



Review

## 건조식품, 초고온가열식품 및 종이제 포장재의 이행 실험용 시뮬란트로서 Tenax®의 이용

김형준 · 이근택\*

강릉원주대학교 식품가공유통학과

### Use of Tenax® as a Simulant in the Migration Testing of Paper and Board, and Packaging Materials for Dry Foods and Foods Heated at Ultra-high Temperature

Hyeong Jun Kim and Keun Taik Lee\*

Department of Food Processing and Distribution, Gangneung-Wonju National University, Gangneung, Korea  
(Received June 27, 2018/Revised July 5, 2018/Accepted July 13, 2018)

**ABSTRACT** - Currently, in Korea, a dry food simulant has not been designated for the migration testing of paper and board, food contact materials (FCMs) being used in dry foods, and foods heated at ultra-high temperature. Considering the diverse usage of FCMs, in order to secure reliable and confident safety evaluation and to overcome the non-trade barrier tariff in worldwide trade, migration testing methods of what should be more clearly defined for securing and overcoming. This article delves into the available literature on the use of Tenax® as a simulant for dry foods as well as its suitability and limitations, and examines the feasibility of its introduction into Korean FCMs regulation. Most experimental studies using Tenax® showed overestimated migration values when used in real foods, which reflects the potential of Tenax® as a dry food simulant in a worst-case scenario. However, more studies are required to optimize migration testing using Tenax® by standardizing the solvent type and the extraction method for surrogates of various FCMs and foods, and to resolve the potential drawbacks in the use of Tenax®.

**Key words** : Tenax®, Dry food, Simulant, Migration testing, Food packaging materials

플라스틱 필름과 종이·판지와 같은 식품포장재에는 재질의 제조, 가공 및 유통과정 중 편리성, 효율성 및 안정성의 향상을 위해 사용된 다양한 첨가물들뿐만 아니라 제조 과정 중 분해산물 및 오염물질들이 잔존할 수 있다. 이러한 물질들, 특히 저분자량의 물질일 경우 식품과 접촉 시 이행되어 식품의 관능학적 품질이나 소비자의 건강상 위해 요소가 될 가능성이 높아진다<sup>1)</sup>. 따라서, 세계 각국에서는 식품포장재의 안전성을 확보하기 위하여 관련 기준 규격을 제정하고 이를 관리하기 위한 실험방법을 제시하고 있다<sup>2-4)</sup>.

그러나, 현재 유럽연합과 미국뿐 아니라 주요 아시아 국가(우리나라, 중국 또는 일본) 사이에서 조차 식품포장재

의 기준과 실험방법들이 상이하어 포장된 식품과 식품포장재의 수출입 시 비관세적 무역장벽으로 작용할 가능성이 있다<sup>5-7)</sup>. 식품포장재의 관리 체계 상 세계적으로 가장 큰 차이점은 포장재 내 단량체와 첨가물에 대한 허용물질 목록(positive list; PL) 제도의 운영 여부일 것이다. 식품포장재의 PL제도는 현재 유럽연합, 미국, MERCOSUR, 중국과 인도 등 주요 국가들에서 운용되고 있으며<sup>7-8)</sup>, 일본도 현재 이 제도의 도입을 위한 법제화 작업이 진행되고 있는 중이다. 그러나, 국내에서는 아직까지 PL 제도의 구체적인 준비가 이루어지지 않고 있는 실정이다.

식품포장재의 안전성 평가는 일반적으로 유럽연합이나 우리나라를 비롯한 아시아 국가에서와 같이 식품으로 이행되는 물질의 양을 총이행량과 특정이행량으로 구분하여 측정하거나, 미국과 같이 개별물질에 대한 기준치 또는 총 식이를 통한 오염물질의 섭취량을 섭취허용량과 비교하여 이루어지고 있다<sup>9)</sup>. 이행실험 시 식품자체의 matrix는 복잡하고 성분 조성이 다양하여 식품포장재로부터 식품으로

\*Correspondence to: Keun Taik Lee, Department of Food Processing and Distribution, Gangneung-Wonju National University, Gangneung 25457, Korea  
Tel: 82-33-640-2333, Fax: 82-33-647-4559  
E-mail: leekt@gwnu.ac.kr

이행된 물질의 양을 직접 측정하기가 매우 어렵기 때문에, 전 세계적으로 식품 성분에 따라 일반적으로 수성, 산성, 알코올성 및 지방성 식품으로 구분하여 시물란트(simulant)를 지정하여 사용하고 있다<sup>10)</sup>. 그럼에도 불구하고 전 세계적으로 건조 식품류에 대한 시물란트는 유럽연합을 제외하고는 아직까지 공식적으로 사용되지 못하고 있다. 미국에서는 건조식품의 표면에 유리 지방이 없을 경우 이행량은 무시할 수 있다고 판단하여 이에 대한 실험 기준이 제시되어 있지 않다<sup>3)</sup>. 반면, 유럽연합에서는 건조식품의 경우 표면의 지방 유무와 상관없이 포장재로부터의 물질 이행이 크게 이루어질 수 있다고 판단하고 있으며, 이를 뒷받침하는 연구들도 많이 보고된 바 있다<sup>11-16)</sup>. 그러나, 유럽연합에서조차 건조식품류에 사용되는 플라스틱 필름 포장재에 대해서는 Tenax<sup>®</sup>가 시물란트로 인정되고 있지만, 종이·판지류 포장재에 대하여는 업체 가이드라인만 제정되어 있을 뿐 아직까지 공식 시물란트가 지정되어 있지 않은 상태이다<sup>2,17)</sup>.

식품포장재의 안전성 평가를 위해서는 구체적이고 명확한 실험방법이 명시되어야 한다. 그럼에도 불구하고 현재 국내 용기포장재의 기준 규격 상 종이·판지류 포장재에 대하여는 지정된 증류수, 초산, 알코올 및 헵탄 용액과 같은 액체 시물란트를 사용하여 실험을 할 수 없다는 단점이 있다. 아울러 건조 및 분말형 식품과 같은 고체 식품류에 대하여는 어떤 시물란트를 사용하여 이행 실험을 해야 할지 구체적으로 명시되어 있지 않은 상황이다. 한편, 현대 식생활에서 레토르트 제품과 같이 포장된 식품이 100°C 이상의 고온에서 제조되거나, ready-to-eat이나 ready-to-cook 제품류, 또는 boil-in bag 제품과 같이 경우 전자레인지나 오븐에서 포장 재 조리되는 제품류가 보편화되고 있는 추세이다. 그러나, 150°C 이상과 같은 초고온으로 가열되는 식품 용 포장재의 안전성 평가를 위해 사용되고 있는 기존의 액체 시물란트는 고온에서 기화나 열분해 등 안정성 차원에서 사용상 제약을 받고 있다<sup>18)</sup>.

따라서, 다양한 식품포장재의 사용 조건을 감안하여 신뢰성 있는 안전성 평가를 수행하기 위하여는 이행 실험방법이 보다 구체적이고 명확하게 규정될 필요가 있다. 본 논문은 이와 같은 문제점을 해결하기 위한 방법으로 Tenax<sup>®</sup>의 적합성과 제한점 등 기존 연구 결과들을 분석하고, 이를 향후 국내에서 건조고체 및 종이·판지포장재의 공식적인 시물란트로 사용할 수 있을지 여부를 판단하고자 조사되었다.

## Tenax<sup>®</sup>의 사용 현황

그동안 유럽연합에서는 종이·판지류 포장재와 분말이나 건조고체 식품에서의 이행을 시물레이션할 수 있는 적합한 시물란트가 없어 다양한 물질들을 대상으로 적용 가

능성이 조사되었다. 지방성 식품에 대한 이행실험을 수행하는 데 있어서 식용유와 같은 triacylglyceride류의 시물란트를 이용할 경우 수반되는 분석 상 어려움 때문에 유럽연합에서는 Commission Directive 82/711의 2차 개정판인 Directive 97/48/EEC에서 대체 시물란트로서 Tenax<sup>®</sup>의 사용을 추천하기 시작하였다<sup>19)</sup>. Tenax<sup>®</sup>는 상품명인데 화학적으로는 modified polyphenylene oxide 또는 poly(2,6-diphenyl-p-phenylene oxide)으로 명명되어 있는 다공성 분말 제품이다. Tenax<sup>®</sup>는 흡착성이 우수하여 휘발성 물질을 효과적으로 포집할 수 있는 것으로 확인되었다<sup>20,21)</sup>. 그 동안 Tenax<sup>®</sup>의 Porapak<sup>22,23)</sup>, Amberlite, 활성탄이나 Celite<sup>22)</sup>와 polenta나 쌀 등<sup>12,15,16)</sup>이 건조식품의 시물란트로 검토되어 왔다. 분유도 Tenax<sup>®</sup> 대용 시물란트로 사용이 검토되었으나, 분유에 함유되어 있는 성분들이 고온에서 분해, 용융되는 문제로 사용이 제한된다<sup>24)</sup>.

한편, 이행실험에 사용되는 액체 시물란트들의 경우 포장재 시료와의 접촉을 통하여 포장재로부터 물질이 확산 또는 용해되어 시물란트로 이행된 후, 이 시물란트를 기화시켜 남은 잔사(증발잔류물)의 무게를 측정하는 방법으로 총이행량(총용출량)을 계산하여 왔다. 따라서, 액체 시물란트를 휘발시키는 과정 중 저분자량의 휘발성 물질들은 손실되고 남은 반휘발성 또는 비휘발성 물질들의 양이 총이행량으로 계산되므로, 실제 포장재로부터 이행된 모든 물질들의 양이 측정된다고는 볼 수 없는 상황이다.

Tenax<sup>®</sup>는 액체 시물란트를 고온에서 사용하기 어려운 경우 대체 시물란트로서 사용되어 왔는데, 순도가 높고 품질이 균일한 장점이 있는 반면, 일부 흡착되는 성분들을 제외하고는 대부분의 비휘발성 물질들이 이행량으로 측정되지 못하는 한계가 있다<sup>14)</sup>. 한편, 종이·판지나 분말식품류 등에 액체 시물란트를 사용하는 데 있어 여러 가지 제약이 있는 점을 감안한다면, 이들에 대한 이행 실험에 Tenax<sup>®</sup>와 같은 고체 시물란트를 적용할 수밖에 없는 실정이다. 그러나, Tenax<sup>®</sup>와 같은 고체 시물란트를 사용 시, 분석 대상 식품류의 조성, 성질, 포장재의 구조 및 이행 대상 물질(migrants)의 물리화학적 특성 등 여러 요인에 따라 이행기작이 상이하게 전개되어 이행량이 영향을 받을 가능성이 있다.

유럽연합에서는 장기간 연구 검토 끝에 고체 시물란트를 채택할 수밖에 없는 상황에 이르렀을 때, EU Regulation 10/2011을 제정하여 Tenax<sup>®</sup>를 건조식품 또는 고온가열식품용 식품포장재의 시물란트(Type E)로서 공식적으로 인정하기에 이르렀다<sup>2)</sup>. Tenax<sup>®</sup>는 기본적으로 특정이행량을 측정하기 위한 시물란트로서 사용되는 것을 원칙으로 하나, 액체 시물란트를 이용하여 고온가열 포장재에 대한 실험이 부적합할 경우에는 예외로 총이행량 측정용 시물란트로도 사용이 허가되어 있다. 또한, Tenax<sup>®</sup>는 유럽연합 기준인 EN 14338:2003에 종이·판지 포장재로부터의 휘

발성과 반휘발성 물질의 이행량을 측정하기 위한 실험 조건들이 제시되어 있다<sup>25)</sup>.

EU regulation 10/2011의 Annex III. 3에는 식품과 접촉되지 않았던 포장재로부터의 이행 실험을 수행하기 위하여 식품별로 해당 시뮬란트를 분류하여 놓았다<sup>2)</sup>. 이에 따르면 10% 에탄올, 3% 초산, 20% 또는 50% 에탄올과 식용유와 같은 액체 시뮬란트 외에 Tenax<sup>®</sup>를 사용하여 이행 실험을 수행하여야 할 대상 식품들이 제시되었는데, 다음 Table 1에 요약된 바와 같다. 즉, 유럽연합에서 Tenax<sup>®</sup>의 사용이 요구되는 건조 식품류로는 곡류 및 곡류가공품(분말, 압출, 후레이크 상태 등), 건조파스타(마카로니, 스파게티), 제과제빵류, 케이크류, 초코레이트, 설탕, 건조 과채류(통, 슬라이스, 가루 및 분말제품), 견과류(박피, 건조, 후레이크 또는 분말, 로스팅), 난류(건조 또는 냉동상태의 전란, 난황, 난백), 분유(조제 분유 포함), 치즈(비식용겉질을 포함하는 치즈 전체), 조미제품(액상, 고체상이나 분말상의 스프, 죽, 소스 제품류), 샌드위치, 토스트 빵 피자류, 건조

식품류, 코코아분말, 커피(분말이나 입자상태), 향신료, 조미료 및 식염 등의 식품들이 포함되어 있다.

향후 국내에서 Tenax<sup>®</sup>와 같은 고체 시뮬란트를 도입 시에는 국내 시장에 유통 중인 다양한 식품군과 사용 조건을 반영한 실험들을 수행하면서 실험 방법 및 조건들을 확립하고, 측정치에 대한 신뢰성 및 재현성을 확보하여야 할 것이다. 또한, 필요할 경우 각 식품의 종류 군 및 사용 조건에 따른 reduction 또는 multiplication factor의 도입도 감안하여야 할 것이다.

## Tenax<sup>®</sup>의 도입 필요성

Table 1을 보면 Tenax<sup>®</sup>가 적용되어 이행 실험이 이루어져야 할 대상에 해당되는 식품 종류들이 국내에도 매우 광범위하게 생산·판매되고 있다는 것을 알 수 있다. 그러나, 현재 국내 관련 규정에 따르면 접촉되는 식품의 성분에 따라 수성, 산성, 알콜성 및 지방성으로 분류하여 증

**Table 1.** Food category specific assignment of food simulant E as prescribed in EU 10/2011<sup>2)</sup>

Ref. No.	Description of food
02	Cereals, cereal products, pastry, biscuits, cakes and bakers' wares
02.01	Starches
02.02	Cereals, unprocessed, puffed, in flakes (including popcorn, corn flakes and the like)
02.03	Cereal flour and meal
02.04	Dry pasta e.g. macaroni, spaghetti and similar products and fresh pasta
02.05	Pastry, biscuits, cake, bread, and other bakers' wares, dry: B. Other*
02.06	Pastry, cakes, bread, dough and other bakers' wares, fresh: B. Other*
03	Chocolate, sugar and products thereof Confectionery products
03.02	Confectionery products: A. In solid form: II. Other*
03.03	Sugar and sugar products A. In solid form: crystal or powder
04	Fruit, vegetables and products thereof
04.02	Processed fruit: A. Dried or dehydrated fruits, whole, sliced, flour or powder
04.03	Nuts (peanuts, chestnuts, almonds, hazelnuts, walnuts, pine kernels and others): A. Shelled, dried, flaked or powdered B. Shelled and roasted
04.05	Processed vegetables: A. Dried or dehydrated vegetables whole, sliced or in the form of flour or powder
06	Animal products and eggs
06.05	Whole eggs, egg yolk, egg white A. Powdered or dried or frozen

\* Without fatty substances on the surface

**Table 1.** (Continued) Food category specific assignment of food simulant E as prescribed in EU 10/2011<sup>2)</sup>

Ref. No.	Description of food
07	Milk products
07.01	Milk: B. Milk powder including infant formula (based on whole milk powder)
07.04	Cheeses: A. Whole, with not edible rind
08	Miscellaneous products
08.03	Preparations for soups, broths, sauces, in liquid, solid or powder form (extracts, concentrates); homogenised composite food preparations, prepared dishes including yeast and raising agents A. Powdered or dried: II. Other**
08.06	Sandwiches, toasted bread pizza and the like containing any kind of foodstuff B. Other*
08.08	Dried foods: B. Other*
08.09	Frozen or deep-frozen foods
08.11	Cocoa: A. Cocoa powder, including fat-reduced and highly fat reduced
08.12	Coffee, whether or not roasted, decaffeinated or soluble, coffee substitutes, granulated or powdered
08.13	Aromatic herbs and other herbs such as camomile, mallow, mint, tea, lime blossom and others
08.14	Spices and seasonings in the natural state such as cinnamon, cloves, powdered mustard, pepper, vanilla, saffron, salt and other

**Table 2.** Substitute test for OM7 with food simulant D2 as prescribed in EU 10/2011<sup>2)</sup>

Test No.	Test conditions	Intended food contact conditions
OM 8	Food simulant E for 2 hours at 175°C and food simulant D2 for 2 hours at 100°C	High temperature applications only
OM 9	Food simulant E for 2 hours at 175°C and food simulant D2 for 10 days at 40°C	High temperature applications including long term storage at room temperature

류수, 4% 초산, 20% 또는 50% 에탄올 및 n-헵탄과 같은 액체 시물란트만 사용되고 있는 것이 문제점으로 지적되어 왔다. 예를 들어, 현재 분말 고형 식품이나 껍질을 벗긴 즉석 야채 과일류의 경우 유럽연합에서는 Tenax<sup>®</sup>가 시물란트로 사용되고 있지만, 국내에서 액체 시물란트를 사용하여 이행실험을 한다면 실제 상황과 다른 이행실험 결과를 나타냄으로서 안전성 평가에 오류를 초래할 가능성이 있다고 판단된다. 즉, 동일한 포장재에 대하여 서로 다른 실험 방법을 통하여 얻어진 결과를 바탕으로 국가 간 교역되는 식품포장재의 안전성 평가가 이루어진다면 자유 무역체제하에서 비관세적 무역장벽을 야기할 수도 있다고 판단된다.

그리고, 종이·판지포장재에 대하여 국내의 액체 시물란트들을 사용하여 이행실험을 할 경우 포장재의 형태 및 구조 변화를 야기할 우려가 있어 이로 인한 정확한 용출량을 측정하기가 현실적으로 불가능할 수도 있다. 또한, 분말이나 tablet 상태의 건강기능식품을 담은 용도로 용기 내부에 에틸렌글리콜 등 흡습 작용을 할 수 있는 물질들

이 코팅되어 있는 active vial과 같은 특수 용기들이 이미 전 세계적으로 상품화되어 유통되고 있다. 그러나, 이러한 용기를 국내 식품포장재의 이행 실험 방법에 따라 용출실험을 하려면 증류수 등 액체 시물란트를 사용할 수밖에 없다. 이 경우 active vial 내 수용성 코팅제들은 증류수나 알코올에 쉽게 용출되어 국내 총용출량이나 과망산산칼륨 소비량과 같은 항목에 대한 기준 및 규격을 쉽게 초과하여 검출될 수 있다. 이러한 경우 현재 국내에서는 ‘식품 등의 한시적 기준 및 규격’ 인정 고시(식약처)에 따라 식품용 기구 및 용기·포장 외의 기준 및 규격을 인정하여 보완하고 있다.

그리고, 고온에 노출되는 식품포장재에 대한 이행 실험을 할 경우 기존의 증류수, 에탄올 또는 초산 용액은 100°C 이상의 온도에서는 기화되며, 식용유의 경우 산화 등 안정성 차원의 문제로 인하여 시물란트로서 부적합할 수 있다. 이러한 상황을 극복하기 위하여 유럽연합에서는 액체 시물란트 대신 Table 2에 나타난 바와 같이 OM 7에 제시된 121°C를 초과하는 온도대에서 총이행 실험이 이루

어질 경우 예외적으로 OM 8과 OM 9에서와 같이 대체 실험법으로 인정하고 있다. 따라서, 상기 상황들을 고려하면 Tenax<sup>®</sup>와 같은 고체 시물란트를 국내 식품포장재의 이행 실험용 시물란트로 사용하는 방안을 적극적으로 검토할 필요가 있을 것으로 판단된다.

## 식품과 Tenax<sup>®</sup>를 포함한 시물란트로의 이행 기작

오염물질이 포장재로부터 식품이나 식품 시물란트로 이행되는 기작은 크게 확산(diffusion), 용해(dissolution), 그리고 식품과 포장재간 분배(partition)에 의해 영향을 받는다. 포장재에 함유되어 있는 물질의 식품 또는 시물란트로의 이행률에 영향을 미치는 요인은 크게 set-off의 물질의 확산 및 분배계수에 좌우된다. 또한, 확산 및 분배계수는 식품과 시물란트의 조성 및 특성, 온도와 포장, 오염물질의 분자량, 휘발성, 극성, 소수성/친수성 등과 같은 물리화학적 특성들에 영향을 받는다<sup>20</sup>. 그리고, 식품의 경우 지방함량 외 형태, 두께와 결정성 등과 같은 인자들도 이행물질의 분배에 이행에 미친다<sup>24</sup>. 일차적으로 물질의 이행률은 해당 포장 시스템하의 증기압과 가스 상으로의 물질 확산에 의하여 결정된다. 그러나, 국수 또는 설탕이나 식염 같은 결정형 제품들에서의 이행률은 식품표면으로부터 벌크상태로의 확산에 의하여 결정된다. 이 경우 표면에서는 분배계수에 따라 금방 포화가 일어나게 되고, 그 다음에는 입자들의 흡착(absorption)에 의하여 이행이 진행된다. 사실 다양한 식품으로의 이행률은 상당히 차이날 수 있으나, 그 농도의 차이는 저장기간이 길어지면 상쇄된다. 일부 건조식품의 경우에는 예외적으로 상대적 접촉에 의하여 이행물질이 묻어나오는 일종의 wetting 현상이 발생된다. 알루미늄포장 바깥층의 열 봉합 층으로부터 분자량이 n-C<sub>24</sub>를 훨씬 넘는 탄화수소류의 이행이 유아용 조제분유나 코코아분말에서 발견되기도 한다. 이는 고지방성 분유나 입자들을 유연하게 함으로서 작은 입자들이 포장재 벽면뿐 아니라 입자사이의 밀접한 접촉을 형성하여 탄화수소류들이 포장 내 깊숙이 침투할 수 있음에 기인된다<sup>27</sup>.

종이·판지와 플라스틱 필름으로부터 오염물질이 식품으로 이행되는 기작 및 양상은 서로 차이가 난다. 종이제 포장재로부터의 이행은 필름에서보다 훨씬 신속하게 이루어진다. 종이·판지에서 오염물질의 이행 기작은 셀룰로스 섬유소에서의 흡착/탈착과 기공에서의 확산과정으로 설명된다. 종이·판지는 섬유소, 결합제, 빈 공간(free volume) 외 접착제나 충전제등으로 구성되어 있다. 따라서, 이러한 구조 하에서 분자의 국소적 확산 운동은 재질 내 성분의 차이에 크게 영향을 받을 수밖에 없다<sup>28</sup>. 기공을 갖고 있는 종이제 포장재는 필름보다 조직이 훨씬 덜 치밀하기 때문에, 물질의 차단 기능이 상대적으로 낮으므로 종이로부터의 이행률은 필름보다 높게 나타난다<sup>29</sup>. 이

행물질들이 폴리머 매트릭스에 균일하게 용해되고 분포되어 있는 플라스틱 필름 재질과 달리 종이·판지에서는 이행물질들이 셀룰로스 표면으로 서로 다른 정도로 흡수될 수 있기 때문에 물질 전달이 더욱 복잡한 현상을 나타낸다. 종이·판지에서 물질 이동의 모델링은 대부분의 경우 종이 판지가 이층구조 시스템으로 이루어진 것으로 간주하여 이루어진다. 즉, 종이·판지의 주 성분 층은 확산 계수가 높은 중심 층이고 얇은 두 번째 층은 종이·판지에서 탈착(desorption)이 천천히 이루어짐에 따라 확산 계수가 낮아지는 표면층을 나타낸다<sup>30</sup>.

종이제 시료에서 식품으로 이행되는 물질의 비율은 크게 종이 시료의 성질, 식품의 지방함량, 이행물질의 분자량, 휘발성, 비등점, 극성 등과 같은 물리·화학적 성질 등 다양한 요인에 따라 좌우된다. Poças 등<sup>31</sup>은 이행물질의 증기압과 종이의 평량 및 재생종이 함량에 따라 종지와 Tenax<sup>®</sup>간의 분배계수가 증가한다고 하였다. 즉, 평량이 증가하면 Tenax<sup>®</sup>내 농도보다 종이제에의 농도가 높아져 분배계수가 높아지는 결과를 낳게 된다. 종이제 포장재에서는 특정 부분에만 오염물질들이 흡착되기 때문에 이행량이 종이제 포장재의 두께나 평량에 따라 좌우된다. Triantafyllou 등<sup>32</sup>은 오염된 재생종이·판지로부터 다양한 지방함량을 가지는 건조식품으로 선별된 대용표준물질(surrogates)들이 어떤 이행 kinetic을 보이는지 조사한 결과 일반적으로 지방함량이 높은 식품에서 이행량이 높게 나타난다고 하였다. 그러나, Tenax<sup>®</sup>를 저지방이나 중지방 식품에 사용할 때는 적합하지만 조제분유분말과 같이 지방함량이 27.7%나 되는 고지방 식품의 경우 Tenax<sup>®</sup>로의 이행량이 실제 식품류보다 낮게 나타나므로 시물란트로 사용하는 것이 부적합하다고 보고하였다. 오염물질의 분자량 차원에서 분자량이 높거나 낮은 phthalate들 보다는 중간 정도의 분자량을 갖는 phthalate들에서 이행량이 높게 나타나는 것으로 확인되었다<sup>31</sup>. 이러한 현상은 dioctyl phthalate나 dihexyl phthalate와 같이 비등점이 높은 분자들은 분자량이 커서 이행량이 낮게 나타난 반면, dimethyl phthalate나 diethyl phthalate와 같은 phthalate들은 주변의 공기층으로 쉽게 기화하여 이행량이 상대적으로 높게 나타나는 것으로 조사되었다<sup>31</sup>. Sanches-Silva 등<sup>33</sup>은 종이 판지 시료에서 광개시제(photo-initiator)의 경우 분자량이 낮을수록 높은 이행량을 보였다고 하였다. Feigenbaum 등<sup>34</sup>은 분자량이 250 미만인 물질의 경우 어떠한 시물란트로라도 쉽게 이행이 일어나므로 건조식품류의 오염도 가능하다. 그러나, 분자량이 600을 넘는 경우 이행에 기여하는 확산의 효과는 미미하다고 보고하였다. 또한, 이행은 식품이나 시물란트로의 용해도에 좌우되는데<sup>35</sup>, 폴리에틸렌 코팅 층이 있는 종이제 포장재를 통하여 물로 이행되는 기작을 살펴 본 결과 K<sub>p,i</sub>(분배계수)에 따라 비극성이나 비수용성 물질들은 이행이 무시되는 수준으로 이루어진 반면,

극성 물질들은 높은 이행량을 보였다<sup>36)</sup>.

Rodriguez-Bernaldo de Quirós 등<sup>13)</sup>은 광개시제 같은 물질의 경우 케익이나 빵같이 다공성 식품과 지방함량이 높은 식품에서는 이행량이 증가한다고 보고하였다. Jickell 등<sup>37)</sup>은 포장 재질과 상관없이 휘발성이 높은 물질일수록 높은 이행량을 나타냈다고 보고하였다. 일차포장과 이차포장 사이의 공간이 존재하면 휘발성이 낮은 물질들의 이동이 감소되게 되는데 반하여, 휘발성이 높은 물질들은 이러한 영향을 적게 받는다. 물질이 실온에서 가스 상으로 이동할 때 일종의 'cut-off' 기준으로 비등점이 350~425°C 사이인 물질들은 실온에서 공기층으로 이동이 가능하나, 이보다 높은 비등점을 갖는 물질들은 실온이하의 온도에서 매우 농도가 높지 않고서는 공기층으로의 확산이 어렵다. 접촉시간과 온도도 surrogate들이 식품으로 이행되는데 크게 영향을 미쳤다. 이는 종이제의 경우 개방적이고 다공성인 조직 특성상 종이제와 지방성 건조식품 간에 평형상태가 이루어지기까지 시간이 짧을 수 있다는 것을 의미한다<sup>32)</sup>. 플라스틱필름과 달리 종이·판지 포장재에서는 종이 섬유소 표면이 셀룰로스의 포도당 잔기로부터 카복실그룹과 리그닌의 하이드록시 그룹으로 인한 음전하를 띠고 있어 종이·판지와 이행물질 간에 상호작용이 일어날 수 있다<sup>38)</sup>. 따라서, 기질에 대한 이행물질의 전자 친화성(affinity)이 종이·판지에서의 이행에 큰 역할을 한다.

종이·판지와 공기사이에 여러 surrogate들의 분배행동을 평가하는 과정에서, Triantafyllou 등<sup>39)</sup>은 하전량이 높은 종이에 의한 순수 반발(repulsion)에 의하여 휘발성이 높은 다른 surrogate들과 비교하여 공기층에서 나프탈렌의 농도가 높은 현상을 설명하였다. Triantafyllou 등<sup>32)</sup>은 종이·판지에서의 물질 이행은 평량(grammage, g/m<sup>2</sup>)과 두께와 재생필프 비율 등의 성질에 좌우된다고 보고하였다. 즉, 종이의 두께가 얇고 낮은 평량을 갖는 종이일수록 이행량이 높아지는데, 이는 이러한 특성들이 흡수된 성분들을 식품으로 방출시키는데 유리하기 때문이라 하였다. 한편, Anderson과 Castle<sup>40)</sup>은 판지의 높은 평량과 두께가 고지방의 그라비(gravy) 입자가 벤조페논(benzophenone)을 함유한 판지와 직접 접촉했을 때 이행량을 낮추는 원인으로 지적하였다. 이들은 벤조페논이 바깥쪽 인쇄 층으로부터 두꺼운 판지를 통과하여 내부로 침투하지 못함에 기인한 것으로 추측하였다. Aparicio 등<sup>26)</sup>은 종이제 포장재에서 광개시제의 경우 분자량, 휘발성, 극성과 소수성 등이 이행률에 영향을 미치는 주요 인자들이라고 보고하였다. 종이제를 95% 에탄올에 침지시켰을 때 액체는 종이내로 침투하는데 광개시제들은 에탄올에 용해되므로 확산이 촉진되면서 초기에 급속히 이행되는 현상이 발견된다<sup>41)</sup>.

Surrogate들의 Tenax<sup>®</sup>로의 이행은 주로 포장재와 식품 사이의 공간으로의 물질 휘발, 또는 직접 접촉 시 Tenax<sup>®</sup>로의 흡착 등에 우선적으로 기인한다고 알려져 있다. 따

라서, 비휘발성 물질의 경우 Tenax<sup>®</sup>로의 이행량은 휘발성 물질에 비하여 적을 것으로 예상된다. 건조식품에서 소위 'touching contact'에 의하여 물질이 이행하는 것은 가스 상을 통하여 이행하는 것과 다르며, 이에 의한 건조식품으로의 물질이행은 접촉 면적이 작더라도 무시할 수 있을 정도로 낮지는 않다. 이는 휘발성이 매우 낮은 성분, 예를 들면, 신문에 인쇄된 polyalphaolefins(PAO)와 같은 비휘발성 용제의 경우 실제 폴렌타(polenta)나 베이킹 믹스와 같은 실제 식품으로의 이행량이 실온에서 20일 저장 시 각각 64%와 66%에 달하는 것으로 조사되었다<sup>11)</sup>. 본 실험 결과를 감안한다면 Tenax<sup>®</sup>로의 이행량 측정 시 유럽연합의 규정대로 40°C에서 10일간 실험하는 조건이 재검토될 필요성이 제기된다. 즉, 가열시 휘발에 의한 이행 기작이 특히 비휘발성 물질일 경우 달라질 수 있다는 것이다. 극성이 낮은 물질의 경우에도 Tenax<sup>®</sup>는 매우 다공성이라 흡착성이 높아 이행률은 거의 영향을 받지 않는다<sup>16)</sup>.

한편, 종이포장재에 함유된 비휘발성 물질이 건조식품으로 이행된다는 것은 작은 접촉면들로의 확산 현상으로 설명될 수 있는데, 이는 접촉면의 밀도를 결정하는 식품의 입자 크기에 따라 차이난다<sup>11)</sup>. 즉, 밀가루와 같은 분말식품의 경우 포장재내 물질이 식품 표면을 따라 이동하는 것은 식품 내부에서 표면으로 이동하는 것보다 빠르게 이루어질 수 있다. 이러한 물질의 이동 현상은 칩, 제과류나 국수같이 입자크기가 큰 건조식품의 경우 천천히 나타나지만, 분말식품의 경우에는 액체로의 이행기작과 유사하게 이루어진다. 그러나, 이와 같은 현상은 종이와 플라스틱 필름에서 서로 다른 기작을 나타낸다<sup>11)</sup>.

Zülch와 Piring<sup>30)</sup>에 따르면 종이·판지의 경우 극성 물질은 습도가 높아질수록 섬유소에 존재하는 극성 수화물 그룹으로 인하여 신속하게 탈착됨에 따라 확산계수가 높게 된다고 하였다. 반대로, 건조한 종이 판지에서는 극성 물질의 확산이 낮게 된다. Koivikko 등<sup>42)</sup>은 비등점과 증기압이 광개시제가 기체상으로 이행하는 정도에 크게 영향을 미친다고 보고하였다. 옥탄올-수분 사이의 분배계수( $K_{ow}$ )는 이행물질의 소수성과 친수성을 결정하고 식품과 포장 시스템 하에서 이행을 예측할 수 있는 유용한 지표이다<sup>43)</sup>. Sanches-Silva 등<sup>33)</sup>은 광개시제는  $\log K_{ow}$  값이 5 미만일 경우  $R(\log K_{ow}$  값과 분자량 간 비율) 값이 높을수록 이행량이 높아졌으며,  $\log K_{ow}$  값이 5보다 높은 성분일 경우 수용성이 낮아 물로 이행이 되지 않았다고 보고하였다.

## Tenax<sup>®</sup>를 이용한 이행 연구 결과

식품포장재로부터의 총이행량과 특정이행량을 측정하기 위한 시물란트로서 Tenax<sup>®</sup>의 사용 가능성은 1999년 Alnafouri와 Franz<sup>44)</sup>에 의하여 처음 검토되었다. 지방성 식품에 대한 시물란트로서 Tenax<sup>®</sup>와 올리브유, 그리고 대체시물란

트로서 이소옥탄과 95% 에탄올을 사용하여 100~120°C의 실험온도에서 PP필름으로부터의 종이행량과 특징이행량을 비교한 결과, Tenax<sup>®</sup>는 이소옥탄이나 95% 에탄올에서보다 올리브유와 더 유사한 결과를 나타냈다. 이행실험 시 95% 에탄올에서는 Tenax<sup>®</sup>보다 굉장히 빠른 시간에 이행 최대치에 가까운 평행선에 도달하는 것으로 확인되었다. 즉, 액체 시물란트로의 이행은 고체 시물란트에서 보다 빠르고 높게 나타났다.

5가지 benzophenone 계 광개시제를 Tenax<sup>®</sup>를 이용하여 50, 75, 100°C의 온도에서 각각 접촉시켰을 때 온도가 높을수록, 그리고 접촉시간이 길수록 이행량이 증가하는 현상을 보였다. 평형상태에 도달하는 시간은 각각 12시간, 4시간, 90분이었다<sup>41)</sup>. 폴리우레탄계 접착제 성분들은 Tenax<sup>®</sup>를 이용하여 40°C에서 10일간 이행 실험 시 이소옥탄을 이용하여 20°C에서 2일간 실험하였을 때 보다 이행량이 높게 나타났다<sup>28)</sup>.

Tenax<sup>®</sup>를 이용하여 다양한 실험조건에서 종이제 포장재로부터 4-cumylphenol과 4-t-butylphenyl salicylate의 특징 이행량을 비교 조사하였다<sup>45)</sup>. 최대 이행을 위한 포장재 면적 당 Tenax<sup>®</sup>의 최적 비율은 4.16 g/dm<sup>2</sup>이었으며, 포장 시료를 담은 페트리디쉬를 밀폐하지 않은 상태에서보다 밀폐하였을 때 이행량이 높았다. 이행실험 시 접촉온도가 높을수록 이행률은 오히려 낮아졌다<sup>45)</sup>. Aznar 등<sup>28)</sup>은 유럽 시장에서 유통 중인 29가지의 접착제를 사용한 45개의 다층 구조의 종이 판지 제품류를 조사한 결과 55가지의 성분이 검출되었는데 이들 접착제가 직접 식품에 접촉되는 조건이 아님에도 불구하고 이중 57%의 성분이 Tenax<sup>®</sup>로 이행된 것을 확인하였다. Tenax<sup>®</sup>를 이용하여 이행실험을 한 결과 40°C에서 10일간 저장 후 가소제(di-isobutyl phthalate와 dibutyl phthalate)들의 약 69~91%가 이행되었음이 확인되었다<sup>46)</sup>.

Barnkob과 Petersen<sup>47)</sup>은 판지에서 Tenax<sup>®</sup>로 벤조페논이 이행하는데 상대습도가 어떠한 영향을 미치는 지 조사하였다. 이 때 온도를 34°C로 유지하면서 상대습도는 39%~73% 이상의 조건에서 이행 kinetic을 조사하였다. 벤조페논의 이행량은 64~71% 조건에서 30일 후 4.8배, 그리고 73% 이상 조건에서 7.3배 더 높게 나타났다. 다층포장재의 이행용 모델링 소프트웨어를 이용하여 확산계수와 분배계수를 구하였다. 종지와 Tenax<sup>®</sup> 사이의 확산계수와 분배계수는 상대습도가 높아질수록 낮아졌다. 이러한 실험 결과는 종지가 단층시스템일 경우에만 정확히 모델화되었다.

Dihexyl adipate와 abietic acid 등이 종이제품 중 5종, 그리고, 10종의 모든 재생종이 제품에서 각각 14~500과 110~1,200 µg/g의 농도로 검출되었는데<sup>48)</sup>, 천연 종이제품에서는 최고 이행량이 95% 에탄올과 헵탄에서 발견되었고, 다른 용매에서는 거의 미미하였거나 없었다. 재생종이 제품에서는 이행량이 95% 에탄올에서 가장 높았으며 20%

에탄올, 증류수와 헵탄용액에서도 이행이 확인되었다. Tenax<sup>®</sup>로의 이행량은 시간에 따라 증가하였는데, dihexyl adipate와 abietic acid의 최고 이행량 수준은 각각 0.853과 3.14 µg/g이었다.

## Tenax<sup>®</sup>와 실제 식품과의 이행량 비교

Tenax<sup>®</sup>를 이용하여 이행량을 측정할 경우 필름과 종이제 포장재에서의 이행 기작이 상이할 뿐 아니라 오염물질의 종류 및 이행실험 조건에 따라서도 이행량이 차이날 수 있다. 그럼에도 불구하고 Tenax<sup>®</sup>를 이용하여 다양한 식품들과 실제 유통 조건하에서의 이행량을 비교 측정한 많은 연구 결과들이 제시되었다. Tenax<sup>®</sup>는 식품보다 훨씬 강한 흡습작용을 나타내 거의 완전한 추출성을 보인다고 Zurfluh 등<sup>16)</sup>은 주장하였다. Summerfield와 Cooper<sup>14)</sup>도 Tenax<sup>®</sup>가 종이제 포장재로부터 3가지 phthalate계 가소제들이 밀가루나 아이싱 설탕과 같은 건조식품류 외 케익이나 페이스트리류와 같이 25%까지의 지방을 함유하는 식품류에서의 이행을 측정하는 시물란트로 적합하였다고 입증하였다.

그러나, López 등<sup>24)</sup>은 분유의 경우 지방함량이 이행량에 영향을 미치므로, 탈지분유는 Tenax<sup>®</sup>와 유사한 결과를 나타냈으나, 전지분유의 경우에는 큰 차이를 보였다고 보고한 바 있다. 이행량이 휘발성 물질의 경우에는 식품보다 Tenax<sup>®</sup>에서 더 높게 나타났으나 비휘발성 물질에서는 오히려 더 낮게 나타났다고 보고되었다<sup>46,50)</sup>. Suciú 등<sup>51)</sup>은 Tenax<sup>®</sup>가 재생종이제 포장재로부터 설탕과 식염으로 bisphenol A(BPA), bis(2-ethylhexyl) phthalate(DEHP)와 nonyl phenols의 이행을 위한 시물란트로 적합하다고 보고하였다. 판지 중 BPA는 설탕과 소금 및 Tenax<sup>®</sup>로 1% 미만 수준으로 이행되었지만, DEHP의 경우에는 2% 이상 이행되었다. 23, 40 및 70°C 등 3가지 온도 대에서 Irganox 1076와 Irgafos 168의 이행 기작을 조사한 결과 Tenax<sup>®</sup>로의 이행량이 쌀에서 보다 높게 나타나는 경향을 보였다<sup>12)</sup>.

판지포장재에 첨가된 광개시제류의 Tenax<sup>®</sup>로의 이행은 곡류와 비교하여 과대측정되었다고 보고되었다<sup>52)</sup>. 즉, Tenax<sup>®</sup>로의 이행량은 곡류에서 보다 4(dimethylamino) benzophenone은 70%, 2-ethylanthraquinone은 92%까지 높게 측정되었다. 재생판지 내 미네랄오일의 경우에도 Tenax<sup>®</sup>로 실험한 결과 40°C와 60°C에서 각각 10일간 실험한 조건에서 비스켓(18% 지방함량), polenta, 국수, 쌀, 빵가루와 오트밀과 같은 실제 식품류의 유통조건하에서 9개월 저장하였을 때와 비교하여 높은 이행량 수치를 보였다<sup>16)</sup>.

C<sub>10</sub> 미네랄 오일 성분들은 Tenax<sup>®</sup>로의 흡착이 분말설탕보다 약 100배 정도 높았다<sup>53)</sup>. 분말 설탕의 밀도는 0.12 m<sup>2</sup>/g로서 Tenax<sup>®</sup>의 35 m<sup>2</sup>/g보다 훨씬 낮았다. Egg pasta에서는 Tenax<sup>®</sup>에서보다 낮게 측정된 반면 semolina pasta에

서는 과대측정되었다고 보고되었다<sup>54</sup>). Egg pasta는 semolina pasta보다 높은 흡착효과를 갖는 경향이 있는데, 특히 파스타가 판지와 접촉하는 양이 적을 경우 더 두드러진다. 이는 지방함량보다는 매트릭스의 구조와 다공성에 좌우되는 문제이다. Van den Houwe 등<sup>52</sup>)은 60°C에서 10일 동안 벤조페논 등 14가지 광개시제에 대한 Tenax<sup>®</sup>로의 특정이행량을 조사한 결과, 시리얼에서보다 최대 92% 높게 나타나는 것으로 확인하였다. Reinas 등<sup>12</sup>)은 쌀을 이용하여 항산화제가 이행되는 양을 측정된 결과, Tenax<sup>®</sup>에서 보다 낮게 나타나 쌀이 시물란트로서 사용될 수 있는 가능성이 있다고 주장한 바 있다. Castle 등<sup>38</sup>)은 종이·판지 포장재로부터 건조식품으로의 이행과 관련하여 벤조피렌을 이용하여 Tenax<sup>®</sup>로의 이행량을 측정된 결과 실제 식품들에서 보다 높게 나타났다고 보고하였다. Tenax<sup>®</sup>를 이용한 실험에서는 물에서 보다 더 높은 이행량을 보였다<sup>50</sup>). 종이·판지에 첨가된 *o*-xylene, acetophenone, dodecane, benzophenone, diisopropyl naphthalene과 diisobutyl phthalate 등의 물질들은 버섯, 사과, 감자와 바나나 등 신선 과일과 채소에서 보다 Tenax<sup>®</sup>로 약 10배 높은 수준의 이행량을 보였다<sup>49</sup>). 이 결과를 바탕으로 EU Reg. 10/2011의 6차 개정판에서는 건조 과일과 채소에 대한 시물란트로서 Tenax<sup>®</sup>를 추가 적용하기에 이르렀다.

그 외에도, Tenax<sup>®</sup>로 실험 비교한 결과 과대측정되었다는 연구 결과들은 건포도<sup>55</sup>), 과일류<sup>52,55</sup>), 채소류<sup>55</sup>), 씨리얼과 쌀<sup>52</sup>), 설탕<sup>46,50,53</sup>) 및 소금<sup>51</sup>)과 페이스트리류<sup>14</sup>)등에서도 확인되었다. 이와 같이 Tenax<sup>®</sup>를 이용하여 이행 실험한 결과들은 실제 식품의 저장조건하에 얻어진 결과들보다 대부분 높게 측정됨으로써, worst-case scenario로서 Tenax<sup>®</sup>를 건조식품뿐 아니라 과일·채소 및 종이·판지 포장재 용 시물란트로서 사용될 수 있는 가능성이 확인되었다.

그러나, 아직까지 Tenax<sup>®</sup>의 사용상 실제 식품과의 이행량 차이로 인한 여러 문제점들이 제기되고 있으며, 이의 보완을 위한 연구들이 지속적으로 수행되고 있다. 또한, Tenax<sup>®</sup> 실험 상 여러 요인(예를 들면, Tenax<sup>®</sup>의 입자크기나 접촉 비율, 실험에 사용된 페트리디쉬의 밀폐 여부, 추출 조건 등)들에 의하여 실제 이행량이 차이날 수 있다는 일부 연구 결과들이 보고되어 왔다<sup>16,22,45,47,52</sup>).

### Tenax<sup>®</sup>의 사용상 제한성 및 필요성

Tenax<sup>®</sup>는 미세한 분말이기 때문에 정전기 발생이 쉽고 취급이 어려울 뿐 아니라 사용을 반복할수록 중량이 줄어드는 단점이 있다<sup>56</sup>). Tenax<sup>®</sup>의 특성 상 휘발성 및 반휘발성 물질의 흡착을 통하여 이행량이 측정되는 만큼 물질의 종류 및 성상에 따라 특정이행량의 기작이 일정하지 않은 문제점이 있다. 또한, Tenax<sup>®</sup> 자체가 고가이고 취급 및 실험방법이 간단하지 않다는 단점도 있다. 그리고, 재사용

시 효능 유지에 대한 논란도 최근 제기되고 있다. 즉, Tenax<sup>®</sup>는 세척 후 재사용 시 흡착 능력이 떨어지고 butyl hydroxy toluene과 같은 물질의 경우 공시험(blank) 시료에서 발견되는 등 문제가 발견된다고 지적하였다<sup>56</sup>). 이를 극복하기 위한 방법으로 Alfeeli 등<sup>57</sup>)은 Tenax<sup>®</sup>를 필름의 형태로 제작하여 micro-pre-concentrator로 사용하는 기술을 개발한 바 있다. 이를 응용하여 Van den Houwe 등<sup>58</sup>)은 용매에 용해시켜 필름 형태로 제조한 Tenax<sup>®</sup>의 사용을 제안하였다. 다양한 광촉매제들을 판지에 오염시킨 후 씨리얼, 빵가루, 파스타와 쌀 등 다양한 식품류와 접촉시켜 실온에서 6개월간 저장하거나, 기존 방법대로 Tenax<sup>®</sup> 분말과 Tenax<sup>®</sup> 필름을 이용하여 각각 60°C에서 10일간 이행 실험하였다. 그 결과, Tenax<sup>®</sup> 필름의 경우 Tenax<sup>®</sup> 분말에서보다 특정이행량이 낮았으나 오히려 식품으로의 이행량과는 유사한 결과를 냄으로써, 분말 Tenax<sup>®</sup>를 필름 형태의 Tenax<sup>®</sup>로 대체 사용할 수 있는 가능성을 제시하였다.

한편, Nerín과 Acosta<sup>59</sup>)는 Tenax<sup>®</sup>를 식품 시물란트로 120°C와 150°C같은 고온에서 이행실험할 경우 휘발성 물질들의 경우 열 탈착과정에서 대부분 손실되므로 부적합하다고 지적한 바 있다. Divinylbenzene과 교차결합된 ethylvinylbenzene 성분으로 구성된 다공성 Porapak 재질이 이러한 경우 더 적합하다고 추천하였다. 재생필프함량, 표면처리 여부, 중량비와 두께를 달리 한 종이 포장재들을 시료로 하여 25~100°C 사이의 kinetic 행동과 100°C에서 5분 또는 25°C에서 10일 등 다양한 접촉조건에서 Porapak과 Tenax<sup>®</sup>을 비교 조사하였다. Porapak과 Tenax<sup>®</sup>는 유사한 결과를 나타냈으나, Porapak은 온도에 따른 차이가 덜하였고, 특히, 즉 고온에서 더 안정한 결과를 나타냈다<sup>22</sup>). 그러나, Lin 등<sup>23</sup>)은 이행 실험 온도를 50°C에서 125°C로 올리는 과정 중 종이체에 첨가된 isothiazolinone biocides의 경우에는 고온에서 손실되는 율이 높아 Tenax<sup>®</sup>가 더 적합한 시물란트라고 하였다.

López 등<sup>24</sup>)은 지방 함량이 높은 식품의 경우 styrene-acrylonitrile 공중합물로부터 toluene, 1-octene과 xylene 같은 물질들은 Tenax<sup>®</sup>와 탈지분유에서 유사한 수준으로 용출되지만, 전지분유에서보다는 낮게 용출되었다고 보고하였다. 즉, Tenax<sup>®</sup>의 경우 지용성이 높은 물질의 경우에는 전지분유 같은 고지방 건조식품에 대하여는 부적합한 시물란트라고 지적하였다.

이와 같이 Tenax<sup>®</sup>의 사용 상 제약이나 문제점들이 없는 것은 아니지만 유럽연합에서 공식 시물란트로 지정하여 사용하고 있는 이유는 현재 다른 뚜렷한 대체 시물란트가 개발되지 못한 상황에서 현대 식생활에 보편적인 고온 가열 및 건조 고체 식품류, 더 나아가서 과일·채소류 등으로부터의 이행을 측정할 수 있는 대안이 없기 때문이다. 또한, 종이·판지류에 대한 이행실험 시 액체 시물란트를 사용할 경우 구조가 손상을 입어 정상적인 실험이 어려운



문제점이 있다<sup>28)</sup>. 이행실험이라는 것은 궁극적으로 식품포장재에 함유된 물질들의 식품으로의 이행량이 법적으로 규정된 기준치보다 낮은지 여부를 평가하기 위하여 수행되는 것이다. 따라서, 시물란트로의 이행량을 측정하였을 때 실제 식품으로의 이행량보다 높게 측정되는 것이 확실하게 입증되는 것이 중요하다. 아직까지는 Tenax®로의 이행량이 실제 식품류로 보다 대부분 높게 나타났다는 연구 결과들이 주를 이루고 있다.

그럼에도 불구하고 향후 보다 다양한 식품, 노출 조건, 오염물질의 물리화학적 차이 등 요소를 감안한 실험들을 통하여 Tenax®를 고체 시물란트로 사용하는 것에 대한 적정성 여부가 확인되어야 할 것이다. 또한, 포장재 중에서도 종이·판지와 플라스틱 필름 간 Tenax®를 사용하여 이행 실험하는 과정 및 분석 방법이 다를 수 있다는 점도 고려되어야 한다. 그리고, Tenax®를 이용한 실험 결과는 주로 종이·판지에 대하여 이루어짐으로서 향후 플라스틱 필름에 포장된 건조식품 및 고온가열식품류에 대한 연구들이 더 많이 수행될 필요가 있다.

### Acknowledgement

본 연구는 2017년도 식품의약품안전처의 연구개발비(1762식위안019)로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

### 국문요약

현재 국내 용기포장재 안전성 평가를 위한 용출시험에서 액체 시물란트를 사용하는 경우 실제와 다른 이행량 결과를 나타내는 상황과 고온가열 및 건조식품용 포장재, 그리고 종이·판지의 경우 액체 시물란트를 사용할 수 없는 문제점들을 감안한다면 유럽연합과 같이 고체건조 시물란트의 도입이 필수불가결해 보인다. Tenax®를 건조식품용 시물란트로 사용하여 얻어진 실험 결과치가 실제 식품에서보다 높을 경우 Tenax®에 대한 기준치를 설정하여 안전성 평가 여부를 판단할 수 있을 것이라는 전제가 성립한다. 지금까지 많은 연구결과들이 이러한 전제를 입증하고 있다. 그러나, 아직까지도 Tenax®를 이용한 실험 방법이 완전하게 틀을 잡고 있지 못하다고 판단된다. 이는 Tenax®로 포집되어 측정되는 물질의 물리화학적 특성들이 매우 다양할 수 있는데, 이를 포장재로부터 또는 이행된 식품으로부터 추출분석하기 위한 용매, 추출방법, 추출시간, 오염표준물질들의 종류에 따른 추출 및 분석 방법, Tenax®의 상태에 따른 분석 재현성 등에 대한 자료들이 부족한 것이 사실이다. 국내에서 유통되는 다양한 식품종류를 감안한다면 Tenax®를 국내 식품포장재의 안전성 평가를 위한 고체건조 시물란트로 공식적으로 도입하기 위해서는 추가 연구들이 필요할 것으로 판단된다.

### References

1. Lau, O.W., Wong, S.K.: Contamination in food from packaging material. *J. Chromatogr. A*, **882**, 255-270 (2000).
2. EC (European Commission). Commission regulation (EU) No 10/2011 of 14 January 2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food.
3. FDA. Guidance for Industry: preparation of premarket submissions for food contact substances: Chemistry recommendations. Accessed 20.06.2018, available from: <https://www.fda.gov/Food/GuidanceRegulation/GuidanceDocumentsRegulatoryInformation/ucm081818.htm#iid1c>.
4. Korea MFDS (Ministry of Food and Drug Safety). Standards and specifications for food utensils, containers and packages. Accessed 20.06.2018, available from: <http://www.mfds.go.kr/eng/eng/index.do?nMenuCode=120&page=1&mode=view&boardSeq=70089>.
5. Gnanasekharan, V., Floros, J.D.: Migration and sorption phenomena in packaged foods. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **37**, 519-559 (1997).
6. Lee, K.T., Lee, C.S.: Comparison of the current migration testing regulations for plastic containers and packaging materials in EU, USA and Korea or Japan. *J. Korea Soc. Packag. Sci. Tech.*, **5**, 42-58 (1998).
7. Störmer, A., Lee, K.T.: Food package testing authorities and regulations. In: *Food Packaging Materials: Testing & Quality Assurance*. 1<sup>st</sup> ed. Singh, P., Wani, A.A., Langowski, H.C. (eds.), CRC Press, London, pp. 303-331 (2017).
8. Lee, K.T., Yoon, C.S.: Current regulation system and safety issues of food contact articles in Korea. *J. Pac. Sci. Tech.*, **20**, 393-411 (2011).
9. Robertson, G.L.: Safety and legislative aspects of packaging. In: *Food Packaging-Principles and Practice*, 2<sup>nd</sup> ed. Taylor & Francis, Boca Raton, pp. 473-502 (2006).
10. Arvanitoyannis, I.S., Kotsanopoulos, K.V.: Migration phenomenon in food packaging. Food-package interactions, mechanisms, types of migrants, testing and relative legislation-A review. *Food and Bioprocess Technol.*, **7**, 21-36 (2014).
11. Eicher, A., Biedermann, A., Zurfluh, M., Grob, K.: Migration by direct or indirect food contact? Dry and wetting foods? Experimental data for touching contact of dry foods with paper and board. *Food Addit. Contam.*, **32**, 110-119 (2015).
12. Reinas, I., Oliveira, J., Pereira, J., Machado, F., Poças, M.F.: Migration of two antioxidants from packaging into a solid food and into Tenax®. *Food Control*, **28**, 333-337 (2012).
13. Rodriguez-Bernaldo de Quirós, A., Paseiro-Cerrato, R., Pastorelli, S., Koivikko, R., Simoneau, C., Paseiro-Losada, P.: Migration of photoinitiators by gas phase into dry foods. *J. Agric. Food Chem.*, **57**, 10211-10215 (2009).
14. Summerfield, W., Cooper, I.: Investigation of migration from paper and board into food development of methods for rapid testing. *Food Addit. Contam.*, **18**, 77-88 (2001).
15. Van den Houwe, K., Van Loco, J., Lynen, F., Van Hoeck, E.:

- The use of Tenax as a simulant for the migration of contaminants in dry foodstuffs: A review. *Packag. Technol. Sci.*, DOI: 10.1002/pts.2320 (2017).
16. Zurfluh, M., Biedermann, M., Grob, K.: Simulation of the migration of mineral oil from recycled paperboard into dry foods by Tenax®? *Food Addit. Contam.*, **27**, 909-918 (2013).
  17. Giannetti, V., Mariani, M.B., Mannino, P.: Monitoring of contaminants in recycled paperboard for food contact applications. *J. Sci. Food Agric.*, **97**, 2191-2198 (2017).
  18. Castle, L., Jickells, S.M., Gilbert, J., Harrison, N.: Migration testing of plastics and microwave-active materials for high-temperature food-use applications. *Food Addit. Contam.*, **7**, 779-796 (1990).
  19. EC. Commission Directive 97/48/EC of 29. July 1997 amending for the second time Council Directive 82/711/EEC laying down the basic rules necessary for testing migration of the constituents of plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuffs. No L 222/10 (1997).
  20. Jakubowska, N., Beldi, G., Peychès Bach, A., Simoneau, C.: Optimisation of an analytical method and results from the inter-laboratory comparison of the migration of regulated substances from food packaging into the new mandatory European Union simulant for dry foodstuffs. *Food Addit. Contam.*, **31**, 546-555 (2014).
  21. Triantafyllou, V.I., Akrida-Demertzi, K., Demertzis, P.G.: Migration studies from recycled paper packaging materials: development of an analytical method for rapid testing, *Anal. Chim. Acta.*, **467**, 253-260 (2002).
  22. Nerín, C., Asensio, E.: Migration of organic compounds from a multilayer plastic–paper material intended for food packaging, *Anal. Bioanal. Chem.*, **389**, 589-596 (2007).
  23. Lin, Q.B., Wang, T.J., Song, H., Wang, R.Z.: Kinetic migration of isothiazolinone biocides from paper packaging to Tenax and Porapak. *Food Addit. Contam.*, **28**, 1294-1301 (2011).
  24. López, P., Batlle, R., Salafrance, J., Nerín, C.: Efficiency of whole and skimmed powdered milk for trapping volatile compounds released from plastic containers in high-temperature applications. *J. Food Prot.*, **71**, 1889-1897 (2008).
  25. CEN (European Committee for Standardization). European standard EN 14338 on paper and board intended to come into contact with foodstuffs-conditions for determination of migration from paper and board using modified polyphenylene oxide (MPPO) as a simulant. standard approved by CEN on 3. November 2003 (2003).
  26. Aparicio, J.L., Elizalde, M.: Migration of photoinitiators in food packaging : A review. *Packag. Technol. Sci.*, **28**, 181-203 (2015).
  27. Biedermann-Brem, S., Kasprick, K., Simat, T., Grob, K.: Migration of polyolefin oligomeric saturated hydrocarbons (POSH) into food. *Food Addit. Contam.*, **29**, 449-460 (2012).
  28. Aznar, M., Vera, P., Canellas, E., Nerín, C., Mercea, P., Störmer, A.: Composition of the adhesives used in food packaging multilayer materials and migration studies from packaging to food. *J. Mater. Chem.*, **21**, 4358-4370 (2011).
  29. Wang, Z.W., Gao, S., Hu, C.Y., Wu, Y.M.: Modelling of migration from printing inks on paper packaging. *Packag. Technol. Sci.*, **28**, 357-366 (2015).
  30. Zülch, A., Piringer, O.: Measurement and modelling of migration from paper and board into foodstuffs and dry food simulants. *Food Addit. Contam.*, **27**, 1306-1324 (2010).
  31. Poças, M.F., Oliveira, J.C., Pereira, J.R., Brandsch, R., Hogg, T.: Modelling migration from paper into a food simulant. *Food Control*, **22**, 303-312 (2011).
  32. Triantafyllou V.I., Akrida-Demertzi, K., Demertzis, P.G.: A study on the migration of organic pollutants from recycled paperboard packaging materials to solid food matrices. *Food Chem.*, **101**, 1759-1768 (2007).
  33. Sanches-Silva, A., Andre, C., Castanheira, I., Cruz, J.M., Pastorelli, S., Simoneau, C., Paseiro-Losada P.: Study of the migration of photoinitiators used in printed food-packaging materials into food simulants. *J. Agric. Food Chem.*, **57**, 9516-9523 (2009).
  34. Feigenbaum A.E., Bouquant, J., Ducruet, V.J., Ehret-Henry, J., Marqué, D.L., Riquet, A.M., Scholler, D., Wittmann, J.C.: Guidelines of the commission of the European communities: a challenge for the control of packaging. *Food Addit. Contam.*, **11**, 141-154 (1994).
  35. Song, Y.S., Begley, T., Paquette, K., Komolprasert, V.: Effectiveness of polypropylene film as a barrier to migration from recycled paperboard packaging to fatty and high-moisture food. *Food Addit. Contam.*, **20**, 875-883 (2003).
  36. Choi, J.O., Jitsunari, F., Asakawa, F., Park, H.J., Lee, D.S.: Migration of surrogate contaminants in paper and paperboard into water through polyethylene coating layer. *Food Addit. Contam.*, **19**, 1200-1206 (2002).
  37. Jickells, S.: Determination of the potential for transfer from secondary packaging to foods and development of guidelines to reduce transfer to levels of no concern. Final report FSA Project number A03027 April 2004. April 2004. Accessed 10.06.2018, available from: [http://www.foodbase.org.uk/admintools/reportdocuments/525-1-921\\_Secondary\\_Packaging\\_Final\\_Report\\_A03027.pdf](http://www.foodbase.org.uk/admintools/reportdocuments/525-1-921_Secondary_Packaging_Final_Report_A03027.pdf).
  38. Castle, L.: Migration from recycled paper and board to dry foods. Research into the factors involved, leading to practical avoidance and amelioration measures. Report F. D. 04/07, CSL, York (2004).
  39. Triantafyllou, V.I., Akrida-Demertzi, K., Demertzis P.G.: Determination of partition behavior of organic surrogates between paperboard packaging materials and air. *J. Chromatogr. A*, **1077**, 74-79 (2005).
  40. Anderson, W.A.C., Castle, L.: Benzophenone in cartonboard packaging materials and the factors that influence its migration into food. *Food Addit. Contam.*, **20**, 607-618 (2003).
  41. Han, B., Ding, L., Su, R., Wang, L., Qi, W., He, Z.: Migration of photoinitiators from paper to fatty food simulants: experimental studies and model application. *Food Addit. Contam.*, **876-884** (2016).
  42. Koivikko, R., Pastorelli, S., Rodríguez-Bernaldo de Quirós, A., Paseiro-Cerrato, R., Paseiro-Losada, P., Simoneau, C.:

- Rapid multi-analyte quantification of benzophenone 4-methylbenzophenone and related derivatives from paperboard food packaging. *Food Addit. Contam.*, **27**, 1478-1486 (2010).
43. Tehrany, E.A., Desobry, S.: Partition coefficients in food/packaging systems: a review. *Food Addit. Contam.*, **21**, 1186-1202 (2004).
  44. Alnafouri, A.J., Franz, R.A.: A study on the equivalence of olive oil and the EU official substitute test media for migration testing at high temperatures. *Food Addit. Contam.*, **16**, 419-431 (1999).
  45. Han, W., Yu, Y., Li, N., Wang, L.: Kinetic migration of 4-cumylphenol and 4-t-butylphenyl salicylate from paper packaging to dry simulant Tenax TA. *Chinese Journal of Chromatography*, **32**, 1349-1355 (2014).
  46. Aurela, B., Kulmala, H., Soederhjelm, L.: Phthalates in paper and board packaging and their migration into Tenax and sugar. *Food Addit. Contam.*, **16**, 571-577 (1999).
  47. Barnkob, L.L., Petersen, J.H.: Effect of relative humidity on the migration of benzophenone from paperboard into the food simulant Tenax and modelling hereof. *Food Addit. Contam.*, **30**, 395-402 (2013).
  48. Ozaki, A., Ooshima, T., Mori, Y.: Migration of dehydroabietic and abietic acids from paper and paperboard food packaging into food-simulating solvents and Tenax TA. *Food Addit. Contam.*, **23**, 854-860 (2006).
  49. Bradley, E.L., Castle, L., Speck, D.R.: Model studies of migration from paper and board into fruits and vegetables and into Tenax<sup>TM</sup> as a food simulant. *Food Addit. Contam.*, **31**, 1301-1309 (2014).
  50. Aurela, B., Kulmala, H., Soederhjelm, L.: Investigation of migration from paper and board into food-development of methods for rapid testing. *Food Addit. Contam.*, **16**, 571-578 (2001).
  51. Suci, N.A., Tiberto, F., Vasileiadis, S., Lamastra, L., Trevisan, M.: Recycled paper-paperboard for food contact materials: contaminants suspected and migration into foods and food simulant. *Food Chem.*, **141**, 4146-4151 (2013).
  52. Van Den Houwe, K., Evrard, K.C., Van Loco, J., Lynen, F., Van Hoeck, E.: Migration of photoinitiators from cardboard into dry food: evaluation of Tenax® as a food simulant. *Food Addit. Contam.*, **33**, 913-920 (2016).
  53. Laine, C., Pitkänen, M., Ohra-aho, T., Gestranus, M., Ketoja, J.: Novel test approach for evaluating and modelling barrier properties of FCMs against MO contaminants. *Packag. Technol. Sci.*, **29**, 571-583 (2016).
  54. Chiara, C.: Study on migration of hydrocarbon contaminants from food contact materials in food. Accessed 10. 06. 2018, available from <https://dspace.uniud.cineca.it/handle/10990/881> (2017).
  55. Bradley, E.L., Castle, L., Speck, D.R.: A comparison of the migration of 'spiked' and 'intrinsic' substances from paper and board into raisins and into Tenax as a food simulant. *Packag. Technol. Sci.*, **28**, 509-517 (2015).
  56. Rubio, L., Sarabia, L.A., Ortiz, M.C.: Effect of the cleaning procedure of Tenax on its reuse in the determination of plasticizers after migration by gas chromatography mass spectrometry. *Talanta*, **182**, 505-522 (2018).
  57. Alfeeli, B., Taylor, L.T., Agah, M.: Evaluation of Tenax TA thin films as absorbent material for microfabricated preconcentration applications. *Microchemical J.*, **95**, 259-267 (2010).
  59. Nerín, C., Acosta, D.: Behavior of some solid food simulants in contact with several plastics used in microwave ovens. *J. Agric. Food Chem.*, **50**, 7488-7492 (2002).