

헤드스페이스 가스크로마토그래프에 의한 식품포장재 중의 잔류용제 분석연구

김현위 · 차익수 · 김진호 · 박기문
오투기 중앙연구소

Quantitative Determination of Solvents in Food Packaging Film Using Headspace Gas Chromatography

Hyeon-Wee Kim, Ik-Soo Cha, Jin-Ho Kim and Ki-Moon Park
Ottogi Research Center

Abstract

A static headspace gas chromatographic (HSGC) technique was used to quantify toluene and other solvents (methanol, isopropyl alcohol, methyl ethyl ketone and ethyl acetate) in food packaging films. Comparison of retention times and coefficient variations for standard solvents showed consistent retention time and good reproducibility. Therefore, this method using static HSGC proved to be superior in rapidity and reproducibility, and is thought to be adaptable to analysis of a large number of samples. The methanol content was N.D. (not detected)~0.939 mg/m², toluene N.D.~1.403 mg/m², methyl ethyl ketone N.D.~0.932 mg/m², total solvent content was N.D.~2.433 mg/m².

Key words: food packaging film, toluene, solvent, headspace gas chromatography

서 론

식품산업의 급속한 발달과 더불어 식품포장이 화려해지면서 포장재에 사용하는 필름용 인쇄잉크 내에 함유되어 있는 용제에 대한 유해성과 식품포장재의 용제 검출문제가 거론되기 시작하였으며^(1,2), 1994년 12월초에는 우리나라에서 제조한 과자와 수입한 외국산 과자에 잔류하고 있는 톨루엔을 비교검토한 결과가 공영방송의 뉴스로 발표되어 사회적으로 문제시되었다. 이를 계기로 국내 식품업체에서는 식품포장재에 함유되어 있는 톨루엔 및 잔류용제를 최소화하기 위하여 분석방법을 확립하고 정기적인 분석의 필요성을 느끼게 되었다. 이와 관련하여 포장재에 사용하는 필름용 인쇄잉크로부터 유래되는 잔류성 용제를 용출 분석하는 방법으로서, 본 연구에서는 밀폐된 공간에 들어있는 액체 또는 고체시료가 기체상과 열역학적 평형상태에 있을 때 기체상 속에 들어 있는 휘발성 미량성분의 분석에 사용되는 자동화된 장치인 headspace gas chromatography (static headspace method)를 이용하였다. 이는 시료를

vial병에 넣고 silicone rubber 마개와 알루미늄 캡으로 밀봉한 다음, 가운하고 gas tight syringe로 headspace를 일정량 취하여 GC에 주입하는 일련의 과정으로 이루어지는 장치이다. 따라서 이러한 방법을 이용하여 식품포장재에 함유되어 있는 잔류용제(methanol⁽³⁾, isopropyl alcohol, ethyl acetate, methyl ethyl ketone, toluene)를 분석함으로써 제품의 안전성을 확보하고 이를 근거로 품질관리를 하고자 본 실험을 수행하였다.

재료 및 방법

재료

당사에 입고된 포장재들(포장재질:OPP 20 µm/종이/Al 7 µm/LDPE 60 µm, PET 12 µm/AC/PE 20 µm/Al 7 µm/Surlyn 20 µm/LDPE 30 µm, PET 12 µm/Al 7 µm/CPP 70 µm, OPP 30 µm/Al 7 µm/LDPE 95 µm 이상 4종) 27종을 무작위 샘플링하여 롤 바깥 부분부터 세 겹을 제거하고 네 겹째부터 필요한 시료를 채취하여 시료로 사용하였다.

Corresponding author: Hyeon-Wee Kim, Ottogi Research Center, 166-4, Pyeongchon-dong, Dongan-gu, Anyang, Kyeonggi-do 430-070, Korea

표준용제 및 검량선 작성

사용한 표준용제(Supelco Co.)는 methanol (>99.9%

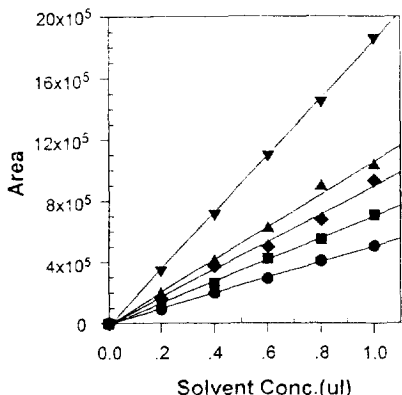


Fig. 1. Calibration curves of solvents obtained by head space gas chromatography ●—●, Metanol; ■—■, Ethyl acetate; ▲—▲, Methyl ethyl ketone; ▼—▼, Toluene; ◆—◆, Isopropyl alcohol

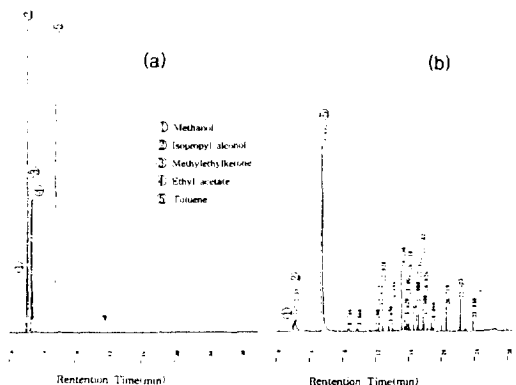


Fig. 2. Gas chromatogram of standard solvents (a) and solvents in food packaging film (b)

Table 1. Repeatability of retention time for solvents

Solvents	RT (min) ¹⁾	CV (%) ²⁾
Methanol	2.1584	0.124
Isopropyl alcohol	2.3722	0.050
Methyl ethyl ketone	2.7922	0.118
Ethyl acetate	2.9724	0.125
Toluene	5.9012	0.093

¹⁾RT; Mean values of retention time for ten analysis

²⁾CV; Coefficient of variation

by GC), isopropyl alcohol (>99.9% by GC), methyl ethyl ketone (>99.8% by GC), ethyl acetate (>99.5% by GC), toluene (>99.8% by GC)으로 GC 및 GC/MS grade solvents를 사용하였다. 이들을 동일한 크기의 head space 분석용 vial에 정확히 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 μl씩 취하여 동일 조건에서 분석한 후 얻은 5개 농도에 대한 피크의 면적들로부터 각 용제별로 검량선을 작성하였다.

시료 준비

가능한한 인쇄가 많이 된 부분을 가로 20 cm 세로 20 cm 크기로 자르고 16등분하여 headspace분석용 vial에 넣고 capping한 다음, HSS (headspace sampler) heating block에서 100°C, 20분 가온한 후 headspace analyser로 자동분석하였다.

GC 분석

실험에 사용한 장치는 Shimadzu GC14A-HSS 2B이고, 컬럼은 AT-1 (Alltech Co., 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm), 운반가스는 He (1 kg/cm²), split ratio 1:100으로 컬럼초기온도 40°C에서 10분간 유지한 다음 10°C/min으

Table 2. Solvent¹⁾ content of food packaging film²⁾ by headspace gas chromatograph (mg/m³)

Sample No	MeOH	IsoproOH	MEK	EA	Tol	Total
1a	0.939	- ³⁾	0.044	-	0.197	1.181
2a	0.668	-	0.128	-	0.112	0.908
3a	0.606	-	0.049	-	0.331	0.986
4a	0.489	-	0.102	-	0.136	0.726
5a	0.706	-	-	-	0.654	1.360
6a	0.638	-	0.392	-	1.403	2.433
7a	0.574	-	0.136	-	0.586	1.297
8a	0.517	-	0.094	-	0.955	1.567
9a	0.667	-	0.171	-	1.129	1.967
10a	-	-	-	-	-	-
11a	-	-	-	0.028	-	0.028
12a	0.100	-	0.027	-	-	0.127
13a	0.100	-	0.082	-	-	0.182
14a	0.348	-	0.057	-	-	0.404
15a	0.256	-	-	-	0.016	0.272
16a	0.053	-	-	0.076	0.599	0.728
17a	0.056	-	-	0.068	0.405	0.529
18b	0.676	-	0.091	-	0.500	1.268
19b	0.622	-	0.132	-	0.367	1.122
20b	0.647	-	0.197	-	0.128	0.972
21b	0.243	-	-	-	0.008	0.252
22b	0.046	-	-	0.137	-	0.183
23b	0.069	-	-	-	-	0.069
24c	-	-	0.131	-	0.107	0.238
25c	0.338	-	0.026	-	0.121	0.484
26d	0.481	-	0.079	-	0.169	0.729
27d	0.489	0.022	0.053	-	0.021	0.584

¹⁾MeOH; Methanol, IsoproOH; Isopropyl alcohol, EA; Ethyl acetate, MEK; Methyl ethyl ketone, Tol; Toluene Total; Sum of MeOH, IsoproOH, EA, MEK and Tol.

²⁾Packaging film material (a; OPP 20 μm/종이/Al 7 μm/LDPE 60 μm, b;PET 12 μm/AC/PE 20 μm/Al 7 μm/Surlyn 20 μm/LDPE 30 μm, c;PET 12 μm/Al 7 μm/CPP 70 μm, d; OPP 30 μm/Al 7 μm/LDPE 95 μm)

³⁾-; not detected

로 승온하면서 최종온도 200°C에서 10분간 유지하는 조건하에서 분석하였으며 이때 주입구 온도는 230°C, 검출기(FID)온도는 250°C로 하였다. Headspace sampler의 sample thermostating condition은 thermostating temp. 100°C, thermostating time 20 min, gas injection volumn 1 ml, syringe temp. 70°C로 조정하였다.

정성 및 정량

표준용제의 머무름시간과 비교하여 동정하였으며, 상기 시료분석으로 얻은 각 용제 함량은 표준용제를 농도별로 분석하여 얻은 검량선으로부터 구한 다음, 다음 식에 따라 계산하였다.

포장재 내의 methanol 함량 (mg/m^2)=검량선으로부터 얻은 용제 농도 $\times 0.7915^* \times 25$

포장재 내의 isopropyl alcohol 함량 (mg/m^2)=검량선으로부터 얻은 용제 농도 $\times 0.78505 \times 25$

포장재 내의 methyl ethyl ketone 함량 (mg/m^2)=검량선으로부터 얻은 용제 농도 $\times 0.805 \times 25$

포장재 내의 ethyl acetate 함량 (mg/m^2)=검량선으로부터 얻은 용제 농도 $\times 0.902 \times 25$

포장재 내의 toluene 함량 (mg/m^2)=검량선으로부터 얻은 용제 농도 $\times 0.866 \times 25$

그리고 총 잔류 용제량은 포장재내의 각 용제 함량의 합으로 하였다.

*각 화합물의 밀도

결과 및 고찰

표준용제의 분석

표준용제를 농도별로 분석하여 작성한 검량선은 Fig. 1과 같다. 5종의 표준용제에 대한 머무름시간(10회 분석평균치)과 상대표준편차를 검토해 본 결과(Table 1), 이상적인 머무름 시간의 상대표준편차라 할 수 있는 0.15% 이하로 양호하였으며 재현성도 우수하였다.

포장재 중의 잔류용제 함량

시료를 분석한 결과는 Fig. 2 및 Table 2와 같이 주

로 methanol, toluene, methyl ethyl ketone이 검출되었으며 ethyl acetate 및 isopropyl alcohol이 미량 검출되기도 하였다. methanol은 불검출 $\sim 0.939 \text{ mg}/\text{m}^2$, toluene은 불검출 $\sim 1.403 \text{ mg}/\text{m}^2$, methyl ethyl ketone은 불검출 $\sim 0.392 \text{ mg}/\text{m}^2$ 함유되어 있는 것으로 나타났으며, 총 잔류 용제량은 불검출 $\sim 2.433 \text{ mg}/\text{m}^2$ 함유되어 있는 것으로 밝혀졌다. 이들의 결과는 한국식품공업협회 규격기준 제1호에 근거한 총 잔류 용제량 $6 \text{ mg}/\text{m}^2$, toluene $3 \text{ mg}/\text{m}^2$ 에 미달하는 함량이었다.

요 약

식품포장재에 함유되어있는 톨루엔 및 잔류용제를 용출분석하는 방법으로 headspace gas chromatography (static headspace method)를 이용하였다. 5종(methanol, isopropyl alcohol, ethyl acetate, methyl ethyl ketone, toluene)의 표준용제에 대한 머무름시간과 상대표준편차를 검토해 본 결과, 이상적인 머무름 시간의 상대표준편차라 할 수 있는 0.15% 이하로 양호하였으며 재현성도 우수하였다. 인쇄된 포장재를 분석한 결과, 주로 methanol, toluene, methyl ethyl ketone이 검출되었고, methanol은 불검출 $\sim 0.939 \text{ mg}/\text{m}^2$, toluene은 불검출 $\sim 1.403 \text{ mg}/\text{m}^2$, methyl ethyl ketone은 불검출 $\sim 0.932 \text{ mg}/\text{m}^2$ 함유되어 있는 것으로 나타났으며, 총 잔류 용제는 불검출 $\sim 2.433 \text{ mg}/\text{m}^2$ 함유되어 있는 것으로 나타났다.

문 헌

1. 박근실, 홍기표, 고경희: 연포장 잔류용제(톨루엔)의 간 이측정 방법 모색에 관한 연구. 월간 포장산업, 7월호, 154 (1995)
2. 이서래: 식품의 안전성 연구. 이화여자대학교 출판부, 서울, pp.337-341 (1993)
3. 日本食品工業學會編: 食品工業における科學・技術の進歩 (IV). 光琳, 東京, pp.1-20 (1986)
4. 日本藥學會編: 衛生試驗法註解. 金原出版株式會社, 東京, p.122 (1990)

(1996년 7월 15일 접수)