

식품포장의 안전관리를 위한 이행물질 분석법 현황

성 준 현 / 식품의약품안전평가원 첨가물포장과 보건연구사

1. 서론

식품포장의 목적은 식품을 외부 환경으로부터 보호하고, 보존기간을 늘려주며, 식품의 상품성을 증가시키는 것이다. 이를 위하여 그 목적에 따라 polyethylene(PE), poly(vinyl chloride)(PVC), poly(ethylene terephthalate)(PET) 등 30여 종 이상의 다양한 고분자가 식품포장 재질로 사용되고 있다. 고분자 재질은 유리나 금속에 비하여 가공성이 우수하고, 가벼우며, 가격이 저렴하고 다양한 물성을 가지므로 생활용품으로부터 의료기기, 첨단 전자장비 등에 이르기까지 일상생활의 다양한 분야에서 그 사용이 증가하고 있다. 식품포장과 관련하여도 필름, 용기 등 뿐만 아니라 병마개 실링 재질, 코팅 재질, 가공기계 부품 소재 등 적용 분야에 따라 필요한 물성을 가진 적절한 고분자 재질이 다양하게 사용되고 있다.

일반적으로 고분자는 평균분자량 수천에서 수십만 Da을 가지는 화합물로 식품으로의 이행 가능성이 거의 없으며, 그 미생물학적 효용성도 무시할 만 한 것으로 알려져 있다. 그러나 이러

한 고분자 중합 시 재질 중 미량 잔류할 수 있는 분자량 1,000 이하의 미반응 모노머나 첨가제 등은 식품포장의 사용 조건에 따라 식품으로 이행되어, 궁극적으로 화학물질의 인체노출 원인이 될 수 있다. 따라서 세계 각국 정부에서는 식품포장, 특히 고분자 재질의 포장재에 대하여는 각 재질별로 식품으로 이행될 우려가 있는 모노머나 첨가제에 대하여 모니터링 및 안전성 평가 등을 통한 정부차원의 규정을 마련하여 안전관리하고 있다.

식품포장의 안전관리를 위하여 가장 기본이 되는 것은 포장재의 불활성(inertness)과 특정 화학물질에 대한 식품으로의 이행량을 신속·정확히 평가하는 것이다. 따라서 분석하고자 하는 물질에 대하여 충분히 선택적이고 민감한 분석방법을 적절히 선택하고 검증(validation)하는 것은 식품포장의 안전성 확보에 매우 중요한 요소가 된다. 최근 크로마토그래피 기술의 발달로 복잡한 매트릭스에서 특정 성분을 신속히 분리하게 되었고, 다양한 정밀 검출기가 크로마토그래피와 결합하게 되면서 과거에는 상상할 수 없었던 극미량의 농도까지도 정확히 정량할 수

있게 되었다. 이에 따라 우리나라의 식품포장은 제7. 기구 및 용기·포장의 기준·규격에서 재질별로 식품으로 이행될 우려가 있는 모노머 및 첨가제에 대하여, 각각의 화학구조 및 물리화학적 특성에 따라 첨단 크로마토그래피 기술을 적용한 최적의 분석법을 규정하고 있다.

본 고에서는 고분자 재질 식품포장의 안전관리를 위한 시험 항목과 최근 도입되고 있는 고분자 재질별 모노머 및 첨가제에 대한 분석법을 소개하고자 한다.

II. 본론

1. 고분자 식품포장의 안전관리

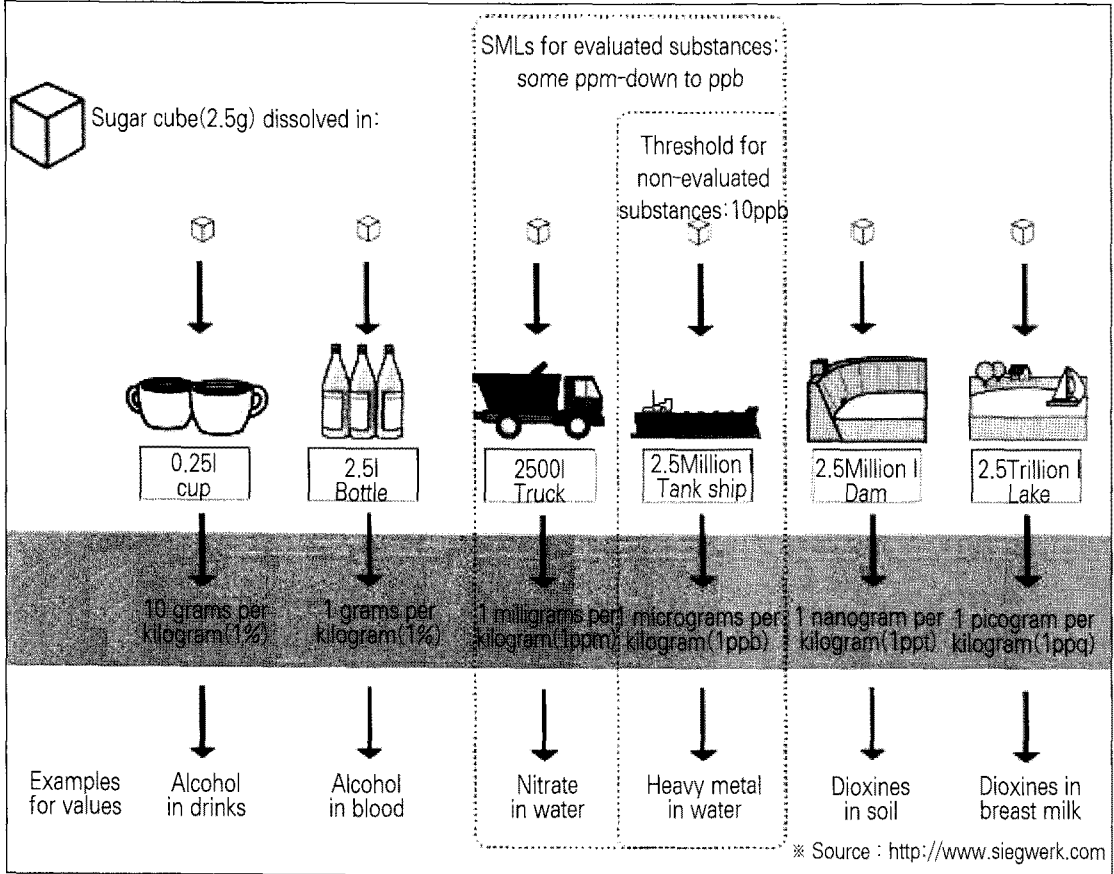
1-1. 이행물질의 종류

고분자는 모노머를 중합하여 제조하며, 제조 시 사용한 모노머의 화학구조에 따라 다양한 화학구조와 물성을 가지는 고분자 재질을 얻을 수 있다. 또한 중합 및 제품 성형시 최종 제품의 물성 향상을 위하여 재질에 따라 가소제, 안정제

[표 1] 대표적인 고분자 재질별 모노머 및 첨가제

Polymer		Monomers and Additives
polyethylene	PE	1-hexene, 1-octene
poly(vinyl chloride)	PVC	vinyl chloride
poly(vinylidene chloride)	PVDC	vinylidene chloride
polymethylmethacrylate	PMMA	methylmethacrylate
polyacrylonitrile	PAN	acrylonitrile
polymethylpentene	PMP	4-methyl-1-pentene
polystyrene	PS	styrene
polycarbonate	PC	bisphenol A, diphenylcarbonate
poly(ethylene terephthalate)	PET	terephthalic acid, isophthalic acid
poly(ether sulfone)	PES	4,4'-dichlorodiphenylsulfone
poly(phenylene sulfide)	PPS	1,4-dichlorobenzene
polyamide	PA	ε-caprolactam, ethylenediamine, hexamethylenediamine
phenol-formaldehyde resin	PF	phenol, formaldehyde
melamine-formaldehyde resin	MF	melamine, formaldehyde
acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer	ABS	acrylonitrile, 1,3-butadiene, styrene
Purpose	Additives and contaminants	
plasticizer	phthalates(di-2-(ethylhexyl) phthalate, etc)	
	adipate(di-2-(ethylhexyl) adipate)	
stabilizer	dibutyltin	
solvent	toluene	
etc.	4,4'-methylenedianiline, nitrosamines	

[그림 1] 국가별로 관리하고 있는 식품포장의 이행물질 농도 수준(SML : specific migration limit, 용출규격)



등 일부 첨가제가 사용되기도 한다. 고분자 제조 시 사용되는 이러한 모노머 및 첨가제들은 최종 제품에 잔류하여 식품으로 이행될 우려가 있으므로 고분자 재질을 식품포장으로 사용할 경우에 대한 철저한 안전관리가 필요하다. 합성수지제 기구 및 용기·포장 제조시 사용될 수 있는 모노머 및 첨가제들을 [표 1]에 요약하였다.

1-2. 이행 수준

식품포장으로부터 화학물질이 용출되어 식품

을 오염시키는 경로는 확산(diffusion) 모델로 설명될 수 있으며, 이러한 현상을 통상 “이행(migration)”이라 한다. 따라서 식품포장의 안전성은 식품포장으로부터 식품으로 이행되는 이행물질을 정확히 평가하는 것에서부터 시작한다. 국가별로 관리하고 있는 식품포장으로부터 이행된 화학물질의 식품 중 농도는 통상 높게는 수 ppm(part per million, 100만분의 1)에서부터 낮게는 수 ppb(part per billion, 10억분의 1) 수준이다(그림 1).

[표 2] 식품포장의 안전성 평가에 사용되는 식품유사용매

Food types	Food simulants
aqueous	water
acidic	acetic acid aqueous solution
alcoholic	ethanol aqueous solution
fatty	organic solvent(n-heptane) etc.

1-3. 이행실험

식품 자체는 매우 복잡한 방해물질들을 포함하고 있어 복잡한 매트릭스의 식품에서 포장재로부터 이행된 물질을 직접 분석하여 해당 식품 포장의 안전성을 평가하는 것은 비효율적이다.

또한 특정 화학물질의 이행량뿐만 아니라 물질의 종류와 상관없이 식품포장으로부터 이행된 물질의 총량을 식품에서 직접 평가하는 것은 사실상 불가능하다. 따라서 식품포장의 경우, 일종의 식품을 대체하는 물질인 모사용매(simulants)를 사용하여 이행실험을 실시하고 그 결과로부터 식품용 사용 적합성을 판단하는 것이 보편적이다.

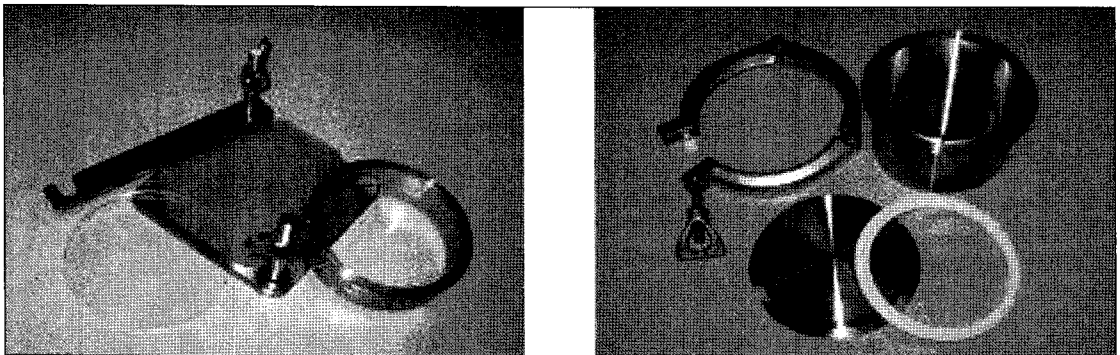
일반적으로 수성식품과 접촉하는 식품포장에 대하여는 증류수를, 산성식품과 접촉하는 식품포장에 대하여는 초산 수용액을, 알코올성 식품

과 접촉하는 식품포장에 대하여는 에탄올 수용액을, 그리고 지방성 식품과 접촉하는 식품포장에 대하여는 n-heptane과 같은 유기용매 등을 사용하게 된다. 그 밖에 국가별로 이행실험에 필요한 용출시간, 온도에 대한 실험조건들도 별도로 규정하고 있으며, 해당 식품포장이 사용되어지는 실제 조건에 따라 이들 세 가지 조건을 조합하여 실험하는 것이 보편적이다.

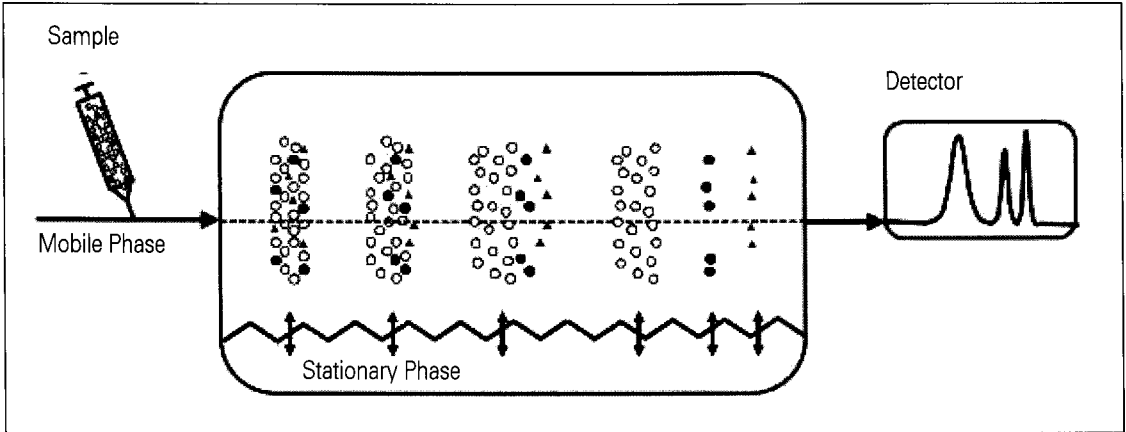
식품포장의 안전성을 평가하기 위한 접촉 식품별 식품유사용매를 [표 2]에 요약하였다.

또한 식품포장의 식품과 직접 접촉되는 면의 정확한 용출실험을 위하여 [그림 2]와 같은 단면용출용 용출기구가 이용되기도 한다. 이는 식품포장의 용출시험 시 식품유사용매가 식품포장의 식품 접촉면에만 접촉하도록 설계된 장치이다. 약간의 차이는 있으나 우리나라뿐만 아니라

[그림 2] 식품포장의 이행실험에 사용되는 단면용출용 용출기구



[그림 3] 크로마토그래피를 이용한 혼합물의 분리



일본, 유럽 등 국가별로 유사한 장치들을 규정하고 있다.

2. 식품포장 이행량 평가 종류 및 방법

2-1. 총 이행량(Overall migration)

위생적인 측면에서 완전한 식품포장 재질은 접촉하고 있는 식품에 대하여 완전한 불활성을 갖는 재질이라 할 수 있을 것이다. 그러나 이론적으로는 그러한 재질은 존재할 수 없기 때문에 세계 각국 정부에서는 고분자 재질 식품포장에 대하여 특정 유해물질을 규제하고 있을 뿐만 아니라 이와는 별도로 일정 수준의 불활도(inertness)를 법으로 정하고 있다. 그 평가항목이 바로 총이행량이며, 고분자 재질의 식품포장에 사용 가능여부를 결정하는 가장 기본적인 시험항목이라 할 수 있다. 총 이행량의 경우 재질의 불활도를 평가하기 위한 것이므로 이행된 물질의 종류 및 독성은 고려하지 않는 것이 특징이다.

식품포장의 총 이행량을 산출하는 실험방법은

일정한 조건에서 식품포장을 식품유사사용매와 접촉시켰을 때 식품유사사용매로 이행되는 물질의 총량을 무게로 산출하는 것이다. 따라서 규정된 온도에서 규정된 방법으로 규정된 식품유사사용매를 사용하여 식품포장과 접촉시킨 식품유사사용매 일정량을 미리 무게를 측정해 둔 증발접시에 옮겨 모두 건조시킨 후 그 무게를 측정)하고, 증발접시 전후의 무게차로부터 총이행량을 산출하게 된다.

2-2. 특정이행량(Specific migration)

[표 1]에서 보는 바와 같이 안전관리 대상 모노머 및 첨가제들은 그 화학구조와 물리화학적 특성이 다양하므로, 이들의 신속·정확한 분석을 위하여는 해당 성분의 특성에 따라 적절한 분석기술이 도입되어야 한다. 혼합물로부터 특정 성분을 분리하는 기술로는 전통적으로 크로마토그래피가 이용되어 왔고, 최근들어 자동화된 전처리법, 첨단 검출기의 도입 등 분석기술이 지속적으로 연구 개발되고 있다. 크로마토그래피는 [그림 3]에 나타낸 바와 같이 특정 성분이 코팅

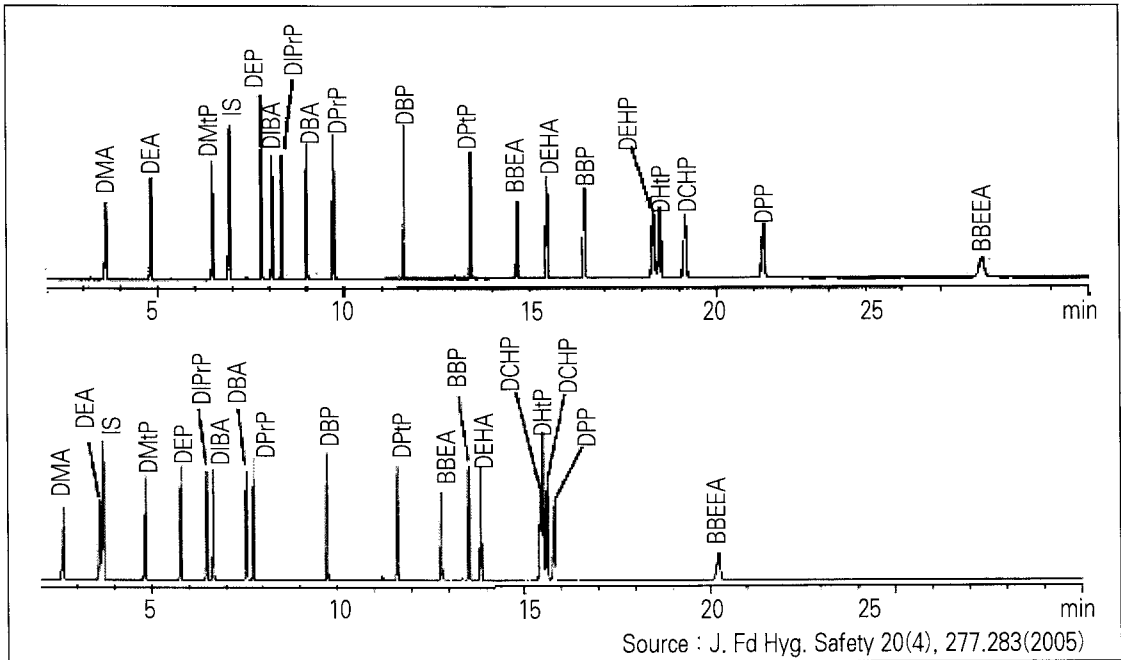
[표 3] 이행물질의 물리화학적 특성에 따라 적용되는 분석기술

Category of substance	Examples	Chromatographic approach
volatiles(boiling point < 150°C)	monomers, solvents	GC method with Headspace injection
semi-volatiles(substances with an appreciable vapor pressure at elevated temperature, up to 300°C for routine GC)	plasticizers, additives in general with Mw < 400-500 Da	GC method with liquid injection
non-volatiles	Anti-oxidants, polymeric additives Mw > 500	HPLC method

* GC : gas chromatography, HPLC : high performance liquid chromatography

Source : L.L. Katan, Migration from Food Contact Materials(UK, 1996)

[그림 4] 프탈레이트류 등 가소제의 기체크로마토그래피 동시분석 예(이용한 고정상의 종류에 따라 머무름 시간이 달라진다)



된 고정상에 적절한 이동상을 흘려주면서 시료를 주입하여 고정상과 이동상 및 시료 간의 상호작용 정도를 이용하여 목적하는 물질을 혼합물 중에서 분리해 낸 후 적절한 검출기를 이용하여 검출해 내는 방법이다. 이 때 이동상의 종류에 따라 크게 액체크로마토그래피와 기체크로마토

그래피로 나눌 수 있으며, 분석하고자 하는 물질의 성질에 따라 최적의 크로마토그래피법을 선택하여 분석하게 된다. [표 3]에는 분석대상 물질의 물리화학적 특성에 따라 적용되고 있는 크로마토그래피 방법을 요약하였다.

1) 기체크로마토그래피

기체크로마토그래피는 주로 휘발성 물질의 분석에 사용되며, 분리된 성분을 검출하기 위한 검출기로는 불꽃이온화 검출기, 질소·인 검출기, 질량분석기 등이 사용되고 있다.

기체크로마토그래피를 이용하여 직접 분석이 가능한 물질로는 polyamide(PA)의 모노머인 ϵ -caprolactam, polystyrene(PS)의 모노머인 styrene, polymethylmethacrylate(PMMA)의 모노머인 methylmethacrylate 등이 있다. 또한 phthalate류 가소제, 잔류용매 등이 기체크로마토그래피 분석이 가능하다. 일부 분자량이 작고 휘발성이 강한 모노머의 경우 밀봉된 바이알 내 시료를 가운하여 헤드스페이스 부분의 기체를 포집하여 분석하는 방법이 적용되며, PE의 모노머인 1-hexene 및 1-octene, acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer(ABS)의 모노머인 1,3-butadiene, PVC의 모노머인 vinyl chloride, poly(vinylidene chloride)(PVDC)의 모노머인 vinylidene chloride 등의 분석에 적용되고 있다. 또한, 휘발성이 적거나 화학적으로 반응성이 있고, 열에 불안정한 물질과 같이 기체크로마토그래피로 직접 분석이 불가능한 경우, 화학적 반응을 통하여 적절한 유도체를 만든 후 분석하기도 한다. PA의 모노머인 ethylene diamine 및 hexamethylenediamine의 분석시 ethyl chloroform과 반응시켜 분석물질의 amine기에 acyl 기를 도입한 후 기체크로마토그래피 분석하는 경우가 그 예이다. [그림 4]에는 다양한 종류의 가소제를 기체크로마토그래피로 동시분석한 예를 나타내었다. 표준물질에 대한 크로마토그램 상의 각 성분의 머무름 시간과 시료에 대한 크로마토그램 상 피크의 머무름 시

간을 비교함으로써 검출 여부를 판단하고, 상호 피크 면적을 비교함으로써 시료 중 해당 성분의 농도를 정확히 정량할 수 있다.

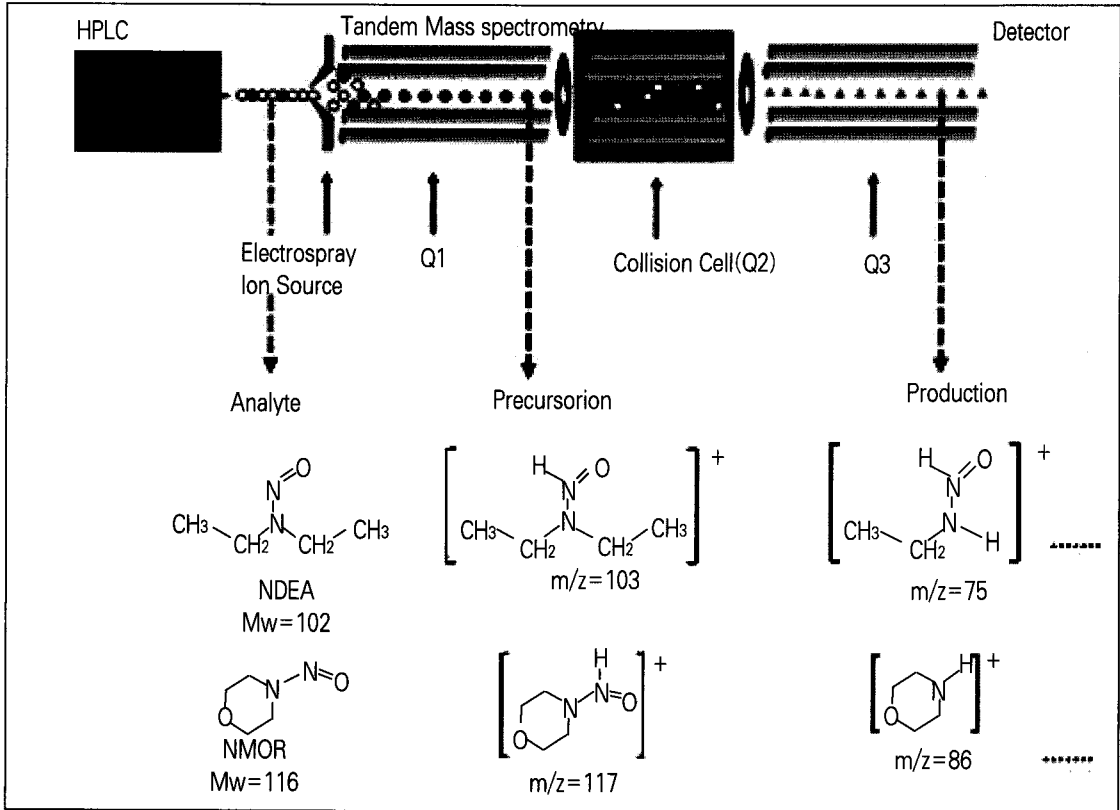
2) 액체크로마토그래피

액체크로마토그래피는 주로 비휘발성물질 또는 이온성 물질 등의 분석에 적용되며, 분리된 성분을 검출하기 위한 검출기로는 자외선/가시광선 분광광도계, 형광검출기, 질량분석기 등이 사용되고 있다.

액체크로마토그래피-자외선/가시광선 분광광도계를 이용하여 분석할 수 있는 이행물질로는 PET의 모노머인 terephthalic acid, polycarbonate(PC)의 모노머인 diphenylcarbonate, melamine-formaldehyde resin(MF)의 모노머인 melamine, poly(phenylene sulfide)(PPS)의 모노머인 1,4-dichlorobenzene 등이 있으며, 기타 인쇄 잉크 성분으로 사용될 수 있는 benzophenone 등이 있다. 또한 화학구조상 자외선/가시광선 분광광도계로 직접 분석이 어려운 MF 수지 등의 모노머인 formaldehyde의 경우에는 2,4-nitrophenylhydrazine 시약으로 발색단을 붙이는 유도체화 과정을 진행한 후 액체크로마토그래피로 분석한다. 자외선/가시광선 분광광도계에 비하여 보다 미량분석이 가능한 검출기가 형광검출기이며, PC의 모노머인 bisphenol A, phenol-formaldehyde resin(PF)의 모노머인 phenol의 분석에 적용되고 있다.

과거에는 기체크로마토그래피에만 적용 가능한 것으로 알려졌던 질량분석기가 최근에는 액체크로마토그래피에도 도입이 가능해짐에 따라 극미량의 분석이 가능한 액체크로마토그래피-

[그림 5] 액체크로마토그래피-질량분석기의 구조 및 분석원리

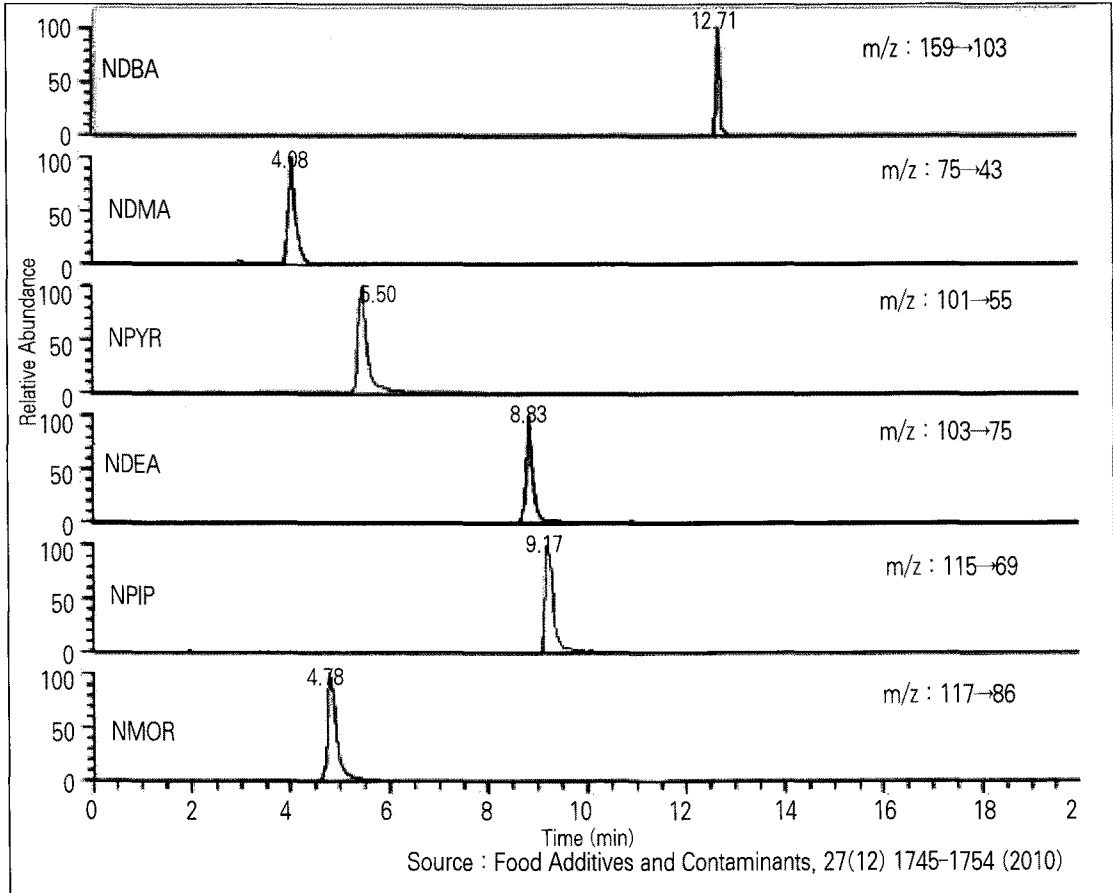


질량분석기도 일반화 되는 추세이다. 따라서 극미량 분석이 필요한 고무젓꼭지 중 니트로사민류, PA 중 4,4'-methylenedianiline 등에 액체크로마토그래피-질량분석기가 적용되고 있다.

[그림 5]에는 액체크로마토그래피-질량분석기의 구조를 예시로 나타내었고, 그림에서 보는 바와 같이 첫 번째 사중극자(Q1)에서 모분자의 precursor 이온을 걸러낸 후 두 번째 사중극자(Q2)에서 이를 Argon 기체와 충돌시켜 깨 주고, 다시 세 번째 사중극자(Q3)에서 깨어진 product 이온 중 특정 이온만을 분리하여 검출

하는 방식이다. 따라서 액체크로마토그래피-질량분석기에서는 액체크로마토그래피 분리에 따른 머무름시간이 같고, 모분자의 분자량이 같으며, 모분자의 precursor 이온을 깨었을 때 깨어진 이온의 분자량까지 동일해야 피크로 나타나게 되므로, 검출감도 및 선택성이 획기적으로 개선되어 경우에 따라서는 ppt(part per trillion, 1 조분의 1) 수준의 정량분석도 가능하게 된다. [그림 6]에는 액체크로마토그래피-질량분석기로 다양한 구조의 니트로사민류를 분석한 예를 나타내었다.

[그림 6] 니트로사민류의 액체크로마토그래피-질량분석기 동시분석 예



III. 결론

최근 분석기술이 발달함에 따라 과거에는 상상할 수 없었던 극미량의 농도까지 검출할 수 있는 각종 크로마토그래피 방법이 식품포장의 이행물질 분석에도 적용되고 있다. 이러한 식품포장으로부터 식품으로 이행될 우려가 있는 화학물질에 대한 정확한 분석 및 이행량 평가는 식품포장의 안전관리에 기본이 된다고 할 수 있다.

또한 각종 전처리 기술의 개발 및 자동화된 시스템의 보급으로 분석시간이 크게 단축되어 혹시 발생할 수 있는 위해 사례에 신속한 대응이 가능하게 되었다. 따라서 식품포장의 안전관리를 위한 정부차원의 규정에도 다양한 첨단 분석법 도입이 점차 확대되는 추세이므로, 식품포장 검사기관 및 각 업체의 품질관리를 담당하는 부서에서도 이에 대한 지속적인 관심이 필요하다고 하겠다. [ko]