

초코렛의 구조 변화가 포장재 인쇄 용매의 전이에 미치는 영향

안덕준* · 장현수 · 정지환 · 이진성 · 한상빈 · 도세호

충청북도 청주시 흥덕구 월명로 55 SPC팩 연구소

Effect of Structure Change of Chocolate on Migration Behavior between Chocolate and Packaging Printing Solvent

Duek-Jun An*, Hean-Su Jang, Ji-Hwan Jeong, Jin-Seong Lee, Sang-Bin Han, and Se-Ho Do

Chungcheongbuk-do Cheongju-si Heungdeok-gu Wolmyeong-ro 55 SPC Pack Reseach Center

Abstract Migration behavior of printing ink solvents on three types of chocolates with different fat content and fat compositions (different crystallinity) was investigated. Even though chocolate cream (29%) has lower fat content (29%) than that of chips (48%), it showed higher degree of migration. However, with increasing temperature, degree of migration was depended on mainly fat content. This result indicated that degree of migration was mainly affected by crystallinity at below melting point of chocolate, but the effect was diminished as the temperature was close to melting temperature.

Keywords Printing ink solvent, Migration, Chocolate

서 론

가공 식품의 급속한 발달을 통한 식품 산업은 고부가가치화는 필연적으로 식품 포장 산업의 발달을 가져오고 있다. 이러한 식품 포장의 중요한 기능의 하나인 소비자의 제품에 대한 관심 유발을 위하여, 제품 표면의 인쇄는 포장의 필수 과정이 되고 있다. 그러나 포장재 인쇄 과정에 사용되는 유기 용매가 내용물로 전이될 가능성이 보고 되면서, 이에 대한 주의가 요구되고 있다⁽¹⁾. 최근 포장재에 잔존하고 있는 유기 용매의 내용물로의 전이 현상 및 이로 인한 이취 발생 가능성에 대한 많은 연구가 진행되고 있다. 또한 몇몇 연구는 이러한 포장재 잔류 용제와 내용물로의 전이 현상의 원인을 밝히는 연구를 진행하였다⁽¹⁻⁵⁾. 그 결과에 의하면, 지방 및 수분 함량을 비롯한 식품의 구성 성분에 따라 잔존 용제의 전이량이 많은 영향을 받으며, 그 영향 정도는 용제의 극성 성분과도 밀접한 관계를 가지고 있는 것으로 보고되었다. 또한 부수적으로 용제의 설탕으로의 전이

량 측정 과정에서 설탕 성분의 crystalline 구조가 전이를 저해한다는 실험 결과⁽⁶⁾를 얻게 되었으나, 구조에 따른 용제 전이량의 변화에 대한 결과를 도출하기 위해서는 추가적인 실험이 필요하였다.

따라서, 이번 실험의 목적은 결정도 (crystallinity) 각기 다른 초코렛의 녹는점을 결정하고 이 녹는점 및 이하 그리고 이상 점에서의 포장 용제의 전이량을 측정함으로써 결정도가 전이량에 미치는 영향을 알 수 있게 된다. 온도는 녹는점 이하는 25°C, 녹는점인 35°C 그리고 녹는점 이상인 45°C를 선택하였다. 포장 용제로는 각기 다른 화학적 특징을 가지고 있는 헥세인, 에틸 아세테이트, 메틸 에틸 케톤, 톨루엔 그리고 이소프로판올 등 5가지를 사용하였다.

재료 및 방법

1. 용매

99.9% 순도를 가지고 있는 hexane, ethyl acetate, methyl ethyl ketone, toluene 그리고 isopropanol을 Fisher Scientific Co.에서 구입하였으며, 지방산 분석에는 hydroxide, methanolic solution of BF₃ (12.5% BF₃ 함유), hexane 그리고 anhydrous sodium sulfate를 Fisher Scientific Co에서 구입하였다. Sodium chloride는 Aldrich Co에서 구입하여 사용하였다.

*Corresponding Author : An, DuekJun
Chungcheongbuk-do Cheongju-si Heungdeok-gu Wolmyeong-ro
55 SPC Pack Reseach Cente
Tel : +82-010-5272-4330-, Fax : +82-0505-073-0959

2. 초코렛

식품 회사에서 구한 3가지 초코렛 (초코렛 칩, 리커, 크림)을 알루미늄 호일로 포장하여 냉장고에서 저온 보관하였다. 이것들은 분석 결과 각기 다른 지방 함량과 지방산 조성을 가지고 있으며, 따라서 녹는점도 서로 상이하다.

3. 지방 함량 및 지방산 조성 분석

지방 함량 및 지방산 조성은 Paquot and Haufenne (1987) 방법⁽⁷⁾을 사용하였다. 분석에 사용된 기체 크로마토그래피(미국, Varian Co.)는 flame ionization 감지기를 가지고 있으며, 컬럼은 supelcowax 10을 사용하였다. 조작 조건은 주입구 230°C, 컬럼 145°C, 감지기 230°C이며, 이동상 기체로는 수소를 사용하였다. 지방산 성분에 대한 identification은 기준 지방산 물질과의 비교를 통해 수행하였다.

4. 녹는점 분석

각각의 초코렛 0.3 g을 Bristoline 社의 분광계 및 온도계를 가지고 있는 가열 현미경(일본, Fujimoto co.)의 발열판에 놓고 녹는점을 측정하였다. 온도를 분당 0.2°C씩 상승시키면서 결정(crystallinity)이 사라지는 첫 번째 그리고 마지막 지점 사이에서의 온도와 소요 시간을 기록하였다.

5. 평형일의 측정

포장 용제와 식품 성분간의 전이 정도를 측정하는데는 분배 계수를 이용하는데, 먼저 각각의 온도(25, 35, 45°C)에서 샘플이 있는 상태에서의 용제의 headspace와 샘플이 없는 상태에서의 용제의 headspace의 차이가 변하지 않고 일정한 지점을 평형일로 기록하였다.

6. 분배 계수의 측정

분배 계수는 평형으로 발생하는 열 역학의 직접적인 결과에 의해 초래되는 현상이며, 주어진 온도에서 두 용매 사이에 어떤 물질의 분배가 평형에 도달 할 때의 그 물질의 분배 정도를 나타낸다. 포장에서 분배 계수는 단위가 없으며, 어떤 용매의 한 부분에서의 농도와 다른 부분에서의 농도비를 나타낸다. 이번 실험에서 분배 계수 (Kp) 값은 다음과 같이 측정되었다. 70 ml 유리병에 각각의 초코렛 샘플 (5.0 gram)을 채운 뒤에, 샘플을 채우지 않은 유리병과 함께 각각 밀봉한다. 각각의 포장 용제 0.1, 0.2, 0.4, 0.8 µl를 각기 유리병에 주입한 후, 25, 35, 45°C에 보관한다. 미리 정해진 샘플과 용제와의 평형 시간이 경과 한 후에, 일정량을 채취하여 기체 분석을 실시하였다. 분석에 사용된 기체 크로마토그래피는 flame ionization 감지기를 가지고 있으며, 컬럼은 DB-1을 사용하였다. 조작 조건은 주입구 230°C, 컬럼 70°C, 감지기 230°C이며, 이동상 기체로는 수소를 사용

하였다. 실험은 3회 반복됐으며, 결과는 다음의 식에 의해 측정되었다⁽⁸⁾

$$K_p = \frac{(\text{wt. of in headspace in blank}) - (\text{wt. of solvent in headspace in with sample})}{\text{wt of sample}} \\ \frac{(\text{wt. of solvent in 1 ml headspace in bottle with sample})}{\text{density of air}}$$

결과 및 고찰

1. 지방 함량 및 결정도 분석

3가지의 초코렛 샘플의 지방 함량을 헥세인 추출법으로 측정한 결과 (Table 1), 초코 칩 (25.4%) < 초코 리커 (28.9%) < 초코 크림 (48.4%)의 순서를 보여 주었다. 가열 현미경을 이용하여 각각의 초코렛 녹는점을 측정한 결과, 초코 칩이 가장 높은 녹는 점 온도 및 완전하게 녹는데 가장 긴 시간을 필요로 하였으며, 초코 칩은 25°C에서 다른 샘플보다 높은 녹는점을, 35°C에서도 상대적으로 높은 결정도 (crystallinity)를 보여 주었다. 그러나 45°C에서는 완전히 녹는 특성을 보여 주었다. 리커는 25°C에서는 결정 상태이지만, 35°C에서는 부분적으로 그리고 45°C에서는 완전하게 녹는 특성을 보여 주었다. 크림은 25°C에서 다른 샘플보다 가장 결정도가 작았으며, 35, 45°C에서는 완전히 녹아 결정도는 거의 사라진 상태이다.

2. 지방산 구성 성분

각각의 지방은 다양한 지방산 조성 (tristearin, tripalmitin, triolein 그리고 trilinolein)을 가지고 있다. 이들 가운데 녹는 점은 tristearin (72.5°C) > tripalmitin (66°C) > triolein (5.5°C) > trilinolein이다. Table 2는 각각의 초코렛 샘플에 존재하는 triglyceride 의 비율을 표시하였다.

초코렛 칩은 가장 높은 녹는점을 보이는데 이것은 녹는

Table 1. Melting range of chocolate samples

Sample (% fat)	Starting point	Ending point	Time (min.)
Chip	35.5°C	37°C	12
Liquor	35°C	36.5°C	10
Cream	34°C	35°C	4

Table 2. Analysis of fat component

Sample	Fatty acid ¹	Ratio	High melting F.A : low melting F.A ratio
Chip	P, S, O, L	3.3:4.8:3.6:1.0	1.76:1.00
Liquor	P, S, O, L	2.9:4.6:4.1:1.0	1.47:1.00
Cream	P, S, O, L	2.8:4.1:4.5:1.0	1.25:1.00

¹P is Palmitic acid, S is Stearic acid, O is Oleic acid, L is Linoleic acid

점이 높은 tristearin과 tpalmitin 이 상대적으로 많이 존재하여 25°C와 35°C에서 샘플 자체가 결정도를 유지한다.

3. 평형일의 측정

각각의 온도 그리고 용매의 평형일을 측정하였다. 평형점은 control 과 샘플이 있는 vial 의 headspace 차이가 변하지 않은 시간으로 측정하였다. 25°C에서 isopropanol 과 methyl ethyl ketone 의 평형일은 one day이지만, toluene, ethyl acetate 그리고 hexane은 3일이 평형에 도달하는데 필요한 시간이었다. 35°C에서는 toluene (3일)을 제외한 다른 용제는 평형에 2일이 필요하였으며, 45°C에서는 모든 용제가 1일만에 평형에 도달하였다. 이러한 결과는 온도가 상승함에 따라 샘플의 결정도의 감소 및 용제의 분자 운동의 증가로 인하여 샘플로의 흡수 속도가 증가한다는 결과를 보여 주는 것이다.

4. 분배 계수 (Kp)

25°C 초코렛 세 가지 샘플의 분배 계수를 25°C에서 측정하였다. 용제의 농도는 10에서 150ppm 사이이며, 이 농도 범위에서 분배 계수는 농도에 영향을 받지 않고 일정한 분배 계수 값을 보여 주었다 (Table 3).

측정된 분배 계수 (Table 4)에서, 분배 계수의 순서는 크림 > 리커 > 칩이며, 이것은 지방 함량과 함께 결정도가 분배 정도에 영향을 미친다는 점을 보여 주는 것이다. 즉, 48%의 지방 함량을 갖는 리커가 구조적인 결정도 차이가

Table 3. Partition coefficient value at different concentration of each solvent

Solvent	Concentration (ppm)	Partition coefficient value
Hexane	12.95	0.02607
	21.88	0.02457
	51.88	0.02728
	104.03	0.02237
Toluene	17.07	0.06875
	34.08	0.06902
	68.17	0.06636
	136.33	0.06264
Isopropanol	15.44	0.06049
	30.88	0.06586
	61.75	0.06006
	125.50	0.05948
Ethyl acetate	17.57	0.03285
	35.21	0.03509
	70.29	0.03573
	140.58	0.03050
Methyl ethyl ketone	15.70	0.04097
	31.41	0.04275
	62.94	0.03924
	126.13	0.04087

Table 4. Average Kp value for each solvent at 25°C

Solvent	Chips	Liquor	Cream
Toluene	0.06669	0.10630	0.16992
Isopropanol	0.06147	0.09731	0.10290
MEK	0.04096	0.07638	0.07862
Ethyl acetate	0.04454	0.04408	0.05657
Hexane	0.02507	0.03421	0.04995

적은 칩 (25% 지방) 보다는 높은 전이 정도를 나타낸다. 그러나, 29%의 지방 함량을 갖는 크림은 지방 함량이 많은 리커보다 높은 분배 계수를 나타낸다. 이것은 25°C에서는 지방 함량보다 결정도가 더 큰 영향을 전이도에 영향을 미친다는 사실을 보여 주는 것이다.

35°C와 45°C 높은 온도에서 각각의 용제의 분배 계수의 증가 순서는 25°C와 같다 (Table 5, 6): 톨루엔 > 아이소프로판올 > 메틸 에틸 케톤 > 에틸 아세테이트 > 헥세인. 그러나 35°C에서는 모든 샘플의 구조의 결정도가 감소하여 샘플들 간의 구조적인 차이는 많아 감소 할 것이고 대신에 지방 함량이 보다 더 중요한 분배 계수 결정 요인이 된다. 따라서 분배 계수 순서는 liquor(48.4%) > cream (28.9%) > chips (25.4%)이다. 45°C에서는 각각의 샘플의 구조는 더욱 결정도가 감소하여 단지 지방 함량만이 분배 계수 결정 요인이 된다. 샘플간의 분배 계수 순서는 35°C와 동일하며 그 차이가 뚜렷해졌다. 온도가 높아짐에 따라, chip 과 liquor의 결정형 구조는 비결정형 구조로 변하고, 용제의 비결정형 구조로의 흡수가 결정형 구조보다 원활하게 이루어짐으로 분배 계수는 증가하게 되는 것이다. 그러나 cream은 이미 비결정형 구조이므로 온도 상승에 따른 구조의 추가적인 변화 및 분배 계수의 변화는 크지 않다. 따라서 고온에서는 결정형 구조가 비결정형 구조로 변하게 되며, 이때의 분배 계수는 지방 함량에 의해서만 결정되게 된다.

Table 5. Average Kp value for each solvent at 35°C

Solvent	Chips	Liquor	Cream
Toluene	0.09419	0.18320	0.17583
Isopropanol	0.07997	0.15953	0.10222
MEK	0.07221	0.09382	0.08587
Ethyl acetate	0.04636	0.06849	0.05768
Hexane	0.04106	0.05969	0.05499

Table 6. Average Kp value for each solvent at 45°C

Solvent	Chips	Liquor	Cream
Toluene	0.10729	0.22067	0.17489
Isopropanol	0.09070	0.16959	0.10937
MEK	0.08311	0.11154	0.08646
Ethyl acetate	0.05214	0.08023	0.05943
Hexane	0.04585	0.07077	0.05374

요 약

식품과 포장재의 상호 작용 정도를 나타내는 분배 계수는 포장재의 구조 및 특성은 물론이고 내용물의 구조적 특성 그 중에서도 결정도 (crystallinity)에 의해서도 많이 좌우되고 있다. 온도의 상승에 따른 식품 성분의 결정도 상실은 내용물과 포장재의 상호 작용 증가를 초래하고 있다. 따라서, 최근 가공 식품 개발의 큰 부분을 차지하고 있는 즉석 식품의 경우 제조시 가열은 물론 소비자에 의해 한번 더 가열된다는 점에서 내용물과 포장재의 상호 작용에 의한 이취 발생 및 식품 안전성에 부정적인 요인이 될 수 있다는 점에서 이에 대한 체계적인 연구가 필요하다고 하겠다.

참고 문헌

1. Gilbert, S. G., Migration of minor constituents from food packaging materials. *J. Food Sci.*, Vol. 41, pp 955-958 (1976).
2. Halek, G. W., and Hatzidimitriu, E., Partition coefficients of food package printing ink solvents in soybean oil, chocolate

liquor, and a high fat baked product. *J. Food Sci.* vol 53. pp 568-570, 596 (1988).

3. Halek, G. W. and Chan, A. Partitioning and absolute flavor threshold interactions of aliphatic food packaging solvent homologs in high fat cookies. *J. Food Sci.* vol 59. pp 420-423 (1994).
4. Heasook, Kim-Kang, Volatiles in packaging materials. *Critical Reviews in food science and nutrition.* pp 255-304 (1990).
5. Konczal, J. B., Harte, B. R., Hoojjat, P., Giacini, J. R. Apple juice flavor compounds sorption by sealant films. *J. Food Sci.* vol 57. pp 967-972 (1992).
6. Hartel, R. W., Controlling sugar crystallization in food products. *Food Technology.* vol 11. pp 99-107 (1993).
7. Paquot, C. and Haufenne, A. Standards methods for the analysis of oils fats and derivatives, 7th. Revised and enlarged edition, pp 123-129. Blackwell scientific publications. Boston. MA.
8. Halek, G. W. and Levinson, J.. J., Partitioning behavior and off-flavor thresholds in cookies from plastic package film printing ink compounds. *J. Food Sci.* vol 53. pp 1806-1808, 1822 (1988).

투고: 2019.07.18 / 심사완료: 2019.08.05 / 게재확정: 2019.08.06