J. Fd Hyg. Safety 14(1), 76 - 83(1999)

Solid Phase Microextraction법을 이용한 식품포장재 중의 잔류용제 분석

서택교† · 박상현 · 이윤수 · 김정한* · 권익부
*롯데그룹 중앙연구소, *연세대학교 식품생물공학과*

Analysis of Residual Solvents in Food Packaging Materials Using Solid Phase Microextraction Method

Teak-Kyo Seo†, Sang-Hyun Park, Youn-Soo Lee, Jung-Han Kim* and Ik-Boo Kwon
Lotte Group R&D Center, Seoul 150-104, Korea
**Dept. of Food & Biotechnology, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea*

ABSTRACT — Solid phase microextraction (SPME) was used for the determination of 6 standard solvents (methanol, isopropanol, methyl ethyl ketone, ethyl acetate, cyclohexane, toluene) in food packaging materials. SPME method is a solvent-free sample preparation technique in which a fused silica fiber coated with polymeric organic liquid is introduced into the headspace above the sample. SPME method using fiber coated polydimethylsiloxane (PDMS) was compared with static headspace (SHS) method used as a reference. It was found that the optimal adsorption condition using PDMS-SPME method was 20°C for 15 minutes for the standard solvents. Detection limits, linearity, reproducibility, and recovery of both SHS and PDMS-SPME methods have been determined using 6 standard solvents. Both methods were characterized by high reproducibility and good linearity. Using SHS method, the mean recovery of the 6 standard solvents was ranged from 75.5% to 105.8% with a mean relative standard deviation (RSD) of 0.3% to 4.8%. With PDMS-SPME method, the mean recovery of the 6 standard solvents was ranged from 86.7% to 108.3% with a mean RSD of 0.4% to 2.5%. The detection limits of both methods were the same for toluene, cyclohexane and methyl ethyl ketone; those of PDMS-SPME method were higher than those of SHS method for methanol, isopropanol and ethyl acetate. PDMS-SPME fiber showed excellent adsorption for non-polar solvents such as toluene, while it showed relatively low adsorption for polar solvents such as methanol.

Key words □ Residual solvents, Food packaging, SPME, SHS, Toluene

식품포장이라 함은 식품의 수송 및 보관에 있어서 그 식품의 가치 및 상태를 보호하고 판매를촉진하기 위하여 적합한 재료, 또는 용기 등으로 식품을 포장하는 방법, 포장한 상태 및 기술을 말하며, 최근 가장많이 사용되는 포장재질은 플라스틱이다.

플라스틱 포장재는 가격이 저렴하면서도 물성이 양호하기 때문에 식품포장용으로 널리 사용되고있다. 그러나 플라스틱 포장재에는 고분자량의 거대분자(macromolecules) 이외에도 단량체(monomers)와 올리고머(oligomers) 같은 저분자량의 물질이 잔존하고 있으며, 또한 열 및 빛에 대한 안정제, 산화방지제, 가소제, 자외선 흡수제 등의 첨가제와 가공 공정에서 사용되는 윤활제, 정전기방지제, 슬립 에이전트(slip agents) 등이 잔류 될 수 있다.

이들 가운데 잔류용제는 플라스틱 필름 자체가 가지고 있을 뿐만 아니라 필름을 인쇄 및 lamination 가공하는 과정에서 사용되는 잉크, 앙카제 및 접착제에 다량 포함되어 있다. 잉크에 유기용제가 사용되는 이유는 고분자물질로 이루어진 필름에 인쇄적성 및 후가공 적성을 부여하기 위해서는 고분자 수지를 녹이거나 다룰 수 있는 유기용제가 필요하기 때문이며, 주로 사용되는 용제는 toluene, methanol (MeOH), isopropyl alcohol(IPA), methyl ethyl ketone(MEK), ethyl acetate(EA), cyclohexane(c-hexane) 등 이다. 포장재를

† Author to whom correspondence should be addressed.

가공하는 과정에서 사용된 유기용제가 제품이 완성되는 시점에서는 완전히 제거되는 것이 바람직하나 실제로는 잉크 및 접착제의 피막 중에 극미량의 유기용제가 잔류하게 된다.[1,2] 이러한 잔류용제가 포장재의 lamination 강도, 히트씰 강도, 슬립성 및 블로킹성 등에 영향을 주기도 하고 식품포장재로 사용될 때 내용물에 전이되어 식품의 맛과 냄새를 변화시키는 요인이 된다.[3]

최근 식품 분석기술의 발달과 함께 가공식품의 위해성 문제에 대한 소비자들의 관심이 고조되면서 식품의 안전성 문제가 대두되었다. 국내에서는 1994년말 매스컴을 통해 식품포장재로부터 전이된 toluene이 과자류에서 검출되었다는 기사가 발표된 후 잔류용제의 위해성 문제가 사회적으로 거론되기 시작하였다. 이를 계기로 국내식품업계 및 포장업계에서는 식품포장재중의 잔류용제를 최소화하기 위하여 분석방법을 확립하고, 관리기준을 설정하여 정기적인 분석 및 점검을 통하여 관리를 하고 있다.

식품포장재중에 잔류하는 유기용제를 정성 및 정량분석하는 방법에는 gas chromatography 분석법, 적외선흡수 스펙트럼 분석법, 흡광광도분석법, 가스검지관법[4] 등이 있으나 조작방법 및 설비가 용이한점 등의 장점이 있어 gas chromatography 분석법이 가장 많이 보급되어 있다.

본 연구에서 수행된 gas chromatography를 이용한 solid-phase microextraction(SPME)법은 기체, 고체, 액체 상으로부터 유기용매를 사용하지 않고 휘발성 성분을 추출하는 방법으로, 1990년 Arthur와 Pawliszyn[5-8]에 의해 처음으로 발표되었다. 이후 외국에서는 SPME를 이용한 연구가 활발히 진행되었으나, 국내에서는 아직 도입단계이며 SPME를 이용한 연구실적이 거의 없는 실정이다. 초기의 SPME법은 환경분야의 수질분석 등에 주로 이용되었으나 최근에는 SPME법을 식품중의 향성분,[9-13] 생체의 저분자량 물질,[14-16] 제약품 중의 휘발성 불순물, 수용성 시료 중의 잔류 농약분석[17-19] 등 다양한 분야에 이용되고 있다.

그러나 국내외적으로 SPME법을 이용한 식품포장재중의 잔류용제 분석방법에 대한 연구가 이루어진 바 없어, 본 연구에서 식품포장재 중의 잔류용제분석에 도입하고자 SPME법을 이용한 분석방법을 확립하여 기존의 static headspace법과 직선성, 재현성, 회수율 및 검출한계를 비교 분석하였다.

실험재료 및 방법

시 료

본 실험에서 사용한 포장재료는 현재 국내에서 과자류 및 빙과류 포장에 사용되는 필름으로서 연포장 가공회사로부터 기증 받아 실험에 사용하였다. 검량선, 검출한계, 회수율 및 재현성 등 실험에 사용된 무인쇄 film은 solvent-free sample을 사용했다.

시 약

정량분석을 위한 내부표준물질은 미국의 Sigma Chemical Co.(USA) 제품의 순도 99.9% 이상의 tetrahydrofuran(THF)을 사용하였으며, 사용된 모든 표준시약들은 99.5% 이상의 순도를 가진 시약을 사용하였다. 검출한계 및 linearity 실험을 위한 희석용제로 사용된 시약은 Aldrich chemical company Inc.(USA) 제품의 순도 99.5% 이상인 cyclohexanone을 사용하였다.[20]

분석 기기 및 장치

분석에 사용된 gas chromatography는 flame ionization detector(FID) 와 HP-1 capillary column 이 장착된 Hewlett Packard model 6890(USA)을 사용하였다. FID detector로부터 나온 신호는 HP-3365 chemstation program에 의해 분석처리되었다.

SPME method 시험을 위해 사용된 100 μm polydimethylsiloxane(PDMS)이 coating된 fiber assembly와 SPME fiber holder는 Supelco(USA)사의 제품을 사용하였고 이장치는 Fig. 1에 나타내었다. 시료의 가온을 위한 fan dryer oven은 일본 Yamada社의 DF41을 사용했다. 1 μl syringe, 1 ml gas tight syringe 및 syringe cleaner는 Hamilton社(USA) 제품을 사용하였다.

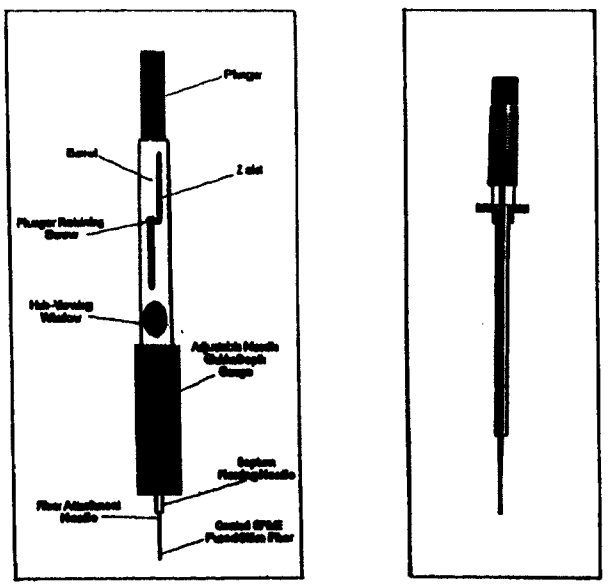

Fig. 1. SPME fiber holder and fiber assembly.

GC 분석조건

SHS법에 의한 실험은 split mode에서 20:1의 split ratio로 분석하였고, PDMS-SPME법에 의한 실험은 splitless mode의 split vent 20 ml/min와 splitless time 0.05 min에서 분석하였으며 분석조건은 Table 1과 같다.

모든 GC 분석은 한 시료당 3회씩 반복하여 실시하였으며 각 시료를 GC-MS로 분석하여 동정된 피크를 재확인하였다.

Solvent-free sample의 제조방법

Solvent-free sample을 만들기 위하여 인쇄하지 않은 OPP (biaxially oriented polypropylene) film 원단을 0.2 m^2 sampling하여 2×3 cm 크기로 재단하여 500 ml 삼각 플라스크에 넣고 실리콘 고무마개를 하지 않은 상태로, 110°C로 유지되는 fan dryer oven안에 넣어 24시간 이상 방치한 후 실험에 사용하였다.

Static headspace법

Solvent-free sample이 들어있는 500 ml 삼각 플라스크에 내부표준 물질인 THF(tetrahydrofuran) 1 μl를 넣은 후 실리콘고무 마개로 밀봉하여 80°C로 유지되는 fan dryer oven에 넣고 30분간 aging한 후, 삼각플라스크의 headspace 부분에서 gas tight syringe로 1 ml 채취하여 GC에 injection하였다. 한번 injection한 syringe는 30분간 syringe cleaner로 cleaning한 후 다시 injection 하였다.

SPME를 이용한 방법

Solvent-free sample을 만들어 전처리한 후 삼각플라스크의 실리콘고무 마개를 통해 SPME holder를 끼운 후 플런저를 눌러서 needle내에 들어있는 fiber가 밖으로 나오게 하여

Table 1. Analysis conditions of GC for residual solvents of food packaging materials by SHS and SPME method

Column	HP-1 capillary column (length: 25 m, I.D.: 0.2 mm, film thickness: 0.5 μm)
Detector	Flame ionization detector (FID)
Carrier gas	Helium
Injector temp.	240°C
Detector temp.	250°C
Initial temp.	40°C (3 min)
Rate	20°C ↑ /min
Final temp.	60°C (3 min)
Carrier gas flow rate	1.0 ml/min at 40°C
Hydrogen gas flow rate	40 ml/min
Air flow rate	450 ml/min
Make up gas flow rate	45 ml/min

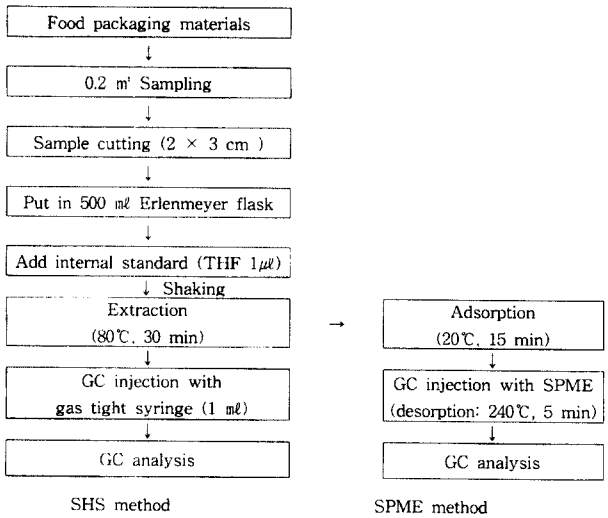

Fig. 2. The analysis procedure for residual solvents of food packaging materials.

headspace 부분에 노출시켜서 20°C에서 15분 동안 용제를 흡착 추출한다. 플런저를 다시 위로 올려서 fiber가 needle 안으로 들어가게 하고 SPME holder를 삼각플라스크에서 빼내어 GC injection port의 septum을 통해 꽂은 뒤 다시 플런저를 눌러 fiber를 노출시켜 injector의 고온(240°C)에 의해 용제들이 탈착되어 칼럼 안으로 들어가게 하여 분석하였다. 이때의 SPME fiber는 polydimethylsiloxane(PDMS)이 코팅된 fused silica fiber를 사용하였다.

SPME를 사용하기 전 conditioning을 하기 위해 injection port temperature 250°C에서 30분 간격으로 baseline이 안정화될 때까지 fiber 오염물질을 탈착시켰다. Sample을 분석하기전 공기로부터 fiber가 오염되었는지를 확인 하기 위하여 blank desorption analysis를 수행한 후 분석을 실시하였다. Fiber가 심하게 오염되었을 경우는 280°C에서 1시간 이상 탈착시킨 후 사용하였다.

Fig. 2에 SHS법 및 SPME법에 의한 식품 포장재중의 잔류용제 분석에 관한 전과정을 나타내었다.

결과 및 고찰

SHS의 분석을 위한 injection mode의 설정

SHS법에 의한 GC-FID의 injection mode를 설정하기 위하여 split mode에서 split ratio를 10:1, 20:1, 30:1로 분석한 결과, peak의 분리상태 및 회수율 등 모든 면에서 가장 양호한 20:1을 injection mode로 결정하였다. 10:1의 split ratio에서는 peak area가 크게 나왔으나, peak분리능이 좋지 않았고, 30:1의 split ratio에서는 peak area가 아주 작게 나

왔으나, peak의 분리상태는 양호하였다. Fig. 3에 SHS법을 이용하여 분석한 7가지 표준용제들의 GC chromatogram을 나타내었다.

PDMS-SPME 분석을 위한 injection mode의 설정

SPME법에 의한 GC-FID의 injection mode를 설정하기 위하여 split mode에서 split ratio를 1:1, 5:1, 10:1, 20:1 30:1로 분석한 결과, peak의 분리상태 및 검출한계, 회수율이 좋지 않아 splitless mode[21]로 변경하여 실험을 행하였다. Splitless mode의 purge to split vent를 10 ml/min, 20 ml/min, 30 ml/min 에서 splitless time을 각각 0.1분, 0.05분, 0.01분으로 setting하여 실험한 결과, peak의 모양 및 회수율이 가장 양호한 purge to split vent 20 ml/min, splitless time 0.05분으로 결정하였다. Fig. 4에 PDMS-SPME법을 이용하여 분석한 7가지 표준용제들의 GC chromatogram을 나타내었다.

PDMS-SPME 분석을 위한 잔류용제의 흡착온도의 결정

Solvent-free한 무인쇄 포장재(OPP 20) 0.2 m^2가 들어있는 500 ml 삼각플라스크에 toluene, c-hexane, THF, EA, MEK, IPA, MeOH의 7종류의 용제를 각각 1 μl씩 넣고 80°C dry oven에서 30분간 aging한 후 80°C, 60°C, 40°C, 20°C에서 각각 일정시간(20분간) 흡착하였다. 이때 각 용제들의 peak area를 비교한 결과, 20°C에서 모든 용제들이 가장 큰 peak area를 나타낸 것으로 보아 이 온도에서 PDMS-SPME의 흡착이 가장 잘 이루어지는 것으로 판단된다. 따라서 SPME 분석을 위한 잔류용제의 흡착 온도를 20°C로 결정하였다. Toluene의 경우 peak area가 20°C일 때 872로 가장 높았고, 40°C일 때 523, 60°C일 때 320, 80°C일 때 119로 온도가 상승함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 나머지 6종류의 용제에서도 온도가 상승함에 따라 peak area가 감소하는 경향을 나타내었으며, 그 감소폭은 toluene에 비해 작았다. 이러한 감소경향은 Bartelt[22]의 유기휘발성 물질 분석실험에서도 같은 경향을 나타내었다. Fig. 5에 나타난 것과 같이 이 실험에서 비극성 용제인 toluene은 온도가 상승함에 따라 area 감소폭이 크므로 온도변화에 따른 용제 흡착량에 가장 민감하게 작용하는 것으로 나타났으며, 반면에 극성 용제인 MeOH는 온도변화에 따른 용제 흡착량 변화가 거의 없었다. 이러한 결과로 보아 PDMS가 비극성 물질이기 때문에 비극성 용제인 toluene을 잘 흡착하는 것으로 사료된다.[23,24]

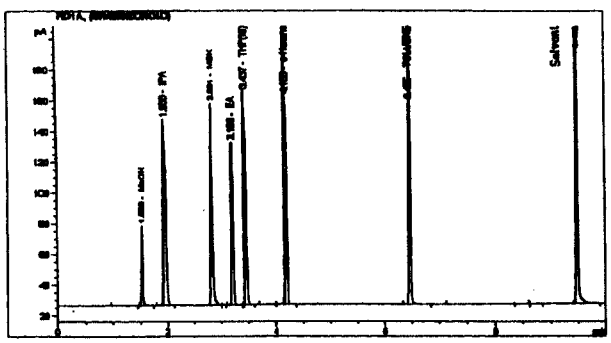

Fig. 3. GC chromatogram of 6 standard solvents using the SHS method.

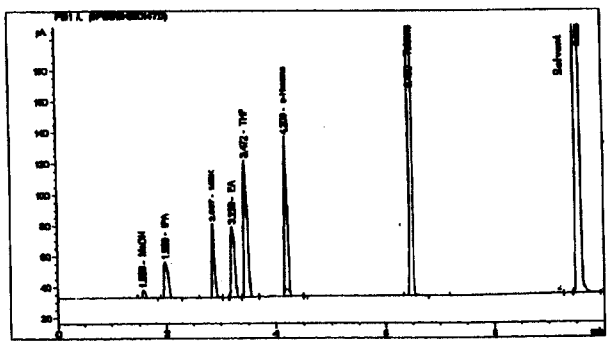

Fig. 4. GC chromatogram of 6 standard solvents using the PDMS-SPME method.

PDMS-SPME 분석을 위한 잔류용제의 흡착시간의 결정

Solvent-free한 무인쇄 포장재(OPP 20) 0.2 m^2가 들어있

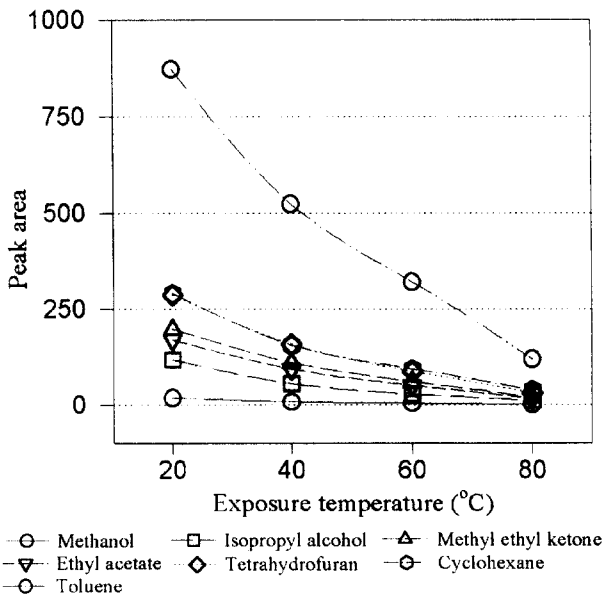

Fig. 5. Changes of adsorption efficiency for 7 standard solvents according to various temperature using the PDMS-SPME method for 20 min.

는 500 ml 삼각플라스크에 toluene, c-hexane, THF, EA, MEK, IPA, MeOH의 7종류의 용제를 각각 1 ml씩 넣고 80°C에서 30분간 aging한 후 상기 PDMS-SPME 분석을 위한 잔류용제의 흡착온도의 결정 실험에서 결정한 잔류용제 흡착온도 20°C에서 5분, 10분, 15분, 20분, 25분, 30분, 40분으로 흡착시간을 연장하면서 분석하였다. 이때 각용제들의 PDMS-SPME 흡착량을 GC chromatogram의 peak area로 비교, 확인한 결과 모든 용제의 peak area가 15분까지 증가하였으나, 그 이후에는 peak area가 더 이상 증가하지 않고 약간 감소하는 경향을 보였다. 이와 같은 결과로 보아 온도 20°C에서 PDMS-SPME의 최적 흡착시간은 15분으로 판단되었으며, 따라서 온도 20°C에서 SPME 분석을 위한 흡착시간은 15분으로 결정하였다(Fig. 6). 이와 같은 경향은 Martos 등[25]의 공기분석 실험과 Jelen 등[33]의 맥주 중에서 alcohol류와 ester류의 분석 실험에서도 같은 경향을 나타내었다. 이 실험에서 비극성용제인 toluene은 흡착시간 변화에 따라 흡착량이 가장 큰 폭으로 증가하다가 15분 후에 거의 일정하게 되었으며, 극성용제인 MeOH는 흡착시간에 따른 흡착량변화가 거의 없는 것으로 나타났다.

이와 같은 경향으로 보아서 SPME가 비극성물질인 PDMS로 처리되었기 때문에 toluene과 같은 비극성 용제들은 강한 흡착력을 나타내었으나, MeOH과 같은 극성 용제들은 낮은 흡착력을 나타낸 것으로 판단된다. 따라서 극성용매를 분석할 때는 극성 물질인 polyacrylate(PA)가 코팅된 SPME를 사용하는 것이 보다 효과적일 것으로 사료된다.

검량곡선의 작성

Toluene, c-hexane, EA, MEK, IPA, MeOH의 6가지 각용제를 cyclohexanone으로 희석하여 각각의 용제 농도가 0.01 %, 0.05%, 0.1%, 1%, 5%, 10%가 되게 만들고, 여기에 내부표준물질인 THF는 항상 일정하게 10%가 포함되게 만들어 각 농도별 용액을 10 μl씩 취하여 solvent-free sample(OPP 20) 0.2 m^2가 들어 있는 삼각플라스크에 넣고, 80°C에서 30분간 aging한 후 SHS법 및 PDMS-SPME법으로 분석하였다. 이렇게 분석한 결과를 내부 표준물질인 THF에 대한 각용제의 peak area ratio와 concentration ratio로 검량곡선을 작성한 결과, Fig. 7과 8에서 보는 바와 같이 PDMS-SPME법 및 SHS법 모두 직선성이 양호하게 나타났다. 그리고 각용제들은 0.001 μl~1 μl 범위에서 correlation coefficient의 값이 SHS법의 경우는 0.9999에서 1.0000의 값을 나타내었고, PDMS-SPME법의 경우는 0.9991에서 1.0000의 결과를 얻었다. Residual standard deviation의 범위는 SHS법이 0.0004에서 0.0057이고, SPME법은 0.0035에서 0.0111의 결과로 보아서 미지시료의 정량분석에 잘 적용될 수 있음을 확인하였다.

SHS법과 PDMS-SPME법의 slope값을 비교하여 보면 toluene의 경우 PDMS-SPME법에서 slope 값이 3.5798로 가장 높았으나 그 이외의 5종류 용제들은 SHS법에서 더 높은 slope 값을 나타내었으며, MeOH의 경우 PDMS-SPME법에서 slope 값이 0.1067로 분석감도가 가장 낮게 나타났다.

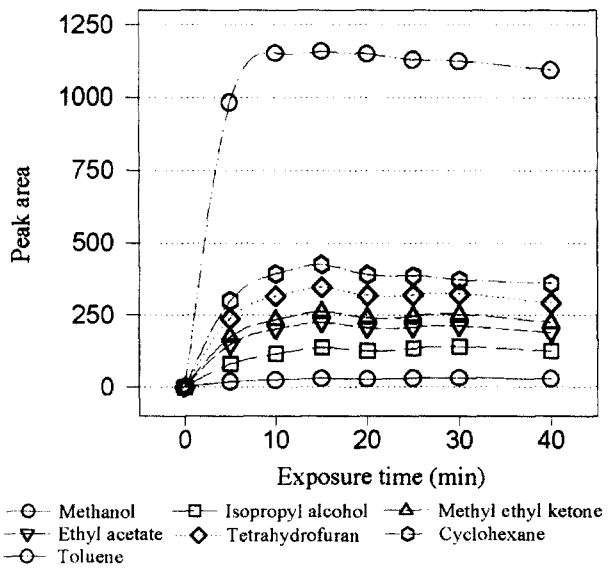

Fig. 6. Changes of adsorption efficiency for 7 standard solvents according to various time using the PDMS-SPME method at 20°C.

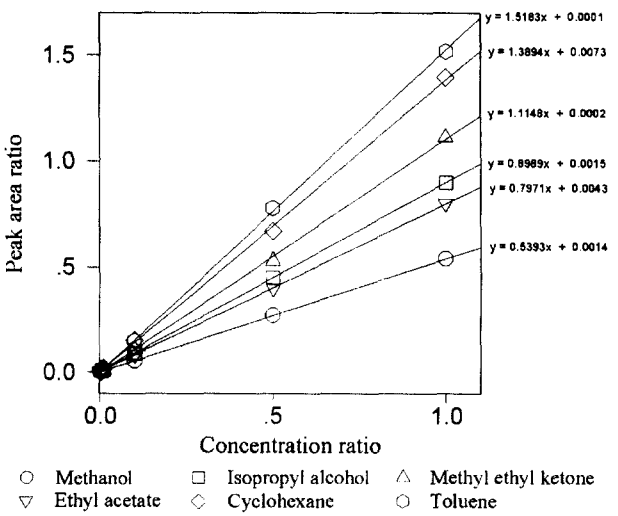

Fig. 7. Calibration curves of 6 standard solvents, obtained using the SHS method. The ratio of each solvent peak to that of the tetrahydrofuran internal standard has been plotted against the solvent concentration.

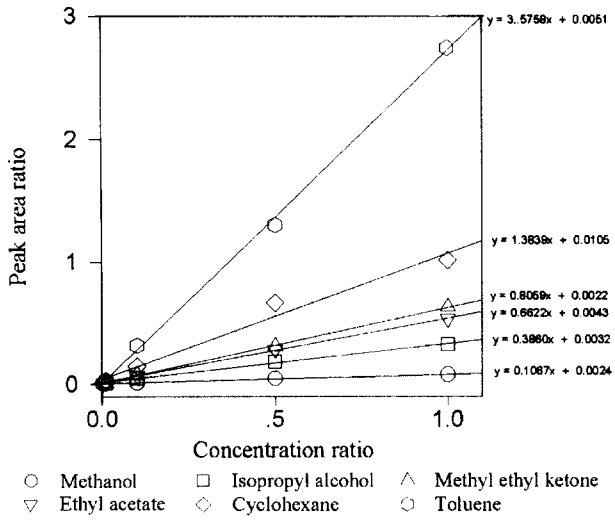

Fig. 8. Calibration curves of 6 standard solvents, obtained using the PDMS-SPME method. The ratio of each solvent peak to that of the tetrahydrofuran internal standard has been plotted against the solvent concentration.

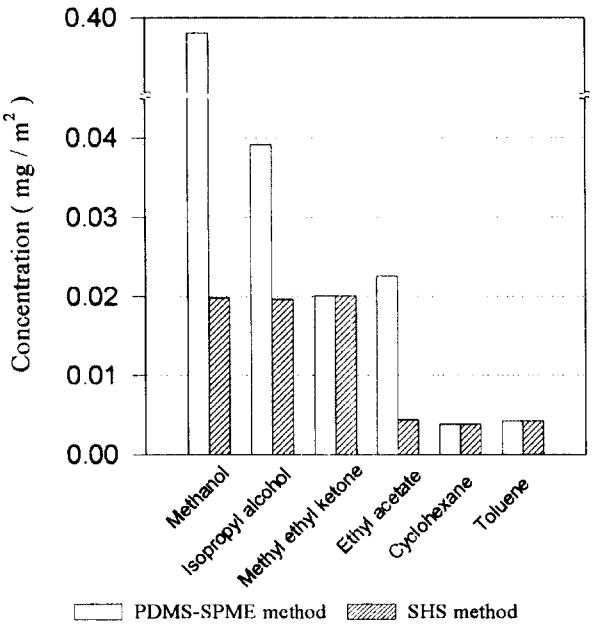

Fig. 9. Limits of detection for 6 standard solvents measured by PDMS-SPME and SHS method.

잔류용제의 검출한계

Solvent-free한 무인쇄 포장재(OPP 20) 0.2 m^2가 들어있는 500 m*l* 삼각플라스크에 toluene, c-hexane, EA, MEK, IPA, MeOH의 6종류의 각용제들을 1 μ*l*, 0.5 μ*l*, 0.1 μ*l*, 0.01 μ*l*, 0.005 μ*l*, 0.001 μ*l*씩 취하여 각각 6개의 삼각 플라스크에 넣고, SHS법 및 PDMS-SPME법으로 분석하여, S/N=2(signal과 noise의 비)일 때의 검출한계를 비교한 결과, toluene의 검출한계는 0.0043 mg/m^2, cyclohexane의 검출한계는 0.0039 mg/m^2으로 PDMS-SPME와 SHS방법 모두에서 가장 낮은 검출한계를 나타내었다. EA, IPA, MeOH의 경우는 SHS법에서 PDMS-SPME보다 검출한계가 더 낮았고, 특히 MeOH의 경우에 있어서는 PDMS-SPME의 검출한계는 0.396 mg/m^2, SHS의 검출한계는 0.0198 mg/m^2으로 현격한 차이로 PDMS-SPME의 검출한계가 떨어지므로 MeOH 분석에 있어서는 PDMS-SPME법이 적합하지 않은 것으로 사료된다(Fig. 9). PDMS-SPME법은 toluene, cyclohexane과 같은 비극성 물질은 잘 흡착하나, IPA, MeOH와 같은 극성 물질은 흡착율이 떨어져서 검출한계가 높은 것으로 판단된다.

잔류용제의 재현성

SHS법 및 PDMS-SPME법의 재현성을 비교하기 위하여 동일한 부피(1 μ*l*)의 표준물질 6종류(toluene, c-hexane, EA, MEK, IPA, MeOH)를 solvent free한 무인쇄 포장재(OPP 20) 0.2 m^2가 들어있는 500 m*l* 삼각플라스크에 넣어 5회 반복 분석하였을 때의 RSD(relative standard deviation) 값을 구하였다. 이때의 평균 RSD 값을 비교하여 보면 Table 2에 나타난 것과 같이 PDMS-SPME법은 6가지 모든 용제에서 평균 RSD 값이 2.5% 이하로써 SHS법의 4.7% 이하보다 다소 양호하게 나타났으나 두 가지 방법 모두 5% 이하의 평균 RSD 값을 나타내므로 재현성이 양호하였다. 각용제별로 RSD 값을 비교해 보면 PDMS-SPME법에서는 toluene은 1.1532%, MeOH는 2.5114%로 다른용제에 비하여 상대적으로 재현성이 다소 떨어졌으나, 나머지 c-hexane, EA, MEK, IPA의 경우 1% 이하로 높은 재현성을 나타내었다. SHS법에서는 toluene이 1.3167%, c-hexane이 2.3305%, IPA가 2.7419%, MeOH은 4.7819%로 재현성이 떨어졌으나, 그 이외의 용제 EA와 MEK는 1% 이하의 평균 RSD 값을 나타내었다.

Table 2. Reproducibility for 6 standard solvents determined by SHS method and PDMS-SPME method

Solvents	Reproducibility (RSD, %)	
	SHS method	SPME method
Methanol	4.7819	2.5114
Isopropyl alcohol	2.7419	0.3903
Methyl ethyl ketone	0.4604	0.7589
Ethyl acetate	0.2932	0.7732
c-Hexane	2.3305	0.4611
Toluene	1.3167	1.1532

RSD: standard deviation/mean × 100.

잔류용제의 회수율

SHS법 및 PDMS-SPME법의 회수율을 비교하기 위하여 solvent-free한 무인쇄 포장재(OPP 20) 0.2 m^2가 들어있는 500 m*l* 삼각플라스크에 동일량의 표준용제 6종류(toluene, c-hexane, EA, MEK, IPA, MeOH)를 1 μ*l*씩 넣어 6회 반복 실험하였을 때의 회수율(%)을 구하였다. 이때의 회수율을 계산하는 공식은 다음과 같다.

$$\text{Recovery efficiency (\%)} = \frac{\text{GC에서 정량된 용제의 농도}}{\text{실제 투입한 용제의 농도}} \times 100$$

이와 같이 실험하여 계산한 평균 회수율을 비교한 결과는 Fig. 10에 나타내었다. SHS법은 각용제의 평균 회수율이 75% 이상이고, PDMS-SPME법은 각용제의 평균 회수율이 86% 이상으로 PDMS-SPME법의 평균 회수율이 전체적으로 좋은 것으로 나타났으며, IPA를 제외한 나머지 5종류 용제의 평균 회수율은 SHS법에 비해 PDMS-SPME법을 이용했을때 높게 나타났다.

각 용제별 회수율을 비교해 보면 SHS법의 경우 MeOH가 75.48%, c-hexane이 85.65%로 다른 용제에 비해 다소 낮았으나, 나머지 4종류의 용제들은 모두 97%이상의 높은 회수율을 나타내었다. PDMS-SPME법의 경우 MeOH가 평균 회수율이 86.73%로 다소 낮았으나, 나머지 5종류 용제의 회수율은 95% 이상의 높은 회수율을 나타내었다.

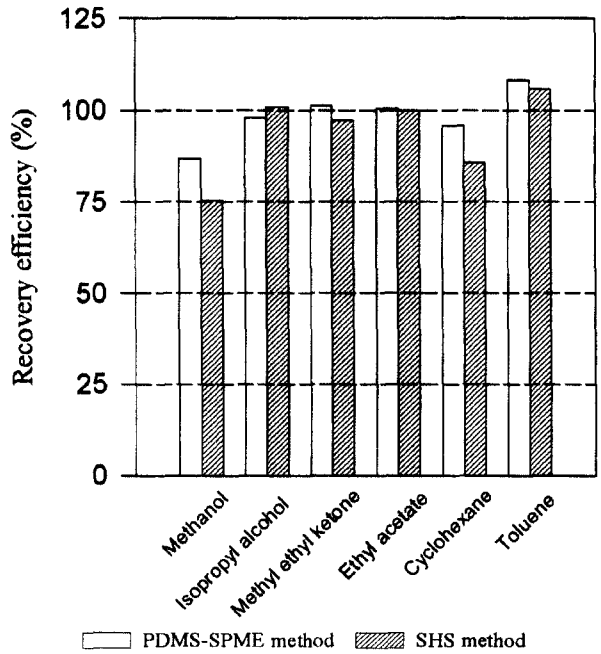

Fig. 10. Comparison of the recovery efficiency of PDMS-SPME and SHS method (n=6).

국문요약

최근에 개발되어 여러분야에 응용되고있는 solid phase microextraction (SPME)법을 이용한 식품포장재중의 잔류용제 분석방법을 개발하기 위하여 기존의 static headspace(SHS)법과 비교실험을 하였다. SPME는 고정상이 입혀진 fiber와 그것을 부착하는 holder로 구성되어 있으며, 포장재 시료가 들어 있는 용기의 headspace에 fiber를 주입해 포장재중의 잔류용제를 고정상에 흡착시켜 추출한다. 용제가 흡착된 fiber를 GC의 injector에 삽입하여 injector의 높은 온도에 의해 흡착되어 있던 용제를 탈착시켜 분석한다. 본 실험에서 사용한 SPME 고정상은 polydimethylsiloxane(PDMS)이며 최적 흡착조건은 20°C, 15 min으로 나타났다. PDMS-SPME법과 기존의 SHS법을 식품포장재에서 가장 빈번히 검출되는 6종류의 용제를 이용하여 비교 분석한 결과, 두가지 방법 모두 검량곡선의 correlation coefficient 값이 0.999 이상으로 linearity가 양호하였으며, 재현성 실험에서 relative standard deviation(RSD) 값이 SHS법은 4.7% 이하이고, PDMS-SPME법은 2.5% 이하를 나타내었다. 회수율 실험에서 SHS법은 75% 이상이고, PDMS-SPME법은 86% 이상을 나타내었다. Toluene, cyclohexane, methyl ethyl ketone의 검출한계는 두가지 방법에서 동일하였지만, methanol, isopropyl alcohol, ethyl acetate의 검출한계는 SHS법에서 더 낮게 나타났다. 이상과 같이 SHS법과 PDMS-SPME법의 비교 실험에서 PDMS-SPME법은 toluene등 비극성 용제의 분석에는 적합하나 methanol 등 극성용제의 분석에서는 SHS법보다 감도가 다소 떨어진 것으로 나타났다. 향후 식품포장재 중에 잔존하는 여러 가지 종류의 용제들을 동시에 분석하려면 극성 고정상과 비극성 고정상을 동일한 fiber에 coating하여 극성과 비극성 물질을 동시에 분석할 수 있는 SPME fiber를 개발하는 등 지속적인 연구가 필요할 것으로 사료된다.

참고문헌

1. 玉井 紀行: 食品包装用 フィルムの 包装機械適性, 殘溜溶劑. PACKPIA, **3**, 92-96 (1991).
2. 안덕준: 식품저장 및 가공중 포장재로 인한 향미성분 변화 가능성. 식품과학과 산업, **30**, 26-68 (1997).
3. 이광호: 포장재의 잔류용제가 식품에 미치는 영향. 포장기술, **57**, 55-60 (1992).
4. 박근실, 홍기표, 고경희: 연포장 잔류용제의 간이측정 방법 모색에 관한 연구. 월간포장산업, **7**, 154-157 (1995).
5. Henryk, H.J., Wlazly, K., Wasowicz, E. and Kaminski, E.: Solid phase microextraction for the analysis of some alcohols and esters in beer. *J. Agric. Food Chem.*, **46**, 1469-1473 (1998).
6. Chin, H.W., Bernhard, R.A. and Rosenberg, M.: Solid phase microextraction for cheese volatile compound analysis. *J. Food Sci.*, **61**, 1118-1128 (1996).
7. Yang, X. and Peppard, T.: Solid phase microextraction for flavor analysis. *J. Agric. Food Chem.*, **42**, 1925-1930 (1994).
8. Urruty, L. and Montury, M.: Influence of ethanol on pesticide extraction in aqueous solutions by solid phase microextraction. *J. Agric. Food Chem.*, **44**, 3871-3877 (1996).
9. Steffen, A. and Pawliszyn, J.: Analysis of flavor volatiles using headspace solid phase microextraction. *J. Agric. Food Chem.*, **44**, 2187-2193 (1996).
10. Elmore, J.S., Erbahadir, M.A. and Mottram, D.S.: Comparison of dynamic headspace concentration on Tenax with solid phase microextraction for the analysis of aroma volatiles. *J. Agric. Food Chem.*, **45**, 2638-2641 (1997).
11. Gandini, N. and Riguzzi, R.: Headspace solid phase microextraction analysis of methyl isothiocyanate in wine. *J. Agric. Food Chem.*, **45**, 3092-3094 (1997).
12. Field, J.A., Nickerson, G., James, D.D. and Heider, C.: Determination of essential oils in hops by headspace solid phase microextraction. J. Agric. Food Chem., 44, 1768-1772 (1996).
13. Mani, V. and Woolley, C.: Solid phase microextraction and chiral separations for food and flavors. Foods and Food Ingredients Journal of Japan, 163, 94-102 (1995).
14. Lee, X.-P., Kumazawa, T. and Sato, K.: Detection of tricyclic antidepressants in whole blood by headspace solid phase microextraction and capillary gas chromatography. *J. Chromatogr. Sci.*, **35**, 302-307 (1997).
15. DeBruin, L.S., Josephy, P.D. and Pawliszyn, J.B.: Solid phase microextraction of monocyclic aromatic amins from biological fluids. *Anal. Chem.*, **70**, 1986-1992 (1998).
16. Battu, C., Marquet, P., Fauconnet, A.L., Lacassie, E. and Lachatre, G.: Screening procedure for 21 amphetamine-related compounds in urine using solid phase microextraction and gas chromaotography-mass spectrometry. *J. Chromatogr. Sci.*, **36**, 1-7 (1998).
17. Page, B.D. and Lacroix, G.: Application of solid phase microextraction to the headspace gas chromatographic analysis of semi-volatile organochlorine contaminants in aqueous matrices. *J. Chromatogr. A*, **757**, 173-182 (1997).
18. Magdic, S., Boyd-Boland, A., Jinno, K. and Pawliszyn, J. B.: Analysis of organophosphorus insecticides from environmental samples using solid phase microextraction. *J. Chromatogr. A*, **736**, 219-228 (1996).
19. Magdic, S. and Pawliszyn, J.B.: Analysis of organochlorine pesticides using solid phase microextraction. *J. Chromatogr. A*, **723**, 111-122 (1996)
20. Luthi, A.: Residual solvents in packaging foils determined by headspace analysis of a solution, with the solvent back flushed. Applied Headspace Gas Chromatography (Bruno Kolb), Heyden & Son Ltd. *LONDON*, 121-125 (1980).
21. Langenfeld, J.J., Hawthorne, S.B. and Miller, D.J.: Optimizing split/splitless injection port parameters for solid phase microextraction. *J. Chromatogr. A*, **740**, 139-145 (1996).
22. Bartelt, R.J.: Calibration of a commercial solid phase microextraction device for measuring headspace concentrations of organic volatiles. *Anal. Chem.*, **69**, 364-372 (1997).
23. Eisert, R. and Levsen, K.: Solid phase microextraction coupled to gas chromatography: a new method for the analysis of organics in water. *J. Chromatogr. A*, **733**, 143-157 (1996).
24. Fattore, E., Benfenati, E. and Fanelli, R.: Analysis of chlorinated 1,3-butadienes by solid phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, **737**, 85-91 (1996).
25. Martos,P.A. and Pawliszyn, J.: Calibration of solid phase microextraction for air analyses based on physical chemical properties of the coating. *Anal. chem.*, **69**, 206-215 (1997).