

## 저장 조건에서의 플라스틱 포장재와 지방산의 전이도 측정

안 덕 준

선문대학교 응용생물과학부 식품과학전공

### Migration Behavior of Fatty Materials into the Selected Plastic Film During Storage

Duek-Jun, An

Division of Food Resources and Manufacturing, SunMoon University

#### Abstract

Increasing use of plastics in food packaging materials has led to the issue of food-plastic packaging materials's mutual interactions. Although the plastic packaging materials are generally considered as inert, migration and sorption of fatty materials are some of the problems associated with their use. So, this work investigated the compatibility of three structurally different polymers, polypropylene (PP), polyethyleneterephthalate (PET) and ethylene vinyl alcohol copolymer (EVOH) with some structurally different food fats. The main goal was to study the sorption of food fats by the plastic films and to see what extent mechanical properties of the plastic films was affected by plasticization effect due to sorption of fatty materials.

PP, PET, and EVOH films was immersed in pure triglycerides, and then extracted with hexane and analyzed for the amounts of fat migrated. The sorbed films were also investigated for change in mechanical properties. Result showed that structural factor of the films and fatty materials plays important role in th migration process. The fat with the simplest structure are migrated more easily that the fat with more complex structure. However, structural effect of migration was varied according to degree of crystallinity and density of plastic films. In addition to that, polarity of plastic film was affected migration of fatty materials significantly. Additional research is needed to justify the reason why migration of fatty materials into the films was affected by polarity and structural integrity.

**Key word:** migration, PET, PP and EVOH, polarity of plastic films

#### 서 론

---

Corresponding author: Duek-Jun An, Division of Food Resources and Manufacturing, SunMoon University #100 KalSan-Ri, TangJeong-Myeon, Asan-Si, ChungNam, Korea 336-840

즉석 식품의 다양한 개발은 식품 산업의 중요한 부분으로 발전하고 있으며, 가공 식품의 개발 및 제품 출시의 상당 부분도 전자레인지와 같은 간편한 조리

기구를 이용하는 제품들이 주류를 이루고 있다. 그러나 현재 까지 그러한 식품을 담고 소비자에게 전달 되고 식품과 함께 가열되는 식품 용기에 대한 연구는 국내에서 매우 미진한 수준이다.

90년대 중반에 발생했던 과자 포장재에서의 인쇄 용제 검출 문제<sup>(1-8)</sup>, 과일 주스 금속 캔에서의 중금속 검출 문제<sup>(9)</sup> 에서부터 최근에는 즉석 유탄면 용기에서의 환경 호르몬 의심 물질의 검출<sup>(10-13)</sup> 등 즉석 식품 발달 및 보급 확대에 의한 포장재의 안전성 문제가 중요한 이슈로 부각되고 있는 상황에서 정확한 연구 결과를 바탕으로 하는 용기 및 리드 필름의 안전성 및 식품 품질 개선 차원에서의 연구 개발이 절실한 실정이다.

현재까지의 연구 결과를 종합해 보면 저장 중 지방 성분과 포장재의 상호 반응이 일어나는 것으로 알려지고 있으며 전이 정도는 필름의 특성과 지방의 종류에 따라 전이 정도는 매우 달라지는 것으로 보고되고 있다. 그러나 포장재 및 지방의 구조에 따라 전이 정도가 어떻게 영향을 미치는지에 대한 연구 및 결과는 매우 미진한 상태이다.

따라서 이번 연구에서는 즉석 식품 용기에 사용되고 있는 폴리프로필렌 (PP)과 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET) 그리고 에틸렌 비닐알콜 폴리머 (EVOH) 식품에 기본적으로 존재하는 대표 지방산과의 상호 반응 (전이도) 정도를 측정함으로써 전이도에 영향을 미치는 인자를 확인하려고 하였다.

각각의 포장재와 지방 (tripalmitin, tristearin, triolein, trilinolein, trilinolenin) 와의 전이 정도를 접촉 시간에 (1 일 에서 30 일 까지) 따라서 중량 변화 및 필름으로의 흡수 정도를 기체 분석기를 통하여 분석 하였다. 이런 실험 결과를 통하여 즉석 식품 포장재와 포장재와의 전이 반응의 원인을 밝힘과 동시에 전이 정도를 최소화 할 수 있는 식품에 따라 포장재의 설계에도 이용하고자 한다.

## 재료 및 방법

### 플라스틱 포장재

포장재로는 PP (polypropylene) 와 PET (poly-

ethylene terephthalate) 그리고 EVOH 를 사용하였다. EVAL Co. of America에서 제공한 EVOH 는 44 mol % 의 에틸렌 함량을 가지고 있다.

### 식품 샘플

대표 지방산으로는 (tripalmitin, tristearin, triolein, trilinolein, trilinolenin)을 선택하였다.

### 플라스틱 필름의 물리적 성질 측정

우선 두께 측정용 micrometer를 이용하여 필름의 두께를 5 회 측정하였으며, 밀도는 ASTM D 1505-68 방법<sup>(14)</sup>을 이용하였으며, 재료는 비커, 2000 ml 실린더, 교반 장치, 물, 아이소 프로판올, carbon tetrachloride, ethanol 그리고 6 개의 보정 플라스틱 필름을 사용하였다. 결과는 다음 식을 이용하여 측정하였다.

$$X = a + ((x-y)(b-a)/(z-y))$$

여기서 a, b 는 측정하고자 하는 샘플의 위아래에 놓인 보정 플라스틱 필름의 밀도임

y, z 는 두 보정 플라스틱 (a, b) 의 실린더 밑에서부터의 거리를 말함

x 는 측정하고자 하는 샘플의 실린더 밑에서부터의 거리를 말함

### 플라스틱 포장재와 지방산의 전이도 측정

각각의 지방산 (stearic acid, oleic acid, palmitic acid, linoleic acid, linolenic acid) 의 메틸 에스터를 이용해서 calibration curve를 0.1 µg/µg에서 100 µg/µg 농도 범위의 4 지점에서 측정하여 작성하였다. 포장재를 가로 × 세로 각각 2 cm 크기로 절단하여 세척한 후, 이것을 각각의 지방 10 gram을 담은 petri dish 에 넣고, 30 일 동안 실온에 방치하여 sorption 정도를 측정하였다. 1일, 5일, 10일, 15일, 20일, 25일, 30일 간격으로 필름을 꺼내어, 표면을 적당한 방법으로 세척하였다. 또한 이들 필름을 따로 전자레인지로 가열 한 후 표면을 적당한 방법으로 세척하였다. 역시 세척한 필름은 Pa-

quot and Hautfenne method<sup>(15)</sup>에 의해서 지방 추출 및 esterification 화 시킨 뒤, 가스 크로마토그래피 분석 (Supelcowax-1-capillary column)을 통해서 얻은 peak area를 calibration curve에 대입하여 각각의 포장재에 sorption 된 지방의 함량을 측정하였다. 이 때 얻어진 값은 triglyceride와 지방산이 methyl ester로 전환되는 화학 비례식을 이용하여 지방의 함량으로 전환하였다.

### 결과 및 고찰

#### 즉석 전자레인지 식품에 사용되는 포장재의 물리적 특징 측정

각 필름의 밀도 (ASTM D 1505-68)와 결정도 (crystallinity)를 volumetric method by Runt (1986)에 의해 측정하였다. 밀도의 크기는 PET (1.448) > EVOH (1.182) > PP (0.906)이며, 결정도는 EVOH (0/67) > PET (0.66) > PP (0.60)의 순서로 측정되었다. 지방산을 비롯한 각 중요 식품 성분과의 반응 후의 필름의 물리적 특징의 변화를 측정하였다. 예상과는 달리 식품 성분의 전이에 의한, 필름의 plasticization effects는 나타나지 않았다. 즉 elongation of film은 약간 있었으나, tensile strength와 stress-strain curve의 기울기 등은 큰 변함이 없었다 (Table 1). 이러한 결과는 비록 식품 성분의 전이가 포장재로 이루어진다고 하여도 플라스틱 포장재의 물리적 특성을 변화시키지는 못한다는 점을 말해주고 있다.

#### 저장 조건에서의 포장재와 내용물의 전이도 측정

다음의 Table 2 - 4은 각각의 필름의 각 지방성분의 sorption 정도를 보여 주고 있다. 결과에서 보듯이, PP의 경우는 10일이 지나가면 sorption 양에는 변화가 거의 없었으며, 지방산의 탄소수가 길어질수록 그리고 이중 결합의 수가 많을수록 sorption 양이 감소하였다. 이러한 경향을 다른 필름에서도 동일하게 나타난다. 또한 EVOH와 PET와 같은 고밀도 및 고결정 필름에서는 지방의 sorption 정도가 매우 줄어들음을 발견할 수 있었다. 이러한 결과는

다음과 같이 해석할 수 있다. 탄소수의 길이가 길어짐에 따라 우선 지방산의 부피가 증가되고 이에 따라 permeation 원칙에 따라 포장재의 빈틈을 찾기가 어려워지며, 이중 결합이 증대됨에 따라 지방산의 구조가 일정한 각도로 휘게 됨으로 필름의 투과하기가 매우 어려워지게 되는 것이다. 또한 필름의 결정도가 증가함에 따라 전이도가 현저히 줄어드는 결과를 통해 전이량 예측에 식품의 성분 뿐 만 아니라, 포장재의 구조도 동시에 포함해야 함을 보여 주었다.

이러한 결과는 Table 2 - 4의 모든 포장재의 실험 결과에서 잘 나타나고 있다. 또한 특이한 점은 결정도는 PP보다 크지만 밀도가 작은 EVOH 필름의 지방 전이도가 매우 낮게 나타난다는 점이다. 이러한 현상은 필름과 지방산의 극성도와 밀접한 관계가 있는 것으로 보인다. 즉 극성 성질을 가지고 있는 EVOH 필름이 비극성 성질의 지방산을 강하게 흡착하지 않고 밀어내는 성질을 가지고 있어 이러한 결과를 유발한 것으로 생각된다. 또한 상대적으로 결정도 및 밀도가 낮은 필름은 높은 필름보다 지방산의 길이 및 이중 결합의 첨가에 덜 민감하게 전이도가 감소하는 것으로 판단된다. 이것은 필름의 내부 구조가 더 단단할수록 내용물의 구조의 변화에 더욱 민감하다는 점을 설명해주는 것이다.

### 결론

식품 성분의 전이가 포장재로 이루어진다고 하여도 플라스틱 포장재의 물리적 특성을 변화시키지는 못한다는 점의 결과는 그 동안 즉석 식품의 장기 저장 시 포장재의 차단성이 저하될 수 있다는 우려를 불식시키는 중요한 결과를 제시하였다고 생각한다.

탄소수의 길이가 길어짐에 따라 우선 지방산의 부피가 증가되고, 이중 결합이 증대됨에 따라 지방산의 구조가 일정한 각도로 휘게 됨으로 필름을 투과하기가 매우 어려워지게 되는 것이다. 또한 필름의 결정도가 증가함에 따라 전이도가 현저히 줄어드는 결과를 통해 전이량 예측에 식품의 성분 뿐 만 아니라, 포장재의 구조도 동시에 포함해야 함을 보여 주었다.

## 감사의 글

이번 연구에 포장재 및 내용물을 지원해 주신 제일제당에 감사 드립니다.

## 참고 문헌

- Gilbert, S. G. Migration of minor constituents from food packaging materials. *J. Food Sci.* 41 : 995 (1976)
- 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.* 53: 568 (1988)
- Heydanek, M. G. Jr., Woolford, G., and Baugh, L. C. Premiums and coupons as a potential source of objectionable flavor in cereal product. *J. Food Sci.* 44: 850 (1979)
- Heasook, Kim-Kang. Volatiles in packaging materials. *Critical Reviews in Food science and Nutrition.* 29: 255 (1990)
- Ashby, R. Migration from polyethylene terephthalate under all conditions of use. *Food Additives and Contaminants* 5: 485 - 492 (1988)
- Lawson, G. and Lawson, C, Contaminant migration from food packaging laminates used for heat and eat meals *Fresenius J. Anal. Chem.* 354: 483 (1996)
- Bieber, W. D., figge, K. and Koch, J. : Interaction between plastics packaging materials and food stuffs with different fat content and fat release properties. *Food Additives and Contaminants.* 2(2), 113 (1985)
- 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.*, 59(2), 420 (1994)
- 이덕행. 식품중의 미량 금속에 관한 조사 연구 (통조림 식품의 금속 용출 변화 및 수은 함량에 대하여). *서울시 보건 연구소 보* 11: 181 (1975)
- 조남준, 김복순, 허향록. 이규남. Polystyrene 용기중의 잔존 휘발성 물질에 관한 조사. *서울시 보건 환경 연구소*
- 김복성, 이종욱, 김영주. 합성 수지제 용기 중 잔존 모노머에 관한 연구 (II). *국립보건원보* 18:383 (1981)
- Lau, O.W., Lung, M. T. & Mok, C. S. Distillation-extraction of styrene migrations from polystyrene containers to foods by gas chromatography. *International Journal of Food Science and Technology* 30:397-404 (1995)
- Kinigakis, P., Milts, J, and Gilbert, S.. G. : Partition of VCM in plasticized PVC/Food simulant system. *J. Food Processing and Preser.* 11, 247 (1987)
- A.S.T.M. : Standard test methods for density of plastics by the density-gradient technique. *Annual Book of A.S.T.M. Standards*, 530 (1979)
- Paquot, C. and Hautfenne, A. : Standard methods for the analysis of oils fats and derivatives. 7th. revised and enlarge edition.: 123 (1987)

**Table 1. Physical properties of various plastic films**

Packaging material	Elongation (%)	Stress at peak (MPa)	Tensile strength (PSI)
PP	48	154	11016
PP in tripalmitin	46	147	10116
PP in triolein	51	145	11002
PP in trilinolein	53	151	11231
PP in trilinoenin	47	152	10893
PET	38	71	5426
PET in tripalmitin	45	76	5514
PET in triolein	52	82	5789
PET in trilinolein	57	79	5472
PET in trilinolenin	60	80	5537

**Table2. Compatibility of Polypropylene with some typical food fats( $\mu\text{g}/4\text{cm}^2$ )**

Time(day)	TPA	TStA	TOA	TLinA	TLNA
1	97	64	21	8	3
5	121	115	67	53	8
10	195	171	106	43	12
15	201	186	107	59	11
20	203	183	112	57	14
25	199	187	114	61	16
30	204	178	103	60	12

TPA: tripalmitin, TStA: tristearin, TOA: triolein, TrinA: trilinolein, TLNA: trilinolenin

표 3. 대표적 지방 물질의 PET 필름으로의 전이 정도  
( $\mu\text{g}/4\text{cm}^2$ )

Time(day)	TPA	TStA	TOA	TLinA	TLNA
1	34	21	4	4	1
5	57	20	3	3	1
10	51	37	6	7	1
15	48	38	11	4	3
20	50	34	9	6	5
25	50	41	10	6	5
30	49	38	12	7	5

TPA 는 tripalmitin, TStA 는 tristearin, TOA 는 triolein, TrinA 는 trilinolein, TLNA 는 trilinolenin

표 4. 대표적 지방 물질의 EVOH 필름으로의 전이 정도  
( $\mu\text{g}/4\text{cm}^2$ )

Time(day)	TPA	TStA	TOA	TLinA	TLNA
1	7	3	2	1	0
5	6	2	1	0	0
10	11	4	2	3	2
15	13	4	4	2	3
20	11	3	1	2	1
25	10	4	3	1	1
30	12	4	4	2	2

TPA 는 tripalmitin, TStA 는 tristearin, TOA 는 triolein, TrinA 는 trilinolein, TLNA 는 trilinolenin