

## 식품병마개 PVC gasket과 식품에 함유된 semicarbazide의 분석

박상욱 · 이광호<sup>1</sup> · 꽈인신<sup>1</sup> · 전대훈<sup>1</sup> · 이시경\*

건국대학교 응용생물화학과, <sup>1</sup>식품의약품안전청 용기포장과

## Determination of Semicarbazide in PVC Gaskets of Food Bottle Cap and Foods

Sang-Wook Park, Kwang-Ho Lee<sup>1</sup>, In-Shin Kwak<sup>1</sup>, Dae-Hoon Jeon<sup>1</sup>, and Si-Kyung Lee\*

Department of Applied Biology and Chemistry, Konkuk University

<sup>1</sup>Packaging Division, Korea Food and Drug Administration

Method was developed to efficiently analyze semicarbazide (SEM) in foods. Although SEM is produced by thermal decomposition of blowing agent, azodicarbonamide, it is too small to be activated by ultraviolet light or fluorescence. When 2-nitrobenzaldehyde semicarbazone, derivatization of SEM, was analyzed by HPLC with triple column system, coefficient correlation over 0.9997 and detection limit of 0.48 ng/g were observed. SEM level in commercial bottle cap gasket was 812.20-5771.30 ng/g. Recoveries for SEM in food and PVC gasket were 83.45-97.33% and 92.12-98.71%, respectively. SEM level in plastic seals of press twist-off metal lids was ND-5771.30 ng/g.

**Key words:** semicarbazide, PVC gasket, carcinogen, azodicarbonamide

### 서 론

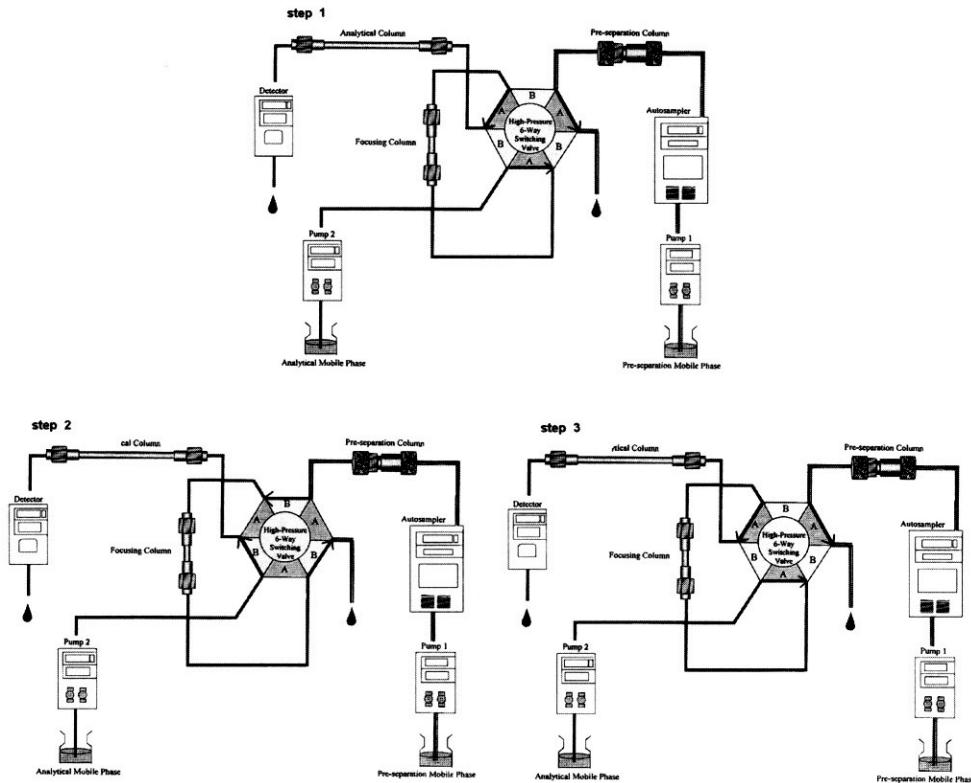
밸포제는 크게 유기계 화학발포제와 무기계 화학발포제로 구분되며 플라스틱 또는 고무에 첨가하여 일정한 온도 및 압력 조건에서 열분해하여 미세 발포 구조체를 형성한다. 이렇게 형성된 미세 발포 구조체는 고탄력성, 고장도, 보온, 비중 저하 및 충격 흡수 등의 효과를 부여하여 포장 재료 및 병마개 내부 물질 등에 사용된다. Azodicarbonamide(ADC)은 천연고무 및 합성고무, polyvinylchloride(PVC), polyethylene(PE), ethylenevinyl acetate (EVA), polypropylene(PP), polystyrene(PS), nylon 등에 사용되는 화학발포제로서 가장 널리 사용되고 있다. 이중 90% 가량이 PVC 발포제로 사용되고 있으며, 나머지는 자동차 내장 제로 쓰이는 PE 및 고무 발포제로 사용되고 있다. 또한 ADC는 밀가루 개량제로 사용되고 있고 숙성·표백작용을 하며, hydrazine과 urea를 원료로 하여 중합과 산화반응을 거쳐 만들 어지는데, 1962년 미국식품의약국(Food and Drug Administration, FDA)에서는 베이킹에 밀가루 숙성제로 사용을 허가했으며(1), 현재는 밀가루 개량제로 45 mg/kg 이하로 사용을 인정하고 있다(2).

그러나 1991년 유럽식품위원회(Scientific Committee on Food, SCF)는 플라스틱을 이용하여 ADC를 측정한 결과 열을 가하면

파괴되는 것과 식품 병마개 실링 부분에만 나오는 두드러진 특징을 갖는다고 했다(3). Semicarbazide(SEM)은 유리병의 금속 병마개 안쪽에 사용되는 플라스틱 실링의 화학적인 부산물이다(4). 국제암연구기관(International Agency for Research on Cancer, IARC)은 1976년 SEM을 발암성 물질로 분류했고(5), 2003년 10월 15일 유럽식품안전청(European Food Safety Authority, EFSA)은 발암성 물질로 알려진 SEM에 대한 위해 정도에 관한 평가 결과 *in vitro* 시험에서 약한 유전자 독성 활성과 암취로부터부터 발암성 활성을 가졌으며, 성인에게 영향을 끼칠 정도의 위험성은 없으나 유아나 어린이는 주의할 필요가 있다고 발표한 바 있고 2003년 7월 28일 유럽식품안전청은 SEM 이 플라스틱 가스켓(gasket)으로 코팅된 마개를 가진 유리그릇이나 유리병과 같은 용기에 담긴 식품에서 발견될 수 있다고 발표한 바 있다. SEM의 발생 경로는 최초에는 식품에서의 SEM 검출은 일련의 식품 제조과정에서 생성되는 것으로 추측되었으나, 최근의 조사결과에 의하여 SEM이 발생하는 이유는 유리그릇이나 유리병 마개의 제조과정에서 사용되는 원료인 ADC를 가열하는 과정에서 발생해서 결국 저장 식품에 옮겨지는 것으로 판명되었다(6). 2003년 SEM을 이용한 Ames test결과 *Salmonella typhimurium* TA102와 TA1535균체에서 돌연변이 반응이 나오는 것을 확인했다(7).

또한 PVC 가스켓에는 발포제 외에도 가소제로 사용되고 있는 프탈레이트 및 아디페이트 에스터가 있는데 식품용도 뿐만 아니라 윤활유, 화장품 향성분의 전달체로서도 사용된다고 보고되고 있으며(8) Sharman 등(9)은 식품용으로 사용되는 PVC 재질에 프탈레이트 및 아디페이트 에스터가 식품에 잔류할 가능성이 있다고 했다. 따라서 병 포장 식품에서 안전성이 시급

\*Corresponding author: Si-Kyung Lee, Department of Applied Biology and Chemistry, Konkuk University, 1 Hwayang-dong Kwangjin ku, Seoul 143-701, Korea  
Tel: 82-2-450-3759  
Fax: 82-2-456-7183  
E-mail: lesikyung@konkuk.ac.kr

**Fig. 1. Triple column system for the column-switching in HPLC.**

Step 1: pretreatment (I) valve, Step 2: pretreatment (II) valve, Step 3: analysis valve.

히 확보되어야 할 것으로 생각된다.

그러나 유럽식품안전청이 위탁한 연구소의 결과에 따르면 SEM이 식품에서 발견되고 있으나 이의 분석방법이 간단하지 않다는 것이다(4). SEM의 분자 구조의 형태와 낮은 분자량을 가지고 있는 특성 때문에 ultraviolet light나 fluorescence에 활성을 갖지 않는다. 다시 말해서 PVC 가스켓이나 식품에서 SEM의 분석에 대한 명확한 방법이 확립이 되지 않은 상태이다. 본 연구에서는 SEM을 2-nitrobenzaldehyde(2-NBA)로 유도체화 시킴으로서 분자량을 높여줄 뿐만 아니라 ultraviolet light에 활성을 갖게하여 기존 연구에서 문제 되었던 상관관계( $r^2$ ), 낮은 회수율, 낮은 검출한계 등과 같은 분석방법의 유효성을 확보하였다. 따라서 본 연구에서는 식품관련 안전관리를 위하여 HPLC triple column system을 이용하여 병마개 가스켓과 식품에서의 SEM의 분석법을 확립하고자 하였다.

## 재료 및 방법

### 재료

분석대상 SEM은 Sigma(Sigma Co., Ltd, USA)제품을 사용했고 dichloromethane 및 ethyl acetate는 Merk (Merk Co., Ltd, Germany)시약을 사용했으며, 2-nitrobenzaldehyde(2-NBA), dimethylsulfoxide(DMSO)은 Sigma(Sigma Co., Ltd, USA) 제품을 사용했다. 기타 일반시약은 특급시약을 사용했다. PVC gasket은 원재료 5종을 생산자로부터 제공받아 얇게 절단하여 시험용으로 사용했으며, 분석 방법을 확인하기 위해 시중에 유통중인 제품을 선택했다. 유통 제품중 재질시험에 사용된 제품은 20종이며, 식품은 식품군별로 구분하여 7종을 선택하였다. 이를 제품은 백화점 및 할인 마트에서 구매하여 사용했다.

### 유도체화용액 조제

2-NBA 유도체 시약을 정밀히 취해 DMSO에 녹여 50 mM의 2-NBA를 100 mL 조제하여 사용했다.

### 표준용액조제

Semicarbazide(SEM)을 정밀히 달아 증류수에 녹여 각각의 농도가 0.5, 1.0, 10, 100, 1,000, 2,000, 및 8,000 ng/mL이 되도록 회석하여 각각의 농도의 유도체화 용액 100  $\mu$ L 씩 첨가하여 균질화 시킨 다음 잘 밀봉한 후 항온수조 37°C에서 16시간 반응시킨 후 실온으로 냉각하여 표준용액으로 만들어서 검량선을 작성하였다.

### LC/MS에 의한 2-NBA-SEM의 확인

2-NBA-SEM을 정성확인하기 위해 LC/MS를 이용하여 분석을 했다. 이때 사용한 기기는 Varian사(210, Varian Co. Ltd, USA)의 LC/MS이며 1200 L mass selective detector가 연결된 system이다. 시료에서 2-NBA-SEM 확인에는 표준액의 total ionization chromatogram(TIC)과의 머무름 시간 및 mass spectrum을 비교하여 동질성 여부를 확인했다.

### Triple column system에 의한 분석

HPLC/PDA에 의한 2-NBA-SEM의 분석은 Fig. 1과 같이 autosampler(Model 3023, Shiseido Co., Ltd, Tokyo, Japan)와 UV/Vis(Model 3002), PDA(Model 2013)가 장착된 LC system에서 capcell pak column을 triple 형태로 사용하였다. 시료 100  $\mu$ L를 주입하고 Pump 1에서 0.7 mL/min의 유속으로 10 mM potassium phosphate 용액을 MF 컬럼(Capcellpak MF Ph-1, 150 mm $\phi$  × 4.6 mm, 5  $\mu$ m)으로 20분간 이동시켜 MF 컬럼에 2-

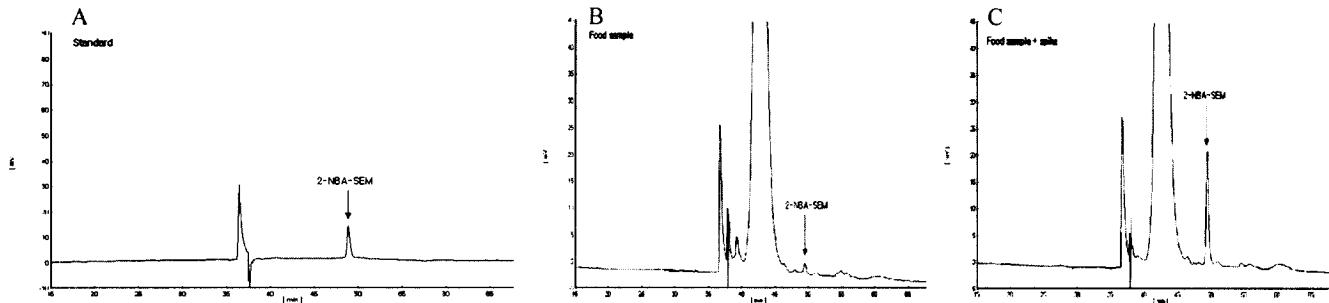


Fig. 2. HPLC chromatogram of 2-NBA-SEM.

A: Standard, B: Food material, C: 2-NBA-SEM spiked in Food material.

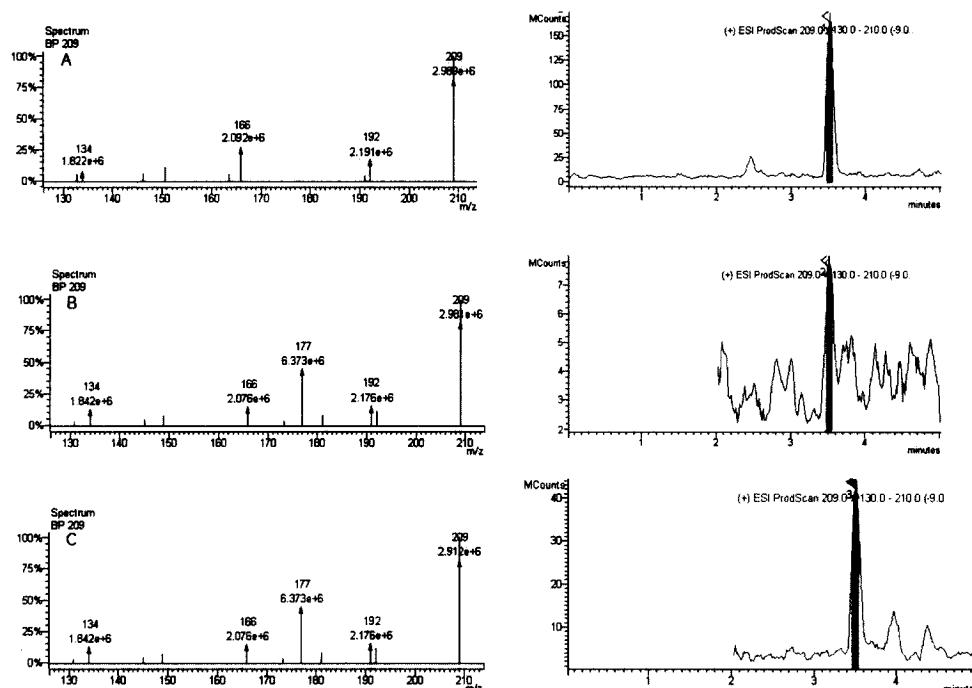


Fig. 3. Comparison of 2-NBA-SEM standard and 2-NBA-SEM in PVC gasket material through mass spectra of 2-NBA-SEM from two ESI fragmentor voltages.

A: 2-NBA-SEM standard, B: PVC gasket samples, C: food samples.

NBA-SEM의 머무름 시간( $t_r$ )동안 focusing column에 흡착시키고 drain시켰다. 2-NBA-SEM의 분석을 위해 Pump 2에서 10 mM potassium phosphate : ACN = 8 : 2의 용액을 역 방향(back flush mode)으로 흘려 분석 컬럼(Capcellpak C18, MG 250 mm × 1.5 mm, 5 μm)으로 이동시켜 분석했다. 검출은 UV-detector 266 nm에서 실시했으며 분석시간은 60분이고 시료당 3반복으로 분석했다.

#### PVC 가스켓에서의 분석

일본식품위생법주해(Pharmaceutical Society of Japan)(10)의 방법과 Thierry 방법(11)을 응용하여 gasket 0.5 g을 10 mL의 tetrahydrofuran(THF)에 용해시킨 후 중류수 10 mL씩 2회 가하여 폴리머를 석출시킨 후 여과했다. 물 총을 40 mL vial에 회수하여 빛이 들어가지 않도록 한 후 시료 0.01-1.0 g 당 0.125 M 차아염소산나트륨용액 10 mL 첨가하고 강하게 진탕하고 2-NBA 100 μL 첨가하여 균질화 시킨 다음, 항원수조 37°C에서 16시간 반응시켰다. 반응이 끝나면 실온 온도로 냉각한 후 10 mL ethyl acetate로 2회 추출한 후 상정액을 수육상태에서 가온 질소 농축했다. 최종 50% 메탄을 2 mL로 정용하여 분석했다.

mL로 정용하여 HPLC 및 LC/MS의 분석용 시료로 했다.

#### 수용성 식품에서의 분석

수용성 식품 시료로서, 음료, 유아용 식품 20 mL를 40 mL vial에 넣은 후 0.125 M 차아염소산나트륨 10 mL을 첨가 한다. 그리고 SEM 용액 1 mL을 첨가하여 시료 중 최종 농도가 100 ng/mL가 되도록 했다. Dichloromethane 10 mL씩 2회 첨가하여 강하게 진탕 한 후, dichloromethane 총은 버리고 수용액 총만 여과 회수하여 vial에 빛이 들어가지 않도록 한 후 2-NBA 100 μL 첨가한 후 37°C에서 16시간 반응하여 10 mL ethyl acetate로 2회 추출한 후 상정액을 수육상태에서 가온 질소 농축했다. 최종 50% 메탄을 2 mL로 정용하여 분석했다.

#### 자용성 식품에서의 분석

식품 10 mL, 10 g을 50 mL 원심분리튜브에 넣은 후 SEM 용액 1 mL를 첨가하여 시료 중 SEM의 최종 농도가 각 100 ng/mL 농도가 되도록 조제했다. 그리고 0.125 M 차아염소산나트륨 10 mL와 중류수 10 mL를 첨가한 다음 강하게 진탕하여

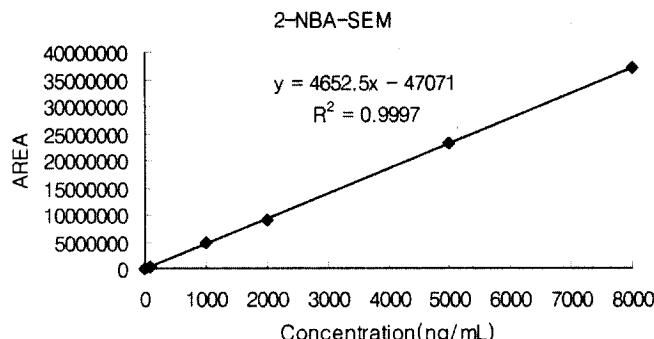


Fig. 4. Calibration curves of 2-NBA-SEM by HPLC triple column system.

원심분리(4°C, 20 min, 21,000 rpm) 한 후, 맑은 물 층을 취했다. 위 과정을 2회 반복하여 합한 액층에 dichloromethane 10 mL를 첨가하여 진탕한 후 수용성 식품과 동일한 방법으로 전처리하였다.

## 결과 및 고찰

### SEM의 분석 조건 확립

2-NBA-SEM 표준용액을 HPLC triple column system으로 분석한 결과는 Fig. 2와 같다. 그림에서와 같이 2-NBA-SEM의 머무름 시간( $t_R$ )이 49.83로 나타났으며 측정한 표준물질의  $t_R$ 들이 0.17에 4.40% 사이의 상대표준편차(RSD, %)를 보이고 있어서 2-NBA-SEM peak의 재현성이 우수함을 알 수 있었다.

모든 시료에서 SEM의 존재를 확인하기 위해 크로마토그램 유형을 기준으로 표준물질과 시료의 peak의 머무름 시간( $t_R$ )을 확인했고, 2-NBA-SEM 시료의 정성을 위하여 LC/MS를 사용 Richard 등(12)의 방법에 따라서 시료의 2-NBA-SEM 시료 peak 와 표준물질 peak의 mass spectrum을 비교하였다. ESI(Negative)에서 Scan mode로 m/z 100-200의 mass range로 측정한 결과 Fig. 3과 같다. 그림에서와 같이 이온의 fragment를 보면 TIC(total ion chromatogram)가 m/z 209, 192, 177, 166, 149, 134의 pattern을 보여 표준물질과 시료에서 2-NBA-SEM 각 이온 간의 ratio가 m/z 209 이온을 base peak로 보았을 때 134/209(61-63%), 166/209(70%), 192/209(73-75%)이었으며, 이는 2-NBA-SEM 시료와 표준물질의 ratio가 동일하게 나타나 시료의 2-NBA-SEM과 표준물질이 같은 물질임을 확인 할 수 있었다. Hoenicke 등(13)은 2-NBA-SEM을 확인하기 위해서 LC/MS/MS를 사용하여 positive mode로 209 > 192, 209 > 166, 209 > 149, 209 > 134를 선택했으며, energy 값은 18, 15, 19 및 16 eV를 선택했다고 하였다.

HPLC triple-column system을 이용하여 2-NBA-SEM를 정량하기 위한 표품의 농도별 0.5, 1, 10, 100, 1000, 2000, 5000 및 8000 ng/mL 검량선을 작성한 결과는 Fig. 4와 같다. 분석 대상으로 삼은 2-NBA-SEM은 0.9997 이상의 정의 상관관계( $r^2$ )가 성립했으며 이 검량선에서 검출한계는  $0.48 \pm 0.08$  ng/mL이었다.

Pereira 등(14)은 닭고기에서 nitrofuran 계 대사산물 SEM을 LC/MS로 분석했을 경우 정의 상관관계는 0.936이라고 보고 했으며, Hoenicke 등(13)은 LC/MS/MS를 이용한 연구에서 검출한 계는 10 ng/g이었다고 보고 했고, Richard 등(12)은 PVC에서 유도체화 시키지 않은 SEM만을 LC/MS/MS로 분석 했을 경우 상관관계는 0.75 검출한계는 2 ng/g 이상이라고 보고했다. 이상

Table 1. Recovery rate of SEM from PVC gasket spiked with solution of SEM (unit: %)

Samples <sup>1)</sup>	Recovery rate of SEM	RSD
1	97.28	7.67
2	94.55	2.17
3	98.11	3.51
4	92.12	3.44
5	98.71	1.01

<sup>1)</sup>PVC gasket samples given by different manufacturers.

Table 2. The amounts of SEM detected in PVC gasket of bottled foods

Samples	SEM (ng/g)		
	Mean	S.D.	Max. amount Detected
Juice	457.77	160.58	812.20
Sauce	691.35	437.09	2461.06
Jam	640.04	691.35	5771.30
Baby food	1024.42	679.81	1270.30

Table 3. Recovery rate of SEM from foods spiked with solution of SEM (unit: %)

Samples	Recovery rate of SEM	RSD
Soybean oil	93.33	11.07
Mayonnaise	83.45	10.69
Juice	93.00	2.04
Sauce	90.00	9.42
Jam	91.67	46.78
Beer	93.07	4.35
Baby food	97.33	2.37

의 실험결과 triple column system을 이용한 HPLC 분석은 가장 낮은 검출한계를 보였으며, 이는 식품에서 낮은 농도로 존재하는 SEM을 검출하기에 적절한 방법이라 생각된다.

### SEM의 확인 및 회수율

식품에 존재할 것으로 예상되는 SEM의 분석법을 확립하기 위하여 실시한 표품과 PVC 가스켓 시료의 HPLC triple column system을 이용한 분석 결과는 Fig. 3과 같다. 그림에서와 같이 표품의 LC/MS 크로마토그램과 시료에서의 크로마토그램의 피크 위치와 패턴이 동일함을 알 수 있었다. 또한 PVC gasket 시료와 식품 시료에서도 표준물질과 같은 m/z ratio가 동일하게 나타나 같은 물질임을 확인할 수 있었다.

제조업자로부터 받은 PVC 가스켓에 SEM을 첨가하였을 때 triple column system을 이용하여 나타난 회수율은 Table 1에서 보는 바와 같이 92.12-98.71%이고 상대표준편차(RSD, %)는 1.01-7.67%로 높은 회수율을 보였으며, 비교적 좋은 재현성을 나타냈으며, 이는 적절한 전처리 방법을 사용했음을 알 수 있었다.

Hoenicke 등(13)은 가축 등을 대상으로 독특한 회수율 방법을 사용했는데 nitrofurazone을 먹이에 포함시킨 후 일정기간 사용시켜 육질에 SEM의 회수율을 구하였으며, 이때 회수율은 10-30%로 나왔으나 이는 nitrofurazone을 섭취하면 nitrofurazone의 대사물질인 SEM이 체내에 상당히 많은 양이 잔류한다는 것을 알 수 있다.

또한 HPLC triple column system을 이용하여 실제로 사용하는 식품 병 포장 내 PVC 가스켓에서의 SEM 함량을 정량한 결과는 Table 2와 같다. 각 PVC 가스켓에 함유되어있는 SEM이 최대로 검출된 함량은 챔의 경우 5771.30 ng/g, 소스 2461.06 ng/g, 유아용식품 1270.30 ng/g 및 쥬스 812.20 ng/g 순으로 높았다. 그러나 이들 가스켓에서 검출된 SEM의 평균 함량은 각각 640.04, 691.35, 1024.42, 457.77 ng/g이었으며, 또한 각각의 식품군에서 SEM함량의 표준편차(SD)는 각 식품의 PVC 가스켓에서의 농도차이가 큰 것을 알 수 있었다. 즉 본 실험을 통하여 같은 유형의 식품에 사용되는 PVC 가스켓이라도 가스켓마다 SEM의 농도차이가 크다는 것을 알 수 있었다. 이는 가스켓 제조시의 반응 및 조건에 기인하는 것으로 생각된다.

한편 식품중 SEM의 회수율 시험에서는 수용성 식품과 지용성 식품으로 제품을 달리하였고 수용성 식품은 알코올성 식품과 비 알코올성 식품으로 구분하여 회수율을 조사하였다. SEM을 첨가한 후 SEM의 회수율을 측정한 결과는 Table 3과 같다. 표에서와 같이 수용성 식품에서의 회수율은 90.00-97.33%로 높은 회수율을 보였으며 지용성 식품에서의 회수율은 83.45-93.33%로 수용성 식품의 회수율에 비해서 다소 낮았으나 비교적 좋은 결과를 보였다. 이는 HPLC triple column system을 이용했기 때문에 방해 피크의 간섭을 최대한 받지 않은 조건으로 분석한 것에 기인하는 것으로 생각된다. 또한 알코올성 식품의 경우는 비 알코올성 식품과 많은 차이는 보이지 않았다. 시료 중 챔류의 경우는 매우 높은 RSD(%)를 가졌으며 재현성이 다른 시료들에 비해 좋지 않았다. 이는 제품의 당 등의 성분과 제품 자체의 물성으로 인한 방해로 피크의 간섭이 있었던 것으로 판단된다. 따라서 소스류나 챔류 등의 식품에서 SEM 분석법은 추후 연구가 더 필요하다고 생각된다.

Hoenicke 등(13)은 LC/MS/MS를 이용하여 유아용식품, 난백, 난황, 새우, 치킨, 밀크파우더 등에서 SEM의 회수율이 75-110% 이였다고 하였다.

이상의 실험 결과 SEM을 분석하기 위하여 HPLC triple column system을 이용하였을 때 PVC 가스켓과 식품에서의 SEM의 회수율이 기존 연구에 비해 좋은 결과를 보였으며, 검출 한계가  $0.48 \pm 0.08 \text{ ng/mL}$  으로 낮게 나타나 이는 향후 SEM의 PVC 가스켓으로부터 다양한 식품으로의 이행 연구에 도움을 줄 것으로 생각한다.

## 요 약

본 연구는 식품병마개 PVC 가스켓과 식품에 함유된 SEM을 효과적으로 분석하기 위해 연구 했다. SEM은 밸포제로 사용되는 ADC의 열분해산물로 알려졌다. 그러나 SEM은 분자량이 낮으며 ultraviolet light나 fluorescence에 활성을 갖지 않는다. 따라서 2-NBA-SEM으로 유도체화하여 HPLC triple column system으로 분석했을 때 상관관계는 0.9997이상이며 검출한계는

0.48 ng/g으로 나타났다. 식품병마개 PVC 가스켓에서 SEM의 검출율은 77.08%로 나타났으며, 유통중인 병마개 PVC 가스켓에서 SEM은 812.20-5771.30 ng/g 수준이였다. 그리고 회수율은 PVC 가스켓과 식품에서 각각 92.12-98.71%와 83.45-97.33%로 측정되었다.

## 문 헌

- Vidal FD, Parker H, Joiner RR. A New powdered flow improver. *Baker's Dig.* 37: 69-72 (1968)
- Brian GO. High-performance liquid chromatography of azodicarbonamide. *J. Chromatogr.* 368: 401-404 (1986)
- Scientific Committee on Food (SCF). Opinion of the scientific committee on food on the 23rd additional list of monomers and additives for food contact materials. Available from: <http://www.europa.eu.int>. Accessed Apr. 4, 2003.
- European Food Safety Authority (EFSA). Background information on semicarbazide found in foods packaged in glass jars and bottles. Available from: <http://www.efsa.eu.int>. Accessed Oct. 15, 2003.
- International Agency for Research on Cancer (IARC). Semicarbazide hydrochloride summary of data reported and evaluation. Available from: <http://www.inchem.org>. Accessed 1976.
- European Food Safety Authority (EFSA). Advice of the ad hoc expert group set up the advise of the European Food Safety Authority (EFSA) on the possible occurrence of semicarbazide in packaged foods. Available from: <http://www.efsa.eu.int>. Accessed July 28, 2003.
- World Health Organization (WHO). Semicarbazide. Available from: <http://www.who.int>. Accessed 2002.
- Steiner I, Scharf L, Fiala F, Washutti J. Migration of di-(2-ethylhexyl) phthalate from PVC child articles into saliva and saliva simulant. *Food Addit. Contam.* 15: 812-817 (1998)
- Sharman M, Read WA, Castle L, Gilbert J. Levels of di-(2-ethylhexyl)phthalate and total phthalate ester in milk, cream, butter and cheese. *Food Addit. Contam.* 11: 379-395 (1994)
- Pharmaceutical Society of Japan. Method of Analysis in Health Science, Keumwon Press Co. Ltd., Japan. pp. 25-27 (2000)
- Thierry D, Rric G, Pascal M, Janique R, Francia A, Richard H. Preparation of stable isotope-labeled 2-nitrobenzaldehyde derivatives of four metabolites of nitrofuran antibiotics and their comprehensive characterization by UV, MS, and NMR techniques. *J. Agric. Food Chem.* 51: 6371-6379 (2003)
- Richard H, Stadler K, Pascal M, Philippe G, Eric G, Natalia V, Sam L, Richard W, Jurgen K, Vincent D, Wendy A. Semicarbazide is a minor thermal decomposition product of azodicarbonamide used in the gaskets of certain food jars. *Analyst* 129: 276-281 (2003)
- Hoenicke K, Gatermann R, Hartig L, Mandix M, Otte S. Formation of semicarbazide(SEM) in food by hypochlorite treatment: Is SEM a specific marker for nitrofurazone abuse? *Food Addit. Contam.* 21: 526-537 (2004)
- Pereira AS, Pampana LC, Donato JL, Nucci GD. Analysis of nitrofuran metabolic residues in salt by liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta* 514: 9-13 (2004)

(2005년 1월 18일 접수; 2005년 3월 30일 채택)