



폴리아마이드제 등 조리기구 중 모노머의 이행에 관한 연구

최재천 · 박세종 · 박건우 · 민혜경¹ · 양지영¹ · 김미혜*

식품의약품안전처 첨가물포장과, ¹경인지방식품의약품안전청 수입식품분석과

A Study on Migration of Monomers from Kitchen Utensils Including PA, PU, ABS, and Acrylic Resin Plastics

Jae-Chon Choi, Se-Jong Park, Geon-Woo Park, hye-kyoung Min¹, Ji-Young Yang¹, and Meehye Kim*

Food Additives and Packages Division, Ministry of Food and Drug Safety, Cheongwon-gun, Korea

¹Imported food analysis division, Gyeongin Regional Food and Drug Administration, Incheon, Korea

(Received September 30, 2014/Revised November 11, 2014/Accepted December 16, 2014)

ABSTRACT - The purpose of our paper was to investigate the migration level of 4,4'-MDA(4,4'-methylenediamine), 2,4-TDA(2,4-toluenediamine), aniline, acrylonitrile and methylmethacrylate from plastic cookwares into food simulants and to evaluate the safety of each monomers. The test articles for monomers were PA (polyamide) items for 4,4'-MDA, 2,4-TDA and aniline, PU (polyurethane) items for 4,4'-MDA, ABS (acrylonitrile-butadiene-styrene) items for acrylonitrile, and acrylic resin items for methylmethacrylate. All the article samples of 321 intended for contact with foods were purchased in domestic market. 4,4'-MDA, 2,4-TDA and aniline were analyzed by LC-MS/MS (liquid chromatography-tandem mass spectrometer), acrylonitrile by GC-NPD (gas chromatography-nitrogen phosphorus detector) and methyl methacrylate by GC-FID (gas chromatography-flame ionization detector). The migration level of monomers were within the migration limits of Ministry of Food and Drug Safety (MFDS). As a result of safety evaluation, our results showed that the estimated daily intake (EDI, mg/kg bw/day)s were 2.39×10^{-9} and 1.20×10^{-9} for 4,4'-MDA and 2,4-TDA of PA, 4.32×10^{-9} for acrylonitrile of ABS and 2.27×10^{-7} for methylmethacrylate of acrylic resin. Reference Dose (RfD, mg/kg bw/day) of acrylonitrile and tolerable daily intake (TDI, mg/kg bw/day) of methacrylate were established respectively as 0.001 by EPA (US Environmental Protection Agency) and as 1.2 by WHO (World Health Organization). When comparing with RfD and TDI, the EDIs of acrylonitrile and methylmethacrylate accounted for $4.32 \times 10^{-4}\%$ and $1.89 \times 10^{-5}\%$ respectively.

Key words : 4,4'-MDA, 2,4-TDA, aniline, food simulants, LC-MS/MS

현대 식품산업에서 포장은 가공식품의 발달과 더불어 그 역할이 매우 중요해지고 있으며 특히 새로운 포장재와 포장방법의 개발은 특히 식품의 저장성을 향상시키고 다양한 기능성 식품의 생산을 가능하게 하는 등 국민의 식생활 향상에 크게 기여하고 있다. 하지만 정보매체의 발달과 소비자들의 의식 구조가 건강 지향적으로 발전함에 따라 식품포장재의 위생적 안전성 또한 강조되고 있다¹⁾.

현재 식품포장에 주로 사용되고 있는 재료로는 합성수지제, 셀로판제, 고무제, 종이제 또는 가공지제, 금속제, 목재, 유리제, 도자기제, 범랑 및 용기류, 전분제등이 있다²⁾.

식품포장재 (기구 및 용기 · 포장)는 접촉하는 식품의 특성 뿐만 아니라 마케팅 측면, 기능적 특성, 환경적 특성, 법률적 측면, 가격적 측면 및 기술적인 측면 등 다양한 요인을 고려하여 선정되게 된다. 현재 시장 점유율 면에서 보면 종이제가 34%, 경질 플라스틱이 27%, 유리제가 11%, 연질 플라스틱이 10%, 음료캔류를 포함한 금속제가 15%, 기타가 3%를 차지하는 것으로 보고되고 있다³⁾. 음료를 포함한 식품은 매우 공격적인 물질로서 접촉하는 포장재와 강하게 반응할 수도 있다. 예컨대, 산성식품은 금속재질을 부식시키고, 지방성 식품은 합성수지제의 변형을 가져와 내부 물질을 용출시킬 수 있으며, 음료는 코팅없는 종이제를 분해시키기도 한다.

따라서, 식품포장재는 완전한 불활성 물질은 아니기 때문에 원료로 사용된 화학성분들이 식품으로 용출될 수 있다. 예컨대, 금속제, 유리제, 도자기제, 합성수지제, 고무제

*Correspondence to: Meehye Kim, Food Additives & Packages Division, Ministry of Food and Drug Safety, Cheongwon-gun, Korea

Tel: 82-43-719-4351, Fax: 82-43-719-4350

E-mail : meehkim@korea.kr

및 종이제 등은 특정 식품과 접촉하는 경우 미량의 화학 성분을 식품 중으로 방출할 수도 있다. 식품포장재로부터 식품으로의 화학물질 이행은 두 가지 측면에서 중요성을 갖는다. 첫째는 식품의 품질을 저하시켜 소비자의 외면을 가져올 수 있다는 것이고, 둘째는 이행된 물질을 일정농도 이상 섭취하는 경우에는 건강상 위해를 초래할 수 있다⁴⁾. 이러한 화학성분 중 폴리아미드의 일차방향족 아민족에 속하는 4,4'-메틸렌디아닐린, 2,4-톨루엔디아민 및 아닐린과 폴리우레탄 중 4,4'-메틸렌디아닐린, ABS수지의 아크릴로니트릴, 아크릴수지의 메틸메타크릴레이트는 해당 중합체의 단량체로서 식품으로의 이행가능성으로 인하여 한국, 일본 및 유럽에서 기준규격으로 관리되고 있는 물질이다^{5,6)}. 국제 암연구소(International Agency for Research on Cancer, IARC)는 4,4'-메틸렌디아닐린, 2,4-톨루엔디아민 및 아크릴로니트릴을 그룹 2B(인체발암 가능 물질), 아닐린과 메틸메타크릴레이트를 그룹 3(인체 발암물질로 분류하기 어려움)으로 각각 분류하고 있다⁷⁾. 또한 세계보건기구(World Health Organization, WHO)는 메틸메타크릴레이트의 일일섭취한계량을 1.2 mg/kg b.w/day⁸⁾로, 유럽 식품과학위원회(Scientific Committee on Food, SCF)는 메틸메타크릴레이트의 잠정 일일섭취한계량을 0.1 mg/kg/day⁹⁾로, 미국 환경보호국(US Environmental Protection Agency, EPA)은 아닐린, 아크릴로니트릴 및 메틸메타크릴레이트의 독성참고치(Reference Dose, RfD)를 0.007, 0.001 및 1.4 mg/kg b.w/day¹⁰⁾로 각각 설정하고 있다.

본 연구에서는 폴리아미드의 4,4'-메틸렌디아닐린, 2,4-톨루엔디아민 및 아닐린과 폴리우레탄 중 4,4'-메틸렌디아닐린, ABS수지의 아크릴로니트릴, 아크릴수지의 메틸메타크릴레이트의 이행량을 조사한 후 그 결과를 기구 및 용기·포장 노출량평가 시나리오^{11,12)}에 적용하여 안전성을 평가하고 TDI 또는 RfD를 비교하여 위해도를 산출하고자 하였다.

재료 및 방법

대상시료

국자, 뒤지개 등 폴리아미드재질 140건, 공기, 접시 폴리우레탄재질 21건, 수저, 양념통 등 ABS수지재질 70건, 컵, 접시 등 아크릴수지재질 90건 총 321품목의 기구 및 용기·포장을 전국의 대형할인매장, 재래시장 및 그릇도매상에서 구입하여 시료로 사용하였다.

표준품 및 시약

표준품으로 사용한 4,4'-메틸렌디아닐린과 2,4-톨루엔디아민 및 아닐린은 Fluka (Saint Louis, USA), 아크릴로니트릴, 메틸메타크릴레이트 및 프로피오니트릴 (내부표준물질)은 Aldrich (Saint Louis, USA)에서 각각 구입하였고,

시약으로 사용한 초산, 펜타플루오르피오피온산, 에탄올, n-헵탄 및 N,N-디메틸아세트아마이드는 Sigma Aldrich (Saint Louis, USA), 메탄올은 Merck (Darmstadt, Germany), 염화나트륨은 Dajung (Seoul, South Korea)에서 각각 구매하였으며, 증류수는 Waters사 (Massachusetts, USA)의 Milli-Q ultrapure water purification system으로 3차 정제한 것을 사용하였다.

분석조건

4,4'-메틸렌디아닐린, 2,4-톨루엔디아민 및 아닐린은 LC-MS/MS (LC: SP^{LC} Micro-inert HPLC, MS/MS Detector: Thermo Electron TSQ Quantum Ultra)를, 아크릴로니트릴은 GC-NPD (Agilent GC 6890N, USA), 메틸메타크릴레이트는 GC-FID (Agilent GC 7890A)를 각각 이용하여 분석하였으며, 분석조석은 Table 1-3에 요약하였다^{2,13)}.

표준용액 및 시액의 조제

4,4'-메틸렌디아닐린, 2,4-톨루엔디아민, 아닐린은 각각의 표준품을 각각 25 µg/L가 되도록 4% 초산으로 녹인 액을,

Table 1. The operating parameters of the LC-MS/MS

LC part			
Column	C ₁₈ (2 mm I.D. × 150 mm, 3 µm)		
Flow rate	0.2 mL/min		
Column temperature	40°C		
Injection volume	20 µL		
Mobile phases	A: 4.7 mM Pentafluoropropionic acid (PFPA) in water B: 4.7 mM Pentafluoropropionic acid (PFPA) in methanol		
Time (min)	4.7 mM PFPA in water (%)	4.7 mM PFPA in methanol (%)	
0	100	0	
5	100	0	
20	0	100	
25	0	100	
28	100	0	
30	100	0	
Detector part			
Ionization	ESI (positive)		
Capillary temperature	330°C		
Collision gas	Ar		
Compounds	Parent ions	Product ions	Collision energy (eV)
4,4'-Methylenedianiline	94	51,77	18,31
2,4-Toluenediamine	123	106,108	16,19
Aniline	199	106,165,182	19,25,28

Table 2. The operating parameters of the GC-NPD

Column	HP-5 (0.32 mm × 30 m, 0.25 μm)
SPME fiber	75 μm carboxen/PDMS
Injection temperature	260°C
Column temperature	40°C (5min), 25°C/min to 200°C
Detector temperature	270°C
Injection mode	10:1 split
Carrier gas	N ₂ gas
Gas flow	1 mL/min

Table 3. The operating parameters of the GC-FID

Column	DB-1 (0.25 mm × 30 m, 0.25 μm)
Injection temperature	200°C
Column temperature	50°C (5min), 25°C/min to 250°C
Detector temperature	250°C
Injection mode	10:1 split
Carrier gas	N ₂ gas
Gas flow	1 mL/min

아크릴로니트릴은 표준품(1000 μg/mL)을 물로 희석한 뒤 고상미량추출-헤드스페이스법(SPME-headspace, solid phase micro extraction-headspace)에 따른 전처리 후의 액을, 메틸메타크릴레이트는 표준품을 10 mg/L의 농도가 되도록 20% 에탄올로 희석한 액을 표준용액으로 사용하였고, 아크릴로니트릴 분석에 사용되는 내부표준물질인 프로피오니트릴은 표준품을 물로 2 μg/mL의 농도가 되도록 희석하여 사용하였다.

시험용액의 조제

수거된 시료는 0.02% 중성세제와 시료의 손상을 막기 위해 부드러운 스펀지를 이용해 닦은 후 증류수를 이용해 충분히 세척한 후 후드에서 시료의 물기가 제거 될 때까지 말린 다음 현행 식품용 기구 및 용기·포장 공전에서 규정하고 있는 용출시험용액을 시료로 사용하였다^{14,15}.

액체를 담을 수 없는 폴리아마이드, ABS 수지 및 아크릴수지 기구의 4,4'-메틸렌디아닐린, 2,4-톨루엔디아민, 아닐린, 아크릴로니트릴 및 메틸메타크릴레이트의 용출시험은 4% 초산을 침출용액으로 하여 표리가 동일하면 표면적(양면의 표면적을 합산) 1 cm²당 2 mL 비율의 60°C로 가온한 침출용액에 시료를 담근 후, 표리가 동일하지 않으면 식품과 접촉하는 면에 대하여 표면적 1 cm²당 2 mL 비율의 60°C로 가온한 침출용액에 접촉시킨 후 60°C를 유지하면서 30분간 방치한 액을 시험용액으로 사용하였다. 액체를 담을 수 있는 폴리아마이드, ABS 수지 및 아크릴수지 기구 및 용기·포장의 아크릴로니트릴 및 메틸메타크릴레이트 경우에는 기구 및 용기·포장 용출시험에 대한 식품유형별 침출용매 적용 가이드¹⁶에 따라 n-헵탄, 20% 에탄올, 50% 에탄올, 4% 초산 및 물 가운데 하나를 침출용액으로 사용하여 액체를 넣었을 때 넘쳐흐르는 면으로부터 시료 면을 따라 5 mm 아래까지 용출용액을 채워 시계접시로 덮은 후 60°C에서 30분간 방치한 액을 시험용액으로 하였으며 n-헵탄의 경우 25°C를 유지하면서 1시간 방치한 액을 시험용액으로 하였다. 또한 ABS 수지의 아크릴로니트릴의 경우에는 상기 시험용액 5 mL와 내부표준용액 0.1 mL 및 염화나트륨 약 1.75 g의 혼액을 최종 시험용액으로 사용하였다^{2,15}.

결과 및 고찰

분석법 검증

직선성, 검출 및 정량한계, 회수율 및 재현성, 측정불확도를 구하고 그 결과를 Table 4-5에 요약하였다.

직선성

폴리아마이드, 폴리아마이드, ABS수지 및 아크릴수지 기구 및 용기·포장에서 이행되는 4,4'-메틸렌디아닐린, 2,4-톨루엔디아민, 아닐린, 아크릴로니트릴 및 메틸메타크릴레이트를 측정하기 위해 표준용액을 농도별로 분석기기에 투입하여 검량선을 작성하였다. 각각의 직선성 R²은 4,4'-메

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

Element	R ²	LOD (μg/L)	LOQ (μg/L)	Fortified Conc. ¹⁾ (μg/L)	Recovery (%)	RSD (%)	
						Intra-day	Inter-day
4,4'-MDA	0.9997	0.05	0.15	1.00	100.86 ± 1.70	0.98	1.47
2,4-TDA	0.9999	0.07	0.22	1.00	100.94 ± 1.65	0.84	1.38
Aniline	0.9996	0.31	0.92	1.00	100.73 ± 1.59	1.01	1.80
Acrylonitrile	0.9996	0.16	0.48	0.48	95.62 ± 0.56	0.21	1.16
Methylmethacrylate	0.9998	200	500	0.5	95.65 ± 3.44	1.47	2.04

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

Table 5. The uncertainty results¹⁾

Element	Analysis results (µg/L)	Relative uncertainty (u _r)	Combined standard uncertainty (u)	Coverage factor (k)	Expened uncertainty (µg/L)
4,4'-MDA	0.0300	0.0298	0.0008	2.0859	0.00186
2,4-TDA	0.0300	0.0293	0.0008	2.1009	0.00184
Aniline	0.0300	0.0406	0.0012	2.0930	0.00255
Acrylonitrile	30.1440	0.0090	0.2700	1.9800	0.5350
Methylmeth acrylate	10.0230	0.0119	0.1190	2.0300	0.2430

¹⁾Basis of 95% confidence

틸렌디아닐린이 0.15~25 µg/L의 농도 범위에서 0.9997, 2,4-톨루엔디아민이 0.22~25 µg/L의 농도 범위에서 0.9999, 아닐린이 0.92~25 µg/L의 농도 범위에서 0.9996, 아크릴로니트릴은 0.48~19.36 µg/L의 농도 범위에서 0.9996, 메틸메타크릴레이트는 0.2~20.0 mg/L의 농도 범위에서 0.9998이 상으로 모두 우수한 직선성을 확인할 수 있었다.

검출 및 정량한계

4,4'-메틸렌디아닐린, 2,4-톨루엔디아민, 아닐린, 아크릴로니트릴 및 메틸메타크릴레이트의 경우 얻어진 크로마토그램으로부터 signal과 noise의 비가 3에 해당하는 농도를 검출한계(Limit of Detection, LOD)로, 10에 해당하는 농도를 정량한계(Limit of Quantification, LOQ)로 하였다¹⁵⁾.

회수율 및 재현성

4,4'-메틸렌디아닐린, 2,4-톨루엔디아민, 아닐린은 각각 1.0, 5.0, 10.0 µg/L의 농도로, 아크릴로니트릴은 0.48, 9.68, 19.36 µg/L로, 메틸메타크릴레이트는 1.0, 10.0, 20.0 mg/L의 농도로 각각의 용출용액을 첨가한 후 각 농도를 측정하였고, 첨가한 농도 대비 측정된 농도를 계산하여 회수율을 구하였다. 또한 상기 농도의 각 표준용액을 시험용액의 조제에 따라 처리한 후 하루 동안 3반복 분석한 결과의 상대표준편차(Relative Standard Deviation, RSD)로부터 일내(Intra-day) 재현성을, 3일 동안 분석한 결과의 상대표준편차로부터 일간(Inter-day) 재현성을 검증하였다¹⁷⁾. 모든 회수율은 95.62% 이상, 일내 및 일간 RSD는 2.04% 이하를 보여 주었다.

측정불확도

EURACHEM과 GUM^{18,19)}에 근거하여 4,4'-메틸렌디아닐린, 2,4-톨루엔디아민, 아닐린, 아크릴로니트릴 및 메틸메타크릴레이트에 대한 측정불확도 모델 관계식을 설정하고, 각각의 불확도 요인들로부터 불확도를 추정하였다. 분석법에 대한 측정불확도를 산출하기 위하여 불확도 인자를 검토한 후, 요인별 표준 불확도 및 자유도 계산을 통해 합성 불확도를 구하였다. 불확도 요인은 크게 시료전처리, 표준용액제조, 회수율 및 검량선으로 나누어 각각의 상대

불확도와 자유도를 구하였다.

이렇게 얻은 합성 불확도와 포함인자(k)를 이용하여 확장불확도를 계산하여 측정불확도를 산출하였다. 여러 번 반복 측정하여 평균값을 측정값으로 하는 경우인 부피플라스크, 피펫 등 초자의 안전성과 같은 불확도는 A type 표준 불확도로 평가하였으며, 교정성적서나 초자의 허용공차를 참조한 경우는 B type 표준불확도로 평가하였다. 검량선의 경우, 표준용액을 여러 농도로 회석하여 작성하였으며, 1차 회귀식을 사용하여 상대표준불확도를 구하였고, 합성표준불확도는 측정결과가 여러 개의 다른 입력량으로 부터 구해질 때 이 측정 결과의 표준불확도 전파의 법칙에 따라 구하였으며, 유효 자유도는 합성표준불확도의 유효자유도를 Welch-Satterthwaite식으로 구한 후 포함인자(k)를 산출하였다. 확장불확도는 산출된 합성 표준 불확도에 약 95% 신뢰수준에 해당하는 포함인자를 곱하여 산출하였다.

산출된 확장불확도는 4,4'-메틸렌디아닐린 3 ± 0.18 µg/L, 2,4-톨루엔디아민 3 ± 0.18 µg/L, 아닐린 3 ± 0.25 µg/L, 아크릴로니트릴 9.477 ± 0.168 µg/L 및 메틸메타크릴레이트 10.023 ± 0.243 mg/L 이었다.

이행량 모니터링 및 안전성 평가 결과

폴리아미드 재질 기구 140건, 폴리우레탄 재질 기구 21건, ABS 재질 기구 70건, 아크릴 수지 재질 기구 90건 총 321건의 검체를 분석하여 식품모사용매 중 이행량을 조사하고, 이행량 결과를 바탕으로 4,4'-메틸렌디아닐린, 2,4-톨루엔디아민, 아닐린, 아크릴로니트릴 및 메틸메타크릴레이트의 일일추정섭취량(estimated daily intake, EDI, mg/kg bw/day)을 산출하였으며, 일일섭취한계량(tolerable daily intake, TDI, mg/kg bw/day) 또는 독성참고치(Reference Dose, RfD, mg/kg bw/day)와 비교하여 위해도를 평가하였다.

140건의 폴리아미드 재질 기구 중 4,4'-메틸렌디아닐린은 2건, 2,4-톨루엔디아민은 1건이 검출되었으며 각각의 이행량은 불검출~1.36 µg/L 및 불검출~1.17 µg/L 이었다. 이는 장영미 등(2011)²⁰⁾의 모두 불검출 및 이명자 등(2009)²¹⁾의 최대 이행량 21 µg/L과 비교했을 때 유사하거나 낮은 수준이었다.

Table 6. The levels of 4,4'-MDA, 2,4-TDA, acrylonitrile and methylmethacrylate migrated from PA, ABS and acrylic resin articles into 4% acetic acid at 60°C for 30 min (n = 3)

Materials	No. of samples	Compounds	Range (µg/L)	Average (µg/L)
PA	140	4,4'-MDA	ND ¹⁾ ~1.36 (2 ²⁾)	0.016
		2,4-TDA	ND~1.17 (1)	0.008
ABS	70	Acrylonitrile	ND~7.21 (57)	1.30
Acrylic resin	90	Methylmethacrylate	ND~3.10 (23)	0.255

¹⁾ND : Not detected (Less than LOQ)

²⁾Number in brackets are the number of samples detected positively

70건의 ABS 재질 기구 중 아크릴로니트릴은 57건에서 검출되었으며, 이행량은 불검출~7.21 µg/L 이었고, 장영미 등(2011)²⁰⁾ (4 µg/L) 등 및 채갑용 등(2005)²³⁾ (3.33 µg/L)의 연구결과 비교했을 때 낮은 수준이었다. 90건의 아크릴 수지 재질 기구 중 메틸메타크릴레이트는 23건에서 검출되었으며, 이행량은 불검출~3.10 µg/L 이었고, 장영미 등(2011)²⁰⁾ 등의 연구결과(15.9 µg/L)와 비교했을 때 높은 편이었으나 기준치인 6 mg/L에는 못 미치는 양이었다.

이와 같은 이행량과 평균이행량의 결과를 Table 6에 요약하였다. 폴리아미드 재질 기구 중 아닐린, 폴리우레탄 재질 기구 중 4,4'-메틸렌디아닐린은 모두 불검출이었다. 이상의 결과에서 폴리아미드, 폴리우레탄, ABS, 아크릴 수지 재질 기구 중 4,4'-메틸렌디아닐린, 2,4-톨루엔디아민, 아닐린, 아크릴로니트릴 및 메틸메타크릴레이트의 이행량 수준은 식품용 기구 및 용기·포장 공전에 명시된 용출 규격 이하로서 안전한 것으로 사료되었다.

안전성평가는 이행물질에 대한 EDI와 일일허용섭취량 (Acceptable Daily Intake, ADI) 또는 TDI를 비교하여 위해도를 평가함으로써 이루어진다²⁴⁾. 이를 통해 해당 기구에 식품을 담아 먹거나 해당 용기·포장재에 포장된 식품을 섭취하였을 경우 안전성이 보장될 수 있는지 여부를 판단하게 된다. EDI는 식이 중 이행물질 농도와 사람이 하루에 섭취하는 식이의 무게의 곱으로 얻어진다²⁵⁾.

이 때, 식이 중 이행물질 농도는 하루 식품 섭취량 중에서 특정 재질과 접촉할 것으로 예상되는 식이가 차지하는 양인 소비계수와 특정재질이 식품유형 (수성, 산성, 알코올성, 지방성) 별로 접촉하는 비율인 식품유형분배계수를 고려하여 산출한다^{11,12)}. 즉, 현행 식품용 기구 및 용기·포장 공전에 따라 식품유사용매 (물, 4% 초산, 20% 에탄올 및 n-헵탄)별로 용출시험 후 얻어진 이행량에 식품유형분배계수 (단일 용매 용출시 1 적용)를 곱한 후, 특정 재질의 소비계수(PA 0.0047, ABS 0.00013, 아크릴수지 0.000034)를 곱하면 식이 중 이행물질의 농도를 얻을 수 있다. 결론적으로 식품용 기구 및 용기·포장 중 중금속의 EDI는 이행량 × 식품유형분배계수 × 소비계수 × 하루에 섭취하는 식이의 무게 (국민 건강 영양조사 제 5기 1차년도에 따른 한국인 평균체중 54.9 kg을 가정한 1.5 kg)로 산출된다.

Table 7. The results of safety assessment

	Acrylonitrile	Methylmethacrylate
TDI & RfD (mg/kg bw/day)	0.001	1.20
EDI (mg/kg bw/day)	4.32×10^{-9}	2.27×10^{-7}
Risk (%) ¹⁾	4.32×10^{-4}	1.89×10^{-5}

¹⁾Risk (%) = (EDI/TDI) × 100

EDI는 폴리아미드 재질 기구의 4,4'-메틸렌디아닐린과 2,4-톨루엔디아민의 경우 각각 2.39×10^{-9} 및 1.20×10^{-9} mg/kg bw/day, ABS 재질 기구의 아크릴로니트릴의 경우 4.32×10^{-9} mg/kg bw/day, 아크릴 수지 재질 기구 메틸메타크릴레이트의 경우 2.27×10^{-7} mg/kg bw/day이었다. ABS 재질 기구의 아크릴로니트릴의 위해도는 EDI를 RfD 값인 0.001 mg/kg bw/day와 비교시 4.32×10^{-4} %수준이었고, 아크릴 수지 재질 기구의 메틸메타크릴레이트는 EDI를 TDI 값인 1.20 mg/kg bw/day과 비교했을 때 1.89×10^{-5} %수준이었다(Table 7).

검토된 안전성 평가 항목들은 TDI 또는 RfD대비 위해도가 4.32×10^{-4} %과 1.89×10^{-5} %로 국민 생활 건강에 위해를 끼치지 않는 안전한 수준인 것으로 사료되었다.

요 약

국내 유통 중인 총 321건의 폴리아미드, 폴리우레탄, ABS, 아크릴 수지 재질 식품용 기구 중 이행우려가 있는 모노머인 4,4'-메틸렌디아닐린, 2,4-톨루엔디아민, 아닐린, 아크릴로니트릴 및 메틸메타크릴레이트에 대하여 이행량을 조사하고 안전성 평가를 실시하였다. 83건의 폴리아미드, ABS 및 아크릴 수지 재질 식품용 기구 검체에서 현행 식품용 기구 및 용기·포장 공전상의 용출규격 이하인 4,4'-메틸렌디아닐린, 2,4-톨루엔디아민, 아크릴로니트릴 및 메틸메타크릴레이트가 이행되었다.

이행량 결과를 토대로 안전성 평가 시나리오에 적용하여 4,4'-메틸렌디아닐린, 2,4-톨루엔디아민, 아크릴로니트릴 및 메틸메타크릴레이트의 EDI를 산출한 후 TDI와 비교하여 위해도를 평가하였다. EDI는 폴리아미드 재질 기구의

4,4'-메틸렌디아닐린과 2,4-톨루엔디아민의 경우 각각 2.39×10^{-9} , 및 1.20×10^{-9} mg/kg bw/day, ABS 재질 기구의 아크릴로니트릴의 경우 4.32×10^{-9} mg/kg bw/day, 아크릴 수지 재질 기구 메틸메타크릴레이트의 경우 2.27×10^{-7} mg/kg bw/day이었다. ABS 재질 기구 이행 아크릴로니트릴의 위해도는 RfD 대비 $4.32 \times 10^{-4}\%$ 수준이었고, 아크릴 수지 재질 기구 이행 메틸메타크릴레이트의 위해도는 TDI 대비 $1.89 \times 10^{-5}\%$ 수준이었다. 결론적으로 검토된 평가 항목들의 위해도는 TDI 대비 $4.32 \times 10^{-4}\%$ 와 $1.89 \times 10^{-5}\%$ 에 불과한 것으로 조사되어 안전한 수준인 것으로 사료되었다. 이러한 결과들은 앞으로 기구 및 용기·포장의 안전 관리를 위한 과학적인 근거자료로 이용될 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 말씀

본 연구는 2013년도 식품의약품안전처 연구개발사업의 연구비지원 (13161식품안023)에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 문주석, 조양희, 유화춘; 기구·용기·포장의 안전성 확보 방안 수립에 관한 연구, 한국식품위생연구원(1997).
2. 식품용 기구 및 용기·포장 공전, 식품의약품안전처(2013).
3. <http://www.foodpackagingforum.org/food-packaging-health/food-packaging-materials>
4. Karen A. Barnes C. Richard Sinclair and D.H. Watson: Chemical migration and food contact materials, CRC Press (2007).
5. Specifications and standards for foods, food additives, etc. under the food sanitation act (Abstract), Japan External Trade Organization (JETRO), (2010).
6. Council directive on the approximation of the laws of the member states relating to ceramic articles intended to come into contact with foodstuffs (84/500/EEC), European Communities, L110, 36, (2005).
7. International Agency for Research on Cancer (IARC): Agents classified by the IARC monographs, 1-109, (2014).
8. World Health Organization (WHO) :Chemical fact sheets, (2011).
9. Opinion of the scientific committee on food on the 17th additional list of monomers and additives for food contact materials, SCF/CS/PM/GEN/M88 ADDENDUM final, 4 march 2002.
10. <http://www.epa.gov/iris/subst>
11. Guidance for industry: Preparation of premarket submission for food contact substances: Chemistry recommendations, US FDA (2007).
12. 용기·포장 이행물질 안전 평가를 위한 기반 연구, 식품의약품안전평가원(2012).
13. S. K. Mortensen, X. T. Trier, A. Foverskov, J. H. Petersen : Specific determination of 20 primary aromatic amines in aqueous food simulants by liquid chromatography-electrospray ionization-tandem mass spectrometry, *J. Chromatogr. A* **1091**, 40-50 (2005).
14. Elemental analysis manual, US Food and Drug Administration (FDA) (2010).
15. 기구 및 용기·포장 용출시험에 대한 식품 유형별 침출 용매 적용 가이드, 식품의약품안전처(2011).
16. AOAC guidelines for singles laboratory validation of chemical methods for dietary supplements and botanicals, 1-38, (2002).
17. S. Bratinova, B. Raffael, C. Simoneau : Guidelines for performance criteria and validation Procedures of analytical methods used in controls of food contact materials, 24105 EN (2009).
18. Elison S. L. R., Roesslein M. L., Williams A. : Quantifying uncertainty in analytical mearusment, EURACHEM, 32-94 (2000).
19. Guide to the expression of uncertainty in measurment, Internatioanl Organization for Standrdization (ISO) (1995).
20. 장영미, 엄미옥, 김양선, 김준현, 채정영, 이미선, 박은평, 남하영, 명정은, 합성수지계 재질병에 다른 원료물질 용출량 모니터링 연구, 식품의약품안전처 연구보고서(2011).
21. 엄미옥, 윤혜정, 최현철, 전대훈, 김형일, 성준현, 박나영, 이은준, 이영자, LC-MS/MS를 이용한 나일론수지계 주방 기구 중 4,4'-Diaminodiphenylmethane 이행량 실태조사, *J. FD Hyg. Safety*, **24**(3), 211-216 (2009).
22. D. Pezo,. M. Fedeli., O. Bosetti. and C. Nerin., Aromatic amines from polyurethane adhesives in food packaging : The challenge of identification and pattern recognition using Quadropole-Time of Flight-Mass Spectrometry, *Anal. Chim. Acta*. **756**, 49-59 (2012).
23. 채갑용, 임동길, 이광수, 정동윤, 김재이, 유현미, 합성수지 포장재 중 아크릴로니트릴 분석법 확립, 식품의약품안전처 연구보고서(2005).
24. 2010년 국민영양통계 : 국민건강영양조사 제5기 1차년도 영양조사부문에 근거, 한국보건산업진흥원(2012).
25. A 4-year rolling programme of surveys on chemical migrants from food contact materials and articles, survey 2 : primary aromatic amine migration from nylon kitchen utensils, Food Standards Agency (2010).