

종이포장재로부터 잠재적 휘발성 오염물질의 기체상을 통한 식품으로의 이행

- 연구노트 -

최진옥¹ · 이광수² · 이동선^{1*}

¹경남대학교 식품생명공학부

²부산지방식품의약품안전청

Migration of Potential Volatile Surrogate Contaminants from Paper Packaging into Food through Gas Phase

Jin Ok Choi¹, Kwang Soo Lee² and Dong Sun Lee^{1*}

¹Division of Food Science and Biotechnology, Kyungnam University, Masan 631-701, Korea

²Busan Regional Food & Drug Administration, Busan 608-829, Korea

Abstract

The migration potential of volatile organic solvents widely employed in the printing process of food packaging was investigated by using a closed experimental system, which contained a food sample and a paper sheet spiked with the contaminant solvents. The studied organic compounds included toluene and *p,m,o*-xylene which are relatively highly volatile. Typical food samples of caramel, beef jerky and butter were selected based on their chemical composition and were assigned to the migration system at 10, 25 and 40°C. The equilibrated migration level was very high with almost complete transfer in the butter with high fat, while caramel of high carbohydrate content and beef jerky of high protein showed migration degree of 37~56% and 37~77%, respectively. Temperature did significantly influence the migration on beef jerky with higher level at higher temperature. There was no difference in the migration level among the solvents.

Key words: volatile organic compounds, migration, headspace, paperboard, GC-FID analysis

서론

사회여건과 식품소비문화의 변화 등으로 식품의 소비 패턴도 다양하게 변하고 있으며, 이에 따라 가공식품의 다양화, 특성화 등으로 즉석식품 및 테이크아웃 식품에 대한 수요는 급속한 증가를 보이는 추세이다. 특히 가족단위의 핵가족화, 여성노동인력의 증가, 소득수준의 향상 등에 따라 소비자들은 간편식품을 선호하게 되었다. 이러한 간편식품 중에는 식품을 용기 포장된 상태로 그대로 또는 간단한 가열이나 조리 과정만 거치도록 되어있다.

간편식품에서는 식품포장은 운반 및 보호성의 기능과 함께 편의성 제공기능이 강조된다(1). 하지만 어떤 식품포장이든 이러한 기능에 부가하여 식품의 품질과 안전성을 확보하는 것이 전제되어야 한다. 특히, 상품의 판매를 촉진하기 위한 목적인 광고 문구뿐만 아니라 소비자에게 상품의 정보를 제공하기 위한 필수기재사항의 표기 등으로 인하여 포장 표면의 인쇄는 불가피한 것이지만, 인쇄에 사용된 용매 등의 휘발성 물질의 이행에 대한 우려가 제기된다(2). 포장의 인쇄는 대부분 겉면에 이루어지지만, 포장된 식품으로의 직접적인 접촉에 따른 확산 이행과 휘발성 물질의 기체상을 통한

이행으로 이루어지게 되며, 이로 인하여 식품에 이미와 이취 등을 발생시키게 된다. 이는 소비자와 생산자에게 있어 식품 위생적인 측면뿐만 아니라, 관능적 품질의 측면에서도 중요한 사항으로 많은 연구자들의 연구 대상이 되는 부분이기도 하다. 따라서 포장재의 잔류 오염물질의 식품으로의 이행과 관련한 많은 연구들이 이루어져 왔다(3-6). 그러나 포장재로부터 식품으로의 잠재적 오염물질의 이행에 관한 연구의 대부분은 식품과 직접접촉에 대한 것이 대부분을 차지한다. 많은 경우 인쇄물질을 용해시키는 데 사용되는 용매들은 휘발성 물질로서 포장내 빈공간의 기체상을 통하여 이행이 이루어지고, 이에 는 식품, 기체, 포장 사이의 평형관계가 중요한 역할을 하지만 이에 대한 연구는 아주 제한적으로만 이루어져 왔다(7). 특히 종이 포장재는 비교적 투과성이 높아서 외면의 인쇄에 사용된 휘발성 물질이 전자레인지 등의 가열이나, 보관 중에 내부의 식품으로 이행될 가능성이 아주 높다.

따라서 본 연구에서는 즉석식품 및 편의성 가공식품에 많이 사용되는 종이포장재로부터 기체상을 통하여 고체 식품으로 이행되는 휘발성 용매의 거동을 연구하였다. 포장식품의 저장 또는 유통과정에서 휘발성 물질의 포장으로부터의 이행조건을 모사하기 위하여 단순화시킨 밀폐시스템을 고안

*Corresponding author. E-mail: dongsun@kyungnam.ac.kr
Phone: 82-55-249-2687, Fax: 82-55-249-2995

하여 사용하였다. 즉 사전에 조절된 양으로 오염시킨 종이포장재를 밀폐공간 내에 식품과 같이 방치시키고, 종이포장으로부터 식품으로 이행된 휘발성 물질의 양을 측정하였다.

재료 및 방법

판지 및 식품 시료

실험용 판지는 생산업체(대한펄프, 청원)에서 생산된 판지로(두께 0.231 mm, 수분함량 3.7%) 아무런 코팅이 되지 않은 것으로 제공받아, 1.5×6 cm의 크기로 잘라서 사용하였다.

식품 시료로는 포장식품을 대표할 수 있는 세 종류의 식품을 그 성분조성에 기준하여 선정하였다. 탄수화물이 대표적인 구성성분인 식품으로서 카라멜(Morinaga, Japan)을 선정하였고 포장에 표기된 주성분으로는 탄수화물 78%, 단백질 0.04%, 지방 0.1%이었다. 지방이 주된 구성성분인 식품으로는 버터(Yukijirushi, Japan)로서 포장표기상 성분조성은 지방 80.9%, 단백질 0.8%, 탄수화물 0.2%이었다. 그리고 단백질이 주 구성성분인 식품은 우육포(Nippon ham, Japan)로서 제조업체가 제시한 성분조성은 단백질 37%, 탄수화물 24.4%, 지방 8.4%이었다. 각각의 시료는 무게 1 g이 되도록 절단하여 사용하였다. 해당되는 각 시료의 크기는 카라멜은 0.9×0.9×0.8 cm, 우육포는 1×1.5×0.5 cm, 버터에서는 1×1×1 cm이었다.

휘발성 오염물질 및 표준시약

인쇄와 관련한 주요 잔류오염물질 중에는 toluene, hexane, xylene, styrene 등이 있으나 이들 유기용매 중에서 비교적 휘발성이 강한 것으로 상온의 저장 및 유통과정중 포장 내에서 쉽게 이행 가능한 대표적인 물질 4-종류로서 toluene(비점 110.6°C), *p*-xylene(비점 137~138°C), *m*-xylene(비점 139.3°C), *o*-xylene(비점 144°C)를 휘발성 오염물질로 선정하여 실험하였다. 특급시약으로서 toluene(99.7%), *p*-xylene(98%), *m*-xylene(98%), *o*-xylene(98%)을 Wako Pure Chemical Industries, Ltd (Osaka, Japan)으로부터 구입하여 사용하였다. 4가지 표준물질을 혼합하여 만든 표준용액은 이황화탄소로 희석하여 10 g/mL의 농도로 조제하여 사용하였다.

이행실험의 장치 및 분석

이행실험을 위한 장치로서 유리제 25 mL vial를 사용하였으며, headspace에 존재하는 휘발성 오염물질 농도를 측정하기 위하여 이중 밀봉이 가능한 Teflon™ Mininert valve를 장착시켰다.

이행실험 구성으로는 25 mL 용량의 이행 cell 내(2.6×7 cm)에 먼저 1 g의 식품시료를 담은 미니 비이커(1×1 cm)를 놓고 1.5×6.0 cm 크기의 종이판지를 식품과 접촉하지 않도록 위치시켰다. 오염은 200 µL 용량의 micropipette으로서 카라멜과 우육포의 실험에서는 80 µL를, 버터의 실험에서는 160 µL를 오염시켰다. 미리 이행 cell에 넣어 놓은 판지에 액체

용매로 각각 정해진 농도로 흡수시켜 바로 Teflon Mininert valve로 기밀 조건으로 밀폐하였고, 10, 24, 40°C의 온도 조건으로 유지시켜서 종이로부터 휘발된 오염물질이 기체상을 통하여 식품으로 이행되도록 하였다. 실험의 과정 중 headspace 내의 기체를 200 µL씩 취하여 휘발성 오염물질의 농도를 기체크로마토그래프(Model GC-14A, Shimadzu, Japan)로 측정하였다. Headspace 내의 기체조성의 분석에서 예비실험 단계에서 버터는 많은 양의 용매를 흡수하는 것으로 나타나서, 카라멜과 우육포의 실험보다는 많은 양의 용매로 종이를 오염시켰다. 모든 실험은 3반복으로 수행하였고, 이행실험의 마지막 단계에서 vial 표면에 응축되거나 판지에 잔류된 오염물질의 양은 이들 재료로부터 이황화탄소로 추출하여 그 추출용액 1 µL를 같은 조건의 GC에 주입하여 분석하였다.

평형에 이른 다음에 headspace에서의 해당 휘발성 성분의 양을 측정하고 아울러 이행 cell내에 잔류된 물질의 양을 분석 측정함에 의하여 식품으로의 이행량을 추정하였다. 최종적으로 식품으로의 이행량 산정은 같은 조건에서 식품을 포함하지 않는 대조구 이행 cell에 대한 실험을 병행함에 확인하였다. 또한 본 실험 시스템에서의 분석회수를 점검을 위해 식품대신 실리카겔 1 g을 넣고 대조실험을 함께 수행하였다.

휘발성 유기용매의 분석조건은 Table 1과 같았으며, 기기 장치의 분석감도를 확인하기 위하여 매일 측정의 시작과 마지막 그리고 매 10번의 시료 측정마다 표준용액을 도입하여 기기분석의 측정상태를 확인하였다. 농도환산은 외부표준물질 도입에 의한 절대검량선법으로 계산하였으며, chromatogram의 기록 및 정량계산은 Chromtopak C-R-8A(Shimadzu, Japan)를 사용했다.

결과 및 고찰

Fig. 1에서는 toluene, *p*-xylene, *m*-xylene, *o*-xylene에 대한 GC-FID 분석 chromatogram을 보여주고 있다. Xylene의 경우 *p*-xylene과 *m*-xylene의 끓는점이 각각 138~139°C와 139.3°C으로 비슷하여(8) 각각의 피크 면적의 정확한 구분이 어려우므로 xylene 물질의 분석에서 취급하는 일반적인 방법에 따라 이행량 계산에는 두 물질의 합으로 산정하였다. 먼저 모델식품의 하나로서 실리카겔을 함입시킨 실험조건에서 25°C에서 3일후에 100%에 가까운 휘발성 유기용매가 실리카겔로 이행되고, headspace와 판지에서는 검출되지

Table 1. Conditions of GC-FID analysis for organic solvents

	Condition
GC-FID	GC-14A (Shimadzu, Japan)
Column	DB-WAX (J&W Scientific, USA) 30 m×0.53 mm I.D. film thickness 1.5 µm
Carrier gas	Helium 10 mL/min
Make up gas	Nitrogen 40 mL/min
Oven temp	60°C
Injection temp	120°C

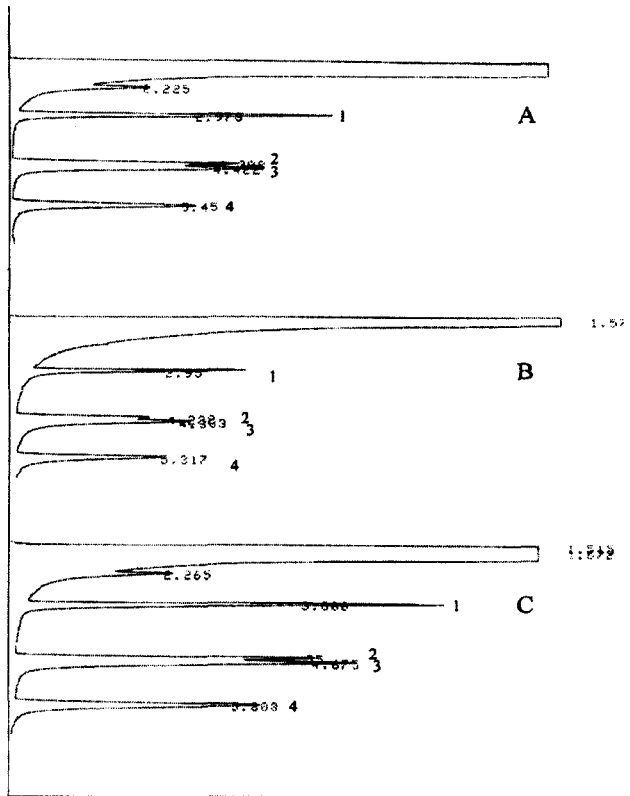


Fig. 1. GC-FID chromatograms for toluene and xylene. (A) standards of 10 g/mL in carbon disulfide, (B) a headspace sample from migration cell, and (C) a residue sample extracted using carbon disulfide from migration cell. The peak 1 is toluene, peak 2 is *p*-xylene, peak 3 is *m*-xylene and peak 4 is *o*-xylene.

않은 것을 확인하여서, 본 이행실험시스템의 밀폐 정도가 완벽하며, 실제적으로 식품이행의 목적으로 확인될 수 있는 것으로 판단되었다.

본 연구에서 사용한 이행시스템에서는 휘발성 오염물질은 종이로부터 headspace를 통하여 식품으로 이행되게 된다. 일반적인 식품포장의 조건을 고려한다면 종이포장으로부터 식품으로 이행된 양은 평형조건에서 얻어진 양으로 평가하는 것이 현실적 의미가 있는 것으로 판단되어, 본 연구에서도 평형상태에서 식품으로 이행된 양을 측정하고자 하였다. 평형상태를 판단하기 위하여 headspace에서 휘발성 오염물질의 농도가 상당한 기간 동안 차이가 없는 때를 평형에 이른 시점으로 보았다. 포장식품의 실제 유통조건에서 파악되는 온도의 범위로서 40°C, 24°C, 10°C에서 각각 1일, 3일, 5일이 경과 후에 평형조건에 이르는 것으로 예비실험에서 확인되었다. 따라서 이 평형시간대의 12시간 전후에 이를 때의 headspace에서의 농도 측정 값을 평형농도로 간주하였다. 이러한 교체-기체간의 평형관계는 오염물질의 농도에 무관하게 이루어진다는 것을 Halek과 Hatzidimitriu(9), An과 Halek(10)이 보고한 바도 있다.

Fig. 2에서는 각 온도에서의 식품으로의 유기용매 이행량 비율을 나타내었다. 이들 휘발성 유기용매는 저장 온도 조건

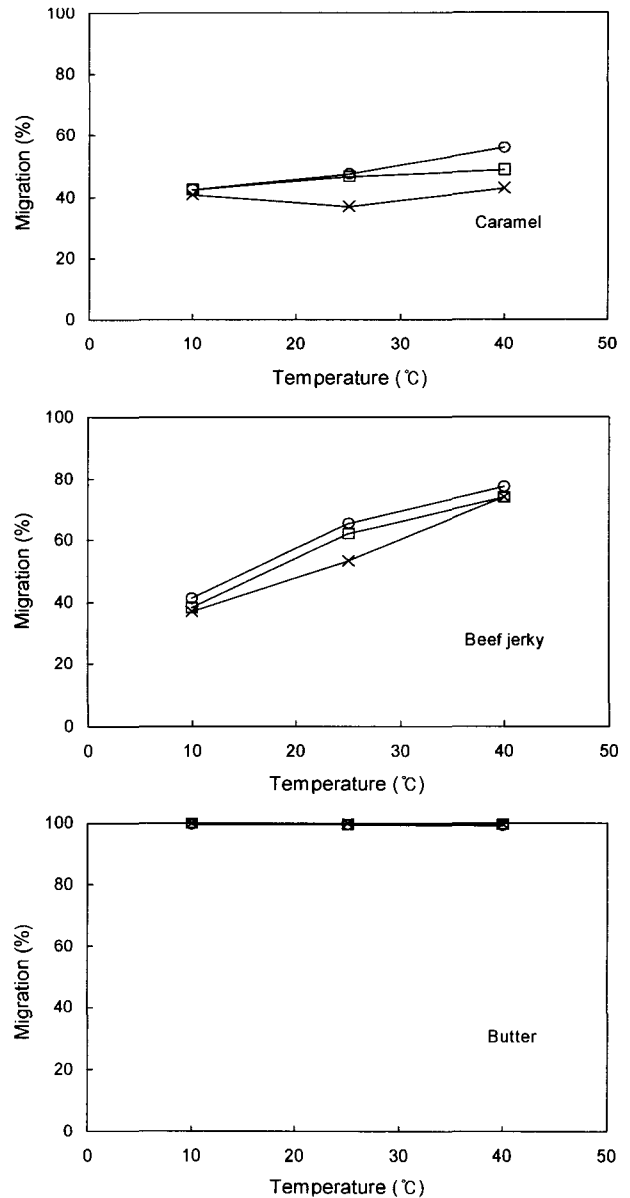


Fig. 2. Migration of toluene and xylene from paperboard to food at different temperature. O, toluene; □, *p,m*-xylene; X, *o*-xylene.

보다는 식품의 특성에 의해 크게 영향을 받는 것으로 나타났다. 특히 지방 함량이 높은 버터의 경우 10~40°C의 온도 범위에서 100%에 가까운 이행을 보였다. 반면에 당질 식품인 카라멜의 경우 실험온도의 범위에서 37~56%의 이행을 보이나 온도에 따라서는 크게 다르지 않았다. 단백질 함량이 높은 우유포의 경우 10~40°C에서 37~77%의 이행을 보이며, 고온에서 상대적으로 높은 이행비율을 보였다. 이는 휘발성 유기용매는 지방에서의 용해도가 높기 때문에 기인한 것으로 생각되며, 따라서 지방함량이 많은 식품의 경우에 포장으로부터의 휘발성 용매에 의한 오염이 중요한 것으로 생각된다. An과 Halek(11)은 지방함량이 높은 식품에서 toluene과 hexane 과 같은 비극성 유기용매의 분배계수가 높아

서 평형조건에서 식품에 많이 이행될 수 있음을 보였다. 고체 식품에서의 온도와 함께 이루어지는 상태의 변화가 휘발성 화합물의 분배계수에 영향을 준 결과로 보인다. 한편 카라멜과 버터에서는 온도에 따른 이행률이 차이가 거의 없지만, 우유포에서는 고온에서 이행율이 높는데 이는 온도에 따라 단백질과 지방성분의 상태가 달라짐에 따른 것으로 생각된다. 아직까지 휘발성 용매의 식품에서의 분배계수의 온도의존성을 자세히 보고한 연구는 없어서 이 부분에서의 추가적인 확인 연구가 필요한 것으로 생각된다. 이는 유통온도가 이들 휘발성 유기용매의 이행에 미치는 영향을 말해주는 중요한 정보가 될 수 있을 것으로 생각된다.

그리고 용매 종류에 따라서는 이행정도에서 차이를 보이는 것으로 나타났다. 이는 본 연구에서 사용한 toluene과 xylene이 모두 비극성 용매로서 분배계수에서 상호간에 큰 차이가 없는 데 기인한 것으로 생각된다.

요 약

포장재에 잔존하는 인쇄 관련 유기용매가 식품으로 포장 공간을 통하여 이행되는 가능성을 평가하기 위하여, 식품포장을 모사한 이행실험시스템을 구성하여 이행가능오염물질의 기체를 통한 식품으로의 이행량을 측정하였다. 포장식품에서 잠재적인 오염물질 중 인쇄와 관련한 유기용매 중 비교적 휘발성이 높은 toluene, *p,m,o*-xylene 등을 종이 포장재에 오염시키고, 이를 식품시료와 함께 밀폐 용기내에 두고, 이들 유기용매가 얼마나 식품으로 이행되는지를 측정하였다. 대표적 식품으로서 식품성분특성에 따라 당질, 단백질, 지방이 주 구성성분인 식품으로서 카라멜, 우유포, 버터를 선정하여 10, 25, 40°C의 조건에 평형상태의 이행정도를 측정하였다. 휘발성 유기 용매의 이행은 지방성 식품에서 아주 높게 이루어졌으며, 당질 식품인 카라멜의 경우 실험온도의 범위에서 37~56%의 이행율을 보였고, 단백질 함량이 높은 우유포에서는 37~77%의 이행률을 나타내었다. 온도의 영향은 우유포에서만 유의하게 나타났으며, 이 경우 고온에서 높은

이행비율을 보였다. 용매 종류에 따라서는 이행정도에 차이를 보이지는 않았다.

감사의 글

이 논문은 2002년도 한국학술진흥재단의 박사후 연수과정 지원(KRF-2002-037-F00011)에 의하여 수행된 연구의 결과로서 이에 감사드립니다.

문 헌

1. Park MH, Lee DS, Lee KH. 2002. *Food Packaging*. Hyeongsol Publishing, Daegu. p 18-22.
2. Robertson GL. 1992. *Food Packaging*. Marcel Dekker, New York. p 649-650.
3. Hancock B. 1997. Health and safety aspects of flexographic food packaging inks. *Pigment Resin Technol* 26: 97-101.
4. Mariani MB, Chiacchierini E, Gesumundo C. 1999. Potential migration of diisopropyl naphthalenes from recycled paper-board packaging to dry foods. *Food Add Contam* 16: 207-213.
5. Summerfield W, Cooper I. 2001. Investigation of migration from paper and board into food-development of methods for rapid testing. *Food Add Contam* 18: 77-88.
6. Choi JO, Jitsunari F, Asakawa F, Park HJ, Lee DS. 2002. Migration of surrogate contaminants in paper and paper-board into water through polyethylene coating layer. *Food Add Contam* 19: 1200-1206.
7. Piringer O, Ruter M. 2000. Sensory problems caused by food and packaging interactions. In *Plastic packaging materials for food*. Piringer OG, Baner AL, eds. Wiley-VCH, Weinheim. p 407-426.
8. Windholz M, Budavari S, Blumetti RF, Otterbein ES. 1983. *The Merck Index*. 10th ed. Merck, New Jersey. p 1364, 1447, 1448.
9. Halek GW, Hatzidimitriu E. 1988. Partition coefficients of food package printing ink solvents in soybean oil, chocolate liquor, and a high fat baked product. *J Food Sci* 53: 568-570.
10. An DJ, Halek GW. 1995. Partitioning of printing ink solvents on chocolate. *J Food Sci* 60: 125-127.
11. An DJ, Halek GW. 1996. Partitioning of printing ink solvents between cookie ingredients and air before and after baking. *J Food Sci* 61: 185-187.

(2004년 2월 9일 접수; 2004년 5월 12일 채택)