

식품 안전성 확보를 위한 목재 식기용 에폭시 코팅의 두께 결정 - 연구노트 -

이광수 · 임동길 · 김상엽 · 장미란 · 김우성 · 이영자[†]

부산지방식품의약품안전청

Determining the Safer Thickness of the Epoxy Coating on Wooden Utensils

Kwang Soo Lee, Dong Gil Leem, Sang Yub Kim, Mi Ran Jang,
Woo Seong Kim and Young Ja Lee[†]

Busan Regional Food & Drug Administration, Busan 608-829, Korea

Abstract

Overall migration through epoxy layer coated wood was investigated to estimate the coating thickness satisfying the regulatory limit. As an index of overall migration, $KMnO_4$ oxidizable extractives by the food simulant water solution was used. Migration pattern in interest range could be described by a simple diffusion model, and the temperature dependence of the permeability index could be explained by Arrhenius equation. The thickness of epoxy coating greater than 0.004 mm was analyzed to be required for satisfying the regulatory guideline.

Key words: epoxy coating, migration, permeability, wood

서 론

천연목재는 예로부터 식품용기 및 포장 등의 다양한 제품에 널리 사용되어온 재료이며 오늘날 이들 재료는 높아진 소비자 욕구를 위해 다양한 기능성을 갖춘 여러 가지 제품들로 출시되고 있다. 특히 나무젓가락이나 목기와 같은 식기에서는 epoxy나 polyurethane 등의 플라스틱으로 코팅시켜 상품성을 향상시켜 많이 유통되고 있다. 이들 제품군은 현재 식품공전을 근거로 법적인 안전성 확인을 하게 되는데 이때 안전성 검증이 이루어지는 재질은 목재가 아니라 식품과의 실제적인 접촉면인 에폭시수지나 또는 폴리우레탄수지에 대해서 실험이 이루어지고 코팅내면에 존재해 있는 목재에 대한 안전성 확인은 이루어지지 않고 있다(1). 비록 천연 목재가 인체에 무해한 것으로 널리 알려져 있는 재료이지만 미생물, 해충들의 공격을 막기 위해 가공과정 중에 비소처리, pesticide처리 등의 사전처리가 이루어지는 경우가 있다(2-4).

따라서 목재에 이들 수지제가 너무 얇게 코팅되는 부적절한 코팅이 이루어졌을 경우 목재성분, 특히 목재 원료에 잔류 가능성이 있는 위해성 첨가제들이 쉽게 식품으로 이행할 가능성을 가지고 있다. 이런 이행을 가능성을 배제시키기 위해 이행을 최소화시키면서도 경제성을 고려한 코팅의 두께를 결정할 필요가 있다. 실제 재활용 재료를 사용한 포장재료 등으로부터 오염을 제어하기 위하여 기능성 차단막을 사용하는 개념이 등장하였고, 이 차단성 막을 통한 물질의 이행에 대한 분석이 이루어진 바가 있다(5-7). 하지만 식기용 목재

에 코팅된 에폭시수지층을 통한 목재 성분의 이행과 코팅 두께의 결정에 관한 연구는 전무한 형편이다. 본 연구에서는 목재성분의 이행을 최소화 하면서 경제성을 고려한 최적의 에폭시 코팅의 최적 두께를 결정하고자 하였다.

재료 및 방법

코팅 목재 및 이행측정 시스템

목판은 부산에 있는 목공소에서 미송을 구입하여 사용하였고 에폭시 수지는 건설화학공업주식회사(부산)의 제품을 사용하였다. 평판형 목재(미송, 8 cm×8 cm×1.5 cm) 위에 0.008 mm 두께로 에폭시 수지를 코팅한 다음 직경 6.5 cm, 높이 7 cm의 glass cylinder를 실리콘을 이용하여 접착시킨 후 1일 정도 건조시켜서 Fig. 1과 같은 구조의 이행 cell을 만들었다. 이러한 이행 cell에 각 온도에서 평형에 도달시킨 증류수 100 mL씩을 넣고 목재로부터 코팅을 통하여 증류수로 이행이 일어나도록 하였다.

과망간산칼륨소비량의 측정

목재로부터 이행되는 유기물을 측정하는 지표로서 식품공전에서 측정되는 과망간산칼륨 소비량을 측정하였다. 이는 총괄 이행량에 대한 정도를 나타내게 된다. 삼각플라스크에 침출용액 100 mL를 취하여 희석한 황산(1→3) 5 mL 및 0.01 N 과망간산칼륨용액 10 mL를 가하여 5분간 끓인 다음 가열을 중지하고 즉시 0.01 N 수산화나트륨용액 10 mL를 가하여 탈색시킨 후 0.01 N 과망간산칼륨용액으로 엷은 홍색이 없어

[†]Corresponding author. E-mail: snoopy7@kfda.go.kr
Phone: 82-51-610-6241, Fax: 82-51-610-6295

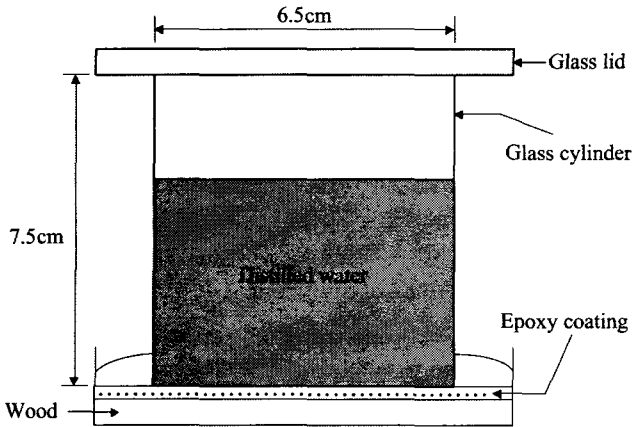


Fig. 1. Schematic diagram of migration cell used in this study.

지지 아니하고 남을 때까지 적정하였다. 이로부터 단위 부피의 증류수당 소비된 과망간산칼륨 소비량을 얻었다.

또한 과망간산칼륨 소비량의 측정을 보다 간편하게 하기 위하여 용출 용액에 대하여 UV/Vis-Spectrophotometer (Varian Cary, Australia)를 이용하여 lignin의 최대흡광치인 205 nm에서 흡광도(optical density, O.D.)를 측정하고(8), 이와 과망간산칼륨 소비량과의 회귀관계를 얻은 다음 이로부터 과망간산칼륨 소비량을 예측하였다. 총이행량 시험을 위해 이행 cell(Fig. 1)을 각 온도에서 보관하면서 주기적으로 1 mL의 시료를 취해서 얻어지는 용출용액의 흡광도를 이용하여 과망간산칼륨소비량으로 환산이 가능하였다.

에폭시코팅 목재의 총 이행량 분석

Fig. 1의 이행 cell에 각 온도 5°C, 30°C, 60°C에서 평행에 이르게 한 증류수 100 mL를 넣고서 각 온도에 유지시키면서 주기적으로 1 mL씩 시료를 취하여 실험에 사용하였으며 또한 각 온도에서 유지시킨 증류수 1 mL씩 다시 보충하여 주었다. 또한 목재가 아닌 에폭시 수지제에서의 이행 가능성을 확인하기 위해 유리판에 에폭시 코팅을 한 후 상기와 같은 실험 모델을 만들어 공시험을 하였다.

에폭시 코팅을 통한 과망간산칼륨소비량 이행량 모델

Fick의 확산 방정식 (1)에 의하여 에폭시 코팅을 통한 이행물질 투과성을 표현하고자 하였다(9,10).

$$q = \frac{DA(C_{in} - C_{out})}{L} \tag{1}$$

여기서 q는 단위시간에 필름을 통과하는 이행물질의 양 (mg/h)이고, D는 에폭시 코팅에서의 이행물질의 확산계수 (cm²/h)이고, A는 포장재의 표면적(cm²)이며, C_{in}은 목재에 밀착된 에폭시 코팅에서의 이행물질의 농도(mg/cm³), C_{out}은 용출용액 쪽 에폭시 코팅에서의 이행물질의 농도(mg/cm³), L은 코팅의 두께(cm)이다. 목재에 코팅된 에폭시 내에서 이행물질의 양은 측정이 어렵기 때문에 에폭시와 접촉되는 각 계에서의 평형상수를 사용하여 식 (1)을 표현하는 것

이 일반적이며, 이 경우 식 (1)은 식 (2)로 변형되어 표현되는 것이 일반적이다.

$$q = \frac{DA(K_1 C_{wood} - K_2 C_{water})}{L} \tag{2}$$

여기서 K₁ 및 K₂는 각각 목재측 및 증류수 쪽에서의 이행물질의 평형상수, C_{wood}은 목재에서의 이행물질의 농도(mg/cm³), C_{water}은 용출용액의 이행물질의 농도(mg/cm³)가 된다. 이행실험의 초기에서는 용출용액에서의 이행물질의 농도, C_{water}는 무시할 정도로 작으며, C_{water}에서의 농도도 C_{water}에 비해 아주 크며 일정한 것으로 가정할 수 있는 것으로 판단되어 다음의 식 (3)으로 정리하였다.

$$q = \frac{DA(K_1 C_{wood})}{L} = \frac{HA}{L} \tag{3}$$

여기서 H는 에폭시 코팅에서의 투과도의 정도를 포괄적으로 나타내는 겉보기 투과성으로 정리하고, 각 실험조건 따라 mg · mm/h · cm²의 단위로 얻었다.

결과 및 고찰

용출용액에서 흡광도와 과망간산칼륨소비량과의 상관관계

본 연구에서는 목재로부터 에폭시 코팅을 통해서 증류수로 이행되는 총괄이행량의 지표로서 과망간산칼륨소비량을 측정하였다. 하지만 과망간산칼륨소비량의 측정에는 100 mL 정도의 많은 양의 용출량이 필요하고 번거로움이 있기 때문에 이의 측정 및 예측을 위하여 목재의 과망간산칼륨소비량을 증가시키는 대표 물질인 리그닌에 기준하여 흡광도를 측정하고 이와 과망간산칼륨소비량과 상관관계를 확인하였다. Fig. 2에서 보여주듯이 용출용액의 흡광도와 과망간산칼륨 소비량간의 상관관계는 아주 높아서 이의 측정에 의하여 과망간산칼륨 소비량을 평가할 수 있는 것으로 나타났다.

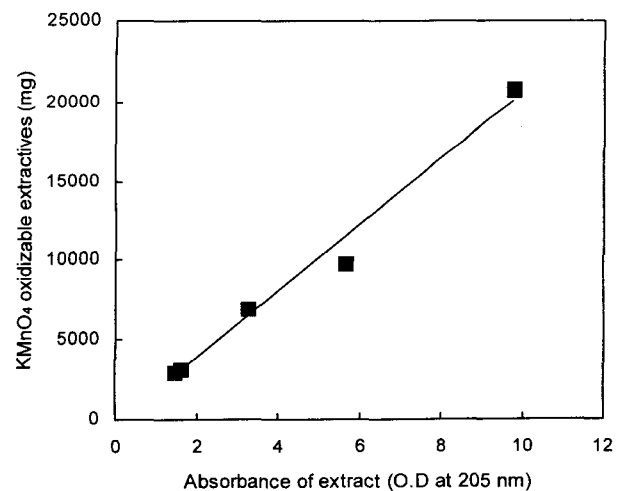


Fig. 2. The relationship between consumption of KMnO₄ and absorbance in the extract.

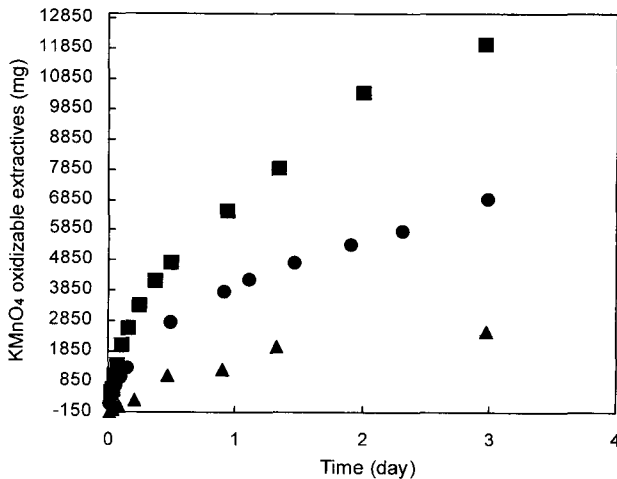


Fig. 3. $KMnO_4$ oxidizable extractives in distilled water contacting the epoxy coating (0.008 mm thickness) on the wood. ■: 60°C, ●: 35°C, ▲: 5°C.

망간산칼륨소비량의 이행패턴

각 온도에서 용출되는 이행물질을 과망간산칼륨 소비량으로 환산한 결과를 Fig. 3에 제시하였다. 시험 초기에 용출이 빨라서 기울기가 급격하고, 일정 시간이 경과후 보다 완만한 기울기를 보였다. 이는 에폭시 코팅을 통한 이행기작이 초기 이후에 변화될 수 있음을 보이고 있다. 즉, 초기에는 Fick의 확산법칙에 따른 이행이 진행되지만, 그 이후에는 수분에 의한 에폭시 코팅의 팽윤, 목재의 팽윤에 따른 물리화학적 구조변화 등이 이행속도에 영향을 주는 것으로 보인다. 많은 경우 고분자를 통한 수용성 용액으로의 이행에는 팽윤 등의 복잡한 인자에 의하여 단순한 분석이 어렵다(11). 하지만 제한된 목적이나 범위 내에서는 분석의 단순화를 위하여 Fick의 확산법칙이 많이 이용되고 있는 현실이다. 본 실험에서는 식품공전에 규정하고 있는 에폭시의 용출시험 규격에서 과망간산칼륨소비량의 기준을 검토하는 것으로 목적으로 하였고, 이러한 면에서 규정된 실험조건에서 과망간산칼륨 소비량 10 mg/L 이하인 한계까지는 직선적으로 해석하여 앞의 식 (3)으로 해석할 수 있는 것으로 결론지었다.

이행속도에 미치는 온도의 영향

각 온도에서의 이행곡선의 초기 기울기로부터 겉보기 투과성 지표인 H 를 구하였으며 이를 Fig. 4에 나타내었다. H 에 미치는 온도의 영향은 Arrhenius 방정식(식 (4))으로 설명되어질 수 있음을 보이고, 온도의존성 parameter인 활성화에너지(E_a)는 33.3 kJ/mol로 계산되어졌다.

$$H = H_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (4)$$

여기서 E_a 는 H 에 대한 활성화에너지(J/mol)이고 H_0 는 preexponential factor이며 T 는 절대온도(K)이다. 이러한 활성화 에너지는 고분자를 통한 저분자 물질의 이행에서의 값보다 다소 낮은 값이다(12). 그리고 식 (4)의 H_0 값은 27619.9로 계산되었다.

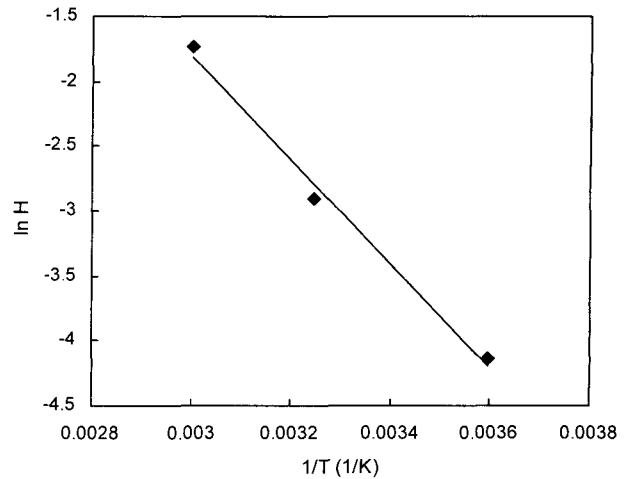


Fig. 4. Apparent permeability index (H) as function of temperature.

필요한 에폭시 코팅의 두께 산출

식품공전에서는 포장되는 식품의 종류에 따라 용출용액과 용출온도 등의 실험조건을 규정하고, 총괄이행의 한도를 규정하고 있다. 에폭시 코팅의 일반식품의 사용시 증류수를 용출용액으로 사용하여 60°C에서 30분간의 용출시 과망간산칼륨소비량은 10 mg/L를 넘지 않도록 식품공전에 규정하고 있다. 단 이 경우 용출용액의 양은 용기의 구조나 용도에 따라 달라질 수 있다. 즉, 표면적대비 용출용액의 부피는 달라질 수 있다. 일반적인 경우 식품공전에서 표면적(cm^2)의 두 배를 용출용액으로 사용하므로, 용출용액 100 mL를 기준으로 표면적은 50 cm^2 인 경우에 대하여 Fig. 4에서의 60°C에서의 H 값을 적용하였을 경우 30분간 용출한계 10 mg/L를 넘지 않기 위해서는 에폭시 코팅은 0.004 mm 이상이 되어야 하는 것으로 산출되었다. 본 연구의 데이터와 분석방법을 이용하면 에폭시 코팅의 다른 용출조건과 용출한계에 대해서도 필요한 두께의 산출이 가능하며, 식품 포장의 안전성 관리의 한 방법이 될 것으로 생각된다.

요 약

목재에 코팅재로 사용되는 에폭시 수지로부터의 총괄이행량에 대한 모델을 정립하고, 이를 이용하여 안전성확보에 필요한 두께의 정도를 계산하였다. 에폭시 수지를 통한 총괄이행은 위생적 관심영역에서 확산모델에 의하여 해석이 가능하였고, 투과성 겉보기 투과성 지표에 미치는 온도의 영향은 Arrhenius 방정식으로 설명이 가능하였다. 그리고 일반적인 식품공전의 60°C, 30분의 용출조건에서 위생적 한도를 만족시키기 위한 최소의 코팅두께는 0.004 mm였다.

문 헌

1. Korea Food & Drug Administration. 2002. Code of Food.

- p 499-548.
2. Gremaud E, Robert JT. 1997. Rapid analytical methods to measure pentachlorophenol in wood. *J Agric Food Chem* 45: 1229-1233.
 3. Diserens JM. 2001. Rapid determination of nineteen chlorophenols in wood, paper, cardboard, fruits, and fruit juices by gas chromatography/mass spectrometry. *J AOAC* 84: 853-860.
 4. Lee HR. 1998. Introduction and technology trends of paper. *Chemical World* 38: 34-42.
 5. Piringer O, Franz R, Huber M, Begley TH, McNeal TP. 1998. Migration from food packaging containing a functional barrier: mathematical and experimental evaluation. *J Agric Food Chem* 46: 1532-1538.
 6. Feigenbaum A, Laoubi S, Vergnaud JM. 1997. Kinetics of diffusion of a pollutant from a recycled polymer through a functional barrier: recycling plastics for food packaging. *J Applied Polymer Sci* 66: 597-607.
 7. Helmroth E, Rijk R, Dekker M, Jongen W. 2002. Predictive modelling of migration from packaging materials into food products for regulatory purposes. *Food Sci Tech* 13: 102-109.
 8. Moon DS, Yoon BH, Lee JY. 2000. *Wooden chemistry*. Sunjin press Inc. p 271-330.
 9. Chang SS, Guttman CM, Sanchez IC, Smith LE. 1988. Theoretical and computational aspects of migration of package components to food. In *Food and Packaging Interactions*. Hotchkiss JH, ed. American Chemical Society, Washington DC, USA. p 106-117.
 10. Redl A, Gontard N, Guilbert S. 1996. Determination of sorbic acid diffusivity in edible wheat gluten and lipid based films. *J Food Sci* 61: 116-120.
 11. Gnanasekharan V, Floros JD. 1997. Migration and sorption phenomena in packaged foods. *Crit Rev Food Sci Nutr* 37: 519-559.
 12. Komarova EA, Domnina NS, Aref'ev DF, Revnov BV, Dyul'ger LK. 1999. Diffusion coefficients of commercial and oligomeric antioxidants in polyethylene. *Russian J App Chem* 72: 876-878.

(2003년 9월 19일 접수; 2004년 1월 30일 채택)