



폴리에틸렌계 위생용 용기포장재종의 1-hexene과 1-octene 조사

조성자 · 김애경 · kw재은 · 김지영 · 김시정 · 금진영 · 김일영* · 김정현 · 채영주

서울시보건환경연구원

Mornitoring of 1-hexene and 1-octene in Hygienic Polyethylene-based Packaging

Sung-ja Cho, Ae-kyung Kim, Jae-eun Kwak, Ji-young Kim, Si-jung Kim,
Jin-young Kum, Il-young Kim*, Jung-hun Kim, and Young-zoo Chae

Seoul Metropolitan Government Research Institute of Public Health and Environment

(Received August 20, 2011/Revised October 23, 2011/Accepted November 21, 2011)

ABSTRACT - The levels of migration of 1-hexene and 1-octene residues in PE (polyethylene) products were analyzed by Headspace gaschromatography (HSGC). A total of 21 samples were including lap, polyglove, zipper bag and ect. The samples were eluted with distilled water, 4% acetic acid, 20% ethanol and n-heptan. The limit of detection (LOD) was 0.06 mg/L ~ 0.30 mg/L and limit of quantitation (LOQ) was 0.21 mg/L ~ 1.01 mg/L, respectively. But beacause of the high volatile, n-heptan elution was not detected 1-hexene and 1-octene standard. 1-hexene and 1-octene were not detected in the sample which eluted with simulant at 60°C, 30min. Microwave for 1 minute also treated sample and direct heated at 100°C wthiout simulant were not detected.

Key words: HSGC, 1-Hexene, 1-Octene, PE (polyethylene)

최근 가공식품의 발달과 다양한 경로의 유통은 식품의 품질을 안전하게 유지 할 수 있는 다양한 용기 포장재의 개발이 필요하게 되었다. 식품 용기 포장등에 사용되는 소재로는 합성수지, 유리, 금속, 종이류 등 여러 종류가 사용되어지고 있다. 또한 근래에는 새로운 복합소재의 출현으로 용기 및 포장재의 종류가 다양해졌다^{1,2)}. 용기 포장재 제조시에는 다양한 원료물질 및 첨가제를 사용하는데 이러한 물질들은 식품 유통, 보관, 조리 과정에서 직간접적으로 식품으로 이행될수 있으며 식품의 물리 화학적 특성이나 안전에 영향을 끼칠수 있다³⁻⁵⁾.

합성수지제는 물리적 물성이 우수하며 기타 다른 포장재보다 경제적으로 우수하여 각종 포장재로 많이 사용되어진다. 합성수지제의 한 종류인 폴리에틸렌은 에틸렌의 중합으로 생기는 사슬 모양의 고분자 화합물로서 기본중합체(base polymer) 중 에틸렌의 함유율이 50% 이상인 합성수지제⁶⁾를 말하며 크게 3종류로 저밀도 폴리에틸렌(low density polyethylene: LDPE), 고밀도 폴리에틸렌(high density

polyethylene: HDPE), 선형 저밀도 폴리에틸렌(linear low density polyethylene: LLDPE)로 나뉜다. HDPE는 Ziegler 촉매를 사용하여 에틸렌을 중합시키기 때문에 직쇄상으로 밀도가 높은 폴리에틸렌이 얻어진다. 이러한 HDPE는 연화점, 굳기, 강도가 모두 크지만 신장과 내충격성이 작고 촉감이 딱딱한 단점을 가지고 있다. 이러한 HDPE의 물성과 가공특성의 편차를 개선하기 위해서 개발되기 시작한 것이 LDPE이다. 중합조건은 고밀도 polyethylene 을 제조하는 것과 동등의 촉매, 온도, 압력으로 만들어지지만 단위체가 에틸렌뿐만 아니라 중급의 α -올레핀(1-butene, 1-hexene, 1-octene 등)을 copolymer로 사용하여 공중합 시킨 것이다. 이 α -올레핀이 축쇄가 되기 때문에 결정화도 저하하여 저밀도화 된다. 이와 같이 comonomer 인 α -올레핀의 종류와 양을 조절함으로써 밀도가 0.920보다 낮은 것에서 용융장력이 큰것 까지 자유롭게 만들 수 있기 때문에 이 타입이 저밀도 폴리에틸렌의 주류가 되는 것으로 생각된다⁷⁾. 이러한 폴리에틸렌은 물리적 물성이나 가공 적성이 우수하며 다른 포장재보다 경제적이어서 각종 필름의 제조나 용기 등에 광범위하게 사용되며 그 추세 또한 증가하고 있는 실정이다. LDPE는 유연하여 과일 포장필름, 일회용 종이컵 내부 코팅 등에 많이 사용하며 HDPE는 쇼핑백이나 식품용 플라스틱용기에 주로 활용된다. 그러나 이

*Correspondence to: Il-young Kim, Seoul Metropolitan Government Research Institute of Public Health and Environment, Gwacheon-City, Kyunggido 427-070, Korea
Tel: 82-2-570-3230
E-mail: indekiy@seoul.go.kr

러한 폴리에틸렌 포장재의 주원료인 에틸렌의 경우 끓는 점이 -106°C 이고 1-butene은 -6°C 이므로 상온에서 기체 상태로 존재하나 첨가제로 사용되어지는 부원료인 1-hexene은 끓는점이 63°C , 1-octene은 121°C 로 상온에서 액체로 존재한다. 따라서 미 반응된 원료물질이 존재 시 에틸렌이나 1-butene은 자연적으로 제거 될 수 있으나 1-octene 및 1-hexene의 경우 잔존할 가능성이 있다⁸⁾. 이러한 물질들은 식품 제조 시 첨가되는 식품첨가물과는 별도로 식품 포장재와의 반응 등으로 식품으로 이행되어 식품과 함께 섭취 될 가능성이 있어 소비자들에게 건강상 유해를 일으킬 수 있으며 또한 식품의 관능학적 품질에도 영향을 끼칠 수 있다. 이에 각국에서는 식품포장재에 관한 관리를 엄격히 시행하고 있으며 유럽과 미국은 제조 시 사용할 수 있는 원료물질 및 첨가제에 대한 규정을 제정하였으며 일본은 포장재에서 식품으로 이행되어질수 있는 물질에 대해 관리하고 있다⁹⁾. 우리나라의 경우 식품의약품 안전청에서 2009년 1월 기구 용기 포장의 기준 및 규격 중 폴리에틸렌의 1-hexene 및 1-octene의 용출규격 및 시험법 신설을 입안 예고¹⁰⁾ 하였고 2010년 3월 기구 및 용기 포장의 기준 및 규격을 개정 고시하여 2010년 9월부터 폴리에틸렌에 원료물질 유래 유해 물질인 1-hexene과 1-octene의 용출규격을 신설하여 안전성을 강화하였다¹¹⁾. 이에 본 연구에서는 국내 유통중인 폴리에틸렌 재질의 기구 및 용기 포장에 대

해 1-hexene과 1-octene의 용출정도를 검사하여 폴리에틸렌 재질의 안전성을 조사하고자 한다.

재료 및 방법

재료

시중에 유통되어 본 연구원에 의뢰되어진 기구 용기 포장재 중 폴리에틸렌계 제품인 위생랩 5건, 지퍼백 4건, 김장봉투 및 위생백 5건, 위생장갑 5건 및 폴리에틸렌과 폴리프로필렌 복합 제품인 국물을 내기위한 백 2건 등 총 21건의 시료를 분석하였으며 시료 종류는 Table 1에 나타내었다.

표준품 및 시약

표준용액 조제를 위한 1-hexene과 1-octene은 chem service (USA) 제품을 사용하였으며 디메틸아세트아미드 시약은 Junsei (Japan) 를 사용하였다. 내부표준물질로 사용한 이소옥탄(iso-octane(2,2,4-trimethylpentane))은 chem service (USA)사 시약을 사용하였다. 시험용액 조제를 위해 n-heptane (JUNSEI, Japan), acetic acid(藥理純藥株式會社, Japan), Ethanol (Fisher, USA)을 사용하였다.

시험 방법

표준원액

1-hexene 50 mg 및 1-octene 50 mg을 각각 디메틸아세트아미드에 녹여 100 ml로 한 액을 각각의 표준원액으로 하고 각각의 표준용액을 취하여 디메틸아세트아미드에 녹여 혼합 표준용액으로 사용하였다.

내부표준용액

이소옥탄(iso-octane(2,2,4-trimethylpentane)) 50 mg을 정밀히 달아 디메틸아세트아미드에 녹여 100 ml 로 한 액을 사용하였다.

시험용액제조

유지 및 지방성식품과 접촉하여 사용하는 기구 및 용기 포장의 경우 n-헵탄을 침출용액으로 하여 식품공전에 규정되어 있는 V.기구 및 용기 포장의 일반시험법 5. 재질별 용출시험액 조제에 따라 조제하여 시험용액으로 사용하였다¹²⁾. 유지 및 지방성 식품 이외의 식품과 접촉하여 사용하는 기구 및 용기 포장은 각각 주류는 20% 에탄올, pH 5 이하인 식품은 4% 초산, pH 5를 초과하는 식품은 물을 이용하여 시험용액을 조제하였다.

기기분석

Hexene과 Octene의 분석에 이용한 기기는 헤드스페이스 (Agilent G1888, USA)가 장착되어진 GC 6890 (Agilent,

Table 1. A variety of samples used in experiment

No	Use	Sample No.	Material
1	poly glove(5)	P-1	LDPE ¹⁾
2		P-2	LDPE
3		P-3	PE
4		P-4	LDPE
5		P-5	LDPE
6	rap (5)	R-1	LLDPE ²⁾
7		R-2	LLDPE
8		R-3	LDPE + LLDPE
9		R-4	LLDPE
10		R-5	LLDPE
11	zipper bag (4)	B-1	LDPE+LLDPE
12		B-2	LDPE
13		B-3	LDPE
14		B-4	PE
15	kimchi bag (2)	B-5	PE
16		B-6	LDPE
17	clean bag (3)	B-7	PE
18		B-8	HDPE ³⁾
19		B-9	HDPE
20	soup bag (2)	D-1	PE+PP
21		D-2	PE+PP

1) LDPE : low density polyethylene, 2) LLDPE : linear low density polyethylene, 3) HDPE : high density polyethylene

Table 2. Analytical conditions of GC

Instrument	GC 6890 (Agilent)
column	HP-101 (50 m × 0.2 mm × 0.2 μm)
Detector	FID
Injector Temp.	150°C
Detector Temp.	250°C
Oven Temp.	60°C (5min) → 5°C/min → 80°C (3min) → 10°C/min → 180°C (5min) → 20°C/min → 230°C (1min)

Table 3. Operating conditions of headspace

Instrument	G1888 (Agilent)
Oven Temp.	70°C
Loop Temp.	95°C
Transfer Line Temp	95°C
Vial Equilibration Tme	30 in
Injection Time	1 min
Loof fill time	1 min
Loof Equilibration time	1 min
Carrier	15 psi
Headspace volume	15 ml (sample volume 5 ml)

USA)를 이용하였으며 기기 조건은 Table 2, Table 3과 같다.

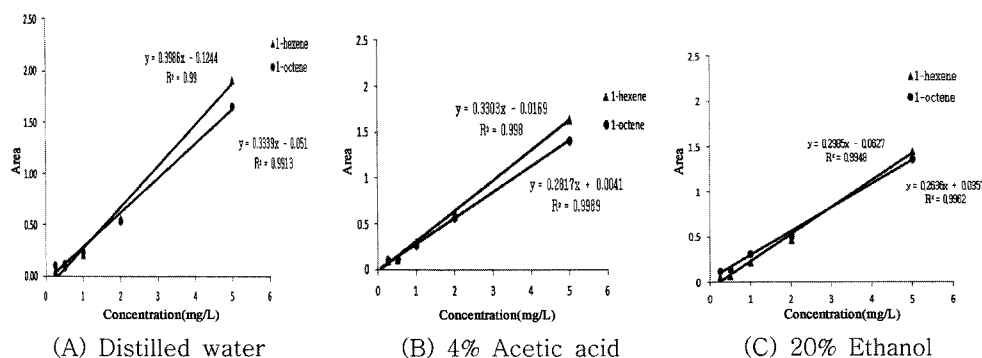
결과 및 고찰

정밀성 및 검량선 검출한계

분석법의 정확성, 정밀성, 직선성의 확인을 위하여 1-hexene과 1-octene 표준용액을 각각 1000 mg/L의 농도로 제조한 후 용출용매를 이용하여 각각 6.25 mg/L, 12.5 mg/L, 25 mg/L, 50 mg/L, 100 mg/L, 200 mg/L, 500 mg/L 수준의 농도로 단계 희석하여 혼합표준용액을 제조하였다. 용출용매 5 ml에 각각의 혼합표준용액 50 μl와 내부표준물질인 iso-octane을 50 μl 첨가하여 최종농도가 0.06 mg/L, 0.12 mg/L, 0.25 mg/L, 0.50 mg/L, 1 mg/L, 2 mg/L, 5 mg/L가 되도록하여 분석하였다. 용출용매인 물, 4% 초산 및 20% 에

탄올의 경우 수분을 다량 함유하고 있어 가스크로마토그래피에 직접 주입 시 완전한 휘발이 이루어지지 않으며, 컬럼등에 손상을 가져올 수 있으므로 유리제 바이알에 넣고 각 표준용액과 내부표준용액을 첨가하여 흔들어 혼합하여 주며 70°C에서 30분간 안정화 시킨 후 헤드스페이스 주입기를 이용하여 기체크로마토그래피를 행하였다. 지방성 식품 용출용매인 n-heptane의 경우는 휘발성이 높아 포화정도가 크며, 인화성 등이 높은 이유로 인하여 헤드스페이스 가스크로마토그래피에는 적합하지 않아 헤드스페이스를 사용하지 않고 직접 가스크로마토그래피에 주입하여 분석하는 방법을 택하였다. 컬럼은 식품공전¹²⁾에서 HP-1 (0.25 mm I.D × 60 m, 1 μm) 캐피러리 컬럼이나 이와 동등한 컬럼을 사용하도록 권유하고 있어, 본 실험에서는 HP-101 (50 m × 0.2 mm × 0.2 μm) 캐피러리 컬럼을 사용하였다. 1-octene과 1-hexene의 검출한계는 S/N=3을 기준으로 측정하였다. 물, 4% 초산 및 20% 에탄올을 용출용매로 사용시 1-hexene은 0.23 mg/L, 0.10 mg/L 및 0.06 mg/L이었으며 1-octene은 0.30 mg/L, 0.11 mg/L 및 0.08 mg/L이다. 정량한계는 S/N=10을 기준으로 측정하였다. 1-hexene은 물 0.77 mg/L, 4% 초산 0.28 mg/L 및 20% 에탄올 0.21 mg/L였으며 1-octene은 물 1.01 mg/L, 4% 초산 0.30 mg/L 및 20% 에탄올 0.26 mg/L였다. 4% 초산이나 20% 에탄올을 용매로 사용하였을 때 보다 물을 용매로 사용하였을 경우 검출한계나 정량한계가 높게 나타났는데 이는 용매의 휘발성에 의해 1-hexene이나 1-octene의 검출이 영향을 받는 것을 알 수 있다. 1-octene과 1-hexene의 표준품의 검량선의 R² 값은 Fig. 1에서와 같이 0.9900~0.9989까지 직선성은 양호하게 나타났다.

지방성 용출용매인 n-heptan의 경우 용매 자체의 휘발성이 커서 가스크로마토그래피에 직접 주입 분석시에도 용매 피크가 1-hexene과 1-octene의 피크와 분리되지 않아 본 실험에서는 제외시키기로 하였다. 이번 실험에서 사용한 HP-101 컬럼은 충전제는 100% dimethylpolysiloxane으로 HP-1 컬럼과 똑같으나 충전제의 상태가 cross-linked 되지 않은 것이 다른점으로 HP-101 컬럼 사용시에는 heptan을

**Fig. 1.** Calibration Curve of 1-hexene and 1-octene by elution.

용출 용매로 할 경우에는 적합하지 않았다. 이에 HP-1 컬럼과 비슷한 컬럼인 DB-1 컬럼 역시 다른 용매들에서는 1-hexene과 1-octene 피크를 검출할수 있었으나 heptan을 용매로 사용하였을 경우 HP-101과 마찬가지로 heptan 용매 피크에 1-hexene, 1-octene 피크가 방해를 받는 것으로 나타났다.

시중 제품에서의 1-octene 및 1-hexene 조사

용기포장으로부터 용출 용매로의 1-octene과 1-hexene의 이행정도를 조사하기 위하여 시중에 유통되어지는 폴리에틸렌제품 21건을 20% 에탄올, 물 및 4% 초산을 이용하여 용출하여 분석을 실시하였다. 시료는 식품과 직접적으로 접촉하는 폴리에틸렌 재질의 위생 랩 5건, 지퍼 백 4건, 김장봉투 및 위생 백 5건, 위생장갑 5건과 폴리에틸렌과 폴리프로필렌의 혼용제품인 국물 다식팩 2건을 검사하였다. 1-hexene과 1-octene의 실험은 각각의 용출용매인 물, 4% 초산, 20% 에탄올로 단위면적당 2 ml에 해당하는 양으로 60°C에서 30분간 용출하여 시험용액으로 사용하였으며 그 용출액 중 5 ml를 바이알에 취하여 내부표준용액을 첨가하여 70°C에서 40분간 평형화시켜 반응 후 그 헤드스페이스 부분을 가스크로마토그래피로 분석하였다. 그 결과는 Table 4와 같다. 식품유사용매를 사용하여 용출한 시료에

Table 4. Contents of 1-octene and 1-hexene extracted by various of eluent solvent

No.	use	sample. No.	Elution solvent		
			Distilled water	4% Acetic acid	20% ethanol
1		P-1	N.D	N.D	N.D
2		P-2	N.D	N.D	N.D
3	poly glove (5)	P-3	N.D	N.D	N.D
4		P-4	N.D	N.D	N.D
5		P-5	N.D	N.D	N.D
6		R-1	N.D	N.D	N.D
7		R-2	N.D	N.D	N.D
8	rap (5)	R-3	N.D	N.D	N.D
9		R-4	N.D	N.D	N.D
10		R-5	N.D	N.D	N.D
11		B-1	N.D	N.D	N.D
12	zipper bag (4)	B-2	N.D	N.D	N.D
13		B-3	N.D	N.D	N.D
14		B-4	N.D	N.D	N.D
15	kimchi	B-5	N.D	N.D	N.D
16	bag (2)	B-6	N.D	N.D	N.D
17		B-7	N.D	N.D	N.D
18	clean bag (3)	B-8	N.D	N.D	N.D
19		B-9	N.D	N.D	N.D
20	soup bag (2)	D-1	N.D	N.D	N.D
21		D-2	N.D	N.D	N.D

서는 1-hexene 과 1-octene이 검출되지 아니하였다. 이러한 결과는 2004년 영국 식품규격청에서 폴리에틸렌계 포장재를 이용한 100대 식품에서 HSGC-MS를 이용하여 1-octene 등 alkene류를 분석한 결과 특이한 사항은 발견되지 않았다¹³⁾는 결과와 같다.

가정에서 음식 등을 데울 때 많이 사용하는 시료인 위생 백이나 랩은 가정용 전자레인지에 1분간 가열하여 용출한 결과 Table 5과 같다. 또한 위생용 포장재는 일반 가

Table 5. Result of sample analysis in heating by microwave

No.	use	sample. No.	Elution solvent		
			Distilled water	4% Acetic acid	20% ethanol
1		L-1	N.D	N.D	N.D
2		L-2	N.D	N.D	N.D
3	rap (5)	L-3	N.D	N.D	N.D
4		L-4	N.D	N.D	N.D
5		L-5	N.D	N.D	N.D
6			B-1	N.D	N.D
7	zipper bag (4)	B-2	N.D	N.D	N.D
8		B-3	N.D	N.D	N.D
9		B-4	N.D	N.D	N.D
10		B-7	N.D	N.D	N.D
11	bag (3)	B-8	N.D	N.D	N.D
12		B-9	N.D	N.D	N.D

Table 6. Result of sample analysis by direct heating without solvent

No.	use	sample No.	result
1		P-1	N.D
2		P-2	N.D
3	poly glove (5)	P-3	N.D
4		P-4	N.D
5		P-5	N.D
6			R-1
7		R-2	N.D
8	rap (5)	R-3	N.D
9		R-4	N.D
10		R-5	N.D
11		B-1	N.D
12	zipper bag (4)	B-2	N.D
13		B-3	N.D
14		B-4	N.D
15			B-5
16	kimchi bag (2)	B-6	N.D
17		B-7	N.D
18	clean bag (3)	B-8	N.D
19		B-9	N.D
20	soup bag (2)	D-1	N.D
21		D-2	N.D

정에서 높은 온도의 음식 등을 담을 수 있으며 특히 국물 다식백의 경우 100°C 이상에서 수분간 끓이기도 하므로 용출용매 없이 헤드스페이스에서 100°C에서 40분간 시료를 직접 반응하여 1-hexene과 1-octene을 분석하였으나 Table 6에서와 같이 검출되어진 것은 없었다. 그러나 용매없이 고온에서 직접 가열하여 분석한 경우 1-hexene, 1-octene은 아니나 다른 휘발성 피크가 나타났는데 이는 폴리에틸렌계 포장재를 만드는데 들어가는 다른 첨가물에서 기인하는 것으로 생각되어지며 좀 더 자세한 연구가 필요하다. 이상의 결과에서와 같이 우리가 흔히 사용하는 PE 제품에서 1-hexene과 1-octene은 용출용매로의 이행은 나타나지 않는 것으로 나타났으며 이는 폴리에틸렌계 제품을 식품 포장재에 사용 시 원재료 물질인 1-hexene과 1-octene이 식품으로 크게 이행되지는 않을 것으로 여겨진다. 그러나 아직 국내에서의 1-hexene과 1-octene에 대한 조사연구가 부족하므로 앞으로 좀 더 많은 제품 및 식품에 대한 모니터링이 실시되어야 할 것이다.

결 론

HP-101 컬럼을 이용하여 headspace GC로 분석한 결과 용출용매로 물, 4% 초산 및 20% 에탄올을 이용하였다. 헵탄의 경우 과도한 휘발성으로 인하여 headspace를 이용하지 않고 GC에 직접 주입하는 방법을 이용하였으나 헵탄 용매피크의 끌림 현상으로 1-hexene과 1-octene을 분리할 수 없었다. 1-hexene은 물, 4% 초산 및 20% 에탄올에서의 R²값이 0.9900~0.9980, 검출한계는 0.06 ~ 0.23 mg/L이었으며 1-octene은 R²값은 0.9913 ~ 0.9989, 검출한계는 0.08 ~ 0.31 mg/L으로 우수한 직선성을 나타내었다. 1-hexene의 정량한계는 0.21 ~ 0.77 mg/L, 1-octene의 정량한계는 0.26 ~ 1.01 mg/L였다. 가정에서 많이 사용되어지는 폴리에틸렌계 기구용기 포장재의 일종인 위생장갑, 위생랩, 지퍼백, 위생백등 21건에서 1-hexene과 1-octene을 헵탄을 제외한 물, 4% 초산 및 20% 에탄올로 용출하여 분석한 결과 1-hexene과 1-octene이 검출된 시료는 없었다. 더 가혹 조건인 용매없이 직접 열을 가한 경우와 가정에서 사용하는 전자렌지로 1분간 처리한 시료에서도 1-hexene과 1-octene은 검출되지 않았으나 고온에서 발생하는 다른 휘발성 물질들에 대한 연구가 더 필요하다.

참고문헌

1. 조성환: 천연 식물성 항균소재를 이용한 환경 친화적 신소재 포장재의 개발 및 응용. *식품 저장과 가공산업*, **2**, 78-91(2003).
2. 이영주, 유병철, 정현성, 박종문: 신기능성 식품 포장재의 연구. *한국식품저장유통학회 학술대회 논문집*, 181-182 (2002).
3. Jeon, D. H., Park, G. Y., Kwak, I. S., Lee, K. H., Park, H. J.: Antioxidants and their migration into food simulants on irradiated LLDPE film. *LWT*, **40**, 151-156(2007).
4. 정천순, 박종남, 신법섭, 박성민: 신계통 agorvh도의 MA 저장시 포장재가 호흡, 영양성분 및 저장성에 미치는 영향. *강원대학교 농업생명과학연구원 논문집*, 제 22집, 25-32(2010).
5. 엄미옥, 박인신, 윤혜정, 전대훈, 최현철, 김형일, 성준현, 박나영, 김소희, 이영자: Polyamide 조리기구로부터 Ethylenediamine 및 Hexamethylenediamine의 이행에 관한 연구. *한국식품위생학회지*, **25**, 36-72(2010).
6. 식품공전 제 7. 기구 및 용기 포장의 기준 및 규격 IV. 기구 및 용기포장의 재질별규격 1-2 폴리에틸렌(polyethylene: PE) 및 폴리프로필렌(polypropylene: PP) p7-4-8 식품의약품안전청 (2010).
7. *Polymeric Materials and Processing Plastics: Elastomers and Composition*. Jean-Michel Charrier, Hanser Publisher, New York, 1990.
8. *Ashford's Dictionary of Industrial Chemicals*. Ashford, R. D. Wavelength Publications Ltd., London UK, 646, pp734-735, 1994.
9. *Chemical used in plastic materials and articles in contact with food: compliance with statutory limits on composition and migration*, Food Standards Agency, Food Survey Information Sheet 43/03, October 2003.
10. 식품의약품안전청 공고 제2009-24호 기구 및 용기 포장의 기준 및 규격 일부개정고시(안) 입안예고. 2009.01.23).
11. 식품의약품안전청 고시 제2010-11호 기구 및 용기포장의 기준 및 규격 전부개정고시. 2010.03.03).
12. 식품공전 식품안전의약품안전청 2010.
13. *Chemical used in plastic materials and articles in contact with food: compliance with statutory limits on composition and migration-year 2*. Food Standards Agency, Food Survey Information Sheet 55/04, May 2004.