



식품 성분 및 포장용 인쇄 잉크 용매 화학적 구조 분배작용

Effect of chemical and physical structure on partitioning behavior of representative printing ink solvents and various food ingredients

안 덕 준 / 선문대학교 응용생물과학부 식품과학 전공

1. 서론

식품포장은 식품을 온전한 상태로 소비자에게 전달하는 것이기도 하지만, 필수적으로 식품의 주성분이나 첨가물 등의 이름, 함량 유통기간 등 식품에 대한 정보를 알려야 한다. 수많은 식품 중에서 소비자의 눈에 띄기 위해서 식품포장의 인쇄는 날이 갈수록 화려해지고 거기에 따라 사용되는 용매의 양은 늘어나고 있다.

여기에 사용되고 있는 용매들은 주로 분자량이 작은 휘발성 용매로 구성되어 있는데, 문제는 식품에 직접 닿는 포장재에 인쇄한 인쇄잉크 용매들이 포장재를 뚫고 지나 식품에 전이되기 때문에 요즘 인쇄잉크 내에 함유되어 있는 용제에 대한 유해성과 식품포장재에서의 용제 검출 문제가 거론되고 있다.

이때 사용되는 유기용제들은 숙성과정을 거치더라도 완전히 없어지지 않고 잔류되어 포장되어 있는 식품으로 쉽게 전이되어 이취를 발생시

켜 소비자가 품질변화를 느끼게 되는 것이다.

식품으로 전이되는 용매의 양은 극히 적어 무시해도 될 것 같지만, 여러 가지 보고에 의하면 내용물의 품질 및 안전성을 해칠 가능성은 충분히 있다고 보고 되었다. 2003년에 샌드위치 포장지에서 툴루엔의 식품공업협회 자체 기준치인 제곱미터 당 2mg보다 13배나 많은 26.08mg이 검출되어 소비자들이 이취를 느끼게 됨은 물론이고, 품질의 위해성 때문에 식품업체를 긴장시켰다. 특히 점점 소비자들의 생활수준의 향상으로 식품의 품질 및 안전성에 대한 소비자의 관심이 높아지고 있어 식품 포장에 사용되는 포장재 및 인쇄 용제의 선택 및 이의 제조에 많은 주의가 요구되고 있다.

포장재 인쇄에 사용된 인쇄잉크용매가 식품으로의 전이 정도를 감소시키기 위해서는 인쇄 후 포장재에 남아있는 용제량을 감소시켜야 한다. 이것은 인쇄 후 숙성 조건 개선 등을 통하여 가능하지만 실질적으로 현장에서는 숙



성기간이나 공간을 충분히 가질 수 없기 때문에 식품에 맞는 포장재와 인쇄잉크 용매를 선택하고, 용제의 전이 정도를 결정하는 요인들을 찾아내어 이러한 현상들을 복잡한 실험 결과 없이 예측할 수 있도록 하는 방법을 연구하는 것을 필요로 하고 있다. 지금은 식품포장재에 사용하는 용매의 양을 규정하고 있지만 앞으로는 포장재 겉 표면에 존재하는 양보다 식품으로 들어가는 양을 측정하여 제한해야 한다. 그러기 위해서는 식품포장재에 인쇄된 용매와 포장재와 식품과의 관계를 알고, 용매가 식품으로 전이되는 분배정도를 측정해야 한다.

따라서 본 연구에 인쇄 용제와 식품 성분의 극성 정도가 분배계수에 미치는 영향을 알아보고, 또한 식품성분의 수분함량과 결정성 정도가 분배계수에 어떠한 영향을 미치는지 알아보았다.

이러한 실험적인 데이터뿐만 아니라 Hildebrand solubility parameter를 이용하면 전이정도의 예측이 가능한지도 알아보았다.

1. 재료 및 방법

1-1. 재료

본 실험에서는 각각의 특성을 갖은 식품 샘플(물, 밀가루, 설탕, 식용유)로의 인쇄잉크 용매(Hexane, toluene, isopropanol, methyl ethyl ketone, ethyl acetate)의 전이 정도를 측정하기 위해서 FID가 있는 G.C를 사용하였다.

1-2. 밀가루 수분함량 측정

칭량용기를 dry oven에서 110℃로 2시간 동안 가열한 후에 desiccator에서 방랭한 후 전후

의 무게차가 0.1mg까지 될 때까지 반복하여 함량을 구한다(W_{0g}). 밀가루 5g을 칭량용기에 취하여 무게를 잰 후(W_{1g}) 110℃에서 2시간 동안 dry oven에서 건조시킨 후 desiccator에서 방랭하고 측정한다.

다시 1시간 동안 dry oven에서 건조한 다음 desiccator에 옮겨 30분간 방랭하고 측정하는 조작을 반복하여 측정하여 함량을 구한다(W_{2g}). 이 과정은 3번 반복하였다. 다음 식을 이용하여 밀가루의 수분함량을 측정하였다.

$$\text{시료수분(\%)} = \frac{W_1 - W_2}{W_1 - W_0} \times 100$$

1-3. Calibration curves 측정

5개의 인쇄잉크 용매(hexane, toluene, isopropanol, methyl ethyl ketone, ethyl acetate)를 각 0.1μl, 0.2μl, 0.4μl, 0.8μl를 gas tight syringe를 이용하여 G.C에 주입하였다. Calibration curves를 만들기 위해서 각 용매부피를 질량으로 바꾼 질량 대G.C로부터 나온 area로 나타낼 수 있었다.

1-4. 식품 샘플 및 인쇄 잉크 용제 분배 계수

식품 sample과 인쇄 잉크 용제의 전이 정도를 측정하기 위해서는 분배계수를 이용한다.

분배계수(K_p)는 평형으로 발생하는 열역학의 직접적인 결과에 의해 초래되는 현상이며, 주어진 온도에서 두 용제 사이에 어떤 물질의 분배가 평형에 도달 할 때의 그 물질의 분배 정도를 나타낸다. 이 실험에서는 어떤 용제의 한 부분에서의 농도와 다른 부분에서의 농도비를 나타내기

때문에 분배계수의 단위는 없다. 이 실험의 분배 계수(Kp)값은 closed system방법(Biranet al., 1979)과 같이 측정하였다. 60ml vial에 각각의 식품 sample(밀가루, 설탕, 식용유)을 각 5.0g 씩 넣고 rubber septum과 aluminum cap으로 밀봉한다. 식품 sample이 들어있는 vial과 식품 sample이 들어있지 않은 blank vial에 gas tight syringe를 이용하여 5가지 인쇄용제 ((hexane, toluene, isopropanol, methyl ethyl ketone, ethyl acetate)를 각각 0.1, 0.2, 0.4, 0.8 μ 씩 주입한 후, 상온에 보관하였다. 측정은 평형일보다 하루 후인 4일(toluene이 들어있는 vial은 6일)을 상온에 둔 후 실험을 하였다. gas tight syringe를 이용하여 headspace에서 200 μ 를 뽑아내어 G.C에 주입하였다(그림 2).

이들 과정은 3번 반복하였다. Headspace의 각 용매의 분배계수는 다음 방정식에 의해 계산 하였다.

$$K_p = \frac{\frac{\text{wt. of solvent in headspace in blank}}{\text{wt. of solvent in headspace in vial with sample}} \times \text{weight of sample}}{\frac{\text{wt. of solvent in 1ml of headspace in vial with sample}}{\text{density of air}}}$$

2. 결과 및 고찰

2-1. 밀가루 수분 함량 측정

밀가루에 있는 수분함량이 분배계수에 어떠한 영향을 미치는지 알아보기 위해 밀가루의 수분 함량을 측정하였다. [표 1]에서 볼 수 있듯이 밀

가루는 13.2% 정도의 수분을 함유하고 있음을 알 수 있었다.

2-2. Calibration curves 측정

각 인쇄잉크 용제의 질량 대 G.C에 의해 나온 area값을 분배계수를 계산하는데 이용하기 위해서 calibration curves를 이용하였다. 각 용제의 calibration curves는 [그림 1]에 나타내었다. 이 그래프를 보면 weigh가 높을수록 용출되는 양이 일정하게 증가하고 있어 calibration curves는 직선으로 나타내었다. 이것으로 area의 상관관계가 높음을 알 수 있다.

2-3. 용매 분배계수 측정

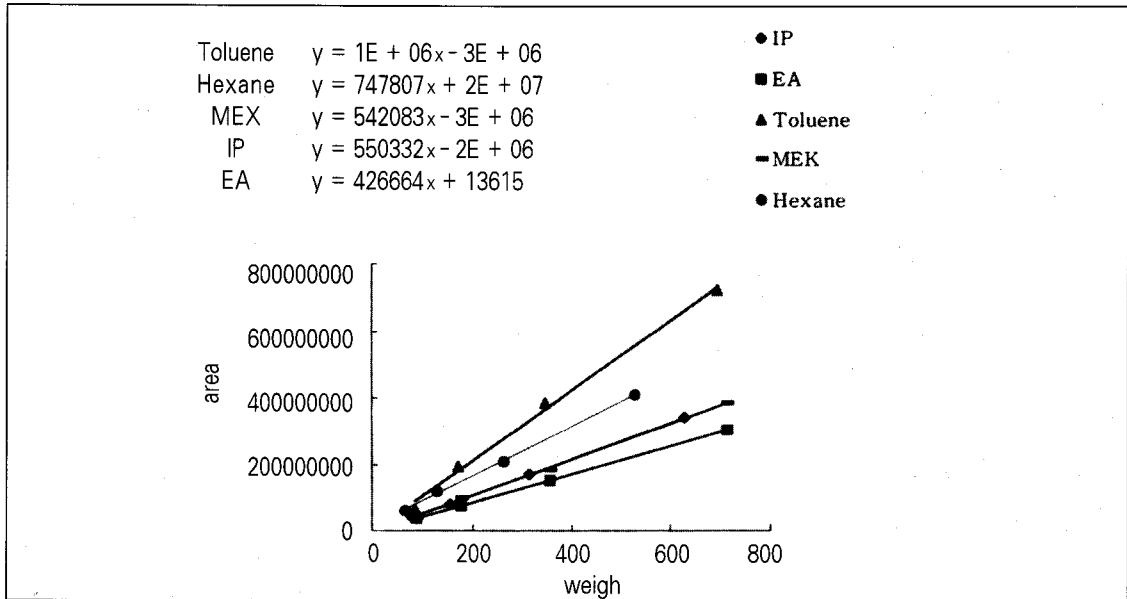
각 sample의 분배계수 값을 측정하여 [표 2]에 나타내었다. 측정하여 나온 분배계수 값은 각 용매와 식품의 주요성분의 Hildebrand solubility parameter values δ (Barton, 1991)를 이용하여 설명할 수 있다[표 3]. 식품 sample과 용매의 특성에 따라 분배정도가 다르기 때문에 식품 sample과 용매와의 분배계수의 순서는 항상 같게 나오지 않았다.

비극성을 나타내는 hexane과 toluene은 식용유의 다른 식품 sample보다 현저하게 높은 분배 계수 값을 보여주었다. Hexane의 δ value는 14.9로 식품 sample값과 비슷한 값의 순서로 나열한다면 triglyceride(식용유의 주요성분), sucrose(설탕의 주요성분), starch(밀가루의 주요성분), water 순이다.

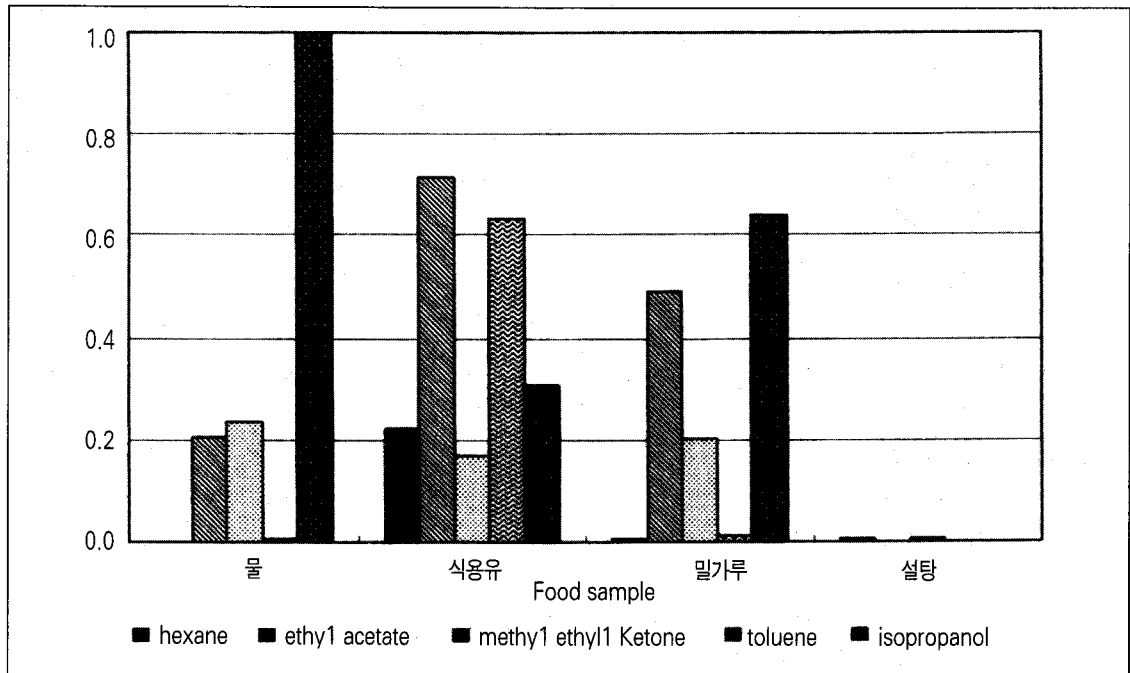
이 비슷한 δ value의 순서는 hexane과 식품 sample과 얼마나 쉽게 섞일 수 있는지를 보여주는 것이다. 여기서 측정된 hexane에서 분배계



(그림 1) calibration curves



(그림 2) 식품샘플 및 잉크 용제 계수



[표 1] 밀가루 수분함량

구분	칭량용기의 무게(Wwg)	건조하기 전 칭량용기 + 밀가루 무게(Wwg)	건조하기 후 칭량용기 + 밀가루 무게(Wwg)	수분함량 (%)
1	2.0870	7.0005	6.3551	13.14
2	2.0716	7.0754	6.4177	13.14
3	2.1135	6.9898	6.3476	13.17
평균 수분 함량				13.15

수 값의 순서는 식용유 > 설탕 > 밀가루 > 물의 순서와 일치함을 보여주었다. 이 결과는 δ value으로 분배정도를 예측할 수 있음을 보여주는 좋은 예라 할 수 있다.

Toluene의 δ value는 18.7로 식품 sample중에서는 triglyceride(18.6)와 가장 비슷한 값을 나타내고 toluene의 분배계수 값 순서는 식용유 > 밀가루 > 물 > 설탕의 순서를 나타내었다. 인쇄 잉크 용매 중 가장 비극성을 갖는 toluene은 식용유 역시 비극성을 나타내기 때문에 매우 높은 전이 정도를 나타낸 것이다. δ value의 순서와 분배계수 값의 순서가 정확하게 일치하지는 않지만 비극성을 식용유의 분배계수 값이 다른 식품 sample들과의 값보다 현저하게 높은 결과 값을 내었다. 이것은 비극성 용매는 비극성 식품으로 전이가 많이 된다는 것을 설명해 주고 있다.

극성을 나타내지만 δ value이 식용유와 비슷

한 ethyl acetate는 식용유로 가장 전이가 많이 되어 식용유 > 밀가루 > 물 > 설탕 순으로 분배계수 값 순서를 나타내었다.

Ethyl acetate의 δ value(17.9)과 비슷한 순서는 식용유, 설탕, 밀가루, 물이지만 밀가루에 비해 설탕의 결정성이 높기 때문에 밀가루의 분배계수 값이 설탕에 비해 매우 높게 나타났다.

Methyl ethyl ketone의 분배계수 값 순서는 물 > 밀가루 > 식용유 > 설탕 순으로 나타났고, methyl ethyl ketone의 δ value와 식품 sample의 δ value와 비슷한 순서는 식용유, 설탕, 밀가루, 물 순이다. Methyl ethyl ketone은 극성을 나타내기 때문에 비극성을 나타내는 식용유와의 분배정도가 높지 않고 극성을 나타내는 물이나 밀가루에서 높은 분배정도를 보여주었다. 물, 밀가루, 식용유의 분배계수 값은 서로 비슷한 값을 보여주었다.

[표 2] 인쇄잉크용매 calibration curves 측정

샘플	hexane	ethyl acetate	methyl ethyl Ketone	toluene	isopropanol
물	0	0.20464	0.23495	0.00557	1
식용유	0.22283	0.71434	0.17050	0.63286	0.30860
설탕	0.00489	0.00099	0.00566	0.00025	0.00108
밀가루	0.00481	0.48831	0.20185	0.01186	0.63838



[표 3] 식품샘플 및 인쇄잉크 용제 분배계수 측정

구분	Components	δ (MPa ^{1/2})
Solvent	Isopropanol	21.0
	Toluene	18.7
	Methyl Ethyl Ketone	18.4
	Ethyl Acetate	17.9
	Hexane	14.9
Food Sample	Water	43.0
	Starch	36.0
	Sucrose	35.3
	Triglyceride	18.6

Isopropanol의 분배계수 값은 물 > 밀가루 > 식용유 > 설탕의 순으로 나타났고 물에서는 거의 모두 전이됨을 나타내는 분배계수 1의 값을 나타냈고 밀가루에서도 높은 분배정도를 보여 주었다. 여기서 물에서 분배계수 값이 가장 큰 이유는 OH group이 있는 isopropanol이 물과 수소결합 donor와 acceptor로 작용하기 때문이다.

반면에 methyl ethyl ketone, ethyl acetate는 수소결합의 acceptor로만 작용하기 때문에 상대적으로 isopropanol보다 분배계수가 작게 나타났다. 분배계수 값의 순서는 δ value와 비슷한 순서와 일치하지 않음을 볼 수 있는데 이유는 극성을 나타내는 isopropanol은 역시 극성을 가장 많이 나타내는 물에서 가장 많은 전이정도를 보여주는 것이다. 5가지 용매에서 식품 sample에 따라 다르게 나타나는 도식은 (그림 2)에 나타내었다.

식품성분(물, 밀가루, 설탕, 식용유)의 각각의 특성들에 따라 다섯 가지 인쇄 잉크 용매(hexane, toluene, isopropanol, methyl ethyl ketone, ethyl acetate)가 식품으로 전이되는

정도를 연구하였다. 식품 성분과 인쇄 잉크 용매와의 화학적 성질이 비슷할수록 분배정도가 높게 나타났다. 극성 성질을 갖는 식품 sample에서는 isopropanol, ethyl acetate, methyl ethyl ketone과 같은 극성 용매의 전이가 많이 나타난 반면, 비극성 용매 toluene, hexane은 거의 전이되지 않았다. 비극성 식품 sample에서는 비극성을 띠는 toluene, hexane의 높은 전이도를 나타낸 것과는 반대로 극성 용매에서는 낮은 전이도를 나타내었다.

식품 sample들 중 가장 극성을 나타내는 물은 isopropanol가 거의 전이되어 매우 높은 분배계수 값을 나타내었고, 비극성의 성질을 갖는 hexane과 toluene은 거의 전이되지 않음을 보여주었다. 특히 hexane과의 분배계수는 0에 가까운 값을 보여주었다. 식품 sample 중 가장 비극성인 식용유와의 분배정도는 용매 중 가장 비극성을 갖는 toluene보다 ethyl acetate와의 작용에서 높은 값을 나타내었다. 이것은 δ value값은 비슷하지만 toluene이 ethyl acetate보다 더 bulky한 구조를 갖고 있기 때문이다. 13.2%의 수분을 가지고 있는 밀가루는 OH기를 가지고

있는 isopropanol이 가장 전이가 많이 되었다. 밀가루는 물보다 결정성도 있고 수분함량도 적기 때문에 용제와의 분배계수는 물보다 낮은 수치가 나왔다.

그리고 밀가루의 δ value는 isopropanol과 가장 근접하여 전이도가 높게 나타남을 설명할 수 있다. 수분함량이 매우 적어 결정성이 아주 큰 설탕은 δ value의 비슷한 순서와는 상관없이 설탕 자체의 높은 결정성 때문에 용매들이 설탕으로 침투할 수 없어 거의 전이되지 못하여 매우 낮은 분배계수 값을 얻을 수 있다.

실험을 통한 분배계수 측정값의 모든 순서가 계산된 δ value와 일치하지 않았지만 거의 일치함을 보여주어 두 가지 상의 물질의 δ value으로 전이정도를 예측할 수 있음을 보여주었다. 물론 이것만으로 전이정도를 다 설명할 수는 없고 각 sample들의 극성정도, 수분함량, 결정성 등 물리적인 특징의 영향력도 고려해야 하는 것이다.

식품은 매우 다양한 성분들로 구성되어 있을 뿐만 아니라 식품을 가공할 때는 수많은 상황들이 있다. 그 많은 요인들에 대하여 이렇게 실험값을 이용하여 용매가 식품으로 전이되는 정도를 측정할 수도 있겠지만 그렇게 된다면 수많은 실험을 하게 될 것이다.

그러나 Hildebrand solubility parameter를 이용하여서 전이정도를 예측하는 방법 등을 이용할 수도 있다. 이렇게 여러 식품으로의 인쇄잉크 용매의 예측방법들을 이용하여 전이를 더 정확하고 쉽게 예측할 수 있도록 더 많은 연구들이 필요로 하며, 이런 연구가 활발히 이루어지면 식품포장을 통한 식품들이 많이 개발될 수 있을 것이다.

II. 결론

식품포장용 유기용제와 식품은 화학적 구조와 극성정도에 따라 분배계수의 차이가 나타났다. 서로 다른 극성보다는 비슷한 극성정도를 나타내는 식품 sample과 인쇄잉크 용매가 더 높은 친화도를 나타낸다는 사실을 보여주었다. 극성을 나타내는 물은 극성을 띠는 isopropanol과의 반응에서 분배계수 값이 가장 높았고 반면에 비극성을 갖는 hexane에서는 가장 낮은 값을 나타냈다. 비극성을 나타내는 식용유에서는 역시 비극성 용매인 toluene이 높은 분배계수 값을 나타냈지만 toluene의 구조가 ethyl acetate의 구조보다 더 bulky하기 때문에 ethyl acetate의 분배계수 값이 더 높게 나타났다.

이것으로 보아 식품 sample의 물리적인 구조 또한 분배작용에 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다. 식품 sample의 수분함량에 따라서도 분배정도에 차이가 나는 것을 나타내었다. 13.2%의 수분을 함유하고 있는 밀가루는 OH기를 가지고 있는 isopropanol에서 가장 높은 분배계수 값을 보여주었고, 수분함량이 거의 없는 설탕은 결정성이 높아 분배계수 값이 다른 식품 sample에 비해 현저하게 낮았다. 실험을 통해 나온 분배계수 값의 순서와 식품 sample과 인쇄잉크 용매의 Hildebrand solubility parameter value의 차이의 순서가 거의 일치함으로써 δ value를 통해 예측이 가능하였다.

이러한 방법을 이용하면 복잡하게 여러 단계를 거치지 않고 관능적 및 식품의 안전성에 미치는 영향까지 고려할 수 있어 손쉽게 식품포장산업에 이용이 가능하게 된다. [K]