J. Fd Hyg. Safety 12(2), 132 - 140(1997)

국내 합성수지 식품포장재에서의 첨가제 이행과 유지식품용 대체시뮬란트의 응용

이창성† · 이근택 · 이광호*
*강릉대학교 식품과학과, *식품의약품안전본부 용기포장과*

Migration of Additives from Domestic Plastic Food Contact Materials and Application of Alternative Fatty Food Simulant

Chang-Sung Lee†, Keun-Taik Lee and Kwang-Ho Lee*
Department of Food Science, Kangnung National University, Kangnung, 210-702, Korea
**Packaging Division, Korea Food and Drug Administration, 5 Nokbundong, Eunpyungku, Seoul, 122-020, Korea*

ABSTRACT — Additives in plastics are capable of migrating from the packaging materials into the foodstuffs, thereby presenting a source of contamination and a potential health risk to the consumer. The migration from packaging materials into foodstuffs is first of all regulated by examining the amounts of global and specific migrated components. Besides, there is worldwide still a need for practical methods for measuring and monitoring migration from polymers, especially for the testing of migration into fatty foodstuffs. Therefore, these studies were undertaken to investigate the safety status of domestic plastic packaging materials with respect to migration. Another objective of this study was to examine the applicability of ethanol as an alternative fatty food simulant substituting for olive oil and n-heptane. The evaporation residues for various domestic plastic samples determined as described in Korean food laws were in the level from 4.3 to 14.5 mg/*l*, which were much lower than the limit value of 150 mg/*l*. The global migration values into 95 % ethanol showed to be comparable to those into n-heptane, while the olive oil migration values were comparably higher than those into ethanol or n-heptane and moreover they were not reproducible. The kinetic migration behavior of additives in polyolefin samples into 95% ethanol showed a Fickian diffusion process. The results of these studies on global migration and kinetic testings demonstrate that the ethanol could be successfully substitute for the olive oil and n-heptane as an alternative fatty food simulant, at least in contact with polyolefins.

Key words □ Plastics, Migration, Analysis, Fatty food simulant, Ethanol

합성수지포장재의 제조시에는 가공성을 개선하거나 또는 제조 후의 포장재 품질을 유지시키기 위하여 여러가지 성분들이 첨가된다. 이러한 물질들은 대부분 분자량이 작아 중합과정 중의 미반응물, monomer와 oligomer, 또는 반응부산물등과 함께 식품 성분과의 반응에 의하여 식품으로 이행될 소지가 있다. 이행의 문제는 이와 같은 저분자 물질들이 식품에 전이되어 소비자들의 건강상 유해 문제를 야기시키고 또한 식품의 관능학적 품질에 영향을 미친다는데 있다.[1)]

식품의 제조시 첨가되는 식품 첨가물과는 별도로 식품과 포장재의 반응에 의하여 식품으로 이행되는 포장재 중의 부재료는 식품과 함께 섭취될 가능성이 있기 때문에 간접적 식품첨가물의 의미가 있다. 대부분의 포장재 첨가물은 규정 농도 이하에서는 안전성이 인정된 물질들이나 간혹 포장재의 부적절한 사용에 따른 과다한 이행과 안전성에 의심의 여지가 있는 물질들의 사용이 문제가 된다. 그러나, 소비자들은 식품포장재가 식품위생법에 명시된 바와 같이 식품의 관능학적 품질에 영향을 미치지 않을 뿐 아니라 식

† Author to whom correspondence should be addressed.

품에의 물질 이행도 규정된 종류와 양의 한도내에서 이루어질 것으로 기대한다. 따라서, 식품 포장재에서 어떠한 종류의 저분자 부재료및 물질이 얼마나 많이 식품으로 이행하는가 파악하는 것은 국민보건 및 소비자보호 차원에서 중요한 문제라 판단된다.

식품으로 전이된 포장재의 물질을 식품에서 직접 분석한다는 것은 실제 많은 어려움을 수반하고 있다.[2] 따라서 이행 실험에서는 일종의 식품의 대용물질인 시뮬란트(simulant)들을 이용하는 것이 보편적이다. 식품시뮬란트의 선택은 해당 식품의 성분 조성을 감안하여 이루어진다. 현재 식품시뮬란트로는 국가별로 약간의 차이가 있지만 일반적으로 증류수, 초산 용액, 에탄올 수용액, 그리고 식용유 또는 n-heptane의 4종류가 이용되고 있다. 포장재에서의 물질이행은 다른 어떤 식품류에서보다 지방성식품에서 가장 높게 일어나기 때문에 지방성식품에 대한 이행량 측정은 가장 중요한 의미를 내포하고 있다. 그러나 현재 지방성 식품에 이용되는 시뮬란트는 분석상의 어려움과 실제 이용상 많은 문제점이 제기되고 있다.[3] 지방성 식품에서의 이행실험에는 일반적으로 올리브유 또는 기타 식용유등이 이용되어 왔으나 Figge[4]는 지방성 식품의 시뮬란트로 이용되는 유지들의 경우 함유되어 있는 불순물 때문에 이행물질의 분석이 매우 어렵다는 점을 감안하여 HB 307이라는 합성지방을 개발하였다. 현재 유럽연합에서 공식적으로 사용되고 있는 olive oil이나 HB 307은 radio-tracer 방법을 이용하여 분석할 수는 있으나 방사능을 사용하고 포장재 시료를 별도로 제조해야되는 단점이 있으며 시료 추출액을 에스터화한 후 GLC로 분석하는 방법은 매우 번거롭고 실험 오차가 큰 단점이 지적되고 있다.[5] 따라서, 각 국에서는 이를 대체할 수 있는 시뮬란트들이 시험되고 있다. 미국에서는 n-heptane이 제시되었으나[6] n-heptane 자체가 포장재와 심한 반응을 하여 과장된 이행결과를 나타내고 있어 문제시되고 있다. 그 외 iso-octane,[7] C_4 이상의 알콜류[8]와 ethanol[9] 등이 시험되었으나, Piringer[10]에 따르면 최소한 폴리올레핀계 포장재에서는 에탄올이 포장재와의 반응성도 작고 분석상의 어려움도 없어 지방성식품의 시뮬란트로 적당하다고 하였다. 또한 Figge와 Hilpert[9]는 에탄올이 지방성 식품의 시뮬란트인 HB 307을 이용하여 얻은 이행 실험 결과와 근접한 결과를 나타내어 에탄올이 지방성 식품의 시뮬란트로 이용될 수 있는 가능성을 제시하였다. 그러나 현재 에탄올을 지방성식품의 시뮬란트로 이용하고 또한 법규상으로도 공식적으로 인정하기 위하여는 기타 시뮬란트들과 총이행량 및 특정 이행량 관점에서 비교한 연구가 더 많이 수행되어져야 할 필요가 있다.

따라서 본 연구에서는 국내 합성수지포장재로부터의 물질이행상태를 파악하고 폴리올레핀계 포장재중의 항산화제나 안정제등의 첨가제가 식품에 이행되는 상태를 파악하여 포장재의 안전성을 평가하였다. 그리고, 아직까지 전 세계적으로 유지식품의 시뮬란트로서 문제점이 지적되고 있는 식용유나 n-heptane을 대체할 시뮬란트로서 에탄올의 적용 가능성을 검증하기 위한 이행실험을 실시하였다.

재료 및 방법

실험재료의 준비

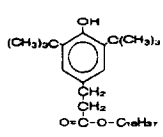
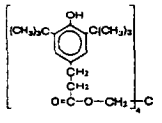
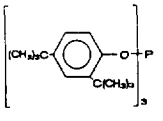
폴리에틸렌(PE)이나 폴리프로필렌(PP) 같은 폴리올레핀계 필름은 식품포장용 합성수지포장재 중 약 60% 이상의 큰 비중을 차지하고 있고 또한 대부분 직접 식품과 접촉하는 면을 구성하고 있으므로 폴리올레핀계 필름을 중심으로 하여 공시시료를 선택하였다. 시료는 국내에서 생산된 합성수지 포장재를 국내 식품포장재 제조회사에서 직접 제공받거나 시중에 유통 중인 것을 수거하여 시료로 사용하였다. 본 실험에 사용된 포장재의 종류는 다음 Table 1과 같다. 실험에 이용된 포장재는 항온, 항습 조건으로 저장하다가 打印機(puncher)로 도려내거나 적당한 크기로 잘라낸 후 항온 항습의 조건으로 desiccator내에서 항량시킨 다음 사

Table 1. List of films examined*)

Name of film	Thickness (μm)	Abbreviated name cited in the text
Linear low density polyethylene	30	LLDPE-1
Linear low density polyethylene	70	LLDPE-2
Low density polyethylene	20	LDPE-1
Low density polyethylene	80	LDPE-2
Oriented polypropylene	30	OPP-1
Oriented polyethylene	40	OPP-2
Orineted polypropylene(opaque)	40	OPP-3
Orineted polypropylene	60	OPP-4
Orineted polypropylene	20	OPP-5
Orineted polypropylene	30	OPP-6
Casted polypropylene	20	CPP-1
Casted polypropylene	20	CPP-2
Casted polypropylene	30	CPP-3
Casted polypropylene	80	CPP-4
Casted polypropylene	30	CPP-5
Casted polypropylene	40	CPP-6
Polyethylene terephthalate	12	PET
Vacuum metallized casted polypropylene	25	VM-CPP
Vacuum metallized casted polystyrene	25	VM-CPS
Vacuum metallized polyester	12	VM-PET

*) Some film samples in same thickness out of the same type of film have been obtained from different manufacturer.

Table 2. Trivial names, chemical names, molecular weights and molecular structures of the investigated polymer additives

Trivial name	Chemical name	Molecular weight	Molecular structure
Irganox 1076	Octadecyl-3-(3',5'-di-*t*-butyl-4'-hydroxy-phenyl) propionate	530	
Irganox 1010	Tetrakis [methylene-3'-(3',5'-di-*t*-butyl-4'-hydroxyphenyl) propionate] methane	1176	
Irganox 168	Tris-(2',4'-di-*t*-butylphenyl) phosphite	646	

용하였다.

분석된 포장재 첨가물

본 실험에서 분석된 포장재 첨가물은 Table 2에서 보는 바와 같이 국내 합성수지포장재에 보편적으로 많이 이용되고 있는 일차항산화제인 Irganox 1076과 Irganox 1010, 그리고 이차항산화제(안정제)인 Irgafos 168이었다. 이와 같은 첨가물의 표준물질들은 Ciba-Geigy사(Switzerland)로부터 제공받았다.

시약

Soxhlet 추출과 표준물질의 용해용 용매는 methylene chloride(특급, Junsei Chemical Co., Japan)를 사용하였으며 HPLC분석시 mobile phase인 ethanol과 water는 Lab-scan사(Ireland) 제품을 사용하였고 기타 실험에 이용된 용매와 시약류는 특급제품이었다.

특정 성분의 분석

포장재 시료편을 Soxhlet장치의 추출관에 넣고 methylene chloride로 10시간 동안 추출하여 얻어진 추출액에 4배 volume의 methanol을 가하여 oligomer를 분리시킨 다음 0.2 μm의 syringe filter(Acrodisc 13, Gelman Sciences, U.S.A.)로 여과하였다. 그리고 필요한 경우 질소를 불어 넣어주며 heating block 내에서 적당한 농도로 농축시켰다. 이와 같이

Table 3. HPLC operating conditions for the analysis of phenolic antioxidants and stabilizer in polymer

Instrument	Shimadzu LC 10A system
Column	Macherey & Nagel 250 mm × 4 mm i.d. tube filled with 5 μm Nucleosil C_{18} (Reversed phase)
Column oven	Eppendorf CH-30
Column oven temperature	40°C
Mobile phase	(A) Methanol (B) Water
Flow condition	85% of A for 2 min for the beginning and to 100% A in 15 min and then with A for 10 min
Flow rate	1.2 m*l*
Detector	UV
Wavelength	276 nm
Attenuation	0.02 AUFS
Injection volume	2 μ*l*

준비된 추출액은 HPLC에 주입하여 분석하였다. 함유된 물질은 표준물질을 이용하여 머무름 시간을 비교하여 확인하였고 각각의 성분들에 대한 calibration curve를 작성하여 포장재 시료중에 함유되어 있는 각 특정성분의 농도를 정량계산하였다. 이 때 HPLC의 분석 조건은 Table 3과 같았다.

국내 식품위생법의 실험방법에 따른 포장재에서의 총 이행량 조사

본 실험은 worst-case로서 이행정도가 가장 높게 되는 지방성 식품에 포장재가 이용될 경우를 가상하여 지방성 식품의 시뮬란트로서 n-heptane을 이용하여 총이행량을 조사하였다. 총이행량의 조사는 국내 합성수지제의 기구및 용기 포장의 시험방법[11]에 따라 수행하여 증발잔류물로서 계산하였다.

지방성 식품에 대한 시뮬란트별 총이행실험 방법 비교

본 실험에서는 각 국가 권역별(미국, 아시아, 유럽연합)로 사용되고 있는 지방성식품의 시뮬란트 종류 및 실험방법의 차이에 따른 총이행 실험의 결과를 비교하였다. 유럽연합과 미국에서의 이행실험을 위하여 시료를 다음 Fig. 1과 같은 방법으로 준비하였다. 즉 타인기를 이용하여 직경 24 mm로 도려 낸 시료편을 35개 취하여 항량이 될 때까지 desiccator에서 보관한 다음 소숫점 4자리까지 정확히 칭량한 후 Ni-Cr stainless 봉에 꽂았다. 이때 시료편간의 접촉을 방지하기 위하여 Ni-Cr제 stainless 격자형 망(약 1×1 cm)을 시료편 사이사이에 끼웠다. 그리고 이 시료를 40 m*l* vial에 넣고 25 m*l*의 식품 시뮬란트로서 95% 에탄올과 n-heptane 및 iso-octane을 채웠다. 시료가 든 vial은 에탄올의 경우 40°C에서 정확히 10일 간, n-heptane은 25°C에서 60분간, 그리

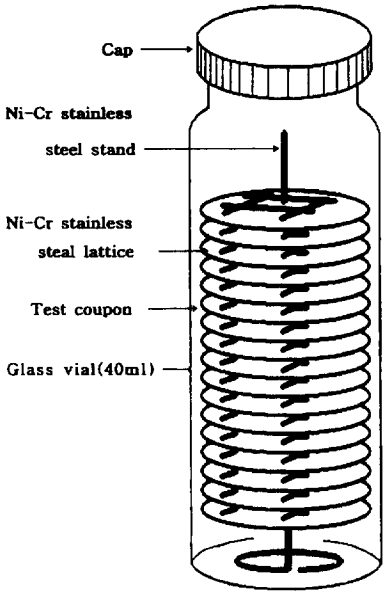


Fig. 1. Migration cell consisting of plastic discs, stainless steel lattice, stainless steel stand, 40 ml vial and cap.

고 iso-octane의 경우 40°C에서 24시간 동안 보관되었다. 그 다음 미리 恒量이 된 100 ml의 석영 비이커에 시료를 2번에 걸쳐 25 ml의 에탄올로 씻어 낸 다음 vial에 남아 있는 에탄올을 모두 비이커에 담고 질소를 불어 넣어주면서 비이커 내의 에탄올을 모두 기화시켰다. 그 다음 비이커를 desiccator에 보관하면서 비이커의 무게가 항량이 될 때까지 반복하여 칭량하였다. 총이행량은 다음과 같은 방법으로 계산하였다.

$$M = (a_1 - a_2) \times 1000/S$$

M : 총이행량(mg/dm^2 포장재 표면적)
a_1 : 이행 실험 전과 후의 비이커의 무게 차(g)
a_2 : 시뮬란트의 blank 값(g)
S : 포장재 시료편의 전체 표면적(dm^2)

올리브유를 이용한 총이행량 실험은 CEN방법[12]에 준하여 실시되었다. 즉, 시료편의 준비과정은 上記와 같았으나 용매대신 올리브유를 넣고 40°C에서 10일간 접촉시킨 다음 필름 시료를 vial에서 꺼내 필터로 필름시료편 표면의 올리브유를 닦아 내고 무게를 측정하였다. 그리고 이 시료편을 Soxhlet 장치에 연결하고 n-heptane을 가하여 48시간 동안 추출한 다음 메틸에스터화 시킨 후 GLC를 이용하여 필름에 흡수되었던 올리브유를 정량하였다. 이 때 이용된 GLC

Table 4. GLC operating conditions for the analysis of fatty acid methyl esters of olive oil

Instrument	Shimadzu 14B
Column	DB-1(J & W), 30 m, 0.32 μm in film thickness, 0.5 mm ID
Detector	FID
Oven temperature	An initial temperature 140°C hold for 5 min, program to 240°C at 10°C/min, followed by 10°C/min to 320°C and then to a final temperature 320°C at 10°C/min hold for 15 min
Injector temperature	320°C
Detector temperature	320°C
Carrier gas	Helium-65 kPa
Split	1:40

의 분석조건은 다음 Table 4와 같았으며 올리브유로의 총이행량은 다음 식에 의하여 계산하였다.

$$M = \frac{[m_a - (m_b - m_c)] \times 1000}{S}$$

M : 올리브유로의 총이행량(mg/dm^2 포장재 표면적)
m_a : 올리브유와 접촉하기 전의 포장재 시료편의 무게(g)
m_b : 올리브유와 접촉 후 포장재 시료편의 무게(g)
m_c : 포장재 시료편에 흡수된 올리브유의 무게(g)
S : 포장재 시료편의 표면적(dm^2)

총이행량 변화 kinetics

온, 습도가 평형상태로 유지된 무연신폴리프로필렌 포장재 시료(CPP-6)를 타인기를 이용하여 직경 24 mm 크기의 원통형으로 도려낸 다음, Ni-Cr stainless 격자 망을 사이사이에 끼우면서 35개의 試料片을 Ni-Cr stainless 봉에 끼우고 40 ml vial에 넣은 다음 25 ml의 95% 에탄올시뮬란트를 채웠다. 그리고 시료편이 담긴 vial을 40°C 인큐베이터에서 10일 동안 보관하면서 매일 총이행량의 변화를 측정하였다.

항산화제와 안정제의 이행 kinetics

무연신폴리프로필렌 포장재 시료(CPP-4)를 택하여 식품시뮬란트로서 95% 에탄올을 선택하였을때 시간에 따른 포장재중의 항산화제(Irganox 1010과 Irganox 1076)와 안정제(Irgafos 168)의 이행량을 조사하였다. 시료의 준비과정은 上記된 바와 같았으며 시료는 10일 동안 40°C의 인큐베이터에 보관하면서 하루 간격으로 시료로부터의 특정성분이행량을 HPLC로 정량하여 이행량의 보관시간에 따른 변화과정을 살펴보았다.

결과 및 고찰

특정성분의 정량

국내 polyolefin 포장재 시료들에서 Soxhlet으로 methylene chloride을 이용하여 추출한 추출액에 함유되어 있는 첨가제중 항산화제 및 안정제를 HPLC로 정량한 결과는 Table 5와 같았다. 2종류의 OPP 필름(OPP-5, OPP-6)과 2종류의 CPP 필름(CPP-4, CPP-6), 그리고 1종류의 LLDPE 필름(LLDPE-1)에는 Irganox 1010, Irganox 1076과 Irgafos 168과 같은 첨가제가 함유되어 있는 것으로 확인되었다. 그 중 Irganox 1010과 Irgafos 168은 조사된 5종류의 폴리올레핀계 필름에 공히 함유되어 있었다. 각 폴리올레핀필름 시료에서 확인된 첨가물의 양은 Irganox 1010의 경우 123 ppm(LLDPE-1)에서 387 ppm(CPP-6)의 범위였고 Irgafos 168은 253 ppm(LLDPE-1)에서 751 ppm(CPP-4)의 범위로 함유하고 있는 것으로 확인되었다. 한편 Irganox 1076은 OPP-6와 LLDPE-1 시료에서 각각 90 ppm과 286 ppm이 발견되었다. 본 실험에서는 조사된 포장재에 첨가되었던 항산화제와 안정제의 절대량을 파악할 수 없었던 관계로 조사 당시 포장재에 함유되어 있는 양을 정량하는데 목표를 두었다. Macholz와 Lewerenz[13]에 따르면 합성수지필름에는 일반적으로 수지원료량의 약 0.05~1% 수준으로 항산화제가 첨가된다고 하였다. 그러나 Lichtenthaler와 Ranfelt[14]는 polyethylene film중의 BHT, Irganox 1076, Irganox 1010, Santonox R, Ionox 330과 같은 페놀계 항산화제가 제조중 고온처리(200~250°C) 또는 자외선에 의하여 산화되어 변형되고 약 10% 정도가 혼합용융과정에서 기화 또는 손실된다고 보고하였다. 또한 Haney와 Dark[15]에 따르면 폴리프로필렌필름에 함유된 Irganox 1076은 최초 첨가량의 80%만이 분석 당시 잔존하였다고 보고되었다. 이상의 보고들을 종합해 볼 때 본 실험에서 정량된 첨가물들의 양은 최초 첨가된 양보다 낮은 수준으로 분석되었을 것으로 사료된다.

본 실험에서 조사된 시료들 중에서는 저분자 항산화제인 BHT가 발견되지 않음에 비추어 최근 국내 합성수지 포장재에는 저분자 항산화제인 BHT의 사용이 줄어들고 대신 고분자항산화제인 Irganox 1076이나 Irganox 1010 또는 Irgafos 168로 대체되어 가고 있는 추세를 확인할 수 있었다. 동일한 포장식품의 저장 조건이라면 고분자항산화제는 저분자항산화제에 비하여 이행량이 낮으므로[16] 이와 같은 고분자항산화제의 사용은 위생학적 관점에서 바람직한 경향으로 판단된다. 또한 Irganox 1010에 Irgafos 168과 같은 phosphite계 안정제를 혼합하여 사용하는 것은 필름 가공시의 안정성 증진에 유리한 방법으로서 이는 선진외국에서의 사용 추세를 따르고 있는 것[17]으로 판단된다.

Table 5. Quantitative determination of additives contained in polyolefin films*)

Polymer	Additives	Concentration		
		ppm	mg/dm^2	Rel. S.D.(%)
OPP-5	Irganox 1010	185	0.13	3.2
	Irgafos 168	254	0.18	5.8
OPP-6	Irganox 1010	399	0.18	4.7
	Irgafos 168	653	0.29	4.4
CPP-4	Irganox 1010	133	0.08	1.9
	Irgafos 168	751	0.42	1.2
CPP-6	Irganox 1010	123	0.04	3.3
	Irganox 1076	90	0.03	7.7
	Irgafos 168	387	0.14	5.2
LLDPE-1	Irganox 1010	123	0.04	3.3
	Irganox 1076	286	0.08	2.5
	Irgafos 168	253	0.07	7.5

*) Mean values of triplicate determinations

국내 식품위생법의 실험방법에 따른 폴리올레핀계필름에서의 총이행량 조사

Table 6의 결과는 국내 식품공전에 명시된 실험방법[11]에 따라 대표적인 국내 폴리올레핀계 필름에서의 증발잔류물, 즉 총이행량을 조사한 결과이다. 본 실험에서 시료편에 n-heptane을 가한 다음 25°C에서 60분간 침출시켜 증발잔류물을 계산하는 방법으로 얻어진 총이행량은 시험용액 즉 식품시뮬란트 1 리터당 용출된 물질의 mg으로 표시하였고 아울러 비교자료로서 포장재 1 dm^{2}당 용출된 물질의 mg으로도 표시하였다.

Table 6에서 보는 바와 같이 국내 폴리올레핀계 포장재의 증발잔류물은 20 μm LDPE필름(LDPE-1)에서의 4.3 mg/*l*

Table 6. Global migration values of various domestic plastic films measured according to the migration testing method prescribed in korean food law*)

Film		Global miglation			
Abbreviated name	Thickness (μm)	mg/dm^2	Rel. S.D.(%)	mg/*l*	Rel. S.D.(%)
OPP-1	30	1.0±0.1	12.0	5.0±0.6	12.4
OPP-6	30	2.4±0.4	17.1	12.0±1.4	11.3
CPP-1	20	1.3±0.1	10.0	6.6±0.6	9.6
CPP-2	20	1.7±0.1	2.4	8.2±0.1	1.2
CPP-4	80	2.9±0.2	6.9	14.5±0.9	6.5
CPP-5	30	1.8±0.1	2.3	8.8±0.7	8.6
CPP-6	40	2.8±0.3	9.1	13.8±1.3	9.1
LDPE-1	20	0.9±0.1	4.7	4.3±0.1	2.3

*) Mean values of triplicate determinations

에서부터 80 μm CPP 필름(CPP-4)에서의 14.5 mg/l 사이의 값을 나타내었다. 이러한 값들은 국내 식품 공전상에 나타난 증발잔류물의 규제치인 150 mg/l 보다 훨씬 낮은 수준임이 확인되었다. 또한 포장재 단위 면적당 이행량의 값으로 표시한 조사치에서도 0.9 mg/dm^2(LDPE-1)부터 2.9 mg/dm^2 (CPP-4) 사이의 값을 나타내어 이러한 이행량의 수치도 유럽연합에서의 규제치인 10 mg/dm^2 보다 매우 낮은 수준임이 확인되었다. 본 실험에서 사용한 식품시뮬란트인 n-heptane은 지방성식품의 시뮬란트로서 이는 worst-case에 해당하는 실험이므로 궁극적으로 조사된 국내 폴리올레핀계 포장재는 총이행량 관점에서 안전한 수준을 갖고 있음을 확인할 수 있었다. 참고적으로 국내 식품위생법규에 명시되어 있는 폴리올레핀계 포장재의 증발잔류물 규제치인 150 mg/l의 값은 유럽연합에서의 규제치인 60 mg/kg와 비교할 때 상대적으로 높게 설정되어 있는 것으로 확인되었다.

지방성식품의 시뮬란트 종류별 총이행량 실험 결과 비교

현재 국내와 일본, 미국 및 유럽연합지역에서 적용되는 총이행량실험방법은 서로 상이하다. 그러나 현재 일반적으로 이용되고 있는 식용유나 n-heptane 시뮬란트의 문제점이 지적되고 있어 대체시뮬란트로서 ethanol의 적용 가능성을 검증하기 위하여 iso-octane, n-heptane 및 olive oil과 비교실험을 수행하였다. Table 7에서 보는 바와 같이 총이행량은 조사된 모든 시료에서 유럽연합의 규제치인 10 mg/dm^2 보다 낮은 수준을 나타내었다. 일반적으로 95% ethanol을 시뮬란트로 하여 조사된 결과는 다른 시뮬란트와 비교하여 n-heptane에서의 측정치와 가장 근접된 값을 나타내었다. Iso-octane을 시뮬란트로 한 경우에는 다른 시뮬란트로 조사된 값들보다 높은 값을 나타내었는데 이는 iso-octane이 비극성용매인 관계로 역시 비극성인 폴리올레핀계 시료와 반응하여 과도한 추출을 야기시킨 것으로 판단된다. 따라서 iso-octane을 polyolefin계 포장재의 지방성시뮬란트로 사용하여 총이행량의 수준을 짧은 시간에 screening할 목적으로 사용하고자 할 때는 24시간보다 훨씬 짧은 추출시간을 적용해야 할 것으로 판단된다.

한편 조사된 시료의 수가 제한적이지만 olive oil을 시뮬란트로 사용한 결과는 일반적으로 n-heptane과 95% ethanol에서보다 높은 수치를 나타내었다. 또한 olive oil을 시뮬란트로 이용한 결과는 측정치의 편차가 커서 결과의 재현성이 낮은 것으로 확인되었다. 이와 같은 이유로 olive oil이 지방성식품의 시뮬란트로 이용되는데 제약적인 요소로 작용하며 따라서 oilve oil을 분석시 radio-tracer방법을 사용하는 실정이다. 그 외 PET나 알루미늄이 증착된 필름의 경우에는 총이행량이 측정한계치에 가까운 매우 낮은 수준을 나타내었다.

Table 7. Comparison of the results obtained from global migration tests with ethanol 95% by volume, iso-octane, n-heptane and olive oil for various domestic plastic films*)

Film		Global migration (mg/dm^2)			
Abbreviated name	Thickness (μm)	95% ethanol[1)]	Iso-octane[2)]	n-Heptane[3)]	Olive oil[1)]
LLDPE-1	30	1.2	3.7	-[4)]	-
LLDPE-2	70	2.6	6.3	1.0	5.0
LDPE-1	20	0.8	1.8	0.5	-
LDPE-2	80	2.3	7.6	-	9.8
OPP-1	30	0.8	3.9	1.5	-
OPP-2	40	0.9	3.9	1.7	-
OPP-3(opaque)	40	1.5	2.1	1.3	-
OPP-4	60	2.6	7.4	-	6.7
CPP-1	20	0.7	2.4	1.3	-
CPP-2	20	0.7	1.8	1.8	-
CPP-3	30	1.5	5.3	2.5	-
CPP-4	80	2.8	7.3	3.5	5.5
PET	12	<0.1	<0.1	-	1.5
VM-CPP	25	0.9	1.3	-	-
VM-CPS	25	n.d[5)]	0.7	n.d	-
VM-PET	12	n.d	n.d		-

*) Mean values of triplicate determinations
1) Tested for 10 days at 40°C, 2) Tested for 24 hours at 40°C
3) Tested for 60 minutes at 25°C, 4) Not measured, 5) Not detectable

95% ethnol로의 총이행량 변화 kinetics

Fig. 2에서 보는 바와 같이 CPP필름(CPP-6)에서의 총이행량은 40°C에서 1일 후 0.96 mg/dm^{2}을 나타내었고 2일 후에는 1.08 mg/dm^2, 그리고 4일후에는 1.19 mg/dm^{2}로 점차 증가하였고 8일째부터는 1.23 mg/dm^{2}을 나타낸 후 10일째까지 이행량의 큰 변화가 없었다. 이 등[18]은 저밀도폴리에틸렌필름에서 n-heptane을 시뮬란트로 이용하였을 경우 Irganox 1076가 이행 초기 과도하게 추출되는 현상이 일어난 반면 에탄올시뮬란트에서는 이행이 완만하게 이루어졌다고 보고한 바 있다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 폴리프로필렌시료에서도 포장재에 함유된 저분자물질들이 에탄올시뮬란트로 이행하는 것은 추출시간이 길어짐에 따라 완만하게 증가하는 대표적인 이행특성을 나타내었다.

필름에 함유된 물질이 95% ethanol 시뮬란트로 이행하는 기작은 다음과 같이 설명된다. 즉, 시뮬란트에 필름이 접촉되는 초기 단계에서는 필름표면에 존재하는 물질이 용이하게 시뮬란트로 제거되어 넘어오는 상태로서 이와 같은 표

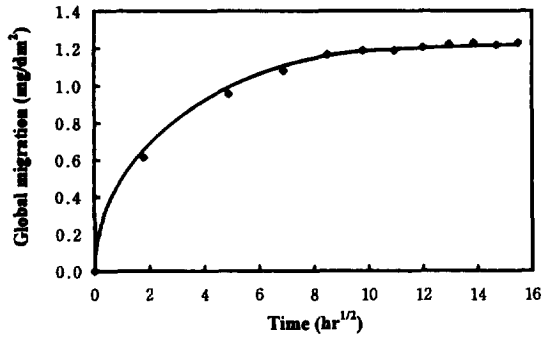


Fig. 2. Changes in global migration from casted polypropylene film (CPP-6) into 95% ethanol at 40°C as a function of time.

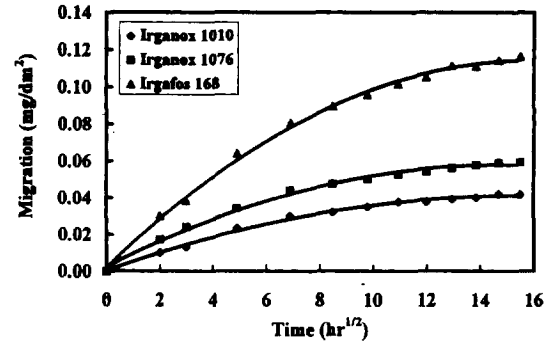


Fig. 3. Changes in specific migration of Irganox 1010, Irganox 1076 and Irgafos 168 from casted polypropylene film (CPP-6) into 95% ethanol at 40°C as a function of time.

면효과(surface effect)는 이행단계 초기에서 이행량 곡선이 급히 상승하는 것으로 분명하여진다. 그러나 일정 이행시간대가 지나면 이행량은 Fick의 확산법칙에 따라 이행시간의 제곱근에 정비례하여 비교적 완만하게 증가하다가 이행 말기에는 거의 변화가 없어진다. 이와 같은 포장재에서의 저분자물질의 이행은 포장재내에서의 물질의 확산계수와 포장재와 식품시뮬란트사이의 이행대상물질의 분배계수에 좌우된다고 알려져 있다.[19]

본 실험에 나타난 현상은 Baner 등[5]의 연구에서 잘 설명되어 있다. 즉 어떤 이행물질 i가 t시간 동안 확산계수 D_i를 갖는 포장재에서 이동하는 거리를 x_i라 하고 식품시뮬란트에서 확산계수 D_{FS}로 같은 t시간 동안 포장재로 이동하는 거리를 x_{FS}라 한다면 확산법칙에 따라 $x_i/x_{FS} = (D_i/D_{FS})^{1/2}$이 된다. 만약 $x_i \ll x_{FS}$이면 포장재내의 이행물질 i는 포장재에서 이행되기전에 식품시뮬란트분자들에 의하여 'overrun'될 것이다. 그러나 만약 $x_i \gg x_{FS}$이면 물질 i의 포장재로부터의 이행은 식품시뮬란트가 포장재로 이행하는 것에 의하여 영향을 받지 않을 것이다. 예를 들어 n-heptane, iso-octane 또는 에탄올 등의 용매성 시뮬란트는 $D_i \ll D_{FS}$이고 이는 대부분의 포장재 첨가물에 적용된다. 이 때 만약 포장재와 시뮬란트사이의 분배계수 $K_{P/FS}$가 n-heptane의 경우와 같이 1에 가까우면 식품시뮬란트가 포장재에 쉽게 용해되어 이행 초기에 시뮬란트가 포장재내로 흡수되는 양이 매우 커지기 때문에 포장재의 swelling으로 인한 포장재내의 거의 모든 첨가물이 추출된다. 그에 반하여 에탄올에서와 같이 $K_{P/FS}$가 1보다 작을 경우에는 식품시뮬란트가 포장재로 흡수되는 양이 매우 작게 되어 물질의 확산계수 D_i, 결과적으로 물질의 이행이 거의 영향을 받지 않게 된다. 이와 같은 이론을 근거로 종합하여 보면 극성인 에탄올은 비극성인 폴리올레핀계포장재를 대상으로 할 경우 n-heptane보다 적합한 시뮬란트의 성질을 나타냄이 인정된다.

95% ethanol로의 항산화제와 안정제의 이행 kinetics

CPP필름(CPP-6)에서 이행시간에 따른 Irganox 1010, Irganox 1076과 Irgafos 168의 95% ethanol로의 이행 kinetics을 살펴 본 결과는 다음 Fig. 3과 같다. 각 항산화제와 안정제의 이행은 시간이 경과함에 따라 증가하였으며 초기 이행시간대인 1~2일 사이에 가장 높은 이행량의 증가를 나타내다가 그 후 서서히 증가하는 경향을 나타내었다. 이행량의 증가는 Irganox 1076, Irganox 1010, Irgafos 168의 순서로 크게 이루어졌다.

한편 초기 1~2일 이후의 이행량의 변화는 Fick의 법칙에 따라 시간의 제곱근에 비례하여 증가하는 양상을 나타냈다. 그러나 95% 에탄올을 시뮬란트로 이용하였을 경우 10일 후에도 각 첨가제의 이행량은 Table 5에 나타난 CPP-6 포장재시료중의 각 첨가제의 농도(M_∞)에는 도달되지 않은 것으로 미루어 포장재와 시뮬란트사이의 첨가물농도의 평형은 이루어지지 않은 상태로 판단된다. 이와 같은 시뮬란트에 따른 이행물질의 물리적 움직임 현상에 대하여는 Baner 등[5]과 Piringer[10]의 연구에 잘 설명되어 있다. 따라서 이와 같은 이행량의 변화 상태는 조사된 포장재 첨가재가 95% ethanol에서 특징적인 이행기작 상태를 나타내는 것으로 95% ethnol이 이행실험의 시뮬란트로 적합함을 입증한다고 볼 수 있다.

현재 아시아지역 및 미국과 유럽연합지역에서 적용하고 있는 총이행량의 실험방법과 규제치는 서로 상이하여 경우에 따라서는 포장재와 포장된 식품의 국제무역시 위생성의 차원에서 논란의 소지를 제공하고 있다. 특히 지방성식품으로의 이행량을 측정하는데 있어서 시뮬란트의 선택은 매우

중요한 의미를 갖고 있는데 이러한 관점에서 현재 사용되고 있는 olive oil이나 n-heptane에 대한 대체시뮬란트로서 에탄올은 대부분의 합성수지포장재와 반응성이 없고 시뮬란트로서 분석시 편리한 장점이 부각됨에 따라 에탄올이 특히 비극성합성수지인 폴리올레핀계포장재에 적합한 지방성시뮬란트로 인정되고 있다. 그러나 본 연구에서 일부 확인하였지만 기존의 olive oil과 같은 식용유나 n-heptane 등의 지방성식품시뮬란트보다 에탄올이 이행실험의 시뮬란트로 적합하다는 것을 입증하기 위하여는 보다 많은 연구가 수행될 필요가 있다.

감사의 말씀

본 연구는 1996년 한국과학재단 핵심전문연구(과제번호 961-0605-035-1)의 지원으로 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

국문요약

합성수지는 식품포장에서 매우 다양한 기능과 용도를 갖고 있어 사용이 증가되고 있는 추세이다. 그러나 합성수지포장재의 제조시 첨가되는 여러 첨가제는 식품으로 이행될 소지가 있어 소비자보호차원에서 문제가 야기되고 있다. 식품포장재에서의 물질이행을 규제하려면 우선적으로 총이행량과 개별성분들의 특정이행상태를 파악하여야 할 것이다. 이를 위하여는 이행실험을 위한 방법의 개발과 표준화 작업이 이루어져야 할 것이다. 그러나 아직까지 국내에서는 합성수지로부터의 물질이행에 대한 연구가 거의 되어 있지 않은 상태이다. 따라서 본 연구에서는 국내 합성수지식품포장재에서의 이행상태를 측정하여 포장재의 품질수준과 안전성을 평가하고 이행실험을 위한 분석방법상의 기술개발을 시도하였다. 그리고 아직까지 전 세계적으로 사용상 논란이 되고 있는 지방성식품용 시뮬란트인 olive유와 같은 식용유와 n-heptane의 적합성과 이의 대체 시뮬란트로서 에탄올의 적용 가능성을 검증할 목적으로 수행되었다. 또한 폴리올레핀계필름에서의 항산화제와 안정제의 이행량과 이행기작을 조사하고 국가간 이행실험방법상의 차이를 규명하고자 관련연구를 수행하였다. 국내산 폴리올레핀계 포장재로부터의 증발잔류물의 양(총이행량)을 국내 식품공전상의 실험방법에 따라 조사한 결과 기준치인 150 mg/l보다 훨씬 낮은 4.3~14.5 mg/l의 값을 나타냈다. 지방성식품의 시뮬란트별 총이행량을 상호 비교조사한 결과 에탄올은 기존의 n-heptane에서 얻어진 값과 가장 근접된 결과를 보인 반면 olive oil의 경우에는 상대적으로 높거나 재현성이 없는 측정치를 나타내었다. 그리고 폴리플로필렌필름에 대한 시간에 따른 총이행과 특정이행 kinetics 결과는 95% 에탄올이 최소한 폴리올레핀계포장재의 지방성식품시뮬란트로 olive oil이나 n-heptane을 대체할 수 있는 충분한 가능성이 있음을 보여주었다.

참고문헌

1. Risch, S.J.: Migration of toxicants, flavors, and odor-active sybstances from flexible packaging materials to food. *Food Technology,* **7**, 95-102 (1988).
2. Figge, K.: Plastics. *In Migration from food contact materials*, Katan, L.L. (eds.) Blackie Academic & Professional, London, pp. 77-108 (1996).
3. Castle, L.: Methodology. *In Migration from food contact materials*, Katan, L.L. (eds.) Blackie Academic & Professional, London, pp. 207-250 (1996).
4. Figge, K.: Migration of additives from plastic films into edible oils and fat simulants. *Food Cosmet. Toxicol.*, **10**, 815-28 (1972).
5. Baner, A.L., Franz, R. and Piringer, O.: Alternative fatty food simulants for polymer migration testing. *In Food packaging and preservation*, Mathlouthi, M. (eds.), Blackie Academic & Professional, pp. 23-47 (1994).
6. Schwartz, P.S,: Food packaging regulation in the United States. *Food Additives and Contaminants.* **5**, 537-541 (1988).
7. De Kruijf, N. and de Vos, R.H.: Global migration from packaging materials. IAPRI 7th World Conference on Packaging, 14.-17. April, Holland, 17.3-1 - 17.3-10 (1991).
8. Lickly, T. D., Bell, C.D. and Lehr, K.M.: The migration of Irganox 1010 antioxidant from high-density polyethylene and polypropylene into a series of potential fattyfood simulants. *Food Additives and Contaminants,* **7**(6), 805-814 (1990).

9. Figge, K. and Hilpert, H.A.: Migration of different additives from polyolefin specimens into ethanol 95% by vol., Test fat HB 307 and olive oil-A comparison. *Deutsche Lebensmittel Rundsch.*, **87**(1), 1-4 (1991).
10. Piringer, O.: Ethanol und Ethanol/Wasser-Gemische als Prüflebensmittel für die Migration aus Kunststoff. *Deutsch. Lebensmittel Rundsch.*, **86**(2), 35-39 (1990).
11. 식품공업협회. 식품공전 제6. 기구 및 용기 · 포장의 기준 규격. pp. 617 (1994).
12. CEN (Comité Européen de Normalisation): Methods of test for materials and articles in contact with foodstuffs. Part 2. Methods of test for overall migration from plastics into olive oil by total immersion. CEN029, CEN/TC 194/WG5/TG1 N13 (1990).
13. Macholz, R. and Lewerenz, H.J.: Lebensmitteltoxikologie. Springer-Verlag, Berlin, pp. 543 (1989).
14. Lichtenthaler, R.G. and Ranfelt, F.: Determination of antioxidants and their transformation products in polyethylene by high-performance liquid chromatography. *J. of Chromatography*, **149**, 553-560 (1978).
15. Haney, M.A. and Dark, W.A.: A reversed-phase high pressure liquid chromatographic method for analysis of additives in polyolefins. *J. of Chromatographic Science*, **18**, 655-659 (1980).
16. Till, D., Schwope, A.D., Ehntholt, D.J., Sidman, K.R., Whelan, R.H., Schwartz, P.S. and Reid, R.C.: Indirect food additive migration from polymeric food packaging materials. *Critical Reviews in Toxicology*, **18**(3), 161-188 (1987).
17. Gächter, R. and Müller, H.: Taschenbuch der Kunststoff-Additive. 3rd. Ed., Carl Hanser Verlag, München, pp. 50-65 (1989).
18. Lee, K.T., Franz, R. and Piringer, O.: The migration of Irganox 1076, Irganox 1010 and Irgafos 168 from polyolefin plastics into ethanol and ethanol/water mixtures as food simulants. *Food and Biotechnology*, **5**(4), 291-294 (1996).
19. Piringer, O.: Verpackungen für Lebensmittel. VCH Verlagsgesellschaft GmbH, Weinheim, pp. 137-155 (1993).