pISSN 1229-1153 / eISSN 2465-9223 *J. Food Hyg. Saf.*
Vol. 32, No. 5, pp. 434~442 (2017)
https://doi.org/10.13103/JFHS.2017.32.5.434

Journal of Food Hygiene and Safety
Available online at http://www.foodhygiene.or.kr

HPLC-UVD를 이용한 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 기구 및 용기 · 포장 유래 자외선흡수제 동시분석법

최희주 · 최재천 · 배인애 · 이찬용 · 박세종 · 김미경*
식품의약품안전평가원 첨가물포장과

Simultaneous Determination of UV Absorbers Migrated from Polyethylene and Polypropylene Food Packaging Materials into Food Simulants by HPLC-UVD

Heeju Choi, Jae Chun Choi, In-Ae Bae, Chanyong Lee, Se-Jong Park, and MeeKyung Kim*
Food Additives and Packaging Division, National Institute of Food and Drug Safety Evaluation, Cheongju, Korea
(Received July 27, 2017/Revised August 9, 2017/Accepted September 14, 2017)

ABSTRACT - The UV light in sunlight breaks down the chemical bonds in a polyolefin polymer through a process called photodegradation, ultimately causing cracking, chalking, colour changes, and loss of physical properties such as impact strength, tensile strength, elongation, and others. UV absorbers are used to prevent or terminate the oxidation of plastics by UV light. They are receptive to UV radiation and dissipate the energy harmlessly as heat. Benzotriazoles and benzophenones are used mainly in polyolefins such as polyethylene and polypropylene. In this study, we have developed a method for the analysis of 12 UV absorbers, which are Uvinul 3000, Cyasorb UV 24, Uvinul 3040, Tinuvin 312 and P, Seesorb 202, Chimassorb 81, Tinuvin 329, 234, 326, 328 and 327, migrated from the food packaging materials into four food simulants for aqueous, acidic, alcoholic and fatty foods. The UV absorbers in food simulants were determined by reversed-phase high performance liquid chromatograph-ultraviolet detector with 310 nm after solid-phase extraction with a hydrophilic-lipophilic balance (HLB) cartridge or dilution with isopropanol. The analytical method showed a good linearity of coefficient ($R^2 \geq 0.99$), limits of detection (0.049~0.370 mg/L), and limits of quantification (0.149~1.120 mg/L). The recoveries of UV absorbers spiked to four food simulants ranged from 70.05% to 110.13%. The developed method would be used as a reliable tool to determine concentrations of the migrated UV absorbers.

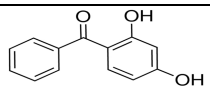
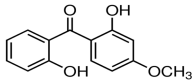
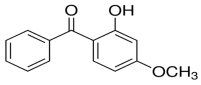
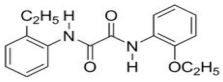
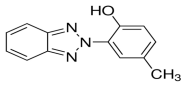
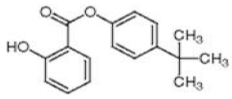
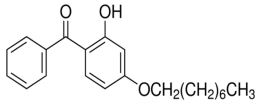
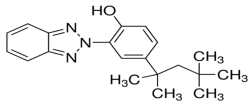
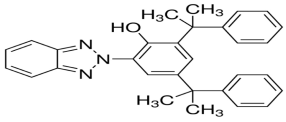
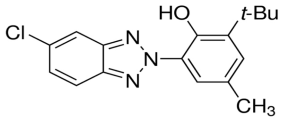
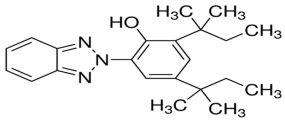
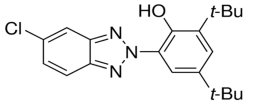
Key words : Polyethylene, Polypropylene, UV Absorbers, Analytical Method, HPLC-UVD

합성수지 첨가제란 합성수지의 가공을 용이하게 하고 최종제품의 성능을 개량하기 위해 가공이나 중합과정에서 첨가되는 화학물질로 합성수지의 취약성을 보완하고 특성을 살리기 위하여 보조 재료로 사용하는 물질을 말한다. 이들을 사용하는 목적은 합성수지의 품질개량과 성형품의 가공성, 물성향상, 장기적인 안정성 유지를 위해서이다. 합성수지 첨가제는 합성수지와 상용성이 우수하여야 하고, 표면에 용출되어 외관이나 기능을 저하시키지 않아야 하며, 합성수지의 가공온도에 분해되거나 휘발되지 않아야 한다. 합성수지 첨가제 중 자외선흡수제는 합성수지가 태양의 자외선에 의해 열화(분해, 변색)되는 것을 방지하기 위하여 사용하는 첨가제로, 에너지를 흡수하거나 노화에 의하여 발생된 부산물을 불활성화 또는 분해하는 역할을 한다. 자외선은 광분해라고 불리는 과정에서 합성수지의 화학적 결합을 깨트려서, 합성수지에 금이 가거나, 백화현상 및 변색이 일어나게 하고, 충격강도나 인장강도, 연신율 등의 물리적 성질에 있어서 손실을 가져온다. 자외선은 특히 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌과 같은 폴리올레핀계 합성수지에 변색을 일으키거나 물리적 성질의 저하를 일으키므로 이러한 합성수지에 자외선흡수제가 주로 사용된다[1,2].

자외선흡수제는 합성수지 내에서 자외선을 선택적으로 흡수하여 자외선이 열에너지로 변화된 후 합성수지의 고분자 매트릭스를 통해 소멸 되도록 하는 역할을 하며, 대표적으로 벤조페논계(benzophenone) 및 벤조트리아졸계(benzotriazole)가 사용된다. 덴마크 환경보호청은 일반적으

*Correspondence to: MeeKyung Kim, Food Additives & Packaging Division, National Institute of Food and Drug Safety Evaluation, Cheongju 28159, Korea
Tel: 82-43-719-4351, Fax: 82-43-719-4350
E-mail: mkim@korea.kr

Table 1. Chemical structures of 12 UV absorbers

Type	Chemical name	Trade name	Formula	Structure
Benzophenone	2,4-Dihydroxybenzophenone	Uvinul 3000	$C_{13}H_{10}O_3$	
Benzophenone	2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenone	Cyasorb UV-24	$C_{14}H_{12}O_4$	
Benzophenone	2-Hydroxy-4-methoxybenzophenone	Uvinul 3040	$C_{14}H_{12}O_3$	
Oxanilides	N-(2-Ethoxyphenyl)-N'-(2-ethylphenyl) oxamide	Tinuvin 312	$C_{18}H_{20}N_2O_3$	
Benzotriazole	2-(2-Hydroxy-5-methylphenyl) benzotriazole	Tinuvin P	$C_{13}H_{11}N_3O$	
Benzoates	4-tert-Butylphenyl salicylate	Seesorb 202	$C_{17}H_{18}O_3$	
Benzophenone	2-Hydroxy-4-(octyloxy)benzophenone	Chimassorb 81	$C_{21}H_{26}O_3$	
Benzotriazole	2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol	Tinuvin 329	$C_{20}H_{25}N_3O$	
Benzotriazole	2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4,6-bis (1-methyl-1-phenylethyl)phenol	Tinuvin 234	$C_{30}H_{29}N_3O$	
Benzotriazole	2-tert-Butyl-6-(5-chloro-2H-benzotriazol-2-yl)-4-methylphenol	Tinuvin 326	$C_{17}H_{18}ClN_3O$	
Benzotriazole	2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4,6-di-tert-pentylphenol	Tinuvin 328	$C_{22}H_{29}N_3O$	
Benzotriazole	2,4-Di-tert-butyl-6-(5-chloro-2H-benzotriazol-2-yl)phenol	Tinuvin 327	$C_{20}H_{24}ClN_3O$	

로 합성수지에 수지 원료량의 약 0.1~0.5% 수준으로 자외선흡수제가 첨가된다고 보고한 바 있다[3].

최근 다양한 식품포장재에 사용되는 단량체와 첨가제들의 이행으로 인하여 발생할 수 있는 안전성 문제에 대한 소비자들의 사회적 관심이 지속적으로 높아지고 있고, 이러한 첨가제들은 식품용 기구 및 용기・포장으로부터 식품으로 이행될 가능성이 있기 때문에 소비자들이 건강상 위해 요인으로 생각할 수 있다. 유럽연합 등에서는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 재질에 사용될 수 있는 벤조페논계, 벤조트리아졸계 등의 자외선흡수제에 대한 관리기준이 있으나, 우리나라는 별도의 기준규격이 설정되어 있지 않다. 따라서, 국제기준과의 조화 및 사전 예방적 관리 차원에서 식품용 기구 및 용기・포장으로부터 식품으로 이행되는 자외선흡수제에 대한 분석법을 확립할 필요가 있다. 본 연구에서는 high performance liquid chromatograph-ultraviolet detector (HPLC-UVD)를 이용하여 자외선흡수제 12종(Table 1)의 동시분석법 확립 및 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 재질의 기구 및 용기・포장에서 식품유사용매로

이행되는 자외선흡수제의 이행량을 조사하였다.

Materials and Methods

대상시료

폴리에틸렌 재질의 식품용 기구 및 용기·포장 제품 60건(일회용백, 소스병, 물병, 물컵, 일회용기, 밀폐용기 등), 폴리프로필렌 재질의 식품용 기구 및 용기·포장 제품 140건(밀폐용기, 도시락용기, 물병, 물컵, 일회용 도시락 등)으로 총 200건을 전국의 대형할인매장, 재래시장, 그릇도매상 등에서 구입하여 시료로 사용하였다.

시약 및 재료

본 연구에 사용한 표준물질 12종 가운데 Uvinul 3000, Uvinul 3040, Tinuvin P, Chimasorb 81, Tinuvin 329, 234, 326, 328 및 327은 AccuStandard (New Haven, CT, USA)사의 제품, Cyasorb UV-24는 Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA)사의 제품, Seesorb 202는 TCI (Nihonbashi-honcho, Chuo-Ku, Japan)사의 제품을 사용하였고, Tinuvin 312의 경우 BASF (Ludwigshafen, Rheinland Pfalz, Germany)사를 통해 제공받아 사용하였다. 아세톤, 아세토니트릴, 이소프로필알코올, 메탄올, 에탄올 및 *n*-헵탄은 Merck (Darmstadt, Frankfurter, Germany)사에서 구입하였고, 테트라히드로퓨란과 초산은 Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA)사에서 구입하여 사용하였다. 증류수는 Millipore (Billerica, MA, USA)사의 Milli-Q ultrapure water purification system을 이용하여 18.2 mΩ 수준으로 정제하여 사용하였다. 또한, 고체상 추출(solid Phase Extraction) 전처리를 위한 Oasis hydrophilic-lipophilic balance (HLB) 카트리지(6 cc, 500 mg)와 진공매니폴드(vacuum Manifold)는 Waters (Milford, MA, USA)사의 제품을 사용하였다.

Table 2. HPLC analytical condition of 12 UV absorbers

HPLC condition							
Instrument	Shiseido HPLC (SI-2 3023, 3004, 3202) Thermo Fisher Detector (Accela PDA 80Hz)						
Column	Zorbax Eclipse XDB C_{18} (150 mm × 4.6 mm × 5 μm, Agilent)						
Mobile phase	(A) Distilled water, (B) Methanol						
Gradient	Time (min)	0	4	10	20	22	25
	Solvent A (%)	45	15	0	0	45	45
	Solvent B (%)	55	85	100	100	55	55
Wavelength	310 nm						
Oven temperature	32°C						
Flow rate	0.8 mL/min						
Injection volume	10 μL						

HPLC-UVD에 주입전에 사용한 시린지 필터는 Whatman (Maidstone, Kent, England)사의 PTFE (polytetra fluoroethylene) 재질 0.45 um사이즈를 사용하였다. 또한 본 연구에서 사용된 바이알 등의 모든 초자는 분석대상 물질인 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌과 동일한 재질일 경우 공시험(blank test)을 거쳐 오염여부를 확인한 후에 사용하였다.

분석조건

분석대상 시료의 재질 확인에는 PerkinElmer (Waltham, MA, USA)사의 FT-IR (fourier transform infrared) spectrometer (Spectrum 100)를, 자외선흡수제 분석에는 Shiseido (Minato, Tokyo, Japan)사의 SI-2 3023 오토샘플러, SI-2 3004 컬럼오븐, SI-2 3202 펌프와 이동상탈기장치로 이루어진 시스템에 ThermoFisher (Waltham, MA, USA)사의 Accela PDA 80Hz detector를 장착한 HPLC-UVD를 사용하였으며, 분석조건은 Table 2에 요약하였다.

표준용액의 조제

12종의 자외선흡수제를 각각 아세톤에 녹여 1000 mg/L의 표준원액을 제조하였다. 각각의 표준원액을 희석하여 50 mg/L의 혼합표준원액을 제조하고, 이를 희석하여 검량선 작성을 위해 0.5, 1, 2, 5, 10, 20, 50 mg/L의 혼합표준용액을 제조하였다.

시험용액의 조제

폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 시료는 「식품용 기구 및 용기·포장 공전」 IV. 기구 및 용기·포장의 시험법 2-6. 재질별 용출시험용액의 조제에 따라 용출시험용액을 조제하였다. 식품유사용매로는 물, 4% 초산, 50% 에탄올 및 *n*-헵탄을 사용하였으며, 액체를 넣을 수 있는 시료는 식품유사용매를 가득 채워서, 액체를 넣을 수 없는 시료는 식품과 접촉하는 면에 대하여 표면적 1 cm^2 당 2 mL 비율로 식품유사용매에 담가 단면용출시험용액을 조제하였다. 물, 4% 초산을 침출용액으로 하여 용출한 경우에는 100°C에서 30분, 50% 에탄올을 침출용액으로 하여 용출한 경우에는 70°C에서 30분, *n*-헵탄을 침출용액으로 하여 용출한 경우에는 25°C에서 1시간 방치한 액을 시험용액으로 하였다.

고체상 추출법

시험용액의 조제에 따라 조제한 액 10 mL를 미리 메탄올 5 mL와 물 5 mL로 활성화시킨 HLB 카트리지에 흡착시키고 감압하여 분당 1 mL로 용출하여 버린다. 이어서 메탄올 8 mL 및 테트라하이드로퓨란 2 mL를 순차적으로 가하여 용출한 액에 메탄올·테트라하이드로퓨란혼합액 [8 : 2(v/v)]을 가하여 10 mL로 정용한 액을 시린지 필터(0.45 μm, PTFE)로 여과하여 최종 시험용액으로 하였다. 다만, 시험용액의 조제에 따라 조제한 액 중 n-헵탄을 사

용하여 조제한 시험용액의 경우 별도의 전처리 없이 이소프로필알코올로 4배 희석한 액을 시린지 필터(0.45 μm, PTFE)로 여과하여 최종 시험용액으로 하였다.

자외선흡수제가 첨가된 시편 제작

확립된 분석법의 적용성 시험을 위해 폴리에틸렌과 폴리프로필렌 수지에 12종의 자외선흡수제를 각각 0.1 wt%와 0.5 wt%의 중량비로 정량하여 첨가하여 시편을 제작하였다. 자외선흡수제 첨가량은 덴마크 환경청(The Danish Environmental Protection Agency)에서 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌과 같은 고분자 수지에 첨가되는 자외선흡수제의 함량이 약 0.1~0.5 wt%라는 보고 및 일본, 미국 등 제외국에서 폴리에틸렌, 폴리프로필렌에 첨가할 수 있는 허용량이 최대 0.5%로 규정되어 있는 것을 참고하였다[3]. 시편은 Brabender사(Kulturstrasse, Duisberg, Germany)의 혼합기계 토크레오미터(Torque Rheometer)를 사용하여 180°C에서 고분자 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 수지와 12종의 자외선흡수제를 80 rpm의 속도로 8분간 혼합하였다. 혼합된 시료를 식혀서 굳힌 후 커팅하여 Carver사(Wabash, IN, USA)의 수압 프레스(Hydraulic press)를 사용 180°C에서 8000 pound의 압력으로 필름형태로 제작하였다.

Results and Discussion

시료의 재질확인 및 크로마토그램

분석대상 시료의 재질을 FT-IR spectrometer로 분석하여 해당 스펙트럼(a)이 기기에 내장된 library의 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 스펙트럼(b)과 일치하는지를 확인하였고, 이를 Fig. 1에 나타내었다. 또한, HPLC-UVD로 분석한 20 mg/L 농도의 자외선흡수제 표준물질 12종의 크로마토그램을 Fig. 2에 나타내었다. 이러한 결과는 일본 금원출판사의 위생시험법・주해에 기재된 폴리에틸렌과 폴리프로필렌의 적외선 흡수 스펙트럼의 흡수 특징 및 자외선흡수제의 분리 특성과 잘 일치하는 것으로 나타났다[4].

분석법 검증

직선성, 검출한계 및 정량한계, 회수율 및 재현성

12종 자외선흡수제의 혼합표준용액을 0.5, 1, 2, 5, 10, 20, 50 mg/L의 농도로 HPLC-UVD에 주입하여 얻은 표준

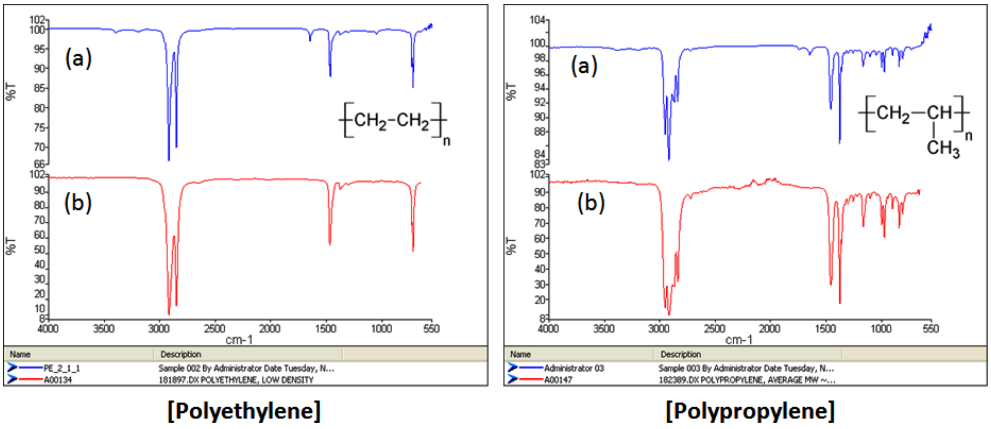


Fig. 1. FT-IR absorption spectra of polyethylene and polypropylene. (a) spectra of polyethylene and polypropylene sample, (b) reference spectra of library.

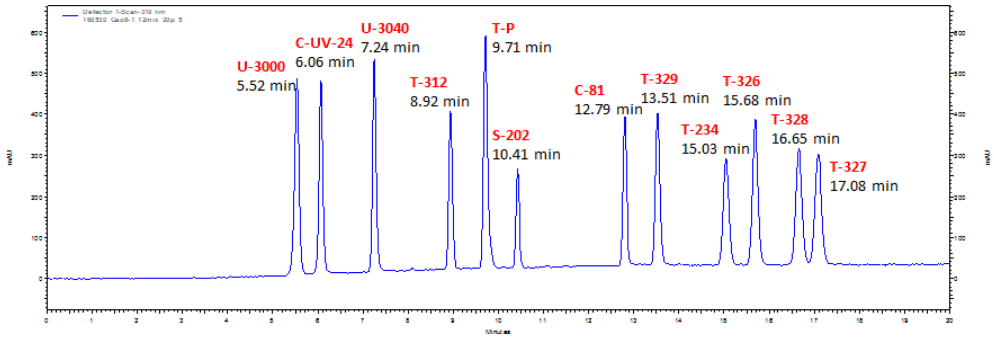


Fig. 2. HPLC chromatogram of 12 UV absorbers (20 mg/L).

Table 3. Linearity, limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ) of the analytical method for 12 UV absorbers (n = 3)

Compound	LOD (mg/L)	LOQ (mg/L)	Linearity (R^2)
Uvinul 3000	0.105	0.319	0.9988
Cyasorb UV 24	0.100	0.304	0.9981
Uvinul 3040	0.049	0.149	0.9967
Tinuvin 312	0.151	0.457	0.9991
Tinuvin P	0.055	0.167	0.9943
Seesorb 202	0.370	1.120	0.9998
Chimassorb 81	0.099	0.299	0.9991
Tinuvin 329	0.109	0.331	0.9989
Tinuvin 234	0.062	0.187	0.9995
Tinuvin 326	0.150	0.454	0.9992
Tinuvin 328	0.092	0.279	0.9994
Tinuvin 327	0.314	0.952	0.9997

곡선의 상관계수(R^2) 값은 0.9943~0.9998로 양호한 직선성을 나타내었다(Table 3). 검출한계는 검출한계라고 예상되는 농도를 3회 반복 분석한 피크의 면적으로부터 표준편차를 구하였으며 이에 3.3을 곱한 값에 대하여 검량선의 기울기로 나눈 값을 검출한계로 나타냈었다. 정량한계는 정량한계로 예상되는 농도를 3반복 분석한 피크의 면적으로부터 표준편차를 구하였으며 이에 10을 곱한 값에 대하여 검량선의 기울기로 나눈 값을 정량한계로 제시하였다(Table 3)[5]. 12종 자외선흡수제의 검출한계는 0.049~0.370 mg/L, 정량한계는 0.149~1.120 mg/L를 나타내었다. 회수율은 식품유사용매인 물, 4% 초산, 50% 에탄올 및 *n*-헵탄을 이용해 폴리프로필렌 재질의 시료에 12종의 자외선흡수제를 2, 20, 50 mg/L의 농도가 되도록 표준용액을 첨가한 후, 각각을 시험용액의 조제에 따라 용출한 후 고체상 추출법으로 전처리하여 측정하고, 첨가한 농도 대비 측정된 농도를 계산하여 회수율을 구하였다. 분석 결과는 Table 4와 같으며 70.05~110.13%의 회수율을 보였다. 또한 정밀성을 확인하기 위해 하루 동안 3반복 분석한 결과의 상대표준편차(Relative Standard Deviation, RSD)로부터 일내(Intra-day) 재현성을, 3일 동안 분석한 결과의 상대표준편차로부터 일간(Inter-day) 재현성을 검증하였다. Table 4에서 보이는 것과 같이 intra-day간의 RSD(%) 값이 1.35~14.28%, inter-day간의 RSD(%) 값이 1.21~14.17%로 나타나 만족할 만한 수준이었다.

측정불확도

GUM[6]과 EURACHEM[7]에 근거하여 12종 자외선흡수제에 대한 모델관계식을 설정하고 각각의 불확도 요인들로부터 불확도를 추정하였다. HPLC-UVD를 이용한 12종 자외선흡수제 분석법에 대한 측정불확도를 산출하기 위하여 측정 모델량을 선정하고 불확도 인자를 검토한 후 요인별 표준불확도 및 자유도 계산을 통해 합성표준불확도를 구하였다. 불확도 요인은 크게 시료전처리, 표준용액제조, 회수율 및 검량선으로 나누어 각각의 상대불확도와 자유도를 구하였다. 이렇게 얻은 합성표준불확도와 포함인자(k)를 이용하여 확장불확도를 계산하여 측정불확도를 산출하였다. 합성표준불확도는 측정결과가 여러 개의 다른 입력량으로부터 구해질 때 이 측정 결과의 표준불확도를 불확도 전파의 법칙에 따라 구하였으며, 유효자유도는 합성표준불확도의 유효자유도를 Welch-Satterthwaite식으로 구한 후 포함인자(κ)를 산출하였다. 확장불확도는 산출된 합성표준불확도에 약 95% 신뢰수준에 상당하는 포함인자를 곱하여 산출하였다. 산출된 확장불확도는 Uvinul-3000 10.52 ± 1.20 mg/L, Cyasorb-UV-24 10.65 ± 1.52 mg/L, Uvinul-3040 10.92 ± 1.87 mg/L, Tinuvin-312 10.52 ± 1.18 mg/L, Tinuvin-P 11.08 ± 1.84 mg/L, Seesorb-202 10.27 ± 0.82 mg/L, Chimassorb-81 10.48 ± 1.24 mg/L, Tinuvin-329 10.57 ± 1.18 mg/L, Tinuvin-234 10.33 ± 0.98 mg/L, Tinuvin-326 10.42 ± 1.09 mg/L, Tinuvin-328 10.40 ± 1.07 mg/L 및 Tinuvin-327 10.27 ± 0.84 mg/L이었다(Table 5). 각 요인이 전체 불확도에 미치는 영향은 Fig. 3과 같으며, 이러한 결과는 기구 및 용기・포장 중 자외선흡수제 이행량 측정 시험수행 시 가장 많은 불확도가 검량선에서 기인함을 알 수 있었다.

자외선흡수제가 첨가된 시편의 이행량 모니터링

0.1 wt%, 0.5 wt%의 12종 자외선흡수제가 각각 첨가된 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 총 4가지 종류의 시편을 시험용액의 조제에 따라 용출하여 이행량을 조사한 결과는 Table 6에 나타내었다. 시편의 이행량 조사결과, 첨가한 함량별로는 0.1 wt%보다는 더 많은 양을 첨가한 0.5 wt%에서의 이행량이 높은 경향을 보였으며, 식품유사용매 중 *n*-헵탄과 50% 에탄올에서 물과 4% 초산에 비해 더 많은 종류의 자외선흡수제가 이행되는 경향을 확인할 수 있었다. 물과 4% 초산에서는 Uvinul 3000, Uvinul 3040, Cyasorb UV-24 총 3종의 자외선흡수제만이 검출되었고, 50% 에탄올에서는 Tinuvin 326, Tinuvin 327을 제외한 10종의 자외선흡수제가 검출되었으며, *n*-헵탄에서는 12종의 자외선흡수제가 모두 검출되었다. 이는 자외선흡수제가 수용성 용액보다는 *n*-헵탄과 같은 유기용매에 더 잘 용해되는 성질에서 기인한 것으로 판단된다. 또한, 4가지 식품유사용매 중 n-헵탄에서 가장 높은 정도의 이행량을 나타내었다. 시편 중 자외선흡수제 이행량의 경우, 최소농도는 0.1 wt% 폴리프로필렌 재질의 50% 에탄올 용출용액에서 Tinuvin P가 0.177 mg/L이었고, 최대농도는 0.5 wt% 폴리에틸렌 재질의 *n*-헵탄 용출용액에서 Tinuvin 327이 25.227 mg/L의 범위로 검출되었다. 이러한 결과를 바탕으로 폴리에틸렌, 폴리

Table 4. Recovery and precision of the analytical method for 12 UV absorbers spiked to 4 simulants (Spiked Level : 2 mg/L)

UV absorber	Simulant	Recovery (%) (n = 3)	Precision (RSD%)	
			Intra-day (n = 3)	Inter-day (n = 9)
Uvinul 3000	Water	70.71 ± 8.01	11.32	8.57
	4% Acetic acid	70.07 ± 9.25	13.21	11.64
	50% Ethanol	82.88 ± 6.80	8.21	6.69
	n-Heptane	96.87 ± 4.06	4.19	3.14
Cyasorb UV-24	Water	80.64 ± 2.14	2.66	3.68
	4% Acetic acid	83.56 ± 9.63	11.53	10.02
	50% Ethanol	91.63 ± 6.03	6.58	5.63
	n-Heptane	100.57 ± 4.42	4.40	3.81
Uvinul 3040	Water	102.52 ± 3.92	3.82	3.42
	4% Acetic acid	99.08 ± 8.07	8.14	6.91
	50% Ethanol	88.87 ± 7.86	8.85	7.76
	n-Heptane	98.11 ± 2.94	3.00	2.64
Tinuvin 312	Water	99.23 ± 8.47	8.53	7.40
	4% Acetic acid	99.56 ± 7.92	7.95	6.41
	50% Ethanol	92.05 ± 4.40	4.78	4.53
	n-Heptane	90.04 ± 5.72	6.35	5.55
Tinuvin P	Water	87.90 ± 4.70	5.35	4.66
	4% Acetic acid	93.41 ± 3.12	3.34	2.46
	50% Ethanol	86.98 ± 4.59	5.27	4.96
	n-Heptane	91.76 ± 3.96	4.31	3.82
Seesorb 202	Water	82.05 ± 9.09	11.08	9.77
	4% Acetic acid	78.16 ± 4.93	6.31	5.37
	50% Ethanol	86.61 ± 5.82	6.71	5.84
	n-Heptane	93.89 ± 7.35	7.83	7.49
Chimassorb 81	Water	78.36 ± 9.64	12.30	9.95
	4% Acetic acid	88.60 ± 3.45	3.89	3.58
	50% Ethanol	91.59 ± 8.99	9.82	8.45
	n-Heptane	89.58 ± 3.56	3.98	3.44
Tinuvin 329	Water	80.99 ± 5.17	6.38	5.68
	4% Acetic acid	84.52 ± 5.33	6.31	5.43
	50% Ethanol	82.52 ± 3.89	4.72	4.17
	n-Heptane	90.94 ± 1.23	1.35	1.21
Tinuvin 234	Water	74.96 ± 6.95	9.27	8.03
	4% Acetic acid	80.27 ± 9.13	11.37	10.17
	50% Ethanol	89.19 ± 7.17	8.04	6.97
	n-Heptane	90.65 ± 2.68	2.95	2.51
Tinuvin 326	Water	77.58 ± 9.40	12.11	10.38
	4% Acetic acid	70.97 ± 4.80	6.76	5.58
	50% Ethanol	90.25 ± 5.14	5.70	4.98
	n-Heptane	89.11 ± 5.66	6.35	5.46
Tinuvin 328	Water	70.16 ± 9.43	13.44	11.61
	4% Acetic acid	74.92 ± 8.30	11.07	9.71
	50% Ethanol	84.14 ± 3.93	4.67	4.01
	n-Heptane	92.40 ± 6.26	6.78	6.52
Tinuvin 327	Water	76.99 ± 11.00	14.28	14.17
	4% Acetic acid	70.82 ± 9.52	13.44	11.64
	50% Ethanol	86.47 ± 4.92	5.69	5.05
	n-Heptane	90.01 ± 4.24	4.71	4.11

Table 5. Concentrations and uncertainty values of 12 UV absorbers

UV absorber	Concentration (mg/L)	Relative uncertainty (u_r)	Combined standard uncertainty (u)	Effective degree of freedom	Coverage factor (k)	Expended uncertainty (mg/L)[1)]
Uvinul 3000	10.52	0.05	0.52	8.11	2.31	1.20
Cyasorb UV-24	10.65	0.06	0.66	8.92	2.31	1.52
Uvinul 3040	10.92	0.08	0.83	9.00	2.26	1.87
Tinuvin 312	10.52	0.05	0.52	9.34	2.26	1.18
Tinuvin P	11.08	0.07	0.75	6.65	2.45	1.84
Seesorb 202	10.27	0.04	0.41	33.75	2.03	0.82
Chimassorb 81	10.48	0.06	0.58	15.69	2.13	1.24
Tinuvin 329	10.57	0.05	0.50	7.09	2.36	1.18
Tinuvin 234	10.33	0.05	0.47	18.08	2.10	0.98
Tinuvin 326	10.42	0.05	0.47	8.34	2.31	1.09
Tinuvin 328	10.40	0.05	0.48	10.94	2.23	1.07
Tinuvin 327	10.27	0.04	0.40	19.61	2.09	0.84

[1)] Basis of 95% confidence

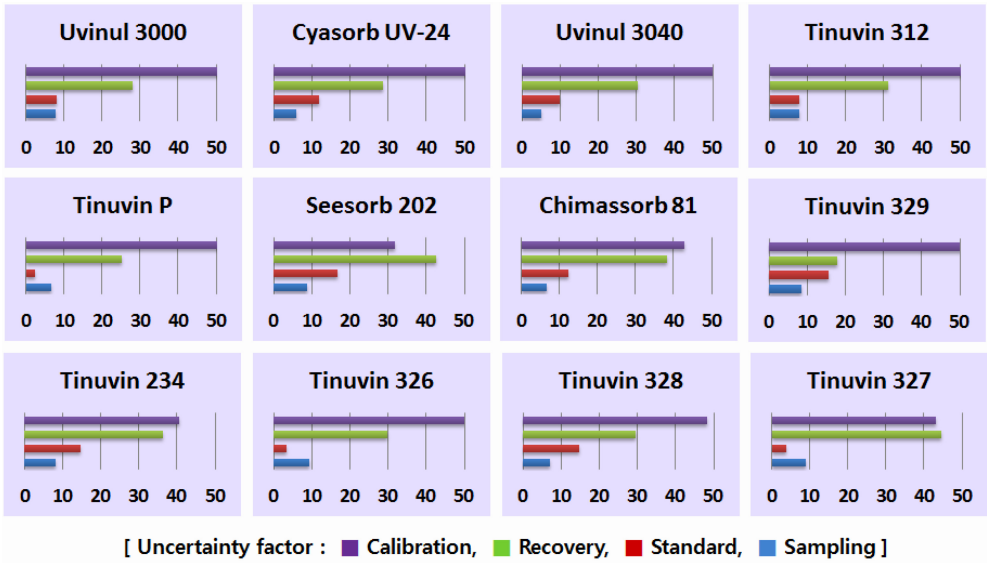


Fig. 3. Uncertainty contributions (%) of the analytical method for 12 UV absorbers.

프로필렌 재질로부터 자외선흡수제의 이행정도는 0.02~0.5%로 낮은 수준임을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 2016년 Wang J. 등의 연구[8)]에서 31개의 플라스틱 식품포장재를 식품유사용매인 3% 초산, 10% 에탄올, 20% 에탄올, 50% 에탄올, 올리브유에서 용출하여 9종의 자외선흡수제[UV 0, UV 9, UV P, UV 24, UV 326, UV 327, UV 531, DHBP(4,4'-dihydroxybenzophenone), HHBP(2-hydroxy-4-N-hydroxybenzophenone)]를 분석한 결과, 지방성 식품유사용매인 올리브유에서만 자외선흡수제 UV 24, UV 531, UV 326, HHBP가 0.1~2.96 ppm 수준으로 검출되어, 본 연구에서의 수용성, 산성 식품유사용매보다 지방성 식품유사용매에서 시편의 자외선흡수제가 이행되는 종류가 더 많았다는 결과와 유사하다고 할 수 있다.

시료의 이행량 모니터링

폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 재질의 기구 및 용기・포장 시료 200건에 대해 4가지 식품유사용매로의 자외선흡수제 이행량을 조사하였다. 시험용액의 조제에 따라 용출한 액을 고체상 추출법을 통한 전처리를 하여 HPLC-UVD로 분석한 결과, 본 연구에서 검토한 모든 시료에 대하여 모든 용출조건에서 자외선흡수제는 검출되지 않았다. 이러한 결과는 2014년 Li 등의 연구[9)]에서 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 재질의 식품용(두부, 아몬드 크리스프, 피클, 고추, 케익 등) 플라스틱 포장 9개를 40°C에서 30분간 아세

Table 6. Concentrations of 12 UV absorbers migrated from polyethylene (PE) and polypropylene (PP)

Simulant	Migration condition	Sample	Fortified (%)	Concentration (mg/L)											
				S-202	U-3000	T-P	U-3040	C-UV-24	T-312	T-326	T-329	C-81	T-328	T-327	T-234
Water	100°C, 30 min	PE	0.1	ND	0.985	ND	ND	0.718	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
			0.5	ND	5.231	ND	0.622	5.136	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
		PP	0.1	ND	2.008	ND	ND	2.199	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
			0.5	ND	4.950	ND	0.603	3.333	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
4% Acetic acid	100°C, 30 min	PE	0.1	ND	2.257	ND	0.599	2.807	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
			0.5	ND	5.286	ND	1.958	6.816	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
		PP	0.1	ND	1.774	ND	ND	1.853	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
			0.5	ND	7.844	ND	2.045	7.304	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
50% Ethanol	70°C, 30 min	PE	0.1	ND	0.817	1.749	1.317	1.766	1.303	ND	ND	0.312	ND	ND	0.218
			0.5	1.976	2.059	7.372	7.514	7.869	3.541	ND	2.023	1.831	0.571	ND	0.849
		PP	0.1	ND	0.379	0.177	0.660	0.785	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
			0.5	2.173	1.685	3.881	4.342	4.019	1.916	ND	0.489	1.049	ND	ND	0.511
n-Heptane	25°C, 60 min	PE	0.1	ND	ND	1.761	1.761	1.966	1.371	ND	0.686	2.784	0.926	4.836	2.371
			0.5	8.216	2.913	18.323	15.594	16.216	12.568	14.036	12.392	16.701	10.157	25.227	8.225
		PP	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	0.816	ND	ND	ND	ND	ND	ND
			0.5	11.213	5.132	17.062	15.770	14.830	10.657	11.127	10.341	16.658	9.638	21.442	8.079

[1)]ND: not detected ≤ LOQ

토니트릴로 초음파 추출하여 9종의 자외선흡수제(UV 0, UV 9, UV 234, UV 326, UV 327, UV 531, UV P, UV 24, UV 1577)를 HPLC를 이용하여 276 nm에서 분석한 결과, 9개의 포장에서 9종 자외선흡수제는 모두 검출되지 않았다는 연구와 유사한 결과를 나타내었다. 따라서 자외선흡수제의 용출기준을 설정하고 있는 유럽연합의 특정이행한계량인 SML (Specific migration limits) 기준을 초과하는 물질은 없었으며, 시중에 유통중인 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 기구 및 용기・포장의 경우 자외선흡수제의 이행량은 안전한 수준이라고 판단된다. 참고로, 자외선흡수제에 대한 유럽연합의 SML 기준은 Benzophenone계에 속하는 Uvinul 3000, Uvinul 3040, Cyasorb UV 24, Chimassorb 81의 경우 합계로서 6 mg/L, Benzotriazole계의 Tinuvin P, Tinuvin 327 및 Tinuvin 326은 각각 30 mg/L, Tinuvin 234는 1.5 mg/L으로 설정되어 있다. Tinuvin 329와 Tinuvn 328은 별도의 기준이 설정되어 있지 않고, Oxanilide계의 Tinuvin 312는 30 mg/L, Benzoates계의 Seesorb 202는 12 mg/L으로 설정되어 있다[10]. 아울러, 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 기구 및 용기・포장을 제조할 때 자외선흡수제가 사용되지만, 실제 최종 합성수지 제품으로 생산되는 과정에서 추가적으로 다양하게 사용되는 다른 첨가제 등의 영향으로 더 희석될 가능성도 있는 것으로 사료된다. 또한, 최근 분석기술의 발달과 함께 극미세 함량의 성분 분석이 가능해지면서, 식품용 기구 및 용기・포장에 포함되어 있는 화학물질 중 기술적, 의도적으로 첨가하지 않은 물질이지만 포장재질이나 첨가제가 분해된 분해산물, 원료물질에 함유된 불순물, 제조과정에서 혼합된 다양한 오염물질을 의미하는 비의도적 첨가물질(NIAS, Non-intentionally added substances)에 대한 관심이 매우 증가되고 있다. 2013년 Nerin 등의 연구[11]에서 고분자의 성능을 향상시키기 위해 첨가하는 산화방지제나 자외선안정제 등과 같은 첨가제들이 분해가 될 수 있고, 그 결과로서 포장재질에 새로운 이행물질이 나타날 가능성에 대해 언급한 바 있듯이, 자외선흡수제 또한 식품용 기구 및 용기・포장의 제조과정 및 사용과정 중에 자외선을 열에너지로 변환시키며 다른 분해산물로 분해되었을 가능성도 있어, 향후에는 이러한 분해산물을 포함한 비의도적 첨가물질에 대한 연구를 수행할 필요성이 있는 것으로 판단된다. 본 연구에서 확립한 식품용 기구 및 용기・포장으로부터 식품유사용매(물, 4% 초산, 50% 에탄올, n-헵탄)로 이행된 12종 자외선흡수제의 동시분석법은 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 식품용 기구 및 용기・포장의 안전관리를 위해 적합한 시험법으로 판단된다.

Acknowledgement

본 연구는 2016년도 식품의약품안전처 연구개발사업의 연구비지원(16161MFDS015)으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

국문요약

본 연구에서는 식품용 기구 및 용기・포장으로부터 식품유사용매로 이행되는 12종의 자외선흡수제(Uvinul 3000, Cyasorb UV 24, Uvinul 3040, Tinuvin 312 및 P, Seesorb 202, Chimassorb 81, Tinuvin 329, 234, 326, 328 및 327)의 분석법을 확립하였다. 식품유사용매 중 물, 4% 초산, 50% 에탄올의 경우 hydrophilic-lipophilic balance (HLB) 카트리지로 고체상 추출법(Solid Phase Extraction)을 이용하였고, *n*-헵탄의 경우 이소프로판올로 희석하여 HPLC-UVD (310 nm)로 자외선흡수제의 이행량을 분석하였다. 확립된 분석법으로 일회용기, 밀폐용기, 일회용백, 소스병, 물병, 도시락 등 국내 유통 폴리에틸렌(60건) 및 폴리프로필렌(140건) 재질의 식품용 기구 및 용기・포장 200건으로부터 식품유사용매로 이행되는 12종의 자외선흡수제 이행량 조사 결과, 물, 4% 초산, 50% 에탄올, *n*-헵탄 4가지 식품유사용매 모두에서 자외선흡수제는 검출되지 않았다. 따라서, 실제 가정에서 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌 재질의 식품용 기구 및 용기・포장을 사용하는 환경에서는 자외선흡수제의 이행 정도는 안전한 수준인 것으로 판단된다. 또한, 자외선흡수제를 0.1 wt%, 0.5 wt%씩 첨가하여 제작한 시편에서의 이행정도는 0.02~0.5% 수준으로 나타나 통상적인 식품용 기구 및 용기・포장을 사용하는 조건에서 자외선흡수제의 이행량은 크지 않은 것으로 나타났고, 안전한 수준임을 확인할 수 있었다. 본 연구에서 확립된 12종 자외선흡수제의 식품유사용매로의 이행량 동시분석법은 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 식품용 기구 및 용기・포장의 안전관리를 위한 기초자료로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

References

1. Murphy, J.: Additives for plastcs handbook. 2nd Edition, Elsevier Science Ltd. (2001).
2. Yousif, E., Haddad, R.: Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyren: review. SpringerPlus 2:398, 1-32 (2013).
3. The Danish Environmental Protection Agency, Survey and health assessment of UV filters. Survey of chemical substances in consumer products No. **142**, 22 (2015).
4. Methods of Analysis in Health Science, Kanehara, Co., Ltd (http://www.kanehara-shuppan. co.jp) (2010).
5. Guidance for industry: Validation of analytical procedures: Methodology, US FDA (1999).
6. Evaluation of measurement data-Guide to the expression of uncertainty in measurement. JCGM, 100:2008 (2010).
7. Elison, S.L.R., Williams, A.: Quantifying uncertainty in analytical measurment, EURACHEM, London UK. 1-141 (2012).
8. Wang, J., Xiao, X., Chen, T., Liu, T., Tao, H., He, J.: High-performance liquid chromatography-Ultraviolet method for the determination of total specific migration of nine ultra violet absorbers in food simulants based on 1,1,3,3-Tetramethylguanidine and organic phase anion exchange solid phase extraction to remove glyceride. *J. Chromatogr. A*, **1451**, 58-66 (2016).
9. Li, B., Wang, Z.W., Lin, Q.B., Hu, C.Y., Su, Q.Z., Wu, Y.M.: Determination of polymer additives-antioxidants, ultraviolet stabilizers, plasticizers and photoinitiators in plastic food package by accelerated solvent extraction coupled with high-performance liquid chromatography. *J. Chromatogr. Sci,* 1-10 (2014).
10. European Commission, Commission Regulation (EU) No 10/2011. (2011).
11. Nerin, C., Alfaro, P., Aznar, M., Domeno, C.: The challenge of identifying non-intentionally added substances from food packaging materials: A review. Analytica Chimica Acta **775**, 14-24 (2013).