

## Tenax<sup>®</sup>를 이용한 식품포장재의 용출 실험의 적합성

김형준<sup>1</sup> · 방대영<sup>2</sup> · 김민호<sup>2</sup> · 이근택<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>강릉원주대학교 식품가공유통학과

<sup>2</sup>(주) 롯데 중앙연구소

## Suitability of Migration Testing for Food Packaging Materials Using Tenax<sup>®</sup>

Hyeong-Jun Kim<sup>1</sup>, Dae Young Bang<sup>2</sup>, Min Ho Kim<sup>2</sup>, and Keun Taik Lee<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Food Processing and Distribution, Gangneung-Wonju National University, Gangneung 25457, Korea

<sup>2</sup>Lotte R&D center, Seoul 07594, Korea

**Abstract** This study aimed at examining the suitability of Tenax<sup>®</sup> for the migration testing of food packaging materials, which is currently approved in the EU as a dry food simulant. The results are used as a basis to examine the feasibility of introducing Tenax<sup>®</sup> to Korean regulation. The OMVs of test specimen into various solvents (diethyl ether, ethanol, pentane, and acetone) after exposure to 100°C for 1 hr were compared. Diethyl ether showed the highest OMV (1.33 mg/dm<sup>2</sup>) among the solvents tested. When the tests were conducted with different amounts of Tenax<sup>®</sup> of 2, 4, or 8 g per specimen, the OMVs were 0.75, 1.33 and 1.40 mg/dm<sup>2</sup>, respectively. The OMV obtained with a closed system after wrapping with aluminum foil showed a significantly higher OMV (1.61 mg/dm<sup>2</sup>) than that without aluminum wrapping (1.318 mg/dm<sup>2</sup> w) and an open system without lid (1.06 mg/dm<sup>2</sup>). The specific migration rates of surrogates spiked in the polyethylene test film and paper samples into Tenax<sup>®</sup> were compared with those into liquid food simulants including 95% ethanol and n-heptane, and actual foods such as starch, skim milk, and sugar. In general, the specific migration levels of surrogates into Tenax<sup>®</sup> were similar compared with n-heptane, however those were significantly higher than into actual foods. These results suggest that Tenax<sup>®</sup> may be used as a food simulant for the long-term preservation of dried foods and paper products. However, more studies need to be conducted to investigate the factors influencing the migration into Tenax<sup>®</sup>, such as the types of foods and packaging materials tested, migration conditions, and surrogates properties etc.

**Keywords** Tenax<sup>®</sup>, Overall migration, Specific migration, Food simulant, Food packaging materials

## 서 론

식품용 용기포장재 제조 시 다양한 단량체와 첨가물들이 사용되는데, 이러한 물질 들뿐 아니라 비의도적으로 첨가된 물질들<sup>1)</sup>(non-intentionally added substances; NIAS)이 포장재 내에 잔류하여 식품으로 이행하여 소비자의 건강상 유해 문제를 야기할 수 있으며, 식품의 관능학적 품질에 영향을 미칠 수 있다<sup>2)</sup>. 따라서, 세계 각국에서는 식품포장재에 대한

안전성을 확보하기 위해 포장재에 사용되거나 식품으로 이행되는 물질의 종류 및 양에 대한 기준 규격과 관련 시험법을 제정 관리하고 있다. 그러나, 각 국가 권역 별 포장재 및 용기에서의 이행실험 관련 규정 비교 연구에 의하면 국내, 유럽연합(EU) 및 미국의 기준 규격과 실험조건 및 방법을 비교했을 때 상이점이 많아 이에 대한 조화의 필요성을 제기했으며, 특히 아시아 국가들에서의 이행 실험 조건은 해당 포장재의 온도 노출 조건에 맞추어 다양하게 설정될 필요성이 있다고 하였다<sup>3)</sup>.

한편, 분말 또는 고체상의 형태를 갖는 식품의 경우 이행 실험 시, 현행 국내 법규 기준에 따라 액체 시뮬란트를 사용할 경우 실제 이행량과 차이는 결과가 나타날 가능성이 있다. 즉, 액체 시뮬란트의 경우 포장재의 전체와 접촉을 통해

\*Corresponding Author : 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

이행이 이루어지나, 고형식품의 경우 포장재 전체와 접촉하지 않는 경우가 있기 때문에 이행이 불충분할 수도 있으며, 흡착에 의하여 이행량이 증대될 가능성도 있다. 또한, 종이 및 판지류에 대해 액체시물란트를 사용하여 실험할 때, 기질 및 구조가 손상되기 때문에<sup>4)</sup>, 종이제 포장재와 분말 또는 고체상의 형태 식품을 대상으로 하는 시물란트 도입을 위해 EU에서는 Tenax<sup>®</sup>의 Porapak, Amberlite, 활성탄 또는 Celite 등에 대한 적용 가능성을 검토하여 왔다<sup>5,6)</sup>. 그 결과 EU에서는 장기간 연구 검토 끝에 Tenax<sup>®</sup>가 EU Directive 82/711/EEC의 2차 개정판에서 처음으로 지방성 식품의 고온용 플라스틱 포장재의 대체 시물란트로 인정되었다<sup>7)</sup>. Tenax<sup>®</sup>는 상품명이며, GC 충전제로 많이 사용되고 있고, 다공성 분말 형태로 제조된, 화학명이 [poly(2,6-diphenyl-p-phenylene oxide) 또는 modified polyphenylene oxide인 제품이다. 또한 Tenax<sup>®</sup>는 고온에서 안정하며, 휘발성 물질을 효과적으로 포집할 수 있으며, 흡착성이 우수한 성질을 지닌 것으로 알려져 있다<sup>8,9)</sup>.

EU에서는 고체 시물란트(Tenax<sup>®</sup>) 도입 후에도 Tenax<sup>®</sup>와 곡류<sup>10)</sup>를 사용한 이행량 조사 연구뿐만 아니라, 설탕<sup>11,12)</sup> 소금<sup>13)</sup>, 채소류<sup>14)</sup> 및 과일류<sup>10,14,15)</sup> 등 EU에서 고체시물란트 적용 대상이 되는 다양한 실제 식품과 Tenax<sup>®</sup>를 사용한 이행량 비교 연구를 통해 Tenax<sup>®</sup>의 적용 범위를 확대하며 이의 적합성을 검토해 왔다.

이와 같이 종이·판지 포장재, 분말 및 고체 식품, 그리고 고온가열식품 등에 사용이 제한적인 액체시물란트를 대체할 수 있는 방안이 필요하나, 현재 국내에선 액체 시물란트인 증류수, 초산, 에탄올이나 *n*-heptane을 사용하여<sup>16)</sup> 포장재 이행실험을 수행하고 있어 실험상 문제들이 제기되고 있다. 그럼에도 불구하고 아직까지 국내에서는 고체 시물란트 적용을 위한 관련 문헌 및 연구를 거의 찾아볼 수 없는 실정이다. 현재 전세계적으로 식품 포장재의 안전성 평가 관련 법규는 상당히 상이한 상태이다. 향후, 식품포장재 및 포장된 식품에 대한 비관세적 무역장벽에 대비하기 위해 국내에서도 종이제와 분말식품 및 고체상태 식품 대상 이행 실험에 Tenax<sup>®</sup>와 같은 고체 시물란트 도입의 필요성이 증대될 것이고, 이와 관련한 연구들이 활성화될 것으로 예상된다. 이에 따라 고체 시물란트의 국내 도입을 대비하여 이에 대한 실험 방법 및 조건들을 확립하고, 실험 결과에 대한 신뢰성 및 재현성을 확보할 수 있는 선행 연구들이 이루어져야 할 것으로 사료된다.

따라서 본 연구는 국내의 법규 조건에 따라 Tenax<sup>®</sup>를 이용한 식품포장재의 용출 시험의 적합성에 대한 연구를 진행하여, 향후 국내에서 종이·판지 포장재와 고온가열 및 분말 식품 등을 대상으로 고체 시물란트를 도입할 시 기초적인 자료를 제시하기 위해 진행되었다.

**Table 1.** Characteristics of surrogates selected for paper board

Surrogate	MG	bp (°C)	Vapor pressure (mmHg at 25°C)	Log Po/w	CAS No	Use
Benzophenone	182.22	305.4	2.57E-01	3.18	119-61-9	Photoinitiator
Methyl stearate	298.50	443.0	1.36E-05	8.35	27234-05-5	Photoinitiator
Dodecane	170.34	216.3	1.80E+01	6.10	112-40-3	Stabilizer
Diphenyl 1,2-phthalate (DPHP)	318.30	403.0	7.92E-06	4.12	84-62-8	Plasticizer
Bis(2-ethylhexyl) adipate (DEHA)	370.57	417.0	8.50E-07	8.10	103-23-1	Plasticizer
4-Isopropyl thioxanthone (ITX)	254.35	412.0	1.90E-08	3.59	83846-86-0	Photoinitiator
Methyl naphthalene	142.20	244.0	5.00E-04	3.90	1321-94-4	Plasticizer
Diethyl phthalate (DEPH)	222.24	295.0	4.59E-02	2.42	84-66-2	PhotoInitiator
Methyl benzophenone	196.25	326.0	1.64E-08	3.34	134-84-9	Photoinitiator
Naphthalene	128.17	217.9	8.5E-02	3.30	91-20-3	Plasticizer

**Table 2.** Characteristics of surrogates selected for film

Surrogate	MG	bp (°C)	Vapor pressure (mmHg at 25°C)	Log Po/w	CAS No	Use
Diphenyl 1,2-phthalate (DPHP)	318.30	403	7.92E-06	4.12	84-62-8	Plasticizer
Bis(2-ethylhexyl) adipate (DEHA)	370.57	417	8.50E-07	8.1	103-23-1	Plasticizer
Acetyl tributyl citrate (ATBC)	402.48	173	7.97E-07	4.29	77-90-7	Plasticizer
Tris(2,4-di-t-butylphenyl) phosphite (Irgafos 168)	646.92	527	6.47E-09	13.6	31570-04-4	Antioxidant
Butylated hydroxytoluene (BHT)	220.35	265	5.16E-03	5.1	128-37-0	Antioxidant

**Table 3.** Change in the residual amounts with time after addition of surrogates

Surrogate	Addition amount (mg/L)	Sample name <sup>1)</sup>														
		Bay			GA			NBKP			NEW			Dual		
		Drying time (min)														
		30	120	360	30	120	360	30	120	360	30	120	360	30	120	360
		Residual amount (mg/L)														
Naphthalene	300	92.69	76.93	36.74	159.22	105.79	45.23	178.82	143.74	70.08	121.79	137.20	124.82	113.31	88.41	65.42
Dodecane		70.55	62.13	27.49	101.34	71.84	30.87	26.50	27.42	0.00	38.63	31.00	29.37	23.02	0.00	0.00
Benzophenone		96.45	137.11	97.33	169.82	201.78	110.75	191.15	162.75	150.91	206.22	215.76	197.90	154.19	146.40	114.12
DEPH		193.76	183.23	163.06	241.64	252.13	211.23	260.35	260.09	250.53	270.02	273.44	234.46	215.92	229.12	209.72
4-Methyl benzophenone		199.67	188.86	165.27	273.31	261.10	225.08	255.48	275.63	259.80	273.03	277.14	243.68	220.64	233.29	219.47
Methyl naphthalene		196.11	202.56	184.27	302.35	313.02	328.72	256.96	268.79	262.82	273.61	277.20	239.73	230.64	238.60	224.52
Methyl stearate		197.76	189.44	188.31	230.64	257.83	227.58	308.14	311.18	273.15	302.41	288.63	249.90	234.88	246.98	240.28
ITX		130.67	184.09	187.61	199.89	253.73	220.78	267.14	280.17	267.55	314.94	287.76	260.86	251.43	242.82	232.34
DEHA		183.83	187.08	197.00	207.89	272.42	236.20	317.56	316.88	300.47	303.05	272.46	265.11	249.00	254.13	245.13
DPHP		123.97	153.37	147.52	183.54	241.88	207.47	272.25	277.45	251.92	294.10	269.60	225.46	235.34	209.94	199.71

<sup>1)</sup>Commercial name of paper board sample.

\*All values are the means (n=3).

## 재료 및 방법

### 1. Surrogates 선정

올레핀(olefin) 계열의 필름에서 높은 빈도로 검출되는 향산화제를 비롯하여 용해도, log Po/w 분배계수, 분자량, 비점, 증기압 및 사용용도 등 물리적 특성을 고려하고 문헌들을 참고하여<sup>15,17)</sup>, 종이와 PE(polyethylene) 필름에 각각 10종 및 5종의 surrogates를 선정 후 첨가하여 공시 시료를 제작하였다. 종이와 필름 시료에 사용된 surrogates의 물리적 특성은 Table 1, 2와 같았다.

### 2. 실험재료 준비

#### 1) PE

PE 시료를 대상으로 선정한 surrogates가 레진 내에서 분산이 잘 되도록 마스터배치(master batch; M/B)를 제조하였고, 컴파운드기에 low density polyethylene(LDPE)(LDPE-950, CAS No. 9002-88-4, Hanhwa, Korea) 레진과 tris(2,4-di-t-butylphenyl) phosphite(Irgafos168), diphenyl 1,2-phthalate(DPHP), bis(2-ethylhexyl) adipate(DEHA)와 acetyl tributyl citrate(ATBC)를 순차적으로 첨가하여 혼합하였다. 비점이 낮은 butylated hydroxytoluene(BHT)는 혼합 중지 후 첨가하여 낮은 온도 조건에서 혼합 후 압출하였다. 마스터배치의 최종 농도는 약 50,000 µg/mL가 되도록 제작하였다. 마스터배치와 linear low density polyethylene(LLDPE)(XP 9200, CAS No. 25213-02-9, Daelim, Korea) 및 LDPE (LD2426H, InnoPlus) 레진을 혼합하여 blow extrusion 방법

으로 필름의 두께는 45 µm, 시료의 각 surrogates별 최종 농도는 약 300 µg/mL가 되도록 제작하였다.

#### 2) 종이

여러 후보 시료 중, 평량, 공기 저항치, 밀도 및 두께 등을 감안하고, surrogates 첨가 후 시간에 따른 잔류량의 변화가 가장 작았던(Table 3), 뉴크라프트지(Doosung, Seoul, Korea)를 공시 시료로 최종 선정하였다. 뉴크라프트지의 물리적 특성은 Table 4와 같았다. 종이제 시료를 대상으로 선정한 surrogates를 약 300 µg/mL 농도로 만들어 petri dish 안에 시료를 침지시킨 후 밀봉시켜 냉동고에서 100시간 이상 보관한 다음 꺼내어 30분간 건조시킨 시료를 사용하였다.

### 3. 표준물질 및 시약

특정이행 실험 및 시료 제작에 사용한 surrogates로 DPHP, DEHA, ATBC, Irgafos 168, BHT, benzophenone, methyl stearate, diethyl phthalate(DEPH), DEHA, 1-methyl naphthalene, 4-methyl benzophenone, naphthalene과 dode-

**Table 4.** Physical properties of paper board

Properties	Unit	Measured values
Grammage	g/m <sup>2</sup>	428.2
Thickness	µm	653.4
Bulk	cm <sup>3</sup> /g	1.53
Density	g/cm <sup>3</sup>	0.66
Air Resistance	sec/100 mL	27.8

cane을 Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.(Japan)에서 구입하였고 4-isopropyl thioxanthone(ITX)는 Sigma Aldrich(USA)에서 구입한 뒤 회석하여 사용하였다. 추출 및 이동상으로 사용한 시약은 모두 HPLC급을 사용하였고, methanol, ethanol, pentane, *n*-heptane, acetone 및 dichloromethane은 Fisher(USA)에서 구입하였다.

종이시료 전 처리에 사용한 hexane 및 chloroform은 Showa Chemical Industry Co., Ltd.(Japan)에서 구입하였다. 그 밖에, 고체 시물란트인 Tenax<sup>®</sup>(60-80 mesh)는 Sigma Aldrich(USA)에서 구입하였다.

#### 4. 고체 시물란트 적용성 검토를 위한 조건별 총이행량 측정

##### 1) 추출용매별 총이행량 비교

EU에서 고체시물란트 즉, Tenax<sup>®</sup> 실험에 사용되고 있는<sup>18)</sup> 추출용매인 diethyl ether의 적합성을 검토하기 위해 ethanol, pentane 및 acetone 등 다양한 추출 특성을 갖는 용매를 이용하여 Tenax<sup>®</sup>에 포집된 물질들을 추출하여 총이행량 비교 실험을 하였다. 이 때 상기 언급된 PE 시료를 사용하였고, PE 시료가 열에 불안정한 점을 고려하여 100°C/60분 조건으로 임의 설정하여 실험하였다.

시료편을 petri dish 크기에 맞게 잘라 식품이 닿는 면을 위로 하여 petri dish에 놓고, Tenax<sup>®</sup>를<sup>18)</sup> 시료편 위에 골고루 뿌려준 후 뚜껑을 덮고 알루미늄 호일로 밀봉하였다. 100°C에 사전 예열한 dry oven(OF-22, Jeiotech, Daejeon, Korea)에 60분간 넣어 방치하였다. 그리고 방치가 끝난 petri dish를 꺼내어 실온에서 방냉하였다. 충분히 냉각시킨 후, 시료에 도포된 Tenax<sup>®</sup>를 삼각플라스크에 옮겨 담고, diethyl ether를 넣어 ultrasonicator(UC-02, Jeiotech, Daejeon, Korea)를 사용하여 1분씩 3번 반복 추출하였다. 추출된 용액을 여과지가 놓인 깔때기를 통하여 100 mL 바이알에 담았다. 추출액을 질소(99.999% 순도)로 서서히 불어넣어 주며 기화 농축시킨 후 바이알의 무게를 측정하였다. 총이행량은 아래와 같은 식으로 계산하였다<sup>18)</sup>.

$$M = \frac{M_a - M_b}{S}$$

M: 총이행량(mg/dm<sup>2</sup>);

M<sub>a</sub>: 농축 후 항량한 비커의 무게(g);

M<sub>b</sub>: 항량한 비커의 무게(g);

S: 필름의 면적(dm<sup>2</sup>)

##### 2) 추출시간 및 온도별 총이행량 비교

상기 실험에서 우수한 추출능력을 갖는 용매를 사용하여 온도 및 추출시간별 이행량의 변화를 분석하여 적합성을 검토하였다. 실험방법은 상기 언급한 바와 동일하게, 조건은 70°C-60분/120분, 100°C-60분/120분으로 나누어 진행하였다.

##### 3) Tenax<sup>®</sup>의 사용량 별 총이행량 비교

현재 EU의 Tenax<sup>®</sup>에 대한 실험방법에서는 시료편에 접촉시키는 Tenax<sup>®</sup>의 양을 4 g/dm<sup>2</sup>로 규정하고 있다<sup>18)</sup>. 이의 적합성 여부를 검토하기 위해 시료편에 접촉시킬 Tenax<sup>®</sup> 사용량을 2 g/dm<sup>2</sup>, 4 g/dm<sup>2</sup>, 8 g/dm<sup>2</sup>로 나누어 100°C/60분 조건에서 상기 언급된 실험방법과 동일하게 실험하였다.

##### 4) Petri dish의 밀폐 상태 별 총이행량 비교

Tenax<sup>®</sup>는 휘발성 물질을 잘 포집하는 성질을 가지고 있는데 이를 검토하기 위해 포장재 시료 위에 Tenax<sup>®</sup>를 덮은 후 용기(예: petri dish)의 뚜껑을 덮지 않거나, 덮은 상태, 그리고 이를 알루미늄 호일로 완전히 감싼 상태로 구분하여 실험을 진행하였다.

#### 5. 특정이행량 비교 측정을 통한 고체 시물란트 적용성 검토

##### 1) 특정이행량 실험 조건 및 시물란트 선정

국내와 EU에서의 지방성 식품대상 실온장시간 저장 및 고온가열 조건하, 시물란트와 Tenax<sup>®</sup> 및 실제 식품을 사용한 특정 이행량 비교 분석을 통해 Tenax<sup>®</sup>의 적용 및 적합성을 검토하였다. Table 5와 같이 국내 및 EU의 범규를 참고하여 실험 조건을 정리하였다<sup>16,19)</sup>. 국내 기준에는 고온가열 조건이 별도로 명시되어 있지 않아 기존 공전상 용출 조건인 *n*-heptane을 사용하여 25°C/60분으로, 그리고 Tenax<sup>®</sup>는 고온가열 조건인 175°C/1시간 실험 조건으로 비교하였다.

한편, 실온장시간 저장조건의 경우 국내에는 따로 조건이 명시되어 있지 않기 때문에, 기존 공전상 용출 조건인 *n*-heptane을 사용하여 25°C/60분의 조건을 실험하였다. EU 실온

Table 5. Experimental conditions according to the EU and Korean standards

Country	Simulated for long-term storage (25°C/>6 min)		High temperature heating (175°C/1 h)	
	Simulant	Testing condition	Simulant	Testing condition
Korea	<i>n</i> -Heptane	25°C/60 min	<i>n</i> -Heptane	25°C/60 min
EU	Vegetable oil or alternative simulant	60°C/10 d	Tenax <sup>®</sup>	175°C/1 h
	Tenax <sup>®</sup>	60°C/10 d		

장시간 저장 조건하 식용유의 대체 시뮬란트인 95% ethanol과 실제 식품 및 Tenax®를 60°C/10일로 설정하여 특정 이행량을 비교하였다. Tenax® 적용 대상 실제 식품은 매트릭스가 단순하며 지방함량이 낮은 탈지분유, 감자전분, 설탕을 선정하여 실험을 진행하였다.

2) Tenax® 및 실제식품 이행 및 추출 방법

시료편을 petri dish 크기(1.227 dm<sup>2</sup>)에 맞게 잘라 식품이 닿는 면을 위로 하여 시료편을 petri dish에 놓은 후, Tenax®는 4 g/dm<sup>2</sup>, 그리고 실제 식품의 경우에는 시료편을 충분히 덮을 수 있는 양(탈지분유 8 g, 감자전분 10 g, 설탕 15 g)을 골고루 뿌려 뚜껑을 덮은 다음 알루미늄 호일로 밀봉하였다. 사전 예열한 dry oven(OF-22, Jeitech, Daejeon, Korea)에서 설정 실험시간에 맞추어 방치시켰다. 접촉시간이 완료된 시료를 꺼내어 방냉 후 Tenax®와 실제 식품을 삼각플라스틱에 옮겨 담은 다음, Tenax®는 diethyl ether, 실제 식품은 ethanol로 ultrasonicator(UC-02, Jeitech, Daejeon, Korea)를 사용하여 1분씩 3번 반복 추출하였다. 추출이 완료된 후 pore size 0.45 µm PTFE 재질의 필터로 여과한 액 1 mL를 시험용액으로 사용하였다.

3) 액체 시뮬란트를 이용한 이행 및 추출 방법

시료를 단면 이행 셀의 크기(100 cm<sup>2</sup>)에 맞게 자른 후 petri dish에 담아 상대습도 약 50%의 데시케이터(OH-3S, As One, Osaka, Japan)에서 24시간 동안 컨디셔닝하였다. 이행 셀과 시험용매인 ethanol과 n-heptane은 인큐베이터(IB-25G, Jeitech, Daejeon, Korea)에서 예열 후 사용하였다. 예열한 셀에 시료와 시험용매를 각각 2 mL/1 cm<sup>2</sup> 비율(국내 기준), 1 mL/1 cm<sup>2</sup>(EU 기준)로 넣고 뚜껑을 닫은 후 용매가 새지 않도록 조임쇠를 이용하여 클램프를 조이고 뒤집은 다음, 사전 예열한 dry oven(OF-22, Jeitech, Daejeon, Korea)에서 상기 Table 5와 같이 설정한 실험시간에 맞추어 이행시켰다. 이행이 끝난 시험 용매를 방냉 후 pore size 0.45

µm PTFE 재질의 필터로 여과한 액 1 mL를 시험용액으로 사용하였다.

4) 분석기기 및 조건

특정이행량 실험 시 surrogates는 GC/FID 및 GC/MS (Gas chromatograph-flame ion detector, 7890A, Agilent Technologies, CA, USA)를 이용하여 분석하였고 Table 6의 조건으로 정량하였다.

5) 표준용액의 조제 및 검량선의 작성

상기 언급된 PE 포장재 대상 surrogates 5종을 함유한 약 300 ppm 농도의 혼합용액은 dichloromethane을 이용하여 1, 5, 10, 50과 100 ppm의 농도로 각각 희석하였다. 그리고, pore size 0.45 µm의 PVDF membrane filter에 여과한 후 상기 조건 Table 6를 이용하여 분석하였다. 종이재 대상 surrogates 10종을 함유한 약 300 ppm 농도의 혼합용액은 ethanol을 이용하여 1, 5, 10, 50과 100 ppm의 농도로 각각 희석하였다. 그리고, pore size 0.45 µm의 PVDF membrane filter에 여과한 후 상기 조건 Table 6을 토대로 분석 혼합표준용액을 제조하여 내부표준물질(internal standard)로 종이는 BHT, 필름은 methyl stearate를 각각 첨가한 다음 검량선을 작성하였다.

6) 통계처리

SPSS(Version 23 software, IBM, USA)를 이용하여 Duncan's multiple range test로 p<0.05 유의수준에서 유의성을 검증하였다.

결과 및 고찰

1. Tenax®의 총이행량 적합성 검토

EU에서 고체식품 대상 적용 시뮬란트인 Tenax®를 이용한 총이행량 실험의 적합성을 검토하기 위해 추출 용매 별 총

Table 6. GC / FID and GC / MS conditions for specific migration test

Parameters		Analysis conditions
GC	Column	DB-5MS column
	Oven program	At 60°C holding for 1 min → raising to 100°C (10°C/min) → raising to 280°C (5°C/min) → at 280°C holding for 19 min
	Inlet temp.	280°C
	Injection mode	Split ratio 5:1
	Injection vol.	1 µL
	Carrier gas	He (1.0 mL/min)
FID	Temp.	280°C
MS	Transfer line temp.	280°C
	EI source temp.	230°C

**Table 7.** Overall migration values depending on the extraction solvents

Testing condition	Extraction solvent			
	Diethyl ether	Ethanol	Pentane	Acetone
100°C/1 h	1.318±0.033 <sup>c</sup>	0.869±0.066 <sup>a</sup>	1.133±0.044 <sup>b</sup>	0.902±0.042 <sup>a</sup>

\*Amounts of Tenax<sup>®</sup>: 4 mg/dm<sup>2</sup>. \*All values are means (n=3). <sup>a-c)</sup>The values with different superscripts are significantly different ( $p<0.05$ )

**Table 8.** Overall migration values depending on the extraction time and temperature

Extraction solvent	Testing condition			
	70°C/1 h	100°C/1 h	70°C/2 h	100°C/2 h
Diethyl ether	1.169±0.042 <sup>a</sup>	1.318±0.033 <sup>b</sup>	1.392±0.033 <sup>c</sup>	1.644±0.033 <sup>d</sup>

\*Amounts of Tenax<sup>®</sup>: 4 g/dm<sup>2</sup>. <sup>a-d)</sup>The values with different superscripts are significantly different ( $p<0.05$ ). \*All values are means (n=3).

이행량 비교 실험을 한 결과는 Table 7에, 그리고 추출 시간과 온도에 따른 총이행량의 경향을 조사한 결과는 Table 8에 각각 제시하였다. Tenax<sup>®</sup>를 이용하여 필름 시료에서의 추출 용매 별 총이행량을 비교한 결과 EU에서 고체 시물란트용 추출용매로 공식 사용 중인 에테르에서의 추출량이 1.318 mg/dm<sup>2</sup>로서 다른 용매들에서 보다 유의적으로 추출 능력이 뛰어난 것을 확인할 수 있었다( $p<0.05$ ). Tenax<sup>®</sup>를 이용하여 이행시간 및 온도 별 총이행량을 비교 조사한 결과, 이행시간이 오래될수록, 온도가 높아질수록 총이행량이 유의적으로 증가하는 경향을 보였다( $p<0.05$ ). 이는 일반적으로 접촉시간이 길어질수록 이행량이 증가한다는 Arvanitoyannis 등의 연구와 Poças 등의 kinetic 연구 결과<sup>20,21)</sup>와 유사한 경향인 것으로 나타났고, 접촉 온도가 높아지면 이행률이 높아진다는 Triantafyllou 등의 kinetic 연구 결과<sup>22)</sup>와도 부합하였다.

Tenax<sup>®</sup>의 사용량에 따른 총이행량과 petri dish의 밀폐 상태에 따른 총이행량 비교 실험은 각각 Table 9와 10에 나타내었다. Tenax<sup>®</sup>의 사용량 별 총이행량 실험 결과, 2 mg/dm<sup>2</sup>의 경우와 같이 시료편이 Tenax<sup>®</sup>로 다 덮여지지 못하였을 경우 이행량이 가장 낮게 측정되었다(Table 9). 한편, 4

mg/dm<sup>2</sup> 이상의 경우와 같이 Tenax<sup>®</sup>로 시료편이 다 덮이거나 8 mg/dm<sup>2</sup>과 같이 Tenax<sup>®</sup>가 상대적으로 두껍게 덮인 경우 두 처리구간 총이행량은 유의적 차이를 나타내지 않은 것으로 확인되었다( $p>0.05$ ). 결론적으로 시료를 다 덮을 정도로만 Tenax<sup>®</sup>를 도포해준다면 이행실험 결과에 유의적 영향이 미치지 않아, EU 고체 시물란트 실험방법에 제시된 Tenax<sup>®</sup>의 사용 비율인 4 mg/dm<sup>2</sup>이 적합한 것으로 확인되었다. 또한, petri dish의 밀폐 여부에 따른 총이행량 실험결과 petri dish의 뚜껑을 덮지 않은 경우의 총이행량은 1.060 g/dm<sup>2</sup>이었으나, EU에서의 실험 방법대로 petri dish의 뚜껑을 덮은 경우 총이행량은 1.318 g/dm<sup>2</sup>이었다(Table 10). 그러나, Tenax<sup>®</sup>에 흡착된 물질이 이행실험 중 최대한 빠져나가지 않도록 알루미늄 호일로 완전 밀폐한 경우 총이행량이 1.610 g/dm<sup>2</sup>으로 증가한 것으로 확인되어, Han 등의 페트리 디쉬 밀폐 여부에 따른 이행량 비교 연구<sup>23)</sup>와 유사한 결과가 나타났다. 따라서, surrogates의 종류에 따라 그리고 이행 실험의 온도가 높은 경우 기화에 의하여 충분히 시료로부터 surrogates가 Tenax<sup>®</sup>에 완전히 흡착되지 못하고 외부로 빠져 나갈 가능성이 있는 것으로 판단되었다.

**Table 9.** Overall migration values depending on the covered amounts of Tenax<sup>®</sup>

Extraction solvent	Amount of Tenax <sup>®</sup> (g/dm <sup>2</sup> )		
	2	4	8
Diethyl ether	0.754±0.035 <sup>a</sup>	1.324±0.040 <sup>b</sup>	1.365±0.035 <sup>b</sup>

\*Migration condition: 100°C/1 h. \*All values are means (n=3). <sup>a,b)</sup>The values with different superscripts are significantly different ( $p<0.05$ )

**Table 10.** Overall migration values depending on the tightness of petri dish

Extraction solvent	Leak tightness (g/dm <sup>2</sup> )		
	Open system		Closed system*
	Without lid	With lid	
Diethyl ether	1.060±0.408 <sup>a</sup>	1.318±0.033 <sup>b</sup>	1.610±0.035 <sup>c</sup>

1) Amounts of Tenax<sup>®</sup>: 4 g/dm<sup>2</sup>; 2) Migration condition: 100°C/1 h; 3) <sup>a-c)</sup>The values with different superscripts are significantly different ( $p<0.05$ ). \*Petri dish was tightly wrapped with Al-foil. \*All values are means (n=3).

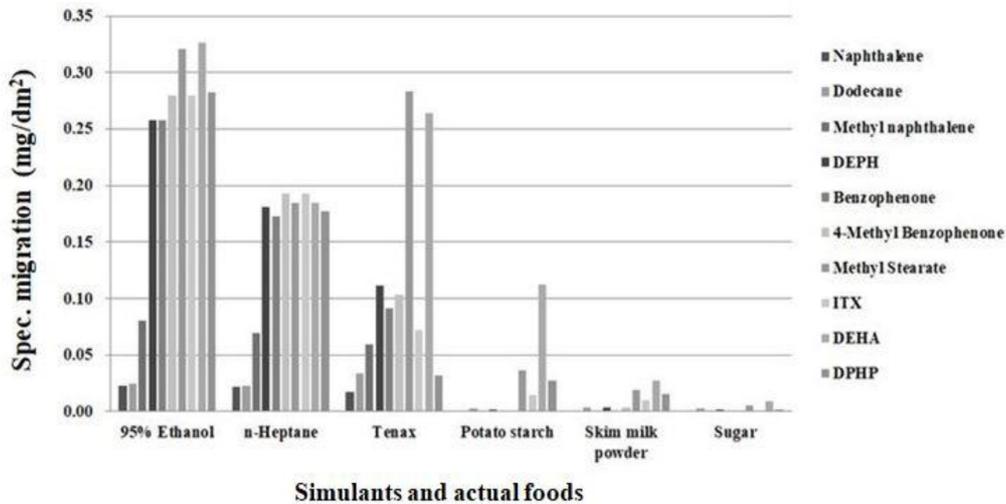


Fig 1. Specific migration amounts from a paperboard spiked with surrogates into different simulants and actual foods under the long-term storage conditions.

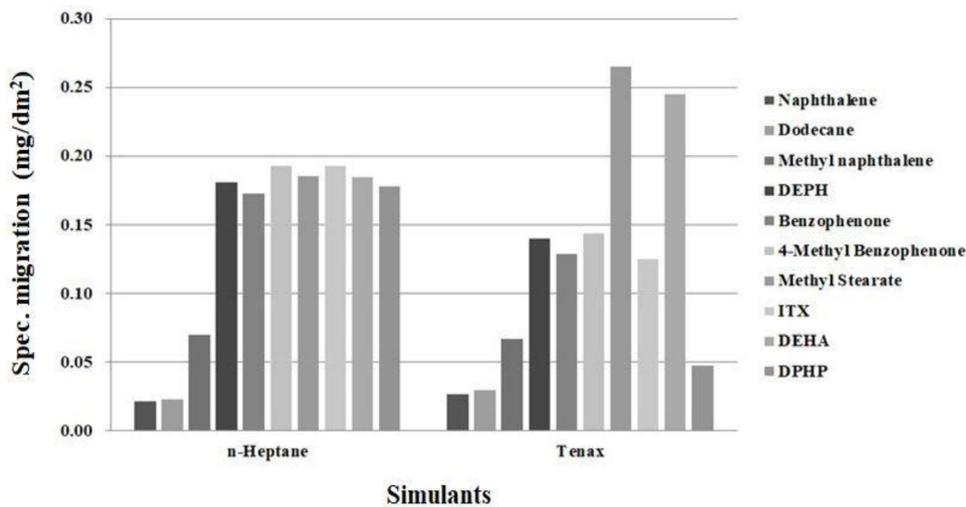


Fig 2. Specific migration amounts from a paperboard spiked with surrogates into *n*-heptane and Tenax<sup>®</sup> under the ultrahigh temperature heating condition.

## 2. 특정이행량 비교 측정을 통한 고체 시뮬란트 적용성 검토

### 1) 장기간 저장 및 고온가열 시를 가정한 조건하 종이 시료로부터 시뮬란트 및 식품으로의 특정이행량

종이시료를 사용하여 장기간 저장 조건을 가정한 조건하의 시뮬란트별 특정이행량 실험 결과는 Fig. 1에 나타내었다. 종이시료에서는 대체적으로 95% 에탄올이 가장 높은 이행량 값을 보였으며, Tenax<sup>®</sup>와 *n*-heptane을 비교한 결과 Tenax<sup>®</sup>에서 methyl stearate와 DEHA가 각각 0.28 mg/dm<sup>2</sup>과 0.26 mg/dm<sup>2</sup>의 이행량을 보여, *n*-heptane보다 높은 이행량 수준을 나타내었다. 상기 두 물질을 제외한 나머지 surrogates

물질들은 *n*-heptane에서 Tenax<sup>®</sup>보다 더 높은 이행량 값을 보였으나, 특정 이행량 값의 절대량은 큰 차이를 보이지는 않았고, *n*-heptane이 과용출되는 용매임을 감안하면 Tenax<sup>®</sup>가 액체 시뮬란트를 충분히 대체할 수 있다고 사료된다. Tenax<sup>®</sup>와 실제 식품들을 대상으로 특정 이행량을 조사한 결과 각 surrogates 물질에 대하여 Tenax<sup>®</sup>가 0.02~0.28 mg/dm<sup>2</sup> 수준으로 0~0.02 mg/dm<sup>2</sup>의 값을 보인 실제 식품류에서 보다 높은 이행량 값을 보였다. 종이 포장재로부터 실제 식품과 Tenax<sup>®</sup>를 사용한 실험에서 실제 식품보다 Tenax<sup>®</sup>에서 더 높은 이행량이 나타난다는 Suciú 등<sup>25)</sup>의 연구 결과와 유사한 경향이 나타났다. 이에 종이 포장재 대상 시뮬란트로서

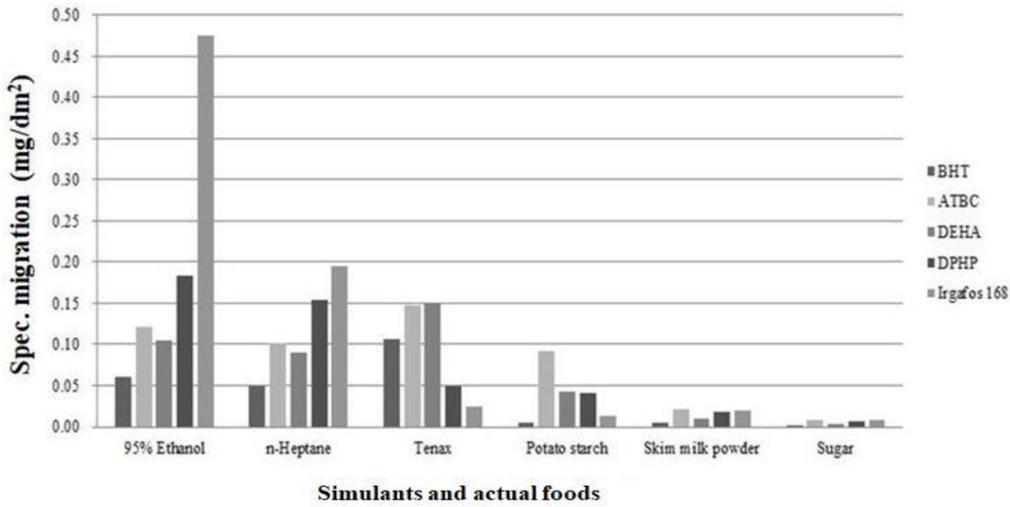


Fig 3. Specific migration amounts from a PE film spiked with surrogates into different simulants and actual foods under the long-term storage conditions.

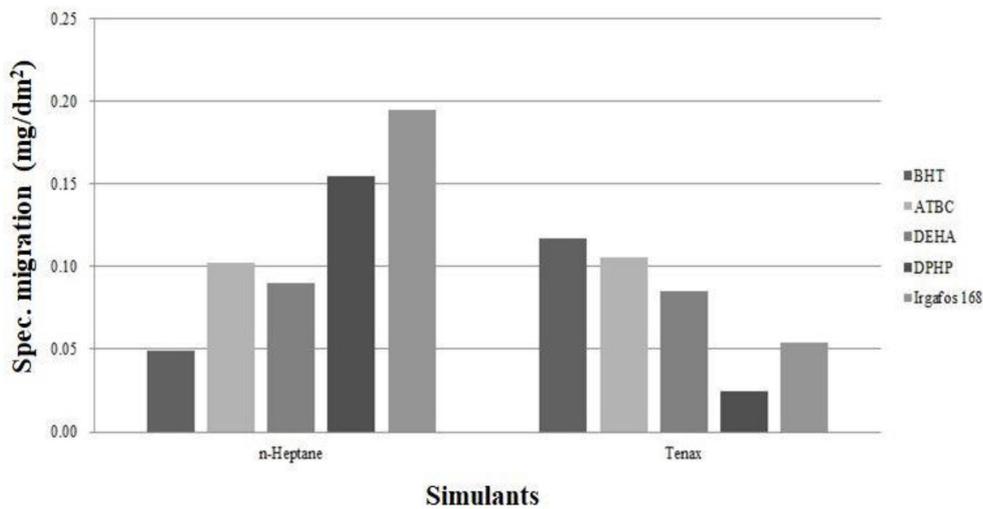


Fig 4. Specific migration amounts from a PE film spiked with surrogates into *n*-heptane and Tenax<sup>®</sup> under the ultrahigh temperature heating condition.

Tenax<sup>®</sup>의 도입의 가능성 및 적합성을 볼 수 있었다.

고온 가열시를 가정한 조건하의 시물란트 별 특정이행량 실험 결과는 Fig. 2에 나타내었다. 종이시료에서는 전반적으로 *n*-heptane에서 surrogates 물질들이 골고루 높게 이행되는 경향을 보였다. Tenax<sup>®</sup>와 이행량을 비교했을 때 큰 차이는 보이지 않았다. 또한, naphthalene, dodecane, methyl stearate 및 DEHA 등 일부 물질에서는 0.25~0.03 mg/dm<sup>2</sup> 수준의 값으로 0.18~0.02 mg/dm<sup>2</sup>의 수준의 이행량 값을 보인 *n*-heptane보다 높은 이행량 값을 보였다. 따라서, Tenax<sup>®</sup>가 고온조건에서도 충분히 액체시물란트를 대체하여 사용될 수 있는 가능성이 있다고 판단되었다.

이 밖에도, 판지나 재생지 등 종이 포장재에서의 Tenax<sup>®</sup>와 실제 식품 사용시의 이행량 비교 실험에서 실제 식품보다 Tenax<sup>®</sup> 사용시 이행량이 더 높게 나왔다는 연구 결과들<sup>13,15,24</sup>과 부합하는 경향이 나타나는 것을 감안하면, Tenax<sup>®</sup>가 전분, 탈지분유, 설탕과 같은 장기보존 건조 식품류와 종이포장재에 대한 고체 시물란트로 사용될 수 있는 가능성이 있다고 사료된다.

2) 장기간 저장 및 고온가열시를 가정한 조건하 PE필름 시료로부터의 시물란트 및 식품으로의 특정이행량

PE필름을 사용하여 장기간 저장 조건을 가정한 조건하의

시물란트 별 특정이행량 실험 결과는 Fig. 3에 나타났다. 95% 에탄올, *n*-heptane 및 Tenax®에서 DPHP와 Irgafos 168을 제외한 나머지 3종의 surrogates 이행량이 비슷한 수준으로 나타났다. 그리고, 95% 에탄올로의 Irgafos 168의 이행량이 0.47 mg/dm<sup>2</sup> 수준으로 각각 0.19 mg/dm<sup>2</sup>, 0.02 mg/dm<sup>2</sup>의 수준을 보인 *n*-heptane과 Tenax®에서 보다 높게 나타났다. Tenax®에서 DEHA의 이행량은 0.15 mg/dm<sup>2</sup> 수준으로 각각 0.10 mg/dm<sup>2</sup>, 0.09 mg/dm<sup>2</sup>의 값을 나타낸 에탄올과 *n*-heptane에서 보다 다소 높게 측정되는 경향으로 미루어 worst-case scenario에 기준하여 Tenax®가 액체시물란트를 대체할 수 있는 가능성이 있는 것으로 판단되었다. Tenax®와 실제 식품을 대상으로 조사된 특정이행량 실험 결과 각 surrogates에 대하여 Tenax®가 0.02-0.15 mg/dm<sup>2</sup> 수준으로 0.002-0.09 mg/dm<sup>2</sup>의 값을 보인 실제 식품에서 보다 더 높은 이행 값을 보였다.

고온 가열시를 가정한 조건하의 시물란트 별 특정이행량 실험 결과는 Fig. 4에 나타내었다. *n*-Heptane의 경우 surrogates 물질들이 골고루 이행되는 경향을 보였으며 BHT와 ATBC를 제외한 물질에서 Tenax®보다 높은 이행량 값을 나타냈다. 그러나, 일부 물질에서 Tenax®에서의 BHT의 이행량이 0.11 mg/dm<sup>2</sup> 수준으로 0.05 mg/dm<sup>2</sup> 수준의 값을 보인 *n*-heptane에서 보다 높게 나타났다. 일반적으로 *n*-heptane은 이행보다는 추출 경향이 강하게 나타난다는 점을 감안하면, Tenax®가 국내에서 고체시물란트로서 활용 가능성이 있을 것으로 판단된다.

그 밖에, PE필름에서도 Tenax®와 실제 식품을 이용한 이행량 비교 실험에서 실제 식품보다 Tenax® 사용시 이행량이 더 많이 나왔다는 Reinasaj 등<sup>25)</sup>의 연구 결과와 유사한 경향이 나타났다. 또한, Zurfluh 등<sup>26)</sup>은 Tenax®에서 강한 흡착작용이 나타나 식품 대비 높은 추출성을 보인다고 주장하였는데, 이는 Tenax®가 실제 식품보다 높은 이행량 값을 보이는 상기 결과를 뒷받침하는 의미로 판단된다.

## 요 약

국내 및 EU의 이행실험 방법에 따라 장기보관 조건 및 고온 가열을 가정한 실험조건을 설정하여 총 이행량 및 특정 이행량 실험을 통해 EU에서 종이 포장재 및 고체시물란트에 적용되고 있는 Tenax®의 적합성 및 국내 도입 가능성을 검토하였다. 종이와 PE 시료를 대상으로 surrogates를 각각 10종, 5종씩 선정하여 표준시료를 제작하였다. Tenax®를 이용한 LDPE 필름 시료에서의 총이행량 실험 결과 EU에서 현재 고체 시물란트용 추출용매로 공식 사용 중인 에테르로의 추출량이 1.318 mg/dm<sup>2</sup>로서 다른 용매들에서보다 유의적으로 추출 능력이 뛰어난 것을 확인할 수 있었다. 또한 접촉 시간이 길어질수록, 그리고 온도가 높아질수록 총 이행량이

증가하는 경향을 보였다. Tenax®의 사용량 검토 실험에서는 EU의 Tenax® 실험 방법에 제시된 4 g/dm<sup>2</sup>가 적합한 양임을 확인할 수 있었다. 또한, petri dish의 밀폐 여부에 따른 총이행량 실험 결과 Tenax®를 이용한 총 이행량 실험시 petri dish를 알루미늄 필름으로 충분히 밀봉하는 방법이 가장 우수한 결과를 나타냄을 확인할 수 있었다. Tenax®를 이용한 특정 이행량 실험의 적합성 실험결과, 필름과 종이제 시료에서의 시물란트 별 surrogates의 특정 이행량은 상이한 경향을 나타냈는데 이는 각 물질의 흡착성, 용해도, 분산성 등 다양한 특성에 좌우된 것으로 판단된다. 일반적으로 *n*-heptane은 Tenax®와 일부 surrogates에서 유사한 이행량 수준을 보였으며, Tenax®가 실제 식품에서의 보다 유의적으로 높은 수준의 특정 이행량 값이 나타났다. 이러한 결과들을 감안하면 Tenax®가 전분, 탈지분유, 설탕과 같은 장기보존 건조 식품류 및 종이제에 대한 고체 시물란트로 사용될 수 있는 가능성이 있다고 사료되었다. 그러나, 그러나, 본 연구는 종이제와 PE 필름, 그리고 특정 두께의 시료를 대상으로 제한적인 실험 조건하에서 이루어진 결과이므로, 최종적으로 Tenax®를 국내에서 액체 시물란트를 대체하기 위해서는 보다 다양한 식품류, 이행 조건, 포장재질, 그리고 상이한 물리적 특성을 지닌 surrogates에 대한 특정 이행 양상을 조사하는 연구들이 수행될 필요성이 요구된다.

## 감사의 글

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

## 참고문헌

1. Nerín, C., Alfaro, P., Aznar, M. and Domeno, C. 2013. The challenge of identifying non-intentionally added substances from food packaging materials: A review. *Analytica Chimica Acta* 775: 14-24.
2. Lee, C. S., Lee, K. T., and Lee, K. H. 1997. Migration of additives from domestic plastic food contact materials and application of alternative fatty food simulant. *J. Fd. Hyg. Safety* 12: 132-140.
3. 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. *Korean J. Packag. Sci. Tech.* 5: 42-58.
4. Aznar, M., Vera, P., Canellas, E., Nerín, C., Mercea, P., and Störmer, A. 2011. Composition of the adhesives used in food packaging multilayer materials and migration studies from packaging to food. *J. Mater. Chem.* 21: 4358-4370.
5. Nerín, C., Contin, E., and Asensio, E. 2007. Kinetic migration studies using porapak as solid-food simulant to assess the safety of paper and board as food-packaging materials. *Anal.*

- Bioanal Chem. 387: 2283-2288.
6. Lin, Q. B., Wang, T. J., Song, H., and Wang, R. Z. 2011. Kinetic migration of isothiazolinone biocides from paper packaging to tenax and porapak. *Food Addit. Contam.* 28: 1294-1301.
  7. EC (European Commission). Commission Directive 97/48/ EC of 29 July 1997 amending for the second time Council Directive 82/71 1/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.
  8. Triantafyllou, V. I., Akrida-Demertzi, K., and Demertzis, P. G. 2002. Migration studies from recycled paper packaging materials: Development of an analytical method for rapid testing. *Analytica Chimica Acta* 467: 253-260.
  9. Nerin, C. and Asensio, E. 2007. Migration of organic compounds from a multilayer plastic-paper material intended for food packaging. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 389: 589-596.
  10. Van Den Houwe, K., Evrard, K. C., Van Loco, J., Lynen, F., and Van Hoeck, E. 2016. Migration of photoinitiators from cardboard into dry food: Evaluation of Tenax<sup>®</sup> as a food simulant. *Food Addit. Contam.* 33: 913-920.
  11. Aurela, B., Kulmala, H., and Soederhjelm, L. 1999. Phthalates in paper and board packaging and their migration into Tenax<sup>®</sup> and sugar. *Food Addit. Contam.* 16: 571-577.
  12. Aurela, B., Kulmala, H., and Soederhjelm, L. 2001. Investigation of migration from paper and board into food-development of methods for rapid testing. *Food Addit. Contam.* 16: 571-578.
  13. Suci, N. A., Tiberto, F., Vasileiadis, S., Lamastra, L., and Trevisan, M. 2013. Recycled paper-paperboard for food contact materials: Contaminants suspected and migration into foods and food simulant. *Food Chem.* 141: 4146-4151.
  14. Bradley, E. L., Castle, L., and Speck, D. R. 2015. A Comparison of the migration of 'Spiked' and 'Intrinsic' substances from paper and board into raisins and into Tenax<sup>®</sup> as a food simulant. *Packag. Technol. Sci.* 28: 509-517.
  15. Bradley, E. L., Castle, L., and Speck, D. R. 2014. Model studies of migration from paper and board into fruit and vegetables and into Tenax<sup>®</sup> as a food simulant food addit. *Contam. Part A.* 31: 1301-1309.
  16. Korean Ministry of Food and Drug Safety. 2018. Standards and Specifications for Articles, Containers and Packages. pp. 104-109.
  17. Summerfield, W. and Cooper, I. 2001. Investigation of migration from paper and board into food-development of methods for rapid testing. *Food Addit. Contam. Part A.* 18: 77-88.
  18. European commission, technical guidelines for compliance testing-annexes: draft for consultation. Joint Research Center. 249-264. 2014.
  19. EC. 2011. Commission Regulation (EU) No. 10/2011. Official Journal of European Union.
  20. Arvanitoyannis, I. S. and Stratakos, A. C. 2011. Migration from Food Packaging Materials in Technologies of Preservation of Food and Food Packaging (in Greek). Thessaloniki, Hellas (Greece): University Studio Press.
  21. Poças, M. F., Oliveira, J. C., Pereira, J. R., Brandsch, R., and Hogg, T. 2011. Modelling migration from paper into food stimulant. *Food Control* 22: 303-312.
  22. Triantafyllou, V. I., Akrida-Demertzi, K., and Demertzi, P. G. 2005. Determination of partition behavior of organic surrogates between paperboard packaging materials and air. *J. Chromatography. A.* 1077: 74-79.
  23. Han, W., Yu, Y., Li, N., and Wang, L. 2014. Kinetic migration of 4-cumylphenol and 4-t-butylphenyl salicylate from paper packaging to dry simulant Tenax TA. *Chinese J. Chromatography.* 32: 1349-1355.
  24. Aurela, B., Ohra-aho, T., and Soderhjelm, L. 2001. Migration of alkylbenzenes from packaging into food and Tenax<sup>®</sup>. *Packag. Technol. Sci.* 14: 71-78.
  25. Reinasa J. I., Oliveirabc, J., Pereiraa, F., MachadobM, F., and Poças. M. F. 2012. Migration of two antioxidants from packaging into a solid food and into Tenax<sup>®</sup>. *Food Control.* 28: 333-337.
  26. Zurfluh, M., Biedermann, M., and Grob, K. 2013 Simulation of the migration of mineral oil from recycled paperboard into dry foods by Tenax<sup>®</sup>. *Food Addit. Contam. Part A.* 30: 909-918.
- 투고: 2018.08.08 / 심사완료: 2018.08.31 / 게재확정: 2018.12.14