및 충남 등 11개 지역에서 총 65개소로 늘어나 급격한 증가추세를 보이고 있다(1). 또한 먹는샘물 판매량도 꾸준히 늘어나 현재는 연간 판매량이 354만 톤을 넘어 우리나라 국민들의 중요한 식수로서 그 비중이 점차 커져가고 있다(2).

먹는샘물은 폴리에틸렌 테레프탈레이트(Polyethylene terephthalate, PET)용기나 유리용기에 병입하여 생산·유통되는데, 이 중 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)용기는 뛰어난 휴대성과 보관이 용이하다는 장점으로 인해 전 세계적으로 먹는샘물 용기로 널리 사용되고 있고 국내의 먹는샘물 용기 중 대형병(말통)을 제외하고는 대부분이 PET용기를 사용하고 있다(3). PET용기는 테레프탈산(Terephthalic acid)과 에틸렌글리콜(Ethylene glycol)을 원료로 한 PET수지들을 고온으로 용융시켜 사전 성형품(Preform)을 만들고 이에 다시 열을 가하여 사출 블로우 성형(Injection blow moulding) 방법으로 만들어진다(4). 성형과정에서 PET수지가 열분해 되어 알데히드와 안티몬 등 미량유해물질이 생성되는데 이러한 휘발성 물질 및 이취 물질이 유리된 상태로 잔류하거나 병입 후 저장환경에 따라 발생되면 생수로 이행되

어 먹는샘물의 안전성에 영향을 끼칠 수 있는 것으로 알려져 있다(5).

생수는 맛과 냄새에 역치(Threshold value)가 낮아 미량의 냄새 유발 물질에도 관능적 품질저하를 유발한다. 2012년 먹는샘물의 냄새민원으로 의뢰된 PET용기 먹는샘물의 분석결과, 아세트알데히드(Acetaldehyde)가 냄새역치 이상으로 검출된 바 있고(14), 높은 보관온도나 자외선 노출 등의 조건에서 품질저하가 자주 발생하는 것으로 알려져 있어(9) 다양한 보관조건에서 먹는샘물로 이행될 수 있는 알데히드류(포름알데히드 등)에 의한 오염 가능성을 파악할 필요가 있다.

포름알데히드(Formaldehyde)는 물과 같은 극성용매에 잘 녹는 기체상의 물질로 인체에 노출 시 눈과 피부에 자극을 주어 가려움증과 현기증, 신경 이상 등을 일으킬 수 있는 유독물질로 알려져 있다. 국제암연구소(IARC)에서는 포름알데히드를 인체에 발암성이 있는 Group 1 물질로 지정하고 있으며, 미국 환경 보호청(US EPA)에서는 흡입 독성을 고려하여 B1 발암등급 물질로 분류하고 있다. 먹는물 중 포름알데히드는 일본 80 µg/L, 호주 500 µg/L 등 몇몇 국가에서 수질기준을 정하여 관리하고 있고, 우리나라는 2014년 1월 1일부터 먹는물 수질기준으로 관리가 강화되어 모든 정수장 정수에 수질기준 500 µg/L를 적용하게 되었다(11). 아세트알데히드는 아직 수질기준이나 감시항목으로 설정한 국가는 없으나 국제암연구소(IARC)에서는 섭취가 아닌 호흡 시 인간에 대한

Table 1. Drinking water standards(Unit : µg/L) in other countries and IARC and US EPA carcinogenicity classification

Items of Analysis	Republic of Korea	US EPA	WHO	Japan	Australia	IARC	US EPA
Formaldehyde	500	-	900	80	500	Group 1	B1
Acetaldehyde	-	-	-	-	-	Group 2B	-
Diethylhexyl Adipate (DEHA)	400 ¹⁾	400	80	-	-	Group 3B	C
Diethylhexyl Phthalate (DEHP)	80 ²⁾	6	8	60 ²⁾	10	Group 2B	B2

1) Recommended standard

2) Surveillance criteria

발암성이 우려되어 Group 2B 물질로 지정하고 있다(12). 또한, 플라스틱을 부드럽게 하기 위한 가소제로 첨가되는 프탈레이트류는 인체의 내분비계에 장애를 일으키는 물질로 분류되어 PET용기로부터 먹는샘물로 전이될 가능성이 제기되어 왔다(8). 세계보건협회(World Health Organization, WHO)에서는 식수 중 DEHP 농도를 8 $\mu\text{g}/\text{L}$ 로, 미국 환경 보호청에서는 6 $\mu\text{g}/\text{L}$ 를 최대허용치로, 0.6 $\mu\text{g}/\text{L}$ 를 권고치로 두어 지속적인 모니터링을 수행하고 있다(10).

본 연구에서는 PET용기 먹는샘물의 유통·저장 과정에서 발생 가능한 다양한 노출환경에 따라 이행 가능성이 있는 것으로 알려진 알데히드류 및 프탈레이트류의 농도변화를 파악하고 가장 큰 영향을 미치는 요인을 파악하여 먹는샘물의 안전함 음용을 위한 관리방안을 마련하고자 한다.

재료 및 방법

1. 연구대상

본 연구에서는 표 2에서와 같이 국내에서 시판 중인 PET용기 먹는샘물을 대상으로 하였다. 2014년에는 국내샘물 46건, 수입샘물 19건으로 총 65건의 시료를 실내(18°C) 및 실외(자외선 노출)조건으로 4월부터 노출하여 4주(1차), 8주(2차) 후에 용기에 든 먹는샘물을 분석시료로 하였다. 2015년에는 2014년도 실험결과에서 보관조건 및 기간에 영향을 받은 시료와 같은 제품 중 특정 수원지에 따른 영향을 배제하고자 수원지별로 시료를 선정하였다. 수원지별 국내(경기도 2건, 강원도, 충청도, 경상도, 제주도 각 1건) 6종, 국외(중국) 1종의 먹는샘물과 먹는샘물이 충전되지 않은 제조직후 PET용기에 증류수를 넣은 시료 1건, 총 8건의 시료를 대상으로 실내(25°C 차광) 및 실외(자외선 노출, 차광, 차광 유리병 보관)의 4가지 조건으로 7월부터 노출하여 4주(1차), 8주(2차) 및 12주(3차) 후 분석하였다. 대상시료의 제조일자 2014년 국내샘물의 경우 2013년 10월 16일부터 2014년 2월 27일, 수입샘물의 경우 2013년 1월 21일부터 2014년 1월 25일 사이이고, 2015

년의 경우 2014년 11월 16일부터 2015년 6월 18일 사이였다.

먹는샘물의 제조 초기 영향을 파악하기 위해 병입전 먹는샘물을 갈색 유리병에 채취하여 공시료(Blank)로 분석하였고, PET용기 자체의 영향을 파악하기 위해 먹는샘물이 충전되지 않은 제조직후 PET용기를 대상으로 용출시험을 수행하였다.

2. 분석방법

노출 환경 및 기간에 따라 PET용기에서 이행 가능성이 있어 관능학적인 맛과 냄새에 영향을 주는 것으로 알려진 알데히드류와 PET의 합성원료는 아니지만 PET용기로부터 먹는샘물로의 전이의 가능성이 문제 제기되고 있는 프탈레이트를 분석하였다. 알데히드류는 포름알데히드(Formaldehyde), 아세트알데히드(acetaldehyde)로 총 2종을 프탈레이트류는 디에틸프탈레이트(Diethyl Phthalate, DEP), 디부틸프탈레이트(Dibutyl Phthalate, DBP), 부틸벤질프탈레이트(Butylbenzyl Phthalate, BBP), 디에틸헥실 아디페이트(Diethylhexyl Adipate, DEHA), 디에틸헥실 프탈레이트(Diethylhexyl Phthalate, DEHP)로 총 5종을 분석하였다.

PET용기의 용출시험은 식품용 기구 및 용기·포장 공전에 따라 60°C에서 30분간 증류수로 용출시켜 아세트알데히드와 프탈레이트 5종을 분석하였다.

알데히드류는 EPA Method 556에 따라 20 mL 시료에 copper sulfate pentahydrate 15 mg을 주입하고 KHP를 첨가하여 pH를 4로 조정 후 PFBHA시약을 1 mL 첨가 후 혼합하였다. 수욕조에서 2시간(35 ± 2°C) 반응시킨 후 10분간 실온에 방치하여 황산원액 2~4방울 첨가하고 헥산 4 mL를 넣어 3분간 교반 후 상부에 분리된 헥산층을 0.2 N 황산 3 mL가 포함된 바이알에 넣었다. 이를 다시 30초 교반 후 분리된 헥산층을 1.8 mL 바이알에 옮겨 가스크로마토그래프(GC/ECD, agilent 6890)를 이용하여 분석하였다.

프탈레이트는 EPA Method 506 및 먹는물수질 감시항목 시험방법에 준하여 시료 200 mL를 취하여 250 mL 분액깔때기에 넣은 다음 내부표준물질을 넣고 잘 혼합한 후, 염화나트륨 10 g을 넣고 n-헥산

Table 2. Summary of storage conditions, analysis items, number of samples and sample type

Year	Type of Bottle	Storage Conditions	The analysis number of times	Items of Analysis	No. of Sample		Sample name	Source of samples	Type of water
					Domestic	Imported			
2014	PET	Indoor	1 st (4 week)	Formaldehyde (FA)	46	19	-	-	• Natural mineral water • Mineral water • Deep sea water • Glacier water
		Outdoor	2 nd (8 week)	Acetaldehyde (AA)					
2015	PET	Indoor	25°C	Formaldehyde (FA)			A	Gyeonggi-do Pocheon-si	Natural mineral water
		Outdoor		Acetaldehyde (AA)			B	Gyeonggi-do Yeoncheon-gun	Natural mineral water
		Outdoor		Diethyl Phthalate (DEP)			C	Gangwon-do Pyeongchang-gun	Mineral water
		Outdoor		Dibutyl Phthalate (DBP)			D	Chungcheong-do Cheonan-si	Natural mineral water
	Outdoor	Shade the light	1 st (4 week) 2 nd (8 week) 3 rd (12 week)	Butylbenzyl Phthalate (BBP)	7 (A-F)	1 (G)	E	Gyeongsang-do Ulleung-gun	Deep sea water
	Outdoor			Diethylhexyl Adipate (DEHA)			F	Jeju-do	Natural mineral water
	Outdoor	Shade the light		Diethylhexyl Phthalate (DEHP)			G	China GilinSheng	Natural mineral water
	Outdoor						H	Immediately after manufacture	Distilled water

10 mL을 넣어 10분간 흔들어 액체-액체추출방법으로 전처리 하였다. 분리된 핵산층을 무수황산나트륨 2g이 든 시험관에 넣어 수분을 제거한 후 구테루나 다니쉬 농축기로 1 mL까지 농축시킨 후 가스 크로마토그래프 질량분석기(GC/MS, Varian 450GC/300MS)를 이용하여 분석하였다. 내부표준물질은 Acenaphthene-d10을 사용하여 내부표준법으로 정량하였고, 검량선의 결정계수(r^2)은 전 항목에서 0.99 이상으로 양호하였다.

결과 및 고찰

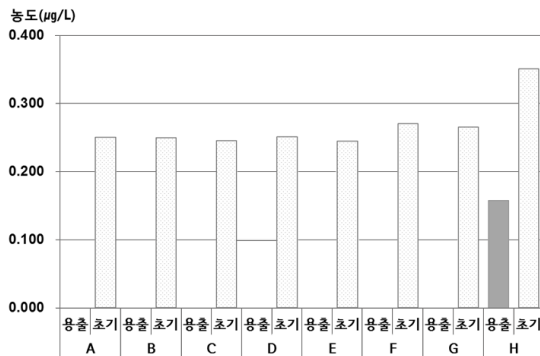
1. PET용기 용출시험 결과

2015년에 수행한 8건의 먹는샘물 시료를 대상으로 식품용 기구 및 용기·포장 공전에 따라 60°C에서 30분간 증류수로 용출시켜 아세트알데히드와

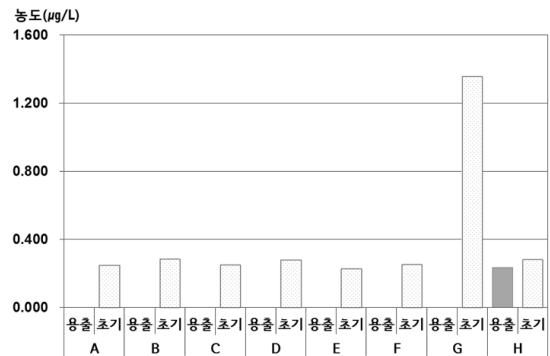
프탈레이트 5종을 분석하였다.

아세트알데히드는 PET의 가열·성형과정에서 열분해로 생성될 수 있어 PET규격에 아세트알데히드의 용출규격과 시험법이 신설되었는데, 분석 결과 모든 시료에서 검출되지 않았다.

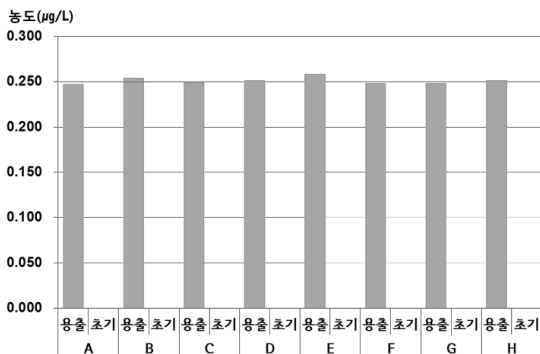
그림 1(a)에서와 같이 디에틸프탈레이트(Diethyl Phthalate, DEP)는 시료H에서만 0.158 $\mu\text{g/L}$ 로 초기농도보다 낮은 농도로 검출되었고, 이를 제외한 나머지 시료는 검출되지 않았다. 디부틸프탈레이트(Dibutyl Phthalate, DBP)는 시료H에서만 0.236 $\mu\text{g/L}$ 로 초기 농도와 비슷한 수준으로 검출되었고, 부틸벤질프탈레이트(Butylbenzyl Phthalate, BBP)는 검출되지 않았다. 디에틸헥실 아디페이트(Diethylhexyl Adipate, DEHA)는 초기에 검출되지 않았던 모든 시료에서 0.258~0.274 $\mu\text{g/L}$ 범위로 검출돼 실내외 보관조건에서 검출된 시료와 비슷한 농도범위(그림 12)로 나타났다.



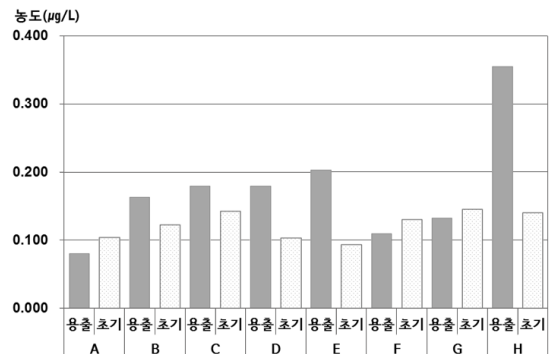
(a) DEP



(b) DBP



(c) DEHA



(d) DEHP

Fig. 1. The results of migration test compare with initial concentrations.

디에틸헥실 프탈레이트(Diethylhexyl Phthalate, DEHP)는 비슷한 수준으로 검출되었으나 시료H에서 초기농도보다 약 2배 높은 0.355 $\mu\text{g}/\text{L}$ 로 나타났다. 시료H는 제조직후 PET용기로 용출시험 결과 BBP를 제외한 나머지 항목이 모두 검출되었고, DEHP는 초기농도보다 약 2배 높은 농도로 검출돼 용기로부터의 이행은 제조 직후 PET용기에서 가장 활발한 것으로 나타났다.

용출시험 결과 전반적으로 먹는샘물이 병입된 PET용기 보다는 제조 직후 PET용기에서 프탈레이트의 용출 가능성이 높은 것으로 나타났지만, 검출된 농도가 검출한계에 가깝고 EPA 수질기준의 0.1~6% 수준으로 매우 낮은 농도이므로 인체에 위대한 정도는 아닌 것으로 나타났다.

2. 유통기간과 알데히드류 초기농도의 관계

PET용기 먹는샘물의 유통과정에서 용기에 의한 생수로 포름알데히드와 아세트알데히드의 이행 정도를 파악하고자 제조일로부터 연구원에 의뢰된 날까지의 유통된 기간에 따른 알데히드류의 초기 농도와와의 관계를 SPSS statistics 20으로 통계분석 하였다.

2014년 알데히드류 초기 농도가 검출된 시료와 검출되지 않은 시료간의 유통된 기간에 차이가 있는지를 파악하기 위해 독립표본 Mann-Whitney U test를 수행한 결과, 신뢰수준 95%(유의수준 0.05)에서 유의확률 0.032로 초기농도가 검출된

시료와 불검출된 시료의 유통된 기간이 유의한 차이가 있는 것으로 나타났다.

포름알데히드의 경우, 초기값이 불검출인 시료는 총 19건으로 평균 유통기간은 134일이고, 검출된 시료는 총 46건으로 평균 유통기간은 58일로 2배 이상의 차이를 보였고(그림 2(a)), 아세트알데히드는 초기값이 불검출인 시료는 총 33건으로 평균 유통기간은 105일이고 검출된 시료는 총 32건으로 평균 유통기간은 55일로 포름알데히드와 같이 2배 가까운 차이를 보여(그림 2(b)) 제조 초기의 PET용기 일수록 알데히드의 생성과 생수로의 이행이 활발한 것으로 판단된다.

초기값이 검출되지 않은 시료를 보관(실내외 포함)했을 때 총 노출기간동안 포름알데히드의 평균 농도는 12.3 $\mu\text{g}/\text{L}$, 최대농도는 682.5 $\mu\text{g}/\text{L}$ 으로, 초기값이 검출된 시료를 보관했을 때 평균농도는 21.0 $\mu\text{g}/\text{L}$, 최대농도는 2574.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 으로 약 2~4배의 농도차이를 나타냈다. 아세트알데히드의 경우 초기값이 불검출인 시료를 보관했을 때, 총 기간동안 평균농도는 1.7 $\mu\text{g}/\text{L}$, 최대농도는 14.6 $\mu\text{g}/\text{L}$ 로 냄새 역치인 20~40 $\mu\text{g}/\text{L}$ 보다 낮은 반면, 초기값이 검출된 시료의 경우 평균농도는 11.7 $\mu\text{g}/\text{L}$, 최대농도는 67.2 $\mu\text{g}/\text{L}$ 로 초기값이 검출된 시료를 장기간 보관했을 때 더 높은 농도분포를 보여 알데히드의 발생 여부가 PET용기재질의 종류 또는 제조과정의 조건 등에 따라 결정되고, 발생하는 알데히드는 주로 생산 초기에 용기로의 이행이 나

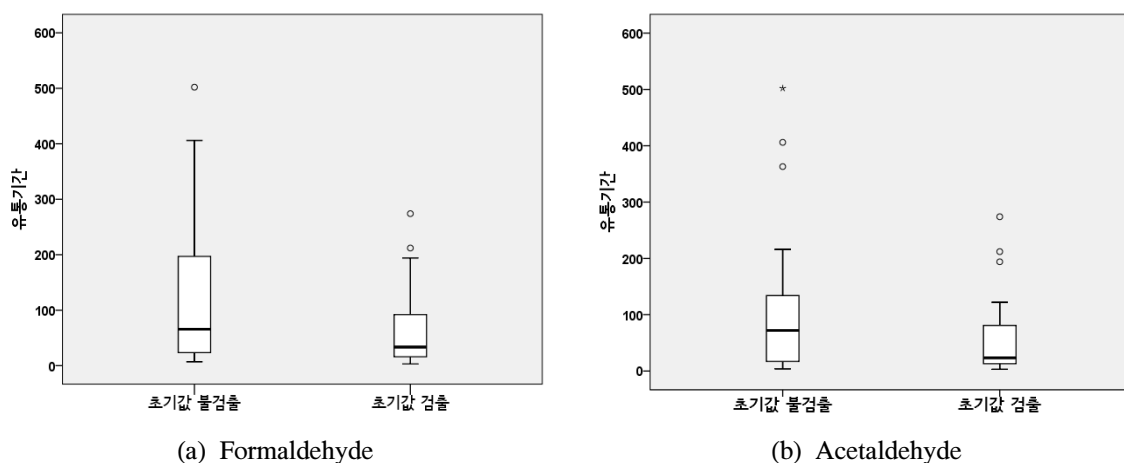


Fig. 2. Distribution of circulated period according to the initial value is detected or not detected.

타나는 것으로 사료된다.

알데히드의 초기값이 검출된 시료의 초기 농도와 그 시료의 유통기간과의 상관관계를 SPSS statistics 20으로 분석한 결과, 2014년의 경우 포름알데히드는 95% 신뢰수준에서 pearson 상관계수가 0.536, 아세트알데히드는 0.734로 상관성이 높은 것으로 나타났고(그림 3(a, b)), 2015년의 경우도 포름알데히드는 0.879, 아세트알데히드는 0.945로 높은 상관성을 보였다. PET용기 제조 시 preform을 블로우 성형한 직후 재질 내에 포름알데히드와 아세트알데히드의 함량이 최대이며 유통과정동안 PET용기에서 생수로 알데히드물질의 이행이 발생하고, 연속적인 분해과정이 끝난 후 저장시간이 증가할수록 PET용기에 포함된 알

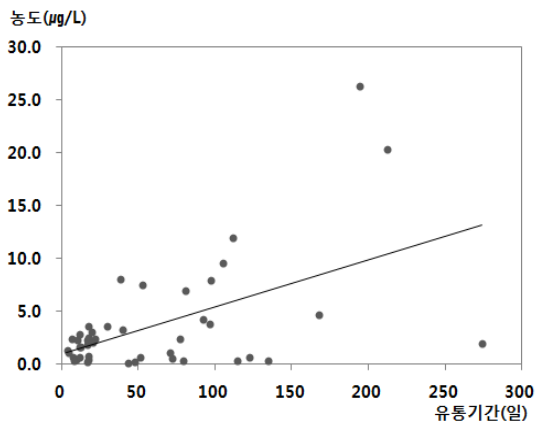
데히드의 함량은 줄어든다고 보고된 바가 있다(13). 이를 통해, 유통과정에서 알데히드가 산화 분해 등으로 줄어들기 전까지 일정기간 동안은 유통기간이 길어질수록 그 농도도 증가하는 것으로 판단된다(6).

3. 노출환경에 따른 알데히드류 및 프탈레이트류의 농도변화

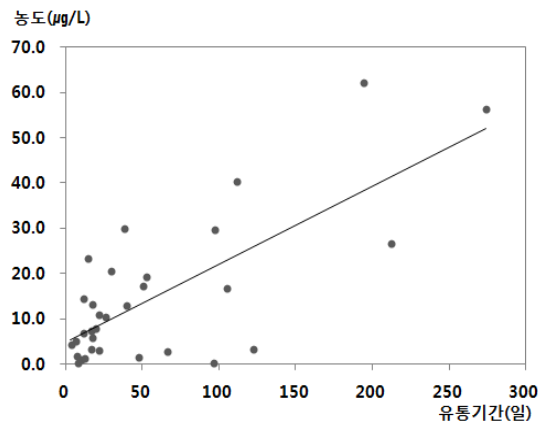
1) 실외 노출환경 조건

본 연구기간동안 실외 노출환경 변화를 살펴보기 위해 서초대기측정소 자동측정자료 중 온도와 자외선량(UVb)을 조사하였다.

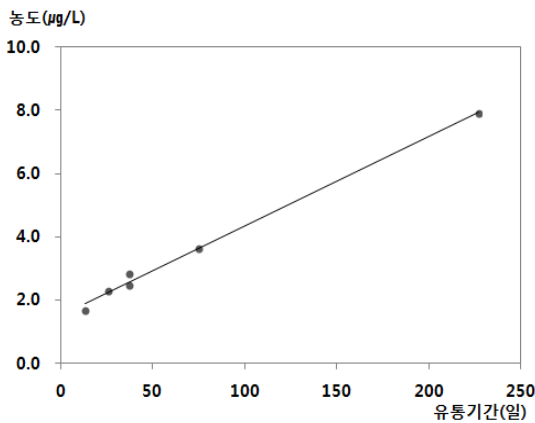
그림 4(a)의 2014년의 경우, 온도는 1~4주 동안 평균 13.8℃로 비교적 일정하게 유지되었고 4주



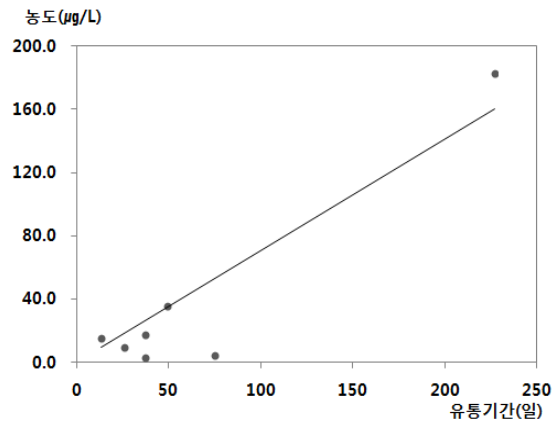
(a) Formaldehyde in 2014



(b) Acetaldehyde in 2014



(c) Formaldehyde in 2015



(d) Acetaldehyde in 2015

Fig. 3. Correlation between initial concentration and period of circulation.

이후부터 8주까지 지속적으로 증가하여 평균 17.7°C로 상승하였다. 총 노출기간 동안 평균 온도는 15.8°C, 최소 온도는 6.5°C, 최대 온도는 21.8°C였다. 평균 자외선량은 1~4주 동안 0.34 mW/cm², 5~8주까지 0.51 mW/cm²로 지속적으로 증가하였고, 총 노출기간 동안 자외선량은 최소 0.09 mW/cm²에서 최대 0.70 mW/cm²까지로 평균 0.43 mW/cm²였다. 분석 회차별 실외 노출환경의 차이 유무를 파악하기 위해 독립표본 t검정 결과, 신뢰구간 95%에서 1차(1~4주)와 2차(5~8주)의 노출환경이 유의한 차이가 있는 것으로 나타났다.

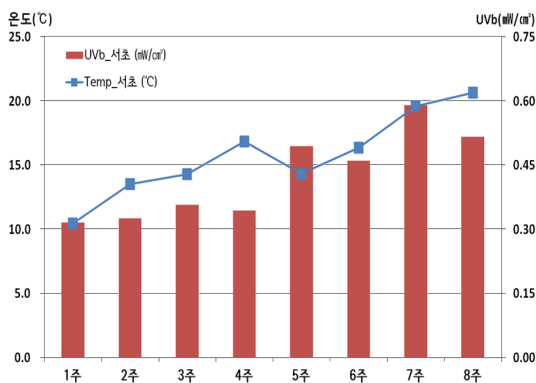
2015년의 경우, 그림 4(b)에서와 같이 7월부터 9월까지 평균 온도는 1차(1~4주) 26.0°C, 2차(5~8주) 28.0°C, 3차(9~12주) 23.8°C로 6주까지 지속적으로 기온이 증가하다가 그 이후 9월부터 기온이 낮아졌고, 총 노출기간 동안 평균 온도는 25.9°C, 최소 온도는 20.5°C, 최대 온도는 30.8°C였다. 평균 자외선량은 1차(1~4주) 0.57 mW/cm², 2차(5~8주) 0.55 mW/cm², 3차(9~12주) 0.52 mW/cm²로 지속적으로 감소하였고, 총 노출기간 동안 자외선량은 최소 0.15 mW/cm²에서 최대 0.87 mW/cm²까지로 평균 0.55 mW/cm²였다. 일원배치 분산분석 중 비모수분석인 Kruskal-wallis검정 결과 신뢰구간 95%에서 1, 2차 모두 3차와 유의한 차이가 있어 1~8주가 9~12주보다 온도가 높고 자외선량이 많아 노출환경에 유의한 차이가 있는 것으로 나타났다.

2) 2014년 분석결과

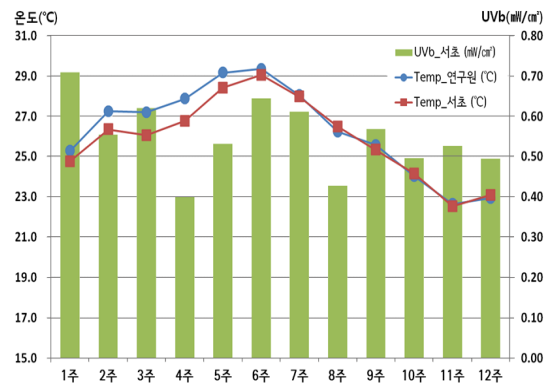
(1) 알데히드류

포름알데히드 분석결과, 총 65건의 시료 중 4주 후에 농도가 증가한 시료는 실내조건에서 39건, 실외조건에서 49건, 8주 후에 농도가 증가한 시료는 실내 31건, 실외 50건으로 나타나 실내외조건 모두 절반이상의 시료에서 농도가 증가하는 경향을 보였고 초기부터 8주까지 지속적으로 농도가 증가한 시료는 각각 15건, 35건으로 나타났다. 그림 5(a)에서와 같이 먹는샘물 수질감시기준(500 µg/L)을 초과하는 시료의 농도는 4주 후 실내와 실외조건에서 682.5 µg/L, 2574 µg/L로 이를 제외하고는 수질감시기준의 5~10% 수준으로 기준에 적합한 것으로 나타났다. 상기 2건의 이상치를 제외한 시료의 평균농도는 표 3에서와 같이 초기 2.5 µg/L, 실내는 4주 후 2.7 µg/L, 8주 후 3.3 µg/L로 실내 보관시 초기평균농도보다 약 1.2배 증가하였고, 실외는 4주 후 6.5 µg/L, 8주 후 11.4 µg/L로 초기평균농도보다 약 4배 증가하여 보관시간이 길어질수록 또한 실내보다는 실외조건에서 농도증가 경향이 뚜렷하게 나타났다.

아세트알데히드 분석결과, 총 65건의 시료 중 4주 후에 농도가 증가한 시료는 실내조건에서 38건, 실외조건에서 36건, 8주 후에 농도가 증가한 시료는 실내 41건, 실외 42건으로 실내외조건 모두 절반이상의 시료에서 시간이 지남에 따라 아세트알데히드의 농도가 증가하였다. 초기부터 8주까지

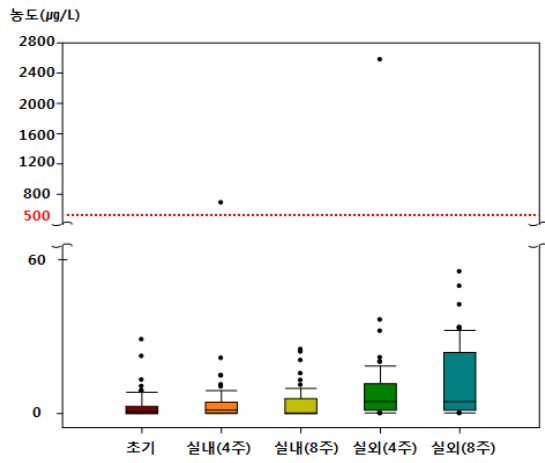


(a) 2014년

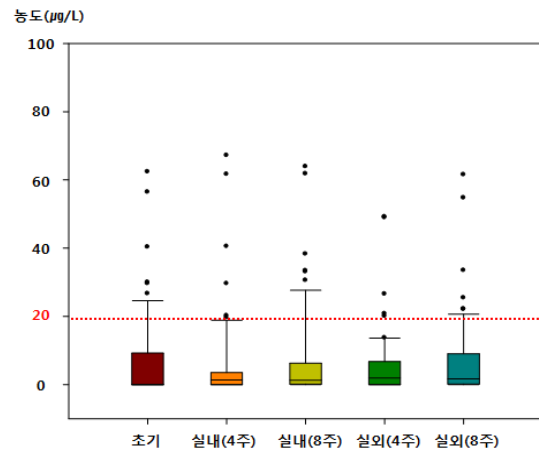


(b) 2015년

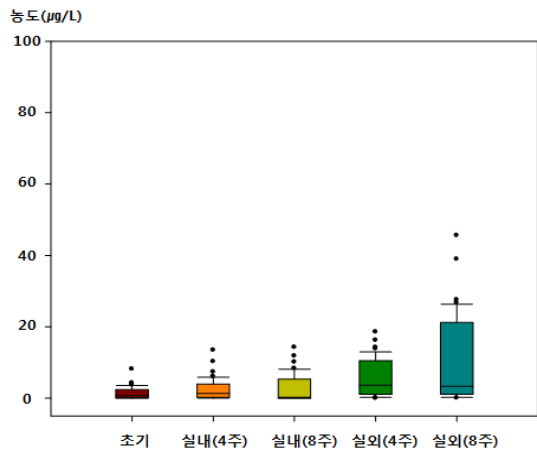
Fig. 4. Temperature and UVb ray amount during study period.



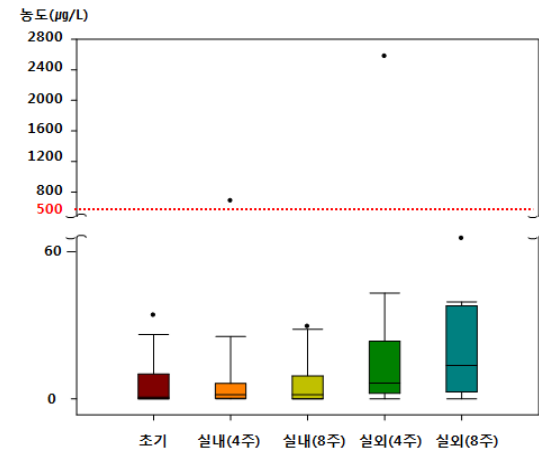
(a) Formaldehyde of total sample



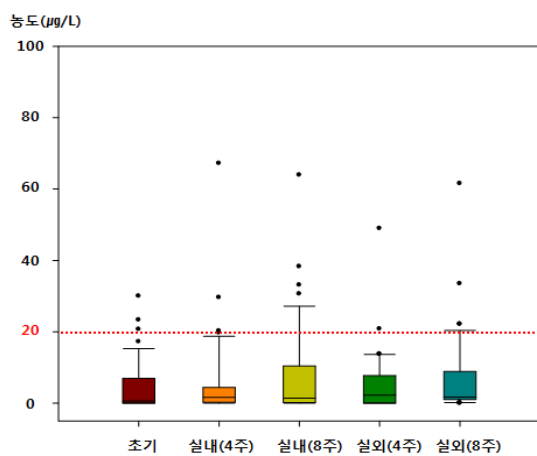
(b) Acetaldehyde of total sample



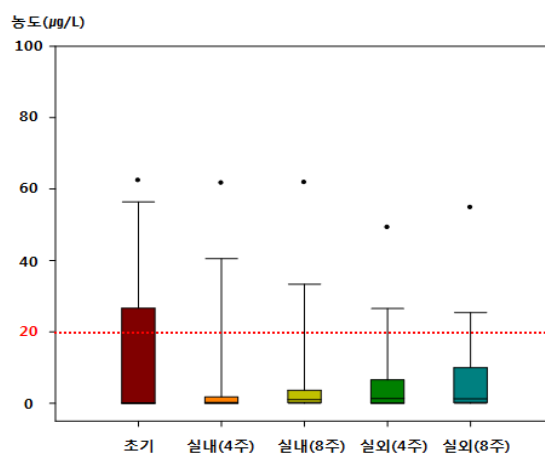
(c) Formaldehyde of domestic sample



(d) Formaldehyde of imported sample



(e) Acetaldehyde of domestic sample



(f) Acetaldehyde of imported sample

Fig. 5. Box plots of aldehydes concentrations by storage conditions in 2014.

지속적으로 농도가 증가한 시료는 실내 13건, 실외 17건으로 포름알데히드와 마찬가지로 실내보다 실외 보관시 농도가 지속적으로 증가하는 경우가 더 많았다. 그러나 4주 후 농도가 증가한 시료의 절반 이상이 8주 후에는 농도가 감소하였다. 냄새 역치(20~40 µg/L) 이상으로 검출된 시료가 전체 시료에서 차지하는 비율은 초기 12%, 실내 11%, 실외 8%로 모든 조건에서 10% 내외의 비율로 나타났다.

표 3에서와 같이 전체 시료의 평균농도는 초기 7.1 µg/L, 실내는 4주 후 6.1 µg/L, 8주 후 7.5 µg/L로, 실외는 4주 후 5.5 µg/L, 8주 후 7.3 µg/L로 실내외 조건 모두 4주 후 농도가 감소하였다가 8주 후 초기 농도와 비슷한 수준으로 소폭 증가하여 보관조건에 따른 경향성이 포름알데히드와는 다르게 뚜렷하게 나타나지 않았다. 이는 자외선을 통한 라디칼 연쇄반응은 내부 사슬분해를 촉진하는데, 포름알데히드의 경우 PET 폴리머 사슬 말단에서 분해되는 것이 아니라, 폴리머 내부에 있는 잔기에 의해 형성된다고 보고된 바 있어 (12) 아세트알데히드의 자외선에 의한 반응성이 포름알데히드보다 적게 나타난 것으로 사료된다.

국내샘물과 수입샘물을 구분하여 분석한 결과, 포름알데히드의 경우, 초기평균농도는 국내샘물이 1.5 µg/L, 수입샘물이 5.2 µg/L로 수입샘물이 약 3.5배 높게 나타났고 각각의 보관조건에서도 약 1.2~1.5배 높은 농도를 보여 이 등(7)의 연구결과와 같이 국내샘물보다는 수입샘물의 농도가 전반적으로 높은 것으로 나타났다. 그림 5(d)에서 보는바와 같이 먹는샘물 수질감시기준보다 높은

이상치도 수입샘물에서 발생하였다. 그러나 노출기간 동안 국내 및 수입샘물 모두 보관시간이 길어질수록 농도가 증가하고 실내보다는 실외조건에서 높은 농도 분포를 보인 경향은 같은 것으로 나타났다, 유통기간의 경우 국내샘물은 3~134일로 평균 36일, 수입샘물은 52~502일로 평균 189일임을 감안한다면 수원지에 따른 영향보다는 유통기간 및 그 동안 노출되는 환경에 따른 영향이 더 큰 것으로 판단된다. 아세트알데히드의 경우, 초기평균농도는 국내샘물이 4.5 µg/L, 수입샘물이 13.2 µg/L로 초기에는 수입샘물이 약 3배 높게 나타난 반면 각각의 보관조건에서는 약 1.0~1.2배 차이로 비슷한 농도 분포를 보였다. 그림 6(b)에서와 같이 국내샘물은 시간이 지남에 따라 평균농도가 소폭 상승하는 반면 보관조건에 따른 차이는 크지 않았고 수입샘물은 초기 농도가 높게 나타나고 그 후 농도가 절반이상 감소하여 비슷한 분포를 보였다.

3) 2015년 분석결과

(1) 알데히드류

표 4에서와 같이 전체 노출기간 동안 포름알데히드의 평균농도는 먹는샘물 수질감시기준(500 µg/L)의 1~10% 수준으로 기준에 적합한 것으로 나타났다, 초기에는 8.3 µg/L, 실내는 7.3 µg/L, 유리용기 실외보관 시에는 5.7 µg/L로 초기 평균농도에서 각각 12%, 31% 감소하여 2014년 결과와는 다르게 나타난 반면, 실외는 41.4 µg/L, 실외 차광시 16.2 µg/L로 초기 평균농도보다 각각 약 5배, 2배 증가하여 2014년과 비슷한 수준으로 나타

Table 3. The concentrations of aldehydes by storage conditions and durations in 2014 (Unit : µg/L)

		Formaldehyde			Acetaldehyde		
		Mean	Min.	Max.	Mean	Min.	Max.
	Initial	2.5	N.D.	26.4	7.1	N.D.	62.4
Indoor	4 weeks	2.7	N.D.	19.8	6.1	N.D.	67.2
	8 weeks	3.3	N.D.	22.9	7.5	N.D.	63.9
Outdoor	4 weeks	6.5	N.D.	33.5	5.5	N.D.	49.2
	8 weeks	11.4	N.D.	50.7	7.3	N.D.	61.5

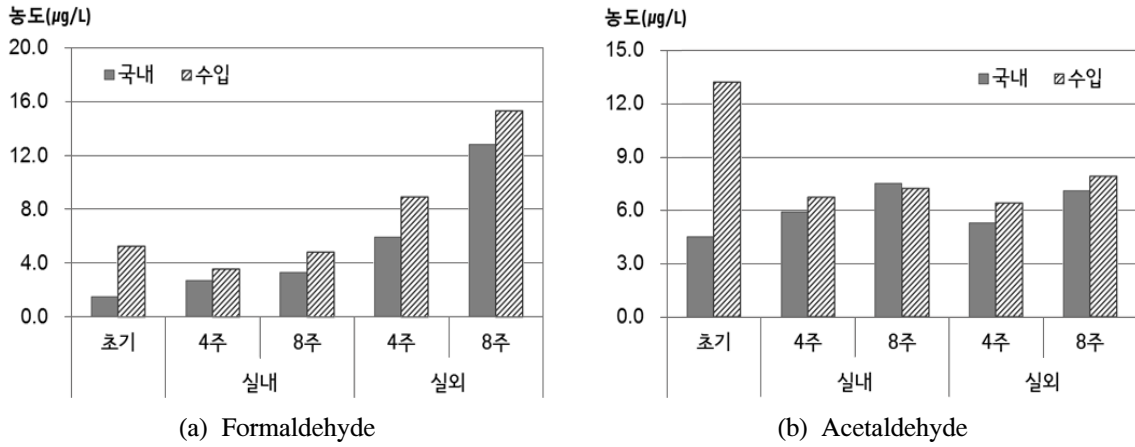


Fig. 6. The average concentrations of aldehyde by storage conditions and durations.

Table 4. The concentrations of aldehyde by storage conditions and durations in 2015 (Unit : µg/L)

		Formaldehyde				Acetaldehyde				
		Mean	Median	Min.	Max.	Mean	Median	Min.	Max.	
PET Bottle	Indoor/ Shade the light	Initial	8.3	4.2	N.D.	29.1	33.2	12.2	N.D.	182.9
		4 weeks	6.3	1.6	N.D.	23.6	10.6	3.1	N.D.	38.9
		8 weeks	10.0	2.1	N.D.	34.4	35.9	8.6	N.D.	175.2
		12 weeks	5.8	N.D.	N.D.	27.1	14.9	0.2	N.D.	103.5
		Total	7.3	N.D.	N.D.	34.4	20.5	3.2	N.D.	175.2
	Outdoor	4 weeks	30.1	28.9	N.D.	82.1	23.3	26.8	N.D.	44.3
		8 weeks	57.2	57.9	4.1	142.8	71.7	44.7	N.D.	312.1
		12 weeks	37.0	42.2	4.1	85.2	51.7	17.7	5.5	191.6
		Total	41.4	41.6	N.D.	142.8	48.9	26.8	N.D.	312.1
		Outdoor/ Shade the light	4 weeks	14.9	5.5	N.D.	47.8	50.7	5.3	N.D.
8 weeks	17.8		5.1	N.D.	72.3	65.2	4.6	1.6	352.9	
12 weeks	16.0		N.D.	N.D.	57.0	27.8	8.6	N.D.	130.0	
Total	16.2		5.1	N.D.	72.3	47.9	5.3	N.D.	352.9	
Glass Bottle	Outdoor/ Shade the light		4 weeks	2.3	2.7	N.D.	5.0	2.2	1.5	N.D.
		8 weeks	0.8	N.D.	N.D.	2.6	1.5	0.5	N.D.	4.8
		12 weeks	13.9	N.D.	N.D.	104.4	9.2	0	N.D.	70.9
		Total	5.7	N.D.	N.D.	104.4	4.3	0.2	N.D.	70.9
		Total	17.0	4.1	N.D.	142.8	30.1	4.8	N.D.	352.9

났다. 또한 8주 후 실외 보관시에 142.8 $\mu\text{g/L}$ 로 농도가 가장 높게 나타나 정 등(6)의 연구결과와 같이 실외에서 자외선에 노출되었을 경우 포름알데히드가 가장 많이 발생하는 것으로 나타났다.

그림 7에서와 같이 시료별 평균 농도 또한 실내보다는 실외에서 증가 경향이 뚜렷하였고, 유리용기로 보관시(d)에 시료 H를 제외하고는 초기농도보다 낮아져 용기에 의한 영향도 뚜렷하게 나타났다.

아세트알데히드의 평균농도는 초기 33.2 $\mu\text{g/L}$, 실내 20.5 $\mu\text{g/L}$, 유리용기 실외 보관시 4.3 $\mu\text{g/L}$ 로 각각 38%, 87% 감소한 반면, 실외는 48.9 $\mu\text{g/L}$, 실외 차광시 47.9 $\mu\text{g/L}$ 로 초기 평균농도보다 약 1.5배 증가하여 2014년 결과와는 다른 양상을 보였다. 또한 실내와 유리병에 보관했을 때를 제외한 나머지 보관조건에서는 평균농도가 냄새역치(20~40 $\mu\text{g/L}$) 이상으로 실외에서 보관할 경우 먹는샘물에서 냄새를 유발할 수 있는 것으로 나타

났다. 그림 8에서와 같이 냄새 민원이 제기된 제품과 같은 종류의 시료인 시료G에서 유리용기 보관시를 제외하고 초기 농도를 포함하여 대부분의 보관조건에서 냄새역치 이상으로 나타났고, 이 시료를 유리용기에 보관했을 때 검출되지 않거나 매우 낮은 농도로 검출돼 용기의 종류와 보관조건에 따라 아세트알데히드의 이행이 발생함을 알 수 있다.

제품별 농도분포를 보면 그림 7, 8에서와 같이 시료 A, C, G가 유리병에 보관하는 조건을 제외하고는 나머지 시료에 비해 높은 농도분포를 나타냈고, 특히 시료G는 나머지 시료에 비해 포름알데히드는 약 3~6배, 아세트알데히드는 약 6~15배 높은 농도로 나타나 PET용기 성형과정에서의 조건과 AA 저감제(Scavenger)의 사용여부 등에 따른 제품별 용기의 차이로 인한 결과로 사료된다(9).

노출기간에 따른 보관 조건별 평균 농도를 살펴 보면, 그림 9에서와 같이 유리병에 보관했을 때를

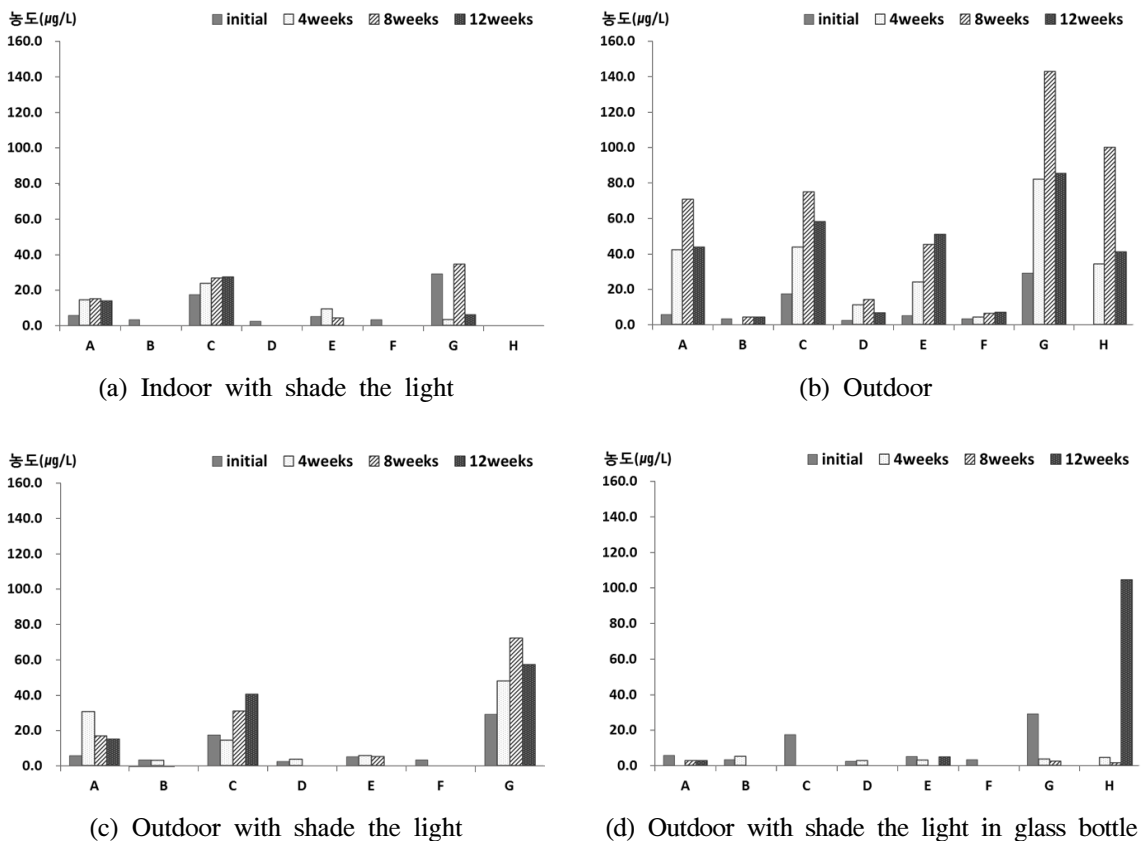


Fig. 7. The formaldehyde concentrations of each product by storage conditions and durations.

제외한 나머지 조건에서는 모두 8주 후에 가장 높은 농도분포를 보였고, 12주에는 농도가 감소하는 경향으로 나타났다. 이는 그림 4(b)에서와 같이 온도와 자외선량(UVb)이 6주까지 증가하다가 그 이후 지속적으로 감소하는 추세를 보였듯이 외부 노출환경에 영향을 받은 것으로 판단된다. 그러나 아세트알데히드(그림 9(b))는 25°C의 일정한 온도를 유지한 실내에서 실외보관시와 같은 농도 경향으로 나타났는데 이는 아세트알데히드의 발생정도는 자외선에 노출되고 온도가 높을수록 더욱 활발하지만 아세트알데히드의 발생유무는 PET용기 재질에 가장 큰 영향을 받는 것이기 때문에 판단된다. 결과적으로 노출환경 뿐만 아니라 제품별 용기 재질 및 자체분해 또는 용기를 통한 손실 속도와 이행 속도의 차이 등이 농도 변화의 원인인 것으로 판단된다(9).

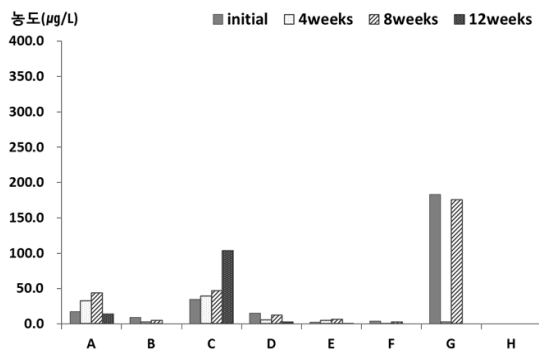
이를 통해 알데히드 2종 모두 실외에서 자외선

노출시 가장 높은 농도로 나타나 자외선에 노출되고 보관온도가 높을수록 알데히드의 발생 및 생수로의 이행이 활발하다는 것과 유리용기 보관시 가장 낮은 농도로 나타나 이(7)와 Dabrowska(15) 등의 연구결과에서와 같이 PET용기에 의한 영향이 있음을 확인하였다.

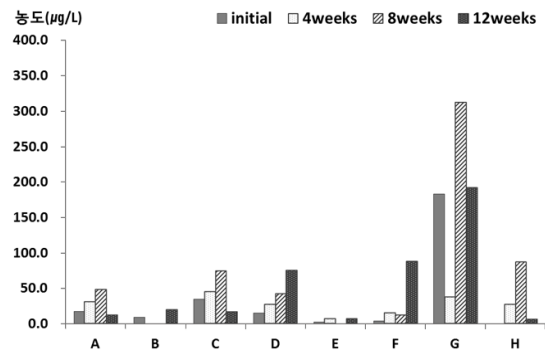
(2) 프탈레이트류

디에틸프탈레이트(Diethyl Phthalate, DEP) 분석결과, 표 5에서와 같이 평균농도의 경우 초기는 0.266 $\mu\text{g/L}$, 실내는 0.269 $\mu\text{g/L}$, 실외는 0.272 $\mu\text{g/L}$, 실외 차광시 0.270 $\mu\text{g/L}$, 유리용기 실외보관 시 0.270 $\mu\text{g/L}$ 로 모든 조건에서 비슷한 농도를 보였고, 그림 10에서와 같이 제품별 및 기간별 차이가 거의 나타나지 않았다.

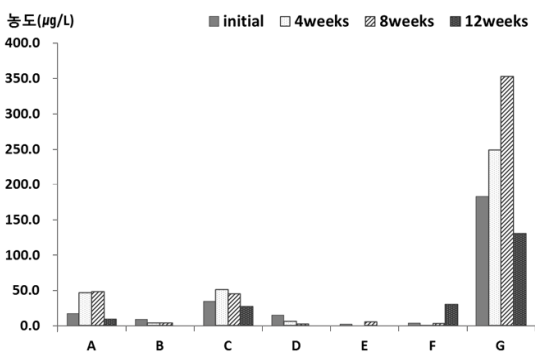
디부틸프탈레이트(Dibutyl Phthalate, DBP)의 평균농도는 초기 0.396 $\mu\text{g/L}$, 실내 0.583 $\mu\text{g/L}$,



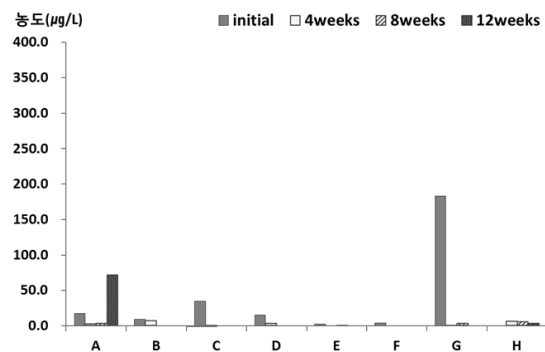
(a) Indoor with shade the light



(b) Outdoor



(c) Outdoor with shade the light

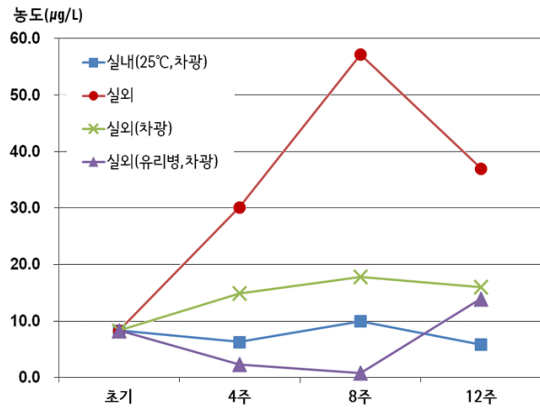


(d) Outdoor with shade the light in glass bottle

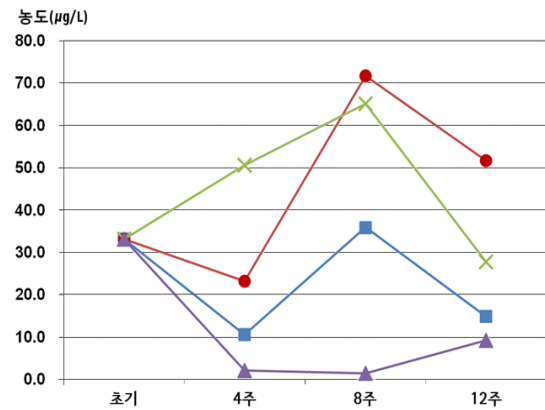
Fig. 8. The acetaldehyde concentrations of each product by storage conditions and durations.

실외 0.499 $\mu\text{g/L}$, 실외 차광시 0.528 $\mu\text{g/L}$, 유리 용기 실외보관 시 0.582 $\mu\text{g/L}$ 로 나타났다. 시료G의 평균 농도는 1.059~1.499 $\mu\text{g/L}$ 로 나타났고

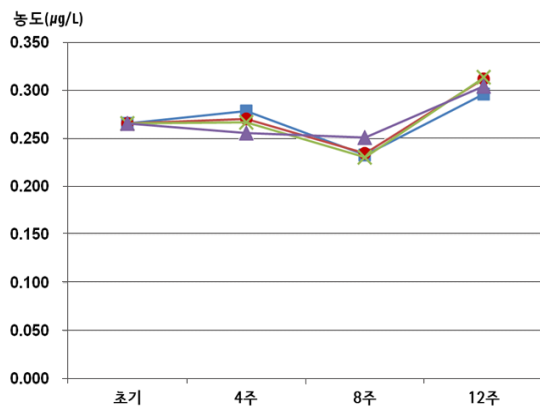
이를 제외한 시료의 평균 농도는 0.298~0.626 $\mu\text{g/L}$ 로 그림 11에서와 같이 시료 G의 농도가 다른 시료에 비해 약 2배 높은 것으로 나타났다.



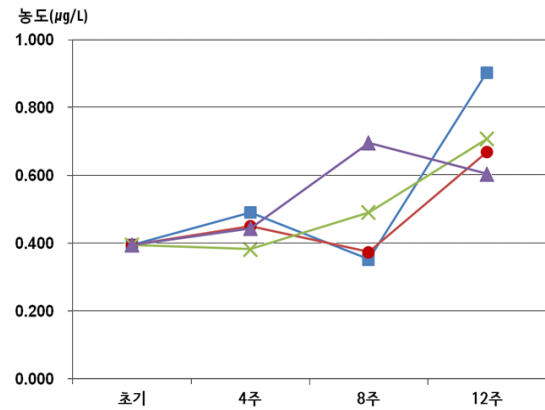
(a) Formaldehyde



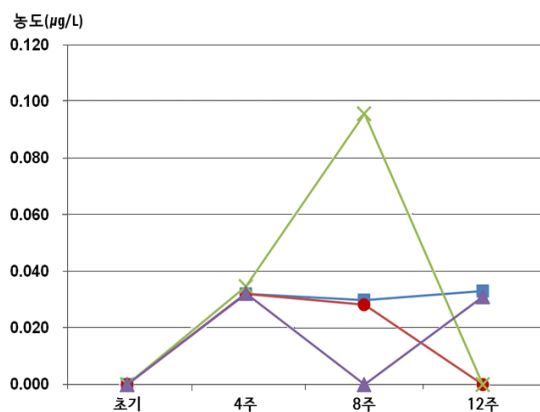
(b) Acetaldehyde



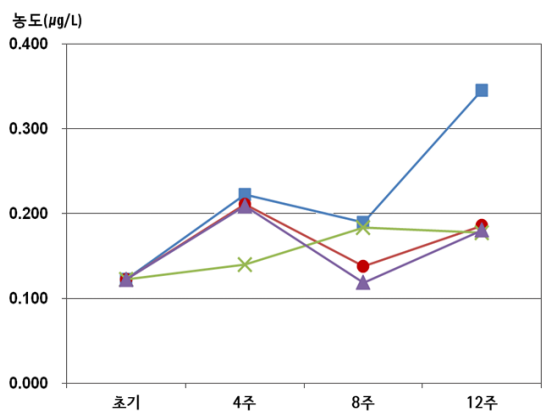
(c) DEP



(d) DBP



(e) DEHA



(f) DEHP

Fig. 9. The average concentration by storage conditions and durations.

Table 5. The concentrations of aldehyde by storage conditions and durations in 2015 (Unit : $\mu\text{g/L}$)

	DEP			DBP			DEHA			DEHP							
	Mean	Median	Max.	Mean	Median	Max.	Mean	Median	Max.	Mean	Median	Max.					
	Min.	Min.	Min.	Min.	Min.	Min.	Min.	Min.	Min.	Min.	Min.	Min.					
Indoor/ Shade the light	Initial	0.266	0.251	0.244	0.351	0.396	0.265	0.225	1.356	N.D.	N.D.	N.D.	0.122	0.126	0.093	0.145	
	4weeks	0.279	0.282	0.223	0.316	0.491	0.431	0.202	1.149	0.032	N.D.	N.D.	0.256	0.222	0.127	0.084	0.877
	8weeks	0.233	0.233	0.221	0.251	0.353	0.243	0.218	1.125	0.030	N.D.	N.D.	0.239	0.190	0.070	0.040	0.876
	12weeks	0.296	0.290	0.274	0.340	0.904	0.744	0.567	2.222	0.033	N.D.	N.D.	0.264	0.345	0.169	0.150	1.490
	total	0.269	0.272	0.221	0.340	0.583	0.472	0.202	2.222	0.032	N.D.	N.D.	0.264	0.252	0.152	0.040	1.490
PET Bottle	4weeks	0.270	0.265	0.244	0.317	0.451	0.347	0.260	1.331	0.032	N.D.	N.D.	0.257	0.211	0.147	0.089	0.675
	8weeks	0.235	0.230	0.223	0.272	0.375	0.308	0.220	0.947	0.028	N.D.	N.D.	0.225	0.138	0.091	0.048	0.336
	12weeks	0.312	0.302	0.274	0.369	0.670	0.673	0.352	1.100	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.186	0.172	0.137	0.328
	total	0.272	0.272	0.223	0.369	0.499	0.355	0.220	1.331	0.020	N.D.	N.D.	0.257	0.178	0.161	0.048	0.675
	4weeks	0.267	0.270	0.228	0.309	0.384	0.291	0.237	1.009	0.035	N.D.	N.D.	0.243	0.140	0.150	0.090	0.181
Outdoor/ Shade the light	8weeks	0.230	0.226	0.216	0.254	0.492	0.400	0.286	1.201	0.096	N.D.	N.D.	0.226	0.183	0.181	0.138	0.254
	12weeks	0.314	0.314	0.260	0.364	0.709	0.579	0.312	1.518	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.178	0.165	0.126	0.306
	total	0.270	0.264	0.216	0.364	0.528	0.400	0.237	1.518	0.043	N.D.	N.D.	0.243	0.167	0.153	0.090	0.306
	4weeks	0.256	0.261	0.206	0.289	0.444	0.396	0.245	1.096	0.032	N.D.	N.D.	0.258	0.209	0.133	0.098	0.774
	8weeks	0.251	0.249	0.234	0.271	0.696	0.712	0.424	1.029	0.000	N.D.	N.D.	0.000	0.119	0.097	0.076	0.250
Glass Bottle	12weeks	0.305	0.304	0.272	0.338	0.605	0.570	0.326	1.051	0.031	N.D.	N.D.	0.248	0.181	0.101	0.087	0.444
	total	0.270	0.271	0.206	0.338	0.582	0.564	0.245	1.096	0.021	N.D.	N.D.	0.258	0.169	0.110	0.076	0.774
	Total	0.270	0.269	0.206	0.369	0.536	0.407	0.202	2.222	0.026	N.D.	N.D.	0.264	0.187	0.143	0.040	1.490

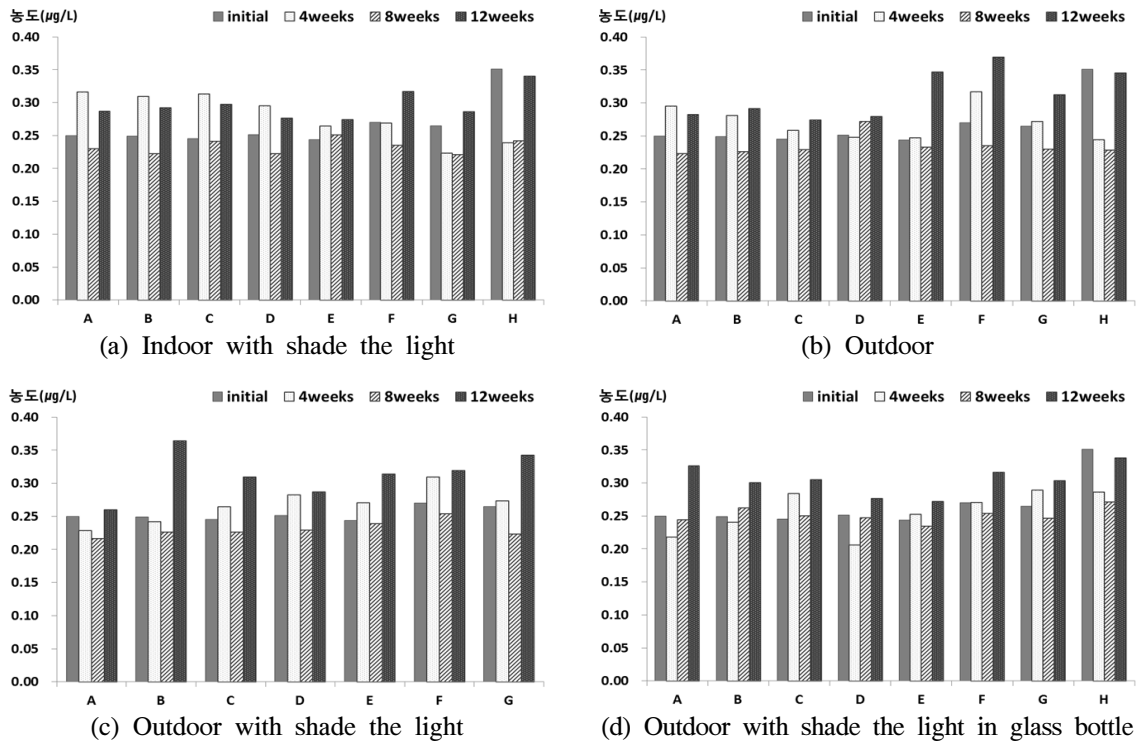


Fig. 10. The DEP concentrations of each product by storage conditions and durations.

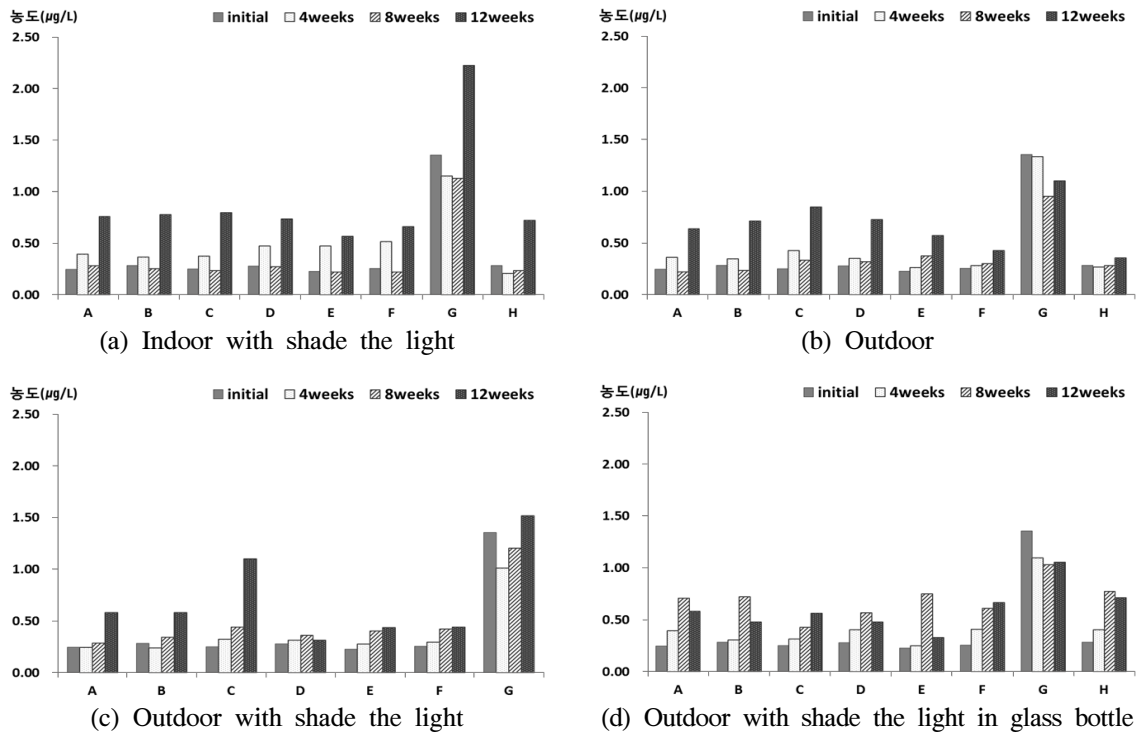


Fig. 11. The DBP concentrations of each product by storage conditions and durations.

부틸벤질프탈레이트(Butylbenzyl Phthalate, BBP)는 모든 시료에서 검출되지 않았다.

디에틸헥실 아디페이트(Diethylhexyl Adipate, DEHA)는 그림 12에서와 같이 실내에서 시료 A가 0.239~0.264 $\mu\text{g/L}$ 로, 실외에서 시료 E가 0.225~0.257 $\mu\text{g/L}$ 로, 실외 차광시 시료 B, D, E, F가 0.221~0.243 $\mu\text{g/L}$ 로, 유리용기 실외보관 시 시료 A가 0.248~0.258 $\mu\text{g/L}$ 로 검출돼 실외 차광시 검출빈도가 가장 높게 나타났고 검출된 시료의 농도범위는 모두 비슷하였다.

디에틸헥실 프탈레이트(Diethylhexyl Phthalate, DEHP)는 그림 12에서와 같이 실내에서 시료A가 0.876~1.490 $\mu\text{g/L}$ 로, 실외에서 시료E가 0.328~0.675 $\mu\text{g/L}$, 유리용기 실외보관 시 시료A가 0.250~0.774 $\mu\text{g/L}$ 로 다른 시료에 비해 농도가 높게 나타났고, 나머지 시료는 0.040~0.367 $\mu\text{g/L}$ 로 낮은 농도범위에서 비슷한 분포를 보였다.

노출기간에 따른 보관 조건별 평균 농도를 살펴 보면 그림 9에서와 같이 DEHA를 제외하고는 전반적으로 노출기간이 길어질수록 평균 농도는 증가하는 경향을 나타냈다. 하지만, 대부분의 시료의 검출농도가 검출한계 수준의 매우 낮은 농도로 검출되거나 검출되지 않았고 노출환경에 따른 농도 분포 경향이 알데히드류에 비해 뚜렷하지 않아 PET용기에 의한 영향이 크지 않은 것으로 판단된다.

4. 통계분석을 통한 농도변화 영향인자 파악

알데히드류와 프탈레이트류의 농도변화에 보관 조건 및 보관기간의 영향을 알아보기 위해 SPSS statistics 20을 이용하여 통계분석 하였다.

2014년의 경우, 실내의 각각의 보관조건에서 포름알데히드와 아세트알데히드의 초기농도, 4주, 8주의 농도를 일원배치 분산분석 중 비모수분석인 Kruskal-wallis검정 결과 신뢰구간 95%에서 실외에서 보관할 경우 포름알데히드의 농도가 보관

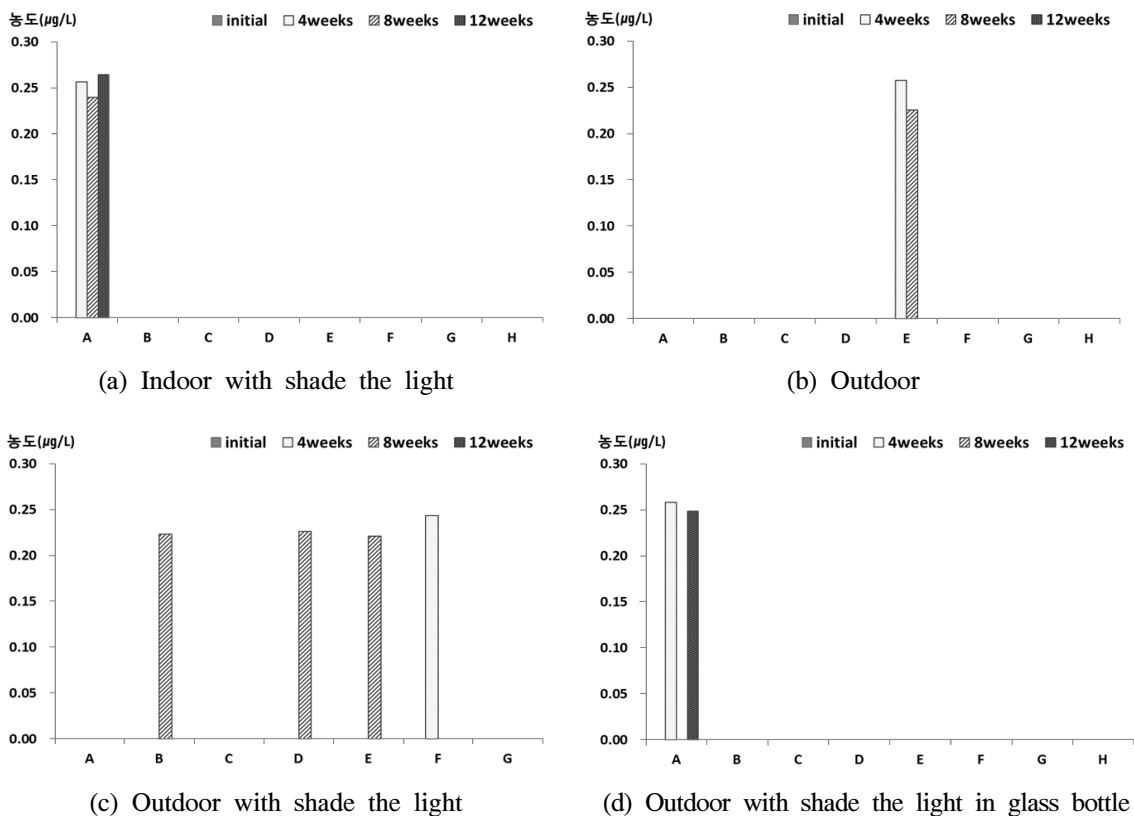


Fig. 12. The DEHA concentrations of each product by storage conditions and durations.

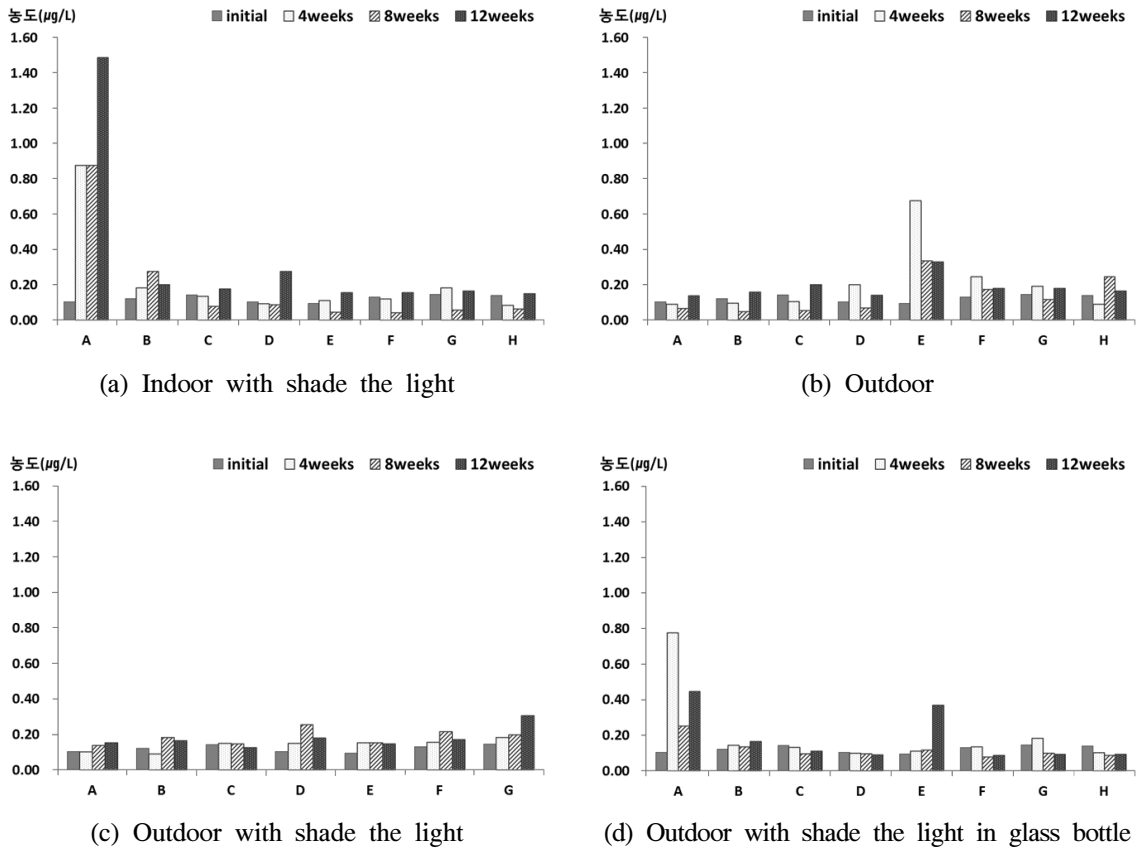


Fig. 13. The DEHP concentrations of each product by storage conditions and durations.

기간에 따라 유의한 차이가 있는 것으로 나타났다. 이는 보관시간이 길어질수록 또한 실내보다는 실외조건에서 농도증가 경향이 뚜렷하게 나타난다는 분석결과와 동일하였다.

2015년의 경우 실내, 실외, 실외차광, 실외 유리용기의 보관조건에서 알데히드류와 프탈레이트류 농도값을 일원배치 분산분석 중 비모수분석인 Kruskal-wallis검정을 수행하였다. 그 결과, 포름알데히드는 신뢰수준 95%(유의수준 0.05)에서 실내와 실외 보관조건 간의 유의확률이 0.000으로, 실외와 실외차광 보관조건 간의 유의확률이 0.030으로, 실외와 실외차광 유리용기 보관조건 간의 유의확률이 0.000으로 두 조건 간에 유의한 차이를 보였다. 이는 실외에 보관했을 때 다른 보관 조건에서의 포름알데히드 농도와 유의한 차이를 나타내 포름알데히드의 발생정도가 온도와 차광유무, 용기의 재질에 따라 모두 영향을 받는 것으로

나타났다. 아세트알데히드는 신뢰수준 95%(유의수준 0.05)에서 실외와 실외차광 유리용기 보관조건 간의 유의확률이 0.000으로 실외 차광시와 실외차광 유리용기 보관 간의 유의확률이 0.016으로 유의한 차이를 보여 아세트알데히드의 발생정도가 용기 재질에 가장 크게 영향을 받는 것으로 나타났다. 프탈레이트류는 보관조건별 유의한 차이가 없는 것으로 나타났다.

같은 보관조건에서 보관기간에 따른 제품별 차이를 알아보기 위해 일원배치 분산분석 중 비모수분석인 Kruskal-wallis검정을 수행한 결과, 포름알데히드는 신뢰수준 95%(유의수준 0.05)에서 실외차광 유리용기에 보관할 경우를 제외한 나머지 조건에서는 기간에 따른 제품별 농도 차이가 유의한 것으로 나타났다. 아세트알데히드는 신뢰수준 95%(유의수준 0.05)에서 실내 및 실외 차광 보관시에 보관기간에 따른 제품별 유의한 차이가 있는

것으로 나타났다. 이를 통해 유리용기에 보관하는 조건을 제외한 나머지 보관조건에서는 시간이 지남에 따라 제품별 알데히드의 농도차이가 유의하게 발생하여 알데히드의 발생여부가 온도와 자외선 유무 보다는 PET용기 성형과정에서의 조건과 아세트알데히드 저감제(scavenger)의 사용여부 등에 따른 제품별 용기의 차이로 인한 요인이 더 크게 작용하는 것으로 판단된다(9).

4. 다른 연구결과에서 알려진 바와 같이 PET용기에서 발생된 포름알데히드, 아세트알데히드 등과 같은 휘발성 물질은 열과 자외선 등에 의해 분해되어 저급 휘발성물질을 생성하는 것으로 알려져 있어 발생 가능한 다양한 미량유해물질을 추가적으로 조사하여 포장용기 재질개선 등 용기 제조시 엄격한 품질관리가 필요할 것으로 사료된다.

결 론

PET용기 먹는샘물의 유통·저장 과정에서 발생 가능한 다양한 노출환경에 따른 알데히드류 및 프탈레이트류의 농도변화에 대한 실험결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. PET 용기 용출시험결과 및 유통된 기간과 초기에 분석한 알데히드류 농도와 관계 분석한 결과, 검출된 농도는 인체에 위해한 수준은 아니었지만, 제조일에 가까울수록 미량물질의 생성과 생수로의 이행이 활발한 것으로 나타나, 제조 직후 PET용기 내의 미량물질을 제거하기 위해 충분한 세척과 숙성과정이 필요할 것으로 사료된다.
2. 수입샘물은 유통기간이 국내샘물보다 긴 경우가 많고, 알데히드류의 농도도 국내샘물에 비해 전반적으로 높아, 유통기간 연장시 수질항목 추가 등 관리방안 마련이 필요할 것으로 사료된다.
3. 알데히드는 실내보다는 실외조건에서 농도증가 경향이 뚜렷하게 나타났고, 고온과 자외선 노출 등의 보관조건에서 용기로 부터의 이행가능성이 매우 높았다. 특히, 실외 보관조건에서 아세트알데히드의 평균농도는 냄새역치 이상으로 심미적인 거부감을 일으킬 수 있어 유통과정 및 보관시 직사광선 노출을 피하고 적정 온도를 유지할 수 있는 관리시스템 확보가 필요할 것으로 판단된다.

참고문헌

1. 환경부 : 환경백서, 2015.
2. 환경부 : 환경통계연감(제27호), 2014.
3. 신원상, 안혜실, 신호상 : 먹는샘물 및 PET 용기 중 Phthalate와 Adipate의 정량분석, Analytical Science & Technology, 15(5): 475~481, 2002.
4. 정의민, 김동주, 이근택 : PET 생수병 내 휘발성 물질의 동정 및 이행량 분석, 한국식품과학회지, 46:19~24, 2014.
5. 이준배, 박주현, 이연희, 서경애, 안경희, 안혜실, 최자윤, 정원화, 박상정, 오정환, 장석재, 박지연, 김근수, 김지혜, 권오상, 김태승, 한진석 : 먹는물 병입에 따른 안전성 확보방안 연구, 국립환경과학원, 2010.
6. 정의민, 김동주, 이근택 : 페트병 생수 중 아세트알데하이드와 포름알데하이드의 이행 분석, 한국식품과학회지, 43(4):504~508, 2011.
7. 이연희, 이준배, 박주현, 최자윤, 안경희, 안혜실, 권오상, 김태승, 한진석 : 먹는샘물의 보관기간에 따른 formaldehyde 및 acetaldehyde의 농도 변화, Korean Journal of Environmental Agriculture, 30(3):281~287, 2011.
8. 신원상, 안혜실, 신호상 : 먹는샘물 및 PET 용기 중 Phthalate와 Adipate의 정량분석, Analytical science & technology, 15(5): 475~481, 2002.
9. 허유정, 박주현, 정원화, 조양석, 최인철, 안경희, 양미희, 이연희, 민병대, 신호진, 김지

- 혜, 장석재, 이원정, 이보람, 김영석, 김은석, 김창수, 정현미 : 먹는샘물 미량물질 함량조사 및 관리방안 연구 (I), 국립환경과학원, 2013.
10. 신혜승, 신정화, 안윤경 : 국내 환경 중 프탈레이트 및 디에틸헥실아디페이트 잔류분포 특성, 한국지역사회생활과학회지, 23(4):411~418, 2012.
 11. 이연희, 박주현, 양미희, 권오상, 정현미, 허유정 : 먹는물 중 Formaldehyde 분석방법 비교 및 적용성 평가, 한국환경분석학회지, 17(1):1~9, 2014.
 12. 권혁 : 병입수돗물 중 미량유해물질 거동에 관한 연구, 인하대학교, 2010.
 13. 정의민 : 식품용 polyethylene terephthalate (PET)병으로부터 생수로 이행된 유기화합물의 분석, 국립강릉대학교, 2009.
 14. 이계승 : 먹는샘물 유통 및 소비과정에서의 품질변화 조사보고서, 서울시보건환경연구원 수질부, 2013.
 15. Dabrowska, A, Borcz, A and Nawrocki, J : Aldehyde contamination of mineral water stored in PET bottles, Food Addit. Contam, 20:1170~1177, 2003.
 16. Cristina, B, Xavier, D, Isabelle, S, Jean-Francois, M, Serge, E and Marie-Christine, C : 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 Chemistry, 139:672~680, 2013.
 17. Szilvia, K, Eniko, T, Zsuzsanna, C, Gyula, Z and Victor, GM : Study on the leaching of phthalates from polyethylene terephthalate bottles into mineral water, Science of the Total Environment, 458~460:451~458, 2013.