

식품과 포장재 상호작용의 예측 가능성

안덕준 / 제일제당 건강식품연구소 선임연구원

● 목 차 ●

1. 서론
2. Hildebrand solubility parameter의 개념
3. Cohesive energy density와 Hildebrand solubility parameter의 이용사례
4. 결론

1. 서론

소비자 기호의 고급화에 따라 제품 자체의 관능적인 품질은 물론이고 내용물의 안정성이 제품 선택의 중요한 변수로 떠오르고 있다. 최근에 발생한 포장용 용매의 과자로의 전이 및 캔 음료에서의 중금속 검출 사건은 식품포장에 더욱더 세심한 노력을 기울여야 한다는 사실을 일깨워 주었다.

이러한 식품과 포장자재와의 반응으로 인한 식품의 품질 저하 및 유해성 논쟁은 결국은 소비자의 가공식품 전체에 대한 신뢰성을 떨어뜨리고 식품업계 전반에 많은 어려움을 줄 우려가 있다. 그러나 국내의 현실은 포장재로 인한 식품의 품질 저하에 대한 과학적이고 체계적인 연구가 결여되어 근본적인 문제 해결은 어려운 상황이다. 다행히 지난 호에 언급한 대로 외국 각국의 활발한 연구 활동으로 현재는 포장재와 식품의 상호반응에 관여하는 대부분의 요인들을 발견한 상

태이며, 최근에는 이러한 자료를 이용하여 내용물에 따른 포장재의 전이 과정을 예측하기 위한 많은 연구가 진행되고 있다. 이번 글에서는 그 중에서도 가장 예측성과 현실성이 우수한 것으로 평가되고 있는 Hildebrand solubility parameter(cohesive energy density)의 개념과 이의 이용 사례에 관해서 상세히 설명하고자 한다.

2. Hildebrand solubility parameter의 개념

In the condensed phase, 물질 사이에서는 서로간에 강하게 끌어당기는 힘이 작용하는데 이것은 무시할 정도로 작은 potential energy를 가진 기체상태에 비하면 상대적으로 강한 negative potential energy를 갖게 된다고 말할 수 있다(Barton, 1975).

이러한 물질 사이의 서로 끌어당기는 힘을 cohesive energy라고 부르는데, 우리는 이 값을 부피로 나누어서

cohesive energy density(CED)라고 부른다. 이 값은 실험적으로 구해질 수 있는데 각 물질의 molar 내부 에너지를 구한 뒤에 이를 molar 부피로 나누면 된다(Barton, 1990과 1991),

$$C = -U / V$$

여기서 U는 molar internal energy 이고 negative value(KJ / mol)

V는 molar volume

U가 같은 온도에서의 이상 기체에 대한 상대적인 물질의 molar internal energy라면, 그 물질의 net attractive force와 관련된 molar cohesive energy는 $-V$ 로 규정된다. 그 molar cohesive energy는 다음과 같이 두 부분으로 나뉜다.

1. 1몰의 액체를 기체로 기화시키기 위해서 필요한 molar vaporization energy

2. 일정한 온도에서 그 기체가 무한대의 부피로 팽창하기 위하여 필요한 energy

대기압보다 낮은 상황에서(정상보

[표 1] 솔벤트 25, 35, 45℃일때 평균 분배계수

Sample	Solvent	25℃	35℃	45℃
Chips	Toluene	0.0667	0.0942	0.1073
	Isopropanol	0.0615	0.0800	0.0907
	MEK	0.0410	0.0722	0.0831
	Ethyl acetate	0.0335	0.0464	0.0521
	Hexane	0.0251	0.0411	0.0459
Liquor	Toluene	0.1063	0.1822	0.2207
	Isopropanol	0.0973	0.1595	0.1696
	MEK	0.0764	0.0938	0.1115
	Ethyl acetate	0.0441	0.0685	0.0802
	Hexane	0.0342	0.0597	0.0708
Cream	Toluene	0.1699	0.1758	0.1749
	Isopropanol	0.1029	0.1022	0.1094
	MEK	0.0786	0.0859	0.0865
	Ethyl acetate	0.0566	0.0577	0.0594
	Hexane	0.0500	0.0550	0.0537

다 낮은 끓는 점

$$-U = \Delta H - RT$$

여기서

ΔH : Molar enthalpy of vaporization(KJ.mol)

R: 기체 상수(8.314 J/mol * K)

T: 절대 온도(K)

이 cohesive energy density (C)는 Hildebrand solubility parameter(δ)의 기본이 되며 이는 극성과 비극성을 포함하는 모든 system에 적용할 수 있다(Hildebrand, 1970).

$$\delta = C^{1/2} = (-U/V)^{1/2}$$

이 Hildebrand solubility parameter의 개념은 heat of mixing(ΔH_{mix})을 계산하는데 이용되며 계산된 값은 전이과정을 예측하는데 사용된다.

$$\Delta H_{mix} = V_1(\delta_1 - \delta_2)^2 \theta_2^2 \quad (1)$$

여기서 ΔH_{mix} 는 partial molar heat of mixing

V_1 is the partial molar volume of penetrant

θ_2 is the volume fraction of the adsorbent in the mixture

δ_1 and δ_2 are the square roots of

the cohesive energy density (CED) of the adsorbent and penetrant

두 물질이 비슷한 Hildebrand solubility parameter (δ_1 and δ_2)를 가지고 있다면, 이 시스템은 낮은 heat of mixing value를 갖게 되고 따라서 서로 mixing되기 충분한 energy를 가지며 이는 높은 전이 정도를 의미하게 된다. 반대로 Hildebrand solubility parameter가 큰 차이를 보일 경우에는 mixing하기 위하여 많은 energy가 필요하기 때문에 낮은 전이 정도를 보이게 된다.

최근의 경우에 톨루엔의 식품으로 전이가 문제되었으며, 특히 지방 함량이 높은 식품의 경우에는 전이 정도가 높은 것으로 나타났다. 이러한 현상은 Hildebrand solubility parameter

[표 2] Hildebrand solubility parameter value of each solvent

Solvent	δ (MPa ^{1/2})
Isopropanol	21.0
Toluene	18.7
Methyl ethyl ketone	18.4
Ethyl acetate	17.9
Hexane	14.9
Triglyceride	18.6

를 이용하면 쉽게 설명할 수 있으며, 자세한 이용 사례는 다음 부분에 상세히 설명하고자 한다.

3. Cohesive energy density와 Hildebrand solubility parameter의 이용 사례

포장재 및 식품 내용물의 다양성으로 포장재와 식품과의 반응에 관한 연구는 많은 시간과 노력이 필요하며 이러한 내용을 일일이 실험으로 증명하기는 상당히 어려운 것이 식품 및 포장업계의 현실이다. 따라서 이러한 상호작용을 복잡한 실험 과정없이 간단히 예측하기 위한 많은 노력이 진행되었으며 그 중에서 최근에는 Hildebrand solubility parameter의 이용이 가장 현실적이면서도 정확한 것으로 평가되고 있다.

An, D. J.와 Halek(1995, 1996)은 포장용매와 초콜릿과의 전이 과정을 측정하면서 이를 설명하기 위하여 Hildebrand solubility parameter를 사용하였다. 모든 온도에서 각각의 초콜렛 sample에서 각 용매의 Kp(분배 계수) value의 순서는 톨루엔>아이스 프로판>메틸 에틸 키톤>에틸 아세테이트>헥세인 이다(표 1 참조).

이 현상은 용매와 초콜릿 지방성분의 Hildebrand solubility parameter를 서로 비교하여 설명할 수 있다(표

[표 3] Kp values of printing solvents for PP, PET and EVOH, and the differences of CED of each solvent and three films

Solvent	PP		PET		EVOH	
	CED 차이	Kp	CED 차이	Kp	CED 차이	Kp
Hexane	53.55	0.1260	240.24	0.0045	545.28	0.0031
Heptane	44.22	0.1941	230.91	0.0050	535.95	0.0015
Octane	36.86	0.2034	223.55	0.0072	528.59	0.0009
Acetone	69.28	0.0157	117.41	0.2114	422.45	0.0134
MEK	62.63	0.0629	124.06	0.1975	429.10	0.0207
MPK	58.23	0.1462	128.46	0.1376	433.50	0.0168
Ethanol	384.93	0.0100	198.24	0.2956	106.80	0.2996
Propanol	311.03	0.0447	124.36	0.3100	180.68	0.2373
Butanol	261.75	0.0762	75.06	0.2321	229.98	0.1549

2). 위에서 언급한 Hildebrand equation(1)을 이용하여 heat of mixing value을 구하면 그 값은 톨루엔 0.5J/mol, 메틸 에틸 키톤 5.0J/mol, 에틸 아세테이트 52J/mol, 아이소 프로파놀 439J/mol 그리고 헥세인 1811 J/mol이다.

그래서 톨루엔이 헥세인보다 쉽게 전이가 되는 것이다. 이 결과는 아이소 프로파놀을 제외한 다른 용액의 전이 정도를 Hildebrand식을 이용하여 예측 가능함을 보여주었으며, 다른 성분에 비해 지방성분에 용매의 전이가 많이 일어나는 이유를 설명하는 것이다. 탄수화물의 경우 δ value는 약 35정도이므로 지방의 value에 비해 용매와 큰 차이를 보이고 따라서 상대적으로 큰 heat of mixing value를 갖게 되므로 전이 정도는 지방에 비해 감소하는 것이다.

아이소 프로파놀의 의외성은 그것의 -OH 기능 그룹의 높은 극성 성질 때문인데, 이것은 극성 그룹이 초컬릿 성분들과 수소 결합을 이루고 이러한 극성 결합은 dispersion force에 의존하는 Hildebrand solubility parameter에 의해 끌어 당기는 힘을 압도하기 때문이다.

1995년 K. Sangseethong은 용매로서 3가지 alkanes(hexane, heptane 과 octane), 3가지 ketone(acetone, methyl ethyl ketone과 methyl ketone), 3가지 alcohol(ethanol, n-propanol과 n-butane)을 사용하였고, 포장재로는 polypropylene, polyethylene terephthalate, ethylene vinyl alcohol을 사용하여 포장재와 용매와의 반응을 연구하였다. 이 연구 결과에 의하면 [표 3] 3가지 plastic film에 대한 9가지 용매의 분배계수의 순서는 다음과 같다.

PP: alkane > ketone > alcohol

PET: alcohol > ketone > alkane

EVOH: alcohol > ketone > alkane
이 결과는 극성(polarity)이 플라스틱 필름으로 용매의 분배를 결정하는 중요한 요인이라는 것을 보여주었는데, 즉 용매가 플라스틱 필름과 비슷한 극성을 가질수록 높은 affinity를 가지고 있음을 보여주었다. 또한 선택된 필름으로의 용매의 전이 정도는 용매와 필름 사이의 CED 차이와 비례함을 보여주었는데 즉, 선택된 필름에 대한 용매의 Kp 순서는 몇 가지의 예외를 제외하고는 CED 차이의 정도에 따라 예측이 가능하였다. 일반적으로 CED 차이가 줄어들수록 용매의 필름에 대한 분배 계수는 증가하였다.

이러한 용매와 내용물 및 포장재와의 반응뿐만 아니라 포장필름과 내용물과의 반응을 Cohesive energy density와 Hildebrand solubility parameter의 개념을 이용하여 설명한 경우도 있는데 대표적인 경우는 1994년 Arora, A. P.의 실험결과이다. 그들은 실험 재료로서 불포화도가 각기 다른 지방산과 다른 화학적 구조 및 극성을 가지고 있는 두가지의 플라스틱 필름

[표 4] Sorption of pure fats and fatty acids in $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ by polypropylene and polyethylene terephthalate films

Film: Film δ :	polypropylene 16			Polyethylene terephthalate 21.5	
	δ (MPa ^{1/2})	Sorption ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	ΔH_m (J/mol)	Sorption ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	ΔH_m (J/mol)
Triglycerides					
Tripalmitin	18.7	44.0	6209	12.1	6677
Triolein	18.7	29.3	6799	6.3	7312
Trilinolein	18.7	13.0	6685	3.0	7190
Fatty acids					
Palmitic	20.8	28.3	6451	125.8	137
Oleic	20.6	6.5	6496	109.7	249
Linoleic	21.0	3.2	7300	67.0	73

을 선택하여 지방의 포장재로의 전이가 어떻게 지방산과 포장재의 구조 및 그들의 cohesive energy density(CED)에 의해 영향을 받는지를 연구하였다.

폴리프로필렌에 의한 지방의 흡수는 tripalmitin이 포장재로 가장 많이 흡수되며 그 다음으로는 triolein과 trilinolein이다(표 4). 따라서 그 흡수는 δ 로 표현되는 tripalmitin, triolein과 trilinolein의 CED에 의해 좌우되기보다는 구조적인 요구에 의해 영향을 받는다고 볼 수 있다. 만약 CED가 전이 과정을 결정하는 유일한 요인이라면 모두 같은 CED 값을 갖고 있는 세가지의 지방은 같은 흡수 정도를 가져야만 한다.

따라서 구조와 같은 다른 요인이 지방의 흡수 정도에 영향을 미친다고 생각할 수 있다. 지방의 결가지의 구조는 그들의 configuration이 다른데, 이것이 가능한 conformation의 수와 형태에 영향을 미친다고 볼 수 있다.

다른 요인이 지방의 흡수 정도에 영향을 미친다고 생각할 수 있다. 지방의 결가지의 구조는 그들의 Tripalmitin의 palmitic acid의 경우는 단지 -CH₂ 그룹으로 구성되어 있어서 자유롭게 회전되어 많은 수의 conformation이 가능하고 유연성(flexibility)이 뛰어나서 필름의 구조에 쉽게 침투되어 흡수될 수 있다. 한편 Triolein에 있는 oleic acid 사슬은 9, 10번에 탄소에 이중 결합을 갖고 있으며 따라서 적은 수의 가능한 conformation을 갖게 되는데 이것은 이중결합이 사슬 회전의 제한성이 있으며 상대적으로 segmental mobility의 유연성(flexibility)이 떨어지기 때문이다. 이것은 지방의 필름으로의 전이에 보다 큰 저항

성을 부여하게 된다. Trilinolein에 있는 linoleic acid는 두 개의 이중 결합을 갖고 있기 때문에 mobility에 보다 큰 저항성을 부여하게 된다. 그러한 mobility의 저항성은 penetrant polymer system의 configurational entropy에 영향을 미치게 되는 것이다. 이러한 결과는 구조적인 차이가 전이(sorption) 정도를 결정하는 중요한 요인이라는 것을 보여주고 있다.

PET에 의한 지방의 흡수 순서는 tripalmitin이 가장 많이 흡수되고 다음으로는 triolein과 trilinolein인데 이 순서는 PP에서와 같으며, 이것은 위에서 언급한 바와 같이 지방의 구조적인 차이로 설명되어질 수 있겠다.

PP는 PET보다 지방을 잘 흡수하는데(표 4) 이것은 CED의 차이의 효과로 설명되어질 수 있다. PP의 δ 는 16이고 PET는 21.5인데 각각의 지방의 δ 는 18.7이다.

이 값을 [식 1]에 투입하여 ΔH_{mix} 을 계산하면 triglyceride의 PP에서의 값이 PET에서보다 약 500J/mol 정도 낮은 것을 발견할 수 있다. 따라서 앞에서 언급한 대로 상대적으로 낮은 heat of mixing value를 갖고 있는 PP에서 PET보다 쉽게 지방의 전이 현상이 일어나는 것이다. 또 다른 가능성은 PP와 PET에 존재하는 free volume의 상대적인 양이다. 밀도 측정 결과에 의하면 PET가 PP에 비해 crystallinity된 정도가 높으며, PP가 나선형 구조를 가지고 있는데 비하여 PET는 zig-zag 구조를 가지고 있으므로 PP에 존재하는 free volume이 많은 것이며 이러한 차이가 두 필름에의 전이 정도의 차이를 설명하여 주는 것이다.

위에서 언급한 대로 지방 물질의 포장재료로의 흡수는 그들의 화학적 구조와 내용물과 포장재의 CED 차이에 의해 조절되어진다. 따라서 주어진 포장재료의 지방의 흡수되는 sorption value를 예측하기는 어려우나, 지방과 포장재의 configuration과 CED 차이에 의해 흡수되는 정도의 순서를 예측하는 것은 가능하다. 이것은 식품 내용물에 따른 포장재의 선택에 이은 도움을 주어 식품의 품질을 우수하게 보존하는데 많은 기여를 하게 될 것이다.

4. 결론

건강에 대한 소비자의 관심은 소득 수준의 향상에 따라 더욱더 높아져, 최근에는 허용치에 미달하는 유해한 물질이 존재한다 할지라도 식품의 구입을 꺼려할 정도로 민감한 문제로 떠오르고 있다. 식품 속에 이러한 유해 물질이 존재하는 이유는 여러가지가 있겠지만 최근에는 포장재로부터 전이도 중요한 요인으로 작용하고 있다. 따라서 경험상으로 결정하던 포장재의 선택도 이제는 제품의 물리적 및 화학적인 구조 그리고 cohesive energy density 및 Hildebrand solubility parameter를 사용하여 포장재와 식품과의 반응을 예측함으로써 식품의 안전성도 높이고 보존기간도 증가시키는 효과를 기대할 수 있다. [K]