

## 시판 먹는샘물과 용기 중 프탈레이트와 아디페이트 함량조사

첨가물검사팀

김태랑 · 유인실 · 서영호 · 이정미 · 김옥희 · 한상운

### **Studies on Phthalate Esters and Adipate in commercial mineral waters and the packagings**

*Food Additives Team*

**Tae-rang Kim, In-sil Yu, Young-ho Seo, Jeong-mi Lee, Ouk-hee Kim and Sang-un Han**

#### **Abstract**

A total of 31 commercial mineral waters and its packagings were analysed by GC - MSD for the presence of 10 phthalate esters and 1 adipate. The source of mineral waters were Kangwon(8), Kyonggi(7), Chungbuk(7), Jeju(2), Chungnam(2), Kyongbuk(1), Jeonnam(1), and other regions(3).

The results were as follows:

1. In mineral waters, Dipropyl phthalate(DPrP), Dihexyl phthalate(DHP), Di-n-pentyl phthalate(DPP), Butyl benzyl phthalate(BBP) and Dicyclohexyl phthalate(DCHP) were not detected. The level was Diisobutyl phthalate(DiBP) ND ~ 5.5 $\mu$ g/kg, Di-n-butyl phthalate(DnBP) ND ~ 83.2 $\mu$ g/kg, Diethylhexyl adipate(DEHA, DOA) ND ~ 3.0 $\mu$ g/kg, Diethylhexyl phthalate (DEHP, DOP) ND ~ 73.0 $\mu$ g/kg, Diethyl phthalate(DEP) ND ~ 1.6 $\mu$ g/kg and Dimethyl phthalate(DMP) 0.3 ~ 4.5 $\mu$ g/kg. Total Phthalates(TP) ranged over 3.8 ~ 32.2 $\mu$ g/kg, 0.8 ~ 16.9 $\mu$ g/kg, 4.1 ~ 99.7 $\mu$ g/kg in the samples from Kangwon, Kyonggi, Chungbuk, respectively. DOA, DnBP was not detected at all samples from Kangwon, Kyonggi, and Chungbuk. TP level from other regions was Min. 2.8 $\mu$ g/kg, Max. 72.9 $\mu$ g/kg.

2. In packagings(PET, polyethyleneterephthalate), DPrP, DHP, BBP and DPP were not detected in all samples. The level was DMP ND ~ 47.9 $\mu$ g/kg, DEP ND ~ 132.9 $\mu$ g/kg, DiBP ND ~ 1039.2 $\mu$ g/kg, DnBP ND ~ 10647.8 $\mu$ g/kg, DOA ND ~ 2314.2 $\mu$ g/kg, DOP ND ~ 8423.8 $\mu$ g/kg.

The level of DCHP that detected in only No. 24(from Jeju) was 189.5 $\mu$ g/kg, all 11 items were not detected in the No. 15(from Kyonggi).

3. DPrP, DHP, BBP and DPP were not detected in mineral waters and the packagings. DnBP, DOP and DOA level was high relatively. But correlation between plasticizers was not significant. Plasticizer contamination of mineral waters was believed to originate from environmental sources.

In mineral waters, the correlation coefficient of DMP/DEP, DiBP/DEP, DiBP/DnBP showed positive correlation of more than 0.6. In packagings, coefficient was more than 0.6 for DiBP/DnBP and was not significant for the others

## 서론

내분비계장애물질은 생체호르몬과 달리 쉽게 분해되지 않고 안정하며, 환경 및 생체내에 잔류하며 인체 등 생물체의 지방 및 조직에 농축되는 성질이 있다. 인체 등 생물체에서 환경호르몬의 작용은 수용체 결합과정에서의 호르몬 모방작용(mimics), 차단작용(blocking), 방아쇠작용(trigger), 간접영향작용 등으로 대별되며 지금까지 사람에게 미치는 영향 및 그 양적 상관 관계에 대해 보고된 것은 없으나 “남성의 정자수 감소, 전립선암, 고환암, 유방암의 증가, 불임과 기형아증가, 학생장애 어린이의 증가”에 대한 연관성 연구는 꾸준히 관심을 불러일으키고 있다. 그러나 소라, 고동에서의 임포섹스 현상, 조류에서 부화가 되지 않거나 잉어의 수컷이 감소하거나 바다표범의 갑상선 기능저하와 생식선 스테로이드호르몬 합성장애 등 생태계에 다양한 야생생물에 미치는 영향에 대해서는 보고가 많다.<sup>1)</sup>

인류에게 편리함을 제공하는 합성수지제의 생산량은 해가 지날수록 증가하고 있다. 우리나라에서 1999년 HDPE와 PP의 경우 전년도에 비해 각각 126,104톤, 96,444톤이 더 많이 생산되었다. 그리고 내분비계장애 물질로 추정되는 프탈레이트의 1998년 생산량은 DEHP, BBP, DBP, DEP 경우 각각 연간 210,532.5톤, 23.2톤, 31,008.5톤, 9.5톤에 다다르며 DCHP는 국내에서 생산되지 않지만 연간 1톤을 수입하고 있다. 프탈레이트의 사용 용도는 플라스틱 가소제이며, DEHP는 주로 셀룰로스 에스테르수지, 폴리스티렌수지에 쓰이며, 폴리염화비닐수지에서는 89%중합체에 3% 사용되고 있는 것으로 나타났다.<sup>2)</sup>

또한 '98년 컵라면 용기사건 이후 사회적으로 합성수지제의 부작용에 관심이 집중되면서 환경호르몬에 대한 연구도 많아지고 있는 실정이다. 미국 EPA에서는 환경호르몬이란 “체내의 항상성 유지와 발달과정을 조절하는 생체내 호르몬의 생산, 분비, 이동, 대사, 결합 작용 및 배설을 간섭하는 외인성 물질”로 정의하고 있다.<sup>1)</sup> 세계야생생물보호기금(WWF)에서는 67종을 선정하였고 국내에서 규제중인 가소제는 Dibutyl phthalate (DBP), Dicyclohexyl phthalate (DCHP), Dihexyl phthalate(DHP), Diethylhexyl adipate(DEHA), Diethylhexyl phthalate (DEHP), Diethyl phthalate(DEP), Dipropyl phthalate(DprP), Di-n-

pentyl phthalate(DPP) 및 Butyl benzyl phthalate(BBP)이 포함되어 있으며 DEHP는 환경부(유해화학물질관리법), 노동부(산업안전보건법), 보건복지부(식품위생법)에서 각각 관리 및 규제하고 있다.<sup>3)</sup> 그러나 프탈레이트에 대한 연구는 미미하며 보고된 자료가 거의 없는 실정이다.<sup>1,4-7)</sup>

본 연구에서는 시판 먹는샘물과 용기에서 프탈레이트의 존재 여부 및, 함량 조사를 목적으로 하고 있다.

## 재료 및 방법

### 1. 재료

2000년 10월에서 11월에 걸쳐 수원지가 다른 시판 먹는샘물 31건을 서울 시내에서 구입하였으며, 강원지역 8개, 경기, 충북지역이 각각 7개, 충남, 제주는 2개씩, 경북, 전남지역 시료는 1개씩이었으며, 기타 지역 3개는 평남이 1개, 프랑스가 2개였다.

시료의 수원지별 분포 현황은 Fig. 1과 같다.

### 2. 시약

Hexane, Dichloromethane, Ethanol, Methanol (잔류농약용, PCB 분석용, Kanto Chemical, Co., Japan), Carbon Tetrachloride(특급, Kanto Chemical, Co., Japan)을 사용하였고 표준품(Wako Pure Chemical Industries, LTD. Japan)은 Di-n-butyl phthalate(DnBP), Dicyclohexyl phthalate(DCHP), Dihexyl phthalate(DHP), Diethylhexyl adipate(DEHA, DOA), Diethylhexyl phthalate (DEHP, DOP), Diethyl phthalate(DEP), Dipropyl

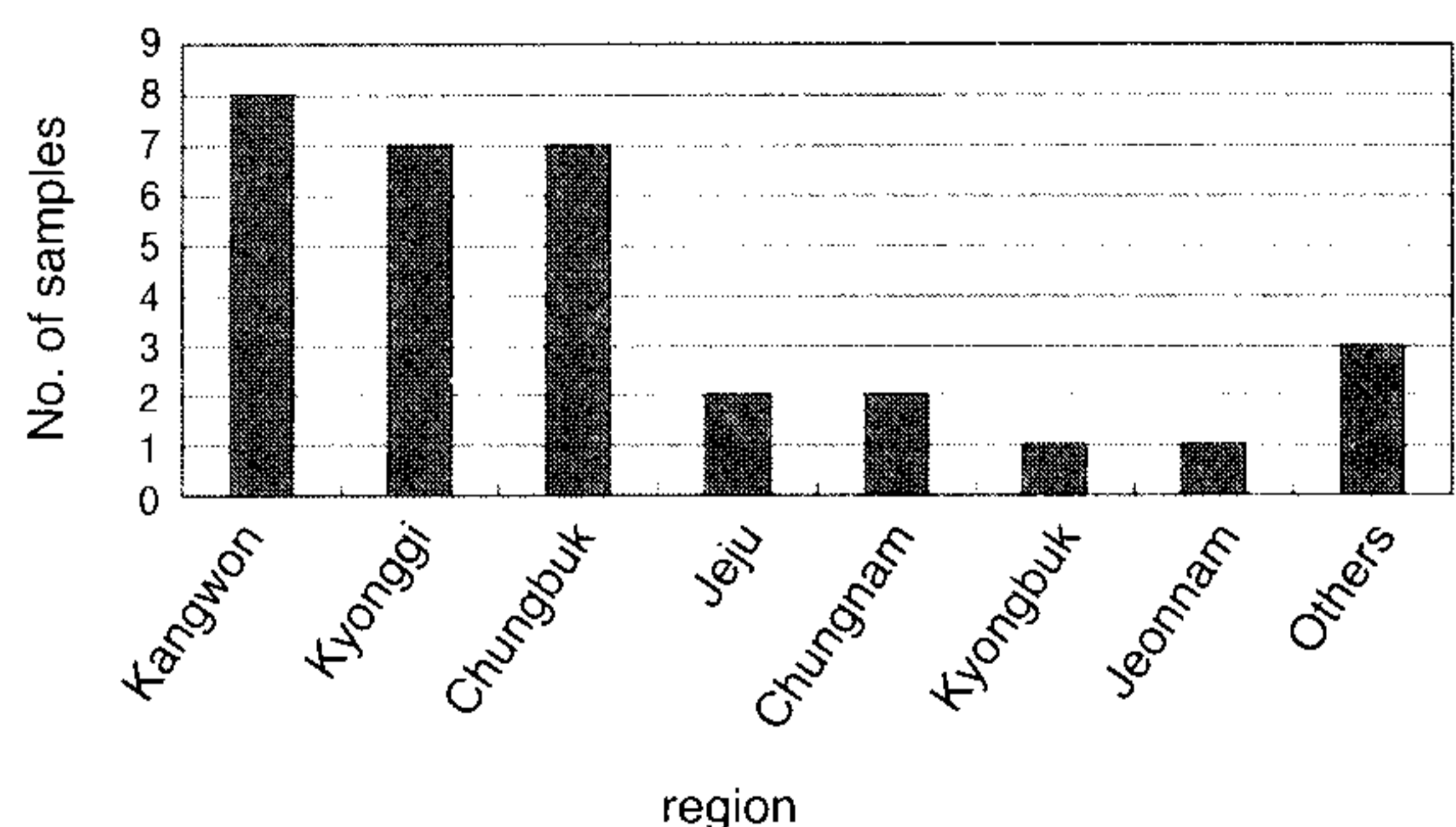


Fig. 1. Distribution of the sources of commercial mineral waters.



phthalate(DprP), Di-n-pentyl phthalate(DPP), Butyl benzyl phthalate(BBP), Dimethyl phthalate(DMP) 및 Diisobutyl phthalate(DiBP)을 사용하였다.

### 3. 측정기기

GC는 HP 6890, MSD는 HP 5973N을 사용하였으며 Column은 HP-5MS, Carrier gas는 Helium을 사용하였다.

### 4. 실험방법

시판 먹는샘물은 시료 50ml를 디클로메탄 100ml로 60분간 추출하여 용매층을 분리, 농축한 후 n-헥산 1ml로 정용한 후 이를 시험용액으로 사용하였으며, 초자는 에탄올, 메탄올, 헥산 세척 후 250℃에서 overnight 하였다. 먹는샘물을 담고 있는 용기는 식품공전의 DOP 검출방법에 따라 행하였다.<sup>8)</sup>

## 결과 및 고찰

### 1. 표준물질 분리 및 동정

Fig. 2은 GC/MSD을 사용하여 얻은 프탈레이트(PAEs)와 adipate 표준물질의 크로마토그램을 나타내었다.

### 2. 프탈레이트 함량 분석

가소제에 대한 독성연구는 점차 활발한 추세이며<sup>9-13)</sup> DEHP, DEHA는 사람에서는 확인되지 않았지만, mice, rats에서 발암성이 보고되었으며,<sup>14)</sup> 1993년

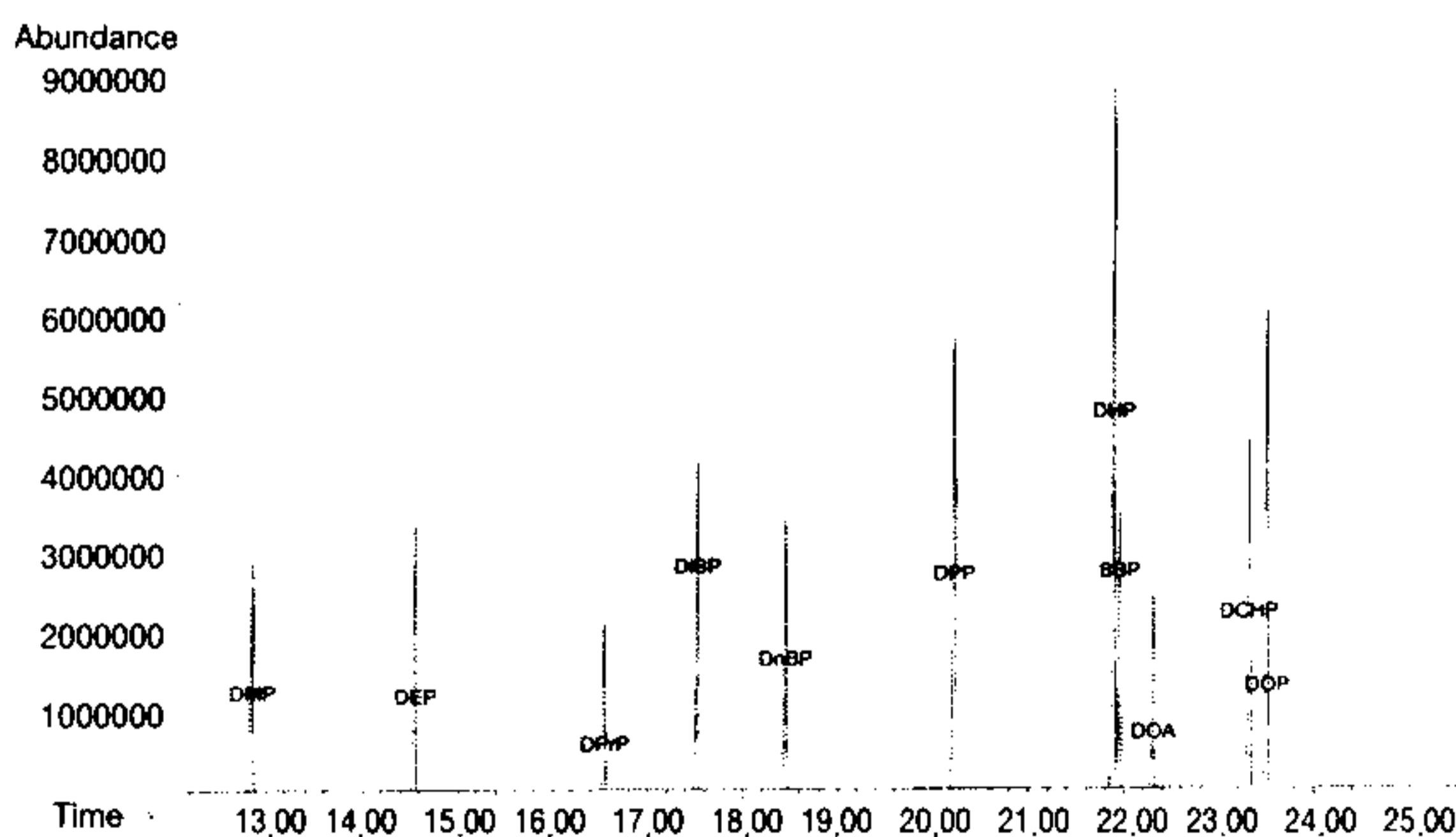


Fig. 2. Chromatogram of PAEs and adipate standard.

Fischer 등의 연구에 따르면  $LD_{50} = 31g/kg/rats$  이며 dioctyl phthalate의 발암물질과 독성으로서의 한계치를  $116\mu g/kg/day$ ,  $1mg/kg/day$ 로 보고하였다.<sup>9)</sup>

2% DEHP-함유한 음식을 먹인 쥐에서 무정자생성이 동반된 고환위축이 일어났으며, 1~2% DEHP-함유한 음식을 먹인 경우에는 간비대가 나타났다.<sup>10)</sup>

BBP, DiBP, DBP, DEP, DINP는 in vitro에서 약한 에스트로젠으로 작용하나 DEHP는 에스트로젠의 작용을 보이지 않으며,<sup>15)</sup> 유럽에서는 DEHP의 최대 노출량은  $0.02mg/person/day$ 이며, 프탈레이트 총량은  $4.37mg/person/day$ 이다.<sup>11)</sup>

#### 1) 먹는샘물의 수원지별 프탈레이트 함량

표 1은 강원지역 먹는샘물의 프탈레이트와 DOA 함량을 나타내었다.

DMP는 모든시료에서 검출되었으며, 2번 시료에서  $1.0\mu g/kg$ 으로 가장 낮게, 3번에서  $3.7\mu g/kg$ 으로 가장 높게 검출되었으며, 8개 시료의 평균은  $2.37\mu g/kg$ 으로 나타났다. DEP는 7개시료에서 검출되었으며, 6번시료에서는 불검출이고, 3번시료에서  $1.4\mu g/kg$ 으로 가장 높았으며, 평균  $0.46\mu g/kg$ 으로 비교적 비슷한 검출 양상을 보였다. DiBP는 3번 시료에서  $5.5\mu g/kg$ 으로 가장 높게 검출되었으며, 2, 4, 8번 등 4개시료에서 검출되었으며, 4개시료에서 불검출되었다. DnBP는 3번, 8번 시료에서 검출되었고 나머지 시료에서는 불검출이었다. 3번 시료는  $21.1\mu g/kg$ 으로 높게 검출되었다. DOP는 7번시료에서  $23.3\mu g/kg$ 으로 가장 높게, 3번시료에서  $0.5\mu g/kg$ 으로 가장 낮게 검출되었으며 평균  $6.74\mu g/kg$ 으로 비교적 비슷한 결과를 나타내었다. TP는 3번 시료에서  $32.2\mu g/kg$ 으로 가장 높게, 1번이  $3.8\mu g/kg$ 으로 가장 낮게 검출되었으며, 평균은  $13.47\mu g/kg$ 으로 나타났다. DPrP, DPP, DHP, BBP 및 DCHP 5종의 가소제는 모든 시료에서 불검출이었다. DOA는 ND~ $2.0\mu g/kg$ 이고 3, 7, 8번 시료에서 각각  $0.4\mu g/kg$ ,  $2.0\mu g/kg$ ,  $1.0\mu g/kg$  검출되고, 나머지 5개시료에서 불검출이며, 평균은  $0.43\mu g/kg$ 으로 나타났다.

표 2는 경기지역 7개 시료의 프탈레이트와 DOA의 함량을 나타내었다.

경기 지역 시료에서는 DPrP, DnBP, DPP, DHP, BBP 및 DCHP는 불검출이며, DMP는 7개 시료가 거의 비슷한 결과를 보였으며, 평균은  $1.51\mu g/kg$ 으로 모든시료에서 100% 검출되었다. DEP는 10번만이 불검

**Table 1.** The PAEs and adipate level of mineral waters produced in Kangwon region(unit:  $\mu\text{g}/\text{kg}$ )

Sample No.	DMP	DEP	DPrP	DiBP	DnBP	DPP	DHP	BBP	DCHP	DOP	TP	DOA
1	1.7	0.4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.7	3.8	ND
2	1.0	0.1	ND	0.5	ND	ND	ND	ND	ND	2.8	4.4	ND
3	3.7	1.4	ND	5.5	21.1	ND	ND	ND	ND	0.5	32.2	0.4
4	3.6	0.8	ND	1.9	ND	ND	ND	ND	ND	3.1	9.4	ND
5	3.1	0.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	4.5	7.9	ND
6	2.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	7.7	9.8	ND
7	1.6	0.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	23.3	25.1	2.0
8	2.2	0.5	ND	0.5	1.7	ND	ND	ND	ND	10.3	15.2	1.0
Average	2.37	0.46	ND	1.05	2.85	ND	ND	ND	ND	6.74	13.48	0.43
Min.	1.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.5	3.8	ND
Max.	3.7	1.4	ND	5.5	21.1	ND	ND	ND	ND	23.3	32.2	2.0

(ND : Not Detected, TP : Total Phthalates)

**Table 2.** The PAEs and adipate level of mineral waters produced in Kyonggi region(unit:  $\mu\text{g}/\text{kg}$ )

Ssample No.	DMP	DEP	DPrP	DiBP	DnBP	DPP	DHP	BBP	DCHP	DOP	TP	DOA
9	2.6	0.7	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	5.9	9.2	ND
10	1.3	ND	ND	0.3	ND	ND	ND	ND	ND	15.3	16.9	3.0
11	1.4	0.4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	6.3	8.1	ND
12	1.4	0.9	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	6.3	8.6	ND
13	0.5	0.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.8	ND
14	2.2	0.4	ND	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	4.9	7.6	ND
15	1.2	0.2	ND	1.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2.7	ND
Average	1.51	0.41	ND	0.24	ND	ND	ND	ND	ND	5.53	7.70	0.43
Min.	0.5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.8	ND
Max.	2.6	0.9	ND	1.3	ND	ND	ND	ND	ND	15.3	16.9	3.0

(ND : Not Detected, TP : Total Phthalates)

출이었고, 나머지 시료 6개에서는  $0.2\sim 0.9\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 비슷한 수치를 보이고 있으며, 12번 시료에서 가장 높게 나타났으며, 평균은  $0.41\mu\text{g}/\text{kg}$ 이었다. DiBP는  $ND\sim 1.3\mu\text{g}/\text{kg}$ 이며, 10번, 14번, 15번에서 각각  $0.3\mu\text{g}/\text{kg}$ ,  $0.1\mu\text{g}/\text{kg}$ ,  $1.3\mu\text{g}/\text{kg}$  검출되었고, 나머지는 불검출되었다. 평균은  $0.24\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 나타났다. 또 DnBP는 100% 검출되지 않았는데 이는 강원지역  $ND\sim 21.1\mu\text{g}/\text{kg}$ 와 다름을 알 수 있다. DOP가 평균  $5.53\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 역시 분석 대상 물질 중 제일 높게 검출되었으며, 10번에서  $15.3\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 가장 높게 검출되었다. 13번과 15

번 시료는 불검출이었다. DOA는 모두 불검출이나 10번 시료만이  $3.0\mu\text{g}/\text{kg}$  검출되었다. TP는 13번이  $0.8\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 가장 작았으며, 10번 시료가  $16.9\mu\text{g}/\text{kg}$ 로 가장 높았다. 평균은  $7.70\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 나타났다. 13번, 14번, 15번 시료는 TP 값이 평균보다 낮은  $0.8\mu\text{g}/\text{kg}$ ,  $7.6\mu\text{g}/\text{kg}$ ,  $2.7\mu\text{g}/\text{kg}$ 로 나타났다.

표 3은 충북 지역의 프탈레이트와 DOA 함량을 나타낸 것으로 DMP는 평균  $1.95\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 모든 시료에서 검출되었으며, 최소  $0.3\mu\text{g}/\text{kg}$ , 최대  $4.5\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 나타났다. DEP는  $ND\sim 1.6\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 16번, 17번, 22번 시



**Table 3.** The PAEs and adipate level of mineral waters produced in Chungbuk region(unit:  $\mu\text{g}/\text{kg}$ )

Sample No.	DMP	DEP	DPrP	DiBP	DnBP	DPP	DHP	BBP	DCHP	DOP	TP	DOA
16	4.0	0.7	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	11.3	16.0	ND
17	0.5	0.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	3.3	4.1	ND
18	1.9	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	20.3	22.2	ND
19	1.4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	73.0	74.4	ND
20	1.1	ND	ND	ND	3.5	ND	ND	ND	ND	1.8	6.4	ND
21	0.3	ND	ND	1.4	19.5	ND	ND	ND	ND	ND	21.2	ND
22	4.5	1.6	ND	4.1	83.2	ND	ND	ND	ND	6.3	99.7	ND
Average	1.96	0.37	ND	0.78	15.17	ND	ND	ND	ND	16.57	34.86	ND
Min.	0.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	4.1	ND
Max.	4.5	1.6	ND	4.1	83.2	ND	ND	ND	ND	73.0	99.7	ND

(ND : Not Detected, TP : Total Phthalates)

**Table 4.** The PAEs and adipate level of mineral water produced in others region(unit:  $\mu\text{g}/\text{kg}$ )

Sample No.	DMP	DEP	DPrP	DiBP	DnBP	DPP	DHP	BBP	DCHP	DOP	TP	DOA	The source of mineral waters
23	2.1	0.4	ND	1.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	3.6	ND	Jeju
24	1.3	0.1	ND	0.5	ND	ND	ND	ND	ND	6.7	8.6	ND	Jeju
25	0.7	0.4	ND	1.2	64.5	ND	ND	ND	ND	6.1	72.9	ND	Chungnam
26	3.6	1.4	ND	1.1	23.3	ND	ND	ND	ND	ND	29.4	ND	Chungnam
27	1.4	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	3.5	5.0	ND	Kyongbuk
28	0.5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2.3	2.8	ND	Jeonnam
29	1.7	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	3.8	5.5	ND	Pyongnam
30	1.9	0.4	ND	ND	3.5	ND	ND	ND	ND	ND	5.8	ND	France
31	1.8	ND	ND	1.4	19.5	ND	ND	ND	ND	13.8	36.5	ND	France
Min.	0.5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2.8	ND	
Max.	3.6	1.4	ND	1.4	64.5	ND	ND	ND	ND	13.8	72.9	ND	

(ND : Not Detected, TP : Total Phthalates)

료에서 각각  $0.7\mu\text{g}/\text{kg}$ ,  $0.3\mu\text{g}/\text{kg}$ ,  $1.6\mu\text{g}/\text{kg}$  검출되었으며, 나머지는 불검출이었다. 평균은  $0.37\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 나타났다. DiBP는 21번과 22에서  $1.4\mu\text{g}/\text{kg}$ ,  $4.1\mu\text{g}/\text{kg}$  검출되었으며 나머지 5개 시료에서 불검출이며, 평균  $0.78\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 나타났다. DnBP는 평균  $15.17\mu\text{g}/\text{kg}$ 이며 22번에서 최대  $83.2\mu\text{g}/\text{kg}$ 로 다른 시료에 비해 훨씬 높은 농도를 나타내었다. 20번, 21번 시료에서는  $3.5\mu\text{g}/\text{kg}$ ,  $19.5\mu\text{g}/\text{kg}$  검출되었고, 나머지 4개 시료에서는 불검출이었다.

DPrP, DPP, DHP, BBP 및 DCHP는 모든 시료에

서 불검출되었다. DOP는 평균  $16.57\mu\text{g}/\text{kg}$ 로 역시 가장 높게 검출된 가소제이며, 21번만이 불검출이고 다른 시료는  $1.8\sim 73.0\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 다양한 분포양상을 보이고 있으며 19번 시료에서 가장 높게 검출되었다. DOA는 충북지역 모든시료에서 불검출로 나타났다. TP값 역시 22번이  $99.7\mu\text{g}/\text{kg}$ 로 가장 높았으며 평균은  $34.85\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 나타났다.

표 4는 기타 지역 시료에 대한 실험결과를 나타낸 것으로 DMP는  $0.5\sim 3.6\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 28번(전남)에서 가장 낮게 검출되었고, 26번(충남)에서 가장 높은 수치를 나

타냈으며, 9개시료 모두에서 검출되었다. DEP는 28번(전남), 29번(평남), 31번(프랑스)에서는 불검출이며, 나머지 6개 시료에서는 0.1~1.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 의 범위를 보이고 있다. DiBP는 4개시료에서는 불검출이며, 나머지 23번, 24번(제주), 25번, 26번(충남), 31번(프랑스)에서는 0.5~1.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$  검출되었다. DnBP는 25번, 26번(충남)에서 64.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 23.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 로 다소 높은 수치를 나타내었고, 30번, 31번(프랑스)에서는 3.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 19.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$  검출되었고, 나머지는 불검출이었으나, 다른 물질에 비해 높게 검출되었다. 31번은 DOP도 13.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$  검출되었다. DOP는 23번(제주), 26번(충남), 30번(프랑스)에서는 불검출이었으며, 나머지 6개 시료에서는 2.3~13.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 의 범위를 보이고 있다. TP값은 2.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~72.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 나타났는데, 최저치는 28번(전남)이고, 최고치는 25번(충남) 시료에서 나타났다. 26번(충남), 31번(프랑스) 시료에서도 TP값은 각각 29.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 36.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 로 기타지역 중에서 다소 높게 나타났다. DOA는 기타지역 9개 시료에서 모두 불검출이었다.

보고에 의하면 유럽에서는 식품 등에서 DnBP, DOP 및 DCHP가 ND~수십 $\text{mg}/\text{kg}$ 로 검출되어 많이 오염된 것으로 나타났다.<sup>11),14),20-22)</sup> Peterson<sup>23)</sup>에 따르면 독일과 덴마크 시판 우유에서 DOP가 50 $\mu\text{g}/\text{l}$  검출되었는데, 이는 덴마크 국민의 건강을 위협할 수준은 아닌 것으로 보고하였다. 본 연구에서는, 먹는샘물에서 DOP가 평균 7.89 $\mu\text{g}/\text{kg}$  검출되었다.

DPrP, DPP, DHP, BBP 및 DCHP는 모두 불검출이며, DOP는 ND~13.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 의 범위를 보이고 있으며 TP값은 2.8~72.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 로 다양함을 보이고 있다. 25번(충남지역)은 DMP, DEP, DiBP, DnBP 및 DOP 5개 모두 검출되어 상대적으로 다른 시료보다 더 많이 검출되었다. 29번 시료(평남)는 DMP 1.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ , DOP가 3.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$  검출되고 나머지는 모두 불검출되어 남한 지역 다른 시료와 별 차이가 없는 것으로 나타났다. DOA는 충북지역 시료경우와 같이 불검출이었다. 기타 지역의 경우 더욱 더 많은 시료에 대한 연구가 필요하다.

그림 3은 먹는샘물에서 주요지역인 강원, 경기 및 충북지역의 프탈레이트 검출 함량을 나타낸 것이다.

DMP, DEP 및 DiBP는 세지역의 평균치가 비슷한 수준을 보이고 있으며 DnBP, DOP가 높게 나타나 TP에서 차지하는 비중이 크다는 것을 알 수 있다. 충북지역의 DnBP, DOP가 타지역보다 높게 나타난 것은

DnBP의 경우 22번 시료의 83.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ , DOP의 경우는, 19번 시료의 73.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 로 높은 분석 결과에 의한 것이며 강원지역의 DnBP, DOP, 경기지역의 DOP가 높게 나타난 것은 가소제의 사용여부와 관련이 있는 것으로 사료된다.

시판 먹는 샘물에서 10개 프탈레이트 중 DPrP, DPP, DHP, BBP 및 DCHP는 31개 시료에서 모두 검출되지 않았다. TP값은 강원, 경기, 충북지역에서 각각 3.8~32.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 0.8~16.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 4.1~99.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 로 나타났다. DMP 0.3~4.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 100% 검출되었다. DEP는 ND~1.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ , DiBP는 ND~5.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ , DnBP는 ND~83.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ , DOP는 ND~73.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$  그리고 DOA는 ND~3.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 나타났다. 일본의 경우 Masahiro 등<sup>20)</sup>에 따르면 수도수에서 DMP, DiBP 및 DOP는 불검출인 것으로 나타났고 BBP가 0.14ppb 검출되어, 본 연구와 검출 양상이 다름을 보여주고 있다.

또 DnBP의 경우 ND~83.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 로 다양한 분포를 나타냈는데, Osamu Kiguchi 등<sup>21)</sup>은 Yongshiro, Omono, Koyoshi, Asahi 강에서 DnBP와 DOP가 100% 검출되었다고 보고하였으며, 중국에서는 하수에서 DnBP가 0.475 $\text{mg}/\text{l}$  검출되었다고 보고하였고, 국립환경연구원<sup>7)</sup>에 의하면, 전국 하천수 등의 수질(43지점)에서 DOP, DEP, DnBP가 각각 ND~1.96 $\mu\text{g}/\text{l}$ , ND~0.54 $\mu\text{g}/\text{l}$ , ND~3.63 $\mu\text{g}/\text{l}$  검출되었다고 보고한 바 있다. 본 연구에 비해 DOP, DnBP가 낮게 나타났으며, DEP는 비슷한 수치를 보이고 있다. 대부분의 국가에서 DnBP, DOP가 대기 환경을 오염시켜 대기 중에서 검출되고 있다는 보고가 있으며,<sup>7,9,22,23)</sup> 우리나라의 대기에서는 수질과 비교시 DEP, DOP, DnBP 및 BBP도 검출되는 것으로 보고된 바 있다.<sup>7)</sup>

## 2) 용기에서의 프탈레이트 함량

시료 31개 용기의 재질은 PET(polyethyl-

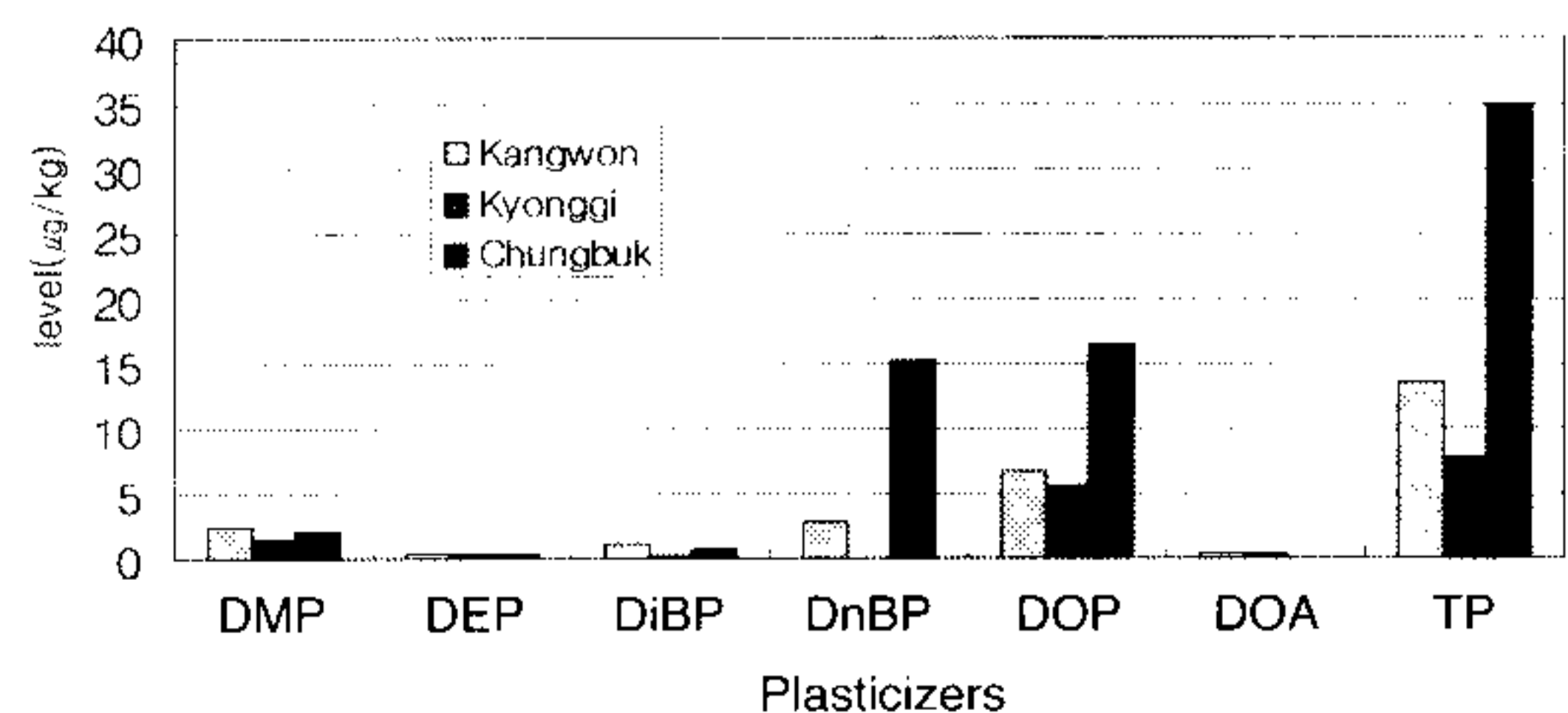


Fig. 3. Detected plasticizers average level of the mineral waters in the three major regions.



eneterephthlate)이며, 결과는 표5와 같다.

강원지역 8개 시료에서 DMP는 ND~6.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 이며, 6번만이 불검출이고 DEP는 평균 33.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 4, 6번만이 불검출이었다. DiBP는 ND~353.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ , DnBP는 ND~6905.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 인데, 2번만이 불검출이며 DOP는 ND~8423.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 이나 4번, 7번 시료만이 불검출이고, DOA는 평균 477.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 이나 검출된 3개의 시료는 723.7~2088.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 불검출 시료에 비해 검출량의 차이가 많은 것으로 나타났다. DPrP, DPP, DHP, BBP, DCHP는 불검출이었다. 이 지역 시료에서는 DOP>DnBP>DOA>DiBP>DEP>DMP의 농도순으로, DMP·DnBP>DEP·DOP>DiBP>DOA의 빈도순으로 나타났으며, 대부분 3~4종의 가소제가 같이 검출되었다.

경기지역 시료 7개에서는 DMP는 ND~47.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 이며, DEP는 평균 55.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 14번, 15번이 불검출이며 DiBP는 강원지역과 달리 모두 불검출이며 DnBP는 14번만이 1034.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$  검출되었으나 먹는샘물은 100% 불검출이었다. DPrP, DPP, DHP, BBP 및 DCHP는 역시 불검출이며, DOP 역시 12번만이 2746.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$  검출되었다. DOA는 ND~1165.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 12번과 15번만이 불검출이었다. 15번 시료는 11종의 가소제 모두 불검출이었으며, 경기지역의 시료는 강원지역에 비해 전항목에서 발생빈도가 더 작은 것으로 나타나 DnBP, DOP 및 DOA 3가지 중 1개 정도만이 검출되었다.

충북지역 시료 7개는 DPrP, DPP, DHP, BBP 및 DCHP는 역시 불검출이며, 또한 DiBP, DnBP도 불검출이었다. DMP ND~6.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 이며, 충북지역 용기에서 TP값은 41.27 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 타 지역의 5414.82 $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 2826.38 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 과 현저한 차이를 보이고 있는데 이는 DnBP, DOP가 TP에서 차지하는 비중이 많은 데 7개 시료 모두에서 두 항목이 불검출된 것에서 연유한 것이다. 이 지역 용기에는 주로 DOA가 ND~1107.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 로 높게 나타났다.

나머지 시료에서는 DMP는 ND~9.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ , DEP는 ND~82.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 이며, DiBP는 모두 불검출이나 24번 시료에서만 1039.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$  검출되었으며, DnBP는 불검출 시료 3개를 제외한 나머지 6개 시료에서 647.4~10647.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 높게 나타났다. 24번 시료에서는 모든 먹는샘물과 용기에서 유일하게 DCHP가 189.5 $\mu\text{g}/$

kg 검출되었다. DOP는 24번, 30번에서 3201.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 2757.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$  검출되었고, 나머지는 불검출이었다. DOA는 24번, 27번이 불검출이며 나머지는 108.9~2314.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$  범위를 보이고 있다. DPrP, DPP, DHP, BBP는 역시 불검출이다. 강원지역처럼 DnBP, DOP, DOA 3가지 중 1개나 2개가 높은 수치를 보이고 있다.

용기의 모든 시료 중 DPrP, DHP, BBP 및 DPP는 검출되지 않았으며, DMP ND~47.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ , DEP ND~132.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ , DiBP ND~1039.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ , DnBP ND~10647.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$  및 DCHP는 24번만이 189.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$  검출되었다. DOP는 ND~8423.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ , DOA는 ND~2314.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$  범위를 보이고 있다. 경기도 보건환경연구원<sup>6)</sup>에 의하면 PE, PP, PS에서 프탈레이트가 불검출이고 PVC에서만 검출된 것으로 보고하고 있어 다른 결과를 보이고 있다.

오스트레일리아의 경우 PET 재질의 샘플용기에서는 DnBP 14~30 $\mu\text{g}/\text{g}$ , DEHA ND~5 $\mu\text{g}/\text{g}$  및 DOP 70~103 $\mu\text{g}/\text{g}$  범위로 검출되었는데, 본 연구에서는, 30번, 31번(프랑스)에서 DnBP는 각각 9.5 $\mu\text{g}/\text{g}$ , 5.5 $\mu\text{g}/\text{g}$ , DOP는 2.7 $\mu\text{g}/\text{g}$ , ND로, DOA는 2.3 $\mu\text{g}/\text{g}$ , 1.3 $\mu\text{g}/\text{g}$  검출되어 대체로 비슷하거나 낮은 수준을 보이고 있다. 단지 DOP는 최대 8.4 $\mu\text{g}/\text{g}$ 으로 많은 차이가 남을 알 수 있다. 이는 국내에서는 기구·용기·포장에서 DOP는 사용해서는 아니된다고 규정되어 있기 때문으로 사료된다.<sup>8)</sup> 또 PP로 만든 플라스틱 용기류에는 DOP는 검출되지 않았고 DEP, DnBP는 미량 존재하는 것으로 Hans 등<sup>12)</sup>은 보고하였다. 또한 PVC에서 DOP, DBP, BBP 및 DEP가 ND~0.13%(w/w) 검출된 것으로 보고되었다.<sup>9),25)</sup>

대부분 보고된 연구자료들과 달리 본 연구의 용기에서는 DPrP, DHP, BBP 및 DPP는 불검출이었으며 검출 평균 농도는 DOP>DnBP>DOA>DiBP>DEP>DMP 순으로 나타났으며, DOP와 DnBP, DOA의 검출량이 상대적으로 낮은 것으로 나타났다.

그림4는 용기에서의 DnBP, DOP 및 DOA 함량에 대한 것이다.

강원지역에서는 DnBP, DOP 및 DOA가 고루 검출되었는데, 검출 빈도순으로 볼 때 DnBP>DOP>DOA으로 각각 7개, 6개, 3개 시료에서 검출되었고, DnBP, DOP 및 DOA 세 가지 중 2개이상 검출된 시료는 DnBP만 검출된 4번, 7번을 제외한 나머지 6개 시료이

**Table 5.** The PAEs and adipate level of the mineral water packagings

(unit:  $\mu\text{g}/\text{kg}$ )

Sample No.	DMP	DEP	DPrP	DiBP	DnBP	DPP	DHP	BBP	DCHP	DOP	TP	DOA	The source of mineral waters
1	4.5	74.6	ND	ND	793.5	ND	ND	ND	ND	5,583.9	6,456.5	2,088.9	Kangwon
2	3.7	89.8	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	798.6	892.1	1,004.3	
3	6.1	62.7	ND	ND	30.3	ND	ND	ND	ND	3,204.7	3,303.8	ND	
4	1.8	ND	ND	60.1	1,181.4	ND	ND	ND	ND	ND	1,243.3	ND	
5	3.9	13.8	ND	353.0	6,905.9	ND	ND	ND	ND	8,423.8	15,700.4	723.7	
6	ND	ND	ND	134.1	4,833.4	ND	ND	ND	ND	3,423.1	8,390.6	ND	
7	2.0	4.1	ND	67.2	1,388.4	ND	ND	ND	ND	ND	1,461.7	ND	
8	6.1	26.5	ND	126.4	3,682.4	ND	ND	ND	ND	2,028.8	5,870.2	ND	
Average	3.5	33.9	ND	92.6	2,351.9	ND	ND	ND	ND	2,932.9	5,414.82	477.1	
Min.	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	892.1	ND	
Max.	6.1	89.8	ND	353.0	6,905.9	ND	ND	ND	ND	8,423.8	15,700.4	2,088.9	
9	ND	39.8	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	39.8	587.7	Kyonggi
10	ND	69.9	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	69.9	700.9	
11	2.1	73.8	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	75.9	1,165.9	
12	47.9	68.8	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2,746.9	2,863.6	ND	
13	10.1	132.9	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	143.0	954.5	
14	ND	ND	ND	ND	1,034.4	ND	ND	ND	ND	ND	1,034.4	88.0	
15	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
Average	8.6	55.0	ND	ND	147.8	ND	ND	ND	ND	392.4	2,826.39	499.6	
Min.	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
Max.	47.9	132.9	ND	ND	1,034.4	ND	ND	ND	ND	2,746.9	2,863.6	1,165.9	
16	6.2	43.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	49.5	336.2	Chungbuk
17	ND	4.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	4.0	ND	
18	6.2	88.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	94.4	641.9	
19	ND	8.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	8.0	485.7	
20	ND	34.4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	34.4	1,107.4	
21	6.2	76.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	82.2	745.5	
22	2.7	13.7	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	16.4	ND	
Average	3.0	38.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	41.27	473.8	
Min.	ND	4.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	4.0	ND	
Max.	6.2	88.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	94.4	1,107.4	
23	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	108.9	Jeju
24	7.3	36.3	ND	1,039.2	10,647.8	ND	ND	ND	189.5	3,201.1	15,121.2	ND	
25	9.8	82.4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	92.2	579.0	Chungnam
26	7.6	55.0	ND	ND	6,880.7	ND	ND	ND	ND	ND	6,943.3	752.9	
27	ND	9.5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	9.5	ND	Kyongbuk
28	4.3	74.8	ND	ND	7,238.7	ND	ND	ND	ND	ND	7,317.8	1,156.2	Jeonnam
29	ND	ND	ND	ND	647.4	ND	ND	ND	ND	ND	647.4	336.5	Pyongnam
30	ND	ND	ND	ND	9,562.4	ND	ND	ND	ND	2,757.6	12,320.0	2,314.2	France
31	2.1	77.0	ND	ND	5,533.8	ND	ND	ND	ND	ND	5,612.9	1,305.3	France

(ND : Not Detected, TP : Total Phthalates)

며, 1번, 5번은 3가지 모두 검출된 시료이다. 2번에서는 DOP, DOA가 검출되었고, 3번, 6번, 8번 시료에서는 DnBP, DOP가 검출되었다. 강원지역에서는 DnBP, DOP 및 DOA 세 가지중 적어도 1~2가지가 동시에 검

출된 경우가 많은 것을 알 수 있다. 기타지역에서는, DnBP, DOA > DOP 빈도 순으로 각각 6개, 6개, 2개로 나타났으며, DnBP, DOP 및 DOA가 6개 시료에서 두 개 이상 검출되었으며 30번에서는 DnBP, DOP 및



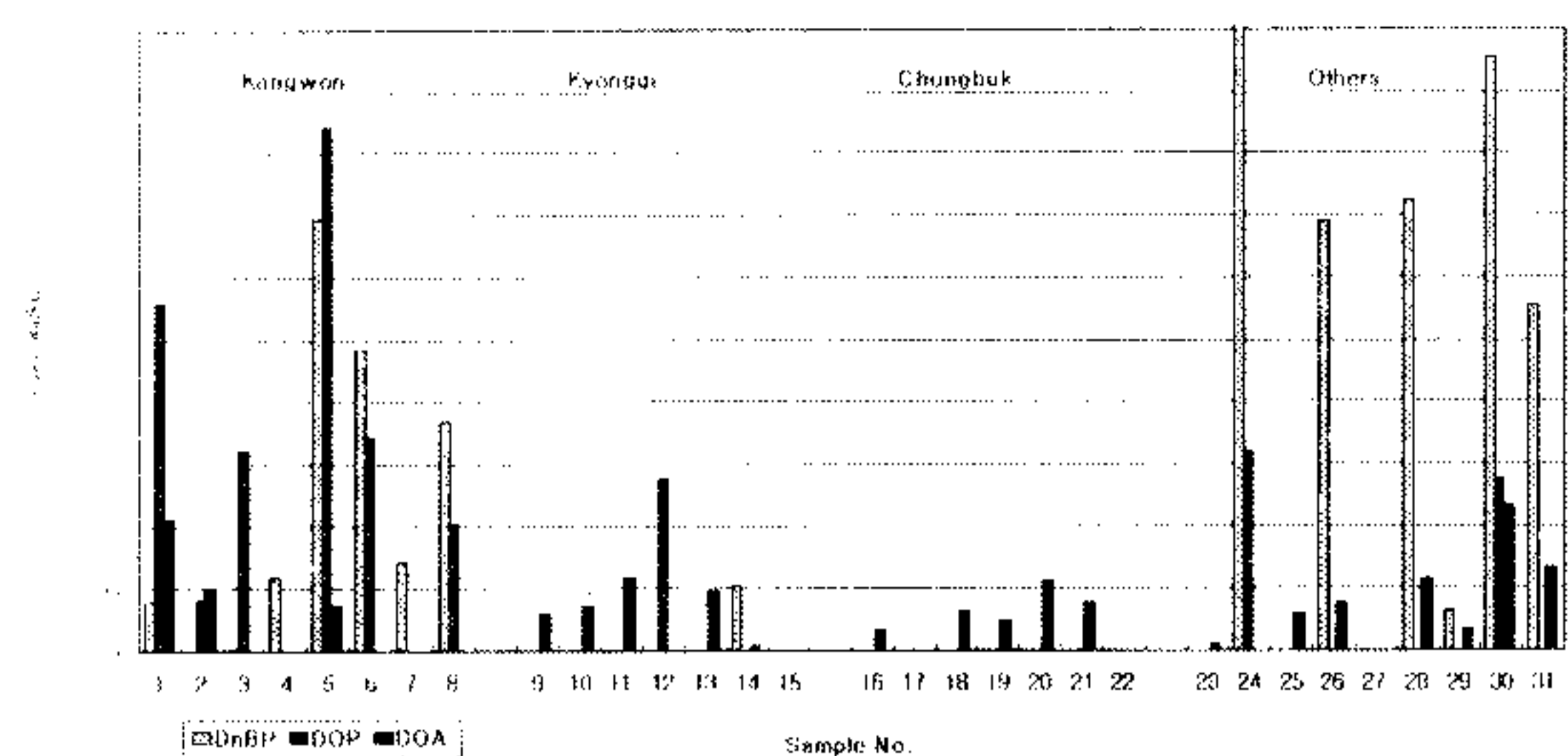


Fig. 4. Level of DnBP, DOP 및 DOA in the packagings

DOA 3가지 모두 검출되었으며, 24번만이 DnBP, DOP가 검출되었을 뿐, 나머지 26번, 28번, 30번, 31번은 DnBP, DOA가 검출되었다. 이 지역에서도 강원 지역과 마찬가지로 DnBP, DOP 및 DOA 세 가지중 적어도 1~2가지가 동시에 검출되었는데, 강원지역에서는 DnBP, DOP가 여러시료에서 검출되었으나, 기타지역에서는 DnBP, DOA가 많이 나타났다.

경기지역에서는 14번을 제외한 6개 용기에서 DnBP가 불검출이며, DOP는 12번 시료에서만 검출되었을 뿐, 나머지는 불검출이었고, 9번, 10번, 11번, 13번, 14번 시료에서는 3가지 중 DOA만 검출되었다. 충북지역에서는 모든시료에서 DnBP가 불검출이었으며, 또한 DOP도 100% 불검출이었다. DOA는 16번, 18번, 19번, 20번, 21번(5개 시료)에서 검출되었다. 경기, 충북 두 지역에서는 DnBP, DOP, DOA 3가지 중 1종만이 시료에서 검출되는 경우가 많았는데, DOA가 많은 것을 알 수 있다.

### 3) 먹는샘물과 용기의 함량비교

프탈레이트 함량은 포장재에서 프탈레이트 농도, 프린트된 잉크, 저장기간, 저장온도, 식품의 지방함량 및 포장재와의 접촉면적에 따라 다르다.<sup>24)</sup> 주요 세 지역만 살펴보면, DPrP, DPP, DHP, BBP 및 DCHP는 먹는샘물, 용기 모두에서 불검출이었다. DMP는 먹는샘물에서 강원, 경기, 충북 순으로 2.37µg/kg, 1.51µg/kg, 1.95µg/kg 검출되고 용기에서 3.5µg/kg, 8.6µg/kg, 3.0µg/kg으로 검출되어 양쪽에서 비슷하게 나타났는데 이는 실험실의 실험 중 시약등의 휘발, 증발 등에 의한 공기나 초사, 시약, 증류수 등 오염원이 많은 분석물질의 특성으로 미루어보건대, 실험시 오염에 의한 오차인 것으로 보인다. DEP는 먹는샘물에서 평균 0.46µg/kg,

0.41µg/kg, 0.37µg/kg로 나타났고 용기에서 33.9µg/kg, 55.0µg/kg, 38.2µg/kg로 나타나 상대적으로 비슷한 양상을 보이거나 용기에서 먹는샘물로의 이행에 의한 것인지에 대해서는 더욱 많은 연구가 필요하다. Castle L. 등<sup>26)</sup>에 의하면 필름에서는 16% 검출된 DEP가 치즈나 햄에서는 1.7~4.5mg/kg만이 검출되어, 이는 아주 작은 양만이 이행되는 것으로 보고하고 있으며, 또 DnBP, DCHP는 0.5~1.5%가 필름에서 검출되었는데 고기과이에서 1.1~16.9mg/kg만이 검출되어 식품마다, 물질마다 이행되는 양이 다름을 보여주고 있다.

이행이란 식품포장재에 함유된 물질이 식품과의 반응에 의하여 식품으로 전이되는 것을 말한다.<sup>27-28)</sup> PVC, PVDC film 등에서 포장식품으로의 이행에 대해 많은 연구가 주로 이루어져 있다.<sup>29-35)</sup> 또 저이행 PVC필름의 치즈에서 5°C에서 2시간 저장후 DOA 레벨은 45mg/kg이었으나 10일 후에는 150mg/치즈kg 검출되었다<sup>30)</sup>고 하므로 저장기간이 길수록 이행량이 많은 것으로 나타났는데 본 연구에 사용된 시료는 국외 제품을 제외한 시료들은 저장기간이 1개월~2개월이내의 것이었다. 국외에서 수입된 3개의 먹는샘물 시료중 29번 시료는 1년, 30번은 6개월, 31번은 3개월 이상된 제품이었으며 이 시료들은 TP 값이 5.5µg/kg, 5.8µg/kg, 36.5µg/kg로 전체적인 먹는샘물의 평균인 18.57µg/kg과 비교시 31번만이 더 높게 나타났고 5번, 24번, 30번 용기는 TP값이 10mg/kg을 상회하였는데 이들 시료들은 각각 1개월이내, 두달, 6개월이 경과한 것들이다. 저장기간 역시 큰 영향을 미치지 않은 것으로 생각되나 이에 대해 많은 연구가 필요한 것으로 여겨진다.

Harrison<sup>31)</sup>에 의하면 EEC 과학 위원회는 플라스틱 물질의 식품으로의 이행은 표면적의 10mg/dm<sup>2</sup> 이하, 60mg/kg이하로 규정하고 있다고 한다. 본 연구에서는 용기에서 식품으로의 이행이 이루어졌다 하더라도 최고 22번에서 DnBP가 83.2µg/kg 검출되어 모두 EEC 규정에는 적합한 것으로 나타났다. 노르웨이에서<sup>32)</sup> DOP의 이행에 대해 조사한 바에 의하면 손으로 작업시 5µg/kg에 불과했던 것이 가소제를 사용하지 않은 기계 작업 후 50µg/kg까지 검출되었으며 이는 환경에서 오염된 것으로 보고되었고, 또 Nerin 등<sup>37)</sup>, Castle 등<sup>38)</sup>, 경기도 보건환경연구원 연구<sup>6)</sup>은 인쇄잉크로부터의 이행을 보고하였다. 본 연구 결과는 용기에서 DnBP, DOP 및 DOA가 용기에서 최고 10647.8µg/kg, 8423.8µg/kg,



2314.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$  검출된 것이, 먹는샘물에서는 ND, 4.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ , ND 검출되어 꼭 용기에서의 먹는샘물로의 이행된 것이라고 볼 수 있는 것은 아니며 그 지역에서 주로 사용되거나 되었던 가소제 등에 의한 오염 및 생산 환경에 의한 것으로 여겨진다. 본 연구에서는 용기 중 인쇄된 부분을 제외하여 잉크로부터 유래될 수 있는 가능성을 배제하였으며, 이행에 대해서는 더 많은 연구가 진행되어야 한다고 여겨진다.

DiBP는 먹는샘물에서 강원, 경기, 충북지역에서 1.05 $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 0.24 $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 0.78 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 로 비슷한 양상을 보인 반면 용기에서는 강원, 경기, 충북순으로 92.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ , ND, ND로 지역간 차이를 보이고 있고, 24번에서 1039.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 로 가장 높게 나타났으나 먹는샘물에서는 0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 만이 검출되었다. DnBP는 먹는샘물에서는 25, 26번에서 64.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 23.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 다소 높았으나 용기에서는 ND, 6880.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 나타났으며, 평균치는 먹는샘물 7.73 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 보다 훨씬 많은 1947.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 이었다. DCHP는 24번 용기에서만 189.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$  검출되었으며, 먹는샘물에서는 불검출이었다. 시료중 24번은 DiBP, DnBP 및 DOP값이 높은 것으로 나타나 생산 공정 및 환경 등에 대한 조사가 이루어져야 할 것으로 생

각되어진다. DOP는 5번 용기(강원)에서 8423.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 전체 평균 1037.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 보다 월등히 높았으나 먹는샘물에서는 4.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$  검출되어 이행에 의한 것은 아닌 것으로 판단되며, DOA는 30번(프랑스)용기에서 2314.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 가장 높았으나 먹는샘물에서 불검출되어 전체 평균 0.261 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 보다 역시 더 낮게 검출되었다. DOP와 DnBP, DOA가 다른 프탈레이트에 비해 검출된 수준이 높았으며 이는 상대적으로 용기와 먹는샘물에서 큰 함량차이를 보이는 항목이기도 하다.

DPrP, DPP, DHP 및 BBP는 용기와 먹는샘물 모두에서 불검출되었으며, DCHP는 24번 용기에서만 검출되었을 뿐 나머지는 검출되지 않았다. 검출된 나머지 가소제에서는, DnBP, DOP 및 DOA가 상대적으로 검출량이 높았으나, 각각의 먹는샘물과 그 용기에서의 TP와 DOA간에 상관계수는 -0.191, -0.119으로 나타나 상관관계가 거의 없는 것으로 여겨지는데, 이는 용기에서 먹는샘물로 이행량이 많지 않은 것으로 생각되며, 환경적인 요인에 의한 것이 더 크기 때문인 것으로 사료된다. 표6과 7은 먹는샘물과 용기에서 각 항목들간의 상관정도를 표로 나타낸 것으로 먹는샘물에서는 DMP/DEP, DiBP/DEP, DiBP/DnBP의 상관계수가 0.6이상으로 나타나 어느정도의 정의 상관관계가 있음을 보여주고 있다.

용기에서는 DiBP/DnBP만이 0.6이상을 보여주고 있으며 나머지는 거의 상관관계가 없는 것으로 나타났다.

**Table 6.** The correlations between PAEs and adipate in the mineral waters

	DMP	DEP	DiBP	DnBP	DOP	DOA
DMP	1.000					
DEP	0.747	1.000				
DiBP	0.505	0.652	1.000			
DnBP	0.295	0.514	0.632	1.000		
DOP	-0.058	-0.117	-0.029	-0.105	1.000	
DOA	-0.044	-0.240	-0.176	-0.087	0.199	1.000

**Table 7.** The correlations between PAEs and adipate in the packagings

	DMP	DEP	DiBP	DnBP	DOP	DOA
DMP	1.000					
DEP	0.379	1.000				
DiBP	0.036	-0.120	1.000			
DnBP	-0.051	-0.128	0.602	1.000		
DOP	-0.125	0.421	-0.201	0.276	1.000	
DOA	0.196	-0.063	0.439	0.438	0.191	1.000

## 결론

용기를 포함한 시판 먹는샘물 31개 시료를 수원지별로 구입하여 10종의 프탈레이트와 1종의 아디페이트를 GC-MSD로 분석하였다. 결과는 다음과 같다.

1. 먹는샘물에서 DPrP, DPP, DHP, BBP 및 DCHP는 31개 시료에서 모두 검출되지 않았다. 분석 물질의 검출량 범위는 DMP는 0.3~4.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ , DEP는 ND~1.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ , DiBP는 ND~5.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ , DnBP는 ND~83.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ , DOP는 ND~73.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$  그리고 DOA는 ND~3.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 로 검출되었으며, TP값은 강원(8), 경기(7), 충북(7)지역에서 각각 3.8~32.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 0.8~16.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 4.1~99.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 로 나타났다. 충북에서는 DOA가, 경기지역에서는



## 참 고 문 헌

- DnBP가 불검출이었다. 기타지역(제주(2), 충남(2), 경북(1), 전남(1) 등)에서는 TP값이 최저 2.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 최고 72.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 를 나타내었다. DnBP, DOP가 가장 많이 검출되었는데 이것은 지역마다 약간씩 달라, 충북지역은 DnBP, DOP 함량이 높아 다른 두 지역보다 상대적으로 더 많이 오염된 것으로 보여진다. 또한 강원지역도 DnBP, DOP에 의해, 경기지역의 경우는 다른 프탈레이트보다 DOP에 의해 많이 오염된 것으로 여겨진다.
- PET(polyethyleneterephthalate) 재질의 용기에서는 모든 시료에서 DPrP, DPP, DHP 및 BBP는 검출되지 않았으며, 검출된 범위는 DMP는 ND~47.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ , DEP는 ND~132.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ , DiBP는 ND~1039.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ , DnBP는 ND~10647.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ , DOP는 ND~8423.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$  그리고 DOA는 ND~2314.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$  범위를 보이고 있다. DCHP는 24번(제주)만이 189.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$  검출되었다. 15번(경기)은 모든 분석물질이 불검출이었다. 역시 DnBP, DOP 및 DOA가 가장 많이 검출되었는데, 강원과 기타지역에서는 DnBP, DOP, DOA 세가지 중 1~2가지가 동시에 검출된 경우가 많은 것을 알 수 있으며, 강원지역에서는 DnBP, DOP가 많으나, 기타지역에서는 DnBP, DOA가 많이 나타났다. 경기, 충북지역에서는 1종만이 검출된 경우가 많았는데 DOA가 많이 검출된 것을 볼 수 있다.
  - DPrP, DPP, DHP 및 BBP는 용기와 먹는샘물 모두에서 불검출되었으며, DCHP는 24번 용기에서만 검출되었을 뿐 나머지는 검출되지 않았다. 검출된 나머지 가소제에서는, DnBP, DOP 및 DOA가 상대적으로 검출량이 많았으나, 각각의 먹는샘물과 그 용기에서 검출량은 거의 상관관계가 없는 것으로 나타났는데, 이는 용기에서 먹는샘물로 이행량이 많지 않은 것으로 생각되며, 환경적인 요인에 의한 오염이 더 큰 것으로 여겨진다. 각 항목간 상관관계를 살펴볼 때, 샘물에서는 DMP/DEP, DiBP/DEP 및 DiBP/DnBP의 상관계수가 0.6이상으로 나타나 어느정도의正的 상관관계가 있음을 보여주고 있다. 용기에서는 DiBP/DnBP만이 0.6이상을 보여주고 있으며 나머지는 거의 상관관계가 없는 것으로 나타났다.
- 한국식품과학회 : 식품과학과 산업, 32(2):19 (1999)
  - 한국석유화학공업협회 : 석유화학통계(www.kpia.or.kr)
  - 환경부 홈페이지(http://www.me.go.kr)
  - 유영식 : 환경호르몬, 環境管理學會誌, 5(2):331 (1999)
  - 이광호, 전대훈, 정동윤, 최병희, 김성욱, 이철원 : PVC Wraps에서 지방함유 식품으로 이행되는 Phthalate esters 및 Di-(2-ethylhexyl) adipate의 동시분석법, 한국식품과학회, 32(6):1244 (2000)
  - 경기도보건환경연구원 : 식품용기포장재중 내분비계장애물질에 관한 연구, 59 (2000)
  - 국립환경연구원 : '99 내분비계장애물질 조사. 연구 결과 발표회, 39 (2000)
  - 한국식품공업협회 : 식품공전, 503 (2000)
  - J. Fischer, K. Ventura, B. Prokes, P. Jandera : Method for determination of plasticizers in industrial emissions, Chromatographia, 37(1/2):47 (1993)
  - Ishihara, S., Itoh, M., Suna, S., Takeuchi, Y., Takenaka, I., Jitsunari, F. : Spermatogenic disturbance induced by di-(2-ethylhexyl)phthalate is significantly prevented by treatment with antioxidant vitamins in the rat, International Journal of Andrology, 23(2):85 (2000)
  - Matthew Sharman, Wendy A. Read, Laurence Castle and John Gilbert : Levels of di-(2-ethylhexyl) phthalate and total phthalate esters in milk, cream, butter and cheese, Food Additives and Contaminants, 11(3):375 (1993)
  - Hans Günther Wahl, Andreas Hoffmann, Hans-Ulrich Hering, Hartmut M. Liebich : Identification of plasticizers in medical products by a combined direct thermo desorption-cooled injection system and gas chromatography-mass spectrometry, Journal of Chromatography A., 847: 1 (1999)
  - M.L. Marin, J. Lopez, A. Sanchez, J. Vilaplana, A. Jimenez : Analysis of potentially toxic



- phthalate plasticizers used in toy manufacturing, *Bull. Environ. Toxicol.*, 60:68 (1998)
14. Oi-Wah Lau, Siu-Kay Wong : Determination of plasticisers in food by gas chromatography - mass spectrometry with ion-trap mass detection, *Journal of Chromatography A*, 737:338 (1996)
  15. Catherine A. Harris, Pirkko Henttu, Malcolm G. Parker, and John P. Sumpter : The estrogenic activity of phthalate esters in vitro, *Environmental Health Perspectives*, 105(8):802 (1997)
  16. Petersen, J. H., Breindahl, T. : Plasticizers in total diet samples, baby food and infant formulae, *Food Additives and Contaminants*, 17(2):133 (2000)
  17. Giuseppa Di Bella, Marcello Saitta, Mariacristina Pellegrino, Francesco Salvo, and Giacomo Dugo : Contamination of italian citrus essential oils presence of phthlate esters, *J. Agri. Food Chem.*, 47:1009 (1999)
  18. Renata Amodio Cocchieri : Occurrence of phthalate esters in Italian packaged foods, *Journal of food protection*, 49(4):265 (1986)
  19. Peterson J. H. : Survey of di-ethyl hexyl phthalate plasticiser contamination of danish milks, *Food Additives and Contaminants*, 8(6):701 (1991)
  20. Masahiro Kubo, Emi Furukawa, Yasuyoshi Hino, Junji Fujita, Takehiko Masui : Fundamental studies on the research methods of the pollutions by chemical substances(Ⅳ), 香川縣環境研究センター所報, 19:17 (1994)
  21. Osamu Kiguchi, Hitoshi Kodama, Yoshihisa Wada, Yuji Suzuki and Katsumi Saitoh Seasonal variation and characterization of organic compounds in water samples of the four rivers in akita prefecture, *Journal of Environmental chemistry*, 8(2):237 (1998)
  22. J. You, W. Lao, G. Wang : Analysis of organic pollutants in sewage by supercritical fluid extraction, *Chromatographia*, 49(7/8):399 (1999)
  23. Anders Thur n and Per Larsson : Phthalate esters in the swedish atmosphere, *Environ. Sci. Technol.*, 24:554 (1990)
  24. D. Balafas, K.J. Shaw, F.B. Whitfield : Phthalate and adipate esters in Australian packing materials, *Food Chemistry*, 65:279 (1999)
  25. S. C. Rastogi : Gas chromatographic analysis of phthlate esters in plastic toys, *Chromatographia*, 47(784):724 (1998)
  26. Castle L., Mercer A. J., Startin J. R., Gilbert J. : Migration from plasticized films into foods 3. Migration of phthalate, sebate, citrate and phosphate esters from film used for retail food packaging, *Food Additives and Contaminants*, 5(1):9 (1988)
  27. 이창성, 이근택, 이광호 : 국내합성수지 식품포장재에서의 첨가제 이행과 유지식품 등 대체시물란트의 응용, *한국식품위생안전성학회*, 12(2):132 (1997)
  28. 식품과학과 산업 : 미국의 식품포장 제도 및 관리현황, *식품과학과 산업*, 30(3):164 (1997)
  29. L. Castle, J. Gilbert and T. Eklund : Migration of plasticizer from poly(vinyl chloride) milk tubing, *Food Additives and Contaminants*, 7(5):591 (1990)
  30. Petersen J. H., Naamansen E. T. and Nielsen, P. A. : PVC cling film in the contact with cheese : health aspects related to global migration and specipic migration of DEHA, *Food Additives and Contaminants*, 12(2):245 (1995)
  31. Harrison N. : Migration of plasticizers from cling-film, *Food Additives and Contaminants*, 5(1):493 (1988),
  32. Motegi S., Udea K., Tanaka H., ohta M. and Yamaki K. : Studies of the migration of additives from polyvinylidene chloride film into fatty foods, *Bulletin of the Japanese Society of Scientific Fishers*, 4:789 (1978)
  33. Castle L., Mercer A. J., Startin J. R., Gilbert J. : Migration from plasticized films into foods 2. Migration of di -(2-ethylhexyl) adipate from PVC films used for retail food packaging, *Food*



- Additives and Contaminants, 4:399 (1987)
34. Startin J. R., Sharman M. and Rose M. D. Parker I., Mercer A. J. Castle L. and Gilbert J. : Migration from plasticized films into foods  
1. Migration of di-(2-ethylhexyl) adipate from PVC films during home-use and microwave cooking, Food Additives and Contaminants, 4:385 (1987)
  35. Watanabe Y., Sato K., Yoshida R., and Endo F. : Survey of plasticisers in food packaging films and migration into foods, Annual Report of Tokyo Metropolitan Research Laboratory of Public Health, 33:232 (1982)
  36. Milana M. R., Salvatore G., Marzio S. Di. and Sampaolo A. : Studies on migration of di-(ethylhexyl)phthalate in various types of food in contact with plasticised PVC, Rassegna Chimica, 34:239 (1982)
  37. Nerin C., Cacho J. and Gancedo P. : Plasticisers from printing inks in a selection of food packaging and their migration to food, Food Additives and Contaminants, 10:453 (1993)
  38. Castle L., Mayo A. J., Startin J. R., Gilbert J. : Migration of plasticizer from printing inks into foods, Food Additives and Contaminants, 6:437 (1989)