

폴리올레핀계 포장재 중의 항산화제 분석

이근택 · 박영주
강릉대학교 식품과학과

Determination of Antioxidants in Polyolefin Packaging Materials

Keun-Taik Lee and Young-Ju Park
Department of Food Science, Kangnung National University

Abstract

The conditions of Soxhlet extraction and HPLC analysis were examined for the determination of antioxidants used for polyolefins manufacturing. The extraction with methylene chloride in a Soxhlet apparatus for 10 hours and above provides almost complete recovery of the additives from polyolefins. The determination of the antioxidants including BHT, Irganox 1076, Irganox 1010 and Irgafos 168 could be successfully performed by using reversed-phase HPLC under gradient elution where the baseline separation of all four antioxidants in a single run was possible. In addition, the antioxidants inherently contained in commercial LLDPE and OPP films were identified and quantitatively determined.¹

(Key words: polyolefins, antioxidants, analysis)

I. 서 론

폴리올레핀계 합성수지포장재에는 고온에서의 열처리가공과 산소에 의한 자유라디칼기의 형성으로 인하여 제품이 劣化되는 것

을 방지하기 위하여 항산화제 또는 안정제 등과 같은 저분자물질이 일반적으로 1% 이내의 범위에서 첨가되고 있다.¹⁾ 열가소성포장재류에 첨가되는 항산화제의 약 60% 정도가 폴리올레핀계 포장재에 사용되

¹ Corresponding author: Keun-Taik Lee, Department of Food Science, Kangnung National University, Jibyon-dong, San 1, Kangnung-si, Kangwon-do 210-702, Korea.

고 있다.²⁾ 廣義의 항산화제는 페놀계, 인계, 황계, 아민계 등으로 분류되는데 폴리올레핀계 포장재의 제조에는 일반적으로 BHT가 가장 많이 이용되어 왔으나 점차 고분자항산화제와 대체되거나 혼합하여 이용되고 있으며 최근에는 가공시의 안정성을 증진시키기 위하여 고분자항산화제와 phosphite계통의 안정제를 혼합하여 사용하는 경향이다.²⁾ 이러한 첨가제들의 분석은 제품의 생산공정 관리상, 또는 독성학적 관점에서 첨가제의 양과 종류가 엄격히 규제되는 식품과 의료용 포장재의 이용상 필요하다. 한편, 이와 같은 첨가제들은 식품에 이용되는 포장재에서 저장 또는 조리조건에 따라 때로는 과도한 양이 식품에 이행함에 따라

위생학적인 논란성이 간혹 제기되고 있다.³⁾ 특히, 폴리올레핀계 포장재는 식품과 직접 접촉하게 되는 포장재 내면의 봉합층으로 많이 이용됨에 따라 포장재에서의 이행관련연구에서 주된 검색대상 포장재질이 되고 있다.

이행실험을 위하여 정확하고 보편적인 포장재첨가물의 분석방법에 대한 연구가 많이 이루어져 왔다. SFE를 이용하여 포장재 중의 첨가제를 추출하거나,⁴⁾ IR,⁵⁾ GC,⁶⁾ LC/MS,⁷⁾ SFC⁸⁾ 등을 이용한 포장재 첨가물의 분석을 한 연구가 많이 보고되었으나 일부 포장재 첨가제들의 극성, 반응성, 열불안정성, 휘발성 등을 고려한다면 HPLC는 포장재 첨가물의 분석에 보편적으로 이

Table 1. The additives analyzed

Trade name	Chemical name	Mol w. t.	Molecular structure
B H T	Butylated hydroxy-toluene	220	
Irganox 1076	Octadecyl-3-(3', 5'-di- <i>t</i> -butyl-4'-hydroxyphenyl)propionate	530	
Irganox 1010	Tetrakis[methylene-3-(3', 5'-di- <i>t</i> -butyl-4'-hydroxyphenyl)propionate]methane	1176	
Irgafos 168	Tris-(2, 4-di- <i>t</i> -butyl-phenyl)-phosphite	646	

용될 수 있는 장점이 있다.⁹⁾

따라서 본 연구는 폴리올레핀계 식품포장재의 항산화제로서 많이 이용되고 있는 4가지 물질을 Soxhlet 추출에 이어 HPLC를 이용하여 동시 검색할 수 있는 간단한 분석조건과 방법을 제시하고자 수행되었다.

II. 재료 및 방법

1. 실험재료

본 실험에서 표준물질로 이용된 4가지 첨가제들은 소위 일차항산화제인 BHT(Aldrich), Irganox 1076(Ciba-Geigy)와 Irganox 1010(Ciba-Geigy), 그리고 이차항산화제(안정제)인 Irgafos 168(Ciba-Geigy)이었으며 이들 물질에 대한 사양은 Table 1에 나타나 있다. 한편, 분석에 이용된 포장재는 LLDPE, OPP 식품포장재로서 각각 다른 제조회사로부터 공여받

거나 시중에서 수거하여 공시시료로 이용하였다.

2. Soxhlet에 의한 추출

포장재 시료에서 Soxhlet을 이용하여 항산화제를 추출하기 위해 사용된 도구와 방법은 Fig. 1에 도식되어 있다. 우선 LLDPE 포장재를 puncher를 이용하여 38mm 크기로 도려낸 후 42개의 원형 시료편을 데시케이터내에서 보관시키며 항량 후 칭량하였다. 그 다음 준비된 시료편을 Ni-Cr stainless steel(S/S) 지지용 철사에 꽂고 포장재 시료간의 접촉을 방지하기 위하여 역시 S/S 격자망(약 1×1cm)을 시료편 사이사이에 끼우는 방식으로 추출을 위한 시료를 준비하였다. 이 시료를 Soxhlet의 추출관에 넣고 미리 칭량된 일정량의 methylene chloride를 시료편이 잠길 정도로 부어 넣고 16시간 동

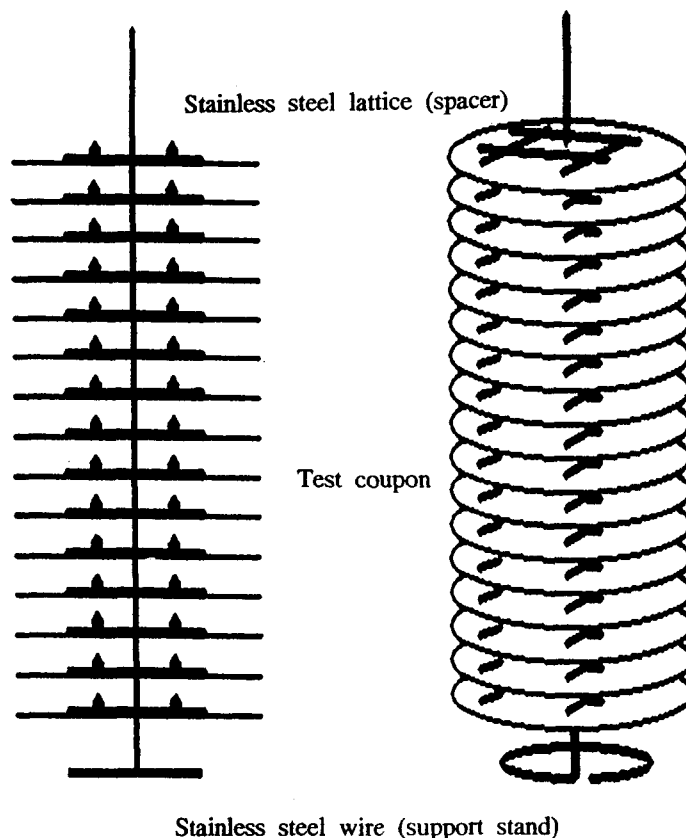


Fig. 1. Schematic representation of specimen preparation for Soxhlet extraction

안 가열시키며 추출하였다. 추출이 끝난 후에는 추출액을 모두 mess cylinder에 담아 추출액의 정확한 용량을 측정하였다. 추출이 끝난 시료는 50°C 향온기에 옮겨져 약 1시간 동안 시료편에 묻어 있던 methylene chloride를 휘발시킨 후 조심스럽게 시료편을 떼어내어 데시케이터내에서 향온항습조건으로 향량시킨 후 칭량하였다. 추출량은 16시간 동안 각 시간대별로 측정되었다.

한편, 포장재 시료로부터의 추출량은 다음 식에 의하여 계산되었다.

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

여기서, M은 추출량(mg/dm²)

M_a는 추출 전 포장재 시료편의 무게 합계(mg)

M_b는 추출 후 포장재 시료편의 무게 합계(mg)

S는 포장재 시료편의 표면적 합계(dm²)

3. 항산화제의 분석

HPLC에 의한 분석의 전 단계로서 항산화제의 분석에 이용될 흡광도 조건을 찾기 위하여 Spectrophotometer(Beckman D-68, U.S.A.)를 이용하여 4가지 표준 항산화물질(BHT, Irganox 1076, Irganox 1010, Irgafos 168)을 methanol에 각각 50ppm씩 용해시킨 후 200nm에서 300nm까지의 흡광도를 scanning하였다.

포장재 시료에서 분리된 항산화제의 확인 및 정량은 HPLC(Shimadzu LC 10 A, Japan)로 이루어졌다. Soxhlet으로 얻어진 추출액을 0.45μm의 PVDF membrane filter로 여과한 후 적당한 농도로 질소가스를 불어넣어 주며 heating block에서 농축시킨 다음 항산화제 표준물질을 이용하여 retention time

으로 포장재내의 항산화제를 확인하였다.

이때 HPLC에 사용된 column은 5μm Nucleosil C₁₈(250mm×4mm i.d., Macherey & Nagel, Germany)이었고, 분석시의 온도는 column oven(Eppendorf CH-30, U.S.A.)을 이용하여 40°C를 유지하였다. 용매의 흐름조건은 HPLC용 100% methanol과 순수한 증류수를 이용하여 초기 2분간은 80%의 methanol로 유지하다가 그후 10분까지 100% methanol의 비율로 상승시킨 후 다음 20분간 계속 100% methanol로 흐르는 gradient elution 방식을 취하였다. 이때 유속은 1.2mL/min, 시료추출액의 주입량은 2μl였으며 흡광도의 측정은 UV detector(Shimadzu 10 AV, Japan)으로 276nm에서 실시되었다. 그리고 각 항산화제의 농도는 HPLC에 의하여 얻어진 그래프에서의 각 물질 peak의 면적을 표준물질로 작성된 검량선에 대입하여 계산되었다.

III. 결과 및 고찰

1. Spectrophotometer에 의한 항산화제의 scanning

HPLC의 UV detection을 위한 적정흡광도 범위를 검색하기 위하여 Spectrophotometer를 이용하여 4가지 분석대상 항산화제를 200nm에서 300nm까지 scanning한 흡광도의 변화 결과는 Fig. 2와 같다. BHT, Irganox 1076, Irganox 1010, Irgafos 168의 4가지 항산화제에 대한 UV 흡광도는 대략 조사된 파장범위내에서 유사한 변화를 나타냈고 일반적으로 200과 220nm 범위에서 높은 흡광도를 나타냈으나 이 파장범위에서는 용매인 methanol의 간섭작용이 심하고 baseline이 불안정함에 따라 차선책으로 270에서 280nm범위에서 분석을 위한 흡광도를 선택하였다.

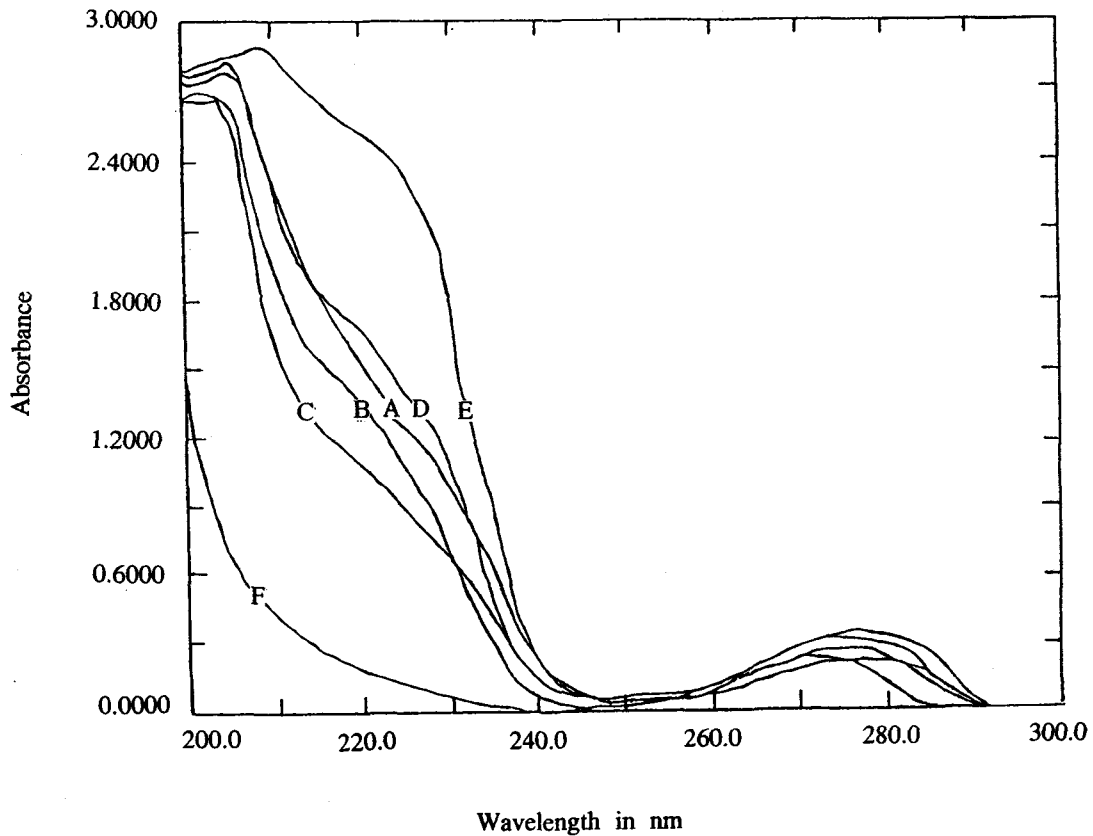


Fig. 2. Ultraviolet absorption of 50 ppm antioxidants solutions and methanol: (A) Mixture of BHT, Irganox 1076, Irganox 1010 and Irgafos 168, (B) BHT, (C) Irganox 1076, (D) Irganox 1010, (E) Irgafos 168, (F) Methanol

2. Soxhlet을 이용한 항산화제의 추출

폴리올레핀계 포장재의 Soxhlet 추출방법으로는 chloroform을 이용하여 15시간 추출하거나¹⁰⁾ 질소를 불어넣어 주며 6시간 추출하는 방법,¹¹⁾ chloroform으로 2시간 reflux시키며 추출하는 방법,⁶⁾ 또는 diethyl-ether로 15시간 동안 추출하는 방법⁵⁾ 등이 보고된 바 있다. 그러나 methylene chloride는 폴리올레핀계 포장재의 물성을 변화시키거나 oligomer 등과 같은 포장재 물질을 과도하게 분해 추출시키지도 않아 일반적으로 포장재 첨가물에 대한 양호한 용매로 작용한다고 알려져 있다.⁹⁾ 또한 비등점이 40°C로 낮은 편이라 추출 후 기화시키기도 간편하며 폭발성이 없어 취급에 안전한 장점이 있어 본 실험에서는 methylene chloride를

LLDPE 필름의 추출용매로 사용하였다.

Soxhlet에서 methylene chloride를 이용하여 포장재 시료로부터 추출한 양을 추출시간 별로 조사한 결과는 Fig. 3과 같다. Methylene chloride를 이용하여 추출할시 약 10시간이 지난 후에는 추출량의 변화가 거의 발견되지 않았다. Lichtenthaler와 Ranfelt¹¹⁾는 Soxhlet에서 chloroform으로 추출할시 BHT와 같은 저분자물질의 경우 2시간 이내에 추출이 완료되었으나 Irganox 1010과 같은 고분자물질의 추출을 위하여는 최소한 5시간 이상 추출해야 된다고 보고하였다.

3. HPLC를 이용한 4가지 항산화제의 분석

일반적으로 용매를 이용하여 얻어진 합성수지 포장재의 추출액에는 소량이지만

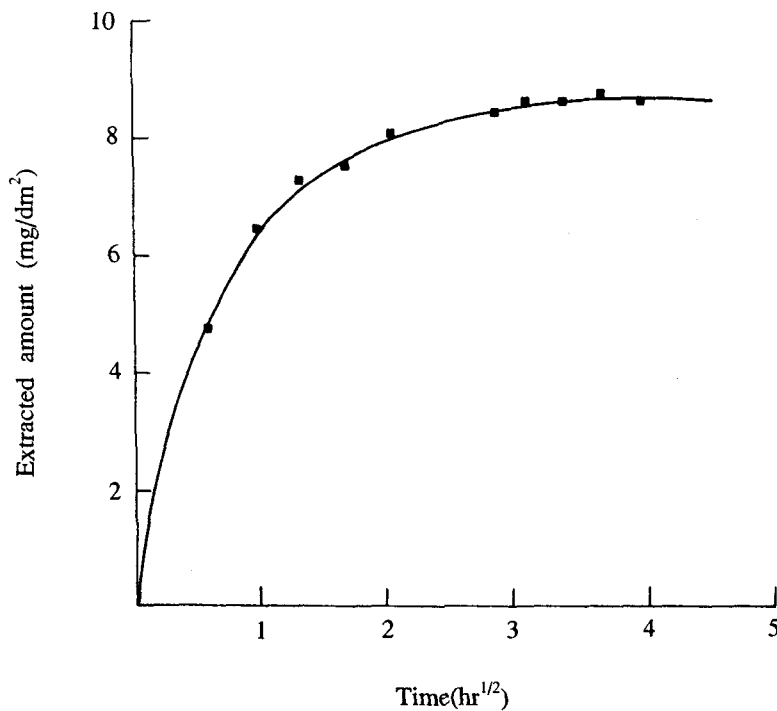


Fig. 3. Time dependent extraction of substances from LLDPE film in a Soxhlet apparatus with methylene chloride

oligomer와 불순물 등이 혼재하여 있으므로 HPLC column에 주입하기 전에 반드시 0.5 μm 이하의 필터로 여과함으로써 column을 보호하는 것이 바람직하다. 또한 합성수지 포장재의 분석시에는 guard column을 사용하여야 main column의 수명을 연장시킬 수 있다. 만약 oligomers의 혼재가 문제된다면 acetone이나 methanol을 첨가하여 침전시켜 제거하는 방법도 동원될 수 있다.⁸⁾

한 가지 LLDPE 포장재와 3가지 OPP에서의 Soxhlet추출액과 BHT, Irganox 1076, Irganox 1010, 그리고 Irgafos 168의 4가지 항산화제 50ppm씩을 각각 methylene chloride에 용해시킨 표준액을 HPLC로 분석 비교한 결과는 Fig. 4와 같다. BHT, Irganox 1076, Irganox 1010, Irgafos 168의 분리는 Fig. 4의 A chromatogram에 나타난 바와 같이 baseline resolution을 보였으며 retention time은 각각 약 8.0분, 14.5분, 17.6분, 18.8분으로 나타났

다. 한 시료에 대한 분석시간은 20분 정도였으나 baseline의 안정을 위하여는 분석완료 후 최소한 10분 이상 methanol만을 흘려주는 것이 필요하였다. 한편, isocratic elution에 의한 방법으로는 4가지 항산화제의 동시검색과 분리가 불가능하였다.

포장재첨가물의 분석시 역상 chromatography에서의 이동상으로서 methanol은 refractive index가 낮고 retention time의 재현성이 좋다. Gradient elution에 따라 초기 10분간 크로마토그램의 상승이 과도하게 이루어지는 것을 방지하려면 methanol의 UV transmission도가 높은 제품을 사용하고 column에 불순물의 축적이 이루어지지 않도록 guard column의 적절한 교체와 충분히 column을 세척해주는 것이 바람직하다.

포장재 시료에서 직접 추출하여 분석한 결과에 따르면(<Fig. 4> 참조) BHT는 OPP-2 포장재에서만 발견되었고 Irganox 1076은

LLDPE 포장재에서, 그리고 Irgafos 168은 LLDPE와 OPP-1 포장재에 각각 존재하는 것으로 확인되었다. 또한 Irganox 1010은 OPP-1, OPP-2, OPP-3 의 3가지 OPP 포장재에서 공히 발견되었다. 이와 같은 결과로 추정할 때 국내 polyolefine계 포장재는 항산화제로서 BHT뿐 아니라 Irganox 1076 또는 Irganox 1010 같은 고분자 항산화제를 첨가하고 있음이 확인되었다. 동일한 조건에서 고분자 항산화제는 저분자 항산화제에 비하여 이행량이 낮은 만큼¹²⁻¹⁴⁾ 위생학적 관점에서 볼 때 식품포장재에는 고분자 항산화제의 사용이 바람직하다.

HPLC를 이용하여 포장재에 함유되어 있는 항산화제를 정량한 결과는 Table 2와 같다. LLDPE 필름에는 Irganox 1076와 Irgafos 168이 각각 299ppm과 228ppm, OPP-1필름에

는 Irganox 1010과 Irgafos 168이 568ppm과 274ppm, OPP-2필름에는 BHT와 Irganox 1010이 641ppm과 264ppm, 그리고 OPP-3에는 Irganox 1010이 384ppm씩 각각 함유되어 있는 것으로 확인되었다.

본 실험에서는 조사된 포장재에 첨가되었던 항산화제의 양을 파악할 수 없었던 관계로 단지 조사 당시 포장재에 함유되어 있는 항산화제를 가능한 한 최대한 추출하고 아울러 추출액에서의 정량을 시도하는데 그쳤다. Lichtenthaler와 Ranfelt¹¹⁾는 폴리에틸렌 필름 중의 BHT, Irganox 1076, Irganox 1010, Santonox R, Ionox 330과 같은 페놀계 항산화제가 제조중 고온처리(200-250°C), 또는 자외선에 의하여 산화되어 변형체(transformation product)가 생성되고 약 10% 정도가 혼합용융과정에서 기화 또는 변형에 의하여 손실

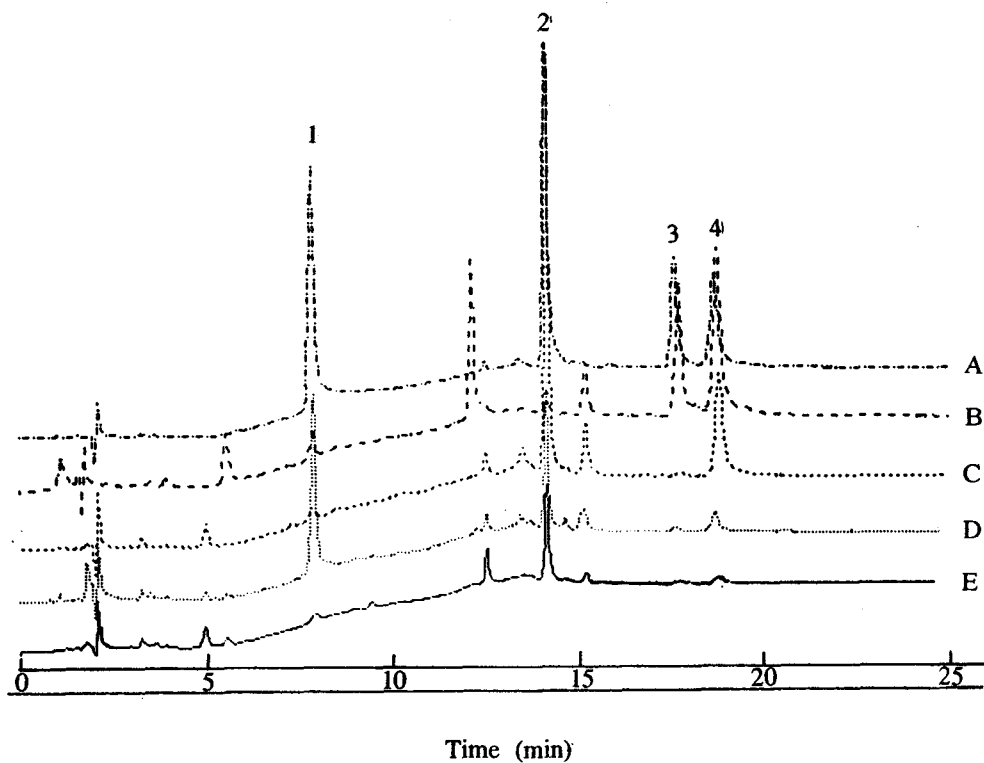


Fig. 4. HPLC chromatograms of standard solution and extracts obtained from four polyolefins. Chromatograms: (A) Standard solution (B) LLDPE extract (C) OPP-1 extract (D) OPP-2 extract (E) OPP-3 extract. Peaks: (1) BHT (2) Irganox 1010 (3) Irganox 1076 (4) Irgafos 168

Table 2. Quantitative determination of antioxidants in polyolefin samples

Polymer		Antioxidant	Concentration	
Type	Thickness(μm)		Average \pm S.D.(ppm) ⁽¹⁾	Rel. S.D.(%)
LLDPE	70	Irganox 1076	299 \pm 8	2.7
		Irgafos 168	228 \pm 13	5.2
OPP-1	30	Irganox 1010	568 \pm 2	3.5
		Irgafos 168	274 \pm 14	5.1
OPP-2	60	BHT	641 \pm 29	4.5
		Irganox 1010	264 \pm 12	4.6
OPP-3	40	Irganox 1010	384 \pm 9	2.3

⁽¹⁾ Mean values from three replicate analyses(with standard deviations).

된다고 보고하였다. 따라서 본 실험에서 측정된 각 포장재내의 항산화제의 양은 제조사의 첨가량보다는 낮게 나타났을 것으로 추측된다.

IV. 결 론

포장재 첨가물들은 일반적으로 저농도로 첨가되고 반응성이 강한 대신 안정성이 낮기 때문에 분석시 특히 정확성과 주의를 요한다. 따라서 포장재에서 첨가제를 추출하여 정량을 하고자 할 때는 추출물의 취급에 주의를 요하고 분석시간을 짧게 해주는 것이 바람직하다.

포장재 중의 항산화제를 Soxhlet으로 추출 후 HPLC에 의하여 분석하는 방법은 보편적이고 분석치의 재현성과 정확도가 비교적 높다는 장점이 있다. 본 실험 결과에 따르면 최소한 폴리올레핀계 포장재 중의 항산화제를 분석하는 데 있어서 Soxhlet에 의한 추출과 역상 HPLC와 C₁₈ column을 이

용하여 methanol/water 이동상으로 gradient elution을 함으로써 폴리올레핀계 포장재에 가장 보편적으로 많이 사용되는 4가지 항산화제의 동시 분석이 가능하였다.

V. 적 요

폴리올레핀계 포장재에 첨가된 항산화제를 분석하기 위하여 Soxhlet 추출과 HPLC에 의한 분석방법을 검토하였다. Soxhlet에 의한 폴리올레핀계 포장재에서의 첨가제 추출은 약 10시간 이내에 거의 완료되는 것으로 나타났다. 또한 BHT, Irganox 1076, Irganox 1010, Irgafos 168 등 4가지 항산화제의 동시검색은 역상 HPLC를 이용하여 gradient elution으로 baseline resolution의 분리가 가능하였다. 또한 LLDPE와 OPP 필름 중에 첨가된 4가지 항산화제의 확인 및 정량도 가능하였다.

인용문헌

1. 이근택. 합성수지 식품포장재에서의 이행문제. '식품가공기술 및 식품과 포장' 국제심포지엄, 한국식품과학회, pp. 65-74(1992).
2. Gächter R. and H. Müller. *Taschenbuch der Kunststoff-Additive*. Third edi. Carl Hanser Verlag, München, pp. 50-65(1989).
3. Al-Malaika, S. Toxicological implications associated with loss of antioxidants from plastics for use in food-packaging applications. In: *Free radicals and food additives*, Taylor and Francis Publ. Co., London, pp. 151-172 (1991).
4. Cotton, N.J., K.D. Bartle, A.A. Clifford, S. Ashraf, R. Moulder and C.J. Dowie. Analysis of low molecular weight constituents of polypropylene and other polymeric materials using on-line SFE-SFC. *J. of High Resolution Chromatography*, **14**, 164-168(1991).
5. Raynor, M.W., K.D. Bartle, I.L. Davies, A. Williams, A.A. Clifford, J.M. Chalmers and B.W. Cook. Polymer additive characterization by capillary supercritical fluid chromatography/Fourier transform infrared microspectrometry. *Anal Chem.*, **60**, 427-433(1988).
6. Nagata, M. and Y. Kishioka. Determination of additives in polyolefins and petroleum resin by capillary GC. *J. of High Resolution Chromatography*, **14**, 639- 642(1991).
7. Vargo, J.D. and K.L. Olson. Identification of antioxidant and ultraviolet light stabilizing additives in plastics by liquid chromatography/mass spectrometry. *Analytical chemistry*, **57**, 672-675 (1985).
8. Kithinji, J.P., K.D. Bartle, M.W. Raynor and A.A. Clifford. Rapid analysis of polyolefin antioxidants and light stabilizers by supercritical fluid chromatography. *Analyst*, **115**, 125-128 (1990).
9. Haney, M.A. and W.A. Dark. A reversed-phase high pressure liquid chromatographic method for analysis of additives in polyolefins. *J. of Chromatographic Science*, **18**, 655-659(1980).
10. Dilettato, D., P.J. Arpino, K. Nguyen and A. Bruchet. Investigation of low mass oligomers and polymer additives from plastics. Part II: Application to polyolefin Soxhlet extracts. *J. of High Resolution Chromatography*, **14**, 335-342(1991).
11. Lichtenthaler, R.G. and F. Ranfelt. Determination of antioxidants and their transformation products in polyethylene by high-performance liquid chromatography. *J. of Chromatography*, **149**, 553-560 (1978).
12. Gandek, T.P., T.A. Hatton and R.C. Reid. Batch extraction with reaction: Phenolic antioxidant migration from polyolefins to water. 2. Experimental results and discussion. *Ind. Eng. Chem Res.*, **28**, 1036-1045(1989).
13. Till, D., A.D. Schwoppe, D.J. Ehntholt, K.R. Sidman, R.H. Whelan, P.S. Schwartz and R.C. Reid. Indirect food additive migration from polymeric food packaging materials. *CRC critical Reviews in Toxicology*, **18**, 161-188 (1987).
14. Goydan, R., A.D. Schwoppe, R.C. Reid and G. Cramer. High-temperature migration of antioxidants from polyolefins. *Food Additives and Contaminants*, **7**, 323-337(1990).