



식품용기 포장재 안전성규정 및 용출시험

이근택 / 강릉대학교 생명과학대학 식품과학과교수

본 내용은 지난호에 이어 식품의약품안전청에서 시행된 “용출시험의 과학화”에 대한 용역연구개발사업의 연구 결과를 소개한 것이다.

4-1-2. 자료 분석 및 동향 파악

유럽연합에서 이행량 측정을 위한 시료의 준비 과정뿐 아니라 제반 시험 절차는 지난 호 p146의 [표 1]과 같이 CEN(European Committee for Standardization) Standard로 제시되어 있다.

예를 들어 총이행량 측정을 위한 실험 조건 및 방법에 대하여는 EN 1186-1(CEN, 2002a)에, 그리고 특정이행량 측정을 위한 실험 조건 및 방법에 대하여는 EN 13130-1(CEN, 2001)에 잘 기술되어 있다.

한편, 실험 방법은 총 침지법(total immersion)과 같은 양면 접촉 방법(CEN, 2002b)이나 용출셀 방법(CEN, 2002c) 또는 파우치를 이용하거나 직접 article filling 방법에 의한 단면 접촉법과 같이 시료를 접촉시키는 방법에 따르거나 올리브유나 수성 용출 용매 등 용출 용매의 종류, 그리고 용출시험의 온도에

따라 저온 또는 고온으로 나뉘어 각 part별로 자세히 기술되어 있다.

CEN 방법은 매우 여러 심의 단계를 거쳐 EN(European Standard)와 ENV(European Prestandard), 또는 prEN(Draft of European Standard)으로 제공되고 있다. 이러한 기준·규격 또는 표준방법은 prEN→ENV→EN의 단계를 거쳐 최종 확정, 공포된다.

참고적으로 CEN에서 공포된 총 이행 및 특정 이행에 관한 prEN, ENV 및 EN 내용은 지난 호 p146의 [표 1]과 같다. 이러한 심의 과정과 용어 설명 및 stage code 등에 대한 자세한 내용은 <http://www.cenorm.be/boss>에 잘 나타나 있다.

그리고 EU Directives와 CEN Standard 원본은 유럽연합 본부의 General Directorate of Health and Consumer Protection이나 각 회원국의 해당 관청과 판매 대행사(주소는 <http://cpf.jrc.it/webpack/analytic.htm>에 나와 있음)를 통하여 구할 수 있다.

예를 들면 독일에서의 판매 대행사는 Beuth Verlag GmbH(Burggrafenstraße 6, 10787 Berlin)

이고, 영국은 London에 있는 British Standards Institution(<http://www.bsi-global.com/index.xalter#> - 주문 Email 주소 : orders@bsi-global.com)이나 Norwich에 있는 The Stationery Office Limited(<http://www.tso.co.uk> - 주문 Email 주소 : esupport@tso.co.uk)이다.

한편 미국에서는 FDA의 21 CFR의 Part 177-Indirect food additives: Polymers(간접첨가물 : 합성수지)를 검토한 결과 subpart B의 63개 재질과 subpart C의 22개 재질에 대하여 각각 독자적인 추출 방법 및 그 양의 기준치에 대하여 제시되어져 있음을 확인하였다(FDA, 1997).

그러나, 모든 재질에 대한 공통적인 시료의 준비 방법 뿐 아니라 추출 또는 용출 방법이 제시되어 있지 않고 일부 재질에만 부분적으로 제시되어 있었다. 그리고 그 방법과 절차는 서로 일치하지 않고 있다.

한편 FDA/CFSAN에서 발행된 "Guidance for Industry. Preparation of food contact notifications and food additive petitions for food contact substances: Chemistry Recommendations"를 보면 D. Migration testing and analytical methods. 1. Design of the migration experiment 항에서 a. Migration cell과 b. Test sample 1) Formulation 2) Sample thickness and surface area 3) Polymer properties에 대하여 기술되어 있다(FDA, 2002)

일본에서의 시료 준비 방법은 국내와 동일하므로 기존의 것에 대하여는 추가적인 검토가 크게 필요하지 않았다.

일본 방문시 파악한 바로는 일본의약품식품위생연구소의 Kawamura박사가 주관하고 폴리올레핀等衛生協議會, 鹽ビ食品衛生協議會와 鹽化비닐리덴衛生協議會가 공동으로 참가하여 "식품용 기구·용기포장의 안전성확보에 관한 연구 : 기구·용기포장의 규격 기준의 국제적 조화를 위한 조사 연구"란 주제로 일본 후생성의 지원을 받아 2001년 4월부터 2004년 3월까지 3개년 과제로 연구를 수행하고 있다.

이 과제를 통하여 제정 당시 이후 거의 변화되지 않았던 용기포장의 용출시험 규정을 개정하는 작업에 들어갔다.

1차년도에는 일본과 구미와의 기준 규격에 대한 비교 연구를 수행하였고 2차년도와 3차년도에는 공통 규격, 용출시험 조건(식품모사용매, 온도, 시간 등)과 positive list에 대한 조사 검토를 할 예정이다.

2차년도인 현재는 주로 비지방성 식품에 대한 조건에 중점을 두고 연구되는 것으로 알려졌다.

그러나 시료 준비 방법의 정립이 용출 시험 방법의 개정에 있어서 가장 기본적인 요건임에도 불구하고 아직까지 일본에서는 이에 대한 구체적인 계획안이 마련되어 있지 않고 있다.

특이한 것은 일본에서는 이러한 작업을 관련 업계 및 협회와 공동으로 수행하고 있는 것으로 그들의 의견을 참작하여 법규 개정 시 반영한다는 점은 참조할만한 내용이라 판단된다.

5. 국내 용출 시험 규정·방법 분석

현행 국내 식품공전 내 용출시험 방법 중 시험 용액의 제조에 대해 다음과 같이 명시돼 있다.



5-1. 용출시험

5-1-1. 시험용액의 조제

검체를 물로 잘 씻은 후 식품에 접촉하는 면에 대하여 각 시험법에 규정되어 있는 침출용액을 사용하여 다음과 같이 조제한다.

액체를 넣을 수 있는 검체(액체를 넣을 수 없는 형태로 된 기구·용기류를 말하며 일반적인 포장류는 제외한다)에 있어서는 60℃로 가열한 침출용액을 가득 채워 시계접시로 덮고, 60℃를 유지하면서 때때로 저어가며 30분간 방치한다.

액체를 넣을 수 없는 검체(액체를 넣을 수 없는 형태로 된 기구·용기류와 포장류를 말한다)에 있어서는 표면적(표리가 동일한 검체는 양면의 표면적을 합하여 계산한다) 1cm²에 대하여 2ml의 비율로 60℃로 가열한 침출용액에 검체를 담근 후 시계접시로 덮고 60℃를 유지하면서 때때로 저어가며 30분간 방치한다.

또한 표리가 동일치 않은 시료의 경우는 표면적을 측정하여 물로 잘 씻은 후 지난 호 p144의 그림과 같은 장치를 이용하여 고무제 대판 위에 내용물이 직접 접촉하는 면을 위로 향하게 놓고 스텐레스제 또는 유리제 원통상의 통을 올려놓는다.

금속조절나사를 이용하여 단단히 고정시키고 표면적 1cm² 당 2ml의 비율로 60℃로 가온한 침출용액을 넣은 후 시계접시를 덮고 때때로 흔들어서 30분간 침출하여 이것을 시험용액으로 한다.

상기와 같은 용출시험 방법을 항목별로 분석하여 문제점을 파악하고 이에 대한 개선 방향을 제시한 결과는 다음과 같다.

1) 검체의 세척 여부

(현행) 검체를 물로 잘 씻은 후 식품에 접촉하는 면에 대하여 각 시험법에 규정되어 있는 침출용액을 사용하여 다음과 같이 조제한다

(문제점 및 개선방향) 일반적으로 유통, 보관 과정 중 외부 환경으로부터 오염됨으로서 측정에 영향을 미칠 우려가 있는 검체를 제외하고는 물로 세척하는 것은 바람직하지 않은 방법이다.

또한 현 규정에는 검체를 물로 씻은 후 그 다음 어떻게 닦아내거나 conditioning시키라는 구체적인 언급이 되어 있지 않다. 그리고 친수성 시료를 일단 물에 적시면 conditioning시키는데 오랜 시간이 걸릴 뿐 아니라 측정치에도 영향을 미칠 수 있으므로 바람직한 시료 준비 과정이라 볼 수 없다. 일반 시료는 깨끗한 보푸라기 일어나지 않는 면 형식으로 닦고 정전기 방지 솔 등으로 털어내는 것이 적당할 것이다.

2) 검체의 종류에 따른 조제 방법

국내에서는 액체를 담을 수 있는 형태와 그렇지 않은 것으로 구분하여 실험한다. 액체를 담을 수 있는 도구나 용기의 경우 침출용액을 가득 채워 실험하도록 되어 있다. 액체를 담을 수 없는 검체는 표리가 동일한 경우, 양면의 표면적을 합하여 2ml/cm²의 비율로 침출용액을 약 200~300ml 가하여 실험하도록 되어 있다.

① 액체를 넣을 수 있는 검체

(현행) 액체를 넣을 수 있는 검체(액체를 넣을 수 없는 형태로 된 기구·용기류를 말하며 일반적인 포장류는 제외한다)에 있어서는 60℃로 가열한 침출용액을 가득 채워 시계접시로 덮고 60℃를 유지하면서 때때로 저어가며 30분간 방치한다.

(문제점 및 개선 방향)

- 식품의 종류에는 액체뿐 아니라 고체 또는 반고체 식품류들을 담는 것도 있다. 아직 이에 대한 식품모사용매는 국제적으로도 정하여지지 않고 있지만 분말상 식품에서는 흡착에 의하여 이행량이 많이 증가한다는 보고도 있다.

따라서 “액체를 넣을 수 있는”이라는 표현보다는 “내용물을 담을 수 있는”과 같이 표현하는 것이 정확할 것이다.

- 액체를 담을 수 있는 용기 중 용량이 매우 큰 것에는 침출 용액을 담아 차후 이를 기화 건조시켜 증발 잔류물 값을 구하는 것이 비현실적이다. 따라서 액체를 담을 수 없는 검체에 대한 구체적인 범위를 명시해 주어야 할 것이다. 이러한 경우에는 오히려 일정한 면적으로 시편을 만들어 용출 실험을 하는 것이 바람직할 것이다.

- 60℃로 가열한 침출용액을 검체(기구·용기)의 상단 끝 면까지 가득 채우고 시계접시로 덮은 다음 것은다는 것은 현실적으로 볼 때 일단 입구까지 가득 채우기가 불가능하고 또한 덮은 시계접시에 맞닿거나 밖으로 흘러 넘칠 개연성이 충분하다.

따라서 “실험 과정 중 검체에서 침출용액이 흘러나오지 않을 정도로 한다”와 같이 규정하는 것이 바람직할 것이다. 그리고 기구와 용기에 대하여 구분하여 기술하는 것이 바람직하겠다.

- 이 항에서는 기구 용기에만 국한하고 포장재는 제외한다고 했는데 파우치나 봉지형 포장재와 같이 액체를 담을 수 있는 포장형태의 경우에는 인쇄된 것과 같이 제조된 상태 그대로 직접 검체로 이용하는 것이 실제 상황 하에서의 측정 에 근접할 것으로 판단된다.

② 액체를 넣을 수 없는 검체

(현행) 액체를 넣을 수 없는 검체(액체를 넣을 수 없는 형태로 된 기구·용기류와 포장류를 말한다)에 있어서는 표면적(표리가 동일한 검체는 양면의 표면적을 합하여 계산한다) 1cm²에 대하여 2 ml의 비율로 60℃로 가열한 침출용액에 검체를 담근 후 시계접시로 덮고 실험을 한다.

(문제점 및 개선 방향) - 액체를 넣을 수 없는 검체 중 포장재로서 봉합을 하여 봉지로 만들 수 있는 검체는 직접 침출 용액을 넣고 실험을 할 수도 있다.

- 침출용액을 어디에 담는 것인지에 대하여 명시되어 있지 않다. 즉 어떤 용출셀에 검체를 담을 것인지 명시되어야 할 것이다. 이러한 경우에는 양면 용출셀을 이용하는 것이 바람직할 것이다.

- 표리의 동일 여부로 표면적 계산 기준을 정하는 것은 비합리적이다. 왜냐 하면, 표리가 동일하지 않은 검체라도 중앙 부분에서의 물질의 농도가 양쪽 접촉에 의한 이행시에도 크게 변하지 않을 정도의 두께를 갖는 두꺼운 검체의 경우에는 이행이 일어나는 표면적으로 양면으로 계산해 주어야 타당할 것이다.

반대로 두께가 충분히 얇은 검체의 경우에는 양면이나 단면 접촉에 상관없이 이행량이 유사하게 측정될 것이므로 이 때는 표면적을 단면 기준으로 하여야 할 것이다.

· 표리가 동일한 검체

(현행) 표면적(표리가 동일한 검체는 양면의 표면적을 합하여 계산한다) 1 cm²에 대하여 2ml의 비율로 한다.

(문제점 및 개선 방향)



- 두께 얼마까지의 검체에 대하여 양면의 표면적을 합하여 계산할 수 있는지에 대한 언급이 되어 있지 않다. 일정 두께 이상의 검체를 immersion 방법에 의하여 용출시킬 경우 중심부위에서의 이행량이 양쪽면에서의 이행에 의하여 크게 변하지 않을 정도로 충분한 두께를 갖는다면 이행 단면적을 양쪽 면으로 계산하여 침출 용액을 준비하여야 한다. 이러한 두께 기준은 유럽연합에서는 300 μm, 미국에서는 500 μm로 설정되어 있다.

· 표리가 동일하지 않은 검체

(현행) 표리가 동일치 않은 시료의 경우는 표면적을 측정하여 물로 잘 씻은 후 아래 그림과 같은 장치를 이용하여, 표면적 1cm² 당 2ml의 비율로 한다.

(문제점 및 개선 방향)

- 표면적은 단면 기준이라는 것을 분명히 명시하는 것이 바람직하다.

- 표리는 동일하지만 중간층의 재질이 다른 다층포장재의 경우, 두께가 충분히 얇아 단면접촉 또는 양면접촉에 따른 이행량 차이가 나타나지 않을 수 있으므로 이 경우의 표현은 다층포장재의 경우로 하는 것이 바람직하다.

(다) 용출기구

(현행) 지난 호 p144의 그림과 같은 장치를 이용하여 고무재 대판 위에 내용물이 직접 접촉하는 면을 위로 향하게 놓고 스텐레스제 또는 유리제 원통상의 통을 올려놓고 금속조절나사를 이용하여 단단히 고정시키고 표면적 1 cm² 당 2 ml의 비율로 60℃로 가온한 침출용액을 넣은 후 시계접시를 덮고 때때로 흔들어서 30분간 침출하여 이것을 시험용액으로 한다.

지난 호 p144의 그림은 단면용출법에 사용하는 용출용 기구: 용출표면적을 정확히 100cm²로 한 경질 유리제 및 스텐레스 스틸제의 링(직경 112.8±0.1 mm, 높이 35mm) 와 실리콘 고무매트를 부착한 스텐레스스틸제 대판(약 150×150 mm), 내리누르는 막대기(스텐레스스틸제) 및 고정조절나사(폭 약 30mm) 로 구성되어 있다.

(문제점 및 개선 방향)

- 시료를 물로 씻는 것은 문제가 있으며 그 후 어떻게 시료를 준비하는가에 대한 언급이 없다.

- 현행 단면 용출셀의 문제점은 다음과 같다.

첫째, 침출용매의 완전한 기밀성이 보장되지 않아 휘발성이 강한 용매의 경우 장시간 사용이 불가능하다.

둘째, 100℃이상과 같은 고온에서의 사용이 불가능하다.

셋째, 실리콘 고무매트 자체에서 용출이 있다.

넷째, 사용이 불편하고 유리 뚜껑 등이 파손되거나 침출 용매가 누출될 우려가 있다.

- 따라서 내열, 내압 및 기밀성이 있고 취급이 간편하며 재사용이 가능할 뿐 아니라 셀 자체 내에서의 이물질 용출 문제가 없는 재질로 구성된 단면과 양면 용출셀의 개발이 필요하다.

(라) 시료의 표면적과 침출용액의 비율

(현행) 표면적(표리가 동일한 검체는 양면의 표면적을 합하여 계산한다) 1cm²에 대하여 2ml의 비율로 시험 용액 200~300ml의 비율로 한다.

(문제점 및 개선 방안)

- 두께가 두겹지 않은 표리가 동일한 검체의 경우 침출 용액에 양면을 접하건 한 면을 접하건 간에 이행은 한 면에서 이루어진 것과 같다. 표리가 다른 경우에는 어차피 양면의 표면적을 합

하여 접촉 면적을 계산할 수 없다. 그리고 검체 표면적 1cm²에 대하여 침출 용액 2ml의 비율이 적합한지 검증되어야 할 것이다.

- 이행량 계산 시 유럽연합이나 미국에서와 같이 시료의 단면적을 기준하는 것이 바람직하다.

(마) 기타 기구나 도구에 대한 용출 시험

(현행) 없음

(문제점 및 개선 방안)

- 용기 포장재외에 마개, 튜브, 밸브, 호스, 컵, 주방기구, 필터 등과 같은 기구 및 도구에 대한 규정과 실험 방법이 누락됨.

(바) 반복 사용 여부에 따른 실험 방법

(현행) 없음

(문제점 및 개선 방안)

반복하여 재사용되는 용기, 기구나 도구같은 시료는 사용 회수가 증가함에 따라 일반적으로 이행량이 줄어들 것으로 예상된다.

그러나 열경화성 플라스틱의 경우 반복 사용함에 따라 용출량이 증가하기도 한다고 알려져 있다. 따라서 반복 사용 재질의 경우 이행량이 두 번째와 세 번째 식품포사용매에 접촉 시에도 증가하지 않는다는 것이 확인되어야 한다.

6. 개정 방향 설정

상기와 같은 활동을 통하여 얻어진 자료를 토대로 종합적으로 판단하여 앞으로의 용출시험에 있어서 시료 준비 방법과 절차를 다음과 같이 결론지을 수 있었다.

현 시점에서 용출시험의 기준 규격을 개정한다면 국제적으로 조화된 안이 도출되어야 할 것이다.

미국에서의 포장재 및 용기로부터의 물질 용출에 관한 실험은 FDA의 '21 CFR' 과 FDA/CFSAN 'Chemistry Recommendation'에 의하여 관리되는데 국내에서와 같이 사전허가제가 아닌 상태에서 기제조된 물품에 대한 안전성 판단 차원의 증발잔류물 검사는 CFSAN의 방법을 따르는 것이 합당할 것이라 판단된다.

한편 21 CFR은 오랜 기간동안 수많은 새로운 포장재질에 대하여 그 때마다 법규가 보완되어져 왔기 때문에 유럽연합에서와 같이 체계적이거나 통일된 기준 규격이 제시되어 있지 못하여 현실적으로 국내 규정에 도입하기에는 많은 무리가 따른다. 그리고 CFSAN 방법은 최근 유럽연합의 용출시험 방법과 많은 조화를 이루어가고 있는 과정이다. 일본에서도 이러한 점을 감안하여 현재 개정 작업이 진행 중에 있다.

따라서, 앞으로의 용출시험에 대한 기준 규격의 개정 방향은 국내 상황에 부합되면서 국제적으로 조화된 안을 마련하는 것이 바람직하겠다. 즉, 유럽연합에서와 같이 용기 포장재에 대한 공통으로 적용되는 용출시험 방법을 마련하되 현 식품공전의 체계상 CEN과 같이 개별 사항별로 매우 구체적으로 명시하는 것은 비현실적이다.

또한, 국내에서는 이러한 작업을 위하여 미국이나 유럽연합에서와 같이 장시간 또는 많은 재정적 투자를 통하여 back-up data를 준비할 수 있는 상황이 되지 못하는 것이 현실이다.

그러므로 앞으로의 용출시험에 대한 기준 규격과 시험 방법에 대한 개정안은 유럽연합에서의 시행안을 기초로 국내 실정에 부합되게 축합, 조정하는 방향으로 준비하는 것이 최선책으로 판단된다.



II. 시료의 준비 방법 구체화

3. 시료 항량

1 시료의 선발, 채취, 세척 여부, 건조

1-1. 기구 및 용기

그릇, 도구, 장난감, 용기, 튜브, 파이프 등과 같이 두꺼운 성형품들은 유통 과정 중 외부 환경에 장시간 직접 노출되어 이미 많은 이물질이 시료 표면에 침착되어 있을 수 있으므로 되도록 깨끗이 세척한 다음 이행 실험을 하여야 할 것이다.

60℃ 내외의 깨끗한 온수로 시료의 표면에 손상이 가지 않을 정도의 부드러운 천 등으로 일차 세척한 다음 증류수로 이차 세척하고 보푸라기가 없는 마른 천으로 표면을 닦아낸 후 먼지가 없는 밀폐된 공간에서 충분히 건조시킨다.

1-2. 필름 또는 sheet

롤 상태로 감겨 제공되는 시료들은 표면에서 3-4겹 벗겨내고 시료를 채취한다. 만약 표면에서의 오염이 눈에 보일 정도로 심한 기구 및 용기는 세척 작업을 거친다. 이 경우 시료에서 물기가 완전히 없어질 때까지 실온에서 건조시킨다.

2. 시료 무게 계량전 전 처리

상기와 같이 준비된 시료는 표면을 정전기 방지 솔이나 보푸라기가 없는 천으로 잘 털고 닦아낸 다음 일정한 크기로 잘라내어 계량하는 것이 바람직하다. 정전기가 심하게 일어나는 시료의 경우에는 방전기기(discharging gun)를 이용하여 시료를 방전시켜야 표면에 먼지가 끼지 않아 차후 계량 시 오차를 줄일 수 있다.

시료편의 무게가 1mg 미만에서 항량이 되도록 준비한다. 즉, 시료편을 20℃에서 50% 상대습도(43% 황산용액, w/v)를 유지하는 데시케이터에서 24시간 간격으로 항량이 될 때까지 방냉과 계량을 반복한다. 친수성 및 반친수성 재질은 반드시 이와 같은 항량 절차를 밟아야 한다. 기타 시료들은 일반적으로 항량이 반드시 필요하지는 않으나 하는 것이 바람직하다.

4. 시료와 식품모사용매와의 접촉

시료와 식품모사용매와의 접촉은 일반적으로 실제 식품에서와 최대한 유사한 조건으로 용출 시험을 하는 것을 원칙으로 한다. 용출량은 시료 단면적 1dm²당 용출된 mg수로 표시한다. 그러나 만약 시료를 절단하여 준비하는 것이 부적합하다고 생각될 경우에는 식품과 접촉하는 부위를 직접 식품모사용매에 담그어 용매 1L당 용출량으로 계산한다.

4-1. 내용물을 담을 수 없거나 부적합한 시료

시료에 내용물을 담을 수 없거나 담기 부적합한 경우 시료를 일정한 크기로 자른 후 양면용출셀에 넣고 용출시험을 실시한다. 시료를 셀에 담아 이행 실험이 진행되는 동안 셀을 때때로 가볍게 흔들어 준다.

4-1-1. 필름이나 sheet 시료

단면 용출셀을 사용할 경우 깨끗한 유리판 위에 시료를 놓고 용출셀을 위에 덮은 다음 셀 가

장자리를 따라 원형으로 예리한 칼을 이용하여 도려낸다. 양면 용출셀의 경우에는 유리판 위에 시료를 올려놓고 20mm x 100mm 크기로 4개의 시료편을 준비한다.

이 때부터 시료와 손과의 직접 접촉은 최소한으로 줄이며 필요할 경우 보푸라기가 없는 깨끗한 장갑을 착용하고 작업한다. 이렇게 준비된 시료의 단면적은 80cm²이다. 단, 시료의 두께가 500μm 이상인 경우에는 용출이 양쪽 면에서 독자적으로 이루어진 것으로 판단하고 양면의 단면적을 합하여 총 접촉 면적으로 계산한다.

4-1-2. 대용량의 용기 시료

식품모사용매를 넣기에 너무 용량이 큰 용기 시료의 경우에는 가능하면 식품이나 식품모사용매를 담을 수 있는 동일한 재질과 형태로 소용량 용기를 제작하여 용출시험을 행하는 것이 최선이다. 이것이 불가능할 경우 상기 4. 가. 1)에서와 같이 적당한 크기로 잘라 양면 용출셀에 넣고 실험한다. 이 때 시료편 간의 접촉으로 식품모사용매의 자유로운 흐름이 방해를 받는다고 판단될 때에는 이물질의 용출이 없는 스테레스 재질의 격자망을 이용하여 적절히 시료편들을 격리시킨다. 만약 용기 시료의 안과 밖의 재질이나 상태가 상이하여 이행량값에 영향을 미칠 것으로 예견될 경우에는 반드시 소용량의 용기로 제작하여 실험한다.

절단면의 면적은 총 표면적 계산 시 무시한다.

4-1-3. 부정형 용기 시료 및 기타 시료

형태가 일정하지 않은 용기나 마개, 가스켓이나 라이너같이 식품모사용매를 담을 수 없는 형

태를 가진 시료의 경우에는 가능한 한 실제 식품에 접촉하는 것과 유사한 조건에서 용출 실험이 이루어지도록 하여야 한다. 만약 이러한 조건 설정이 어려울 경우에는 시료를 일정한 크기로 잘라 총 표면적이 최소한 1 dm²가 되도록 모은 다음 양면 용출셀에 넣고 상기와 같다.

1) 5-1-1의 2)에서와 같이 실험한다. 이 때 부정형 시료의 경우 시료 단면적은 평평한 상태로 가정하여 계산함으로써 이 때의 이행량은 최악의 조건에서 구해진 것으로 하여 기준치 초과 여부를 판정한다. 만약 이행량이 기준치를 초과할 경우에는 시료편의 표면적을 Schlegel방법 (ISO 8442 : 1988-Annex B) 또는 다른 적합한 방법에 따라 약 0.05dm²까지 정확하게 측정한다.

2) 내용물을 담을 수 있는 시료

용매를 담을 수 있는 형태의 시료, 예를 들면 소용량의 용기, 봉지나 관등의 시료의 경우에는 가능한 한 실제 식품과 접촉하는 것과 유사한 조건에서 용출 실험이 이루어지도록 하여야 한다.

용기에 용매를 담을 때 실험 과정 중 부드럽게 흔들 경우에도 용매가 밖으로 흘러나오지 않을 정도로 최대한 입구에 가깝게 채운다. 일반 필름이나 sheet 상태의 시료를 봉지 형태로 세 면을 봉합한 후 식품모사용매를 넣고 용출 실험을 행할 수 있다.

이 때 봉지 내에 가하는 용매의 양은 내면적 1 cm² 당 1 ml가 되게 한다. 이미 봉지 형태로 제조된 상태의 시료의 경우에는 그대로 실험에 이용하는데 이 때도 역시 봉지 내 가하는 용매의 양은 내면적 1cm² 당 1 ml가 되게 한다.

관과 같은 시료의 경우 실제 사용 조건에 최대한 가까운 상태로 실시하되 내부 접촉 면적을 측



정할 수 있는 경우 내면적 1 cm² 당 1 ml가 되게 용매를 내부에 채운 후 용출 실험을 실시한다.

만약 내부 표면적을 측정할 수 없는 경우에는 5-1-1의 2)에서와 같이 실험한다. 이러한 시료들 중 뚜껑이 없는 경우에는 용매를 채운 후 시계접시로 입구를 막는다. 용출 실험이 진행되는 동안 가끔 용매가 담긴 시료를 흔들여준다.

3) 반복하여 재사용되는 시료

각각 3개의 시료에 식품모사용매를 넣고 용출 실험을 한 후 이행량을 기록한다. 그리고 동일한 3개의 시료에 신선한 동일 식품모사용매를 각각 넣고 동일한 방법으로 용출 실험을 2번 더 반복한다. 만약 두 번째와 세 번째 용출 실험의 각각의 평균값이 허용된 분석오차값 이상으로 첫 번째 용출 실험의 평균값을 초과하지 않는다면 이행이 증가하지 않은 것으로 간주한다.

만약 동일 시료에 반복하여 식품모사용매를 넣고 실험하기 어려운 경우에는 노출 기간을 두 배와 세 배로 각각 늘려 실험한 후 용출량의 증가 여부를 판단한다.

III. 용출 기구의 시제품 제작

II에서 검토한 바와 같이 현재 국내 외적으로 사용되고 있는 다양한 용출셀은 기밀성, 내열성과 내압성에서의 문제가 있을 뿐 아니라 반복 사용할 수 있는 내구성과 재사용성, 그리고 조작의 간편성 등에서 여러 가지 한계를 갖고 있는 것이 사실이다.

이러한 관점에서 본 연구에서는 이물질의 용출이 없는 테프론 재질의 가스켓과 스텐레스 재질의 몸통을 갖는 양면 및 단면 용출셀을 개발하

였다. 그리고, 고온에서 사용하기에는 부적합하지만 내부를 관찰할 수 있는 형태로서 Pyrex 유리를 이용한 단면 용출셀도 개발하였다(지난 호 p144의 그림 참조).

본 연구에서 개발된 스텐레스제 단면 및 양면 용출셀에 대한 구성과 특징은 다음과 같다.

즉, 본 개발품은 하단에 상부 밀폐홈을 형성한 상부 플렌지가 하부 외측면 일체로 형성된 상부하우징과 상기 상부 플렌지와 대응되게 형성되고, 상기 상부 밀폐홈에 삽입되는 밀폐돌기가 상, 하면에 각각 형성된 테프론 가스켓과 상기 밀폐돌기와 대응되는 하부 밀폐홈을 형성한 하부 플렌지가 상단 외측면에 형성되고, 내부에 수용홈을 형성한 하부하우징과 상기 테프론 가스켓이 상기 상, 하부플렌지의 사이로 구비되게 형성된 상기 상, 하부하우징을 상호 밀착, 고정되게 형성하는 클램프로 구성되어진 것을 특징으로 한다.

또한, 상기 하부하우징의 길이와 직경은 그 크기가 상호 차이가 없게 형성되고, 상기 상부하우징의 밑면에 원통형 테프론 패드가 내장되게 형성된 것을 특징으로 한다. 테프론 패드는 실험이 끝난 후 탈착과 세척이 용이할 수 있고, 고온에서 실험을 할 때 스텐레스 하우징을 통하여 열이 직접적으로 필름에 전달되어 필름의 변형과 이행 기작에 영향을 미쳐 실험 과정 중 변형되는 것을 방지할 목적으로 삽입되었다.

또한, 상기 클램프는 상기 상, 하플렌지의 외측면이 밀착, 삽입되는 체결홈을 형성한 제 1, 2, 3링크가 형성되고, 상기 제 2링크의 양측으로 상기 제 1, 3링크가 힌지결합되며, 상기 제 1링크에 힌지결합된 나사축에 가압너트가 구비되

고, 상기 가압너트에 의하여 상기 제 3링크가 제 1링크에 상호 밀착, 고정될 수 있게 형성된 것을 특징으로 한다.

상술한 바와 같이 본 개발품은 하부측에 상부 밀폐홈을 형성한 상부 플렌지를 형성한 상부하우징이 형성되고, 상기 상부 밀폐홈과 대응되게 형성된 테프론 가스켓의 상, 하면에 상기 상부 밀폐홈에 삽입되는 밀폐돌기가 각각 형성된다.

또한 상기 밀폐돌기와 대응되는 하부 밀폐홈을 형성한 하부 플렌지를 상단에 형성된 하부하우징이 형성되고, 상기 하부하우징의 내부에 수용홈을 형성하며, 상기 상, 하부하우징의 사이에 상기 테프론 가스켓이 구비되어 클램프로 상호 밀착, 고정되게 형성되어 용출용기의 부품간에 상호 틈새를 최소화할 수 있다.

이로 인하여 100℃보다 높은 온도와 내부에 비점이 낮은 용제를 사용하는 이행 실험 조건하에서도 상기 용출용기는 내열성, 기밀성 및 내압성을 유지할 수 있음으로써, 고온 조건에서도 정밀하게 이행 실험을 할 수 있다. 이로 통하여 오픈이나 전자렌지 가열 조건 하에서 사용되는 용기 및 포장재의 안전성 여부를 판단함으로써 국민보건 향상에 기여할 수 있는 효과가 있다.

IV. 단면 및 양면 용출시험

1. 단면 용출시험

1-1. 필름 향량

시료를 셀의 크기만큼 직경 12.1cm가 되게 3개를 각각 자른 후 petridish에 담아 상대습도 50%인 데시케이터에서 향량한다.

1-2. 접시 향량(M1)

헵탄과 아세톤으로 미리 깨끗하게 세척해 둔 100ml 용량의 백금 또는 pyrex 유리 접시를 105~110℃의 오븐에서 30분 동안 넣어둔 다음 실온의 데시케이터에서 방냉시키고 무게를 잰다. 이 과정을 반복하여 0.3mg이내의 무게 차를 보이면 향량된 것으로 보고 마지막 측정치를 기록한다.

1-3. 셀 준비

뚜껑에서 테프론 패드를 분리하고 테프론 가스켓, 뚜껑 및 몸체와 함께 각각 새로 증류된 헵탄과 아세톤으로 세척한다. 셀을 청결한 곳에서 완전히 건조시킨 후에 테프론 패드를 다시 뚜껑에 끼운다. 이 때 실험인의 손이나 외부 환경으로부터 이물질이 오염되지 않도록 유의한다.

1-4. 예비가열

셀과 사용할 용매를 실험하는 온도로 맞추어진 인큐베이터에서 셀과 식품모사용매가 실험온도에 도달할 때까지 예열시킨다. 용매는 5개(공시험 용매용 2개 포함)의 미리 세척된 유리 비이커에 80ml씩 담아 예열시킨다.

1-5. 셀에 필름 넣기

예열시킨 용매 80ml를 셀에 넣고 셀 몸통의 홈이 파진 곳 위에 시료를 올려놓는다. 시료 위에 테프론 가스켓을 놓고 뚜껑을 닫은 후 용매가 새지 않도록 드라이버와 같은 보조 막대를 클램프 조임 구멍에 끼우고 단단히 조여준다. 이 과정은 예열시켰던 용매가 최대한 냉각되지 않도록 빠른 시간에 이루어져야 한다.



1-6. 이행

시료를 넣은 셀은 조심스럽게 뒤집어서 미리 실험 온도로 맞춰진 인큐베이터에 넣고 정해진 시간동안 방치한다. 셀을 방치하는 동안 가끔씩 부드럽게 셀을 흔들어준다.

1-7. 추출용매 증발

이행 기간이 경과된 후 인큐베이터에 두었던 셀에 담긴 용매를 미리 항량된 접시에 옮겨 담는다.

그리고 셀 내부를 10ml의 동일한 용매로 세척하여 접시에 함께 담고 hot plate위에서 용매가 튀지 않도록 주의하며 천천히 증발시킨다. 이 때 질소 가스를 불어 넣어 주면 기화를 촉진시킬 수 있다. 증발이 거의 다 되어갈 때 접시를 105~110℃의 오븐에서 30분 동안 넣어두어 나머지 용매를 모두 기화시킨다. 기화가 다 된 시료는 상기 '바' 에서와 같이 항량한다(M2).

1-8. 총 이행량 계산

$$M = \frac{M_2 - M_1}{S} \times 1000$$

M : 총 이행량(mg/dm²)

M₁ : 항량한 최초의 접시 무게(g)

M₂ : 증발 후 항량한 접시 무게(g)

S : 필름의 표면적(0.8dm²)

2. 양면 용출셀

2-1. 시료 항량

시료를 80×100mm 크기로 3장씩 자르고 다시 각각의 시료를 20×100mm의 조각으로 4등

분한 후 petridish에 담아 상대습도 50%인 데시케이터에서 항량한다.

2-2. 접시 항량(M1)

헵탄과 아세톤으로 미리 깨끗하게 세척해 둔 100ml 용량의 백금 또는 pyrex 유리 접시를 105~110℃의 오븐에서 30분 동안 넣어둔 다음 실온의 데시케이터에서 방냉시키고 무게를 잰다.

이 과정을 반복하여 0.3mg이내의 무게 차를 보이면 항량된 것으로 보고 마지막 측정치를 기록한다.

2-3. 셀 준비

뚜껑, 몸체 및 테프론 가스켓을 모두 새로 증류한 헵탄과 아세톤으로 각각 세척한다. 셀을 청결한 곳에서 완전히 건조시킨다. 이 때 실험인의 손이나 외부 환경으로부터 이물질이 오염되지 않도록 유의한다.

2-4. 예비가열

셀과 사용할 용매를 실험하는 온도로 맞추어진 인큐베이터에서 셀과 용매가 실험온도에 도달할 때까지 예열시킨다. 용매는 5개(공시험 용매용 2개 포함)의 유리 비이커에 80ml씩 담아 예열시킨다.

2-5. 셀에 필름 넣기

시료편을 스텐레스제 시편 홀더에 꽂은 다음 셀에 넣고 예열시킨 80ml의 식품모사용매를 넣는다.

셀 몸통의 홈이 파진 곳 위에 테프론 가스켓을

올려 놓고 뚜껑을 닫은 후 용매가 새지 않도록 드라이버와 같은 보조 막대를 클램프 조임 구멍에 끼우고 단단히 조여준다. 이 과정은 예열시켰던 용매가 최대한 냉각되지 않도록 빠른 시간에 이루어져야 한다.

2-6. 이행

시료를 넣은 셀은 미리 실험 온도로 맞춰진 인큐베이터에 넣고 정해진 시간동안 방치한다. 셀을 방치하는 동안 가끔씩 부드럽게 셀을 흔들어 준다.

2-7. 추출용매 증발

이행 기간이 경과된 후 인큐베이터에 두었던 셀에 담긴 용매를 미리 항량된 접시에 옮겨 담는다. 그리고 셀 내부를 10ml의 동일한 용매로 세척하여 접시에 함께 담고 hot plate위에서 용매가 튀지 않도록 주의하며 천천히 증발시킨다. 이때 질소 가스를 불어 넣어 주면 기화를 촉진시킬 수 있다.

증발이 거의 다 되어갈 때 접시를 105~110℃의 오븐에서 30분 동안 넣어두어 나머지 용매를 모두 기화시킨다. 기화가 다 된 시료는 상기 '바' 에서와 같이 항량한다(M2).

2-8. 총 이행량 계산

$$M = \frac{M_2 - M_1}{S} \times 1000$$

M : 총 이행량(mg/dm²)

M₁ : 항량한 최초의 접시 무게(g)

M₂ : 농축 후 항량한 접시 무게(g)

S : 필름의 면적(0.8dm²)

V. 용출 방법 확립 위한 실험

1. 용출셀의 기밀성 확인 실험

스텐레스제 단면 또는 양면셀이 사용된 모사 용매의 기화점 이상의 고온에서도 셀 외부로 유출되는지 여부를 판단하기 위하여 95% 에탄올과 노르말 헵탄을 각각 셀 내에 넣고 밀폐한 후 중량을 측정하고 다양한 온도대에서 1시간 동안 가열시킨 다음 30분간 실온에서 방치한 후 가온 전 후 셀 중량의 변화를 측정하였다.

이 실험은 각각의 실험구에 대하여 3번씩 반복 측정하였다.

그 결과 다음 표 2에 나타난 바와 같이 60℃, 100℃, 120℃와 130℃에서 95% 에탄올과 노르말 헵탄 용매가 포함된 단면과 양면셀에서 공히 중량의 변화가 없는 것으로 확인되었다. 이때 정밀 저울의 경우에는 용출셀의 중량을 측정하기에 한계치를 초과하여 일반 탁상형 계량 저울(CAS 2.5D, Korea)이 사용되었다. 이 저울은 측정 단위가 최소 0.5g이었기 때문에 지난 호 p146의 표에 나타난 값은 0.5g의 오차 한계를 갖는다 볼 수 있으나 이 범위내에서 용매의 기화로 인한 중량 변화는 총이행량(증발잔류물)이 비휘발성물질의 양을 측정한 것이기 때문에 실제 측정치에 영향을 주었다고는 볼 수 없을 것으로 판단된다.

2. 공인 시료 이용한 이행량값 검증

국의 연구 기관(덴마크 Veterinary and Food Administration과 영국 Central Science



Laboratory)에서 주관하여 여러 기관에서 링테스트를 거쳐 총이행량값이 국제적으로 공인된 reference film들을 구하여 본 연구 개발품(스텐레스제 단면과 양면 셀)을 이용하여 얻어진 측정값에 대한 유효성을 검증하고자 하였다.

즉, 각 식품모사용매로 실험 방법에서의 총이행량 값이 확인된 공인 시료를 가지고 본 연구실과 한국생활용품시험연구원이 각각 개별적으로 본 연구에서 개발된 용출셀을 이용하여 총이행량값을 측정하고 그 값의 유효성과 적정성을 비교 검증하였다.

2-1. 덴마크 Veterinary and Food Administration 시료

2-1-1. 재질 구성

linear low density polyethylene(LLDPE)/ethylene methacrylate(EMA)가 혼합돼 있는 polyethylene(PE)을 46 μ m/88 μ m의 두께로 공중합

2-1-2. 실험 방법

Lund등(2000)의 보고에서 제시된 바와 같이 CEN standards EN/ENV 1186-4와 7의 방법에 따라 실시되었다.

CEN ENV 1186의 방법을 간략히 정리해 보면 다음과 같다. 포장재 시료편을 개발된 단면 용출셀의 단면적(0.8 dm²)에 맞게 잘라낸 다음 계량하고 모사용매(이소옥탄)와 접촉시켰다.

이 때 EMA+PE층이 모사용매와 접촉되도록 하였다. 포장재 시료편은 이소옥탄과 40 $^{\circ}$ C로 유지된 인큐베이터에서 2시간동안 접촉 후 hot plate에서 증발시킨 후 잔류물 양을 계량했다.

2-1-3. 공인 측정치와 단면 용출셀 측정치 비교

공인된 총이행량값과 강릉대 식품포장연구실 및 한국생활용품시험연구원에서 각각 실험한 총이행량값을 비교한 결과는 지난호 p.146의 표와 같다. 덴마크에서 제공된 LDPE/PE+EMA 시료를 이소옥탄으로 용출하였을 때 공인 측정값은 15.1 \pm 1.0mg/dm²이었는데 강릉대학교와 한국생활용품출연연구원에서 측정된 값은 각각 14.5 \pm 0.4mg/dm²과 16.0 \pm 0.4mg/dm²을 나타내었다. 유럽연합에서의 실험 방법에 대한 규정에 따르면 액체상 식품모사용매를 이용하여 동일 시료를 가지고 동일 실험실에서 측정된 여러 측정치들에 대한 총이행량값의 오차 범위는 1 mg/dm²(CEN, 2002a)이나 여러 실험 기관에서 측정된 값의 재현성(reproducibility)의 인정 범위는 3.6 mg/dm²(CEN, 2002d) 수준이다. 따라서 본 용출 셀을 이용하여 측정된 총이행량값은 공인 시험치와 오차 범위내의 유효한 결과를 나타낸 것으로 인정된다.

2-2. 영국 중앙과학연구소 시료

2-2-1. 포장재 시료

Nylon(23 μ m), polyethylene(94 μ m)

2-2-2. 실험 방법

Nylon 필름은 95% 에탄올 용액에, 그리고 polyethylene 필름은 3% 초산(w/v) 용액에 각각 40 $^{\circ}$ C에서 10일간 본 연구에서 개발된 양면셀을 이용하여 총 침지법(CEN, 1990)에 따라 총이행량을 측정하였다.

즉, 2 x 10 cm 크기의 직사각형 포장재 시료편 4개(총 단면적 0.8dm²를 스텐레스 지지봉에 꽂

은 다음 양면 용출셀에 넣고 95% 에탄올 또는 3% 초산용액을 넣은 다음 뚜껑을 밀봉하였다.

접촉 시간이 경과한 다음 포장재 시료편을 꺼내고 용출액을 hot plate에서 기화시킨 후 증발 전 후의 양으로 총 이행량을 계산하였다.

2-2-3. 공인 측정치와 양면 용출셀 비교

공인된 총 이행량값과 강릉대 식품포장연구실 및 생활용품시험연구원에서 각각 실험한 총 이행량값을 비교한 결과는 지난호 p146의 표와 같다.

나일론 시료를 95% 에탄올로 용출한 공인 측정치는 $2.6 \pm 1.0 \text{ mg/dm}^2$ 이었는데 강릉대와 한국생활용품시험연구원에서 측정값 값은 각각 $3.2 \pm 0.6 \text{ mg/dm}^2$ 과 $3.6 \pm 1.0 \text{ mg/dm}^2$ 로서 공인 측정치와 오차 범위내에 드는 만족할만한 결과를 보였다. 한편 폴리에틸렌 시료를 3% 초산용액으로 용출한 공인 측정치는 $49.4 \pm 6.5 \text{ mg/dm}^2$ 였는데 강릉대와 한국생활용품시험연구원에서의 측정치는 각각 $51.6 \pm \text{mg/dm}^2$ 과 $53.4 \pm 0.9 \text{ mg/dm}^2$ 로서 나일론 시료와 마찬가지로 공인 측정치와 오차 범위내에 드는 만족할만한 결과를 나타내었다.

본 연구에서 개발된 용출셀에 대한 총이행량 결과를 비교 검증한 결과를 종합하면 본 용출 셀 개발품은 일반적으로 유럽연합에서 사용되는 PIRA셀로 측정된 것과 큰 차이없는 총이행량을 나타내었다. 특히 반복적인 훈련을 통하여 용출 실험 기술을 향상시킬 경우 유럽연합에서의 공인 실험 결과와 비교하여 오히려 상대적으로 낮은 상대편차율을 나타냄으로서 셀의 실험값 재현성과 우수성이 입증되었다고 사료된다.

4. 맺는 말

식품과 접하는 용기 포장재의 안전성을 보장하는 것은 소비자의 건강한 식생활을 위하여 중요한 이슈가 되어 가고 있다. 따라서 안전한 용기 포장재의 생산을 위한 지속적인 연구 개발 및 품질 검사를 수행하는 것은 관련 업계에서 소홀히 할 수 없는 과제가 되고 있다. 이와 관련하여 국내 식품의약품안전청 용기포장과에서는 식품용 용기 포장재 제품의 안전성 여부를 모니터링하고 신제품에 대한 한시적 기준 규격의 인정, 안전성 증진을 위한 연구 개발, 또는 관련 규정과 제도 개선등의 업무를 담당하고 있다.

21C에 들어서서 유럽통합이나 자유무역협정 등과 같은 국가간 장벽이 없어지는 추세에 따라 점차 범세계적인 인력과 물자가 자유롭게 이동할 수 있게 되었다.

식품의 국제적 교역에서는 저장성과 안전성이 결부되고 있으므로 자칫하면 비관세적 무역 장벽이 자유 무역 체제에 역행하는 것으로 간혹 마찰을 빚기도 한다.

그러므로 요즘에는 제반 기준 규격이 국제적으로 조화를 이루어나가고 있는 추세이다. 이는 용기 포장재에 대한 기준 규격도 예외는 아니다.

식품과 접하는 용기 포장재는 식품에 준하는 안전성이 확보되어야 하기 때문에 무엇보다도 이를 생산하는 관련 업체에서의 위생 및 안전성의식이 강화되고 엄격한 품질 관리가 이루어져야 할 필요가 있다.

본 연구를 통하여 용기 포장재의 안전성 제고를 위한 관련 기준 규격이 정비되고 국제적으로 조화되는데 디딤돌이 되기를 기원한다. 