

식품용 폴리카보네이트 기구류 중 ICP-MS를 이용한 중금속 이행량 조사

박세종 · 박소라 · 김미경 · 최재천*

식품의약품안전평가원 첨가물포장과

A Study on the Migration of Heavy Metals from Polycarbonate Food Contact Materials Using an Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS)

Se-Jong Park, So-Ra Park, MeeKyung Kim, and Jae Chun Choi*

Food Additives and Packaging Division, National Institute of Food and Drug Safety Evaluation, Cheongju, 28159, Korea

Abstract The purpose of this study was to investigate the migration levels of lead (Pb), cadmium (Cd) and arsenic (As) from polycarbonate food contact materials into food simulant at different temperatures (70°C and 100°C). The method was validated by linearity of calibration curves, limit of detection (LOD), limit of quantification (LOQ), recovery, precision and uncertainty. All of 200 samples, including bottles, cups, containers, ladles, spoons and tongs were purchased from domestic markets and analyzed by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Mean concentrations of positive samples were higher at 100°C than 70°C as showing a dependency of migration temperature. The migration concentrations ranged from not-detected (ND) to 4.67 µg/L, ND to 0.49 µg/L and ND to 2.91 µg/L for Pb, Cd and As, respectively, which were far below the migration limits of Korea standards and specifications for food utensils, containers and packages.

Keywords Migration, Polycarbonate, Lead, Cadmium, Arsenic, ICP-MS

서 론

합성수지제 중 폴리카보네이트(Polycarbonate, PC)는 단단한 열가소성 수지로 강한 강도를 가지고 있어 생활 전반에 걸쳐 유리의 대체재 등으로 활용되고 있으며 투명도, 내후성 및 내충격성 등이 우수하다. 또한, 내열성 및 저온 특수성이 우수하여 사용 온도가 -40~135°C로 범위가 넓다¹⁾. 2016년도 기준으로 국내에서 유통되는 전체 식품용 기구 및 용기·포장 중 폴리카보네이트가 차지하는 비중은 0.03% 정도로 낮은 편이나²⁾ 이는 식품용 용기·포장용 필름 등으로는 활용도가 낮고 물병, 어린이용 식기, 급식용 식기, 식품보관용기 및 셀러드 볼 등 주로 식품용 기구류로만 사용되기 때문이다.

또한, 내열성 및 전기절연성이 우수하여 커피 추출 기기 및 전자레인지 용품 등에 이용되며 필름 및 시트로도 사용한다¹⁾.

납, 카드뮴 및 비소는 무기계 안료(착색제), 촉매, 안정제 및 기타 첨가제의 불순물로서 합성수지제의 제조과정 중에 혼입되어 최종 제품에 잔존할 가능성이 있다¹⁾. 따라서 이는 식품이 제조·유통·조리되는 과정에서 기구 및 용기·포장으로 부터 식품으로 이행되어 섭취될 가능성이 있다. 이에 국내 식품용 기구 및 용기·포장 공전에서는 중금속의 대표물질로서 납을 1 mg/L 이하의 용출규격으로 관리하고 있다³⁾.

국제암연구소(International Agency for Research on Cancer, IARC)는 무기납을 인체 발암성 추정 물질(Group 2A), 유기납화합물 및 유기비소를 인체 발암성 미분류 물질(Group 3), 카드뮴 및 무기비소를 인체 발암성 물질(Group 1)로 분류하고 있다⁴⁾. 또한, 국제합동식품첨가물전문가위원회(Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, JECFA)는 납 및 무기비소에 대한 잠정주간섭취한계량(Provisional

*Corresponding Author : Jae Chun Choi
Food Additives and Packaging Division, National Institute of Food and Drug Safety Evaluation, Cheongju, 28159, Korea
Tel : +82-43-719-4353, Fax : +82-43-719-4350
E-mail : chjatu@korea.kr

Tolerable Weekly Intake, PTWI)을 각각 25 및 15 $\mu\text{g/kg bw/week}$ 로 설정하였다가 2010년에 철회하였으며, 카드뮴에 대한 잠정월간섭취한계량(Provisional Tolerable Monthly Intake, PTMI)을 25 $\mu\text{g/kg bw/month}$ 로 설정하고 있다^{5,6)}. 국내의 경우 식품의약품안전평가원(National Institute of Food and Drug Safety Evaluation, NIFDS)에서 인체노출 안전기준을 평가한 결과, 납 및 카드뮴은 JECFA의 결과와 동일하며 무기비소는 PTWI를 9 $\mu\text{g/kg bw/week}$ 로 설정하였다^{7,8)}.

폴리카보네이트의 제조 방법은 비스페놀 A의 나트륨염과 포스젠 사이의 탈염 반응을 이용하는 용제법(phosgene process)과 비스페놀 A와 디페닐카보네이트의 중합에 의한 에스테르 교환 반응을 이용하는 용융법(non-phosgene process)으로 나눌 수 있다^{9,10)}. 지금까지 국내·외 식품용 폴리카보네이트 관련 연구는 주로 원료 물질과 관련된 것으로 유아용 물병^{11,12)} 또는 생수병¹³⁾ 중에서 이행되는 비스페놀 A와 관련된 논문이 주를 이루었으며, 납 등 중금속의 이행에 관한 연구는 많지 않았다. 그 중 장 등¹⁴⁾은 식품용 폴리카보네이트 41 품목에 대하여 ICP-MS를 이용해 납을 분석한 결과, 이행량이 불검출~0.002 mg/L의 범위로 나타남을 보고하였다.

식품용 기구 및 용기·포장 중 중금속을 분석하는 방법으로는 원자흡광광도계(atomic absorption spectrometer, AAS)¹⁵⁾, 유도결합플라즈마/원자방출 분광기(inductively coupled plasma/optical emission spectrometer, ICP-OES)¹⁶⁾ 및 유도결합플라즈마 질량분석기(inductively coupled plasma/mass spectrometer, ICP-MS)¹⁴⁾를 이용하는 방법이 있으나, 최근에는 정량한계가 낮고 감도가 좋은 ICP-MS가 주로 사용되고 있다.

따라서, 본 논문에서는 ICP-MS를 이용하여 다양한 식품용 폴리카보네이트 기구류 중 납, 카드뮴 및 비소의 분석법을 확립하고 식품모사용매를 사용하여 온도에 따른 이행량을 조사하고자 하였다.

재료 및 방법

1. 대상시료

전국의 대·소형 할인 매장, 재래시장 및 인터넷을 통해 식품용 기구류인 컵 63종, 용기 62종, 병 55종, 숟가락 9종, 국자 6종 및 집게 5종 총 200종을 구매하여 분석대상 시료로 사용하였다.

2. 표준품 및 시약

표준품은 Fluka사(St. Louis, MO, USA)의 납(1,000 $\pm$ 2 mg/L), 카드뮴(1,000 $\pm$ 2 mg/L) 및 비소(1,000 $\pm$ 2 mg/L)를, 용매는 Sigma-Aldrich사(St. Louis, MO, USA)의 초산(ACS

reagent, 99.7%)과 동우화인켐(대한민국)의 질산(65~75%)을 사용하였다. 분석과정 중 사용된 증류수는 Milli-Q ultrapure water purification system(Millipore Co., Bedford, MA, USA)을 통해 18.2 M Ω 수준으로 정제된 것을 사용하였다.

3. 분석조건

납, 카드뮴 및 비소의 분석은 PerkinElmer(Waltham, MA, USA)사의 ICP-MS(ELAN 6100 DRC II)를 사용하였으며 조건은 Table 1과 같았다.

4. 표준용액의 조제

납, 카드뮴 및 비소의 표준품(1,000 $\pm$ 2 mg/L)을 각각 0.1 g씩 정밀히 달아 4% 초산을 가하여 20 mL로 한 액을 혼합표준용액으로 하였다. 표준용액은 혼합표준용액에 4% 초산을 가하여 희석하였으며 0.05~50 $\mu\text{g/L}$ 가 되도록 제조하였다.

5. 시험용액의 조제

시료는 용출하기 전 증류수를 이용하여 세척한 후 실온에서 자연 건조시켜 사용하였다. 용출시험용액은 현행 식품용 기구 및 용기·포장공전³⁾에 따라 제조하였다. 4% 초산을 식품모사용매로 사용하였으며, 컵, 물병 등과 같이 액체를 채울 수 있는 형태의 시료와 주걱, 집게 등과 같이 액체를 채울 수 없는 시료를 구분하여 용출방법을 달리하였다. 우선 액체를 채울 수 있는 시료는 액체를 넣었을 때 넘쳐 흐르는 면으로부터 시료 면을 따라 5 mm 아래까지 미리 70°C 또는 100°C로 가온한 4% 초산을 채워 시계접시로 덮은 후 각각 70°C 또는 100°C 건조오븐에 넣고 온도를 유지하며 30분간 방치하여 시험용액으로 하였다. 한편, 액체를 채울 수 없는 시료의 경우에는 적당한 크기로 시료를 자른 후 표면적(양면의 표면적을 합산)을 계산하여 1 cm²당 2 mL 비율로 계산된 양을 용출용액의 양으로 하였다. 계산된 양 만큼 가온한(70°C 또는 100°C) 4% 초산에 시료를 담가 70°C 또는 100°C 건조오븐에 넣고 온도를 유지하며 30분간 방치하여 시험용액으로 하였다.

Table 1. Analysis condition of ICP-MS for the measurements of Pb, Cd, and As

Parameter	Value
RF power	1350 W
Nebulizer	1.06 L/min
Auxillary	1.20 L/min
Plasma	18 L/min
Lens voltage	7.00 V
Monitored elements (m/z)	Pb 208, Cd 111, As 75

Table 2. Linearity, limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ) for the measurements of Pb, Cd, and As

Element	R ²	LOD (μg/L)	LOQ (μg/L)
Pb	1.0	0.002	0.006
Cd	1.0	0.005	0.016
As	1.0	0.009	0.026

결과 및 고찰

1. 분석법 검증 결과

1) 직선성, 검출 및 정량한계

납, 카드뮴 및 비소 표준용액의 검량선을 0.05~50 μg/L의 범위로 작성하였으며, 이의 상관관계수 값(R²)이 각각 0.9999 이상으로 나타나 우수한 직선성을 보였다. 검출한계 및 정량한계는 유럽연합 합동연구소(European Commission Joint Research Centre, JRC)의 식품접촉물질 관리에 사용되는 분석법의 성능기준 및 검증절차 가이드라인¹⁷⁾을 참조하여 측정하였다. 공시료를 최소 10회 이상 분석하는 동안 잡음 피크 면적에서 계산된 평균농도와 표준편차의 3배의 합으로부터 검출한계를 구하였으며, 평균농도와 표준편차의 10배의 합으로부터 정량한계를 구하였다. 한편, 공시료의 잡음 피크를 측정할 수 없는 경우에는 검량선의 최저 농도의 피크를 사용하였고, 이 경우 평균농도는 영(0)으로 간주하여 위의 식에 대입한 후 검출한계와 정량한계를 구하였다. 납, 카드뮴 및 비소의 검출한계와 정량한계는 각각 0.002~0.009 μg/L와

0.006~0.026 μg/L 사이로 측정되었다(Table 2).

2) 회수율 및 정밀성

회수율과 정밀성도 JRC의 식품접촉물질 관리에 사용되는 분석법의 검증 가이드라인¹⁷⁾에 따라 유효성을 검증하였다. 시료에 식품모사용매로 사용한 4% 초산을 채운 후 표준용액을 최종 0.1, 1, 10 μg/L가 되도록 첨가하여 100°C에서 30분간 용출한 후 분석하였고, 납, 카드뮴 및 비소의 회수율과 정밀성은 Table 3과 같다. 회수율은 83.92~100.5%로 JRC 가이드라인에서 제시하는 기준(40~120%)에 적합하였다. 한편, Intra-day 정밀도는 하루 동안 3번 반복하여 얻은 회수율의 표준편차를 평균치로 나눈 상대표준편차(RSD%)로, 그리고 Inter-day 정밀도는 3일간 반복하여 얻은 회수율의 표준편차를 평균치로 나눈 상대표준편차(RSD%)로 구하였다. 결과는 각각 0.28~15.67% 범위로 나타나 JRC 가이드라인에서 제시하는 Horwitz 식에 의해 계산된 수준(0.1 μg/L: 63.2%, 1 μg/L: 44.8%, 10 μg/L: 31.7%) 이내로 적합하였다.

3) 측정불확도

EURACHEM¹⁸⁾과 GUM¹⁹⁾에 근거하여 납, 카드뮴 및 비소에 대한 측정불확도 모델 관계식을 설정하고, 각각의 불확도 요인들로부터 불확도를 추정하였다. 분석법에 대한 측정불확도를 산출하기 위하여 불확도 인자를 검토한 후, 요인별 표준불확도 및 자유도 계산을 통해 합성표준불확도를 구하였다. 불확도 요인은 크게 시료전처리, 표준용액제조, 회

Table 3. Recovery and precision of Pb, Cd, and As

Element	Spiked level (μg/L)	Recovery (%)	Precision (RSD %)	
			Intra-day	Inter-day
Pb	0.1	88.38±6.52	7.38	9.77
	1	91.52±2.46	2.69	2.22
	10	97.21±0.27	0.28	6.60
Cd	0.1	87.42±8.19	9.37	15.67
	1	94.17±1.57	1.67	4.04
	10	98.81±0.22	0.23	8.08
As	0.1	83.92±5.16	6.16	15.05
	1	96.09±2.06	2.14	4.08
	10	100.5±0.42	0.42	0.98

Table 4. Expanded uncertainty (μg/L) in determination of migrated Pb, Cd, and As

Element	Result of analysis (μg/L)	Sample preparation (u_{sample})	Standard preparation ($u_{standard}$)	Calibration curve ($u_{calibration}$)	Reproducibility of recovery ($u_{recovery}$)	Expanded uncertainty (U_r) ¹⁾
Pb	0.96	0.010	0.010	0.035	0.027	0.09
Cd	1.07	0.010	0.010	0.038	0.031	0.11
As	0.96	0.010	0.010	0.026	0.017	0.07

¹⁾Basis of 95% confidence, $k=2$.

Table 5. Concentration ($\mu\text{g/L}$) of Pb, Cd, and As migrated from polycarbonate samples into a food simulant (4% acetic acid) analyzed by ICP-MS

Sample	Number of samples	Pb		Cd		As	
		70°C	100°C	70°C	100°C	70°C	100°C
Cup	63	0.17 ¹⁾ ND~2.26 ²⁾	0.25 ND~4.67	0.002 ND~0.07	0.01 ND~0.49	0.09 ND~2.56	0.09 ND~2.71
Container	62	0.17 ND~1.17	0.27 ND~4.49	0.001 ND~0.04	0.002 ND~0.05	0.12 ND~2.48	0.21 ND~2.91
Bottle	55	0.04 ND~0.45	0.06 ND~0.53	ND	0.0003	0.05 ND~1.00	0.13 ND~1.35
Spoon	9	0.11 ND~0.23	0.15 ND~0.22	ND	ND	ND	1.19 ND~1.86
Ladle	6	0.09 ND~1.17	0.14 ND~1.20	ND	ND	ND	0.63 ND~1.74
Tong	5	0.17 ND~0.30	0.18 ND~0.33	0.007	0.008	ND	0.38 ND~1.86

¹⁾Mean concentrations.²⁾Minimum and maximum concentrations. ND: not detected or below LOQ.

수율 및 검량선으로 나누었다. 확장불확도는 산출된 합성표준불확도에 약 95% 신뢰수준에 해당하는 포함인자($k=2$)를 곱하여 산출하였다. 산출된 확장불확도는 측정값의 약 6.9~10.3% 수준을 보여 주었다(Table 4). 불확도 인자의 상대기여도가 최종 실험값에 미치는 영향은 검량선이 가장 크게 나타났다으며 회수율, 표준용액의 조제 및 시료의 전처리 순으로 나타났다.

2. 이행량 모니터링 결과

폴리카보네이트 기구류 총 200종에 대해 4% 초산을 식품모사용매로 사용하여 70°C와 100°C에서 각각 30분간 용출한 용출액을 ICP-MS로 분석하여 납, 카드뮴 및 비소의 이행량을 조사하였다(Table 5).

납의 온도에 따른 시료별 평균 이행량은 70°C와 100°C에서 각각 0.04~0.17와 0.06~0.27 $\mu\text{g/L}$ 의 범위로 나타나 용출규격인 1000 $\mu\text{g/L}$ 에 비해 매우 낮은 수준이었다. 최대 이행량은 100°C에서 4.67 $\mu\text{g/L}$ 로 용출규격과 비교해 약 0.5% 수준이었다. 70°C에서의 납의 이행량은 불검출(not detected, ND)~2.26 $\mu\text{g/L}$ 로 2011년 장 등¹⁴⁾이 보고한 60°C에서 30분간 용출한 결과인 ND~2 $\mu\text{g/L}$ 수준과 유사하게 나타났다.

카드뮴은 평균 이행량이 0.0003~0.01 $\mu\text{g/L}$ 의 범위로 나타났다. 국자 및 스푼에서는 70°C와 100°C 두 온도 모두에서 검출되지 않았다. 최대 이행량은 0.49 $\mu\text{g/L}$ 로 매우 낮은 수준으로 총 15종에서만 검출되었다. 또한, 비소는 평균 이행량이 0.05~1.19 $\mu\text{g/L}$ 로, 최대 이행량은 100°C에서 2.91 $\mu\text{g/L}$ 로 나타났다. 국자, 스푼 및 집게에서는 100°C에서만 검출되었다. 한편, 온도에 따른 납, 카드뮴 및 비소의 용출결과를 비교하였을 때 용출온도가 증가함에 따라 이행량이

증가함을 확인하였다(Fig. 1).

본 연구 조사 결과 납, 카드뮴 및 비소의 이행 수준은 폴리카보네이트에 설정된 납의 기준(1 mg/L), 금속제의 카드뮴 기준(0.1 mg/L) 및 기타 합성수지 재질의 비소 기준(0.1 mg/L) 보다 매우 낮았다.

요 약

납, 카드뮴 및 비소의 폴리카보네이트 기구류에서 식품으로의 이행 수준을 ICP-MS로 조사하였다. 분석법을 확립 및 검증(검량선, 검출한계, 정량한계, 회수율, 정밀성 및 측정불확도)하고 식품모사용매(4% 초산)로 용출시켜 이행량을 분석하였다. 폴리카보네이트 재질 기구인 컵 63종, 용기 62종, 물병 55종, 스푼 9종, 국자 6종 및 집게 5종으로 총 200종의 시료를 70°C와 100°C에서 30분간 용출한 결과, 납, 카드뮴 및 비소가 각각 ND~4.67 $\mu\text{g/L}$, ND~0.49 $\mu\text{g/L}$ 및 ND~2.91 $\mu\text{g/L}$ 수준으로 용출되었다. 또한, 온도에 따른 이행량 차이를 관찰한 결과, 70°C보다는 100°C에서 용출되는 이행량이 다소 높았다. 결론적으로 현재 국내에 유통 중인 폴리카보네이트 기구류 중 납, 카드뮴 및 비소는 식품용 기구 및 용기·포장 공전에 명시된 용출규격 이하로서 안전하게 관리되고 있는 것으로 판단되었다.

감사의 글

본 연구는 2015년도 식품의약품안전처 연구개발사업의 연구비 지원(14161MFDS015)에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

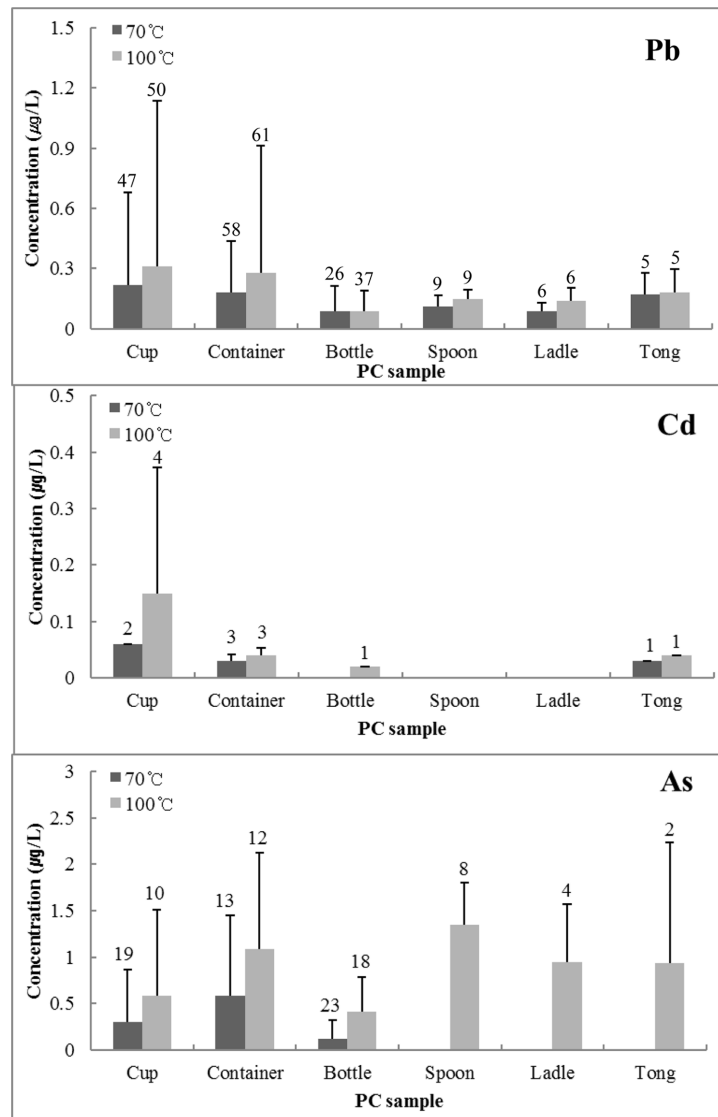


Fig. 1. Comparison of the detected concentration of Pb, Cd, and As migrated from polycarbonate samples into a food simulant (4% acetic acid) at 70°C and 100°C. The number of positive samples is presented on the bar.

참고문헌

1. Ministry of Food and Drug Safety (MFDS). 2013. A Handbook of analysis method of the migration from utensils, containers and packages. Republic of Korea: MFDS. Available from <http://www.mfds.go.kr/index.do?mid=1162&seq=6681&cmd=v>.
2. Ministry of Food and Drug Safety (MFDS). 2016. Production of food and food additives. Republic of Korea: MFDS. Available from http://www.mfds.go.kr/brd/m_374/view.do?seq=29357&srchFr=&srchTo=&srchWord=&srchTp=&itm_seq_1=0&itm_seq_2=0&multi_itm_seq=0&company_cd=&company_nm=&page=1
3. Ministry of Food and Drug Safety (MFDS). 2015. Standards and specifications for food utensils, containers and packages. Republic of Korea: MFDS. Available from <http://www.mfds.go.kr/eng/eng/index.do?nMenuCode=120&page=1&mode=view&boardSeq=70089>.
4. International Agency for Research on Cancer (IARC). 2014. Agents classified by the IARC monographs 1-109.
5. Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA). 2010. Summary and conclusions of seventy-third meeting (JECFA/73/SC). Issued on 24th June, 2010.
6. Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA). 2010. Summary and conclusions of seventy-second meeting (JECFA/72/SC). Issued on 16th March, 2010.
7. National Institute of Food and Drug Safety Evaluation (NIFDS). 2011. Study for establishment of health based guid-

- ance value on hazardous material. The R&D annual report. Republic of Korea: NIFDS.
8. National Institute of Food and Drug Safety Evaluation (NIFDS). 2014. Study of the establishment of health-based guidance values for food contaminants and food additives. The R&D annual report. Republic of Korea: NIFDS.
 9. Pressman, E. J., Johnson, B. F., and Shafer, S. J. 2005. Monomers for polycarbonate manufacture: synthesis of BPA and DPC. ACS Symposium Series 898: 22-38.
 10. Fukuoka, S., Tojo, M., Hachiya, H., Aminaka, M., and Hasegawa, K. 2007. Green and sustainable chemistry in practice: development and industrialization of a novel process for polycarbonate production from CO₂ without using phosgene. *Polymer Journal* 39: 91-114.
 11. Nam, S. H., Seo, Y. M., and Kim, M. G. 2010. Bisphenol A migration from polycarbonate baby bottle with repeated use. *Chemosphere* 79: 949-952.
 12. Simoneau, C., Valzacchi, S., Morkunas, V., and Van den Eede, L. 2011. Comparison of migration from polyethersulphone and polycarbonate baby bottles. *Food Additives and Contaminants* 28: 1763-1768.
 13. Erdem, Y. K. and Acar F. 2012. Migration of bisphenol A into the natural spring water packaged in polycarbonate carboys. *International Journal of Applied Science and Technology* 2: 152-156.
 14. Korea Food and Drug Administration (KFDA). 2011. Monitoring on Monomer Migration from Synthetic Polymers. The R&D Annual Report. Republic of Korea: KFDA. Available from <http://www.ndsl.kr/ndsl/commons/util/ndslOriginalView.do?cn=TRKO201200007052&dbt=TRKO>.
 15. Hadiani, M. R., Dezfooli-manesh, S., Shoeibi, S., Ziarati, P., and Khaneghah, A. M. 2015. Trace elements and heavy metals in mineral and bottled drinking waters on the Iranian market. *Food Additives & Contaminants: Part B* 8: 18-24.
 16. Kiyataka, P. H. M., Danta, S. T., and Pallone, J. A. L. 2014. Method for assessing lead, cadmium, mercury and arsenic in high-density polyethylene packaging and study of the migration into yoghurt and simulant. *Food Additives & Contaminants: Part A* 31: 156-163.
 17. Bratinova, S., Raffael, B., and Simoneau, C. 2009. Guidelines for performance criteria and validation procedures of analytical methods used in controls of food contact materials. JRC Scientific and Technical Reports, EUR 24105 EN-1st edition. European Commission.
 18. Elison, S. L. R., Roesslein, M. I., and Williams, A. 2000. Quantifying uncertainty in analytical measurement. EURACHEM. London. UK. pp. 32-94. Available from: https://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/QUAM2012_P1.pdf.
 19. International Organization for Standardization (ISO). 1995. Guide to the expression of uncertainty in measurement. Geneva. Switzerland.

투고: 2018.10.15 / 심사완료: 2018.11.06 / 게재확정: 2018.11.14