

플라스틱 필름에 대한 유기 용매의 전이 특성에 관한 연구

안 덕 준

충남 아산시 탕정면 갈산리 100 번지 선문대학교 응용생물과학부 식품과학 전공

Studies on the Migration behavior of various Printing Ink solvents of plastic films

Duek-Jun, An

Division of Food Resources and Manufacturing, SunMoon University

Abstract

The increasing use of plastics in food packaging materials has led to the issue of food-packaging mutual interactions from residues in the plastics. Plastic films are commonly printed by using solvent-based ink to decorate the packaged food for consumer attention. However, the residual solvents can not be completely removed and they can migrate into the contained food which lead to undesirable off-flavors. Partitioning (K_p) of printing ink solvents was studied in two types of plastic films with different chemical structure and polarity. At 25°C, K_p of toluene is higher than that of isopropanol in PP, but isopropanol showed higher K_p value than toluene in EVOH. This showed that polarity had a significant effect on the partitioning of printing ink solvents into the plastic films. Printing solvents had a higher affinity to the polymer with similar polarity than it did to the different one.

Key words : partitioning, residual printing ink solvent, structure and polarity

서론

식품 포장이란, 포장재 제조 자체를 포함하는 것은 물론이고 제조된 포장재가 바라던 목적을 수행하도록 하기 위하여 내용물에 적합한 포장재를 선택하는 일련의 과정을 포함한다. 그러나 최근에는 전통적인 조리 방법과는 달리 포장재와 내용물을 함께 가열하는 제품들이 등장함으로써, 포장재의 식품과의 접촉으로 인한 안전성 문제가 제기되고 있는 실정이다. 특히, 포장재에 널리 사용되고 있는 포장재 인쇄 용제의 경우는 잔류 용제가 전이 (migration) 작용에 의해 내용물로 이동하여 본래의 제품 향과는 다른 냄새를 소비자가 느끼게 되는

경우가 있다⁽¹⁾. 물론 이러한 잔존 용제의 전이가 내용물의 안전도에 영향을 미치는지는 아직 불분명하지만, 최근의 몇몇 사례 (컵 라면 용기, 과자 봉지 인쇄 용매) 에서 나타난 것처럼 내용물의 품질 및 안전성을 해칠 가능성은 충분히 존재하고 있다. 더구나 소득 수준의 향상으로 식품의 품질 및 안전성에 대한 소비자의 관심이 높아지고 있어, 식품 포장에 사용되는 포장재 및 인쇄 용제의 선택 및 이의 제조에 남다른 주의가 요구되고 있다.

포장용 용제의 전이 정도를 감소시키기 위해서는 우선 인쇄 후에 포장재에 남아있는 잔존 용제의 절대량을 감소시키는 것이 필요한데 이것은 인쇄 후 숙성 조건 개선 등을 통해 가능한 것으로 판단되고 있으며, 앞으로 많은 연구가 필요한 부분이다. 다른 방법은 포장 재료의 여러 화학적 및 물리적 특성 그리고 내용물의 특성을 이해하여 내용물의 특성에 맞는 포장재를 선택하는 것이

Corresponding author : Duek-Jun, An, Division of Food Resources and Manufacturing, SunMoon University #100 KalSan-Ri, Tangeong-Myeon, Asan-Si, ChungNam, Korea 336-840

다. 즉, 식품에 맞는 포장재를 선택하는 것인데, 이런 방법은 그 동안의 반복된 연구를 통하여 많은 가능성 있는 연구 결과를 보여 주고 있다⁽²⁻⁵⁾. 세 번째로, 용제의 전이 정도를 결정하는 요인들을 찾아내어 이런 현상들을 복잡한 실험 결과 없이 예측 할 수 있도록 하는 방법인데¹⁰, 아직도 많은 연구가 필요한 분야이다.

따라서, 이번 연구에서는 용제의 포장재로의 전이 또는 잔존 정도를 결정하는 요인들 중에서, 극성이 다른 용제와 포장 필름을 사용하여 이들 상호간의 전이 정도를 측정하여, 극성이 상호 반응에 미치는 영향을 조사해 보기로 하였다.

재료 및 방법

플라스틱 포장재의 물리적 특성

이번 실험에서는 폴리 프로필렌 (PP) 과 에틸렌 비닐 알코올 (EVOH)을 선택했다. 포장재 필름의 물리적 특성을 측정하였다. 우선 두께 측정용 micrometer를 이용하여 필름의 두께를 5 회 측정하였으며, 밀도는 ASTM D 1505-68 방법⁽¹¹⁾ 을 이용하였다. 재료는 비커, 2000 ml 실린더, 교반 장치, 물, 아이소 프로판올, carbon tetrachloride, ethanol 그리고 6 개의 보정 플라스틱 필름을 사용하였다. 결과는 다음 식을 이용하여 측정하였다.

$$X = a + ((x-y)(b-a)/(z-y))$$

여기서 a,b 는 측정하고자 하는 샘플의 위아래에 놓인 보정 플라스틱 필름의 밀도임

y, z 는 두 보정 플라스틱 (a,b) 의 실린더 밑에서부터의 거리를 말함.

x 는 측정하고자 하는 샘플의 실린더 밑에서부터의 거리를 말함

용제

99.9 % 순도를 가지고 있는 톨루엔과 아이소 프로판올을 Fisher Scientific Co.에서 구입하였다.

평형일의 측정

포장 용제와 식품 성분간의 전이 정도를 측정하는데는 분배 계수를 이용하는데, 먼저 25° C 에서 각각의 플라스틱 포장재 샘플이 있는 vial 에 인쇄 용제를 injection 한 후에 그 용제의 headspace 와 샘플이 없는 상태에서의 용제의 headspace 의 차이가 변하지 않고 일정한 지점을 평형일로 기록하였다.

분배 계수의 측정

분배 계수 (Kp) 는 평형으로 발생하는 열 역학의 직접적인 결과에 의해 초래되는 현상이며, 주어진 온도에서 두 용제 사이에 어떤 물질의 분배가 평형에 도달 할 때의 그 물질의 분배 정도를 나타낸다. 포장에서 분배 계수는 단위가 없으며, 어떤 용제의 한 부분에서의 농도와 다른 부분에서의 농도 비를 나타낸다. 이번 실험에서 분배 계수 (Kp) 값은 다음과 같이 측정되었다. 70 ml 유리병에 각각의 플라스틱 샘플 (1.0 gram) 을 채운 뒤에, 샘플을 채우지 않은 유리병과 함께 각각 밀봉한다. 각각의 포장 용제 0.1, 0.2, 0.4, 0.8 μ l 를 각기 유리병에 주입한 후, 25° C 에 보관한다. 미리 정해진 샘플과 용제와의 평형 시간이 경과 한 후에, 일정량을 채취하여 기체 분석을 실시하였다. 분석에 사용된 기체 크로마토그래피는 flame ionization 감지기를 가지고 있으며, 컬럼은 DB-1을 사용하였다. 조작 조건은 주입구 230° C, 컬럼 70° C, 감지기 230° C 이며, 이동상 기체로는 수소를 사용하였다. 실험은 3 회 반복됐으며, 결과는 다음의 식에 의해 측정되었다⁽¹²⁾.

$$Kp =$$

$$\frac{(\text{wt. of solvent in headspace in blank}) - (\text{wt. of solvent in headspace in with sample})}{\text{wt. of plastic film}}$$

$$\frac{(\text{wt. of solvent in 1 ml headspace in bottle with film})}{\text{density of air}}$$

결과 및 고찰

필름의 밀도 및 두께

Hercules Co. 에서 제공한 PP 는 1 ml 두께를 가지고 있는 식품 포장용 필름이고 밀도는 0.90 g/cc 이며, EVAL Co. of America 에서 제공한 EVOH 는 44 mol. % 의 에틸렌 함량을, 두께는 0.8 mil 그리고 밀도는 1.15 g/cc 이다.

평형일의 측정

25°C 에서 용제의 평형일을 측정하였다. 평형점은 각각의 용제 0.4 μl 를 control 과 플라스틱 필름 샘플이 있는 vial 에 투입하여 10 시간 동안 기화 시킨 뒤 두 vial 의 headspace 차이가 변하지 않은 시점으로 측정하였다. 비극성인 PP 필름에서 isopropanol 은 평형에 2일이 그리고 toluene 은 5 일이 소요되었다. 극성인 EVOH 필름에서는 isopropanol 은 4일이 그리고 toluene 은 2 일이 소요되었다. 이러한 결과는 비극성인 PP 필름은 상대적으로 극성인 isopropanol 보다 비극성인 toluene과 많은 상호 반응을 일으킴을 알 수 있으며 그러한 이유로 평형에 도달하는데 상대적으로 많은 시간이 소요되는 것으로 생각된다. 이러한 경향은 PP 필름에서도 같은 현상으로 나타나고 있다. 따라서 필름과 인쇄 용제의 극성과 비극성 성질이 상호 반응에 상당한 영향을 미치는 것으로 생각된다.

표 1. 다양한 농도에서 톨루엔 용제의 PP 필름에 대한 분배 계수

용 제	부피 (μl)	농도 (ppm)	분배계수 (Kp)	평균
톨루엔	0.1	17.04	0.2643	0.2652
		17.04	0.2579	
		17.07	0.2625	
	0.2	33.95	0.2602	
		34.15	0.2674	
		34.15	0.2645	
	0.4	68.43	0.2614	
		68.17	0.2628	
		68.43	0.2605	
0.8	136.33	0.2814		
	135.80	0.2675		
	135.80	0.2731		

표 2. 다양한 농도에서 톨루엔 용제의 EVOH 필름에 대한 분배 계수

용 제	부피 (μl)	농도 (ppm)	분배계수 (Kp)	평균
톨루엔	0.1	17.04	0.0906	0.0917
		17.04	0.0984	
		17.07	0.0936	
	0.2	34.08	0.1041	
		34.15	0.0997	
		34.15	0.1011	
0.4	68.17	0.0991		
	67.90	0.0996		
	67.90	0.0992		
0.8	136.33	0.0914		
	135.80	0.0886		
	135.80	0.0901		

표 3. 다양한 농도에서 아이소 프로판올 용제의 PP 및 EVOH 필름에 대한 분배 계수

용 제	부피 (μl)	농도 (ppm)	분배계수 (Kp)	평균
아이소프로판올	0.1	15.47	0.0741	0.0717
		15.47	0.0704	
		15.44	0.0721	
	0.2	30.94	0.0771	
		30.94	0.0790	
		30.94	0.0781	
	0.4	61.54	0.0703	
		61.75	0.0698	
		61.99	0.0701	
0.8	123.02	0.0751		
	123.50	0.0747		
	123.50	0.0751		

표 4. 다양한 농도에서 아이소 프로판올 용제의 EVOH 필름에 대한 분배 계수

용 제	부피 (μl)	농도 (ppm)	분배계수 (Kp)	평균
아이소프로판올	0.1	15.41	0.1798	0.1814
		15.41	0.1804	
		15.41	0.1805	
	0.2	30.94	0.1592	
		30.88	0.1638	
		30.81	0.1622	
	0.4	61.50	0.1954	
		61.50	0.1992	
		61.87	0.1970	
0.8	123.49	0.1881		
	123.49	0.1804		
	123.98	0.1838		

인쇄 용제의 각각의 필름에서의 분배 계수 (Kp)

톨루엔과 아이소 프로판올 용제의 PP 및 EVOH 필름에 대한 분배 계수를 25°C 에서 (10-150 ppm) 범위에서는 측정하였으며, 결과는 표 1-4 에 기록하였다.

용제의 실험 농도 범위에서 분배 계수는 일정한 값을 보여 주었으며, 이는 분배 계수는 용제의 농도에 일정한 범위에서는 무관함을 보여 주는 결과이다. 비극성 성질을 가지고 있는 PP 필름은 극성 성질을 가지고 있는 아이소 프로판올보다 비극성인 톨루엔에 상대적으로 높은 분배 계수를 보여 주었다. 또한 극성 성질을 가지고 있는 에틸렌 비닐 알코올 필름은 역시 극성 성질을 가지고 있는 아이소 프로판올과의 반응에 톨루엔 보다 상대적으로 높은 분배 계수를 보여 주었다. 이러한 결과는 포장재와 용제의 상호 작용에 극성의 차이가 중요한 역할을 한다는 것을 보여 주었다. 즉 유사한 polarity를 갖는 물질들의 상호 작용이 그렇지 못한 물질들 보다 크다는 사실을 알 수 있었다.

또한, 한 가지 주목 할 만한 사실은 용제의 극성 변화에 따른 분배 계수의 변화가 PP 보다는 EVOH에서 상대적으로 적다는 점이다. 용제가 극성에서 비극성으로 변함에 따라, PP 필름에 대한 분배 계수는 약 3.7 배 증가하였다. 그러나, 용제가 비극성에서 극성으로 변함에 따라 EVOH 필름에 대한 분배 계수는 약 2 배 정도 증가하는데 그쳤다. 이것은 분배 현상을 결정하는데 극성 정도 차이 이외의 다른 요인이 존재한다는 것을 반해 주는 것이라 할 수 있다. 필름 두께로는 폴리 프로필렌이 더 두꺼운데도 이러한 현상이 발생한 이유는 우선적으로 두 필름 사이의 밀도 차이에 기인한다고 볼 수 있다. 과거의 연구 사례에서⁽¹³⁾, 밀도는 포장재와 내용물의 상호 작용을 결정하는 중요한 요인이라는 결과들이 제시된 적이 있었는데, 이러한 현상이 이번 실험에서 다시 한번 확인되었다. 즉 필름의 밀도가 높을 경우에는, 전이의 과정을 통제하는 중요한 과정인 전이 물질의 필름으로의 adsorption 과 permeation 을 필름의 구조적 견고성으로 억제함으로써 분배 계수의 값이 낮아지게 되는 것으로 생각된다.

분배 현상의 예측 가능성

이번 실험을 통해서 식품 포장재와 내용물사이의 상호 반응에는 일정한 규칙이 존재한다는 사실을 보여 주었다. 즉 상호 작용의 결과로 생긴 분배 계수는 필름 자

체의 화학 구조 및 밀도 그리고 식품 성분의 화학적 특성 등에 따라 결정됨을 보여 주었다. 그러나 이런 상호 반응을 결정하는 요인들은 이외에도 상당히 많은 부분이 밝혀지지 않은 것이 현실이다. 따라서 포장재와 내용물의 상호 반응을 제어하는 중요한 요인들을 모두 밝혀 내어 이를 수식화 하여 식품 성분별로 상호 반응 정도를 예측 할 수 있는 반응식을 만든다면, 업계에서는 매우 유용하게 사용될 수 있을 것으로 판단된다. 현재로 가능성 있는 방법은 식품 성분 중에서 포장재와의 상호 반응에 가장 많은 영향을 미치는 지방 성분은 지방산 종류별, 단백질의 경우도 아미노산 종류 별로 세분화하여 밀도가 각기 다른 다양한 포장재와의 상호 반응 정도를 개별적으로 측정하여 이를 자료화한다면, 포장재 제조 업체는 물론이고 식품 가공 업체의 신제품 개발시 용기 재질 선정의 어려움을 최소화하여 용기 선정 및 테스트에 들어가는 비용 및 시간을 절약하고 또한 내용물의 품질을 높일 수 있을 것으로 기대된다. 또한 소비자의 입장에서 즉석 식품 용기 안전성에 대한 막연한 두려움이 줄어들게 되어 국민 식생활 개선에 큰 기여를 할 수 있을 것으로 생각된다.

결론

극성과 밀도 다른 포장재와 역시 화학적 성질이 다른 두 가지 유기 인쇄 용제와 상호 반응 정도를 측정하였다. 이번 실험을 통하여 포장재와 내용물의 극성 정도의 유사성은 상호 반응에 중요한 영향을 미치고 있었으며, 필름의 밀도와 같은 물리적 성질 또한 상호 반응을 결정하는 요인으로 판명되었다. 즉 포장재와 내용물의 극성 차이가 적을 경우에는 그렇지 않은 경우보다 상호 반응 정도가 훨씬 커짐을 알 수가 있으며, 극성도에 관계없이 필름의 밀도가 높아질수록 상호 반응 정도는 감소함을 보여 주었다. 그러나 이러한 결과를 잘 활용하기 위해서는 이런 상호 반응 현상을 과학적인 지표를 이용해 설명할 필요가 있을 것이다. 즉 같은 극성 물질이라도 극성의 정도 그리고 비극성의 정도가 각기 다르므로 수 없이 많은 식품 성분과의 상호 반응 정도를 예측하기 위해서는 물리/화학적 수치적 지표 개발이 필요하다고 생각하며, 이를 위해서는 다양한 포장재와 내용물을 이용한 실험이 추가로 요구되어 지고 있다.

감사의 글

이번 연구에 포장재 및 내용물을 지원해 주신 (주) 이생과 제일제당에 감사 드립니다.

문헌

1. Goldenberg, N. and Matherson, H. R. : Off-flavor in foods, summary of experience. Chem. and Ind. 551 (1975)
2. Gilbert, S. G. : Migration of minor constituents from food packaging materials. J. Food Sci., 41(4), 995 (1976)
3. Kinigakis, P., Milts, J, and Gilbert, S.. G. : Partition of VCM in plasticized PVC/Food simulant system. J. Food Processing and Preser. 11, 247 (1987)
4. Heydanek, M. G. Jr., Woolford, G., and Baugh, L.C. : Premiums and coupons as a potential source of objectionable flavor in cereal product. J. Food Sci. 44 (3), 850 (1979)
5. Bieber, W. D., figge, K. and Koch, J. : Interaction between plastics packaging materials and food stuffs with different fat content and fat release properities. Food Additives and Contaminants. 2(2), 113 (1985)
6. Charara, Z. N., Williams, J. W., Schmidt, R. H., and Marshall, M. R. : Orange flavor absorption into various polymeric packaging materials. J. Food Sci 57 (3), 963 (1992)
7. Halek, G. W., and Chan, A. : Partitioning and absolute flavor threshold interactions of aliphatic food packaging solvent homologs in high-fat cookies. J. Food Sci., 59(2), 420 (1994)
8. Hirose, K., Harte, B. R., Giacin, J. R., Milts, J. and Stine, C. : Sorption of d-limonene by sealant films and effect on mechanical properties. In Food and Packaging Interactions, Ch.3, 28 (1988)
9. Heasook, M.G., Woolford, G., and Baugh, L. C. : Volatiles in packaging materials. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 30(3), 255 (1990)
10. Mohny, S. M., Hernandez, R. J., Giacin, J. R., Harte, B. R., Miltz, J. : Permeability and solubility of d-limonene vapor in cereal package liners. J. Food Sci., 53 (1), 253 (1987)
11. Halek., G. W and Levinson, J. J. : Partitioning behavior and off-flavor thresholds in cookies form plastic packaging film printing ink compounds. J. Food Sci., 53(6), 1806 (1988)
12. A.S.T.M. : Standard test methods for density of plastics by the density-gradient technique. Annual Book of A.S.T.M. Standards, 530 (1979)
13. Letinski, J. and Halek, G. W. : Interaction of citrus flavor compounds with polypropylene films of varying crystallinities. J. Food Sci., 57(2), 481 (1992)