J. KOREA SOCIETY OF PACKAGING SCI. & TECH.
Vol 10, No. 1, pp63~68(2004)

Headspace 방법과 tenax 방법을 이용한 잔존 용제 분석 방법의 비교

안 덕 준
선문대학교 응용생물과학부 식품과학과/자연과학연구소

Comparison of analytical method of headspace and tenax analysis for residue of solvent amounts on plastic packaging materials

Duek-Jun An
Division of Food Resources and Manufacturing/Research Center of Natural Science
SunMoon University

Abstract

The regulations for migration amounts in USA, EU and Korea are investigated to compare the actual overall and specific migration date from plastic food packaging materials. Among the packaging materials regulated in above countries, printing ink solvents on packaging materials is used very widely and sometimes cause off-flavor in the food by migration of residual solvents. Even though migration of the residual solvents dose not generally cause safety problems in the contained food, it certainly can generate off-flavor and finally deteriorate quality of the finished product. Therefore regulation and development of analytical method for amount of residual ink solvents are very important issue in food industry.

The headspace analytical method and tenax method for residual ink solvent on food packaging materials were evaluated from the accuracy, precise, swiftness and convenience of viewpoint. Headspace analytical method was selected and recommended for using in food industry field.

Key word: printing ink solvents, residual amount, headspace analysis

서 론

식품 포장재 인쇄는 제품에 대한 정보를 소비자에게 전달하고 제품을 매력적으로 보이게 하는 과정으로 그 불가피성으로 거의 모든 가공 식품 포장에 사용되고 있다.

또한 일부 업체는 인쇄 용제를 과다 사용하거나 잔존 용제를 기화시키는 숙성 과정을 충분히 거치지 않아서 소비자의 불안 심리가 높아지고 있다. 따라서 잔존 인쇄 용제의 검출 및 식품으로의 이행 가능성 등으로 잔존량을 감소시켜 식품의 안전성을 높

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

이기 위한 필요성이 높아지고 이를 실현하기 위한 여러 방법들이 학계에서 다양하게 제시되고 있다.[1-5]

숙성 조건 개선이나 포장재별 인쇄 용제 사용 종류를 변경 하는 등 다양한 방법 등이 시도되고 있다. 그러나 잔존량을 감소시키기 위해서는 우선 포장재에 존재하는 잔존량을 정확하게 신속하게 측정하는 방법 개발이 우선 필요하다. 더구나 인쇄 업체에서 잔존량을 직접 인쇄 후 관리하는 것이 보다 효율적이라 할 수 있으나 인쇄 업체의 영세성으로 잔존량을 간편하고 신속하고 그리고 재현성 있게 측정하는 방법을 개발하는 것이 우선 선결되어야 할 것이다. 현재 국내 인쇄 업체에서도 많은 업체들이 기체 분석기를 보유하고 있으므로 이를 이용할 수 있는 방법의 선택이 필요하다.

따라서 이번 연구에서는 기체 분석기를 이용한 분석 방법 중에서 현재 잔존 용제 분석 방법으로 광범위하게 사용되고 있는 headspace 방법[7]과 tenax 방법[8]을 비교하여 신속성과 재현성 있게 잔존 용제량을 측정하는 방법을 제시하여 인쇄 업체에 우수한 실험 방법을 제시하고자 하였다.

재료 및 방법

인쇄 용제

99.9 % 순도를 가지고 있는 메탄올, 아세톤, 에탄올, 아이소 프로파놀, 메틸 에틸 케톤, 에틸 아세테이트, 톨루엔 그리고 헥세인을 을 Fisher Scientific Co.에서 구입하였다.

Headspace 방법

이 방법은 기본적으로 필름을 유리 용기에 넣고 밀폐시킨 후 열을 가하여 유리 용기의 빈 공간에 인쇄에 사용된 유기 용제를 기화시켜 이 기화된 양으로서 포장재에 잔존 인쇄 용제가 얼마나 존재하는가를 확인하는 방법이다.

1) 인쇄 용제에 대한 보정 곡선 작성

▶ 메탄올, 아세톤, 에탄올, 아이소 프로파놀, 메틸에틸 케톤, 에틸아세테이트, 톨루엔 그리고 헥세인을 포장용제로 선정하였다.
▶ 각각의 용제를 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 1.0 μl 를 가스 실린지를 이용하여 기체 분석기에 투입하여 peak 면적을 측정하였다.
▶ 기체 크로마토 그래피의 조건은 투입 230 °C, 감지부 250 °C, 칼럼 70 °C (DB-1) 이다. 칼럼은 ID는 0.25mm, length 는 30 meter 이다.
▶ 각각의 인쇄 용제에 대하여 보정 곡선을 작성하였다. 예를 들면

- Ethyl acetate Y= -235.60 + 20.534 X
- Isopropanol Y= -111.30 + 30.370 X
- Toluene Y= -97.347 + 28.012 X
- Hexane Y= -12.06 + 47.726 X
- Methyl Ethyl ketone Y= -37.40 + 30.08 X

여기서 Y 는 peak 의 면적이고 X 는 용제의 질량 (μg)이다. 질량으로의 전환은 용제의 밀도를 이용하여 변환하였다.

2) 용출량측정을 위한 포장재의 시료화작업

▶ 우선 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 80도, 100 도, 150 도 의 온도에 각각 3 개씩을 넣고 1 시간 동안 가열하였다.

3) 용출량 측정 및 이의 정량화 작업
▶ 각각의 가열 온도에서 꺼낸 vial 들의

headspace 200 μl 를 가스 실린지로 추출하여 기체 분석기에 투입하여 각각의 peak 의 면적을 구하였다.

▶ 얻어진 다양한 retention time을 갖는 인쇄 용제의 peak를 identify 하기 위하여, 보정 곡선 작성에서 확인한 다양한 인쇄용제의 RT 값과 비교하였다.

▶ 가열 과정에서의 인쇄 용제의 변화 여부를 확인하기 위하여, vial 에 다양한 인쇄용제를 0.1 μl 주입한 후 80, 100, 150°C에서 1 시간 동안 가열 한 후 인쇄 용제의 화학적 변화 여부를 확인하였다.

▶ Identify 된 인쇄 용제의 면적을 해당되는 보정 곡선에 대입하여 용출량을 중량으로 변환하였다.

Tenax trap 방법

이 방법은 NPT (nitrogen purge and trap) 방법으로 불리우며 분석하고자 하는 샘플에 열을 가하여 기화된 성분을 Tenax 라는 흡수 장치에 담아 기체 분석기로 용출량을 분석하는 장치이다.

1) 인쇄 용제에 대한 보정 곡선 작성

▶ 위에서 선정된 각각의 인쇄 용제들을 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 μl 를 strip vial 에 투입한 후 80, 100, 150 도로 3 분간 가열하였다.

▶ 기화된 성분은 Tenax-TA 에 흡수되어 Thermal desorprtion unit 에 의해 기체 분석기에 투입되었다.

▶ 기체 크로마토 그래피의 조건은 투입구 230 °C, 감지부 250 °C, 칼럼 70 °C (DB-1) 이다. 칼럼은 ID 는 0.25mm, length 는 30 meter 이다.

▶ 각각의 인쇄 용제에 대하여 앞에서와 같이 보정 곡선을 작성하였다.

2) 용출량측정을 위한 포장재의 시료화작업

▶ 앞에서와 같이 인쇄된 포장재를 가로 세로 1 cm 정도로 작게 썰어 2.0 gram 씩 strip vial 에 넣고 이 vial 들을 80 °C, 100 °C, 150 °C 의 온도에 각각 3 개씩을 넣고 1 시간 동안 가열하였다.

3) 용출량 측정 및 이의 정량화 작업

▶ 각각의 가열 온도에서 용출된 기화된 성분들을 Tenax-TA 에 흡수시켰다.

▶ Thermal desorption unit 에 의해 흡수된 기화 성분들을 기체분석기에 투입하여 각각의 peak 의 면적을 구하였다.

▶ 얻어진 다양한 retention time을 갖는 인쇄 용제의 peak를 identify 하기 위하여, 보정 곡선 작성에서 확인한 다양한 인쇄 용제의 RT 값과 비교하였다.

▶ 가열 과정에서의 인쇄 용제의 변화 여부를 확인하기 위하여, strip vial 에 다양한 인쇄 용제를 0.1 μl 주입한 후 80, 100, 150 °C에서 1 시간 동안 가열 한 후 인쇄 용제의 화학적 변화 여부를 확인하였다.

▶ Identify 된 인쇄 용제의 면적을 해당되는 보정 곡선에 대입하여 용출량을 중량으로 변환하였다.

결과 및 고찰

포장재 규제 현황

국내에서도 가공 식품에 사용되는 식품 포장재의 종류가 다양화해지고 가공 조건이 다양해지고 편리성을 추구하는 소비자의 취향에 맞추어 포장재와 내용물을 동시에 가열하는 가공 식품의 개발 특성에 따라 포장재에 대한 규제가 시작되고 있으며 포장재의 잔존 용제에 대한 규제치는 이미 톨루엔 2 mg/m^2 그리고 전체 용제 잔존량은 6 mg/m^2 이하로 시행되고 있다.

선진국에서는 이미 오래전부터 포장재에 존재하는 다양한 물질들에 대한 규제가 광범위하게 시행되고 있은데 비하여 국내에서는 일본의 규제 기준을 많이 이용하고 포장

재별 그리고 잔존 물질 종류별 규제치가 세분화 되지 못한 면이 있어서 앞으로 추가적인 연구를 통하여 이를 개선할 필요가 있다. 더구나 잔존 용제에 대한 기준치도 이미 10 년 전 기준치로 보다 엄격한 적용이 요구되고 있으며 그 적용 범위도 쇄한 포장재 뿐 만 아니라 포장재 제조 시 사용된 용제의 잔존량도 포함 시켜야 할 뿐 만 아니라 냉식품 내용물로의 용제의 전이량에 대한 규제치 설정 등으로 실질적으로 소비자의 건강에 도움이 되는 방향으로 확대 할 필요가 있다고 판단된다. 선진국 및 한국의 식품 포장재 전이량 규제치에 대한 주요 내용은 다음과 같다

Headspace 방법

재현성 보정 곡선의 재현성이 매우 높아 다음과 같이 R^2 값이 모든 인쇄 용제에서 0.95 이상을 보여주었다.

보정 곡선 작성 시 용제성분을 상온에서 기화시킬 수 있어 인쇄 용제의 변화가 최소화되어 peak의 identify 가 용이하여, 필름 성분 용출로 인한 결과의 혼동을 막을 수 있는 장점을 가지고 있다.

용출 온도는 150 °C 보다는 100 °C 에서 필름 성분의 용출이 최소화되고 인쇄 용제의 용출 결과의 재현성 및 적용이 용이하였다. 각 온도에서 3회 반복시 결과의 정밀도가 상대적으로 Tenax 방법 보다 높게 나타났으나 sealing에 사용되는 rubber septum으로 기화 성분의 흡수 가능성이 문제점으로 지적되었다.

편리성 sealing 작업과 가스 실린지 사용시 tenax 방법보다 숙련된 작업이 필요하나 사용시 큰 불편을 주지는 않으며 결과 산출 방법은 tenax 방법과 동일하고 인쇄 업체 현장에서 사용하는 무리가 없는 것으로 나타났다.

신속성 최대 실험 시간 2 시간 이내에 모든 과정을 마치고 결과를 얻을 수 있었으며 반복 실험이 동시에 여러 번 쉽게 가능해 시간을 많이 절약할 수 있다. 그러나 기체 분석기의 전체적인 이용 시간은 두 방법 별 차이가 없었다.

Tenax 방법

재현성 기기 장치를 주로 이용하는 관계로 연구원 실수에 의해 결과의 오차 발생 가능성이 적고 단순하고 지속적이 작업이 가능하다. 또한 vial을 sealing 하기 위한 septum을 사용하지 않아 기화된 성분이 septum 에 흡수되지 않아 결과의 재현성 확보 가능성이 높으며 가스 실린지의 오작동에 의한 결과의 오차 발생 최소화 될 수 있을 것으로 기대되었다. 그러나 오히려 tenax 방법을 이용한 보정 곡선 작성시 재현성이 떨어지는 것으로 나타났다. 특히 톨루엔 용제의 경우 R^2 값이 0.80 이하를 보여주었으며 전체적으로도 headspace 방법에 비하여 재현성이 떨어지는 것으로 나타났다.

또한 각 온도에서 3 회 반복 실험에서도 결과의 재현성이 headspace 방법 보다 떨어지는 것으로 나타났다.

편리성 기계를 설치하고 안정화하는데 3 일 이상이 소요됐지만 인쇄 용제 용출 및 정량하는 방법은 headspace 방법에 비하여 간단하였으며 많은 교육을 받지 않고도 현장에서 여러 연구원들이 필요에 따라 어렵지 않게 결과를 측정할 수 있는 점이 장점이라고 할 수 있다.

신속성 단독 실험의 시간 소요는 headspace 방법과 별 차이가 없으나 반복 실험시 headspace 방법과 달리 각 단계를 독립적으로 진행하여야 함으로 시간적 소모가 많은 단점이 있다. 따라서 3 회 이상 동일 실험을 진행 할 경우에는 기기가 충분

히 제공되지 않는 일반적인 경우라면 headspace 방법에 비하여 시간적인 소모가 많은 것으로 판단되었다.

결 론

식품 포장재의 안전성에 대한 소비자의 관심이 높아지고 있는 상황에 비하여 국내 포장재의 안전성에 대한 규제 기준은 일본의 경우를 그대로 답습한 경우가 많으며 포장재의 종류별 그리고 잔존 물질별 규제치가 세분화되지 못한 점이 발견되었다.

또한 아직까지는 잔존 물질 및 잔존량에 대한 규제도 내용물 보다는 포장재 중심으로 되어 있는 경우가 많았는데 이것은 실제 식품 포장의 안전성의 핵심인 내용물 즉 식품으로 전이된 포장재 물질에 대한 직접적인 규제로 전환하는 것이 소비자의 건강을 위해서 매우 시급하다고 할 수 있다.

국내에서 규제가 시행되고 있는 잔존 용제량 실험 방법의 개선에 있어서 headspace 방법이나 tenax 방법 모두 언급한 대로 각각의 장단점을 가지고 있었으나, 인쇄 업계 현장에서 사용 시에는 결과의 재현성/반복 실험을 포함한 전체 결과 확보의 신속성/실험 방법의 난이도를 고려하여, headspace 방법이 인쇄 업체 현장에서 인쇄 용제의 잔존량 측정에 적합한 것으로 판단하였다.

문 헌

1. Kinigakis, P. Milts, J, and Gilbert, S. G. : Partition of VCM in plasticized PVC/Food similant system. J. Food Processing and Preser. 11, 247 (1987)
2. Heydanek, M. G. Jr., Woolford, G., and Baugh, L.C. : Premiums and coupons as a potential source of objectable flavor in cereal product. J. Food Sci. 44 (3), 850 (1979)
3. 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)
4. Charara, Z. N., Williams, J. W., Schmidtt, R. H., and Marshall, M. R. : Orange flavor absorption into various polymeric packaging materials. J. Food Sci 57 (3), 963 (1992)
5. 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)
6. Keun-Taik, Lee., and Chang-Sung, Lee. : Comparison of the current migration testing regulations for plastic containers and packaging materials in EU, USA and Korea or Japan. J.Korea Society of Packaging Sci. & Tech. 5(2), 42 (1999)
7. 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)
8. Durst, G. L. and Laperle, E. A.: Styrene monomer migration as monitored by purge and trap gas chromatography and sensory analysis for polystyrene containers. Journal of Food Science. 55, 522 (1990)

표 1. 미국, 유럽 한국 그리고 일본의 전이량 규제치 비교[6]

	총이행량	특정물질 이행량
유럽	10mg/dm^2, 60mg/kg	0.01 to 30mg/kg[*1], 1 or5mg/kg[*2]
미국	필름에 따라 다르다.	필름에 따라 다르다.
일본	PVC, PE. PP, PS[*3]를 제외하고 대부분 30mg/kg	필름에 따라 다르다.
한국	PVC, PE, PP, PS[*3] 를 제외하고 대부분 30mg/kg	필름에 따라 다르다.

[*1] 모델 식품으로의 이행량 [*2] 최종 제품에서의 최고 이행량

[*3] PVC, PE, PP and PS 는 n-heptane 으로 추출 시 각각 150, 150, 150 and 240mg/kg 이다.

표 2. 각국의 규제 물질 비교치[6] (unit : ppm)

물질	필름	한계치	유럽.	미국	한국/일본
Bisphenol-A	PC	QM[*4], SML[*5]	×[*1], 3	500, 0.5	500, 2.5
Methyl methacrylate	PMMA	SML	×[*1]	×[*1]	15
ε-Caprolactam	PA	SML	15	×[*3]	15
Phenols	PA	SML	×[*1]	×[*1]	30
Formaldehyde	FA	SML	15	2.5	4
Vinyl chloride	PVC	QM, SML	1, 0.1	5, ×[*1]	1, ×[*2]
Cresol phosphoric-acid ester	PVC	QM	×[*3]	×[*3]	1000
Dibutyl tin compound	PVC	QM	×[*3]	×[*1]	50
Vinylidene chloride	PVDC	QM, SML	5, 0.05	10, 5	6, ×[*2]

[*1] 제한하지 않는다 [*2] Resins made from formaldehyde [*3] 목록에 언급되어 있지 않다

[*4] Maximum permitted quantity of the residual substance in the material or article

[*5] Specific migration limit in foods or in food simulant

표 3. headspace 방법을 이용한 인쇄 용제의 보정 곡선

인쇄 용제	보정식	R^2값
Methanol	Y= -126.37 + 11.94 X	0.96
Acetone	Y= -27.53 + 27.40 X	0.97
Ethanol	Y= -67.32 + 19.77 X	0.98
Ethyl acetate	Y= -235.60 + 20.53 X	0.99
Isopropanol	Y= -111.30 + 30.37 X	0.98
Toluene	Y= -97.35 + 28.01 X	0.95
Hexane	Y= -12.06 + 47.73 X	0.98
Methyl Ethyl ketone	Y= -37.40 + 30.08 X	0.98

표 4. tenax 방법을 이용한 인쇄 용제의 보정 곡선

인쇄 용제	보정식	R^2값
Methanol	Y= -68.34 + 18.427 X	0.90
Acetone	Y= -32.09 + 21.952 X	0.89
Ethanol	Y= -41.73 + 25.84 X	0.96
Ethyl acetate	Y= -14.99 + 18.89 X	0.84
Isopropanol	Y= -22.31 + 41.83 X	0.93
Toluene	Y= -73.05 + 33.74 X	0.76
Hexane	Y= -35.06 + 16.96 X	0.82
Methyl Ethyl ketone	Y= -11.94 + 31.56 X	0.89