

각 국가 권역별 이행 실험방법에 따른 고온가열 식품포장재의 시뮬란트별 총이행량 비교

이근택[†] · 김동주
강릉대학교 식품과학과

Comparison of the Overall Migration Values from Various Plastic Food Packaging Materials into Food Simulants Under High Temperature Testing Conditions as Described in the Regulations of Different Country areas

Keun-Taik Lee[†] and Dong-Joo Kim

Dept. of Food Science, Kangnung National University, Kangnung 210-702, Korea

ABSTRACT – The actual overall migration data obtained from plastic food packaging materials into food simulants under high temperature testing conditions as described in the regulations of European Union, USA, and Korea or Japan were compared. Overall migration values(OMVs) with non-fatty food simulants under high temperature conditions were observed to be generally below 2.5 mg/dm² except polyamides(CPA and PA 6,6) which were tested at 121°C for 2 hrs. As for the fatty food simulants, the OMVs with soybean oil were higher than other simulants. Among the films tested, PVC wrap showed higher OMVs ranging between 23.9 and 54.6 mg/dm² than others. The OMVs were measured at higher level with the elevation of contact temperature and the extension of contact time, and in fatty food simulants rather than in non-fatty simulants. Under similar testing temperature and time conditions, the OMVs tended to be increased in polar films like PA with polar simulants, and contrarily in non-polar films like PO with non-polar simulants. It is noteworthy that a discrepancy with regard to the result of OMVs was observed for some films as a result of different migration testing methods and conditions of each country areas.

Key words □ Plastic, Migration, Simulant, Regulation

합성수지는 종이, 금속이나 유리 등의 포장재가 갖는 단점을 보완하는 기능과 편리성을 갖기 때문에 식품포장재로서 매우 광범위하게 사용되고 있다. 그러나 합성수지는 가소제, 항산화제, 안정제, 활제, 대전방지제 등의 첨가물뿐 아니라 단량체나 oligomer 등의 미반응물질들이 식품과의 반응에 의하여 식품으로 이행되는 것이 문제시되고 있다. 이는 식품 자체의 관능적 품질이나 위생적 안전성에 영향을 미침으로써 소비자뿐 아니라 관련 산업 차원에서 사회적 문제가 야기될 소지가 있다.

따라서 각 국가에서는 관련 법규를 제정하여 포장재로부터의 위해 물질의 양과 범위를 규제하고 있다. 미국에서는 규제되고 있는 물질에 대한 이행 실험 조건은 21 Code of Federal Regulation(CFR)에 규정되어 있지만¹⁾ 규제되고 있지 않은 신물질에 대하여는 FDA의 Center for Food Safety

and Nutrition(CFSAN)에서 제정한 “Preparation of premarket notifications for food contact substances: Chemistry Recommendations”에 명시되어 있다²⁾. 이에 반하여 유럽연합과 일본 및 국내의 규정에서는 규제 여부와 상관없이 동일한 이행 실험 방법과 조건이 적용되고 있다³⁻⁵⁾.

현재 세계적으로 포장재 또는 용기로부터의 물질이행에 관한 규정과 실험방법은 서로 일치하지 않는 점이 많으며 이에 대한 개선책이 요구되고 있는 실정이다⁶⁾. 따라서 유럽연합에서는 최근 이에 관한 규정들의 통합 조정 작업이 한창 진행중이다. 이와 관련하여 CFSAN에서는 수성과 알콜성 식품의 simulant로 10% 에탄올을 채택하고, 장기간 실온 저장되는 식품에 대한 이행 실험 조건으로 40°C에서 10일간 실시하는 것으로 개정하였는데⁷⁾ 이는 미국의 이행 실험 조건을 유럽 연합의 규정과 조화시키려는 의도로 판단된다. 그러나 우리나라의 이행 관련 규정은 일본 것과 유사점이 많으면서도 일부만 수용하고 있으며 유럽연합과 미국의 규정과

[†] Author to whom correspondence should be addressed.

비교하여 실제 현장 적용을 위해서는 보완되어야 할 점이 많다고 판단된다⁸⁾.

최근 다양한 식품조리방법의 개발과 편이식품, 즉석식품, 전자레인지 가열식품 등의 소비 증가에 따라 이에 사용되는 포장재가 고온에 노출되는 경우 이행량이 증가 될 것이며, 특히 지방성 식품에서는 이행량의 증가가 더욱 심할 것으로 예상된다. 특히 제품 포장 후 살균과정이나 조리시의 고온, 고압 상태와 유지 성분이 많은 식품을 전자렌지나 오븐에서 가열시에는 온도가 121°C이상으로도 상승할 수 있다는 점을 감안하면 앞으로 이에 대한 많은 연구가 필요한 실정이다. 아직까지는 지방성식품과 고온가열식품에 대한 simulant의 선택 또는 실험 방법상의 문제점이 많은 연구들에서 지적되고 있다⁹⁻¹¹⁾. 그러므로 각 국가 권역별로 상이한 이행방법과 이행량 제한 등 법적 기준에 대한 조화의 필요성과 고온 가열용 simulants의 적합성에 대한 검토와 개발이 필요하다.

본 연구는 국가 권역별 실험방법 차이에 따른 고온가열 식품포장재에서의 총이행량을 비교 조사함으로써 고온가열 식품에 대한 이행 실험 방법상의 문제점과 개선방안을 제시하고, 포장재의 안전성을 검토하고자 수행되었다.

재료 및 방법

실험재료의 준비

합성수지 포장재 중 식품과 직접적으로 접촉할 가능성이 많은 PE나 PP 같은 polyolefin(PO)계 필름과 PET, CPA, PA 6,6, PVC wrap, LLDPE wrap 및 PO wrap등 국내·외 식

Table 1. Plastic film or sheet used for testing at high temperature

Name of films or sheets	Thickness (μm)	Abbreviated name
Low density polyethylene	20	LDPE-1
Low density polyethylene	30	LDPE-2
Linear low density polyethylene	35	LLDPE-1
Linear low density polyethylene	80	LLDPE-2
High density polyethylene	12	HDPE
Cast polypropylene	30	CPP-1
Cast polypropylene	50	CPP-2
Cast polypropylene	80	CPP-3
Polypropylene	450	PP
Polyethylene terephthalate	15	PET
Cast polyamide	70	CPA
Polyamide 6,6	15	PA 6,6
Polyvinyl chloride wrap	12	PVC wrap-1
Polyvinyl chloride wrap	13	PVC wrap-2
Linear low density polyethylene wrap	9	LLDPE wrap-1
Linear low density polyethylene wrap	10	LLDPE wrap-2
Polyolefin wrap	13	PO wrap

품 포장재 제조회사에서 생산된 포장재를 직접 제공받거나 시중에 유통중인 것을 수거하여 시료로 사용하였다. 본 실험에 사용된 포장재의 종류는 다음 Table 1과 같다.

고온가열 식품 포장재와 용기에 대한 각 국가별 실험조

Table 2. Migration/extraction testing conditions for the food simulants used at high temperature according to the regulations of EU, USA, and Korea or Japan.

Foodstuffs	Simulant	Country	Test condition	
			70°C<T100	100°C<T121
Aqueous	Distilled water	Asia ¹⁾	60°C/30min	95°C/30min
		EU	100°C/2h	121°C/2h
	U	CFR	fill boiling→cool to 38°C	121°C/2h
	S	CFSAN	100°C/30min→40°C/10d	121°C/2h
Fatty	n-Heptane	A	CFR	121°C/2h
		Asia ¹⁾	25°C/1h	25°C/1h
	U	CFR	49°C/15min	66°C/2h
	S	CFSAN	100°C/30min→40°C/10d	121°C/2h
	A	CFSAN	100°C/30min→40°C/10d	121°C/2h
	95% Ethanol	EU	-	60°C/4.5h
Fatty	Vegetable Oil	EU	100°C or reflux/2h	121°C/2h
		EU	100°C or reflux/2h	121°C/2h
	Iso-octane	EU	-	60°C/2.5h
	Tenax	EU	-	121°C/2h

¹⁾ Korea and Japan

건 설정

각 국가 권역별로 규정된 이행 실험 방법 및 조건에 따라¹⁻⁵⁾ Table 2와 같이 고온가열 식품 포장재의 이행량 측정을 위한 실험 조건을 설정하였다. 접촉온도 조건은 70°C<T≤100°C와 100°C<T≤121°C를 가상하였고 접촉시간은 1h<t≤2h로 설정하였다.

각 국가 권역별 실험방법

포장재로부터 simulant를 이용하여 일정 시간 접촉을 시킨 후 접촉 전과 후의 무게 차이를 측정함으로써 포장재로부터 이행된 비휘발성 물질의 총량을 총이행량으로 규정하는데¹¹⁾ 각 국가에서는 이에 대한 용어가 다소 상이하게 제시되어 있다. 즉, 우리나라와 일본에서는 증발잔류물(evaporation residues), 유럽 연합에서는 총이행량(overall migration values), 그리고 미국에서는 총비휘발성 추출물(total nonvolatile extractives)로 각각의 규정에 기술되어 있다. 그러나 본 연구에서는 용어에 상관없이 포장재로부터 이행된 비휘발성 물질의 총량을 총이행량의 개념으로 사용하였다.

국내와 일본시험법^{4,5)}에 의한 총이행량(evaporation residues value) 조사

시료를 10×10 cm의 크기로 잘라 시료편을 준비하고 향량이 될 때까지 desiccator에서 보관한 다음 소수점 4자리까지 정확히 칭량하였다. 이 시료를 2.5×10 cm로 4등분하여 서로 겹치지 않도록 시료편 사이에 Ni-Cr제 stainless 격자망(약 2.0×10 cm)을 끼우고 Ni-Cr제 stainless 봉을 꽂아 고정시킨 후 (Fig. 1), 준비된 삼각플라스크에 넣고 시료의 표면적(양면 계산) 1 cm²에 대하여 2 ml의 비율로 조건별 온도로 가열한 침출용액에 검체를 담근 후 실험조건(Table 2)에

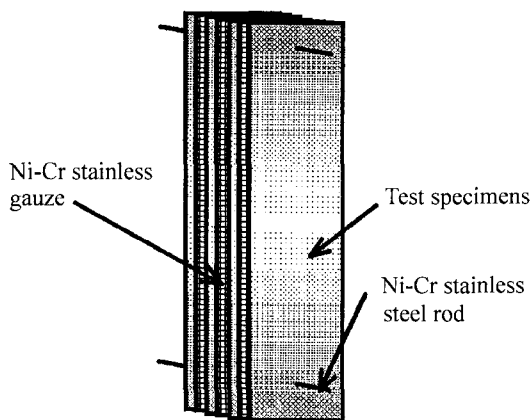


Fig. 1. Schematic representation of specimen preparation for total immersion method.

맞게 때때로 흔들어 주면서 방치하였다. 95°C에서 실험 시에는 고온가열용 stainless steel cell(Fig. 2)을 사용하였다. 이 시험용액을 hot plate에서 15~25 ml가 될 때까지 농축시키거나, n-heptane의 경우 2~6 ml로 감압 농축시켰다. 그 다음 미리 105°C에서 건조하여 향량을 구한 100 ml 석영비이커에 농축액을 붓고 용기를 약 10 ml의 simulant로 씻은 세액과 함께 hot plate 또는 수욕상에서 증발 건조시켰다. 시험용액이 보이지 않을 정도로 건조가 되면 석영비이커를 105°C의 dry oven에 넣어 2시간 동안 완전히 건조시킨 후 desiccator에서 30분간 방냉하고 무게 변화가 0.1 mg미만으로 될 때까지 반복하여 향량을 구하였다. 총이행량 계산식은 다음과 같았다.

$$\text{총이행량(mg/dm}^2\text{)} = \frac{(a - b)}{S} \times 1000$$

a : 증발 전후 석영 비이커의 무게 차(g)

b : simulant에서 얻은 공시험치(g)

S : 시료편의 전체 표면적(dm²)

유럽연합시험법¹²⁾에 의한 총이행량(overall migration value) 조사

시료는 상기 국내와 일본시험법과 같이 준비한 후(Fig. 1), 100 ml test tube 또는 고온가열용 stainless steel cell(Fig. 2)에 넣고 해당 simulant를 채워 실험조건(Table 2)에 맞게

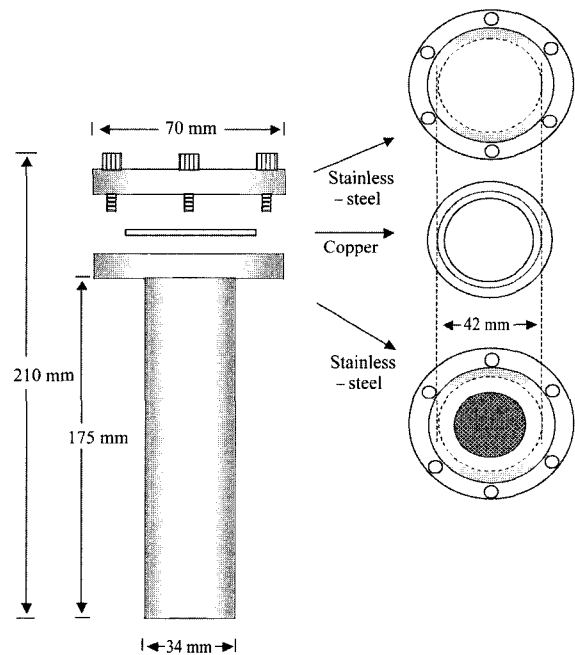


Fig. 2. Stainless steel migration cell for testing at high temperature by total immersion.

방치하였다. 이행 시간이 경과된 후에는 미리 105°C에서 건조하여 항량을 구한 100 ml의 석영비이커에 migration cell의 simulant를 모두 비이커에 담고 migration cell을 깨끗한 10 ml의 simulant로 씻은 세액도 비이커에 모두 부어 hot plate 또는 수욕상에서 건조시키거나 질소를 이용하여 건조시켰다. 그 다음 석영비이커를 105°C의 dry oven에 넣어 2시간 동안 완전히 건조시킨 후 desiccator에서 30분간 방냉하고 무게 변화가 0.1 mg미만으로 될 때까지 반복하여 항량을 구하였다. 총이행량은 상기 국내와 일본시험법의 계산과 같은 방법으로 실시하였다.

식용유를 이용한 총이행량 실험은 CEN방법¹³⁾에 준하여 실시되었다. 즉, 시료편의 준비과정은 상기와 같았으며 실험방법과 총이행량의 계산은 이 등¹⁴⁾의 방법에 따라 실시하였다. 단, 실험조건은 100°C와 121°C에서 2시간이었다.

Tenax를 이용한 총이행량 실험은 CEN 1186의 part 13¹⁵⁾에 준하여 실시하였다. 필름을 glass ring을 이용하여 잘라낸 다음 페트리디쉬에 넣고 1 dm²당 4 g의 Tenax를 고루 퍼주었다. 페트리디쉬 뚜껑을 닫고 요구되는 온도와 시간동안 가열 유지시킨 다음 Tenax를 삼각플라스크에 담고 약 120 ml의 에테르로 3회 나누어 추출한 뒤, 미리 건조하여 항량을 구한 100 ml 비이커에 filter paper를 놓고 추출한 에테르를 부어 여과하였다. 여과된 에테르를 질소를 붙여 넣어주면서 기화시켰다. 그리고 비이커를 105°C의 dry oven에 넣어 1시간 동안 완전히 건조시킨 후 desiccator에서 30분간 방냉하고 무게 변화가 0.1 mg미만으로 될 때까지 반복하여 항량을 구하였다. 총이행량 계산식은 다음과 같았다.

$$\text{총이행량(mg/dm}^2\text{)} = \frac{(A - B)}{C} \times 1000$$

A : 농축하여 완전 건조한 비이커 무게(g)

B : blank 비이커 무게(g)

C : 시료(film) 면적(dm²)

미국시험법^{1,2)}에 의한 총이행량(total nonvolatile extractives) 조사

시료는 상기 국내와 일본시험법과 같이 준비한 후(Fig. 1), 고온가열용 stainless steel cell(Fig. 2) 또는 삼각플라스크에 넣고 1 in²의 시료 표면적당 10 ml의 simulant를 채워 요구되는 실험조건(Table 2)에 방치하였다. 방치 후 삼각플라스크의 시험용액을 미리 105°C에서 건조하여 항량을 구한 Pyrex beaker에 붓고 시료편을 5 ml의 simulant로 2번 씻어낸 후 hot plate에서 시험용액이 2~5 ml 정도 남도록 기화시켰다. Beaker에 남은 약 2~5 ml의 시험용액은 105°C의 dry oven에서 완전히 건조시킨 다음 beaker를 desiccator에서 30분간

방냉하고 무게 변화가 0.1 mg미만으로 될 때까지 반복하여 항량을 구하였다. 총이행량은 다음식에 따라 계산하였다.

$$\text{총이행량(mg/dm}^2\text{)} = \frac{(e - b)}{s}$$

e : 시료편에서 추출된 양(mg)

b : blank 값(mg)

s : 시료편의 총 표면적(dm²)

결과 및 고찰

각 국가 권역별 고온가열 식품에 대한 총이행량 비교

총이행량은 비지방성 식품 및 지방성 식품 simulants에 대하여 가상 접촉온도(70°C<T≤100°C와 100°C<T≤121°C)에서 각 국가별 실험조건에 의하여 구한 값을 유럽연합의 표기단위인 mg/dm²와 국내와 일본(이후 '아시아'로 총칭)의 표기단위인 mg/L로 환산하여 비교하였다(Table 3~4).

비지방성 식품 simulants에 대한 총이행량 비교

비지방성 식품의 simulant인 증류수 및 10% ethanol 수용액으로 고온조건에서 각 국가 권역별 실험방법에 따른 총이행량을 측정된 결과는 Table 3과 4와 같다. 70°C<T≤100°C의 온도에 노출된 조건하에서의 각종 시료에서의 총이행량은 유럽연합과 CFSAN 조건으로 실험된 CPA를 제외하고는 포장재 종류와 국가별 이행 실험 방법에 관계없이 2.3 mg/dm²이하의 낮은 수치를 나타냈다(Table 3). CPA 필름의 경우 비지방성 식품의 70°C<T≤100°C에서의 총이행량을 비교해보면 유럽 100°C/2시간(증류수)와 미국 CFSAN의 100°C/30분→40°C/10일(10% ethanol 수용액) 조건에서 각각 4.3 mg/dm²와 5.4 mg/dm²의 수준이었지만 아시아의 표기단위(mg/L)로 환산하였을 경우 각각 42.7 mg/L과 34.8 mg/L의 이행량을 보였다.

100°C<T≤121°C의 조건하에서의 총이행량도 유럽연합과 미국의 실험 조건으로 실험된 CPA와 PA 6,6 필름을 제외하고는 2.5 mg/dm² 이하의 낮은 값을 보였다(Table 4). 즉 고온가열 조건의 비지방성 식품에 대한 총이행량은 CPA의 일부 조건을 제외하고 모든 시료에서 유럽연합의 규제치(10 mg/dm²이하)와 아시아의 규제치(30 mg/L)보다 낮은 이행량을 나타내었다. 비지방성 식품의 100°C<T≤121°C에서의 총이행량은 CPA 필름의 경우 유럽(증류수)과 미국의 CFR에 규정된 증류수를 이용하여 121°C/2시간 조건으로 실험하였을 때 각각 11.6 mg/dm²와 11.5 mg/dm²을 나타내어 유럽연합 기준치(10 mg/dm²)를 초과하는 것으로 확인되었다. 그러나 CPA 필름은 CFSAN에서 규정된 10% ethanol 수용액을

Table 3. Comparison of overall migration values from various plastic food packaging materials into food simulants under high temperature condition(70°C<T≤100) obtained by different testing methods as specified or recommended in the regulations of EU, USA, and Korea or Japan(Asia)

Polymer	Overall migration																
	Abbreviated name	Thickness (μm)	Non-Fatty Simulants					Fatty Simulants					Soybean Oil				
			Distilled water		10% Ethanol			n-Heptane		95% Ethanol							
			Asia ¹⁾	EU	CFR	USA	CFR	F	mg/dm ² mg/L	mg/dm ² mg/L	mg/dm ² mg/L	mg/dm ² mg/L		mg/dm ² mg/L	USA	CFR	F
		A*	C	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R
LDPE-1	20	0.3	1.0	0.6	0.7	2.3	5.7	1.2	7.7	3.8	24.5	12.1	120.5				
LDPE-2	30	0.2	1.1	0.7	1.1	3.7	9.2	2.0	12.9	4.4	28.4	14.8	148.2				
LLDPE-1	35	0.4	1.1	0.9	1.4	3.9	9.7	3.3	21.3	4.5	29.0	24.4	243.7				
LLDPE-2	80	0.0	0.4	0.5	1.0	4.1	10.3	3.0	19.4	5.3	34.2	20.6	205.9				
HDPE	12	0.0	0.3	0.3	0.9	0.8	2.0	0.3	1.9	2.8	18.1	2.2	22.0				
CPP-1	30	0.2	0.5	0.6	0.7	2.7	6.7	1.1	7.1	3.7	23.9	1.9	19.2				
CPP-2	50	0.2	0.5	0.7	1.9	2.5	6.3	1.2	7.7	5.9	38.1	4.3	43.0				
CPP-3	80	0.6	1.4	0.7	2.0	4.5	11.0	2.4	15.5	6.7	43.2	6.4	64.0				
PP	450	0.1	0.3	0.6	0.8	4.4	11.0	2.1	13.5	8.5	54.8	6.4	63.7				
PET	15	0.6	1.5	0.5	1.4	1.0	2.5	0.5	3.2	7.9	51.0	1.5	14.8				
CPA	70	1.1	2.8	0.9	5.4	2.0	5.0	1.5	9.7	8.8	56.8	4.0	39.7				
PA 6,6	15	1.0	2.5	0.8	1.7	1.6	4.0	1.0	6.5	5.7	36.8	1.3	13.0				
PVC wrap-1	12	0.4	1.0	0.4	1.5	34.1	85.3	23.9	154.2	45.5	293.5	34.0	340.2				
PVC wrap-2	13	0.5	1.3	0.5	2.1	44.7	118.3	25.7	165.8	53.7	346.5	49.6	495.9				
LLDPE wrap-1	9	0.4	1.0	0.3	0.9	3.6	9.0	2.0	12.9	4.8	31.0	6.8	67.7				
LLDPE wrap-2	10	0.2	0.5	0.2	1.0	3.3	8.3	2.3	14.8	3.5	22.6	11.8	117.9				
PO wrap	13	0.1	0.3	0.2	0.8	2.8	7.0	2.6	16.8	3.3	21.3	29.7	296.9				

* A:60°C/30min, C:100°C/2h, E:fill boiling→cool to 38°C, F:100°C/30min→40°C/10d, G:25°C/1h, H:49°C/15min, K:100°C or reflux/2h.

¹⁾ Korea and Japan

Table 4. Comparison of overall migration values from various plastic food packaging materials into food simulants under high temperature condition(100°C<T≤121°C) obtained by different testing methods as specified or recommended in the regulations of EU, USA, and Korea or Japan(Asia)

Polymer	Overall migration																						
	Non-Fatty Simulants							Fatty Simulants															
	Distilled water		10% Ethanol			n-Heptane		95% Ethanol		Soybean Oil		Iso-octane		Tenax									
Abbreviated name	Thickness (μm)	Asia ¹⁾		USA		Asia ¹⁾		USA		USA		EU		EU									
		mg/dm ²	mg/L	CFR	D	CFR	D	CFR	D	CFR	D	CFR	D	CFR	D								
B*	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D								
LDPE-1	20	0.8	1.9	1.3	13.3	1.4	8.8	1.3	8.4	2.3	5.7	10.1	65.4	2.6	16.8	2.3	22.7	34.9	348.8	6.0	60.0	ND	ND
LDPE-2	30	0.6	1.4	1.7	16.7	1.7	10.6	1.6	10.3	3.7	9.2	10.3	66.7	2.7	17.4	2.2	22.0	40.1	401.1	7.2	72.0	ND	ND
LLDPE-1	35	0.5	1.3	1.7	16.7	1.7	11.2	1.6	10.3	3.9	9.7	13.1	84.3	2.9	18.7	2.7	26.7	49.0	490.1	7.3	73.3	ND	ND
LLDPE-2	80	0.2	0.4	0.7	6.7	0.8	5.2	0.7	4.5	4.1	10.3	10.9	70.1	4.2	27.1	2.9	28.7	44.6	446.2	6.7	67.1	ND	ND
HDPE	12	0.0	0.1	0.9	9.3	1.0	6.6	0.9	5.8	0.8	2.0	0.9	5.8	1.9	12.3	1.5	15.3	3.9	39.4	1.4	13.8	1.0	10.2
CPP-1	30	0.4	0.9	1.3	12.7	1.3	8.3	1.1	7.1	2.7	6.7	3.1	19.8	2.1	13.5	1.6	16.0	3.3	33.4	2.9	28.9	1.9	18.8
CPP-2	50	0.5	1.3	1.6	16.0	1.6	10.1	1.5	9.7	2.5	6.3	5.4	34.8	2.4	15.5	2.2	22.0	9.6	96.4	5.9	58.7	2.1	20.9
CPP-3	80	0.9	2.3	2.3	23.3	2.5	16.3	2.1	13.5	4.5	11.0	7.8	50.3	2.5	16.1	2.3	23.3	10.4	104.1	6.1	61.3	2.3	23.0
PP	450	0.2	0.6	1.6	16.0	1.6	10.2	1.7	11.0	4.4	11.0	31.3	207.7	9.8	63.2	2.1	20.7	11.4	114.3	6.5	65.3	3.4	33.9
PET	15	0.7	1.9	1.5	14.7	1.5	9.7	1.5	9.9	1.0	2.5	1.1	7.1	2.9	18.7	0.3	3.3	2.7	26.7	0.5	4.7	0.9	8.6
CPA	70	1.5	3.8	11.6	116.0	11.5	74.2	9.0	58.2	2.0	5.0	2.3	14.8	13.9	89.7	4.5	44.7	7.1	70.5	1.3	13.3	1.6	16.1
PA 6,6	15	1.3	3.3	5.3	53.3	5.1	32.9	3.4	22.0	1.6	4.0	1.7	11.0	2.7	17.4	2.0	20.0	2.3	23.2	1.1	10.7	1.3	13.4
PVC wrap-1	12	0.6	1.4	1.2	12.0	1.3	8.1	1.3	8.2	34.1	85.3	36.2	241.7	42.4	273.5	38.2	382.0	45.3	452.9	37.8	382.7	29.2	293.0
PVC wrap-2	13	0.7	1.8	1.4	14.0	1.7	11.1	1.5	9.9	44.7	118	46.0	283.0	53.2	343.2	51.3	512.7	54.6	546.2	41.7	413.8	34.4	344.6
LLDPE wrap-1	9	0.8	2.0	1.8	18.0	1.9	12.0	1.8	11.6	3.6	9.0	6.3	41.3	3.4	21.9	3.1	31.3	11.7	116.8	5.0	49.8	1.9	1.88
LLDPE wrap-2	10	0.4	0.9	1.9	18.7	1.9	12.4	1.7	11.2	3.3	8.3	9.3	61.9	5.4	34.8	3.2	32.0	16.2	161.8	5.1	50.7	ND	ND
PO wrap	13	0.7	1.8	1.1	10.7	1.0	6.5	1.3	8.6	2.8	7.0	9.4	94.6	5.7	36.8	3.8	38.0	39.0	390.1	10.8	109.8	ND	ND

*B:95°C/30min, D:121°C/2h, G:25°C/1h, I:66°C/2h, J:60°C/4.5h, L:60°C/2.5h.

¹⁾ Korea and Japan, ND : Not determinable

이용하여 121°C/2시간 조건으로 실험하였을 때는 9.0 mg/dm²을 나타내어 유럽연합의 기준치 이하였다. 그러나 아시아 조건으로 실험된 CPA 필름은 3.8 mg/L의 이행량을 나타내어 기준치인 30 mg/L에 훨씬 못 미치는 것으로 확인되었다. 한편 PA 6,6 필름은 유럽과 미국 CFR 방법의 121°C/2시간의 조건에서 5.3 mg/dm²과 5.1 mg/dm²으로 유럽연합의 기준치 이하의 값을 나타내었고, mg/L로 환산하였을 경우 각각 53.3 mg/L와 32.9 mg/L의 값을 보였다. 이와 같이 CPA나 PA 6,6와 같이 일부 필름의 경우 각 국가별 이행 실험 조건에 따라 이행량은 차이나고 개별 국가적 이행량 규제치를 초과하는 결과가 나타나기도 한다는 사실이 확인되었다.

극성이 강한 CPA와 PA 6,6 필름들은 극성인 증류수와 10% ethanol 수용액에서 비극성인 PO계 필름에 비하여 대체로 총이행량이 높게 나타났다. 이것은 접촉 온도와 시간, 필름의 두께에 따라 약간의 차이는 있지만 전체적으로 극성 필름이 극성 simulants와 접촉할 때 이행물질이 쉽게 용출되기 때문으로 판단된다. 이러한 현상은 같은 PA 필름중에서 PA 6,6 필름보다 두꺼운 CPA 필름에서 이행량이 상대적으로 높게 나타났으나 유럽연합과 미국의 조건보다 이행 온도가 낮고 시간이 짧았던 아시아 조건하에서는 이러한 이행량의 증가 현상이 두드러지지 않았다.

조건별 이행량은 온도가 높거나 시간이 길어질수록 모든 시료에서 이행량이 증가하였는데 이로 인하여 고온에서의 총 이행량은 온도와 시간이 증가함에 따라 이행량도 증가됨을 알 수 있었다. 그리고 같은 수치의 mg/dm²로 표시된 값을 mg/L로 환산하였을 때 각 국가별로 차이가 있는 것은 국가별로 필름면적에 대한 simulants의 양(아시아 2 ml/cm², 미국 10 ml/in², 유럽연합 100 ml/dm²)이 다르기 때문으로 판단된다. 이행량이 기준치를 초과한 CPA 필름은 일반적으로 실제 고온에서 식품과 직접 접하는 상태로 사용되는 일은 없고 PA 6,6 필름은 오븐에서 육류등을 조리할 때 수분의 증발을 방지하기 위한 목적으로 사용되기도 하는데 유럽연합과 아시아의 규정상 총이행량의 관점에서는 기준치 이하로 나타났다. 따라서 CPA 필름을 제외한 조사된 모든 포장재는 비지방성 식품의 고온 가열시 사용되더라도 국가별 이행 실험의 차이에 상관없이 총이행량 기준에 부합되는 것으로 확인되었다.

지방성 식품 simulants에 대한 총이행량 비교

지방성 식품의 70°C<T≤100°C 조건에서의 총이행량을 비교해 본 결과(Table 3), 조사된 모든 필름에서 n-heptane을 사용한 아시아의 25°C/1시간 조건의 이행량이 미국 CFR 방법의 49°C/15분 조건에서의 이행량보다 mg/dm² 단위로는 높았으나 mg/L단위로는 CFR 방법의 이행량이 높게 나타나

는 경향을 보였다. 이는 이행 온도와 시간에 의한 영향이 동일하다고 가정하면 아시아에서는 필름의 면적을 양면으로 계산하는 것에 따른 차이로 추측된다. 그리고 95% ethanol 수용액을 사용한 미국 CFSAN 방법에 따른 이행량은 조사된 모든 필름에서 n-heptane을 이용한 아시아와 미국의 CFR 방법에서보다 높게 나타나는 경향을 보였다. 95% 에탄올 수용액이 비극성 필름에서도 n-heptane에서 보다 높은 이행량을 보인 것은 CFSAN 조건이 아시아와 CFR에서보다 더 극심하였기 때문으로 판단된다. 즉 CFSAN의 실험 방법은 소위 'end test'로서 개발된 포장재가 허가를 받기 위하여 극심한 조건에서 실험됨으로서 포장재의 적합성 여부를 최종 판단하기 위하여 사용되기 때문이다²⁾.

조사된 2종의 PVC wrap-1과 2 필름들은 아시아 조건으로 실험하였을 경우 85.3 mg/L와 118.3 mg/L으로 PVC에 대한 아시아의 기준인 150 mg/L보다는 낮은 값을 나타내었다. 그러나 유럽연합의 방법대로 식용유(soybean oil)을 이용하였을 경우 각각 34 mg/dm²와 49.6 mg/dm²을 나타내었고 이는 환원계수 2~5를 적용하더라도 경우에 따라서는 기준치인 10 mg/dm²를 초과할 수도 있다는 결론에 이른다. 이와 같이 다른 필름과 비교하여 실험 방법에 상관없이 PVC wrap에서 이행량이 많은 것은 di-ethylhexyl adipate와 같은 가소제의 높은 첨가량에 기인하는 것으로 추측된다.

또한 LDPE와 LLDPE의 공중합 필름인 PO wrap 필름과 LLDPE wrap 필름, 그리고 LDPE 및 LLDPE 필름들은 soybean oil로 실험하였을 때 다른 simulant에서 보다 상대적으로 높은 이행량을 나타냈는데 이는 이러한 필름들이 내열성이 약하고 oil에 의하여 팽윤되어 필름내 첨가제뿐 아니라 필름의 분해 산물도 함께 용출이 되었기 때문으로 추측된다. 따라서 내열성이 약한 필름들의 simulant로는 식용유가 부적당한 것으로 판단된다.

그러나 아시아 실험조건인 25°C/1시간에서 n-heptane으로 측정된 총이행량에 대해 아시아 표기단위인 mg/L로 환산하였을 경우 모든 시료가 국내 증발잔류물 용출규격³⁾인 30 mg/L(PET, PA)과 150 mg/L(PVC, PE, PP) 이하로 규제치를 초과하지 않았다.

Table 4는 100°C<T≤121°C 조건에서의 지방성 식품 simulants의 총이행량을 국가별로 비교해 본 결과이다. 미국 CFR 방법의 66°C/2시간 조건에서 이용된 n-heptane은 아시아 조건(25°C/1시간)에서 보다 실험 온도가 높고 시간이 길어 이행량도 높게 나타났으며, 특히 LDPE와 LLDPE 및 PP 필름들과 같은 비극성 필름들에서는 자체의 확산계수가 높거나 두께가 두꺼워 n-heptane에 의하여 포장재내 성분의 과도한 추출이 이루어졌을 것으로 판단된다. 95% ethanol 수용액을 이용한 미국 CFSAN 조건(121°C/2시간)에서 CPA가 13.9

mg/dm², 유럽연합의 iso-octane 조건에서 PO wrap이 10.8 mg/dm²으로 10 mg/dm²을 초과하였다. Soybean oil을 사용한 유럽연합 조건의 경우 LDPE, LLDPE 필름과 PO wrap과 같은 내열성이 약한 필름들의 경우 다른 필름과 실험조건에 비해 높은 이행량을 보였다. PVC wrap은 필름 중 가소제의 함량이 높아 총이행량의 대부분을 차지하며 29.2~54.6 mg/dm² 수준의 높은 이행량을 보였다. 그러나 아시아 실험조건인 25°C/1시간에서 n-heptane으로 측정된 총이행량에 대해 아시아에서는 100°C이상으로 가열된 포장재에서의 용출 규격 기준은 아직 마련되어 있지 않아 기준치 초과 여부를 판단할 수 없었다.

비극성인 PO계 필름은 비극성 simulants인 n-heptane의 66°C/2시간 조건과 iso-octane의 60°C/2.5시간 조건에서 극성 simulant인 95% ethanol 수용액에서 보다 대체로 높은 이행량을 보였다. 반대로 극성필름인 PET와 CPA, 그리고 PA 6,6은 n-heptane이나 iso-octane에서 보다 95% ethanol 수용액에서 대체로 높은 이행량을 나타내었다. 그리고 PVC wrap은 이행량의 대부분을 차지하는 가소제의 영향으로 모든 지방성 simulants에서 높은 이행량을 나타냈다.

100°C 이상의 고온에서 대체 simulants로 추천되는 Tenax^{3,15)}의 경우는 필름의 내열온도가 낮은 LDPE, LLDPE, LLDPE wrap-2 및 PO wrap을 제외하고 실험을 하였는데 soybean oil의 결과에 비해 모든 시료가 낮은 이행값을 나타내었다. 특히 CPP와 PP 필름들에 있어서 Tenax로의 이행량은 95% ethanol과 유사하나 iso-octane과 soybean oil보다는 낮은 경향을 보였다. Alnafouri와 Franz¹⁰⁾에 따르면 고온 조건에서 실험하는 동안 polymer에 존재하는 휘발성 물질들이 손실되므로 이행량은 필름에 함유되어 있는 휘발성 물질의 양에 따라 달라지게 된다고 하였다. 그러므로 Tenax의 경우에는 다른 simulant와 비교하여 휘발성 물질의 포집이 많이 이루어짐으로서 휘발성 물질이 많은 필름의 경우에는

이행량이 높게 나타나 휘발성 물질의 양이 적은 필름의 경우에는 상반된 결과를 나타낸다고 보고되었다. 본 연구에서 soybean oil에서의 이행량이 대체 simulants보다 높은 것도 용매의 건조 중 휘발성 물질들의 손실에 의한 영향이 큰 것으로 추측된다. 한편 LDPE, LLDPE 필름과 PO wrap이 soybean oil 조건에서 총이행량이 많은 것은 이 필름들의 용융점이 110~125°C로서¹⁶⁾ 높은 온도의 soybean oil과 접촉하면서 필름내의 oligomer 등 여러 물질들이 일부 용융되었기 때문으로 추측된다.

위의 결과를 종합해 볼 때 고온가열조건에서 비지방성 simulants의 경우 온도와 시간에 따라 약간의 차이가 있으나 대체로 규제치에 적합한 낮은 이행량을 보였다. 그러나 지방성 식품의 경우는 대체로 그 이행량이 상당히 증가됨을 알 수 있었다. PO계 필름과 LLDPE wrap은 유럽연합의 규제치인 10 mg/dm²보다 낮게 나타났으나, PVC wrap은 모든 실험조건에서 과도한 이행량을 보였는데, 이것은 PVC wrap 필름의 가소제 첨가 수준이 높았기 때문으로 판단된다. 또한 높은 온도의 soybean oil에서 내열성이 약한 LDPE, LLDPE, LLDPE wrap-2 필름과 PO wrap 필름들에서 높은 이행량을 보였다.

앞으로 고온조건에 적합한 simulants와 실험조건의 재정비 및 대체 simulant의 개발 그리고 실험방법상의 문제점 파악 및 실험방법의 개선이 지속적으로 필요하며 PVC wrap과 같이 과도한 이행을 나타내는 특정 포장재에 대한 새로운 검증이 필요할 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 보건복지부의 보건 의료기술연구개발사업(HMP-98F-1-0001)의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사 드립니다.

국문요약

각 국가 권역별 이행실험방법에 따라 고온가열 식품 포장재와 용기의 simulants별 이행량을 측정하여 비교하였다. 고온가열 식품에 대한 총이행량을 비교해 본 결과 비지방성 simulant로 증류수와 10% ethanol 수용액을 사용한 경우 일반적으로 121°C의 2시간 조건에서의 CPA와 PA 6,6 필름을 제외하고는 2.5 mg/dm² 보다 낮았다. 지방성 simulant에서 soybean oil로의 총이행량은 다른 simulant에 비해 높게 나타나는 경향을 보였다. 실험된 필름들 중 PVC wrap에서의 총이행량은 23.9~54.6 mg/dm²로서 다른 필름들에 비해 높은 값을 나타내었다. 비지방성보다는 지방성 식품의 simulant에서 그리고 온도가 높은 조건하에서 이행량이 증가되는 경향을 보였다. 유사한 실험 온도와 시간 조건 하에서는 PA계의 극성 필름은 극성 simulants에서, 그리고 PO계와 같은 비극성 필름은 비극성 simulants에서 이행량이 증가되는 경향을 보였다. 일부 필름에서 국가 권역별 이행실험 방법 및 조건의 상이함으로 인한 이행량의 차이가 확인되었다는 것은 주목할 만한 사실이다.

참고문헌

1. FDA: 21 Code of Federal Regulation, parts 176.170, 200-205 (1997).
2. FDA: Guidance for Industry-Preparation of Premarket Notifications for Food Contact Substances: Chemistry Recommendations (2000).
3. EEC: Amending for the second time Council Directive 82/711/EEC laying down the basic rules necessary for testing migration of the constituents of plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuffs. Commission Directive 97/48/EC, 222/10-222/15 (1997).
4. 식품의약품안전청: 식품공전, 제6장 기구 및 용기포장의 기준 규격, pp. 531-578 (1999).
5. 日本衛生省生活衛生局: 食品衛生小六法, 第3. 器具及び容器包装の規格基準, pp. 1048-1084 (1999).
6. Gnanasekharan, V. and Floros, J.D.: Migration and sorption phenomena in packaged foods. *Critical Review in Food Science and Nutrition*, **37(6)**, 519-559 (1997).
7. FDA: Recommendations for chemistry data for indirect food additive petitions. Center for Food Safety and Applied Nutrition (1995).
8. 이근택, 이창성: 유럽연합, 미국, 한국 및 일본의 합성수지 용기·포장재에 대한 현행 이행실험 규정 비교, 한국포장학회지, **5(2)**, 42-58 (1999).
9. De Kruijf, N. and Rijk, R.: The suitability of alternative fatty food simulants for overall migration testing under both low- and high-temperature test conditions. *Food Additives and Contaminants*, **14(6-7)**, 775-789 (1997).
10. Alnafour, A.J. and Franz, R.: A study on the equivalence of olive oil and the EU official substitute test media for migration testing at high temperatures. *Food Additives and Contaminants*, **16(10)**, 419-431 (1999).
11. Czerniawski, B. and Porgorzelska, Z.: Investigations on overall migration of various plastic materials and articles used in contact with foodstuffs. *Packaging Technology and Science*, **10**, 261-270 (1997).
12. CEN: Methods of test for materials and articles in contact with foodstuffs; Methods of test for overall migration from plastics into aqueous food simulant by total immersion. CEN/TC194, N36 (1991).
13. CEN: CEN Standard CEN029; 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 (1990).
14. 이창성, 이근택, 이광호: 국내 합성수지 식품포장재에서의 첨가제 이행과 유지식품용 대체시뮬란트의 응용, 한국식품위생안전성학회지, **12(2)**, 132-140 (1997).
15. CEN: Draft Prestandard Part 13B: Test methods for the determination of overall migration at high temperatures(up to 175) using modified polyphenylene oxide as an adsorbent. CEN TC194/SC1/WG1 N30 (2nd amendment) (1995).
16. 박무현, 이동선, 이광호: 식품포장학, 형설출판사, pp. 76-80 (1994).