

전자레인지 조리 식품 용기의 용출 특성 비교

안 덕준 · 유승석*

선문대학교 응용생물과학부 식품과학전공 · 호남대학교 조리과학학과*

Comparison of extracted amounts and patterns of microwavable ready-to-meal plastic packaging materials

Duek-Jun, An · Seung-Seok, Yoo*

Division of Food Resources and Manufacturing, SunMoon University · Department of Culinary Science, Honam University*

Abstract

Increasing use of plastics in food packaging materials has led to the issue of food-plastic packaging materials' mutual interactions. Rapid development of new microwavable ready-to-meal products requires suitable plastic packaging materials for safe heating with the contained food. However, data is still required to diminish consumers' safety concern about ready to meal packaging materials. Amounts and patterns of extracted materials from the ready-to-meal packaging materials of Korea and Japan by heat treatments (120°C for 30 min.) was investigated and compared by using Gas chromatography. Total peak number of extracted materials from Korea packaging materials was six while that of extracted materials from Japan's was only two. Moreover, the extracted amounts of packaging materials from Korea company was much higher than those of Japan's. Additional research is needed to justify the reason why extracted materials from packaging materials from Korea be much more occurred, and how the amounts from Korea packaging materials can be reduced.

Key word : extracted amounts, ready-to-meal, plastic packaging materials

서 론

생활 수준의 향상 및 맞벌이 부부의 증가 등으로 인하여 간편하게 조리하여 섭취 할 수 있는 즉석 식품 개발은 여러 식품 회사의 중요한 관심사로 부각되고 있어 다양한 종류의

즉석 조리 식품이 개발 보급 되고 있다. 실제로 이러한 즉석 조리 식품의 매출이 업계의 시장 확대에 큰 역할을 하고 있으며 그 발전 가능성은 매우 높다고 할 수 있다.

그러나 이러한 즉석 식품의 가공 및 저장 기술 발달과 함께 해결해야 할 문제가 식품을 담는 용기 및 리드 필름 개선 이라고 할 것이다. 90년대 중반에 발생했던 과자 포장재에서의 인쇄 용제 검출 문제¹⁻⁸⁾, 과일 주스 금속 캔에서의 중금속 검출 문제⁹⁾에서부터 최근에는 즉석 유통면 용기에서의 환경 호르몬 의심 물질의 검출¹⁰⁻¹³⁾ 등 즉석 식품 발달 및 보

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

급 확대로 인한 포장재의 안전성 문제가 중요한 이슈로 부각되고 있으며, 소비자의 관심 또한 매우 높은 형편이다. 그러나 이러한 문제의 발생 원인 분석 및 개선에 대한 노력보다는 일시적인 문제 제기 또는 플라스틱 용기의 종이로의 대체 쪽에 많은 관심이 집중되고 있어 근본적인 문제 해결에 많은 어려움을 주고 있다. 또한 포장재 제조업체 자체의 영세성 및 식품 대기업과의 유기적인 협력의 부족은 용기 및 리드 필름의 품질 개선 및 개발을 더욱 어렵게 만들고 있다. 그러나 현실은 선진국 특히 일본 업체와의 기술적인 차이 및 이로 인한 용출 물질 과다로 인한 막연한 소비자의 두려움으로 즉석 식품의 소비 확대 및 다양한 신제품 개발 및 보급 확대에 걸림돌로 작용하고 있어 고부가가치의 다양한 즉석 식품 개발에 많은 어려움을 주고 있다.

따라서 이번 연구에서는 기체 분석기를 통하여 국내·외 즉석 식품 용기 및 리드 필름을 전자레인지 가열 조건에서 가열 처리하여, 가열시 용출되는 물질에 대한 절대량 및 용출 pattern 분석을 실시하였다. 이를 통하여 우선 국내 즉석 식품 용기의 품질 수준을 확인하고, 다음으로는 외국 제품과 국내 제품과의 품질 차이를 비교하여 국내 제품의 개선 방향을 설정하여 용기 개발에 참고 자료로 하고자 한다. 또한 즉석 식품 포장재에서 용출 물질이 발생하는 근본적인 원인을 규명함과 동시에 개선 방안을 실험 결과를 통해 제시하여 선진국 수준에 적합한 용기 및 리드 필름 개발에 이용하고자 한다.

재료 및 방법

플라스틱 포장재

포장재로는 국내 즉석 식품 리드 필름 5 가지, 국내 식품 용기 3 가지, 일본 산 즉석 식품 리드 필름 2 가지, 일본산 즉석 식품 용기 3 가지를 사용하였다. 리드 필름의 구조는 모두 EVOH/PP이고, 즉석 식품 용기는 PP/EVOH/PP이다. 개별 포장재로는 폴리프로필렌과 에틸렌 비닐 알코올 등을 사용하였다.

인쇄 용제

99.99% 순도를 가지고 있는 툴루엔, 아이소 프로파놀, 메틸 에틸 케톤, 에틸 아세테이트 등을 Fisher Scientific Co.에서 구입하였다.

플라스틱 포장재의 물리적 특성

우선 두께 측정용 micrometer를 이용하여 필름의 두께를 5 회 측정하였으며, 밀도는 ASTM D 1505-68 방법¹⁴⁾을 이용하였으며, 재료는 비커, 2000 ml 실린더, 교반 장치, 물, 아이소 프로파놀, 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, b는 측정하고자 하는 샘플의 위아래에 놓인 보정 플라스틱 필름의 밀도임.

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

x는 측정하고자 하는 샘플의 실린더 밑에서부터의 거리를 말함.

평형일의 측정

포장 용제와 식품 성분간의 전이 정도를 측정하는데는 분배 계수를 이용하는데, 먼저 25°C에서 각각의 플라스틱 포장재 샘플이 있는 vial에 인쇄 용제를 injection한 후에 그 용제의 headspace와 샘플이 없는 상태에서의 용제의 headspace의 차이가 변하지 않고 일정한 지점을 평형일로 기록하였다.

분배 계수의 측정

분배 계수(K_p)는 평형으로 발생되는 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(K_p) 값은 다음과 같이 측정되었다¹⁵⁾. 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 l를 각기 유리병에 주입한 후, 25°C에 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°C이며, 이동상 기체로는 수소를 사용하였다. 실험은 3 회 반복됐으며, 결과는 다음의 식에 위해 측정되었다.

$$K_p = \frac{wt. \text{ of solvent in headspace in blank} - wt. \text{ of solvent in headspace in with sample}}{\frac{wt. \text{ of plastic film}}{wt. \text{ of solvent in } 1ml \text{ headspace in bottle with film}} \cdot density \text{ of air}}$$

즉석 식품 리드 필름 용출량 측정 방법

인쇄 용제에 대한 보정 곡선 작성

각각의 인쇄 용제를 0.1, 0.2, 0.4, 0.8 μ l씩 septum으로 밀봉된 60 μ l vial에 injection한 후 24 시간 동안 상온에서 기화시켰다. 각각의 vial에서 gas tight 실린지를 이용하여 200 μ l씩 뽑아서 이를 기체 분석기에 injection 하였다. 각각의 용제의 부피에 따른 기체 분석기의 peak area와의 관계를 식으로 만들어 이를 보정 곡선(calibration curve)으로 사용하였다. 사용되는 기체 분석기는 Varian 3800을, DB-1 컬럼을 사용하였으며, 컬럼 온도는 70°C에서 30 분간 holding하였다. 분석에 사용된 기체 크로마토그래피는 flame ionization 감지기를 가지고 있었다. 조작 조건은 주입구 230°C, 컬럼 70°C, 감지기 230°C이며, 이동상 기체로는 질소, 검지기 기체로는 공기와 수소를 사용하였다.

리드 필름 용출량 측정

각각의 리드 필름 포장 재료(1.0 gram)를 매우 잘게 절단한 후 vials에 투입 한 후 120°C에서 30 분간 가열하였다. 가열 후에는 headspace 200 μ l를 실린지를 이용하여 기체 분석기에 투입하여 용출된 물질 특성에 대한 분석 실험을 진행하였다. 사용되는 기체 분석기는 Varian 3800을, DB-1 컬럼을 사용하였으며, 컬럼 온도는 70°C에서 30 분간 holding하였다.

즉석 식품 용기 용출량 측정 방법

포장재를 10°C에서 24 시간, 15°C에서 24 시간, 20°C에서 24 시간 동안 저온 숙성시킨다. 각각의 포장 재료(1.0 gram)를 매우 잘게 절단 한 후 60 ml vials에 투입 한 후 septum으로 밀봉한 후, 120°C에서 30 분간 가열한다. 가열 후에는 기체 밀봉 실린지를 이용하여 vial의 headspace 200 μ l을 기체분석기에 투입하여 용출 물질의 종류 및 양을 peak time 및 peak area로써 표시한다. 용출된 물질 특성

에 대한 분석 실험을 진행한다. 사용되는 기체 분석기는 Varian 3800을 컬럼으로는 supelcowax-100을 사용하였으며, 컬럼 온도는 70°C에서 10분간 holding한 후, 1분에 5°C 간격으로 온도를 상승시키고 200°C에서 20 분간 holding하였다. 분석에 사용된 기체 크로마토그래피는 flame ionization을 감지기로 사용하였다. 조작 조건은 주입구 230°C, 컬럼 70°C, 감지기 230°C이며, 이동상 기체로는 질소, 검지기 기체로는 공기와 수소를 사용하였다.

결과 및 고찰

필름의 밀도 및 두께

Hercules Co. 에서 제공한 PP는 1 μ l 두께를 가지고 있는 식품 포장용 필름이고 밀도는 0.90 g/cc이며, EVAL Co. of America에서 제공한 EVOH는 44 mo %의 에틸렌 함량을, 두께는 0.8 mil 그리고 밀도는 1.15 g/cc이다.

평형일의 측정

25°C에서 용제의 평형일을 측정하였다. 평형점은 각각의 용제 0.4 μ l를 control 과 플라스틱 필름 샘플이 있는 vial에 투입하여 10 시간 동안 기화 시킨 뒤 두 vial의 headspace 차이가 변하지 않은 시점으로 측정하였다. 비극성인 PP필름에서 isopropanol은 평형에 2일이 그리고 toluene은 5일이 소요되었다. 극성인 EVOH 필름에서는 isopropanol은 4일이 그리고 toluene은 2일이 소요되었다. 이러한 결과는 비극성인 PP 필름은 상대적으로 극성인 isopropanol보다 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.

인쇄 용제의 각각의 즉석 리드 필름에서의 분배 계수 (Kp)

톨루엔과 아이소 프로파놀 용제의 PP 및 EVOH 필름에 대한 분배 계수를 25°C에서 (10~150 ppm) 범위에서 측정 하였으며, 결과는 표 1-4에 기록하였다. 용제의 실험 농도 범위에서 분배 계수는 일정한 값을 보여 주었으며, 이는 분 배 계수는 용제의 농도에 일정한 범위에서 무관함을 보여 주는 결과이다. 비극성 성질을 가지고 있는 PP 필름은 극성 성질을 가지고 있는 아이소 프로파놀보다 비극성인 톨루엔에 상대적으로 높은 분배 계수를 보여 주었다. 또한 극성 성 질을 가지고 있는 에틸렌 비닐 알코올 필름은 역시 극성 성 질을 가지고 있는 아이소 프로파놀과의 반응에 톨루엔 보다 상대적으로 높은 분배 계수를 보여 주었다. 이러한 결과는 포장재와 용제의 상호 작용에 극성의 차이가 중요한 역할을 한다는 것을 보여 주는 것이다. 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 따

른 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 분 배 현상을 결정하는데 극성 정도 차이 이외의 다른 요인이 존재한다는 것을 말해 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 사례에서¹⁶⁾, 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 permeation을 필름의 구조적 견고성으로 억제함으로서 분배 계수의 값이 낮아지게 되는 것으로 생각된다.

표 1. 다양한 농도에서 톨루엔 용제의 PP 필름에 대한 분 배 계수

용 제	부피(μ)	농도(ppm)	분배 계수(Kp)	평 균
톨루엔	0.1	17.04	0.2643	
		17.04	0.2579	0.2652
		17.07	0.2625	
	0.2	33.95	0.2602	
		34.15	0.2674	0.2660
		34.15	0.2645	
	0.4	68.43	0.2614	
		68.17	0.2628	0.2574
		68.43	0.2605	
	0.8	136.33	0.2814	
		135.80	0.2675	0.2703
		135.80	0.2731	

표 2. 다양한 농도에서 아이소 프로파놀 용제의 PP 필름에 대한 분배 계수

용 제	부피(μ)	농도(ppm)	분배 계수(Kp)	평 균
아이소프로파놀	0.1	15.47	0.0741	
		15.47	0.0704	0.0717
		15.44	0.0721	
	0.2	30.94	0.0771	
		30.94	0.0790	0.0781
		30.94	0.0781	
	0.4	61.51	0.0703	
		61.75	0.0698	0.0703
		61.99	0.0701	
	0.8	123.02	0.0751	
		123.50	0.0747	0.0756
		123.50	0.0751	

표 3. 다양한 농도에서 톨루엔 용제의 EVOH 필름에 대한 분배 계수

용제	부피(μ)	농도(ppm)	분배 계수(Kp)	평균
톨루엔	0.1	17.04	0.0906	
		17.07	0.0984	0.0917
		17.07	0.0936	
	0.2	34.08	0.1041	
		34.15	0.0997	0.0995
		34.15	0.1011	
	0.4	68.17	0.0991	
		67.90	0.0996	0.0989
		67.90	0.0992	
	0.8	136.33	0.0914	
		135.80	0.0886	0.0902
		135.80	0.0901	

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

용제	부피(μ)	농도(ppm)	분배 계수(Kp)	평균
아이소프로파놀	0.1	15.41	0.1798	
		15.41	0.1804	0.1814
		15.41	0.1805	
	0.2	30.94	0.1592	
		30.88	0.1638	0.1637
		30.81	0.1622	
	0.4	61.50	0.1954	
		61.50	0.1992	0.1965
		61.87	0.1970	
	0.8	123.49	0.1881	
		123.49	0.1804	0.1830
		123.98	0.1838	

즉석 식품 포장재 리드 필름 인쇄 용제 용출 pattern

국내산 리드 필름과 일본산 리드 필름의 용출 결과는 표 5와 같다. 표 5에서 보듯이 국산 리드 필름에 비하여 일본 리드 필름에서 용출 물질의 종류 및 용출량이 현저하게 낮음을 발견할 수 있다. 물론 국내산 리드 필름도 기준치 이하로 검출되고 있지만 일본산 리드 필름에 비해서는 약 20정도

많은 용출량을 보이고 있다.

리드 필름에서 잔존 인쇄 용제를 감소시키는 방안으로는 숙성 조건 개선 그리고 인쇄 용제 조성 변경 등의 방법 등을 제안 할 수 있으며, 이미 기초 실험을 통해서 그 효과를 확인하였으며, 추가 현장 확인실험을 통하여 적용 범위 및 효과 증대 방안을 실용화하려고 한다. 인쇄 용제 조성 변경 방

표 5. 즉석 식품 리드 필름 용출 pattern

RT (min.)	국산 리드 필름 peak 면적	일본 산 리드 필름 peak 면적
2.064	8.39	
2.403	20.29	
2.863	1.30	
3.098		2.89
3.151	21.39	
3.246		4.65
3.374	83.81	
7.298	9.22	
총 면적	144.40	7.54

안은 용출량 감소 뿐만 아니라 내용물의 수분, 지방, 탄수화물 그리고 단백질 함량에 따른 내용물로의 인쇄 용제 전이량을 감소시킬 수 있다는 범에서 그 가능성성이 높을 것으로 판단된다.

즉석 포장재 용기 용출 pattern

실험 결과 중 국산 즉석 포장 용기와 일본산 용기 3 가지의 용출 결과는 표 6과 같다. 표 6에서 보듯이 국산 용기는 일본 용기에 비하여 용출 물질의 종류 및 용출 면적에 비하여 높은 면적 값을 보여 주었다. 이러한 용출 면적은 절대치에 있어서는 매우 적은 양으로 기준치 이하로 판단되지만, 일본 제품에 비하여는 높은 수치이므로 개선이 필요한 상황이다. 결과의 정확한 이해를 위해서 추후 용출 물질의 구조 분석 및 정량 분석이 진행 될 계획이다. 이러한 용출의 원인이 되는 포장 재료는 폴리프로필렌/접착제/에틸렌 비일 알코올/접착제/폴리프로필렌 구성 성분 중 폴리프로필렌이라는 사실이 기초 실험을 통해 확인됐었다. 이러한 필름의 즉

석 용기의 용출량 감소 방안으로는 필름의 밀도를 높이는 방안이 가장 유력한 방법으로 판단되며, 이미 기초 실험을 통하여 그 효과를 확인하였다. 향후에는 필름의 밀도 변경 및 숙성 조건 개선을 동시에 적용하여 그 효과를 극대화 할 예정이다.

결 론

극성과 밀도 다른 포장재와 역시 화학적 성질이 다른 두 가지 유기 인쇄 용제와 상호 반응 정도를 측정하였다. 이번 실험을 통하여 포장재와 내용물의 극성 정도의 유사성을 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 결

표 6. 즉석 식품 용기 용출 pattern

RT (min.)	국산 용기 peak 면적	일본 용기 A peak 면적	일본 용기 B peak 면적	일본 용기 C peak 면적
2.556		21.29		
2.562			10.08	
3.093		14.18		4.52
3.249		16.65		8.03
3.424		13.35		5.78
4.171	21			
4.492	114			
4.569	213			
4.784	302			
4.915	128			
5.269	76			
7.380	38			
8.142				4.52
9.988	45			
12.122			5.10	
총 면적	937	65.47	15.18	22.85

과를 잘 활용하기 위해서는 이런 상호 반응 현상을 과학적인 지표를 이용해 설명 할 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/화학적인 수치적 지표 개발이 필요하다고 생각하며, 이를 위해서는 다양한 포장재와 내용물을 이용한 실험이 추가로 요구되어지고 있다.

감사의 글

이번 연구에 포장재 및 내용물을 지원해 주신 제일제당에 감사 드립니다.

참고문헌

1. Gilbert, S.G. : Migration of minor constituents from food packaging materials. *J. Food Sci.*, 41, 995(1976).
2. Halek, G.W. and Hatzidimitriu, E. : Partition coefficients of food package printing ink solvents in soybean oil, chocolate liquor, and a high fat baked product. *J. Food Sci.*, 53, 568(1988).
3. 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, 850(1979).
4. Heasook, Kim-Kang. : Volatiles in packaging materials. *Critical Reviews in Food science and Nutrition*, 29, 255(1990).
5. Ashby, R. : Migration from polyethylene terephthalate under all conditions of use. *Food Additives and Contaminants*, 5, 485 - 492(1988).
6. Lawson, G. and Lawson, C. : Contaminant migration from food packaging laminates used for heat and eat meals *Fresenius. J. Anal. Chem.*, 354, 483(1996).
7. Bieber, W. D., figge, K. and Koch, J. : Interaction between plastics packaging materials and food stuffs with different fat content and fat release properties. *Food Additives and Contaminants*, 2(2), 113(1985).
8. 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).
9. 이덕행 : 식품중의 미량 금속에 관한 조사 연구(통조림 식품의 금속 용출 변화 및 수은 함량에 대하여). 서울시 보건 연구소 보, 11, 181(1975).
10. 조남준, 김목순, 허향록, 이규남 : Polystyrene 용기중의 잔존 휘발성 물질에 관한 조사. 서울시 보건환경연구소.
11. 김복성, 이종옥, 김영주 : 합성 수지제 용기 중 잔존 모노머에 관한 연구(II). 국립보건원보, 18, 383(1981).
12. Lau, O.W., Lung, M.T. & Mok, C.S. : Distillation-extraction of styrene migrations from polystyrene containers to foods by gas chromatography. *International Journal of Food Science and Technology*, 30, 397-404(1995).
13. 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).
14. 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).
15. 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).
16. Letinski, J. and Halek, G.W. : Interaction of citrus flavor compounds with polypropylene films of varying crystallinities. *J. Food Sci.*, 57(2), 481(1992).