

수분이 식품성분과 인쇄 용제와의 분배계수에 미치는 영향

안 덕 준, 김 연 옥, 박 훈
선문대학교 응용생물과학부 식품과학 전공

Effect of Water Content on Partitioning Behavior of Printing Ink Solvent on Food Ingredients Before and After Baking

Duek-Jun An, Youn-Uck Kim, Hoon Park
Division of Food Resources and Manufacturing, SunMoon University

Abstract

The partitioning behavior of five printing ink solvents was studied in various cookie ingredients before and after baking which had different water content and different structure. Solvents were ethyl acetate, hexane, isopropanol, methyl ethyl ketone, and toluene which represent different characteristic functional groups. Gas chromatography (G.C.) was used to measure partitioning values at 25°C on each raw and baked cookie ingredients. Baking condition of cookie ingredients was 260°C for 10 min. In cookie ingredients, decreases in water content generally affected Kp of polar solvents, but did not affect that of the non-polar solvents. However, as water content decreased in the cookie ingredient, the Kp of the non-polar and polar solvents showed mixed results.

Key word : printing ink solvents, partitioning behavior, cookie ingredients

서 론

식품 포장재 인쇄는 일반적으로 자주 행해지는 포장 과정의 일환으로서 소비자에게

제품에 관한 정보를 제공하고 제품 자체를 매력적으로 보이게 하는 것이 목적이다. 그러나 포장재는 직접 식품과 접촉하는 경우에 포장재와 식품과의 상호 작용으로 품질 저하, 특히 이취 문제를 유발할 수 있다. 특히 포장재에 널리 사용되고 있는 인쇄 용제의 경우는 전이(migration) 작용에 의해 잔류 용제가 내용물에 이동되어 이취를 유발할 가능성이 있다.⁽¹⁾ 소득 수준의 향상으로

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

식품의 품질 및 안전성에 대한 소비자의 관심이 높아지고 있어, 식품 포장에 사용되는 포장재 및 인쇄 용제의 선택 및 이의 제조에 남다른 주의가 요구되고 있다.

포장재 용제의 전이 정도를 감소시키기 위해서는, 우선 포장에 사용되는 여러 용제의 화학적 및 물리적 특성을 이해하는 것은 물론이고, 용제의 전이 정도를 결정하는 요인들을 찾아내어 이런 현상을 과학적으로 설명하고, 기본적으로는 식품의 화학적 특성을 이해하는 것이 가장 중요하다고 할 수 있다. 따라서 식품에 맞는 포장재의 선택에 있어서 포장재 자체의 성질을 이해하는 것은 물론이고, 다양한 내용물의 특성을 이해하고 내용물에 맞는 포장재를 선택하는 것이 식품의 안전성을 높일 수 있는 가장 좋은 방법이라고 할 수 있다.^(2, 10)

따라서 이번 연구에서는 그 동안 식품과 인쇄 용제의 상호 전이 작용에 중요한 역할을 하는 것으로 보고되었던 수분의 함량이 인쇄 용제의 전이에 어떤 영향을 주는지 밝히고 이와 아울러 가열 처리 후에 생길 수 있는 식품의 물리적 구조의 변화가 전이 작용에 미치는 영향을 알아보기로 하였다.

재료 및 방법

인쇄 용제

99.9% 순도를 가지고 있는 비극성 용제(톨루엔과 헥세인)와 극성 용제(아이소 프로판올, 메틸에틸케톤, 에틸아세테이트)를 Fisher Scientific Co.에서 구입하였다.

식품 성분

식품 성분 중에서 대표적으로 과자에 주로 사용되는 밀가루, 초코칩, 백설탕, 갈색설탕 그리고 계란 가루는 식품 회사에서 구입하여 알루미늄으로 포장하여 냉장고에 저장하였다. 물과 whey powder는 시그마로부

터 구입하였으며 shortening은 식품회사에서 구입하여 알루미늄으로 포장하여 상온에서 보관하였다.

수분 함량 측정

수정된 AOAC 방법⁽¹¹⁾이 사용되었다. 각각의 식품 성분 5.0g을 칭량기에 넣고 130°C에 넣고 1시간 동안 가열하였다. 각각의 가열된 샘플을 항습조에 넣고 30분간 상온에서 냉각하였다. 가열 전과 가열 후의 무게 변화를 측정하여 수분함량을 측정하였다.

보정 곡선 작성

전이된 용제의 분배 계수 측정을 위한 정량화 작업을 위하여 다섯 가지 각각의 인쇄 용제에 대한 보정 곡선을 작성하였다. 각각의 인쇄 용제를 gas tight syringe를 통하여 0.1, 0.2, 0.4, 0.8 μ l를 기체 분석기에 투입하여 보정 곡선을 작성하였다. 조작 조건은 주입구 230°C, 컬럼 70°C, 감지기 230°C이며, 이동상 기체로는 수소를 사용하였다. 실험은 3회 반복되었다.

평형일의 측정

포장 용제와 식품 성분간의 전이 정도를 측정에는 분배 계수를 이용하는데, 먼저 25°C에서 각각의 식품 성분 샘플이 들어있는 vial에 각각의 인쇄 용제를 injection한 후에 그 용제의 headspace와 샘플이 없는 상태에서의 용제의 headspace의 차이가 변하지 않고 일정한 지점을 평형일로 기록하였다. 먼저 baking condition을 거치지 않은 식품 샘플을 위의 과정을 통하여 평형일을 측정한다. 또한 260°C에서 10분 동안 샘플을 가열한 후 항습기에 넣고 12시간 동안 실온에서 냉각한 후 같은 방법으로 샘플링을 한 후 평형일을 측정하였다.

분배 계수의 측정

열 처리 전 식품성분

분배 계수(Kp)는 평형으로 발생하는 열역학의 직접적인 결과에 의해 초래되는 현상이며, 주어진 온도에서 두 용제 사이에 어떤 물질의 분배가 평형에 도달 할 때의 그 물질의 분배 정도를 나타낸다. 포장에서 분배 계수는 단위가 없으며, 어떤 용제의 한 부분에서의 농도와 다른 부분에서의 농도 비를 나타낸다. 이번 실험에서 분배 계수(Kp) 값은 다음과 같이 측정되었다. 70ml 유리병에 각각의 열 처리 전 식품 성분 샘플(5.0g)을 채운 뒤에, 샘플을 채우지 않은 유리병과 함께 각각 밀봉한다. 각각의 다섯 가지 포장용 인쇄 용제 0.4 μ l를 각기 유리병에 주입한 후, 25°C 에 보관한다. 실험을 통해서 미리 정해진 샘플과 용제와의 평형 시간이 경과 한 후에, 200 μ l를 채취하여 기체 분석을 실시하였다. 분석에 사용된 기체 크로마토그래피는 flame ionization 감지기를 가지고 있으며, 컬럼은 DB-1을 사용하였다. 조작 조건은 주입구 230°C, 컬럼 70°C, 감지기 230°C 이며, 이동상 기체로는 수소를 사용하였다. 실험은 3회 반복됐으며, 결과는 다음의 식에 의해서 측정되었다.⁽¹²⁾

열 처리 후 식품성분

각각의 식품 성분들을 baking condition (260°C, 10 min.)을 거친 후 항습조에 넣고 12시간 이상 실온에서 냉각시켰다. 냉각한 샘플들을 각각 열 처리 전 식품 성분들과 같은 방법으로 분배 계수를 측정한 후 다음의 식에 의해서 측정하였다.

$$Kp = \frac{\frac{(\text{wt. of solvent in headspace in blank}) - (\text{wt. of solvent in headspace in with sample})}{(\text{wt. of food ingredient sample})}}{\frac{(\text{wt. of solvent in 1ml headspace in bottle with film})}{(\text{density of air})}}$$

결과 및 고찰

가열 과정을 통한 수분 함량의 변화

가열 전 후의 수분 함량의 변화를 측정하였다(표 1). 수분 함량이 가열 처리를 통하여 일반적으로 감소하였다.

표 1. 식품 성분의 가열 전 후의 수분 함량 변화

식품 성분	가열 전 수분 함량(%)	가열 후 수분 함량(%)
밀가루	11.6	5.6
초코칩	1.8	0.9
백설탕	0.1	0.1
갈색 설탕	0.3	0.2
계란 가루	3.4	1.1
whey powder	9.3	4.1
shortening	0.0	0.0

가열 전 후의 식품 성분의 분배 계수의 변화

식품 성분의 분배 계수를 가열 전후로 나누어 측정하여 결과를 비교하였다(표 2~6). 결과에서 보듯이 가열 전후의 분배 계수는 극성 용제와 비극성 용제에서 매우 다른 특성을 일반적으로 보여 주었다. 톨루엔이나 헥세인과 같은 비극성 용제의 경우는 예상한 대로 가열 처리 과정을 통해 식품 성분의 수분이 감소함에도 불구하고 분배 계수에 큰 영향을 받지 않았다. 이것은 비극성 용제의 분배 계수는 가열 과정을 통하여 발생한 수분 함량의 감소에 영향을 받지 않는다는 점을 보여 주었다. 즉 수분 이외의 다른 요인들이 비극성 용매의 전이 현상에 관여한다는 점을 보여주었다. 아이소프로판올, 메틸에틸케톤 그리고 에틸아세테이트 등과 같은 극성 인쇄 용제의 경우에는 가열 처리 후의 수분 감소에 의해서 대체적으로 분배 계수가 감소하는 경향을 보여주었다. 그러나 모든 현상을 수분으로만 설명하기에는 부족한 면이 있으며 일부 샘플은 수분 이외

의 다른 부분이 영향을 받을 가능성이 있어 각각의 샘플의 분배 계수의 특징을 설명할 필요가 있다.

극성 용제의 물에 대한 분배 계수는 비극성 용제에 비하며 매우 높으며 아이소프로판올의 경우가 실험한 인쇄 용제 중에서 가장 높은 분배 계수를 보여주었다. 이런 현상은 아이소프로판올의 경우는 수소 결합의 형성 가능성이 매우 높은 것이 상대적으로 높은 분배 계수이유로 생각된다.

밀가루의 경우는 가열 후에 수분 함량이 감소하였으며, 이로 인하여 극성 용제의 분배 계수는 상당히 감소하였으나, 비극성 인

표 2. 헥세인 인쇄 용제의 가열 전 후의 식품 성분의 분배 계수^a

식품 성분	가열 전 분배 계수(Kp)	가열 후 분배 계수(Kp)
밀가루	0.004 ± 0.0002	0.004 ± 0.0001
초코칩	0.018 ± 0.0008	0.036 ± 0.0014
백설탕	0.0002 ± 0.00003	0.0002 ± 0.00004
갈색 설탕	0.0002 ± 0.00003	0.0001 ± 0.00001
계란 가루	0.094 ± 0.0044	0.105 ± 0.0008
whey powder	0.0001 ± 0.00002	0.0001 ± 0.00001
shortening	0.178 ± 0.0089	0.162 ± 0.0022
물	0.0001 ± 0.00001	

^a Average of determinations on three samples

표 3. 톨루엔 인쇄 용제의 가열 전 후의 식품 성분의 분배 계수^a

식품 성분	가열 전 분배 계수(Kp)	가열 후 분배 계수(Kp)
밀가루	0.024 ± 0.0009	0.022 ± 0.0008
초코칩	0.057 ± 0.0023	0.081 ± 0.0024
백설탕	0.0005 ± 0.00007	0.0005 ± 0.0001
갈색 설탕	0.0004 ± 0.00003	0.001 ± 0.00005
계란 가루	0.303 ± 0.0060	0.340 ± 0.0064
whey powder	0.0004 ± 0.00004	0.0003 ± 0.00002
shortening	0.432 ± 0.0078	0.423 ± 0.0077
물	0.001 ± 0.0001	

^a Average of determinations on three samples

표 4. 아이소프로판올 인쇄 용제의 가열 전 후의 식품 성분의 분배 계수^a

식품 성분	가열 전 분배 계수(Kp)	가열 후 분배 계수(Kp)
밀가루	0.490 ± 0.0084	0.285 ± 0.0097
초코칩	0.048 ± 0.0018	0.054 ± 0.0012
백설탕	0.001 ± 0.0001	0.001 ± 0.0001
갈색 설탕	0.002 ± 0.0001	0.001 ± 0.0001
계란 가루	0.360 ± 0.0084	0.332 ± 0.0114
whey powder	0.002 ± 0.0001	0.001 ± 0.0001
shortening	0.215 ± 0.0006	0.177 ± 0.0050
물	0.318 ± 0.0031	

^a Average of determinations on three samples

표 5. 메틸에틸케톤 인쇄 용제의 가열 전 후의 식품 성분의 분배 계수^a

식품 성분	가열 전 분배 계수(Kp)	가열 후 분배 계수(Kp)
밀가루	0.297 ± 0.0064	0.145 ± 0.0048
초코칩	0.042 ± 0.0011	0.053 ± 0.0017
백설탕	0.001 ± 0.0001	0.001 ± 0.0001
갈색 설탕	0.001 ± 0.0001	0.001 ± 0.0001
계란 가루	0.312 ± 0.0092	0.312 ± 0.0023
whey powder	0.0004 ± 0.00003	0.0003 ± 0.00002
shortening	0.266 ± 0.0097	0.243 ± 0.0040
물	0.274 ± 0.0061	

^a Average of determinations on three samples

표 6. 에틸아세테이트 인쇄 용제의 가열 전 후의 식품 성분의 분배 계수^a

식품 성분	가열 전 분배 계수(Kp)	가열 후 분배 계수(Kp)
밀가루	0.180 ± 0.0026	0.090 ± 0.0021
초코칩	0.032 ± 0.0013	0.041 ± 0.0018
백설탕	0.001 ± 0.00006	0.001 ± 0.0001
갈색 설탕	0.001 ± 0.00004	0.001 ± 0.0001
계란 가루	0.208 ± 0.0092	0.215 ± 0.0066
whey powder	0.001 ± 0.0001	0.001 ± 0.0001
shortening	0.212 ± 0.0078	0.170 ± 0.0018
물	0.136 ± 0.0064	

^a Average of determinations on three samples

쇄 용제의 경우는 가열 후에 분배 계수의 큰 변화는 보여주지 못했다. 따라서 극성 용제의 분배 계수는 가열된 밀가루에서 감소된 수분과 수소 결합에 관여하고 있음을 보여 주었다.

극성 용제의 계란 가루에 대한 분배 계수 값은 혼합된 결과를 보여주었다. 가열 후에 에틸아세테이트와 메틸에틸케톤의 K_p 는 변함이 없었으나 IP의 경우는 감소함을 보여주었다. 이것은 부분적으로는 수소 결합 이론으로 설명할 수 있다. 즉, IP의 경우는 수소결합 공여체와 수용체를 동시에 가지고 있어 수분의 감소에 따른 K_p value의 변화가 수소 결합에 대한 수용체만을 가지고 다른 극성 용제에 비하여 민감하게 반응함을 보여 주었다.

초코렛 칩의 경우는, 가열 처리 후에 수분 함량이 미세하나마 감소하였음에도 불구하고 모든 실험 대상 인쇄 용제에 있어서 K_p value가 증가함을 보여주었다. 이러한 결과는 극성 용제의 경우는 수분 이외의 다른 요인들에 의해서도 분배 계수가 영향을 받는다는 점을 보여주었다. 첫째로 계란 가루와 초코 칩에 있는 지방 구조의 변화를 들 수 있다. 가열 처리 과정을 거치면서 결정도가 감소한 지방의 구조는 보다 용이하게 인쇄 용제의 전이를 허용할 것이다. 두 번째로 가열 처리는 이들 식품 성분들 내부에 존재하고 있는 지방과 탄수화물 사이의 결합을 방해하여 결과적으로 인쇄 용제의 전이에 자유롭게 존재하는 지방이 보다 더 많이 관여하도록 도와준다고 생각된다. 이러한 설명은 가열 처리 후에 식품 성분에서 추출되는 지방의 함량이 증가되는 결과에 의해서도 근거를 주고 있다.

설탕과 whey powder는 가열 전이나 가열 후에도 매우 낮은 K_p value를 보여준다. 이것은 이들 성분들의 구조가 매우 높은 결정도를 가지고 있으며, 이러한 높은 결정도가 인쇄 용제의 전이 성질을 억제하고 있으며, 본 실험에서의 가열 조건으로는 그 결

정성을 파괴할 수 없다는 점을 보여주는 결과이다.

결 론

가열 과정을 통하여 식품 성분의 수분 함량이 감소함에 따라 일반적으로 극성 인쇄 용제의 분배 계수는 감소하였으나, 비극성 인쇄 용제의 분배 계수는 큰 변함이 없었다. 그러나 결정도가 있는 고 지방 식품의 경우는(초코칩, 계란 가루) 수분 함량 이외에도 지방의 결정도가 가열 과정을 통하여 감소함에 따라 전이 정도가 수분 함량에만 의존하지 않는 모습을 보여 주었다. 즉, 가열 과정과 냉각 과정을 거치면서 높은 결정성을 가지고 있던 지방의 결정도가 감소함에 따라 전이 정도가 수분 함량이 감소함에도 불구하고 증가하는 결과를 보여주었다. 이러한 결정도의 영향은 설탕과 whey powder에서도 유사하게 나타났으며 높은 결정도는 인쇄 용제의 전이 정도를 매우 제한하는 결과를 보여 주었다.

이번 연구를 통하여 인쇄 용제의 식품으로의 전이는 극성 및 비극성과 같은 화학적 요인 뿐 만 아니라 식품의 결정도와 같은 물리적 성질도 큰 영향을 미친다는 사실을 발견하였다. 그러나 보다 많은 연구 결과가 필요하며 특히 식품 성분뿐만 아니라 완성된 가공 식품의 인쇄 용제와의 전이 작용에 대한 보다 많은 연구가 필요하다.

문 헌

1. Goldenberg, N. and Matherson, H. R.: Off-flavor in foods, summary of experience. Chem. and Ind. 551 (1975)
2. Gilbert, S. G.: Migration of minor constituents from food packaging materials. J. Food Sci., 41(4), 995 (1976)

3. 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)
4. 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 (3), 850 (1979)
5. 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)
6. Charara, Z. N., Williams, J. W., Schmidt, R. H., and Marshall, M. R. : Orange flavor absorption into various polymeric packaging materials. *J. Food Sci* 57 (3), 963 (1992)
7. 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)
8. Hirose, K., Harte, B. R., Giacini, J. R., Milts, J. and Stine, C. : Sorption of d-limonene by sealant films and effect on mechanical properties. In *Food and Packaging Interactions*, Ch.3, 28 (1988)
9. Heasook, M.G., Woolford, G., and Baugh, L. C. : Volatiles in packaging materials. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 30(3), 255 (1990)
10. Mohny, S. M., Hernandez, R. J., Giacini, J. R., Harte, B. R., Miltz, J. : Permeability and solubility of d-limonene vapor in cereal package liners. *J. Food Sci.*, 53 (1), 253 (1987)
11. AOAC. Method 14.004. *Official Methods of Analy.* Association of Official Analytical Chemists, Washington, DC. (1980)
12. Halek, G. W and Levinson, J. J. : Partitioning behavior and off-flavor thresholds in cookies from plastic packaging film printing ink compounds. *J. Food Sci.*, 53(6), 1806 (1988)