JOURNAL OF KOREA SOCIETY OF PACKAGING
SCIENCE & TECHNOLOGY. Vol. 14, No. 1 35~42 (2008)

식품용 합성수지제 공기차단성 포장재에서의 재질 및 용출시험량 조사

이정표 · 이연규* · 이근택*

(주)세이프케미컬, * 강릉대학교 식품과학과

Investigation on the Material and Migration Tests of Gas Impermeable Plastic Vacuum Packaging Materials for Food-Contact Use

Jung Pyo Lee, Youn Kyu Lee*, and Keun Taik Lee*

**Department of Food Science, Kangnung National University, Gangneung 210-702, Korea*

Abstract Twenty eight gas impermeable plastic films for food-contact application were collected in the domestic market and material and/or migration tests for overall migration, antioxidants, potassium permanganate consumption, heavy metal, and plasticizers were carried out. The average overall migration values for NY/PE or NY/LLDPE, PETP/PE, and PVDC packaging films obtained by using n-heptane as fatty food simulant were 7.6, 6.9 and 14.1 mg/L, respectively. These values were much lower than the limit values of 150 and 30 mg/L for polyethylene and polyvinylidene chloride prescribed in the Korea Food Code. In almost of the packaging materials tested, the antioxidants such as Irganox 1010, Irganox 1076 and Irgafos 168 were found. The migration test result showed that almost of all samples except PVDC film contained Irganox 1076 and Irgafos 168, while the maximum migration value of Irganox 1076 into n-heptane was found in the Ny/PE/LLDPE(15/25/50 μm) sample at the concentration of 216.9 μg/g. From the plastic packaging samples tested, plasticizers such as DEP, DPRP, DBP, DPP, BBP, DCHP, DEHP, DEHA and observed above the detection limit. Consumption amount of potassium permanganate was much lower than the limit value of 10 mg/L. In the material test for heavy metals, cadmium and lead were determined at the concentrations far below the limit value of 100 mg/kg. The migration test for cadmium and lead showed a lower value than the detection limit. Therefore, it can be concluded that the safety status of the plastic films tested met the requirement of limit values as prescribed for the material and migration tests of food packaging utensils, containers and packages of the Korea Food Code.

Key Words Safety, Plastics, Material test, Migration test, Gas impermeable packaging material

서 론

합성수지 포장재의 제조에는 포장되는 식품의 특징과 용도를 고려하고 가공성이나 저장성 향상을 위하여 가소제, 항산화제, 대전방지제, 안정제, 자외선 흡습제, 활제나 발포제 등 다양한 첨가제들이 사용되고 있다(정기현, 1991). 이러한 여러 가지 화학 물질들은 식품으로 이행되어 소비자의 건강상 유해 문제를 야기하고 식품의 관능학적 품질에 영향을 미칠 가능성이 있다고 보고되고 있다(Lau and Wong, 2000; Peter *et al*., 2001). 근자에 들어 식품포장재는 기능 우선의 편리성과 경제성보다 안전성이 우선적으로 고려되어야 한다는 소비자들의 인식이 확산되어 가고 있다.

그러므로 이와 같이 다양한 식품포장재에 사용되는 단량체와 첨가제들의 이행으로 인하여 야기될 수 있는 식품의 안전성 문제와 관련하여 명확한 규정을 제정하고 평가하는 식품포장재의 감독과 관리 제도의 확립이 필요하다. 이러한 관점에서 국내에서는 식품공전 제 6장 기구 및 용기 · 포장의 규격(식약청, 2000)에서 이에 대하여 규정하고 있으며, 유럽연합 및 미국 등 선진국에서는 식품포장재 제조 시 사용되는 원부재료의 종류와 첨가량 및 잔존량, 또는 용도 등을 규제하는 허용물질목록(positive list)제도를 운용하면서 식품포장재의 안전성을 관리하고 있다(EC, 2002; FDA, 2006).

식품포장용으로 사용되는 합성수지 재질은 일반적으로 폴리에틸렌(polyethylene, PE)과 폴리프로필렌(polypropylene, PP)등이 포장지 내면의 열봉함층으로, 그리고 나일론(nylon, NY), 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethylene terephthalate,

†Corresponding Author : Keun Taik Lee
Department of Food Science, College of Life Science, Kangnung National University, 123 Jibyun-dong, Gangneung 210-702, Korea
E-mail : <leekt@kangnung.ac.kr>

PETP), 에틸렌비닐알콜(ethylene vinyl alcohol, EVOH)이나 폴리비닐리덴클로라이드(polyvinylidene chloride, PVDC) 등이 수증기 또는 산소차단층으로 구성되어 있다. 이와 같은 차단성 포장재들은 주로 장기보존성과 내열성이 요구되는 식품의 포장에 형태상 주로 진공포장재로 많이 사용되고 있으며, 그 외 가스치환포장 및 레토르트포장 등에 이용되고 있다. 예를 들면, 진공포장재로 가장 많이 사용되는 식품으로 육제품에는 일반적으로 NY과 PE 또는 PP의 복합필름이 사용되고, 더 높은 산소차단성이 요구될 경우 중간층으로 EVOH가 적층된 필름이, 그리고 어육연제품용으로 PVDC 단일필름이 알루미늄으로 클립 봉함되는 형태로 이용되고 있다(이근택, 2003). 이와 같이 NY/PE 재질을 이용하여 진공포장된 육제품의 경우 국내에서는 대부분 70~75°C 내외에서 가열 살균 후 포장한 다음 85~90°C에서 수십분간 이차살균되는 것이 일반적이고, PVDC필름에 포장된 경우에는 약 121°C에서 30분~1시간 정도 멸균처리하는 등 포장재가 제조 공정 중 고온에 노출되고 있다.

이와 관련하여 Banner 등(1992)은 포장재와 접촉하는 식품의 지방 함량이 높고 고온에 노출되는 경우 포장재로부터의 이행량은 증가하는 경향이 있다고 보고한 바 있다. 그리고 Petersen과 Naamansen (1998)의 연구에서는 지방함량이 8.8과 19.4%인 분쇄한 돼지고기를 5°C에서 하루 동안 저장하였을 때 di-(ethylhexyl) adipate(DEHA)가 각각 6.2와 18.0 mg/kg의 이행량을 나타내어 지방함량이 높을수록 이행량이 증가하였다고 보고한 바 있다. 또한 Castle 등(1990)의 연구에서는 합성수지 포장재를 오븐이나 전자렌지에 사용한 경우 고온일수록 이행량이 높았다고 보고된 바 있다.

이와 같이 포장된 식품이 살균 또는 레토르트 멸균 처리되는 동안 포장재는 고온에 노출되고 더욱이 제품 자체의 지방함량이 높을 경우 포장재로부터 물질 이행이 높아질 가능성이 많을 것으로 추측된다.

유럽연합을 비롯한 선진외국에서는 합성수지식품포장재의 안전성과 관련하여 지속적으로 많은 연구가 이루어져 왔다. 국내에서는 2000년대 이후 여러 가지 식품포장재에 함유된 첨가제 물질의 분석과 식품으로의 이행량을 조사한 연구가 일부 이루어지고 있다(윤미혜 등, 2005; 이광호 등, 2001; 이영호 등, 2002: 홍과 이, 2003; Lee *et al*., 2003a; Lee *et al*., 2003b). 그러나 아직까지 국내에서 고온에 노출되거나 장기저장용 합성수지 포장재에 대한 재질 및 이행실험에 관하여는 이근택과 김동주(2001)와 이만술 등(2007)의 연구를 제외하면 거의 이루어지지 못 하였던 것으로 조사되었다. 따라서 본 연구는 현재 국내 식품용 차단성 합성수지포장재 중에서 고온에 노출되고 지방성 식품에 사용이 되고 있는 NY계, PET계 재질의 복합필름과 PVDC 단층필름을 대상으로 이러한 포장재가 국내 식품공전상의 용출 및 재질 기준규격에 적합하고 실제 제품의 노출 조건을 simulation한 상태에서의 이행량을 조사하여 안전성을 파악하고자 수행되었다.

재료 및 방법

1. 실험재료

실험용 재료는 NY계 복합필름 20종, PETP계 복합필름 5종, 그리고 PVDC 필름 3종 등 총 28종의 차단성 합성수지포장재를 회사에서 공여받거나 시중에서 유통 중인 것을 수거하여 10 × 10 cm와 직경 12.1 cm 크기로 정확히 잘라 항온 · 항습조건의 desiccator(Dry keeper, Sanplatec Co., Japan)에서 항량하여 공시시료로 사용하였다.

2. 표준시약 및 용매

항산화제 분석을 위한 표준시약으로서 BHT, Irganox 1010, Irganox 1330, Irganox 1076, 그리고 Igafos 168은 Ciba-Geigy (Switzerland)에서 구입하였으며, 가소제 분석을 위한 표준시약으로서 diethyl phthalate(DEP), di-n-propyl phthalate (Dprp), di-n-butyl phthalate(DBP), di-n-pentyl phthalate (DPP), butyl benzyl phthalate(BBP), di-cyclohexyl phthalate (DCHP), di-(2-ethylhexyl) phthalate(DEHP)와 diisodecyl phthalate (DIDP), 그리고 di-(2-ethylhexyl) adipate(DEHA)는 Aldrich (USA)로부터 구입하여 사용하였다. 추출 및 분석 단계에서 사용된 tetrahydrofuran(THF), methanol, 그리고 acetonitrile은 Fisher(USA), acetone, n-hexane, 그리고 dichloromethane은 Junsei(Japan), n-heptane은 Wako(Japan), ethanol은 Hayman (England), 그리고 acetic acid는 삼천화학(Korea)에서 각각 구입하여 사용하였다.

3. 분석장비 및 조건

항산화제 및 가소제는 각각 HPLC(LC 10A, Shimadzu, Japan)와 GC/FID(GC 14B, Shimadzu, Japan)를 이용하여 Table 1과 2의 방법으로 정량하였다. 중금속의 재질 및 용출 실험은 각각 AAS(Atomic Absorption Spectrometer, A Analyst 100, Perkin Elmer, USA)와 ICP/MS(Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer, Ultramass 700, Varian, USA)을 이용하여 확인 · 정량하였다.

4. 표준용액의 조제 및 검량선의 작성

상기 언급된 BHT를 비롯한 4종의 항산화제를 함유한 500 ppm 농도의 항산화제 혼합용액은 n-heptane을 이용하여 1, 5, 10, 50과 100 ppm의 농도로 각각 희석하여 직경 0.45 mm의 PVDF membrane filter에 여과한 후 HPLC를 이용하여 분석하였다. DIDP를 제외한 8종의 가소제는 n-hexane으로 50, 100, 500과 1,000 ppm의 농도로, DIDP는

Table 1. Analysis conditions of High Pressure Liquid Chromatography(HPLC) for the determination of antioxidants

Instrument	Shimadzu LC 10A system
Column	Macherey & Nagel [Nucleosil C18(5 mm)]; 250 × 4 mm
Column oven temperature	40°C
Mobile phase	(A) methanol (B) water
Gradient	85%(A) - 5 min - 100%(A) - 15 min - 100%(A) - 10 min
Flow rate	1.2 mL
Detector	UV
Wavelength	276 nm
Injection volume	5 mL

Table 2. Analysis conditions of Gas Chromatography(GC) for the determination of plasticizers

Instrument	Shimadzu GC 14B/FID
Column	Alltech AT-5(30 m × 0.25 mm i.d., 0.25 mm thickness)
Oven temperature	200°C(1 min) - 10°C/min - 250°C(5 min) - 10°C/min - 300°C(10 min)
Flow rate	He, 1.07 mL/min(constant flow)
Injector temperature	280°C
Injection mode	Split, split ratio 80 : 1
Detector temperature	300°C

100, 500, 1,000과 2,000 ppm의 농도로 각각 함유되게 혼합표준용액을 제조하여 내부표준물질(internal standard)로 benzyl benzoate 500 ppm을 각각 첨가한 다음 검량선을 작성하였다.

5. 총이행량의 측정

총이행량은 단면이행셀을 이용해 국내 식품공전(식약청, 2000)의 방법에 따라 지방성 식품시뮬란트인 n-heptane을 이용하여 25°C에서 60분 동안 방치한 후 증발잔류물로서 측정하였다. 그 중 이행량이 상대적으로 높게 나타난 시료는 별도로 유럽연합(EEC, 1997)과 미국(FDA, 2000)에서의 고온 살균조건을 감안한 최악의 조건을 설정하여 95% ethanol을 식품모사용매로 사용하여 각각 100°C/2시간과 100°C/30분 → 40°C/10일의 조건으로 이행실험을 실시하여 총이행량을 측정하였다. 또한 레토르트 제품에 사용되는 PVDC계 포장재 시료의 멸균조건을 모사한 조건으로 총이행량을 측정하였다. 즉, 95% ethanol과 4% 초산을 식품모사용매로 사용하여 121°C/2시간, 그리고 대두유(soybean oil)로 121°C/30분 동안 총이행 실험을 실시하였다.

6. 포장재내 항산화제 정량

포장재내 항산화제의 정량은 Dillettato 등(1991)의 방법에 따라 항량된 시료를 Ni-Cr제 stainless 격자망 사이에 넣고 dichloromethane으로 12시간동안 soxhlet 장치에서 추출한 후 추출 용액을 rotary vacuum evaporator(SB-651, Eyela, Japan)로 10 mL로 농축한 다음 0.45 mm의 PVDF filter에 여과하여 HPLC로 분석하였다.

7. 항산화제의 특정 이행량 측정

항산화제의 특정이행량의 측정은 직경 12.1 cm가 되도록 잘라 항량된 시료를 단면셀(이근택과 이광호, 2003)을 이용하여 25°C/60분 동안 n-heptane과 접촉시켜 용출한 후 rotary vacuum evaporator로 10 mL로 농축한 다음 0.45 mm의 PVDF filter에 여과하여 HPLC로 분석하였다.

8. 포장재의 가소제 정량

가소제의 정량은 일본 식품위생법시험법 주해(日本藥學會, 1990)의 방법에 따라 항량된 시료 0.5 g을 취해 50 mL tetrahydrofuran(THF)용액에 용해시키고 200 mL의 methanol을 가하여 고분자를 석출시켜 여과한 후 농축하여 2 mL vial에 담았다. Vial에 담은 시험용액을 완전히 농축시켜 내부표준물질 benzyl benzoate 2 mL을 넣고 500 ppm의 농도로 n-hexane에 용해시킨 다음 0.45 mm의 PVDF filter에 여과하여 GC/FID로 분석하였다.

9. 과망간산칼륨 소비량의 측정

과망간산칼륨 소비량의 측정은 식품공전(식약청, 2000)의 방법을 이용하였다. 삼각 플라스크의 세척을 위해 물 100 mL, 황산용액 5 mL와 0.01 N 과망간산칼륨 용액 5 mL를 넣고 5분간 끓인 후 액을 버리고 증류수로 씻어 내었다. 이 삼각 플라스크에 95°C/30분의 조건에서 용출된 시험액 100 mL를 취하고 여기에 황산용액 5 mL와 0.01 N 과망간산칼륨 용액 10 mL를 가하여 5분간 끓인 후 가열을 중지하고

0.01 N 수산나트륨 용액 10 mL를 가하여 탈색시킨 다음 0.01 N 과망간산칼륨 용액으로 홍색이 없어질 때까지 적정하였다.

10. 중금속의 재질 및 이행실험

재질실험은 식품공전에 제시된 건식회화법(식약청, 2000)을 변형하여 측정하였다. 시료 1 g을 도가니에 취한 후 황산 2 mL를 가하여 hot plate로 서서히 가열하여 황산을 증발시키고 직화상에서 건고하였다. 시료를 건고한 도가니를 계속 화력을 강하게 하면서 450에서 가열 회화하여 거의 백색이 될 때까지 조작을 반복하였다. 회화가 끝났을 때 도가니에 질산 2 mL를 가하고 3차 증류수로 10 mL를 정량하여 test tube에 담았다. 이 용액을 0.45 mm의 PVDF filter에 여과한 다음 AAS로 분석하였다.

중금속의 이행실험은 직경 12.1 cm가 되도록 잘라 항량된 시료를 단면셀을 이용하여 95°C/30분 동안 4% 초산과 접촉시켜 용출한 후 rotary vacuum evaporator로 10 mL로 농축한 다음 0.45 mm의 PVDF filter에 여과하여 ICP/MS를 사용하여 측정하였다.

결과 및 고찰

1. 총이행량 측정

지방성 식품의 모사용매로서 n-heptane을 이용하여 포장재시료들에서의 증발잔류물(총이행량)을 측정한 결과를 Table 3에 나타내었다. 진공포장재인 총 20종의 NY/PE 또는 NY/LLDPE(linear low density PE)계의 포장재에서는 0.9~14.2 mg/L(평균 7.6 mg/L)의 총이행량을 보였다. 이 결과는 NY계포장재에서 모사용매와 직접 접촉한 부분인 LLDPE필름인 점을 감안할 때 이근택과 김동주(2001)가 20~80 μm 범위의 4종의 LLDPE필름을 n-heptane을 이용하여 동일한 방법으로 이행실험을 하여 얻은 총이행량값인 5.7~10.3 mg/L(평균 8.7 mg/L)와 유사한 수준임이 확인되었다. 한편 PETP/PE계 포장재에서는 2.9~8.9 mg/L(평균 6.9 mg/L)의 총이행량을 나타냈다. Table 3을 비롯한 표들에서 (PE/EVOH/PE)로 표시된 부분은 EVOH가 포함된 공압출형태로 제조된 층으로서 이 경우 국내에서는 일반적으로 EVOH층이 10±2 μm의 두께가 되도록 제조되고 있으나 나머지 PE층이 각각 몇 μm의 두께로 조성되어 있는지는 파악할 수 없었다. 그리고 PVDC 포장재에서는 10.3~16.1 mg/L(평균 14.1 mg/L)의 총이행량을 나타내어 NY과 PETP계 포장재보다는 다소 높은 총이행량 수준을 보였다. 종합적으로 열봉함층인 PE 층 또는 전체 필름의 두께에 따른 이행량 차이는 유의적으로 나타나지 않았다. 이는 각 필름층을 구성하고 있는 재질의 제조 방법, 사용된 첨가물의 종류와 수준 등에 따라 총이행량이 차이가 날 수 있기 때문으로 판단된다.

현재 식품공전 상에 진공포장재와 같은 복합필름 포장재에 대한 총이행량의 기준, 규격은 별도로 명시된 바 없지만 식품과 직접 접촉하는 면인 PE재질에 대한 총이행량 기준치인 150 mg/L(식약청, 2000)와 비교해 볼 때 본 연구에서 NY이나 PETP와 polyolefin(PO)류와의 복합필름계 포장재로부터 얻은 총이행량 결과는 매우 낮은 수치였다. 그리고 PVDC 필름에서의 총이행량값도 국내 기준치인 30 mg/L에 비하여 매우 낮은 수치로 실험된 모든 차단성포장재 시료가 국내 식품공전상의 규제치에 비하여 낮은 총이행량을 나타냈음이 확인되었다.

n-Heptane을 이용한 이행시험에서 상대적으로 이행량이 높았던 3종의 NY/PE계 시료를 대상으로 고온 살균조건과 해당 포장재가 상법하에서 최대한 극단적인 열처리 조건으로 노출되었을 때를 가정한 조건하에 측정된 총이행량 결과는 Table 4에 나타난 바와 같다. 유럽연합에서 고온가열

Table 3. Overall migration values(OMVs) from various gas impermeable plastic packaging materials into n-heptane

Sample	Thickness (μm)	OMVs (mg/L)	Sample	Thickness (μm)	OMVs (mg/L)	Sample	Thickness (μm)	OMVs (mg/L)
NY/PE/LLDPE	15/30/40	10.3	NY/PE/LLDPE	25/20/50	8.2	PETP/EVOH/PO**	12/15/50	6.3
NY/PE/LLDPE	15/25/50	14.2	OPP/NY/LLDPE	60/15/105	6.4	PETP/PE/(PE/ EVOH/PE)*	12/15/50	8.6
NY/PE/LLDPE	15/25/50	3.4	NY/PE/LLDPE	15/20/50	8.9	PETP/PE/(PE/ EVOH/PE)*	50/40/60	2.9
NY/PE/LLDPE	20/30/40	3.0	NY/PE/LLDPE	15/40/45	9.2	PETP/PE/(PE/ EVOH/PE)*	150/25/60	7.8
NY/PE/LLDPE	15/25/50	12.6	NY/LLDPE	50/75	8.4	PETP/PE	250/150	8.9
NY/LLDPE	15/85	4.4	CPP/(NY/EVOH/PE)*	60/102	7.7	PVDC-1	40	15.9
NY/LLDPE	15/85	5.8	NY/LLDPE	15/20	12.8	PVDC-2	40	16.1
NY/PE/LLDPE	15/25/50	3.8	NY/EVOH/PE	15/5/65	6.8	PVDC-3	41	10.3
NY/NY/LLDPE	30/40/75	0.9	NY/PE	15/70	3.8			
NY/LLDPE	15/70	6.4	NY/PE	15/85	14.1			

*Coextruded layer, **PO; polyolefin

Table 4. Overall migration values from nylon/polyethylene laminated films when tested at high temperature conditions as recommended in the regulations of the USA, EU, and Korea, and considering a worst-case scenario

Sample	Thickness (μm)	Overall migration value(mg/dm^2)		
		n-Heptane	95% Ethanol	95% Ethanol
		25°C/1 hr	100°C/2 hr	100°C/30 min → 40°C/10 days
NY/PE/LLDPE	15/25/50	5.7	1.0	1.5
NY/PE/LLDPE	15/25/50	5.0	1.3	1.9
NY/LLDPE	15/85	5.1	2.0	4.3

시를 모사한 조건(CEN, 2002)으로 95% ethanol을 식품모사용매로 사용하여 100°C에서 2시간동안 이행실험을 실시하였다. 이 때 95% ethanol은 지방성 모사용매인 올리브유의 대체 용매로 사용되었다. 그리고 미국 FDA의 Chemistry recommendation에서 고온가열 조건으로 제시된 바대로 95% ethanol을 식품모사용매로 사용하여 100°C에서 30분간 접촉시킨 후 추가로 40°C에서 10일간 방치시키는 방법으로 이행실험을 실시하였다(FDA, 2002). 3가지 NY계 복합필름을 대상으로 95% ethanol을 식품모사용매로 사용하여 100°C/2시간동안, 그리고 100°C/30분 → 40°C/10일의 조건으로 이행실험을 한 결과 각각 1.0~2.0과 1.5~4.3 mg/dm^{2}의 총이행량을 보였다. 고온 조건하에서 지방성 식품에 대한 국내 증발잔류물(총이행량) 실험 조건에 따르면 100°C 미만에서와 동일하게 n-heptane을 이용하여 25°C에서 60분간 이행실험을 하게 되어 있다. 3가지 나일론계 복합필름을 대상으로 이행실험을 한 결과 총이행량은 5.0~5.7 mg/dm^{2}의 값을 나타냈다. 이 값은 식품공전상 실험방법으로 계산할 경우 12.6~14.2 mg/L에 해당한다. 단, 각 국가별 규정된 실험방법상 시료의 채취량과 단위표면적 비율 등이 상이하므로 본 논문에서는 유럽연합과 미국 및 국내에서의 실험방법을 기준으로 얻어진 결과를 비교하기 위하여 총이행량 단위를 mg/dm^{2}로 통일하여 표시하였다. 총이행량 결과를 보면 유럽연합과 미국 방법으로 얻어진 결과는 유사하였으나 국내 방법으로 n-heptane을 이용하여 얻어진 결과는 더 높게 나타났다. 이는 모사용매와 접촉하는 LLDPE층이 비극성이므로 극성 용매인 ethanol과 비교하여 비극성 용매인 n-heptane에서 과도한 이행량을 나타낸 것으로 판단된다. 더구나 국내 방법에는 100°C 이상의 고온처리의 경우에도 지방성 모사용매인 n-heptane을 사용할 경우 100°C 미만의 조건과 동일하게 25°C에서 60분간 이행 실험을 함으로서 실제 조건을 제대로 모사하지 못 하는 상태로 이행실험이 이루어지고 따라서 부정확한 결과를 초래하는 것이 문제점으로 지적된다. 그럼에도 불구하고 국내를 비롯한 유럽연합과 미국의 고온에 노출되는 이행실험 조건과 방법에 따라 얻어진 총이행량값은 유럽연합 기준치인 10 mg/dm^2 보다 낮은 수준임이 확인되었다.

두 가지 PVDC 포장재 시료에 대하여 각 국가별로 규정된 이행실험 조건과 상법하에서 최대한 극단적인 열처리 조건으로 노출되었을 때를 가정한 조건하에 측정된 총이행량 결과는 다음 Table 5에 나타난 바와 같다. n-Heptane, 95% ethanol, 4% 초산용액과 대두유를 식품모사용매로 사용하여 이행실험을 실시한 결과의 평균값은 각각 6.4, 8.7, 6.5, 그리고 11.7 mg/dm^{2}의 총이행량을 보임으로서 Table 4에서 보여 준 나일론계 필름에서보다 전반적으로 높은 수준으로 나타났다.

2. 포장재내 항산화제 측정

다양한 차단성 합성수지 포장재에 함유된 항산화제를 정량한 결과를 Table 6에 나타내었다. 대부분의 차단성 합성수지 포장재들은 Irganox 1010, Irganox 1076과 Irgafos 168과 같은 항산화제를 함유하고 있는 것으로 확인되었다. Irganox 1010, Irganox 1076과 Irgafos 168은 NY계의 일부 시료에서 각각 80.0~173.5, 86.4~330.1과 197.4~299.1 mg/g의 범위로 검출되었다. 그리고 PETP계 필름에서는 Irganox 1,076만이 92.2~277.0 mg/g의 수준으로 검출되었다. 이근택과 박영주(1995)는 polyolefin(PO)계 포장재중 LLDPE필름의 경우 Irganox 1076과 Irgafos 168이 각각 299와 228 mg/g, 연신 PP필름에서 Irganox 1010, Irgafos 168이 각각 568과 274 mg/g 검출되었다고 보고하여 본 조사와 유사한 수준이었던 것으로 확인되었다. 본 연구에서 조사된 모든 시

Table 5. Overall migration values from PVDC films into n-heptane, 95% ethanol, 4% acetic acid, and soybean oil as recommended in the regulations of the USA, EU, and Korea, and considering a sterilizing condition under the worst-case scenario

Sample	Thickness (μm)	Overall migration values(mg/dm^2)			
		n-Heptane	95% Ethanol	4% Acetic acid	Soybean oil
		25°C/1 hr	121°C/2 hr	121°C/2 hr	121°C/30 min
PVDC-1	40	6.4	8.2	6.6	7.7
PVDC-2	40	6.4	9.2	6.3	15.6
Average		6.4	8.7	6.5	11.7

Table 6. Antioxidant contents determined in the various gas impermeable plastic packaging materials

Sample	Sample number	Antioxidants contents(mg/g)				
		BHT	Irganox 1010	Irganox 1330	Irganox 1076	Irgafos 168
NY/LLDPE (PE)	20	n.d.	80.0-173.5 (3)	n.d.	86.4-330.1 (20)	197.4-299.1 (5)
PETP/PE	5	n.d.	n.d.	n.d.	92.2-277.0 (5)	n.d.
PVDC	3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

( ): detected sample number, n.d.: not detected

료에서 저분자 항산화제인 BHT가 발견되지 않음에 비추어 볼 때 저분자 항산화제보다 상대적으로 이행량이 낮게 나타나는 고분자 항산화제인 Irganox 1010, Irganox 1076, 또는 Irgafos 168 등으로 대체 사용되었던 것으로 판단된다. 이러한 고분자 항산화제는 동일한 식품의 저장 조건에서 저분자 항산화제에 비하여 위생학적 관점에서 바람직한 경향으로 판단된다(Gandek *et al.*, 1989; Goydan *et al.*, 1990).

3. 항산화제 특정 이행량 측정

차단성 합성수지 포장재시료들에서 지방성 식품 시뮬란트인 n-heptane을 이용하여 항산화제의 특정이행량을 측정한 결과는 Table 7에 나타난 바와 같다. PVDC의 포장재를 제외한 NY과 PETP계 시료의 대부분에서 Irganox 1076과 Irgafos 168이 검출되었는데, Irganox 1076은 NY계와 PETP계 필름에서 각각 26.0~216.9와 24.3~147.0 mg/g의 범위로, Irgafos 168의 경우는 NY계 필름에서만 71.5~128.6 mg/g의 특정이행량을 보였다. Kawamura 등(1997)도 식품과 접촉하는 PE 제품에서 항산화제 및 UV 안정제 등을 HPLC로 분석한 결과 모든 시료에서 항산화제(BHT, Irganox 1010, Irganox 1076과 Irgafos 168) 50~1,000 mg/g의 범위로 검출되었다고 보고한 바 있다. 그리고 이근택과 김동주(2002)의 연구에서도 PE 필름에서 n-heptane을 시뮬란트로 하여 이행실험을 한 결과 모든 시료에서 상기 항산화제류가 97~210 mg/g의 범위로 검출되었다고 보고하였다.

4. 포장재 재질 중 가소제 함량 측정

PA/PE, PETP/PE 및 PVDC 등 총 28종의 차단성 합성수지 포장재에서의 가소제 함량을 측정한 결과 모든 시료에서 조사된 9종의 가소제는 검출되지 않았다(결과 표 미제시). 이는 포장재 제조 시 가소제가 사용되지 않았거나 함유량이 검출한계 이하였다고 사료된다. 본 조사에서의 DEP, Dprp, DBP, DPP, BBP, DEHA, DCHP, DEHP와 DIDP의 검출한계는 각각 2.85, 3.13, 2.79, 2.84, 2.95, 3.44, 3.16, 3.15, 3.43 및 43.48 mg/g이었다.

5. 과망간산칼륨 소비량 측정

차단성 합성수지포장재에서의 과망간산칼륨 소비량을 측정한 결과는 다음 Table 8에 나타내었다. 현재 국내 식품공전상의 합성수지제 이행실험에서의 과망간산칼륨 소비량의 기준은 10 mg/L 이하가 되도록 규정되어 있다(식약청, 2000). 그러나 과망간산칼륨 소비량은 조사된 모든 시료에서 0.50 mg/L 이하로 낮게 나타났으며 국내 기준치인 10 mg/L와 비교하여도 매우 낮은 수준임을 확인할 수 있었다.

6. 중금속의 재질중 함량과 용출량 측정

차단성 합성수지포장재에서 납과 카드뮴의 중금속 함량을 측정한 결과를 Table 9에 나타내었다. 조사된 합성수지 포장재 재질 중 카드뮴은 NY계, PETP계와 PVDC 필름에서 각각 n.d.~0.012, 0.003~0.009, 그리고 0.002~0.003 mg/kg 범위로 함유되어 있는 것으로 나타났다. 그리고 납의 함량은 NY계, PETP계와 PVDC필름에서 각각 n.d~12.6, n.d~8.2, 그리고 18.3~30.2 mg/kg 수준으로 확인되었다. 그리고 이는 국내 식품공전상 합성수지에서 납과 카드뮴의 중금속 재질규격인 100 mg/kg에 훨씬 못 미치는 것으로 확인되었다(식품공전, 2000). 재질실험에서 최대 함유량을 보인 NY/LLDPE(15/85 μm), PVDC-1과 PVDC-2 시료들을 대상으로 4% 초산을 식품모사용매로 하여 이행실험을 한 결과 모든 시료에서 납과 카드뮴은 검출되지 않았다(결과 표 미제시).

요 약

국내에서 유통 중인 NY/PE 또는 NY/LLDPE, PETP/

Table 7. Specific migration values of antioxidants from various gas impermeable plastic packaging materials into n-heptane

Sample	Sample number	Specific migration values of antioxidants(mg/g)				
		BHT	Irganox 1010	Irganox 1330	Irganox 1076	Irgafos 168
NY/LLDPE (PE)	20	n.d.	n.d.	n.d.	26.0-216.9 (20)	71.5-128.6 (3)
PETP/PE	5	n.d.	n.d.	n.d.	24.3-147.0 (5)	n.d.
PVDC	3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

( ): detected sample number, n.d.: not detected

Table 8. Potassium permanganate(PPM) contents in various plastic packaging materials

Sample	Thickness (μm)	PPM (mg/L)	Sample	Thickness (μm)	PPM (mg/L)	Sample	Thickness (μm)	PPM (mg/L)
NY/PE/LLDPE	15/30/40	0.26	NY/PE/LLDPE	25/20/50	2.52	PETP/EVOH/PO**	12/15/50	0.13
NY/PE/LLDPE	15/25/50	0.23	OPP/NY/LLDPE	60/15/105	0.32	PETP/PE/(PE/ EVOH/PE)*	12/15/50	0.20
NY/PE/LLDPE	15/25/50	0.23	NY/PE/LLDPE	15/20/50	2.35	PETP/PE/(PE/ EVOH/PE)*	50/40/60	0.26
NY/PE/LLDPE	20/30/40	0.20	NY/PE/LLDPE	15/40/45	0.65	PETP/PE/(PE/ EVOH/PE)*	150/25/60	0.16
NY/PE/LLDPE	15/25/50	0.26	NY/LLDPE	50/75	0.51	PETP/PE	250/150	0.59
NY/LLDPE	15/85	0.26	CPP/(NY/EVOH/PE)*	60/102	0.40	PVDC-1	40	0.33
NY/LLDPE	15/85	0.23	NY/LLDPE	15/20	0.22	PVDC-2	40	0.26
NY/PE/LLDPE	15/25/50	0.26	NY/EVOH/PE	15/5/65	0.28	PVDC-3	41	0.59
NY/NY/LLDPE	30/40/75	0.16	NY/PE	15/70	0.01			
NY/LLDPE	15/70	0.20	NY/PE	15/85	2.15			

*Coextruded layer, **PO; polyolefin

Table 9. Heavy metal contents in various gas impermeable plastic packaging materials

Sample	Thickness (ß¦)	Heavy metal(mg/kg)		Sample	Thickness (ß¦)	Heavy metal(mg/kg)	
		Cd	Pb			Cd	Pb
NY/PE/LLDPE	15/30/40	0.003	0.211	NY/LLDPE	50/75	n.d.	0.084
NY/PE/LLDPE	15/25/50	0.006	n.d.	CPP/(NY/EVOH/PE)*	60/102	0.001	0.075
NY/PE/LLDPE	15/25/50	0.004	n.d.	NY/LLDPE	15/20	0.001	0.045
NY/PE/LLDPE	20/30/40	0.006	n.d.	NY/EVOH/PE	15/5/65	n.d.	0.053
NY/PE/LLDPE	15/25/50	0.006	n.d.	NY/PE	15/70	n.d.	0.049
NY/LLDPE	15/85	0.005	n.d.	NY/PE	15/85	n.d.	0.022
NY/LLDPE	15/85	0.002	12.58	PEPT/EVOH/PO**	12/15/50	0.004	8.21
NY/PE/LLDPE	15/25/50	0.009	0.85	PETP/PE/(PE/EVOH/PE)*	12/15/50	0.003	n.d.
NY/NY/LLDPE	30/40/75	0.012	5.43	PETP/PE/(PE/EVOH/PE)*	50/40/60	0.003	0.406
NY/LLDPE	15/70	0.002	6.36	PETP/PE/(PE/EVOH/PE)*	150/25/60	0.009	5.393
NY/PE/LLDPE	25/20/50	n.d.	0.040	PETP/PE	250/150	0.001	0.072
OPP/NY/LLDPE	60/15/105	0.002	0.050	PVDC-1	40	0.003	30.23
NY/PE/LLDPE	15/20/50	0.003	0.053	PVDC-2	40	0.003	28.83
NY/PE/LLDPE	15/40/45	n.d.	n.d.	PVDC-3	41	0.002	18.32

*Coextruded layer, **PO; polyolefin, n.d.: not detected

PE와 PVDC 재질의 총 28가지 식품용 공기차단성 합성수지 필름들을 수집하여 증발잔류물(총이행량), 항산화제, 과망간산칼륨소비량, 중금속, 그리고 가소제에 대한 재질실험과/또는 용출실험을 함으로써 이들 포장재들이 국내 기준규격에 적합한지 여부와 안전성 수준을 파악하였다. 지방성식품모사용매로서 n-heptane을 이용하여 측정한 총이행량의 평균값은 NY/PE 또는 NY/LLDPE, PETP/PE와 PVDC에서 각각 7.6, 6.9, 그리고 14.1 mg/L이었다. 이러한 총이행량값은 국내 식품공전에 명시된 PE과 PVDC 재질에 대한 기준치인 150과 30 mg/L와 비교하여 매우 낮은 수준이었다. 조사된 거의 대부분의 포장재 시료들에서 Irganox 1010, Irganox 1076과 Irgafos 168같은 항산화제들이 검출되었다. 특정이행량 실험 결과 PVDC를 제외한 모든 시료들에서 Irganox 1076과 Irgafos 168이 이행된 것으로 확인되었는데 Ny/PE/LLDPE(15/25/50 μm) 시료로 Irganox 1076이 216.9 μg/g 이행된 것이 가장 높은 값이었던 것으로 확인되었다. 조사된 시료들에서 가소제들은 모두 검출한계 이상으로 확인이 불가능하였으며, 과망간산칼륨소비량은 국내 기준치인 10 mg/L보다 훨씬 낮은 수준이었음이 확인되었다. 조사된 모든 재질내 카드뮴과 납의 함량은 국내 기준치인 100 mg/kg보다 매우 낮은 수준이었고 이행량은 검출한계 이하의 값을 보였다. 국내외 관련 법규에서의 국내 식품용 용기포장재에 대한 안전성과 관련한 재질과 용출실험의 기준치를 감안할 때 모든 차단성 합성수지식품 포장재 시료들은 조사된 항목에 대한 현행 기준 규격에 적합한 것으로 확인되었다.

감사의 글

본 연구는 (사)한국육가공협회의 연구비 지원에 의해 이루어진 연구결과의 일부이며, 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. Baner, A., Bieber, W., Figge, K. 1992. Alternative fatty food simulants for migration testing of polymeric food contact materials. Food Additives and Contaminants 9: 137-148.
2. Castle, L., Jicklls, S,M., Gilbert, J., Harrison, N. 1990. Migration testing of plastics and microwave-active materials for high-temperature food-use applications. Food Additives and Contaminants 7: 779-796.
3. CEN. 2002. Materials and articles in contact with foodstuffs-Plastics. Part 1: Guide to the selection of conditions and methods for overall migration. EN 1186-1.
4. Dilettato, D., Arpino, P.J., Nguyen, K., Bruchet, A. 1991. Investigation of low mass oligomers and polymer additives from plastics. Part 2: Application to polyolefin soxhlet extracts. J. High Resol. Chromatogr. 14: 335-342.
5. EC. 2002. Commission Directive 2002/72/EC relating to plastic materials and articles intended to come into contact. Official J. of the European Communities L 39/2, 6 August 2002.
6. EEC. 1997. Amending for the second time Council Directuve 82/711/EEC laying down the basic rules necessary for testing migration of the consitiuents of plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuffs. Official J. of the European Communities 97/48/EC, No. L 222/10, 29 July.
7. FDA. 2002. Guidance for Industry: Preparation of food contact notifications and food additive petitions for food contact substances: Chemistry Recommendations.
8. FDA. 2006. 21 Code of Federal Regulation, Parts 170-199.
9. Gandek, T.T., Hatton, T.A., Reid, R.C. 1989. Batch extraction with reaction: Phenolic antioxidant migration from polyolefins to water. 2. Experimental results and discussion. Ind. Eng. Chem. Res. 28: 1036-1045.
10. Goydan, R., Schwope, A.D., Reid, R. C., Cramer, G. 1990. High-temperature migration of antioxidants from polyolefins. Food Additives and Contaminants 7: 323-337.
11. Kawamura, Y., Miura, M., Sugita, T., Yamada, T. 1997. Residue and release of antioxidants and ultraviolet stabilizers in polyethylene products in contact with foodstuffs. J. Food Hyg. Soc. 38: 27-33.
12. Lau, O.W., Wong, S.K. 1996. The Migration of Plasticizers from Cling Film into Food during Microwave Heating-Effect of Fat Content and Contact Time. Packaging Technology and Science 9: 19-27.
13. Lau, O.W., Wong, S.K. 2000. Contamination in food from packaging material. J. Chromatogr. A. 882: 255-270.
14. Lee, J.S., Yun, Y.J., Chung, G.W., Myung, Y.C., Lee, S.Y. 2003a. Analysis of phthalate esters in plastic products. J. Korean Ind. Eng. Chem. 14(5): 609-615.
15. Lee, Y.H., Hong, S.I., Choi, J.C., Lee, K.H., Gyoung, Y.S., Lee, K.T. 2003b. Analysis of epoxidized soybean oil migrated from wrap film and gasket into foodstuffs. Food Sci. and Biotechnol. 12(5): 521-525.
16. Peter, J. F., John, W. G., Castle, L. 2001. Analysis for organic residue from aid to polymerization used to make plastics intended for food contact. Food Additives and Contaminants 18(5): 461-471.
17. Petersen. J.H., Naamansen. E.T. 1998. DEHA-plasticized PVC for retail packaging of fresh meat. Z. Leben. Unters. Forsh. 206: 156-160.
18. 日本藥學會. 1990. 衛生試驗法註解. (株)金原出版社. pp. 618-622.
19. 식약청. 2000. 식품공전 제 6. 기구 및 용기포장의 기준 규격. pp. 489-536.
20. 윤미혜, 엄미나, 김기철, 정홍래, 도영숙, 김재관, 고환욱, 손진석. 2005. 유통 PVC 식품포장재 중의 DEHP함량. 한국식품위생안전성학회지 20(4): 199-204.
21. 이광호, 곽인신, 정동윤, 전대훈, 최재천, 김형일, 최병희, 이창현, 구은주, 이철원. 2001. 식품 포장용 wrap 및 식품 종류에 따른 phthalate 및 adipate esters에 대한 연구. 한국식품과학회지 33(4): 479-48.
22. 이근택. 2003. 포장기술편람(이명훈 외 44인 공저), 제8편 제품포장 각론, 1-3. 축육및 육제품. 한국포장학회, pp. 2027-2041.
23. 이근택, 김동주. 2001. 각 국가 권역별 이행 실험방법에 따른 고온가열 식품포장재의 시뮬란트별 총이행량 비교. 한국식품위생안전성학회지 16(4): 333-341
24. 이근택, 김동주. 2002. 각 국가 권역별 이행실험방법에 따른 지방성 및 고온가열 식품포장재에서의 특정이행량 비교 조사. 한국포장학회지 8: 1-10.
25. 이근택, 이광호. 2003. 식품포장재의 용출시험용 이행셀. 한국특허 번호 0491107.
26. 이근택, 박영주. 1995. 폴리올레핀계 포장재 중의 항산화제 분석. 한국포장학회지 1:20-28.
27. 이만술, 송범호, 박선오, 이부영, 이영자, 윤혜정, 엄미옥, 성준형, 전대훈. 2007. 레토르트 파우치 포장재의 사용조건에 따른 이행물질의 조사. 한국포장학회지 13(3): 107-112.
28. 이선희, 임흥열, 신효선. 2001. PVC 포장재에서 식품유사용매와 식품으로 이행되는 알킬페놀. 한국식품과학회지 33(4): 416-422.
29. 이영호, 경영수, 이근택. 2002. 염화비닐 랩 필름으로 포장된 다양한 식품 및 요리류의 노출조건에 따른 di-(2-ethylhexyl) adipate의 이행량 분석. 한국식품과학회지 34(6): 969-976.
30. 정기현. 1991. 플라스틱: 이론과 실제. 보진재, 서울, pp. 431-460.
31. 홍승인, 이근택. 2003. 연질 PVC 필름에 포장된 생육류의 지방함량, 두께, 저장온도와 기간에 따른 di-(2-ethylhexyl) adipate의 이행량. 한국축산식품학회지 23(2): 103-108.