



육가공품 포장재의 안전성 확보를 위한 조사

Investigations for Ensuring the Safety of Packaging Materials for Processed Meat Products

이근택^{1,*} · 윤찬석² · 박현우³ · 이화신⁴

Keun Taik Lee^{1,*}, Chan Suk Yoon², Hyun Woo Park³, and Hwa Shin Lee⁴

¹강릉원주대학교 식품가공유통학과

Department of Food Processing and Distribution, Gangneung-Wonju National University

²국가식품클러스터지원센터 연구개발팀

R&D team, Agency for Korea National Food Cluster

³㈜태방파텍

Taebang Patec. Co., Ltd.

⁴프라운호퍼 공정공학 및 포장연구소 한국대표사무소

Korea Branch Office, Fraunhofer Institute of Process Engineering and Packaging

I. 서론

식품소비패턴이 고급화, 다양화, 간소화됨에 따라 1970~80년대 국내 육가공품, 특히 축육제품의 소비는 매년 약 수십 %씩 증가되는 등 육가공 산업의 성장세가 두드러졌다. 그러나 2000년 이후부터 가축질병으로 인한 원료육 가격 상승, 국가경제성장 정체와 웰빙 붐 등 여러가지 이유로 육가공품의 소비가 크게 증가되지 못하고 있다(Kim and Lee, 2010; 한국육가공협회, 2015). 한편 육가공품의 건강에 미치는 영양이나 안전성과 관련하여 일부 단체와 언론의 부정적 보도, 이에 따른 소비자들의 불신과 불안감의 증가는 올바른 식육 소비 문화의 정착과 육가공산업의 발전에 큰 저해 요소가 되고 있다(Cho *et al.*, 2007;

박과 최, 2014).

포장의 주 목적은 식품 내용물의 보호를 통하여 품질을 유지시키고 저장성을 연장하는 것이다. 이러한 목적을 달성하기 위하여 플라스틱, 금속, 유리, 종이/판지 등 다양한 재질의 포장재가 사용되고 있으나, 육가공품에는 플라스틱이 필름 또는 트레이의 형태로 가장 많이 이용된다. 이러한 플라스틱을 포장재로 생산하기 위해서는 재질의 물리화학적 기능과 품질을 보장하기 위하여 다양한 첨가제가 사용되어지고 있다(Fasano *et al.*, 2012). 따라서 단량체, 올리고머와 포장재의 제조 또는 유통과정 중에 생성되는 분해산물, 유기용매와 촉매뿐만 아니라, 외부 환경에서의 오염물질 등과 같은 저분자량물질(low-molecular weight compounds: LMWCs)들도 플라스틱 포장

* Corresponding author: Keun Taik Lee

Department of Food Processing and Distribution, Gangneung-Wonju National University,

Gangneung 210-702, Korea

Tel: +82-33-643-2333

Fax: +82-33-647-4559

E-mail: leekt@gwnu.ac.kr

재에 내재되어 있을 가능성이 있다(Lee, 2010). 이러한 LMWCs 물질들은 포장재 구조상 화학적으로 결합되어 있지 않고 확산이 용이하여 포장재로부터 식품으로 이행됨으로써 소비자의 건강과 식품의 안전성 및 관능적 품질을 저하시키는 중요한 요인으로 작용할 수 있다(Lau and Wong, 2000; Peter *et al.*, 2001; Silva *et al.*, 2007). 식품에서 포장재로의 LMWCs의 이행은 지방함량이 높고 저장 및 가열 조리 중 시간이 길고 온도가 높을수록 많이 이루어진다고 보고되었다(Baner *et al.*, 1992; Castle *et al.*, 1990; Lau and Wong, 1996).

최근 1인 가족의 증가와 즉석조리 편의식품에 대한 소비자 요구의 증가로 소포장된 식품의 소비가 증가하고 있다. 따라서 이러한 식품류들의 가열살균이나 오븐 및 전자레인지 조리 과정 중 포장재는 내열 온도 이상의 조건에 노출될 가능성이 있어 소비자들이 포장재에서 유래하는 다양한 유해 물질에 노출될 가능성이 높아질 것으로 우려된다. 육가공품은 특히 지방함량이 높은 제품이 많고 고온가열 공정을 거쳐 생산되며, 때로는 포장된 상태로 높은 온도에서 보관 또는 가열 조리되는 경우도 있어 포장재의 안전성에 대한 다각적인 조사 및 검토가 필요하다. 예를 들어, 육가공품은 일반적으로 케이싱이나 플라스틱 포장재에 포장된 후 약 70-80℃ 내외에서 살균되는데, 유통 과정 중 저장성을 높이기 위하여 국내에서는 85-90℃에서 수십분간 이차살균되는 경우가 많다. 또한, PVDC 필름에 포장된 어육 소시지류나 삼계탕같은 레토르트 살균제품들은 약 121℃ 정도의 고온 조건에서 멸균처리된다(Lee *et al.*, 2008).

따라서 본 연구에서는 현재 국내 육가공품용 포장재의 안전성 확보를 위하여 현재 국내외 식품포장재 안전성 관리 제도를 조사하고, 국내에서 육가공품용 포장재질로 가장 많이 사용되는 플라스틱 포장재를 중심으로 안전성 현황 및 수준을 파악하였다.

II. 본론

1. 국내외 식품포장재 안전성 관리 제도 현황

국내외 대부분의 국가들에서는 식품포장재에 대한 소비자의 안전성 확보를 위해 포장재에 사용되는 물질의 양 및 이행량(용출량) 등에 대한 기준 규격을 제정하여 관리하고 있다. 국내에서는 식품위생법에 근거하여 식품용 기구 및 용기·포장 공전에 기준 규격이 설정되어 있다(식약처, 2015). 국내 기준 규격은 식품포장재에 대한 허용물질목록(positive list; PL) 제도를 통하여 사용허가 물질과 사용기준에 대한 규격을 설정함으로써 포장재가 제조 출하되기 전에 관리되는 사전승인 제도가 아니고, 일부 사용금지물질목록(negative list; NL)을 통해 관리감독하는, 즉, 완제품에 대한 사후관리 방식이다. 반면 유럽연합, 미국, 중국 및 인도 같은 국가들에서는 식품포장재 제조시 사용되는 원부재료, 단량체와 첨가제의 첨가량 및 잔존량 등을 규정하는 PL 제도로 관리하는 점이 국내와 차이가 난다(Lee *et al.*, 2008).

미국에서 식품포장재를 포함하는 모든 식품접촉물질(food contact substance; FCS)은 크게 FAP(food additive petition), FCN(food contact notification), 그리고 exemption regulation(예외규정) 제도에 의해서 관리감독되고 있다(Lee *et al.*, 2011). FAP 제도의 핵심은 식품포장재 첨가제를 간접식품첨가물(indirect food additives)로 분류하여 관리한다는 것이며, 21 CFR(code of federal regulations), part 174~178 및 179.45에 FCS로 사용이 허가되어 있는 물질의 목록과 규격이 제시되어 있다(FDA, 2015). 한편 FCN 제도는 FAP 제도가 갖는 비효율성, 즉 허가를 받기 위하여 수년씩 소요되는 문제점을 보완하기 위하여 2000년 1월부터 시행되고 있다. FCN 제도의 핵심은 업계에서 제기되는 허용물질목록에 등재를 위한 심사요청 접수 후 120일 이내에 FDA가 거부하지 않으면 자동으로 법적 유효성을 갖게 되는데 있다(Lee *et al.*, 2011). 예외규정은 식품포장재에서 유해물질이 합리적



Table 1. Type and uses of plastic packaging materials being used for meat products

Polymer name	Specific type	Uses
Polyethylene (PE)	Low density PE (LDPE)	Sealing layer of film, pouch, and tray
	Linear low density PE (LLDPE)	
Polypropylene (PP)	PP	Tray (general uses, microwave uses)
	Oriented PP (OPP)	Printing layer of film, pouch, and tray
	Cast PP (CPP)	Sealing layer of retort pouch
Polystyrene (PS)	General purpose PS (GPPS)	Tray for general uses
	PS paper (PSP)	Light-weight tray
Polyamide (PA), Nylon		Gas barrier layer of vacuum packaging film Heat-resistant film or pouch
Polyethylene terephthalate (PETP)		Gas barrier layer of vacuum packaging film Tray for microwave use Heat-resistant film or pouch
Polyvinyl chloride (PVC)	Plasticized PVC	Wrap film
Polyvinylidene chloride (PVDC)		Retorted products for high-gas barrier Shrink film (usually coextruded with ethylene vinyl alcohol)
Ethylene vinyl alcohol (EVOH)		High gas barrier layer of vacuum packaging film and shrink film
Ethylene vinyl acetate (EVA)		Wrap film, stretch film Heat sealing layer
Ionomer		Heat sealing layer

인 사유로 식품으로 이행되지 않거나 식품의 구성성분이 되지 않는다고 기대되는 경우를 고려한 규정으로 no migration, functional barrier doctrine, threshold-of-regulation (TOR), generally recognized as safe (GRAS) 물질 및 사전승인물질 등이 이에 해당된다(Heckman, 2005).

EU의 기준 규격은 크게 세 가지로 구분된다. 첫째, 식품과 접촉하는 물질에 대한 일반적인 사항을 규정하는 Framework Regulation EC 1935/2004 와 GMP EC Regulation 2023/2006, 둘째, 특정 재질에 대한 규정(regulation)과 지침(directive)으로 EU Regulation 10/2011 (플라스틱), EC Regulation 450/2009 (active and intelligent 포장), EC Regulation 282/2008 (재활용 플라스틱), Directive 2007/42/EC (재생 셀룰로오스), Directive 84/500/EEC (세라믹)등이 기준규격으로 제시되어 있다. 셋째, 특정 물질에 대한 규정과 지침으로 Regulation 1895/2005/EC (에폭시 유도체), Directive 93/11/

EEC (N-nitrosamines, N-nitrosatable), EU Regulation 321/2011 (유아용 젖병에서 bisphenol-A)등을 통해 관리감독 되고 있다(EC, 2015). 특히 합성수지에 대한 통합 기준규격인 Commission Regulation (EU) No. 10/2011에 약 974종의 물질이 등록되어 관리되고 있다(Lee *et al.*, 2011).

Lee 등(1999)에 의하면 국내에서의 육가공품을 포함한 모든 식품포장재들의 안전성 관리 제도의 가장 큰 문제점은 사용되는 포장재에 대한 세부규정, 즉 PL이 없어 효율적이고 체계적인 관리가 어렵다는 것이다. 아울러 국내로 유입되는 수입포장재에 사용된 세부 유해가능물질에 대한 개별 관리감독이 어려울 수 있다고 판단된다. 또한, EU나 미국 등 국가들과의 관련 기준규격 및 실험방법상 등의 차이로 인하여 해당 제품의 수출 시 동등성 인정을 받기 어려워 비관세 수출 장벽으로 작용할 우려가 있다는 점이다.

2. 국내 육가공품용 플라스틱 포장재의 안전성 조사

2.1 국내 육가공품용 포장재 사용 현황

농산식품유통공사의 가공식품 세분화 시장 보고서(농수산식품유통공사, 2013)에 따르면 2012년 국내 육가공품의 유형별 판매량은 캔 제품이 33.6%, 햄과 소시지류 제품이 66.4%로 조사되었다. 일반적으로 햄과 소시지류의 포장은 일반 파우치 포장, 진공포장, 가스치환포장(modified atmosphere packaging; MAP), 수축포장과 자동성형충진형 포장 등의 방법을 사용하고 있는데, 이에 플라스틱 포장재가 주를 이루고 그 다음으로 캔이 사용되고 있음을 알 수 있다. 2012년 판매액 기준으로 캔 햄을 제외한 국내 햄·소시지 시장은 약 7,500억 원 수준으로 파악되고 있다. 일반적으로 포장이 가공식품의 원가에서 차지하는 원가의 비중이 7~10% 수준임을 감안하면 국내 육가공품을 위한 플라스틱 포장재의 시장규모는 약 520~750억 원으로 추정 가능하다(농수산식품유통공사, 2013).

육가공품에 사용되는 플라스틱 포장재의 종류 및 용도는 다음 Table 1과 같다. 일반적으로 폴리에틸렌(polyethylene, PE)과 폴리프로필렌(polypropylene, PP) 필름은 포장지 내면의 열 봉합층으로, 그리고 폴리아마이드(일명, 나일론, PA 또는 NY)는 주로 진공포장이나 가스치환포장용의 산소차단층으로 사용된다. 그리고, 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethylene terephthalate, PETP)도 나일론과 유사한 산소차단성을 지니고 있으나 나일론과 비교하여 인장강도가 높고 딱딱한 성질이 있어 내열성 트레이나 용기의 형태로 많이 이용된다. PA나 PETP보다 높은 산소차단성이 요구되는 경우에는 에틸렌비닐알콜(ethylene vinyl alcohol, EVOH)이나 폴리비닐리덴클로라이드(polyvinylidene chloride, PVDC) 등의 재질을 사용할 수 있다. PVDC는 단체필름으로 유일하게 수증기와 산소차단성이 높은 재질이라 어육소시지와 같이 레토르트 살균되는 제품을 충전 포장 후 알루미늄

클립으로 밀봉한다. 완벽한 수증기와 산소차단성을 부여하기 위해서는 알루미늄을 합지(lamination) 또는 증착하기도 하는데, 이 경우 전자레인지는 가열이 불가능하고 불투명해지는 단점이 있다. 이를 개선하기 위해서 최근 SiO_x나 AlO_x층을 접합시키거나 무기소재를 나노컴퍼지트 형태로 사용하기도 한다(Lee, 2010). 이와 같은 차단성 포장재들은 상대적으로 고가라 주로 저장성과 내열성을 개선하고자 하는 제품용으로 사용된다.

2.2 실험 재료

국내에서 유통되고 있는 햄과 소시지 제품에 사용된 포장재의 안전성을 조사하기 위하여 총 29종의 다양한 형태 및 용도의 포장재를 육가공품 제조업체 또는 포장재 업체들로부터 제공받아 시료로 사용하였다. 수집된 포장재는 국내 식품용 기구 및 용기·포장 공전에 명시된 실험방법(식약처, 2015)에 따라 총용출량을 분석하였다. 총용출량이란 포장재를 식품 또는 식품모사용매와 접촉시켰을 때 포장재로부터 이행되는 모든 물질량의 합계를 의미한다. 그리고 포장재로부터 이행 가능한 물질들을 스크리닝하여 국내외 기준 규격과의 비교 분석을 통하여 수집된 시료의 안전성을 평가하였다.

2.3 실험 방법

2.3.1 총용출량 분석

단면셀을 사용할 경우 포장재 시료를 이행 셀의 크기에 맞게 자른 후 데시케이터에서 24시간 향량한 다음 셀에 넣고 모사용매인 n-heptane 200 mL로 25℃에서 1시간 동안 침출하였으며, 양면셀을 사용할 경우에는 시료를 1 dm² (100×100 mm)로 자르고 다시 25×100 mm로 4등분하여 데시케이터에서 24시간 동안 향량한 후 셀에 넣은 다음 n-heptane 80 mL로 25℃에서 1시간 동안 침출하였다.



Fig. 1. Migration cells used for the tests (left: single-side contact cell, right: double-side contact cell)

육가공품에는 지방함량이 높은 것들이 많으므로 지방성 모사용매인 n-heptane을 이용하였다. 향량을 구한 석영 비이커에 상기와 같이 이행셀로 추출된 시험용액을 넣고 용액을 hot plate에서 모두 휘발시킨 후 비이커의 향량을 구한 다음 아래 식에 따라 계산하였다.

Table 2. Uses and specifications of packaging films used for the experiments

Sample No.	Use	Thickness (μm)	Composition
1	Bottom	150	CPP
2	Bottom	120	PA/PE
3	Top	90	PA/LLDPE
4	Vacuum pack	60	PA/PE
5	Top	110	CPP/PA/LLDPE
6	Tray	970	PP
7	Bottom	130	CPP/LLDPE
8	Bottom	145	OPP/NY/LLDPE
9	Top	145	CPP/NY/LLDPE
10	Top	150	CPP/NY/LLDPE
11	Top	115	OPP/NY/LLDPE
12	Retorted sausage	40	PVDC
13	Retorted sausage	40	PVDC
14	Retorted sausage	40	PVDC
15	Retorted sausage	40	PVDC
16	Pouch	100	NY/LLDPE
17	Pouch	100	NY/PE/LLDPE
18	Tray for microwave	660	PP
19	Lid film (easy peel)	140	EVA/EVOH/PE
20	Top	420	PP/EVOH/PE
21	Top	90	PP/EVOH/PE
22	Top film for vacuum and skin pack	80	PE/EVOH
23	Top film for skin pack	90	PA/EVOH/LDPE
24	Tray for oven	40	PET
25	Shrink film	60	PA/EVOH/LDPE
26	Top film for microwave	110	CPP/NY/LLDPE
27	Tray for oven	700	PP
28	Tray for oven	710	Expanded PET
29	Tray for oven	590	PET

$$\text{총용출량(mg/L)} = \frac{\text{이행후석영비커의무게(mg)} - \text{공시험}}{\text{(mg)시험용액의체취량(ml)}} \times 1000$$

2.3.2 저분자량 이행물질의 스크리닝

2.3.2.1 추출조건

일반적으로 추출용매는 식품과 직접 접촉하는 재료의 극성에 따라 다르게 선택된다. 에탄올의 경우 나일론, 경질 PVC나 PETP 등과 같은 극성 폴리머의 추출을 위해 사용되며, 반대로 이소옥탄의 경우 PO (polyolefine) 계열의 비극성 폴리머의 추출을 위해 사용된다. 하지만 PS (polystyrene)와 다량의 가소제가 첨가된 연질(plasticized) PVC와 같이 중간 극성을 갖는 폴리머들의 추출을 위한 적정 용매의 선택은 매우 어려운 일이다. 폴리머의 추출 효율은 methylene chloride (DCM)로 40°C에서 18시간 이상 추출할 때 폴리머의 극성과 무관하게 우수한 것으로 보고되었다(EC, 1994-1997).

본 실험에서는 포장재에 잔류하는 모든 잠재적

이행물질의 추출을 위해 시료를 1 dm²(100 mm × 100 mm) 크기로 잘라 상대습도 50% 이하로 설정된 데시케이터에서 24시간 동안 방치 한 후 5 mm × 5 mm 크기로 자른 다음 20 ml 바이알에 넣고 DCM 15 mL를 가한 다음 40°C에서 48시간 동안 추출하였다. 추출한 액을 0.45 μm PTFE 재질의 필터로 여과하여 (Gas Chromatography/Mass spectrometer (GC/MS) 분석을 위한 공시 시료로 사용하였다.

2.3.2.2 분석기기 및 방법

포장재 추출액은 GC/MS (GC-7890A, MS-5975C, Agilent Technologies, Palo Alto, CA, USA)를 사용하여 분석되었다. 사용된 컬럼은 HP-5(30 m × 0.32 mm I.D., 0.25 μm)이었으며, 오븐 온도는 60°C에서 4분간 유지시킨 다음 310°C까지 분당 10°C의 조건으로 승온하였다. 시료는 분할 주입법(10:1)에 따라 2 μl를 주입한 후 헬륨을 운반기체로 사용하여 1.5 ml/min의 유속으로 분석하였다. 시료 주입구의 온도는 250°C로 설정하였으며 질량분

Table 3. Overall migration values(OMV) obtained from various packaging materials used for meat products in Korea

Sample No.	Thickn. (μm)	OMV (mg/L)	Cell type	Sample No.	Thickn. (μm)	OMV (mg/L)	Cell type
1	150	8.3	Single	16	100	11.5	Single
2	120	8.9	Single	17	100	1.9	Single
3	90	6.1	Single	18	660	15.5	Single
4	60	8.7	Single	19	140	19.5	Single
5	110	11.3	Single	20	420	32.0	Single
6	970	39.6	Double	21	90	18.5	Single
7	130	3.5	Single	22	80	15.0	Single
8	145	7.6	Single	23	90	7.5	Single
9	145	12.8	Single	24	40	15.5	Single
10	150	2.4	Single	25	60	19.5	Single
11	115	9.9	Single	26	110	32.0	Single
12	40	23.1	Double	27	700	18.5	Double
13	40	17.3	Double	28	710	15.0	Double
14	40	20.2	Double	29	590	7.5	Double
15	40	20.2	Double				



석은 전자충격이온화(70 eV) 방식을 이용하여 스캔 모드 m/z 40~800로 설정하였다. GC/MS 분석을 통해 수집된 피크들은 각 피크의 이온들에 대해 library (Wiley) 및 database (NIST) 검색을 수행, 비교 분석하여 성분을 확인하였다.

2.4 결과 및 고찰

2.4.1 총용출량

총용출량은 포장재에서 식품으로 이행하는 모든 물질의 양을 측정하는 것으로 개별적인 물질의 독성학적 중요성보다는 포장재에서 이행되는 물질의 총량을 파악하는데 주목적이 있다.

Table 3은 수집된 포장재에서의 총용출량을 실험한 결과를 보여주고 있다. 평가된 시료 29종의 총용출량은 1.9~39.6 mg/L 범위에서 확인되었다. 그 중 단면 셀로 측정된 경우의 총용출량은 1.9 mg/L (17번 시료)부터 32 mg/L (20번, 26번 시료)의 범위였으며, 양면 셀로 측정된 경우에는 7.5 mg/L (29번 시료)부터 39.6 mg/L (6번 시료)의 범위를 나타내었다. 국내에서의 총용출량 평가는 식품과 접촉하는 층의 재질을 기준으로 이루어진다. 본 실험에 사용된 시료 중 PVDC 재질은 12, 13, 14번과 15번의 4종이었고 PETP 재질은 24, 28번과 29번이었으며 나머지 시료들은 PE나 PP등의 재질이였다. 국내 PE와 PP 재질에 대한 총용출량 기준치는 100℃ 이하의 사용 온도에서 침출용액이 n-heptane일 경우 150 mg/L 이하, 그 외의 침출용액 사용 시 30 mg/L, PVDC와 PET 재질의 경우에는 모든 침출용액에서 30 mg/L 이하로 규정되어 있다(식약처, 2015). 그러므로 본 실험에서 조사된 모든 시료들은 국내 지방성 식품용 침출용매인 n-heptane을 이용하여 측정된 총용출량 함량이 기준치에 부합됨이 확인되었다.

2.4.2 저분자량 물질의 스크리닝

Table 4와 Fig. 2는 DCM으로 추출한 액을 GC/

MS를 이용하여 정성 분석한 결과를 보여주고 있다. 총 73개의 피크가 확인되었는데, 이 가운데 사용 목적과 검출 원인을 바탕으로 추정하여 정성이 가능한 물질은 총 13가지로 조사되었다. 나머지 물질의 대부분은 탄화수소(hydrocarbon)류이었다. 정성이 가능한 물질들은 향산화제와 그 분해산물 그리고 가스제류였다.

검출된 물질 중 국내에서 규제되고 있는 물질은 caprolactam (peak #=10)과 dibutyl phthalate (peak #=41) 2가지 물질뿐이었으며 EU의 식품포장재 PL에 등록되어 관리되고 있는 물질은 Table 5와 같다.

2.4.2.1 단량체 (monomer)

Polyamide 6 (PA 6)은 caprolactam의 개환중합(ring-opening polymerization)을 통해 얻어진다. 식품과 직접 접촉하는 용도로 PA 6은 소시지의 케이싱이나 육가공품용 진공포장재의 용도로 많이 사용되고 있다. 진공포장을 위해서는 다층 복합필름의 형태로 주로 제조되는데 비교적 우수한 수준의 가스차단성을 보유한 PA 6과 수분차단성과 열 실링성이 우수한 PE가 lamination된다.

본 조사에서 수집된 육가공품 포장재의 추출 실험에서는 PA 6의 단량체인 caprolactam이 2번과 4

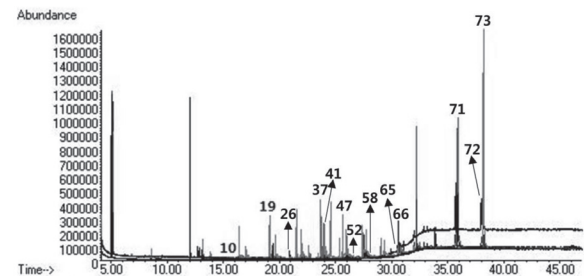


Fig. 2. A summarized GC/MS chromatogram for the detected substances from the samples No. 1~29.

- 10. caprolactam, 19. phenol, 2,4-bis(1,1-dimethylethyl)-, 26. diisobutyl adipate, 37. 7,9-di-tert-butyl-1-oxaspiro[4.5] deca-6,9-diene-2,8-dione, 41. dibutyl phthalate, 47. dibutyl sebacate, 52. tributyl citrate acetate, 58. triphenyl phosphate, 65. erucyl amide, 66. bis(2-ethylhexyl) sebacate, 71. Irgafos 168, 72. Irganox 1076, 73. Irgafos 168 oxide.

Table 4. List of detected substances from various packaging materials used for meat products in Korea using a GC/MS

Peak No.	Retention time	Substances	Synonyms	CAS No.	Samples	Use
10	16.271	Caprolactam	-	105-60-2	2, 4	PA monomer
19	19.331	Phenol, 2,4-bis (1,1-dimethylethyl) -	-	96-76-4	3, 8, 24, 25, 27, 28, 29	Degradation product of Irgafos 168
26	21.188	Diisobutyl adipate	DOA	141-04-8	12, 14	Plasticizer
37	23.711	7,9-di-tert-butyl-1-oxaspiro [4.5] deca- 6,9-diene-2,8-dione	-	-	6, 28	Degradation product of Irganox 1076
41	24.055	Dibutyl phthalate	DBP	84-74-2	13, 14	Plasticizer
47	25.847	Dibutyl sebacate	DBS	109-43-3	11, 12, 13, 14, 15, 16	Plasticizer
52	26.642	Tributyl citrate acetate	ATBC	77-90-7	5, 8, 11, 12, 13, 14, 15	Plasticizer
58	27.941	Triphenyl phosphate	TPP	115-86-6	7, 11	Plasticizer
65	30.592	Erucyl amide	Erucamide	112-84-5	1, 5, 6, 10,	Lubricant, antistatic agent
66	30.732	Bis(2-ethylhexyl) sebacate	Bisoflex	122-62-3	7, 11,	Plasticizer
71	35.724	Tris(2,4-di-t-butylphenyl) phosphate	Irgafos 168	31570-04-4	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 16, 17, 18, 20, 24, 25, 26, 27, 28, 29	Antioxidant
72	38	Octadecyl-3- (3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate	Irganox 1076	2082-79-3	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 16, 17, 18, 24, 26	Antioxidant
73	38.161	Tris(2,4-di-t-butylphenyl) phosphate	Irgafos 168 Oxide	95906-11-9	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 16, 17, 18, 20, 24, 25, 26, 27,28, 29	Oxidized product of Irgafos 168

번 시료에서 검출되었다. Caprolactam은 식품으로 이행될 경우 쓴 맛을 야기하는 것으로 알려져 있다(Bomfim et al., 2011). 미국에서 caprolactam의 기준은 21 CFR, § 177.1500에 명시되어 있는데, 재질마다 기준이 다른 반면, 한국과 EU에서는 모두 15 mg/kg으로 동일하다(FDA, 2015; EC, 2011; 식약처, 2015).

Bomfim 등(2011)은 총 40여 종의 육가공품용 포장재를 수거하여 ε-caprolactam의 양을 조사한 결과, 총 16개의 시료에서 EU 특정이행 기준인 15 mg/kg(EC, 2011)을 초과하여 검출된 것을 확인하였다.

2.4.2.2 가소제류

플라스틱 포장재에서 가소제는 유연성, 가공성 및 연신성을 향상시키기 위해 사용하는 물질 그룹을 말한다(Cano et al., 2002; Page and Lacroix, 1995). 가소제 가운데 PVC제조에 사용되는 프탈레이트계 가소제인 di-2-ethylhexyl phthalate (DEHP)는 전체 PVC 생산의 약 80% 정도를 차지하고 있다(Bhunja et al., 2013). Acetyltributyl citrate(ATBC)는 식품용 PVDC 기반 수축필름의 가소제로 주로 사용되고 있다. 이 외에도 di-n-butyl phthalate (DBP), dicyclohexyl phthalate (DCHP), butyl benzyl phthalate (BBP), diheptyl adipate (DHA), heptyl adipate



Table 5. Substances being regulated in the EU (positive list of EU No 10/2011) and Korea among the detected substances in the experiment (EC, 2011; FDA, 2015; 식약처, 2015)

Peak No.	Substance name	CAS No.	Korea** (mg/L)	EU		
				Use as additive or polymer production aid (yes/no)	Use as monomer or other starting substance or macromolecule obtained from microbial fermentation (yes/no)	Specific migration limit (SML) [mg/kg]
10	Caprolactam	105-60-2	15	yes	yes	15 (expressed ad caprolactam)
41	DBP	84-74-2	0.3	yes	no	0.31)
47	DBS	109-43-3	x	yes	no	60 (expressed as the sum of the substances)
52	ATBC	77-90-7	x	yes	no	
65	Erucyl amide	112-84-5	x	yes	no	
71	Irgafos 168	31570-04-4	x	yes	no	
72	Irganox 1076	2082-79-3	x	yes	no	6

1) Only to be used as: (a) plasticiser in repeated use materials and articles contacting non-fatty foods; (b) technical support agent in polyolefins in concentrations up to 0,05 % in the final product.

Positive list system (PL): A list of institutions that regulate the use of the licensed materials used in food packaging materials that are performed in the United States and the European Union and elsewhere. That are not listed in the list of substances can not be used.

Currently in Korea, a positive listing system of food-contact substances is not implemented

(HAD), heptyl octyl adipate (HOA) 등이 일반적인 가소제로 사용되고 있다(Sablani and Rahman, 2007).

Dibutyl sebacate (DBS)

조사된 시료 중 11, 12, 13, 14, 15번 및 16번 시료에서 검출된 dibutyl sebacate (DBS)는 플라스틱의 가소제로 사용되는 첨가제이다. Petrova (1976)는 치즈와 가공육의 포장에 사용된 니트로셀룰로스를 코팅한 재생 셀룰로스 필름에서의 DBS의 이행량을 평가하였는데, 76~137 mg/kg으로 비교적 높은 수준으로 검출된 것을 확인하였다. 이 물질 역시 미국의 21 CFR에 사용기준이 명시되어 있고, EU에서는 60 mg/kg 이하로 사용 가능한 반면, 국내 식품용 기구 및 용기·포장공전상에는 관련 규정이 없다(EC, 2011; FDA, 2015; 식약처, 2015).

Tributyl citrate acetate (ATBC)

본 연구에서 조사된 시료 중 총 7개(5, 8, 11, 12, 13, 14번과 15번) 시료들에서 ATBC가 검출되었다. Badeka와 Kontominas (1996)는 PVDC Saran 필름에 올리브 오일을 넣고 10분, 또는 증류수를 넣고 8분간 전자레인지로 각각 가열한 후 ATBC의 이행량을 실험한 결과 각각 73.9 mg/L와 4.1 mg/L가 이행되었다고 보고한 바 있다. 또한 Zygoura 등(2011)은 수용성 모사용매(증류수, 3% 초산, 10% 에탄올)를 이용하여 전자빔과 감마선을 조사한 PVC 시료의 ATBC 이행량을 조사하였는데, 각각 296~513 µg/L와 173~422 µg/L가 이행되었음을 확인하였다.

ATBC는 미국에서는 식품포장재의 가소제와 코팅제로 사용이 가능하고, EU에서는 60 mg/kg 이하로 사용 가능하나 국내에는 관련 규정이 없다(EC, 2011; FDA, 2015; 식약처, 2015).

Triphenyl phosphate (TPP)

TPP는 유기인산염류로서 aryl 또는 alkyl aryl phosphate가 가소제로 사용되는데, TPP는 후자에 해당되며 난연제로도 이용된다(NVWA, 2005). 본 조사 결과 TPP는 7번과 11번 시료에서 검출되었다.

미국의 경우 21 CFR의 § 175.105 adhesives 조항과 § 177.2420 polyester resins, cross-linked 조항에서 TPP의 사용이 가능하다고 명시되어 있으나, EU의 PL에는 TPP가 등록되어 있지 않으며 국내에는 관련 규정이 없다(EC, 2011; FDA, 2015; 식약처, 2015).

그 밖에 diisobutyl adipate (DOA)는 12번과 14번 시료에서, 그리고 dibutyl phthalate (DBP)는 13번과 14번 시료에서 각각 검출되었다. Balafas 등(1999)은 chloroform과 methanol을 2:1로 혼합한 액을 이용하여 속실텀으로 6시간 추출한 액을 분석한 결과 DBP가 검출되었다고 보고하였다. Bonini 등(2008)은 랩 필름 시료 1 g을 ethyl acetate를 이용하여 속실텀으로 추출한 액에서 DBP가 검출되었다고 보고한 바 있다.

2.4.2.3 향산화제 및 기타

안정제(stabilizer)는 합성수지 포장재의 가공 중 고온 노출과 UV 및 산소와의 반응으로 인해 발생하는 물성저하를 방지하기 위하여 사용되는 첨가제로 광안정제, 산화방지제, 열안정제 등이 있다. 특히 산화 안정제는 고분자의 합성 초기 과정에서 정부터 최종 사용에 이르기까지 전 과정에서 발생하는 포장재의 산화 방지를 위해 꼭 필요한 첨가제이다(Petrie, 2004).

3번과 8번 시료에서는 2,4-bis(1,1-dimethylethyl)phenol이 검출되었는데, 이 물질은 Irgafos 168의 분해산물로 “sweet tarry (향긋한 탄 냄새)”같은 이취를 발생시키는 것으로 알려져 있다(Jung, 2009; Welle *et al.*, 2002). 6번과 28번 시료에서 검출된 7,9-di-t-butyl-1-oxaspiro [4,5]deca 6,9-diene 2,8-dione은 Irganox 1076의 분해물로 확인되었다. 레토르트나 전자레인지에 이용하여 고

온으로 살균 또는 조리되는 다층 포장재의 식품과 직접 접촉하는 내면 재질은 내열성과 안전성을 고려하여 일반적으로 CPP 필름이 주로 사용되고 있다. 또한 필름에 사용된 향산화제는 레토르트 공정 및 전자레인지 조리과정 중 노출되는 고온에서 폴리머 구조로부터 분해될 수 있다(Alin and Minna, 2011). 특히 전자레인지 조리과정에서는 내용물의 성상에 따라 CPP 필름이 갖는 내열온도 이상으로 노출될 수 있어 적절한 내용물의 조성고 포장방법의 선택이 중요하다(Lee *et al.*, 2015). 하지만 본 조사에서 선택된 시료들은 내용물의 충전과 가공 및 사용 이력이 없어 정확한 파악이 어려우나, 아마도 포장재 내에서 분해 잔류되었다기 보다는 분석기기 내의 고온 인젝터에서 분해 검출되었을 가능성도 존재한다(Tinneberg *et al.*, 1996).

12, 13, 14, 15, 19, 21, 22번과 23번 시료를 제외한 모든 시료에서 tris(2,4-di-t-butylphenyl) phosphate (Irgafos 168)이 검출되었다. Irgafos 168 산화물은 Irgafos 168가 검출된 모든 시료에서 검출되었다. 유럽연합 PL기준(EC, 2011)에 따르면 Irgafos 168은 특정이행량에 대한 기준 없이 사용 가능한 물질이다. Octadecyl-3-(3,5 di-t-butyl 4-hydroxyphenyl) propionate (Irganox 1076)는 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 16, 17, 18, 24번과 26번 시료에서 검출되었다. Irganox 1076은 EU에서 특정이행량 기준이 6 mg/kg이나 국내에는 관련 규정이 없다(EC, 2011; FDA, 2015; 식약처, 2015).

Lee(2006)는 속실텀 장치로 DCM을 이용하여 추출한 육가공품 포장재에서 Irgafos 168이 197.37~299.13 µg/g, 그리고 Irganox 1076은 86.41~330.13 µg/g 수준으로 검출되었다고 보고하였다.

한편 erucyl amide는 플라스틱 필름 사이의 정전기를 방지하기 위하여 사용하는 지방산 아마이드 계열의 대표적인 대전방지제로 이용되는 물질인데, 본 조사에서는 1, 5, 6번과 10번 시료에서 검출되었다. Cooper와 Tice (1995)는 LDPE, PP, PS와 PVC 등 4가지 폴리머에서 지방산 아마이드가 검출되었으며, 특히 olive oil을 시플런트로 이



용한 LDPE에서 가장 높은 수준의 지방산 아마이드가 검출되었다고 보고하였다. 비극성 폴리머인 LDPE는 고분자 속에서 지방산 아마이드의 용해도가 다른 폴리머에 비해 상대적으로 매우 떨어진다. 따라서 상대적으로 폴리머 내에서 높은 투과율과 확산율이 증가하여 이행량이 많은 것으로 판단된다(Cooper and Tice, 1995).

III. 결론

국내 육가공품 포장재의 안전성 확보를 위하여 국내외 관련 기준규격 및 제도 현황을 파악하고, 국내 육가공품에 사용되는 플라스틱 포장재에 대한 안전성 분석을 실시하였다. 국내에서는 미국, 유럽연합, 중국 등과 달리 식품포장재에 대한 PL이 제정되어 있지 않은 상태이므로 포장재 제조 시 사용되는 원, 부재료 및 첨가제에 대한 사전관리가 불가능한 상태이다. 따라서 외국에서는 허용이 안된 물질이라도 국내에서는 포장재에 첨가하더라도 재질 및 용출시험을 통하여 특정물질의 유해성 여부를 판정하기는 현실적으로 용이하지 않다. 따라서 본 연구에서는 국내에서 육가공품에 사용되는 총 29종의 플라스틱 포장재에 대하여 국내 기준에 따른 총용출량 실험과 스크리닝 실험을 하였다. 국내 기준에 따른 총용출량 실험결과 1.9~39.6 mg/L로 기준치인 150 mg/L 이하로 기준치에 부합됨을 확인하였다. 또한 포장재로부터의 잠재적 이행 가능성 물질의 추출 및 정성 확인을 위하여 DCM을 이용하여 40℃에서 48시간 추출한 액을 GC/MS로 분석하였다. 본 연구에서는 worst case의 경우를 가상하여 실시된 것으로서, 일부 시료들의 경우 시료의 크기 등 제약조건상 양면추출을 함으로써 실제 단면 접촉되는 제품들과는 차이가 날 수 있다는 점을 고려하여야 할 것이다. 스크리닝 분석 결과 caprolactam과 DBP 등 2가지 물질만 국내에서 관리되고 있는 특정 성분들이었다. 반면, 상기 두가지 물질 이외에 DBS, ATBC, Irgafos 168와 Irganox 1076 같은 물질들은 EU의 PL에는 등록되

어 있지만 국내 기준규격으로는 관리되고 있지 않은 물질들이었다. 이와 같이 국내에서 관리 대상 물질은 아니지만 EU의 PL에 등록되어 있는 물질이 함유된 포장재를 사용한 식품이나 포장재를 수출할 경우 안전성 차원의 클레임 발생의 소지가 있다. 또한 국내 포장재나 포장된 식품을 수출 시 해당국에서 PL에 대한 compliance test 결과 제시를 요구할 경우, 국내에서는 포장재 제조업체가 포장재 제조에 사용된 물질 목록자료를 제공할 의무가 없기 때문에 안전성 관련 인증서를 발급받기가 현실적으로 불가능해진다. 특히 TPP와 같이 미국 FDA 이외의 국가에서는 사용이 금지된 물질들은 잠재적 유해성으로 인해 소비자들의 안전에 큰 위협이 될 수 있다. 또한 이러한 포장재들이 국내 포장재 관련 법규에는 부합되더라도 사회적 이슈가 될 가능성도 있으므로 업체들은 이러한 점을 유의하여 자사 제품에 사용되는 포장재에 대하여 사전에 안전성 여부를 확인할 필요가 있다.

본 연구는 육가공품 포장재중에서 플라스틱 재질에 대하여 국한하여 조사되었고 조사 시료의 제한으로 보다 광범위한 분석이 이루어지지 못하였다. 향후 플라스틱뿐 아니라 콜라겐, 셀룰로즈, 화이브러스, 금속캔, 종이재 등 보다 더 광범위한 재질과 다양한 실험 조건으로 육가공품 포장재의 안전성에 대한 조사가 이루어져야 할 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 농림축산식품부의 지원을 받아 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Alin, J., and Minna, H. (2011). Microwave heating causes rapid degradation of antioxidants in polypropylene packaging, Leading to greatly increased specific migration to food simulants as shown by ESI-MS and GC-MS, *J. Agric. Food Chem.* **59**, 5418-5427.
2. Badeka, A. B. and Kontominas, M. G. (1996) Effect of micro-

- wave heating on the migration of dioctyladipate and acetyl tributyl citrate plasticizers from food-grade PVC and PVC/PVC films into olive oil and water, *Z. Lebensmit. Unters. Forsch.* **202**, 313-317.
3. Balafas, D., Shaw, K. J., and Whitfield, F. B. (1999) Phthalate and adipate esters in Australian packaging materials. *Food Chemistry* **65**, 279-287.
 4. Baner, A., Bieber, W., and Figge, K. (1992) Alternative fatty food simulants for migration testing of polymeric food contact materials. *Food Addit. Contam.* **9**, 137-148.
 5. Bhunia, K., Sablani, S.S., Tang, J., and Rasco, B. (2013) Migration of chemical compounds from packaging polymers during microwave, conventional heat treatment, and storage. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* **12**, 523-545.
 6. Bomfim, M. V. J., Zamith, H. P. S., and Abrantes S. M. P. (2011) Migration of ϵ -caprolactam residues in packaging intended for contact with fatty foods, *Food Control* **22**, 681-684.
 7. Bonini, M., Errani, E., Zerbinati, G., Ferri, E., and Girotti, S. (2008) Extraction and gas chromatographic evaluation of plasticizers content in food packaging films. *Microchemical Journal* **90**, 31-36.
 8. Cano J. M., Marín ML, S´anchez, A., and Hernandis, V. (2002) Determination of adipate plasticizers in poly (vinyl chloride) by microwave-assisted extraction. *J Chromatogr. A* **963**, 401-409.
 9. Castle, L., Jickells, S. M., Gilbert, J., and Harrison, N. (1990) Migration testing of plastics and microwave-active materials for high-temperature food-use applications. *Food Addit. Contam.* **7**, 779-796.
 10. Castle, L., Mercer, A. J., Startin, J. R., and Gilbert, J. (1988) Migration from plasticized films to food, 3. Migration of phthalate, sebacate, citrate and phosphate esters from films used retail food packaging. *Food Addit. Contam.* **5**, 9-20.
 11. Cho, S. H., Seong, P. N., Park, B. Y., Kim, J. H., Park, E. H., Ha, K. H., Lee, J. M., and Kim, D. H. (2007) Non-meat ingredient, nutritional composition and labeling of domestic processed meat products. *Kor. J. Food Sci. Ani. Resour.* **27**, 179-184
 12. Cooper, I. and Tice, P. A. (1995) Migration studies on fatty acid amide slip compounds from plastics into food simulants. *Food Addit. Contam.* **12**, 235-244.
 13. European Commission (EC) (1994-1997) Safety and quality control of plastics materials for food contact, Synthetic Report. EU DG XII Research programme_AIR 941025.
 14. European Commission (EC) (2011) <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CONSLEG:2011R0010:20111230:EN:PDF>, Accessed 25. June, 2011.
 15. European Commission (EC) (2015) http://ec.europa.eu/food/food/chemicalsafety/foodcontact/legisl_list_en.htm, Accessed 25. June, 2015.
 16. Fasano, E., Bono-Blay, F., Cirillo, T., Montuori, P., and Lacorte, S. (2012) Migration of phthalates, alkylphenols, bisphenol A and di(2-ethylhexyl) adipate from food packaging. *Food Control* **27**, 132-138.
 17. FDA (2015) http://www.ecfr.gov/cgi-bin/text-idx?SID=d35e69c0e7f75d326871efa3f72c3732&tpl=/ecfrbrowse/Title21/21tab_02.tpl. Accessed 25. June, 2015
 18. Heckman, J. H. (2005) Food packaging regulation in the United States and the European Union. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* **42**, 96-122.
 19. Jung, Y. M. (2009) Analysis of organic compounds migrated from polyethylene terephthalate (PET) bottles into mineral water. MS thesis, Gangneung-Wonju National Univ., Gangneung, Korea.
 20. Kim, J. H., and Lee, K. T. (2010) Studies on the current status of nutrition labeling recognition and consumption pattern of domestically processed meat products. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* **39**, 1056-1063.
 21. Lau, O. W., and 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.
 22. Lau, O. W., and Wong, S. K. (2000) Contamination in food from packaging material. *J. Chromatogr. A.* **882**, 255-270.
 23. Lee, J. P. (2006) Studies on the safety aspects of packaging materials used for meat products, MS thesis, Gangneung-Wonju National Univ., Gangneung, Korea.
 24. Lee, J. P., Lee, Y. K., and Lee, K. T. (2008) Investigation on the materials and migration tests of gas impermeable plastic vacuum packaging materials for food-contact use. *J. of Korea Soc. of Packag. Sci. & Technol.* **14**, 35-42.
 25. Lee, K. T. (2010) Quality and safety aspects of meat products as affected by various physical manipulations of packaging materials. *Meat Sci.* **86**, 138-150.
 26. Lee, K. T. and Lee, C. S. (1999) Comparison of the current migration testing regulations for plastic containers and packaging materials in EU, USA and Korea or Japan. *J. of Korea Soc. of Packag. Sci. & Technol.* **5**, 42-58.
 27. Lee, K. T., Yoon, C. S., and Lee H. S. (2011) Studies of securing the safety of food-contact materials for preparing the expansion of free-trade agreements (FTA). Final Report of Gangneung Science Industry Foundation, pp. 61-69.
 28. Lee, K. T., Yoon, C. S., Hong, S. I., Cho, A. R., Lee, H. S., and Park, H. W. (2015) Analysis of the causes of deformation of packaging materials used for ready-to-eat foods after microwave heating. *Korean J. Food Sci. Technol.* **47**, 63-69.
 29. Lee, M. S. (2006) Study on the development of positive list for ingredient of PET and risk assessment for food contact substances. Final Report of Korea Health Industry Development Institute. pp. 168.



30. Netherlands Food and Consumer Product Safety Authority (NVWA) (2005) Screening of plastic toys for chemicals composition and hazards. pp. 1-14.
31. Page B. D. and Lacroix, G. M. (1995) The occurrence of phthalate ester and di-2-ethylhexyl adipate plasticizers in Canadian packaging and food samples in 1985-1989: A survey. *Food Addit. Contam.* **12**, 129-151.
32. Peter, J. F., John, W. G., and Castle, L. (2001) Analysis for organic residue from aid to polymerization used to make plastics intended for food contact. *Food Addit. Contam.* **18**, 461-471.
33. Petrie, E. M. (2004) Antioxidants for adhesives. *SpecialChem* -11 August 2004, <http://www.specialchem4adhesives.com/resources/articles/article.aspx?id=845>. Accessed 25. June, 2015.
34. Sablani, S. S. and Rahman, M. S. (2007) Food packaging interaction. In: *Handbook of food preservation*, Rahmna M. S. (ed), CRC Press, FL, USA, pp. 939-956.
35. Silva, A. S., Cruz, J. M., García, R. S., Franz, R., and Losada, P. P. (2007) Time-temperature study of the kinetics of migration of DPBD from plastics into chocolate, chocolate spread and margarine. *Food Research International* **40**, 679-686.
36. Welle, F., Mauer, A., and Franz, R. (2002) Migration and sensory changes of packaging materials caused by ionising radiation. *Physics and Chemistry* **63**, 84-844.
37. Zygoura, P. D., Paleologos, E. K., and Kontominas, M. G. (2011) Effect of ionizing radiation treatment on the specific migration characteristics of packaging - food simulant combinations: Effect of type and dose of radiation. *Food Addit. Contam.* **28**, 686-694.
38. 김경량, 이근택, 정승희 (2008) 육가공산업의 장기적 발전 방안에 관한 연구. 한국육가공협회, pp. 3-27.
39. 농수산식품유통공사 (2013) 가공식품 세분화 시장 보고서_식육가공품편.
40. 박태은, 최윤재 (2014) 축산식품이 국민보건영양에 미치는 영향: 오해와 진실. *축산식품과학과 산업* **3**, 2-14.
41. 한국육가공협회 (2015) 육가공품의 생산 및 판매 현황. <http://www.kmia.or.kr/infocenter/infocenter2.html#>.
42. 한국식품의약품안전처(식약처) (2015) 식품용 기구 및 용기·포장 공전.