

플라스틱 포장재의 잔존 인쇄 용제 감소 방안

안덕준, 조훈일

선문대학교 응용생물과학부 식품과학 전공

Study about decreasing methods of printing ink solvents residue amounts on plastic food package materials

Duek-Jun An, Hoon-Il Cho

Division of Food Resources and Manufacturing, SunMoon University

Abstract

Amount of residual ink solvent on the packaging materials from Korea, Japan and Europe was measured and compared. The amount of packaging materials from Korea was much higher than that of Japan and Europe. To reduce the residual amounts of ink solvent, aging condition of printed packaging materials including aging time and temperature was modified and evaluated. Aging with high temperature and short time (60° C and 24 hours) was more effective for reduction of residual amount of ink solvent than that with low temperature and long time.

To find out change of reduction pattern of residual amount of solvent according to plastic packaging material, several monolayer and multilayer packaging materials were selected. Among the monolayer packaging materials, the amount of EVOH and PET was lower than that of polyolefin plastic film including PE and PP. PP/EVOH/PET among the selected multilayer film showed the lowest amount of residual ink solvent on food packaging materials. Result of this research revealed that the residual amount of ink solvent can be reduced by proper selection of aging condition with and by appropriate application of multilayer plastic film.

Key word: residual printing ink solvents, food packaging materials, migration behavior

서론

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

식품 포장재는 소비자의 관심을 끌고 제품 정보를 제공하기 위하여 인쇄 과정을 거치게 된다. 그러나 인쇄 과정에서 사용되

는 유기 용제는 인쇄 후에도 플라스틱 포장재에 일정량 그대로 잔존하게 되며⁽¹⁻³⁾, 이런 잔존 인쇄 용제는 저장 중 또는 즉석 조리 식품처럼 가공 중에 내용물로 전이되어 품질 저하는 물론이고 식품의 안전성까지 위협할 수 있다⁽⁴⁻¹⁰⁾.

최근의 식품 개발의 추세는 용기를 이용한 즉석 조리 식품의 개발이 강조되고, 소비자의 내용물의 안전성에 관심이 높아지고 있어 잔존 용제에 대한 관심은 계속 높아지고 있다⁽¹¹⁻¹⁴⁾.

일부 연구 결과를 통해서 포장재 인쇄 용제의 내용물로 전이 특성을 지배하는 몇 가지 요인들이 밝혀진 상태이나, 근본적으로 인쇄 용제의 잔존량을 감소시키는 방안에 대한 연구는 미진한 상태이다.

따라서 이번 연구를 통해 포장재의 인쇄 잔존량을 감소시키고, 제품 출하시기 및 포장재의 종류에 관계없이 잔존량을 일정하게 유지하는 방법을 찾고 이를 식품 포장재 인쇄 현장에서 실용화하는데 있다.

실험 방법은 다양한 숙성 조건 (온도, 시간, 습도)에서 플라스틱 포장재로는 PE, PP, PET, Nylon, PE/PET, PE/종이, PP/종이, PP/PET, PP/Nylon/PET, PP/EVOH/PET, 인쇄 용제로는 toluene, hexane, ethyl acetate, methyl ethyl ketone 그리고 isopropanol을 이용하며 기체 분석기를 통하여 최적 조건을 결정하였다.

재료 및 방법

인쇄 용제

99.9 % 순도를 가지고 있는 비극성 용제 (톨루엔과 헥세인) 와 극성 용제 (아이소프로판올, 메틸에틸케톤, 에틸아세테이트, 아세톤)을 Fisher Scientific Co.에서 구입하였다.

포장재

단층 포장재로는 폴리 프로필렌 (PP), 폴리 에틸렌 (PE), Nylon, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET) 에틸렌 비닐 알콜 (EVOH) 을 그리고 다층 포장재로는 PE/PET, PP/PET, PP/Nylon/PET, PP/EVOH/PET 을 선택하였다.

인쇄 용제에 대한 보정 곡선 작성

전이된 용제의 분배 계수 측정을 위한 정량화 작업을 위하여 다섯 가지 각각의 인쇄 용제에 대한 보정 곡선을 작성하였다. 각각의 인쇄 용제를 gas tight syringe를 통하여 0.1, 0.2, 0.4, 0.8 μ l 를 기체 분석기에 투입하여 보정 곡선을 작성하였다. 조작 조건은 주입구 230°C, 컬럼 70°C, 감지기 230°C 이며, 이동상 기체로는 수소를 사용하였다. 실험은 3 회 반복되었다.

Lab scale 숙성 조건에 따른 인쇄 용제 용출량 변화 측정

실험실 단계에서의 소규모 숙성 조건별 실험을 통하여 숙성 조건이 포장재의 잔존 용제량을 감소시킬 수 있는가를 소규모로 확인하였다. 우선 각 포장재별 인쇄 작업을 업체에 의뢰해 진행하였다.

즉 포장재 업체에서 일반적으로 사용되는 각각의 일반 grade 필름에 인쇄 용제로 선택된 6 종류 중 업체에서 가장 일반적으로 사용하는 방법으로 인쇄하여 10°C, 30°C, 60°C 에서 24, 48, 72 시간 동안 숙성하였다. 정해진 시간 동안 숙성 후 인쇄된 포장재를 가로 세로 1 cm 정도로 작게 썰어 2.0 gram 씩 vial (60ml) 에 넣고 crimp를 이용하여 rubber septum 으로 sealing 하였다.

이 vial 들을 100 도에 각각 3 개씩을 넣고 1 시간 동안 가열하였다. 가열된 vial 들의 headspace 200 μ l 를 가스 실린지로 추출하여 기체 분석기에 투입하여 각각의 peak 의 면적을 구하였다⁽¹⁵⁾. 기체 분석기의

조건은 detector는 FID 로서 250°C, column 은 DB-1 으로서 70 °C 그리고 injector 는 230 °C를 사용하였다.

각각 인쇄 용제의 보정 곡선에 검출된 peak 면적을 대비하여 중량으로 전환하여 비교하여 포장재별/인쇄 용제별 최소 잔존 용제 인쇄량이 가능한 조합을 결정하였다.

숙성 조건의 현장 적용

사용 된 필름은 인쇄 후 나온 roll 형태로 진행하였으며, 실제 업체에서 생산된 제품을 그대로 사용하였다. 다만 60 °C의 경우는 대형 숙성 시설의 온도 조절의 어려움으로 필름과 숙성 시설의 크기 비율을 지키면서 소형 숙성실에서 진행하였으며, 10°C 와 30°C 의 경우는 대형 숙성 시설을 사용하여 24/48/72 시간 동안 진행하였다. 분석 방법은 headspace 방법으로 lab scale 과 동일한 방법을 사용하였다. 특히 roll 포장재의 겉 부분과 안쪽 부분의 차이점 발생 여부를 중점적으로 측정하였다.

결정된 숙성 조건과 포장재별 최소 잔존 용제량이 가능한 조합의 현장 적용

결정된 포장재와 인쇄 용제의 최적 조합과 숙성 조건을 이용하여 현장 적용 실험을 진행하여 실용화 여부를 확인 적용하였다.

필름은 업체의 출고 형태인 인쇄 후 나온 roll 형태로 진행하였으며, 실제 업체에서 생산된 제품을 그대로 사용하였다.

결과 및 고찰

Lab scale 에서의 숙성 조건에 따른 잔존 용제 용출량

실험 방법에 언급한 대로 포장재 인쇄 후 숙성 조건에 따른 잔존량 감소 가능성을 확인하기 위하여 인쇄된 포장재는 가로 세로

각각 30 cm 로 절단한 포장재를 온도 조절이 가능한 chamber 에 넣고 10 °C, 30 °C 그리고 60 °C 에서 각각 24/48/72 시간 동안 숙성시킨 후 잔존량 감소 여부에 온도가 미치는 영향을 확인하기 위하여, headspace 방법을 이용하여 잔존량을 각 조건에서 3 회씩 측정하였으며 결과는 다음과 같다.

참고로 포장재 인쇄 용제의 평형 도달 시간인 용제별로 3일에서 5일이다.

저장 온도 및 기간에 따른 잔존 인쇄 용제 절대량을 보면 예상대로 60 °C 에서 72 시간 숙성시에 잔존량이 최소가 됨을 발견할 수 있다. 또한 모든 조건에서 감소율을 보면, 숙성 창고 저장 후 24 시간 이후에 가장 높은 잔존 용제 감소 정도를 나타내고 있으며 역시 상대적인 고온에서 감소율이 높음을 확인 할 수 있다.

현재 포장재 출고 시간이 숙성 후 24 시간 내외임으로 포장재 업체의 숙성실 최대 가능 온도라는 60 °C 가 유지된다면 인쇄 후 잔존 용제량을 평균 95 % 까지 감소시킬 수 있으며 최대 72 시간 동안 숙성한다면 일본 업체에 비하여는 아직 부족하지만 유럽 업체의 잔존량에 근접할 정도로 좋은 결과를 보여 주었다.

이와 같은 연구 결과는 숙성 조건 개선을 통하여 잔존 인쇄 용제량을 감소시킬 수 있으며 추가적인 보완적인 연구를 통하여 선진국 수준으로 잔존 인쇄 용제량을 감소시킬 수 있다는 점을 보여주는 결과이다.

현장 적용 실험 및 안정화

위의 실험실 기초 실험을 통하여 숙성 온도와 숙성 시간을 조절함으로써 인쇄 용제의 잔존량을 줄일 수 있음을 발견하였으며 이를 토대로 현장에서 실험을 진행하였다. 단지 습도 조절은 업체의 습도 조절 장치의 이상으로 우선 온도와 숙성 시간을 중심으로 진행하였다.

전체적으로 현장 실험에서는 소규모 실험에서 보다 숙성 조건에서 잔존 용제량이 감소되는 비율이 낮게 나타났는데 이것은 포장재 저장 형태가 롤 형태로 되어 공기와의 접촉 기회가 줄어들어 따라 용제의 기화가 어려워져서 발생하는 현상으로 설명될 수 있다.

그러나 잔존량 감소 추세를 살펴보면 소규모 숙성 실험에서와 같이 숙성 온도는 60도, 숙성 시간은 24 시간 내에 가장 높은 잔존 용제 감소 효과를 보여 주었으며 이런 결과는 업체가 저온에서 72 시간 동안 숙성하는 것 보다 고온에서 24 시간 동안 숙성하는 것이 잔존 용제 감소를 위해서는 매우 효과가 높다는 점을 보여 주는 중요한 결과라고 생각한다.

단층 및 다층 포장재에 따른 최소 잔존량이 가능한 인쇄 용제 결정

단층 포장재의 포장재별 잔존 용제량을 분석한 표 3 결과를 보면, 폴리올레핀 계열의 PP 나 PE 의 경우가 숙성 前後에 모두 다른 플라스틱 필름에 비하여 잔존 용제량이 높은 것으로 나타났다.

그러나 숙성을 거치는 과정에서 폴리올레핀 계열의 필름들은 잔존 용제 감소율이 다른 필름 특히 EVOH 보다 높게 나타나는 면을 보였으며 이는 폴리 올레핀 계열의 필름들은 숙성 조건에 더 많은 주의를 기울여야 함을 보여주는 결과라고 할 수 있다.

필름 중에서는 EVOH 가 가장 낮은 잔존 용제량을 숙성 前後에 보여주었으며 다음으로는 PET 가 적은 양을 보여주었다. 이러한 추세가 발생하는 이유에 대해서는 추가적인 연구를 통하여 그 원인을 밝혀낸다면 매우 유익한 결과를 얻을 수 있을 것이다.

다층 포장재의 잔존량 추세는 모든 필름에서 숙성 前後에 유사한 결과를 보여주었으며 숙성 과정에서 감소한 잔존량의 감소율이 모든 필름에서 비슷한 정도를 보여주

었다. 일반적으로 PET 가 포함된 다층 필름 구조에서 잔존량이 낮게 나타났으며 이런 현상이 발생하는 이유를 밝히는 연구가 필요할 것으로 판단된다.

종이 포장재를 다층으로 구성했을 경우 단층에 비하여는 잔존량을 감소시키나 다른 플라스틱 필름으로 다층 처리한 경우에 비하여는 잔존량이 오히려 높아 종이를 이용한 다층 포장재 구성이 당초 기대와는 달리 잔존량 감소에는 효과를 주지 못하는 것으로 나타났다. 다층 포장재 필름 중에는 PP/EVOH/PET 가 가장 낮은 잔존량을 숙성 前後에 보여주었다.

결 론

숙성 조건 개선을 통한 잔존 용제의 최소화 가능성을 확인하였다. 숙성 조건에서는 저온 장시간 숙성보다는 고온 단시간 (60도에서 24 시간) 이 잔존 용제량 최소화에 매우 효과적이었다. 선택된 단층 포장재 중에서 EVOH 및 PET 가 잔존 용제 최소화에 효과적이며 반대로 PE, PP 는 잔존 용제량에서 다른 포장재에 비하여 높음을 발견하였다. 다층 포장재 최소 잔존 용제 분석에서는 선택된 다층 포장재 중에서 PP/EVOH/PET 필름의 잔존량이 최소를 보여주었으며 종이 포장재는 잔존량 감소에 기여하지 못한 결과를 보여 주었다. 숙성 조건과 포장재 종류를 다양화하여 추가적인 실험과 현장 적용을 통하여 인쇄 용제의 잔존량 감소에 기여할 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구를 2002-2003 년도 지역대학우수과학자 연구 프로그램으로 지원하여 주신 한국과학재단에 감사드립니다.

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. Hotchkiss, J. - H. : Food-packaging interactions influencing quality and safety. *Food additives and contaminants.* 14. 601 (1997)
5. Ozdemir, M., Ozen, B. F. and Floros, J. D. : Safety implications from the migration of packaging components into foods. In G.V. Barosa-Canovas, and S. P. Lombardo, *Proceeding of the 6th Conference of Food Engineering. American Institute of Chemical Engineering.* 449. (1999).
6. Mannheim, C. H., Miltz, J. and Letzter, A.: Interaction between polyethylene laminated cartons and aseptically packed citrus juices. *Journal of Food Science.* 52, 737 (1987)
7. Konczal, J. B., Harte, B. R., Hoojjat, P., and Giacini, J.: Apple juice flavor compound sorption by sealant films. *Journal of Food Science.* 57, 967 (1992)
8. Gilbert, S. G.: Migration of minor constituents from food packaging materials. *J. Food Sci.* 41, 995 (1976)
9. 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)
10. B. Aurela, T. Ohra-aho, L. Soderhjelm.: Migration of alkylbenzenes from packaging into food and Tenax. *Packaging Technology and Science.* 14(2), 71 (2001)
11. Lawson, G. and Lawson, C.: Contaminant migration from food packaging laminates used for heat and eat meals. *Fresenius J. Anal. Chem.* 354, 483 (1996)
12. Castle, L., Mayo, A., Crews, C. and Gilbert, J.: Migration of poly(ethylene terephthalate)(PET) oligomers from PET plastics into foods during microwave and conventional cooking and into bottled beverages. *Journal of Food Protection.* 52, 337 (1989)
13. Begley, T. H. and Hollifield, H. C.: Evaluation of polyethylene terephthalate cyclic trimer migration from microwave food packaging using temperature-time profiles. *Food Additives and Contaminant.* 7, 339 (1990)
14. Begley, T. H., Biles, J. E. and Hollifield, H. C.: Migration of an epoxy adhesive compound into a food-simulating liquid and food from microwave susceptor packaging. *J. Agric. Food Chem.* 39, 1944 (1991)
15. Mcneal, T. P. and Breder, C. V.: Headspace gas chromatographic determination of residual 1, 3-butadiene in rubber-modified plastics and its migration from plastic containers into selected foods. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 70, 18 (1987)

표 1. 숙성 온도 및 시간에 따른 인쇄 용제 용출량 (기체 분석기를 이용한 total area)

숙성 온도/ 숙성 시간	10 °C (단계별 감소율)	30 °C (단계별 감소율)	60 °C (단계별 감소율)
숙성창고 입고前	2749.98 ± 263.9	2749.98 ± 263.9	2749.98 ± 263.9
24 시간	785.08 ± 59.87 (71.5 %)	259.71 ± 14.29 (90.6 %)	114.44 ± 10.87 (95.8 %)
48 시간	506.04 ± 30.37 (35.5 %)	187.57 ± 78.78 (27.8 %)	56.37 ± 4.65 (50.7 %)
72 시간	419.32 ± 29.77 (17.2 %)	107.92 ± 9.50 (42.5 %)	36.83 ± 2.80 (34.7 %)

표 2. 현장 적용 시 숙성 온도 및 시간별 용제 용출량 (기체 분석기를 이용한 total area)

숙성실 온도/ 숙성 시간	10 °C (단계별 감소율)	30 °C (단계별 감소율)	60 °C (단계별 감소율)
숙성창고 입고前	12736.6 ± 1146.4	12736.6 ± 1146.4	12736.6 ± 1146.4
24 시간	5183.8 ± 414.76 (59.3 %)	3560.0 ± 291.92 (72.0 %)	1006.2 ± 38.24 (92.1 %)
48 시간	3758.3 ± 221.73 (27.5 %)	2869.4 ± 196.55 (19.4 %)	525.23 ± 50.95 (47.8 %)
72 시간	3318.6 ± 262.29 (11.7 %)	2651.3 ± 254.53 (7.6 %)	439.62 ± 16.59 (16.3 %)

표 3. 단층 포장재 종류별 잔존 용제량 정량 분석

	숙성 전(前)	숙성 후(後)	감소율 (%)
PE	5764.2 ± 513.01	288.2 ± 29.40	95.0
PP	6237.3 ± 467.80	280.7 ± 26.67	95.5
Nylon	2776.8 ± 116.63	201.1 ± 16.49	92.8
PET	1238.7 ± 84.23	92.1 ± 5.80	93.0
EVOH	654.8 ± 40.60	89.11 ± 6.77	86.4

표 4. 다층 포장재 종류별 잔존 용제량 정량 분석

	숙성 전(前)	숙성 후(後)	감소율 (%)
PE/종이	4669.1 ± 336.18	420.22 ± 34.88	91.0
PP/종이	4678.0 ± 304.07	364.88 ± 21.53	92.2
PE/PET	3112.4 ± 192.99	186.76 ± 19.80	94.0
PP/PET	2993.9 ± 83.83	125.74 ± 5.41	95.8
PP/nylon/PET	2125.7 ± 80.78	108.41 ± 3.25	94.9
PP/EVOH/PET	1017.2 ± 38.68	69.22 ± 2.83	93.2