



국내 유통 폴리락타이드(PLA) 식품용 기구 및 용기·포장의 중금속 이행량 모니터링

김현옥 · 박소연 · 조예은 · 박용춘 · 박세종¹ · 김미혜*

경인지방식품의약품안전청 수입식품분석과, ¹식품의약품안전평가원 첨가물포장과

Monitoring of Heavy Metals Migrated from Polylactide (PLA) Food Contact Materials in Korea

Hyeonuk Kim, So-Yeon Park, Ye-Eun Jo, Yongchjun Park, Se-Jong Park¹, and Meehye Kim*

Imported Food Analysis Division, Gyeongin Regional Food and Drug Administration,
Ministry of Food and Drug Safety, Incheon, Korea

¹Food Additives and Packaging Division, National Institute of Food and Drug Safety Evaluation,
Ministry of Food and Drug Safety, Cheongju, Korea

(Received February 14, 2018/Revised March 10, 2018/Accepted April 6, 2018)

ABSTRACT - In the present study, a variety of polylactide (PLA) articles (n = 211) were tested for migration of lead (Pb), cadmium (Cd) and arsenic (As) into the food simulant (4% v/v acetic acid). Pb, Cd, and As were analyzed by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Migration tests were performed at 70°C and 100°C for 30 min. The amounts of Pb, Cd, and As increased at 100°C for 30 min compared with levels at 70°C. However, the migration at both conditions was very low. The maximum level of Pb at 100°C for 30 min corresponded to 1% of the migration limit. The estimated daily intakes (EDI) based on safety evaluation ranged from 2.5×10^{-5} to 2.0×10^{-3} $\mu\text{g}/\text{kg bw}/\text{day}$ for Pb, Cd, and As. The EDI calculated from migration of Pb at 100°C for 30 min in PLA was the maximum value, 2.0×10^{-3} $\mu\text{g}/\text{kg bw}/\text{day}$, which corresponded to 0.055% of provisional tolerable weekly intake (PTWI, 25 $\mu\text{g}/\text{kg bw}/\text{week}$). The data from this study represent a valuable source for science-based safety control and management of hazardous heavy metals migrating from polylactide food contact materials.

Key words : Polylactide, PLA, Heavy metal, Migration monitoring

폴리락타이드(polylactide, PLA)의 화학구조는 단량체인 젖산(lactic acid)이 중합반응에 의하여 형성된 긴 사슬의 고분자 물질이다. 폴리락타이드는 화학적 합성 또는 미생물을 이용한 젖산의 발효과정을 통하여 만들 수 있으며, 상업적으로는 1992년 미국의 카길 도우(Cargill Dow)사에 의하여 옥수수전분을 원료로 락타이드(lactide) 생성을 통한 중합법을 개발하여 대량생산이 가능하게 되었다¹⁾. 화학적 합성으로는 L-타입 및 D-타입이 각각 50 wt%씩 혼합되는 라세미체(racemate)가 만들어지는 반면, 미생물을 이용한 젖산발효에 의한 방법으로는 물성이 좋은 99.5 wt% 이상의 L-타입으로 제조된다. 이런 이유로 폴리락타이드의 상업적 생산에는 옥수수 전분 등의 식물자원을 활용한

발효방법이 주로 활용되고 있다. 폴리락타이드는 천연의 탄수화물로부터 고분자를 생산하기 때문에 화석연료의 사용을 17~55%까지 절감할 수 있어 결과적으로 이산화탄소 배출량을 감소시킨다. 또한 미생물에 의해 분해되며 이산화탄소는 식물의 광합성에 사용되므로 자원의 순환이라는 장점을 가지고 있다²⁾. 국내에서는 개발초기 수입 원료의 높은 가격으로 보급이 활발하지 않았으나, 현재는 환경부의 친환경인증제도의 실행과 국내 중소기업으로의 가공·성형기술의 보급으로 식품용 기구 및 용기·포장으로도 많이 보급되고 있는 상황이다³⁾.

식품의 유형은 다양하기 때문에 접촉하는 식품용 기구 및 용기·포장과 강하게 반응을 할 수 있다. 예를 들면, 산성식품은 금속재질을 부식시킬 수 있고, 지방성 식품은 합성수지제의 변형으로 내부물질을 용출시킬 수 있으며, 주스 등의 음료는 코팅이 없는 종이제를 분해시키기도 한다. 이는 식품포장재가 완전한 불활성 물질이 아니라는 것을 의미하며, 식품용 기구 및 용기·포장의 제조과정에 사

*Correspondence to: Meehye Kim, Imported Food Analysis Division, Gyeongin Regional Food and Drug Administration, 137 Juan-ro, Nam-gu, Incheon 22133, Korea
Tel: 82-32-450-3360, Fax: 82-32-442-4622
E-mail: meehkim@korea.net

Table 1. Migration specification for PLA in Korea

Substances	Migration Specification (mg/L)
Pb	not more than 1
As	not more than 0.1 (as As ₂ O ₃)
Formaldehyde	not more than 4

용되는 성분들이 식품으로도 이행될 수 있음을 의미한다. 이렇게 이행된 성분들은 담고 있는 식품의 품질을 저하시켜 소비자의 외면을 가져올 수도 있으며, 장기간에 걸쳐 많은 양을 섭취할 경우에는 식품의 안전성을 위협할 수도 있다⁴⁾. 그렇기 때문에 위해 가능성이 높은 중금속 등의 경우에는 각국의 규제기관에서 기준·규격을 설정하여 관리하고 있으며, 국내의 폴리락타이드의 용출 기준·규격은 Table 1과 같다.

중금속이란 비중이 4 이상인 금속원소를 의미하며, 납, 카드뮴, 수은 등이 있다. 본 연구에서 이행량을 조사한 납, 카드뮴, 비소는 합성수지제의 제조·가공단계에서 비의도적으로 오염되거나, 가공성, 상품성 향상 등을 위하여 의도적으로 첨가하는 경우가 있다. 납을 첨가하면 가공성이 높아질 뿐 아니라 색조성이 잘 되는 이점이 있어 식기, 접시, 용기 등에 사용하고 있으며, 카드뮴은 황화물이나 셀렌화물 등의 형태로, 비소는 목재류의 보존, 합성수지제의 항균 등의 목적으로 사용해왔다. 하지만, 이러한 중금속의 잔류는 최종적으로 식품 중의 함유량, 존재 형태에 따라 인체에 유해한 영향을 끼치게 되므로 식품위생학적 측면에서 중요하게 관리되어야 하는 오염물질이며, 인체에 노출되어 흡수되는 정도는 주변 환경, 식품의 종류 및 개인의 건강 상태 등에 따라 달라질 수 있으나 미량일지라도 인체 내에 급성, 만성 중독 현상을 가져올 수 있으므로 기구 및 용기·포장에서 식품으로 이행될 수 있는 유해 중금속의 관리에 매우 중요하다⁵⁻⁷⁾. 국제암연구소(International Agency for Research on Cancer, IARC)에서 분류한 발암성 등급에 납은 Group 2A(인체 발암 추정 물질), 카드뮴과 무기비소는 Group 1(발암성이 있는 물질)로 분류하고 있다. 또한 국제합동식품첨가물전문가위원회(Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, JECFA)에서는 납의 잠정주간섭취허용량(Provisional Tolerable Weekly Intake, PTWI)을 1986년도 회의에서 25 µg/kg bw/week으로 설정하였으나⁸⁾, 2010년도 회의에서 더 이상 건강을 보장할 수준이 되지 못한다고 판단하여 철회한 상태이며⁹⁾, 비소의 경우는 무기비소로서 1989년도에 15 µg/kg bw/week로 설정하였으나, 2010년에 철회하며 무기비소의 노출평가 등의 식이조사와 독성자료가 확보된 이후에 검토하도록 하였다¹¹⁾. 카드뮴의 경우 다른 중금속과 다른 긴 생물학적 반감기를 고려하여 2010년도 회의에서 잠정월간섭취허용량(Provisional Tolerable Monthly Intake, PTMI)을 25 µg/kg bw/month로 설정하고 있다¹⁰⁾.

Table 2. The number of PLA samples

Sample Types	Domestics (n)	Imports (n)	Sum (n)
Bottle	10	-	10
Bowl	13	5	18
Container	17	-	17
Cup	10	9	19
Kitchenwares	16	-	16
Packaging film	6	4	10
Tray	13	8	21
Tray_disposable	64	5	69
Utensils	25	6	31
Total	174	37	211

국내에서는 ‘식품용 기구 및 용기·포장 공전’에서 각각의 재질별로 기준·규격을 설정하여 관리하고 있다. 그러나 폴리락타이드의 이행물질을 모니터링하고 안전성 평가를 한 연구는 거의 수행된 바가 없어 연구의 필요성이 있다. 본 연구에서는 국내 유통되는 폴리락타이드 재질의 기구 및 용기·포장 총 211건을 수거하고 유도결합플라즈마 질량분석기(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer, ICP-MS)를 이용하여 납, 카드뮴 및 비소의 식품모 사용패로의 이행량을 조사하였다. 그 결과를 바탕으로 기구 및 용기·포장의 이행물질 노출 시나리오를 활용하여 잠정주간섭취허용량(Provisional Tolerable Weekly Intake, PTWI) 등의 기준과의 비교를 통하여 위해도를 산출하고 안전성을 평가하고자 하였다¹²⁾.

Materials and Methods

대상시료

국내에 유통되는 폴리락타이드 재질의 식품용 기구 및 용기·포장은 대형할인매장, 도·소매점, 제조업체 및 인터넷을 통해 총 211개의 시료를 수거하였으며, 이 중 기구류는 51개, 용기·포장류는 160개였다. Table 2와 같이 본 연구에서 수거한 시료는 대부분 국내 제조품이었으며, 일부 수입제품은 모두 중국산이었다. 유형별로는 일회용 트레이가 총 69개로 가장 많았으며, 테이블용 기구(포크, 스푼, 나이프 및 젓가락) 31개, 트레이 21개, 컵 19개, 보울 18개, 보관용 용기 17개, 주방용품(밥주걱, 도마) 16개, 병 및 포장재가 각각 10개였다.

표준품 및 시약

표준품으로 사용한 납, 카드뮴 및 비소는 Perkin Elmer (Waltham, MA, USA)사의 ICP instrument calibration standard (each 100 mg/L of lead, cadmium, arsenic)를 사용하였고, 시약으로는 Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA)사

Table 3. Instrumental conditions of ICP-MS for analysis of Pb, Cd and As

Parameter	Value
RF power	1600 W
Nebulizer gas flow	0.96 L/min
Auxillary gas flow	1.20 L/min
Plasma gas flow	18 L/min
Ion monitored	Pb <i>m/z</i> 208, Cd <i>m/z</i> 111, As <i>m/z</i> 75

의 acetic acid (ACS Reagent grade 99.7%)와 J.T. Baker (Waltham, MA, USA)사의 nitric acid (ACS Reagent grade)를 사용하였다. 증류수는 Mili-Q Ultrapure water purification system (Milipore Co., Billerica, MA, USA)에 의해 18.2 MΩ 수준으로 정제된 증류수를 사용하였다.

분석조건

납, 카드뮴 및 비소 분석에 사용한 기기는 Perkin Elmer (Waltham, MA, USA)사의 유도결합플라즈마 질량분석기 (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer, ICP-MS)인 NexION 350D 모델을 사용하였으며, 기기분석조건은 Table 3과 같다.

표준원액 및 표준용액의 조제

ICP instrument calibration standard용 납, 카드뮴 및 비소 표준품(100 mg/L) 0.1 g을 정밀히 달아 4% acetic acid를 가하여 100 g으로 한 액을 표준원액으로 조제하였다. 표준용액은 표준원액을 4% acetic acid로 무게비율로 희석하여 납, 카드뮴, 비소의 농도가 각각 0.1, 0.5, 1.0, 5.0, 10.0 및 20.0 µg/L가 되도록 조제하였다.

시험용액의 조제

수거한 모든 시료는 ‘식품용 기구 및 용기·포장 공전’의 2-6 재질별 용출시험용액의 제조 가. 합성수지계 용출시험용액의 조제에 따라 시험용액을 조제하였다. 식품모 사용매로는 4% acetic acid를 사용하였으며, 액체를 채울 수 있는 경우에는 70°C와 100°C로 가온한 4% acetic acid를 시료 면을 따라 5 mm 아래까지 가득 채우고, 액체를 채울 수 없는 경우에는 식품과 접촉하는 표면적 1 cm²당 2 mL의 비율로 4% acetic acid와 접촉시켜 70°C와 100°C에서 30분간 방치한 액을 시험용액으로 하였다.

분석법 검증

직선성

4% acetic acid를 이용하여 농도별로 조제한 납, 카드뮴 및 비소 표준용액을 ICP-MS에 주입하여 얻어진 분석결과로 검량선을 작성하였고, 검량선의 상관계수(R²) 값을 통

하여 직선성을 확인하였다.

검출한계 및 정량한계

검출한계 및 정량한계는 유럽연합의 식품접촉물질의 관리에 사용되는 분석법의 성능기준 및 검증절차 가이드라인¹³⁾을 참조하여 측정하였다. 용출시험용액인 4% acetic acid를 10번 분석하여 X_{BL} (바탕시료 평균농도) + $3 \cdot X_{SD}$ (바탕시료의 표준편차)의 수식을 통해 산출한 값을 검출한계(Limit of detection, LOD)로 사용하였으며, X_{BL} (바탕시료 평균농도) + $10 \cdot X_{SD}$ (바탕시료의 표준편차)의 수식을 통해 산출한 값을 정량한계(Limit of quantification, LOQ)로 사용하였다.

회수율 및 정밀성

회수율은 시료를 용출한 4% acetic acid를 이용하여 저, 중 고농도의 표준용액을 첨가한 후, 1일 3회씩 3일에 걸쳐 반복 분석하였다. 정밀성 확인을 위한 intra-day 정밀도는 1일간 반복하여 얻은 회수율의 표준편차를 평균치로 나눈 상대표준편차(RSD%)로 나타내었으며, inter-day 정밀도는 3일간 반복하여 얻은 회수율의 표준편차를 평균치로 나눈 상대표준편차(RSD%)로 나타내었다. 회수율과 정밀성에 대한 적합성은 유럽연합합동연구소(European commission Joint Research Centre, JRC)의 식품접촉물질 관리에 사용되는 분석법의 검증 가이드라인¹³⁾에 따라 유효성을 검증하였다.

측정불확도

측정불확도는 EURACHEM¹⁴⁾과 ISO 관련 가이드¹⁵⁾를 참고하여 납, 비소, 카드뮴의 모델관계식을 설정하였고, 각각의 불확도 요인들로부터 불확도를 추정하였다. 분석법에 대한 측정불확도를 산출하기 위하여 불확도 인자를 검토한 후, 요인별 표준불확도 및 자유도 계산으로부터 합성불확도를 구하였다. 불확도의 계산에 적용한 요인들은 크게 시료전처리, 표준용액조제, 반복측정 및 검량선으로 나누어 각각의 단계별로 상대불확도와 자유도를 구하였다. 이를 통하여 합성불확도와 포함인자(κ)를 이용하여 확장불확도를 계산하고 측정불확도를 산출하였다. 합성표준불확도는 측정결과가 여러 개의 다른 입력량으로부터 구해질 때에는 이 측정 결과의 표준불확도를 불확도 전파의 법칙에 따라 구하였으며, 유효자유도는 합성표준불확도의 유효자유도를 Welch-Satterthwaite식으로 구한 후 포함인자(κ)를 산출하였다. 확장불확도는 산출된 합성표준불확도에 약 95% 신뢰수준에 상당하는 포함인자를 곱하여 산출하였다.

안전성 평가

폴리락타이드 기구 및 용기·포장 중 납, 카드뮴 및 비소의 이행량 실태조사 결과를 바탕으로 납, 카드뮴 및 비

소에 대한 일일추정섭취량을 산출하고 각각의 물질에 대한 인체안전기준과 비교하여 안전성을 평가하였다.

Results and Discussion

분석법 검증

직선성

납, 카드뮴, 비소의 검량선은 0.1, 0.5, 1.0, 5.0, 10.0 및 20.0 µg/L의 농도로 작성하였으며, 직선성 결과는 Fig. 1과 같이 각각의 검량선의 상관계수(R²) 값이 0.999 이상으로 나타나 우수한 직선성을 보여주었다.

검출한계 및 정량한계

납의 검출한계와 정량한계는 0.002 µg/L, 0.006 µg/L, 카

드뮴의 검출한계와 정량한계는 0.001 µg/L, 0.004 µg/L, 그리고 비소의 검출한계와 정량한계는 0.003 µg/L, 0.009 µg/L임을 확인하였으며, 낮은 검출한계 및 정량한계 값으로 폴리락타이드 기구 및 용기·포장에서 이행되는 납, 카드뮴 및 비소의 모니터링에 적합함을 확인하였다.

회수율 및 정밀성

확립한 분석법의 회수율은 납, 카드뮴, 비소에 대해 각각 94.52~106.67%, 97.64~103.09%, 97.64~102.32%로 나타났으며, 정밀성은 intra-day 정밀성이 납, 카드뮴, 비소에 대해 각각 0.30~1.00%, 0.50~2.14%, 0.17~3.69%로, inter-day 정밀성은 납, 카드뮴 비소에 대해 각각 1.84~3.06%, 0.24~1.91%, 1.30~1.47%로 나타났다(Table 4).

유효성 검증 결과, 회수율은 94.52~106.67%로 JRC 가이드라인에서 제시하고 있는 기준(10 ppb 미만의 농도에

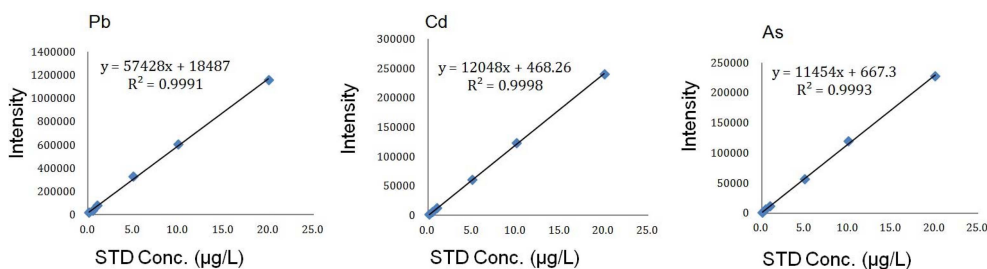


Fig. 1. Calibration curves for Pb, Cd, and As analysis by ICP-MS.

Table 4. The results of LOD, LOQ, recovery, and precision (n = 3)

Substances	R ²	LOD (µg/L)	LOQ (µg/L)	Spiked level ¹⁾ (µg/L)	Recovery (%)	Precision (RSD%)	
						Intra-day	Inter-day
Pb	0.9991	0.002	0.006	0.45	106.67 ± 3.54	1.00	3.06
				9.00	94.52 ± 3.50	0.30	2.31
				16.00	97.02 ± 3.40	0.39	1.84
Cd	0.9998	0.001	0.004	0.45	103.09 ± 4.45	0.57	1.91
				9.00	97.64 ± 2.53	0.50	1.25
				16.00	101.25 ± 2.52	2.14	0.24
As	0.9993	0.003	0.009	0.45	102.32 ± 4.11	3.69	1.47
				9.00	97.64 ± 2.71	1.43	1.43
				16.00	101.42 ± 2.34	0.17	1.30

¹⁾Values represent the concentration of standard spiked into 4% v/v acetic acid

Table 5. The uncertainty results

Substances	Analysis result (µg/L)	Relative uncertainty (u _r)	Combined standard uncertainty (u)	Effective degree of freedom	Coverage factor (k)	Expanded uncertainty ¹⁾ (µg/L)
Pb	1.061	0.058	0.061	11.229	2.201	0.123
Cd	1.046	0.052	0.055	11.448	2.201	0.110
As	1.020	0.058	0.059	12.558	2.179	0.118

¹⁾Basis of 95% confidence

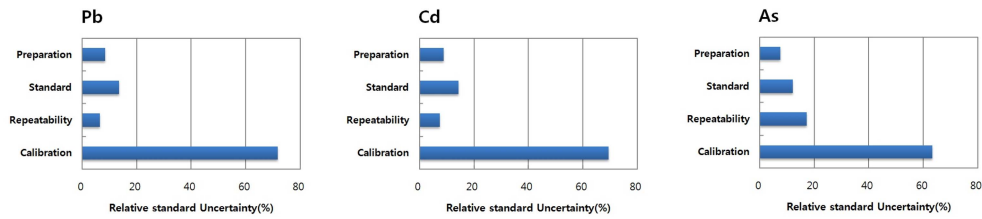


Fig. 2. Uncertainty contributions of Pb, Cd, and As analysis in PLA.

서 평균 회수율 40~120%)에 적합하였고, 정밀성 또한 0.17~3.69%로 나타나 JRC에서 제시하는 Horwitz 식에 의해 계산한 기준(0.1 ppb : 63.2%, 1 ppb : 44.8%, 10 ppb : 31.7%) 이내를 만족하여 본 분석법이 식품용 폴리락타이드 시료로부터 이행되는 납, 카드뮴, 비소의 분석에 적합함을 확인하였다.

측정불확도

산출된 확장불확도는 납 1.061 ± 0.123 µg/L, 카드뮴 1.046 ± 0.110 µg/L 및 비소 1.020 ± 0.118 µg/L이었다(Table 5). 각 불확도의 요인이 전체 불확도에 차지하는 비율은 납의 경우 시료전처리, 표준용액조제, 반복측정, 검량선이 각각 8.3%, 13.5%, 6.5% 및 71.7%이었고, 카드뮴은 8.8%, 14.3%, 7.5% 및 69.4%이었으며, 비소는 7.5%, 12.1%, 17.2% 및 63.2%의 기여도를 보였다. 이러한 측정불확도 추정 과정을 통하여 폴리락타이드 식품용 기구 및 용기·포장에서 이행되는 납, 카드뮴 및 비소의 이행량 평가에서 검량선이 가장 큰 불확도 요인으로 작용함을 확인하였다(Fig. 2).

이행량 모니터링 및 안전성 평가

납 이행량

폴리락타이드 시료 총 211건에 대해 ‘식품용 기구 및 용기·포장 공진’ 시험방법에 따라 식품모사용매로 4% acetic acid를 사용하여 각각 70°C, 30분과 100°C, 30분간 용출하여 납의 이행량을 측정하였다. 70°C, 30분간 용출한 경우 납 이행량은 평균 0.96 µg/L로 용출규격인 1000 µg/L에 비해 매우 낮은 수준으로 기준·규격을 초과하는 시료는 없었으며, 최대 이행량은 4.45 µg/L로 기준·규격 대비 약 0.4% 수준이었다. 100°C, 30분간 용출한 경우에도 납 이행량은 평균 1.57 µg/L로 기준·규격과 비교하여 매우 낮은 수준이었으며, 기준·규격을 초과하는 시료는 없었으며, 최대 이행량은 9.57 µg/L로 용출규격과 비교해 약 1.0% 수준이었다. 납 이행량이 가장 높은 품목은 100°C에서 30분간 용출한 주방용품으로 평균 2.82 µg/L 수준이었다(Table 6).

카드뮴 이행량

식품모사용매로 4% acetic acid를 사용하여 각각 70°C,

Table 6. Pb contents in polylactide samples estimated by ICP-MS

Samples	n	Pb Concentration (µg/L)	
		70°C, 30 min	100°C, 30 min
Bottle	10	0.55(0.13~1.00) ¹⁾	0.97(0.38~1.84)
Bowl	18	0.68(0.35~1.28)	1.01(0.49~1.60)
Container	17	0.87(0.24~2.17)	1.64(0.43~4.11)
Cup	19	0.56(0.15~1.16)	0.81(0.23~1.37)
Kitchenwares	16	1.55(0.51~2.42)	2.82(1.58~4.28)
Packaging film	10	1.54(1.27~2.21)	2.58(2.15~2.90)
Tray	21	0.97(0.28~4.45)	1.50(0.38~9.57)
Tray_disposable	69	0.84(0.23~3.88)	1.28(0.60~2.72)
Utensils	31	1.33(0.52~2.58)	2.25(0.87~5.20)
Total	211	0.96(0.13~4.45)	1.57(0.23~9.57)

¹⁾Mean (min.~max.)

Table 7. Cd contents in polylactide samples estimated by ICP-MS

Samples	n	Cd Concentration (µg/L)	
		70°C, 30 min	100°C, 30 min
Bottle	10	0.01(N.D. ¹⁾ ~0.02) ²⁾	0.03(N.D.~0.05)
Bowl	18	0.02(N.D.~0.03)	0.04(N.D.~0.10)
Container	17	0.04(N.D.~0.17)	0.06(N.D.~0.31)
Cup	19	0.02(N.D.~0.05)	0.03(N.D.~0.09)
Kitchenwares	16	0.04(0.01~0.07)	0.13(0.04~0.46)
Packaging film	10	0.02(0.01~0.06)	0.10(0.02~0.37)
Tray	21	0.02(N.D.~0.09)	0.05(0.01~0.19)
Tray_disposable	69	0.01(N.D.~0.12)	0.04(0.01~0.17)
Utensils	31	0.02(N.D.~0.08)	0.07(0.01~0.23)
Total	211	0.02(N.D.~0.17)	0.06(N.D.~0.46)

¹⁾N.D. is not detected or a value below the LOQ (LOQ: 0.004 µg/L)

²⁾Mean (min.~max.)

30분과 100°C, 30분간 용출하여 카드뮴의 이행량을 측정하였다. 70°C, 30분간 용출한 경우의 카드뮴 이행량은 평균 0.02 µg/L, 최대 이행량은 0.17 µg/L로 매우 낮은 수준이었으며, 정량한계 미만으로 검출된 시료는 총 33건이었다. 100°C, 30분간 용출한 경우의 카드뮴 이행량은 평균 0.06 µg/L, 최대 이행량은 0.46 µg/L로 매우 낮은 수준

Table 8. As contents in polylactide samples estimated by ICP-MS

Samples	n	As Concentration (µg/L)	
		70°C, 30 min	100°C, 30 min
Bottle	10	0.39(0.10~0.91) ¹⁾	0.76(0.20~1.72)
Bowl	18	0.25(0.13~0.44)	0.41(0.18~0.69)
Container	17	0.37(0.09~1.08)	0.94(0.17~2.95)
Cup	19	0.23(0.09~0.47)	0.37(0.11~0.47)
Kitchenwares	16	0.43(0.16~0.70)	0.71(0.04~1.74)
Packaging film	10	0.46(0.39~0.58)	0.87(0.46~1.06)
Tray	21	0.26(0.13~0.55)	0.40(0.20~0.76)
Tray_disposable	69	0.27(0.11~1.06)	0.35(0.20~0.75)
Utensils	31	0.54(0.13~3.80)	0.71(0.24~3.88)
Total	211	0.34(0.09~3.80)	0.54(0.04~3.88)

¹⁾Mean (min.~max.)

이었고, 정량한계 미만으로 검출된 시료는 총 8건 이었다 (Table 7).

비소 이행량

식품모사용매로 4% acetic acid를 사용하여 각각 70°C에서 30분과 100°C에서 30분간 용출하여 비소의 이행량을 측정하였다. 70°C, 30분간 용출한 경우의 비소 이행량은 평균 0.34 µg/L로 용출규격인 100 µg/L에 비해 매우 낮은 수준이었으며, 기준·규격을 초과하는 시료는 없었고, 최대 이행량은 3.80 µg/L로 용출규격 대비 약 3.8% 수준이었다. 100°C, 30분간 용출한 경우에도 비소 이행량은 평균 0.54 µg/L로 용출규격과 비교해 매우 낮은 수준이었으며, 기준·규격을 초과하는 시료는 없었고, 최대 이행량은 3.88 µg/L로 용출규격과 비교해 약 3.9% 수준이었다. 비소 이행량이 가장 높은 품목은 100°C, 30분간 용출한 용기로 평균 0.94 µg/L 수준이었다(Table 8).

용출조건별 이행량 변화

식품모사용매로 4% acetic acid를 사용하여 70°C에서 용

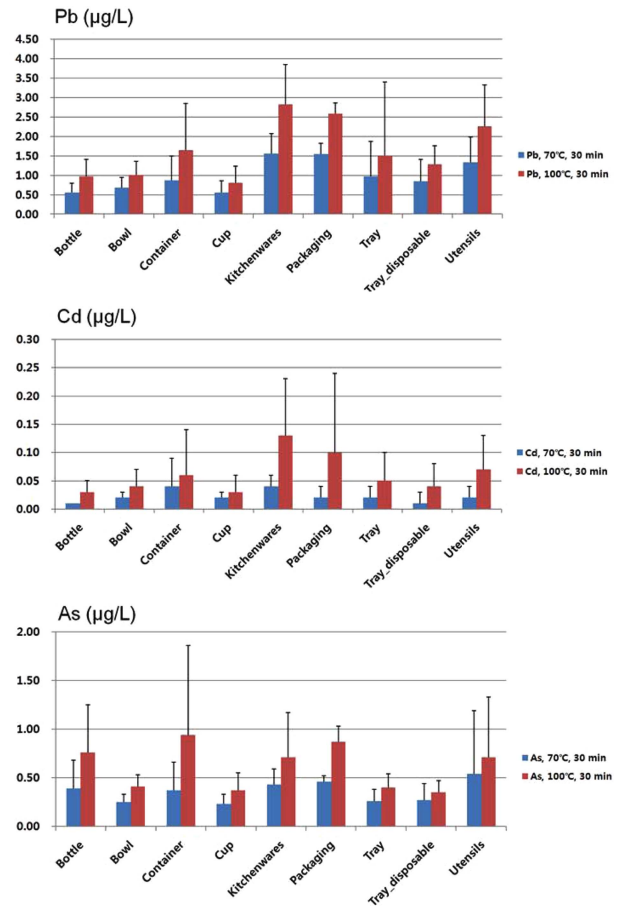


Fig. 3. Comparison of Pb, Cd, and As contents by migration conditions in PLA samples.

출한 결과와 100°C에서 용출한 결과를 비교를 해보았으며, Fig. 3과 같이 용출 온도가 증가함에 따라 전체 품목에서 납, 카드뮴 및 비소의 이행량이 증가하는 경향을 보였다. 그러나 70°C에서 용출한 경우보다 가혹조건인 100°C에서 용출한 결과도 납, 카드뮴 및 비소의 이행량은 기준·규격대비 매우 낮은 수준임을 확인하였다.

Table 9. Estimated daily intake and risk of Pb, Cd, and As from PLA food contact materials

Substances	Migration conditions	CF	f _T	M (µg/L)	EDI (µg/kg bw/day)	%PTWI ¹⁾
Pb	70°C	0.05	1	0.96	1.2 × 10 ⁻³	0.034
	100°C	0.05	1	1.57	2.0 × 10 ⁻³	0.055
Cd	70°C	0.05	1	0.02	2.5 × 10 ⁻⁵	0.003
	100°C	0.05	1	0.06	7.5 × 10 ⁻⁵	0.009
As	70°C	0.05	1	0.34	4.3 × 10 ⁻⁴	0.020
	100°C	0.05	1	0.54	6.8 × 10 ⁻⁴	0.032

¹⁾Pb PTWI : 25 µg/kg bw/week (JECFA, 2010 withdraw)

Cd PTMI : 25 µg/kg bw/month (JECFA, 2010)

Inorganic As PTWI : 15 µg/kg bw/week (JECFA, 2010 withdraw)

안전성평가

선행 연구에서는 국내 유통되는 폴리락타이드 60건에 대한 중금속 중 납 이행량을 조사한 바 있지만, 모든 시료에서 불검출로 나타나 노출평가를 통한 안전성 평가를 수행할 수 없었다²¹⁾. 그러나 본 연구에서는 시료 건수도 보다 많은 211건을 수거하였고, 용출조건도 가혹 사용조건인 100°C를 추가하여 이행량을 조사하였다. 또한 분석 감도가 우수한 장비(ICP-MS)와 보다 낮은 정량한계의 분석법을 적용하였으며 납뿐만 아니라, 카드뮴, 비소에 대한 이행량을 조사하고 다양한 사용조건에서의 노출수준의 위해도를 측정하여 안전성 평가를 수행하였다.

폴리락타이드 재질 중 납, 카드뮴 및 비소의 이행량 조사 결과를 바탕으로 일일추정섭취량(Estimated Daily Intake, EDI)을 구하였고, 납 및 비소는 JECFA의 잠정주간섭취허용량(Provisional Tolerable Weekly Intake, PTWI), 카드뮴은 장기간의 생물학적 반감기를 고려하여 잠정월간섭취허용량(Provisional Tolerable Monthly Intake, PTMI)과 비교하여 위해도(%)를 산출하여 노출수준의 위해정도를 확인하였다²⁴⁾. 일일추정섭취량과 %PTWI 값을 구한 결과는 Table 9와 같다.

소비계수(Consumption Factor, CF)는 아직까지 국내의 시장현황 등을 반영한 값이 정하여진 바 없어, 미국 FDA의 CF값¹²⁾을 인용하여 0.05를 적용하였고, 식품유형분배계수(Food Type Distribution Factor, f_i) 값은 식품모사용매로 4% acetic acid만을 사용하였으므로 1을 적용하였다. 납의 일일추정섭취량은 용출조건이 70°C, 30분과 100°C, 30분인 조건에서 각각 1.2×10^{-3} , 2.0×10^{-3} $\mu\text{g}/\text{kg}$ bw/day로 산출되었고, %PTWI 값은 각각 0.034, 0.055로 나타났다. 카드뮴의 일일추정섭취량은 용출조건이 70°C, 30분과 100°C, 30분인 조건에서 각각 2.5×10^{-5} , 7.5×10^{-5} $\mu\text{g}/\text{kg}$ bw/day로 산출되었고, %PTMI 값은 각각 0.003, 0.009로 나타났다. 비소의 일일추정섭취량은 용출조건이 70°C, 30분과 100°C, 30분인 조건에서 각각 4.3×10^{-4} , 6.8×10^{-4} $\mu\text{g}/\text{kg}$ bw/day 범위로 산출되었고, %PTWI 값은 각각 0.020, 0.032로 나타났다.

위의 결과와 같이 100°C, 30분 용출 조건에서의 납 평균 이행량이 1.57 $\mu\text{g}/\text{L}$ 로 가장 높았고, 일일추정섭취량 또한 가장 높게 산출되었으나, 이를 2010년에 철회된 JECFA 납 PTWI 기준인 25 $\mu\text{g}/\text{kg}$ bw/week와 비교해보면 %PTWI 값은 0.055로 매우 낮은 수준임을 알 수 있었다. 납과 비소의 경우에는 현재 철회된 독성기준이 향후 정확한 평가가 완료되면 인체안전성을 평가할 기초자료로 활용될 수 있을 것으로 사료되며, 본 연구의 결과로 폴리락타이드 재질의 식품용 기구 및 용기·포장에서 식품으로 이행될 가능성이 있는 납, 카드뮴 및 비소의 양은 실제로 매우 낮은 수준임을 확인하였다. 끝으로 추후에도 과학적 근거에 바탕한 식품용 기구 및 용기·포장의 안전관리를 위하여

본 연구와 같은 모니터링 연구가 규제기관에서 지속적으로 이루어져야 될 것으로 사료된다.

Acknowledgement

본 연구는 2017년도 식품의약품안전처 연구개발사업의 연구비지원(14161식품안015)에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

국문요약

폴리락타이드 재질의 식품용 기구 및 용기·포장에서 식품으로 이행될 우려가 있는 유해 중금속인 납, 카드뮴 및 비소의 이행량을 측정하고 안전성을 평가하기 위하여 국내에 유통중인 폴리락타이드 시료 총 211건을 수거하였다. 용출실험은 ‘식품용 기구 및 용기·포장 공전’의 조건에 따라 식품모사용매인 4% acetic acid로 하였으며 온도 조건으로 70°C와 가혹사용조건인 100°C 모두 적용하여 이행량을 비교하였다. 납, 카드뮴 및 비소의 이행량은 모두 70°C보다 100°C의 조건에서 증가하는 경향을 보였으나, 납의 최대 이행량은 기준·규격과 비교하여 1.0%의 낮은 수준이었고, 카드뮴은 모두 미량이 검출되었으며, 비소의 최대 이행량은 기준·규격 대비 3.9%의 낮은 수준으로 기준·규격을 초과하는 시료는 없었다. 이행량 결과를 바탕으로 납, 카드뮴 및 비소의 일일추정섭취량을 산출한 후 잠정주간섭취허용량 등과 비교하는 안전성평가를 진행하였으며, 국내에 유통되는 식품용 폴리락타이드 기구 및 용기·포장을 통한 납, 카드뮴 및 비소의 일일추정섭취량은 $2.5 \times 10^{-5} \sim 2.0 \times 10^{-3}$ $\mu\text{g}/\text{kg}$ bw/day인 것으로 산출되었다. 용출조건별로는 70°C, 30분에서 카드뮴의 일일추정섭취량이 가장 낮았고, 100°C, 30분에서의 납 일일추정섭취량이 2.0×10^{-3} $\mu\text{g}/\text{kg}$ bw/day로 제일 높게 나타났으나, 납의 위해도는 인체안전기준(25 $\mu\text{g}/\text{kg}$ bw/week)과 비교시 0.055% 수준으로 매우 낮음을 확인되었다. 이를 통하여 국내 유통 폴리락타이드 재질 식품용 기구 및 용기·포장에서의 납, 카드뮴 및 비소의 이행량은 매우 낮은 수준임을 확인하였고, 본 연구의 결과는 향후 식품용 기구 및 용기·포장의 안전관리를 위한 과학적인 근거자료로 활용될 수 있을 것으로 사료된다.

References

- Schopmeyer, U.L. and Hickley, R.J., Lactic acid in industrial fermentations (1954).
- Tsuji, H. ed., Polyactides in biopolymers 4 polyesters III applications and commercial products (2002).
- Jun Woo Lee, The prospect and policy proposal of biodegradable plastic, KISTI (2012).

4. Karen A. Barnes, C. Richard Sinclair and D.H. Watson, Chemical migration and food contact materials, CRC Press (2007).
5. Kim MH, Kim JS, Sho YS, Chung SY and Lee Jo, The study on metal contents in various foods. *Korea J. Food Technol.*, **35**, 561-567 (2003).
6. KFDA risk management team, Hazardous material series 2007 vol 2. lead, KFDA (2007).
7. Lee SR and Lee MG, Contamination and risk analysis of heavy metal in Korean foods, *J. Food Hyg. Saf.*, **16**, 324-332 (2001).
8. IARC. Inorganic and organic lead compounds. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. **87**, (2006).
9. WHO. Evaluation of certain food additives and contaminants (Fifty-third report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives). WHO Technical Report Series No. 896, Geneva, WHO. 2000. Accessed 17.10.27 http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/42378/1/WHO_TRS_896.pdf.
10. JECFA. Summary and conclusions of seventy-third meeting (JECFA/73/SC). WHO. Issued 24th June, 2010. Accessed 17.10.27 <http://www.who.int/foodsafety/publications/chem/summary73.pdf>.
11. JECFA. Summary and conclusions of seventy-third meeting (JECFA/72/SC). WHO. Issued 16th March, 2010. Accessed 17.10.27 <http://www.who.int/foodsafety/publications/chem/summary72.pdf>.
12. Guidance for industry : Preparation of premarket submission for food contact substances : Chemistry recommendations, US FDA (2007).
13. Bratinova S, Raffael B, Simoneau C. Guidelines for performance criteria and validation procedures of analytical methods used in controls of food contact materials. JRC Scientific and Technical Reports, EUR 24105 EN-1st edition. European Commission (2009).
14. Elision S. L. R., Roeslein M. L., Williams A., Quantifying uncertainty in analytical measurement, EURACHEM (2000).
15. Guide to the expression of uncertainty in measurement, International Organization for Standardization (1995).
16. Gramdfil C., Flandroy. P, Jerome. R, Control of the biodegradation rate of poly (DL-Lactide) microparticles intended as chemometabolization materials, *Official journal of the controlled release society*, **38**, 109-122 (1996).
17. R. E. CONN 1, Safety Assessment of Polylactide (PLA) for Use as a Food-contact Polymer, *Food Chem Toxicol.*, **33**, 273-283 (1995).
18. Gaurav Kale, Auras Rafael, Singh. Sher Paul, Narayan Ramani, Biodegradability of polylactide bottles in real and simulated composting conditions, *Polymer testing*, **26**, 1049-1061 (2007).
19. Frank Welle, Sorption and migration behavior of polylactic acid (PLA) bottles in comparison to PET bottles, *VR. Verpackung-Rundschau*, **64**, 46 (2013).
20. M. Mutsuga, Y. Kawamura, K. Tanamoto, Migration of lactic acid, lactide and oligomers from polylactide food-contact materials, *Food Additives & Contaminants: Part A*, **25**, 1283-1290 (2008).
21. Injoo Chin, Jaeyun Lee, Soobyung Lee, Hanna Lee, Jinkyung Lee, Jinkyung Lee, Taehyun Kim, Mobeom Koo, Study of standards and specifications for food-packaging bioplastics (2016).
22. Jae-Chon Choi, Se-Jong Park, Hyeah Goh, Ju Yeun Lee, Mi Ok Eom and Meehye Kim, A study on migration of heavy metals from kitchen utensils including glassware, ceramics, enamel, earthenware and plastics, *J. Food Hyg. Saf.*, **29**, 334-339 (2014).
23. WHO. Evaluation of certain food additives and contaminants (Fifty-third report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives). WHO Technical Report Series No. 896, Geneva, WHO. 2000. Accessed 17.10.27 http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/42378/1/WHO_TRS_896.pdf.
24. JECFA. Summary and conclusions of seventy-third meeting (JECFA/73/SC). WHO. Issued 24th June, 2010. Accessed 17.10.27 <http://www.who.int/foodsafety/publications/chem/summary73.pdf>.
25. Friberg L, Kjellstrom T, Nordberg G.F. Cadmium. In: Friberg L, Nordberg G.F, Vouk V.B. Handbook on the toxicology of metals. Second Edition. Elsevier, Amsterdam, New York, Oxford (1986).