

각 국가 권역별 이행 실험방법에 따른 지방성 및 고온가열 식품포장재에서의 특정이행량 비교 조사

이근택·김동주
강릉대학교 식품과학과

Comparison of the specific migration values from various plastic food packaging materials being used for fatty food and at high temperature obtained by using testing methods as prescribed in the regulations of different country areas

Keun-Taik Lee · Dong-Joo Kim

Dept. of Food Science, Kangnung National University

Abstract

The actual specific migration data for antioxidants and di-ethylhexyl adipate from plastic food packaging materials being used for fatty food and at high temperature into various food simulants were obtained and compared in accordance with the testing methods and conditions in EU, USA and Korea or Japan. In the case of food packaging material for high temperature use, especially in a thick film such as polypropylene in 450 μ m thickness, a significant difference in the migration value for antioxidants was observed depending on the migration testing condition and simulants used as defined in the each country areas. Considering the reduction factor of 2 to 5 as being currently applied in EU and USA regulations, the migration values obtained by testing methods of Korea or Japan can exhibit actually higher than those of EU and USA. The migration testing conditions are required to be specified diversely according to the actual exposure temperature of packaging materials.

Key words : plastic, specific migration, regulation, simulant

서론

합성수지 제품에는 물리적, 화학적 성질을 개선하

고 가공성을 향상시키며 사용 도중 물성저하를 방지하기 위해 여러가지 첨가제가 첨가된다. 이러한 첨가제 중 항산화제는 폴리머의 열화반응 즉, 열, 빛, 중금속 그리고 산소 등에 의한 화학반응으로 폴리머가 분해되는 현상을 방지하기 위해 첨가된다. 그리고 가소제는 폴리머에 배합되어 그 폴리머 분자간의 응집력을 감소시킴으로써 적당한 탄성률과 유연성을 부여하

Corresponding author : Keun-Taik Lee, Department of Food Science, Kangnung National University, Jibyun-Dong, Kangnung-Si, Kangwon-Do, 210-702 Korea

며 용융점도를 저하시켜 수지의 가공성을 향상시키기 위한 첨가제로 산업 및 가정용 소비재용등으로 광범위하게 사용된다.¹⁾

그러나 식품포장에 있어서 이러한 첨가제들은 식품과의 반응에 의하여 식품으로 이행됨에 따라 위생학적 안전성에 영향을 미침으로서 사회적 논란이 될 소지가 있다.^{2) 3)} 식품포장재의 내면에 가장 많이 사용되는 polyolefin(PO)계 포장재는 식품과 직접 접촉하기 쉬우므로 이행관점에서 중요한 연구대상이며, 각종 음식물 포장에 많이 사용되는 랩 필름 또한 가소제의 이행 문제로 관심의 대상이 되고 있다. 최근 편이식품, 즉석식품, 전자레인지 가열식품이나 배달 음식등의 이용이 증가되는 추세임에 비추어, 특히 포장재가 지방성 식품이나 고온에 노출되는 경우 포장재에서 이행량이 크게 증가 될 것으로 예상된다.

이와 같은 식품포장재에서의 물질 이행에 따른 소비자 차원에서의 안전성을 확보하기 위하여 각 국에서는 포장재에 사용되는 물질과 양뿐 아니라 식품으로 이행되는 양등에 대한 기준 규격을 마련하고 이의 분석을 위한 실험 방법 등이 제시되어 있다.^{4)~8)} 그러나 아직까지 크게 유럽연합, 미국과 국내 및 일본에서의 제반 기준 규격 및 실험 방법을 비교하여 볼 때 상이한 점이 많다고 지적된 바 있다.⁹⁾ 따라서 이러한 이행 실험 방법은 시급히 개선되고 세계적으로 조화되어야 할 필요성이 대두되고 있다.

본 연구는 유럽연합, 미국과 국내 및 일본(아시아권)으로 구분하여 국가 권역별 실험방법 차이에 따른 지방성 식품 및 고온가열 식품포장재에서의 시물란트별 특정이행량(항산화제와 가소제)을 비교 조사함으로써 포장재의 안전성 검토와 함께 이행 관련 규정의 정비 및 조화를 도모하고자 수행되었다.

재료 및 방법

실험재료의 준비

본 실험에 사용된 지방성 식품 포장재(Table 1)와 고온가열 식품 포장재(Table 2)는 합성수지 포장재 중 식품과 직접적으로 접촉할 가능성이 많은 총 14종

의 polyethylene(PE)이나 polypropylene(PP)같은 PO계 필름과 polyvinyl chloride(PVC) wrap, linear low density polyethylene(LLDPE) wrap 및 PO계 wrap등의 시료로서 국내·외 식품 포장재 제조회사에서 직접 제공받거나 시중에 유통중인 것을 수거하여 조사하였다.

분석된 포장재 첨가물과 시약

항산화제인 BHT, Irganox 1076, Irganox 1010 과 Irgafos 168 및 가소제인 di-(2-ethylhexyl) adipate(DEHA)를 분석하였다. BHT와 DEHA는 Aldrich사(USA)로부터 구입하였으며 Irganox 1010, Irganox 1076 및 Irgafos 168은 Ciba-Geigy사(Switzerland)에서 구입하였다. 기타 실험에 이용된 시물란트와 일반 시약은 분석급을 사용했으며 Tenax(modified polyphenylene oxide)는 Alltech사(USA)의 Tenax-TA(mesh 60/80)를 사용하였다.

표준물질 분석 및 검량선 작성

4가지 항산화제 표준물질인 BHT, Irganox 1076, Irganox 1010, 그리고 Irgafos 168을 각각 100ppm의 농도로 제조 후 각각 1, 5, 10과 50ppm으로 희석하여 직경 0.45 μ m의 PVDF membrane filter에 여과한 다음 HPLC(Shimadzu LC-10A, Japan)를 이용하여 분석하였다. 이 때 HPLC 분석 조건은 Table 3과 같았다. 한편 DEHA는 1000ppm의 농도로 제조 후 50, 100, 250과 500ppm으로 각각 희석한 다음 GC(Shimadzu GC-14B, Japan)를 이용하여 분석하였다. 이 때의 GC 분석 조건은 Table 4와 같았다.

분석 대상 물질들은 HPLC 또는 GC를 통해 얻어진 각 표준물질의 peak 면적을 이용하여 calibration curve를 작성하여 정량하였다.

포장재의 각 국가별 실험조건

실온에 보관되는 지방성 식품 포장재에 대한 실험조건 설정

Table 5와 같이 실온 20~40 $^{\circ}$ C에 보관되는 지방성 식품 포장재에 대한 저장 조건을 가상하여 각 국

가 권역별로 명시된 방법대로 실험조건을 설정하였다^{4)-8), 10)}. 시간 조건은 식품의 저장 시간에 따라 단시간 (2~24시간) 또는 24시간 이상의 장시간을 가상하여 설정하였다.

고온가열 지방성 식품 포장재에 대한 실험조건 설정

Table 6과 같이 고온가열 식품 포장재의 이행량 측정을 위한 실험 조건을 설정하였다.^{4)-8), 10) 11)} 접촉 온도 조건은 $70^{\circ}\text{C} < T \leq 100^{\circ}\text{C}$ 와 $100^{\circ}\text{C} < T \leq 121^{\circ}\text{C}$ 로, 접촉시간은 $1\text{h} < t \leq 2\text{h}$ 로 가상하여 설정하였다.

시물란트의 선택

시물란트로는 지방성 식품용의 경우 유럽연합에서는 원래 올리브유가 사용되나 본 연구에서는 미량으로 이행되는 항산화제를 분석하기가 매우 어렵기 때문에 현재 공식적으로 대체 시물란트로 추천되는 95% ethanol과 iso-octane이 사용되었고, 고온 가열 식품의 경우에는 Tenax가 대체 시물란트로서 추가 시험되었다.

특정이행량(specific migration value)의 측정

지방성 식품 포장재에서의 특정이행량 측정

포장재 시료로부터의 항산화제의 측정은 포장재를 직경 24mm인 puncher를 이용하여 punching한 후 desiccator에서 향량한 다음 무게를 측정하였다. Ni-Cr제 스테인레스 봉에 필름을 서로 닿지 않도록 끼운 후 migration cell에 넣고 시물란트(n-heptane과 95% ethanol) 60ml에 담고 실험조건(Table 5)에 따라 보관하였다. 이행시간이 지난 다음 미리 무게를 측정한 비이커에 시료를 시물란트 약 10ml로 행구고 migration cell의 시물란트를 모두 비이커에 붓고 질소를 이용하여 약 1/10로 농축시킨 후 0.45 μm 의 PVDF membrane filter에 filtering한 다음 HPLC에 5 μl 를 주입하여 측정하였다.

그리고 PVC wrap 필름으로부터 이행된 DEHA의 측정은 각 국가별 실험방법과 조건에 따라 이행시킨 후 농축과정을 거치지 않고 바로 약 1ml를 취하여 0.45 μm 의 PVDF membrane filter에 filtering한 다음 GC에 1 μl 를 주입하여 측정하였다.

고온가열 식품 포장재에서의 특정이행량

시료를 10×10cm의 크기로 잘라 시료편을 준비하고 향량이 될 때까지 desiccator에서 보관한 다음 소수점 4자리까지 정확히 칭량한 후 시료편들을 stainless 봉에 꽂아 고정시켰다. 이 때 시료를 2.5×10cm로 4등분하여 서로 겹치지 않도록 시료편 사이 사이에 Ni-Cr제 stainless 격자망(약 2.0×10cm)을 끼운 다음 migration cell에 넣고 각 국가별 실험조건(Table 6)에 따라 이행 실험을 하였다. 이행시킨 후 시물란트를 미리 향량을 구한 비이커에 모두 붓고 질소를 불어 넣어 주며 hot plate에서 모두 건조하였다. 그리고 methylene chloride 약 20ml를 비이커에 가하고 ultrasonicator를 이용하여 30 $^{\circ}\text{C}$ 에서 5분 동안 잘 용해시켰다. 이 용액을 질소가스를 불어 넣어주며 다시 hot plate에서 약 2ml로 농축시킨 후 상기와 같이 filtering하여 HPLC로 측정하였다.

한편 PVC wrap 필름으로부터 DEHA의 측정은 비지방성 식품용 시물란트일 경우 위의 항산화제 방법과 같이 증발잔류물을 ultrasonicator로 용해시켜 약 2ml로 농축 후 filtering하여 GC에 1 μl 를 주입하여 측정하였으며, 지방성 식품 시물란트일 경우 각 국가별 실험방법과 조건에 따라 이행시킨 후 농축과정을 거치지 않고 바로 약 1ml를 취하여 상기와 같이 filtering한 다음 GC로 측정하였다.

측정된 각 국가 권역별 이행량의 표기 단위는 상호 비교하기 용이하도록 mg/dm^2 또는 mg/g 으로 통일하였다.

결과 및 고찰

지방성 식품 포장재에서의 특정이행량(specific migration value) 비교

항산화제 이행량 비교

필름중의 항산화제에 대하여 각 국가 권역별 이행 실험 방법에 따라 상온에서 저장된 것을 가정하고 지방성 식품의 시물란트로서 n-heptane과 95% ethanol 수용액을 사용하여 측정된 이행량을 Table 7

에 나타내었다. 조사된 모든 포장재에서 Irganox 1010, Irganox 1076, 그리고 Irgafos 168등 한가지 이상의 항산화제가 이행된 것으로 확인되었다.

n-Heptane을 사용하여 얻은 결과를 보면 국내와 일본(아시아) 조건인 25°C/60분에서 미국 FDA의 Code of Federal Regulation(CFR) 조건인 21°C/30분에서보다 이행량이 높은 경향을 보였다. 이것은 아시아 조건에서 미국 조건보다 이행 온도가 높고 시간이 길었기 때문으로 추측된다. 아시아 조건에 따라 실험된 PE나 PP계 필름들에서의 Irganox 1076의 이행량은 CPP-4와 OPP를 제외한 필름에서 0.024~0.084mg/dm²(0.07~0.116mg/g)의 수준으로 이행한 것으로 나타났다. Irgafos 168은 LLDPE-3에서 최고 0.154mg/dm²(0.21mg/g)의 이행량을 나타내었다. Irganox 1010은 LLDPE-2, CPP-4 그리고 OPP에서 0.018~0.096mg/dm²(0.026~0.167mg/g) 수준의 이행량을 보였다. 이와 같은 항산화제의 식품 또는 시물란트로의 이행량은 최초 필름내 첨가량, 필름의 종류 및 두께, 시물란트 또는 식품의 성상, 그리고 이행 실험 조건등 여러 요인에 따라 상이하게 보고되었다.¹²⁾⁻¹⁴⁾ 예를 들어 Kawamura 등¹⁵⁾은 식품과 접촉하는 PE 제품에서 항산화제 및 UV 안정제 등을 HPLC로 분석한 결과 모든 시료에서 항산화제(Irganox 1076, Irgafos 168, BHT, Irganox 1010)가 0.05~1.0mg/g의 범위로 검출되었다고 보고한 바 있다.

95% ethanol 수용액을 사용한 유럽연합의 40°C/10일 조건에서 Irganox 1010은 CPP-4 필름에서 최고 0.034mg/dm²(0.054mg/g), Irganox 1076과 Irgafos 168은 LLDPE-3 필름에서 각각 0.111mg/dm²(0.154mg/g)와 0.207mg/dm²(0.287mg/g)의 이행량을 나타낸 것으로 확인되었다.

종합적으로 볼 때 항산화제의 이행량은 국내 조건과 유럽 연합 규정에 따른 온도와 시간 조건에서는 대부분 유사한 값을 나타낸 반면 미국 조건에 따른 이행량은 일반적으로 다소 낮은 경향을 나타냈다. 그러나 각 항산화제의 이행량은 이행량이 전반적으로 낮은 편이라 각 국가 권역별 실험 조건에 따른 유의적 차이는 확인하기 어려웠다.

DEHA 이행량 비교

Table 7에서 보는 바와 같이 PVC wrap에서의 DEHA의 이행량은 n-heptane과 95% ethanol 수용액에서 21.6~36.3mg/dm²(156~206mg/g) 수준이었다. Kawamura 등¹⁶⁾은 PVC gloves에 대해 n-heptane의 25°C/60분 조건에서 가소제를 GC/MS로 분석한 결과 DEHA가 137~841µg/cm²의 범위로 검출되었다고 보고한 바 있다.

본 연구에서는 n-Heptane을 이용한 아시아 조건(25°C/1시간)에서의 이행량이 미국 조건(21°C/30분)의 이행량보다 높은 경향을 보였다. 일반적으로 상온에 저장된 지방성 식품에 대한 각 국가 권역별 실험 방법에 따른 DEHA의 이행량은 유럽연합>아시아>미국순으로 높은 경향을 보였지만 유의적으로 큰 차이를 나타내지 않았다. 그러나 미국이나 유럽연합에서 지방성 식품의 시물란트를 이용하여 얻어진 실험치에 2~5의 reduction factor를 감안한다면 아시아 조건하에서의 이행치가 유의적으로 높아지는 결과를 초래하게 된다.

고온가열 식품 포장재에서의 특정이행량 (specific migration value) 비교

항산화제 이행량 비교

중류수와 10% ethanol 수용액을 사용한 비지방성 시물란트에서의 항산화제와 DEHA의 이행량은 모든 조건의 시료에서 검출한계(1.0×10⁻³mg/dm²)를 벗어났기 때문에 이 결과에 대해서는 따로 보고하지 않았다.

Table 8에서 보는 바와 같이 지방성 식품 시물란트에 대한 70°C(T≤100°C 조건(n-heptane 25°C/1시간, n-heptane 49°C/15분, 95% ethanol 수용액 100°C/30분→40°C/10일)에서의 각 국가별 이행 실험 결과, 확인된 항산화제는 Irganox 1076, Irganox 1010 그리고 Irgafos 168였으며, BHT는 모든 시료에서 검출되지 않았다. PE계 필름들에서는 항산화제 Irganox 1076과 Irgafos 168이 주로 검출되었고, PP계 필름들에서는 주로 Irganox 1010과 Irgafos 168이 확인되었다. 첨가제별 이행량은 Irganox 1076이 LLDPE-3 필름의 iso-octane/60°C/2.5시

간 조건에서 0.217mg/dm²로 가장 높았으며, mg/g으로 환산하였을 경우 n-heptane을 사용한 아시아 조건(25°C/60분)에서 PO wrap이 가장 높은 0.492mg/g으로 측정되었다. Irganox 1010은 LDPE, LLDPE-1 및 LLDPE wrap에서 검출되지 않았고, iso-octane 조건의 CPP-4에서 0.422mg/dm² (0.693mg/g)으로 가장 높은 이행량을 보였다. Irgafos 168은 LDPE와 LLDPE wrap을 제외하고 iso-octane 조건의 LLDPE-3와 CPP-4에서 각각 0.264mg/dm²와 0.232mg/dm²의 이행량을 보였다.

100°C < T ≤ 121°C의 조건(66°C/2시간, 121°C/2시간, 60°C/4.5시간, 60°C/2.5시간)에서 항산화제 이행량은 70°C < T ≤ 100°C의 조건보다 시간과 온도가 높아 전체적으로 검출된 항산화제의 양도 증가하였다. n-Heptane이나 iso-octane과 같이 비극성 시물란트를 이용한 경우에는 95% ethanol 수용액에서 보다 PE이나 PP와 같이 비극성 필름에서 이행량이 증가된 것으로 나타났다. 그러나 각 국가 권역별 이행량의 차이를 비교해 보면 내열성이 약한 PE계 필름이나 두께가 30µm이하인 CPP 필름들의 경우 시물란트의 polarity에 따른 이행량의 차이가 뚜렷하지 않았다. 반면 두께가 50µm이상인 CPP-2와 CPP-4, 그리고 450µm 두께의 PP의 경우에는 극성인 95% ethanol수용액에 비하여 n-heptane이나 iso-octane과 같은 비극성 시물란트에서 이행량이 뚜렷이 많았음이 확인되었다. 특히 450µm 두께의 PP 시료에서와 같이 두꺼운 필름에서는 실험 온도가 높을 경우 이행량이 다른 조건에서 보다 크게 증가된 경향을 나타냈다.

LDPE나 LLDPE 필름들은 내열성이 약하여 121°C의 조건에서 실험된 경우 필름이 많이 수축된 것으로 확인되었으나 항산화제의 이행량의 측정에는 영향을 미치지 않는 것으로 판단되었다. 고온 가열용 시물란트로 유럽연합에서 추천된 Tenax는 항산화제의 이행량이 다른 시물란트에서보다 매우 낮은 수준으로 조사되었다.

아시아 규정에 따른 지방성 식품의 시물란트로서 n-heptane의 경우 이행 온도에 상관없이 실험 조건이 25°C/60분으로 동일한데 유럽연합이나 미국에서

와 같이 실제 식품의 노출 온도 조건에 따라 이행 실험 조건을 세분화할 필요성이 제기된다. 예를 들면 본 연구에서와 같이 450µm PP를 대상으로 미국의 CFR의 실험 방법에 따라 실험한 결과를 비교해 보더라도 100°C미만의 조건인 49°C/15분과 100°C 이상인 66°C/2시간에서의 이행량에서 확실히 차이가 나타남을 확인할 수 있기 때문이다.

DEHA 이행량 비교

비지방성 시물란트인 증류수와 10% ethanol 수용액을 사용하여 PVC wrap에서 DEHA를 측정한 결과 모든 조건에서 검출되지 않았으므로 이 결과에 대해서는 따로 표기하지 않았다.

Table 8에서 보는 바와 같이 지방성 시물란트에 대한 PVC wrap에서 측정된 DEHA의 양은 23.38~45.42mg/dm²(156.2~288.0mg/g) 수준이었다. PVC wrap중에서는 두께가 더 두꺼운 PVC wrap-2에서 DEHA의 이행량이 높았다. 일반적으로 70°C < T ≤ 100°C 조건(아시아 25°C/60분; CFR 49°C/15분)에서보다 Tenax를 제외한 나머지 100°C < T ≤ 121°C 조건에서 DEHA의 이행량이 증가된 경향을 보였다. 조사된 조건중에서는 미국 CFSAN 방법의 100°C/30분→40°C/10일로 실험되었을 때 PVC wrap-1과 PVC wrap-2의 이행량이 각각 37.62mg/dm²과 45.42mg/dm²로 가장 높게 나타났다. Tenax 경우에는 각각 23.38mg/dm²과 33.16mg/dm²으로 다른 시물란트를 이용한 같은 조건의 이행량보다 약 12mg/dm² 정도 낮은 값을 보였다.

요 약

각 국가 권역별 이행실험방법에 따라 지방성 및 고온가열 식품 포장재에서의 시물란트별 항산화제와 DEHA의 특정이행량을 비교하였다. 고온 가열용 식품 포장재의 경우 일부 두께가 두꺼운 필름, 예를 들어 PP 필름에서는 각 국가 권역별 시물란트 종류와 온도 조건의 차이에 따른 항산화제의 이행량의 차이가 나타났다. 미국이나 유럽연합에서 지방성 식품의

시플란트를 이용하여 얻어진 실험치에 2~5의 reduction factor가 계산되는 것을 감안한다면 아시아 조건하에서의 이행치가 유의적으로 높아지는 결과를 초래하게 된다. 아시아의 이행 실험 조건은 해당 포장재의 온도 노출 조건에 따라 다양하게 설정될 필요성이 제기되었다.

감사의 글

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

참고문헌

- Brydson, J.A.: *Plastics materials*, 6th ed., Butterworths-Heinemann Ltd, Oxford, p.127-145(1995)
- Al-Malaika, S.: Toxicological implications associated with loss of antioxidants from plastics for use in food-packaging applications. In *Free radicals and food additives*, Aruoma, O.I. and Halliwell, B. (eds), Taylor and Francis Publ., London, p.151-172(1991)
- 이광호, 전대훈, 정동운, 최병희, 김성욱: PVC Wraps에서 지방함유 식품으로 이행되는 Phthalate esters 및 Di-(2-ethylhexyl) adipate의 동시 분석법, *한국식품과학회지*, 32(6), 1244-1250(2000)
- 식품의약품안전청: *식품공전*. 제6장 기구 및 용기포장의 기준 규격, p.531-578(1999)
- 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, p.1048-1084(1999)
- 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)
- 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)
- FDA: 21 Code of Federal Regulation, parts 176.177, Office of the Federal Register, p.178-328 (1997)
- 이근택, 이창성: 유럽연합, 미국, 한국 및 일본의 합성수지 용기·포장재에 대한 현행 이행실험 규정 비교, *한국포장학회지*, 5(2), 42-58(1999)
- FDA: Guidance for Industry-Preparation of Pre-market Notifications for Food Contact Substances: Chemistry Recommendations, Center for Food Safety and Applied Nutrition(2000)
- CEN: Draft Prestandard Part 13B: Test methods for the determination of overall migration at high temperatures(up to 175°C) using modified polyphenylene oxide as an adsorbent. CENTC194/SC1/WG1 N30(2nd amendment)(1995)
- Figge, K.: Migration of components from plastics-packaging materials into packed goods-test methods and diffusion models. *Prog. Polym. Sci.*, 6, 187-252 (1980)
- Bieber, W.D., Figge, K. and Koch, J.: Interaction between plastics packaging materials and foodstuffs with different fat content and fat release properties, *Food Additives and Contaminants*, 2, 113-124(1985)
- A.D. Little Inc.: High temperature migration of indirect food additives to foods, Final summary report, FDA Contract 223-89-2202, July(1990)
- Kawamura, Y., Miura, M., Sugita, T. and Yamada T.: Residue and release of antioxidants and ultraviolet stabilizers in polyethylene products in contact with foodstuffs. *J. Food Hyg. Soc. Japan*, 38(1), 27-33(1997)
- Kawamura, Y., Maehara, T., Wakui, C. and Yamada T.: Migration of plasticizers and nonylphenol from polyvinyl Chloride gloves, *J. Food Hyg. Soc. Japan*, 41(5), 330-334(2000)

Table 1. Plastic films for fatty foodstuffs tested at room temperature

Name of films or sheets	Thickness(μm)	Abbreviated name
Low density polyethylene	30	LDPE-2
Linear low density polyethylene	60	LLDPE-2
Linear low density polyethylene	80	LLDPE-3
Cast polypropylene	50	CPP-3
Cast polypropylene	80	CPP-4
Oriented polypropylene	20	OPP
Polyvinyl chloride wrap	12	PVC wrap-1
Polyvinyl chloride wrap	13	PVC wrap-2

Table 2. Plastic films for fatty foodstuffs tested 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-3
High density polyethylene	12	HDPE
Cast polypropylene	30	CPP-1
Cast polypropylene	50	CPP-2
Cast polypropylene	80	CPP-4
Polypropylene	450	PP
Polyvinyl chloride wrap	12	PVC wrap-1
Polyvinyl chloride wrap	13	PVC wrap-2
Linear low density polyethylene wrap	9	LLDPE wrap
Polyolefin wrap	13	PO wrap

Table 3. Analysis conditions of HPLC

Parameters	Specifications or analytical conditions
Instrument	Shimadzu LC 10A system
Column	Macherey & Nagel 250mm \times 4mm i.d. tube filled with 5 μm Nucleosil C18 (Reversed phase)
Column oven	Shimadzu CTO-10ASVP
Column oven temperature	40 $^{\circ}\text{C}$
Mobile phase	(A) Methanol (B) Water
Flow condition	85% of A for 5min for the beginning and to 100% A in 15min and then with A for 10min
Flow rate	1.2 ml
Detector	UV
Wavelength	276 nm
Range	0.02 AUFS
Injection volume	5 μl

Table 4. Analysis conditions of GC

Parameters	Specifications or analytical conditions
Instrument	Shimadzu GC 14B
Column	Alltech ATTM-5(5% Phenyl- 95% Methylpolysiloxane) 30m × 0.25mm × 0.25 μ m
Carrier gas and Flow rate	He 1.55mL/min(constant flow)
Injector temperature and mode	300 $^{\circ}$ C with split ratio 50:1
Detector temperature	320 $^{\circ}$ C
Oven temperature	250 $^{\circ}$ C(1min) \rightarrow 10 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 300 $^{\circ}$ C(5min)

Table 5. Migration/extraction testing conditions for fatty food simulants according to the regulations in Korea or Japan, USA and EU

Foodstuffs	Simulant	Countries	Test condition (Room temp. ¹⁾)
Fatty	n-Heptane	Asia ²⁾	25 $^{\circ}$ C/60m
		USA	21 $^{\circ}$ C/30m
	95% Ethanol	E U	40 $^{\circ}$ C/10d

¹⁾ Filled and stored at room temperature. ²⁾ Korea and Japan.

Table 6. Migration/extraction testing conditions for the food simulants used at high temperature according to the regulations in Korea or Japan, USA and EU

Foodstuffs	Simulant	Countries		Test condition	
				70 $^{\circ}$ C < T \leq 100 $^{\circ}$ C	100 $^{\circ}$ C < T \leq 121 $^{\circ}$ C
Aqueous	Distilled water	Asia ¹⁾		60 $^{\circ}$ C/30min	95 $^{\circ}$ C/30min
		EU		100 $^{\circ}$ C/2h	121 $^{\circ}$ C/2h
	10% Ethanol	U S A	CFR	fill boiling \rightarrow cool to 38 $^{\circ}$ C	121 $^{\circ}$ C/2h
			CFSAN	100 $^{\circ}$ C/30min \rightarrow 40 $^{\circ}$ C/10d	121 $^{\circ}$ C/2h
Fatty	n-Heptane	Asia ¹⁾		25 $^{\circ}$ C/1h	25 $^{\circ}$ C/1h
		U S A	CFR	49 $^{\circ}$ C/15min	66 $^{\circ}$ C/2h
	CFSAN		100 $^{\circ}$ C/30min \rightarrow 40 $^{\circ}$ C/10d	121 $^{\circ}$ C/2h	
	95% Ethanol	EU		-	60 $^{\circ}$ C/4.5h
		EU		-	60 $^{\circ}$ C/2.5h
		EU		-	121 $^{\circ}$ C/2h
EU		-	121 $^{\circ}$ C/2h		

¹⁾ Korea and Japan.

Table 7. Specific migration for Irganox 1010, Irganox1076 and Irgafos168 from polyolefin film into fatty food simulants obtained by different testing methods as specified or recommended in the regulations of Korea or Japan, USA and EU

Polymer			Specific migration					
Abbreviated name	Thick-ness (μm)	Additives	Asia ¹⁾		USA		E U	
			n-Heptane				95% Ethanol	
			25°C/60min		21°C/30min		40°C/10d	
			mg/dm ²	mg/g	mg/dm ²	mg/g	mg/dm ²	mg/g
LDPE-2	30	Irganox 1076	0.024	0.104	0.011	0.047	0.019	0.081
LLDPE-2	60	Irganox 1076	0.054	0.097	0.022	0.040	0.058	0.104
		Irganox 1010	0.018	0.026	0.013	0.018	0.027	0.038
LLDPE-3	80	Irganox 1076	0.084	0.116	0.058	0.081	0.111	0.154
		Irgafos 168	0.154	0.210	0.068	0.095	0.207	0.287
CPP-3	50	Irganox 1076	0.028	0.070	0.015	0.039	0.016	0.042
		Irgafos 168	0.004	0.008	-	-	0.014	0.037
CPP-4	80	Irganox 1010	0.096	0.167	0.037	0.055	0.034	0.054
		Irganox 168	0.024	0.044	0.006	0.008	0.028	0.044
OPP	20	Irganox 1010	0.026	0.143	0.015	0.075	0.011	0.056
PVC wrap-1	12	DEHA	26.58	170.2	21.64	155.5	27.12	178.1
PVC wrap-2	13	DEHA	30.71	181.6	29.57	172.3	36.26	206.0

¹⁾ Korea and Japan, - : Not detected($<1.0 \times 10^{-3} \text{mg/dm}^2$).

Table 8. Specific migration from various plastics deemed to be used at high temperature into fatty food simulants obtained by different testing methods as specified or recommended in the regulations of Korea or Japan, USA and EU

Polymer		Additives	Specific migration															
Abbreviated name	Thickness (μm)		Asia)		U S A								E U					
			n-Heptane		n-Heptane				95% Ethanol				95% Ethanol		Iso-octane		Tenax	
					C F R				CFSAN				60°C/4.5h		60°C/2.5h		121°C/2h	
			25°C/60min		49°C/15min		66°C/2h		100°C/30min →40°C/10d		121°C/2h							
mg/dm ²	mg/g	mg/dm ²	mg/g	mg/dm ²	mg/g	mg/dm ²	mg/g	mg/dm ²	mg/g	mg/dm ²	mg/g	mg/dm ²	mg/g	mg/dm ²	mg/g	mg/dm ²	mg/g	
LDPE-1	20	Irg.1076	0.006	0.027	0.004	0.023	0.006	0.033	0.003	0.019	0.008	0.043	0.008	0.045	0.005	0.028	ND	ND
LDPE-2	30	Irg.1076	0.018	0.052	0.010	0.046	0.014	0.068	0.014	0.037	0.018	0.085	0.026	0.115	0.032	0.146	ND	ND
LLDPE-1	35	Irg.1076	0.036	0.100	0.021	0.065	0.022	0.065	0.033	0.190	0.028	0.083	0.043	0.135	0.075	0.226	ND	ND
		Irg.168	0.035	0.099	0.015	0.046	0.013	0.038	0.009	0.026	0.014	0.041	0.017	0.053	0.030	0.091	ND	ND
LLDPE-3	80	Irg.1010	0.006	0.009	0.006	0.009	0.009	0.014	0.007	0.010	0.007	0.011	-	-	0.031	0.044	ND	ND
		Irg.1076	0.091	0.138	0.065	0.096	0.087	0.131	0.102	0.148	0.094	0.135	0.120	0.165	0.217	0.301	ND	ND
		Irg.168	0.131	0.199	0.080	0.119	0.105	0.157	0.134	0.140	0.120	0.171	0.163	0.224	0.264	0.366	ND	ND
HDPE	12	Irg.1010	0.001	0.011	-	-	0.004	0.039	0.002	0.023	0.006	0.065	0.005	0.005	0.004	0.041	-	-
		Irg.168	0.004	0.039	-	-	0.004	0.041	-	-	0.004	0.038	-	-	0.013	0.139	-	-
CPP-1	30	Irg.1010	0.014	0.069	0.007	0.033	0.007	0.035	0.005	0.025	0.008	0.039	0.001	0.006	0.054	0.262	-	-
		Irg.168	0.018	0.088	0.018	0.086	0.005	0.028	0.009	0.043	0.003	0.015	-	-	0.032	0.153	-	-
CPP-2	50	Irg.1010	0.076	0.172	0.053	0.113	0.064	0.134	0.020	0.044	0.044	0.093	0.007	0.015	0.164	0.352	-	-
		Irg.168	0.052	0.118	0.039	0.083	0.031	0.065	0.010	0.021	0.030	0.065	-	-	0.069	0.149	-	-
CPP-4	80	Irg.1010	0.143	0.234	0.214	0.318	0.280	0.436	0.025	0.044	0.197	0.297	0.023	0.041	0.422	0.693	0.002	0.003
		Irg.168	0.091	0.149	0.088	0.130	0.104	0.164	0.010	0.019	0.106	0.160	0.005	0.008	0.232	0.375	0.021	0.033
PP	450	Irg.1010	0.049	0.012	0.058	0.012	0.572	0.142	0.006	0.001	0.327	0.118	0.002	0.001	0.295	0.140	-	-
		Irg.168	0.029	0.007	0.049	0.011	0.153	0.038	-	-	0.342	0.124	-	-	0.166	0.079	0.002	0.001
PVC wrap-1	12	DEHA	29.71	181.2	24.02	156.2	31.49	208.5	37.62	233.0	34.90	217.3	31.30	187.5	30.61	201.9	23.38	174.5
PVC wrap-2	13	DEHA	33.67	213.1	25.46	158.9	37.26	225.3	45.42	288.0	42.49	247.0	41.00	197.1	36.91	209.4	33.16	182.9
LLDPE wrap	9	Irg.1076	0.021	0.247	0.022	0.285	0.024	0.321	0.034	0.403	0.035	0.156	0.023	0.283	0.017	0.208	0.006	0.067
PO wrap	13	Irg.1010	0.017	0.136	-	-	0.018	0.135	0.009	0.063	0.012	0.104	0.011	0.081	0.029	0.228	ND	ND
		Irg.1076	0.062	0.492	0.001	0.009	0.042	0.317	0.060	0.444	0.052	0.440	0.030	0.230	0.026	0.202	ND	ND
		Irg.168	0.018	0.142	0.002	0.017	0.006	0.044	0.011	0.079	0.002	0.017	-	-	0.028	0.221	ND	ND

¹⁾ Korea and Japan, - : Not detected($<1.0 \times 10^{-3}$ mg/dm²), ND : Not determinable.