J. Fd Hyg. Safety
Vol. 25, No. 1, pp. 36~42 (2010)

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

Polyamide 조리기구로부터 Ethylenediamine 및 Hexamethylenediamine의 이행에 관한 연구

엄미옥 · 곽인신[1] · 윤혜정[2] · 전대훈 · 최현철[3] · 김형일[1] · 성준현[1] · 박나영 · 김소희[1] · 이영자*

식품의약품안전청 첨가물기준과, [1]식품의약품안전평가원 첨가물포장과,
[2]식품의약품안전평가원 위해영향연구팀, [3]식품의약품안전청 검사제도과

A Study on Migration of Ethylenediamine and Hexamethylenediamine from Polyamide Utensils

Mi Ok Eom, In Shin Kwak[1], Hae Jung Yoon[2], Dae Hoon Jeon, Hyun Chul Choi[3], Hyung Il Kim[1], Jun Hyun Sung[1], Na Young Park, So Hee Kim[1], and Young Ja Lee*

Food Additive Standards Division, Korea Food and Drug Administration, Seoul 122-704, Korea
[1]Food Additives and Packages Division, National Institute of Food and Drug Safety Evaluation, Seoul 122-704, Korea
[2]Health Effects Analysis Team, Korea Food and Drug Administration, Seoul 122-704, Korea
[3]Laboratory Audit and Policy Division, Korea Food and Drug Administration, Seoul 122-704, Korea
(Received August 31, 2009/Revised October 20, 2009/Accepted January 14, 2010)

ABSTRACT - The method for the determination of ethylenediamine (EDA) and hexamethylenediamine (HMDA) in food simulants was developed, and migration amounts of these compounds was monitored for 124 polyamide (PA) utensils. The diurethane derivatives of EDA and HMDA, which produced by reaction with ethyl chloroformate, were analyzed by using gas chromatograph (GC)/flame ionization detector (FID) and GC/mass spectrometer (MS). The developed method was validated with 0.3 μg/mL of limit of detection (LOD) for EDA and 0.1 μg/mL of LOD for HMDA, > 0.999 of linearity(r^2) and > 88% of recovery. The EDA was detected 1.31 and 2.06 μg/mL for 2 samples in water. The HMDA was detected 0.29 - 0.93 μg/mL for 3 samples in 20% ethanol and 0.26 - 0.44 μg/mL for 10 samples in n-heptane. These migration levels were below the specific migration limits (SML) of 12 μg/mL and 2.4 μg/mL for EDA and HMDA established in EU.

Key words : ethylenediamine, hexamethylenediamine, polyamide, migration

폴리아미드(Polyamide, PA)는 amine기(-NH_2)와 carboxylic acid기(-COOH)를 가지는 모노머가 화학반응하여 생성된 amide기(-CO-NH-)로 이루어진 선상 고분자를 총칭하며, 나일론(Nylon)이라는 상품명으로 잘 알려져 있다[1]. PA는 크게 나누어 환상 락탐의 개환중합 또는 ω-아미노카르복실산의 중축합으로 얻어지는 -[$NH(CH_2)_{n-1}CO$]- 구조인 나일론 6(n=6), 나일론 11(n=11), 나일론 12(n=12) 등과, 디아민과 이염기산의 중축합으로 얻어지는 -[$NH(CH_2)_nNHCO(CH_2)_mCO$]- 구조인 나일론 66(n=6, m=4), 나일론 610(n=6, m=8), 나일론 612(n=6, m=10), 나일론 46(n=4, m=4), 나일론 24(n=2, m=2) 등이 있다(Table 1). PA는 결정성인 열가소성의 수지로서 내한성, 내열성이 우수하여 저온(-60°C)에서 고온(250°C)까지 사용이 가능하며, 내유성, 내약품성, 투명성, 광택성이 좋아 그 사용 용도가 광범위하다[2]. 특히 식품용 기구 및 용기·포장으로는 냉동식품, 액체식품, 레토르트 식품 등의 포장에 다층 필름형태로 사용되고 있으며[3-6], 뒤집개, 국자 등 주방용 조리기구 등의 재질로도 널리 사용되고 있다.

PA 재질 식품용 기구 및 용기·포장 중 원료물질의 식품으로의 이행과 관련 하여는 나일론 6의 원료물질인 카프로락탐에 대한 식품으로의 이행에 관한 연구가 보고된 바 있으며[7-10], 현재 우리나라 및 유럽연합에서는 식품용 기구 및 용기·포장에 대하여 카프로락탐의 용출규격을 각각 15 μg/mL로 설정하여 관리하고 있다[11-12].

최근에는 녹는점이 약 225°C 정도인 나일론 6 보다 녹는 점이 더 높아 고온에서 더욱 안정한 PA의 사용이 증가하

*Correspondence to: Young Ja Lee, Food Additive Standards Division, Korea Food and Drug Administration, Seoul 122-704, Korea
Tel: 82-2-380-1688, Fax: 82-2-354-1399
E-mail: snoopy7@kfda.go.kr

Table 1. Classification of polyamide

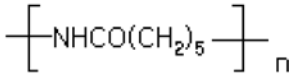
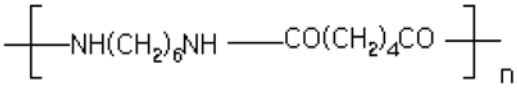
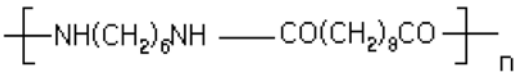
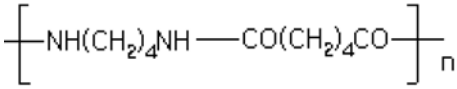
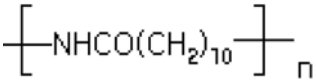
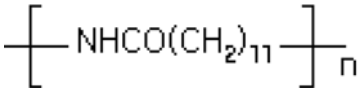
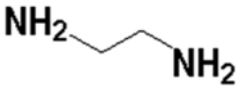
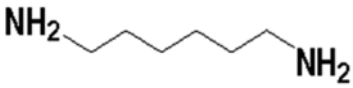
Classification	Monomers	Structures	melting point (°C)
Nylon 6	caprolactam		215-225
Nylon 66	HMDA, adipic acid		255-260
Nylon 610	HMDA, sebacic acid		213-215
Nylon 46	butanediamine, adipic acid		278-290
Nylon 11	aminoundecanonic acid		187
Nylon 12	laurolactam		176-183

Table 2. Chemical structures and physicochemical properties of EDA and HMDA

	EDA	HMDA
Chemical structure		
Synonyms	1,2-Diaminoethane	Hexane-1,6-diamine, 1,6-Diaminohexane
CAS No.	107-15-3	124-09-4
Molecular Weight	60.1	60.1
Feature	colorless liquid	white to yellowish crystals or powder
boiling point (b.p.) or melting point (m.p.)	116°C (b.p.)	42°C (m.p.)
solubility	miscible in water and most polar solvents	freely soluble

고 있으며, ethylenediamine (EDA) 및 hexamethylenediamine (HMDA)이 나일론 24, 나일론 66, 나일론 610 등의 중합에 원료물질로 사용된다. 또한, EDA의 경우에는 분자량이 낮아 여러 가지 PA 제조 공정에서 용매로도 사용될 수 있다(Table 2)[13-15]. 이와 같이 PA 제조과정에서 사용된 EDA 및 HMDA 재질 중 미반응 상태로 잔류할 수 있으며, 식품과 직접 접촉하여 사용되는 PA제 기구 및 용기·포장의 경우 이들 원료물질이 식품으로 이행될 우려가 있다. EDA 및 HMDA의 NOAEL (No observed adverse effect level)은 각각 9.0 및 500 mg/kg b.w./day로 보고되고 있으며, 미국 EPA에서는 EDA를 그룹 D (not classifiable as to a human carcinogenicity)로 분류하고 있다[14,16,17]. 따라서 PA제 기구 및 용기·포장의 안전관리를 위해서는 EDA 및 HMDA에 대한 분석법 확립, 재질 중 잔류량 및 식품유사용매로의 이행량 등에 대한 연구가 시급한 실정이다.

EDA, HMDA과 같은 지방족 디아민의 분석에는 주로 유도체화 반응을 이용한 기체크로마토그래피(gas chromatography (GC)/질량분석기(mass spectrometry (MS)), GC/불꽃이온화검출기(flame ionization detector (FID)법이 보고되고 있다[18-23]. 유럽연합에서는 식품용 용기포장 중 EDA 및 HMDA에 대하여 ethylchloroformate를 이용하여 생성된 디우레탄 유도체를 기체크로마토그래피로 분석하는 방법이 공정규격화 되어있다[24].

본 연구에서는 EDA 및 HMDA에 대한 동시분석법을 확립하고, 국내에서 유통되고 있는 PA 재질의 조리기구에 대하여 EDA 및 HMDA의 식품유사용매별 이행 실태를 조사하였다.

재료 및 방법

실험재료

2008년 3월부터 8월까지 국내 8개 도시(서울, 대전, 대구, 부산, 인천, 광주, 전주, 원주)에 위치한 대형할인매장, 백화점 및 재래시장 등에서 PA 재질 국자, 뒤지개 등 조리기구 124 품목을 구입하여 시료로 사용하였다.

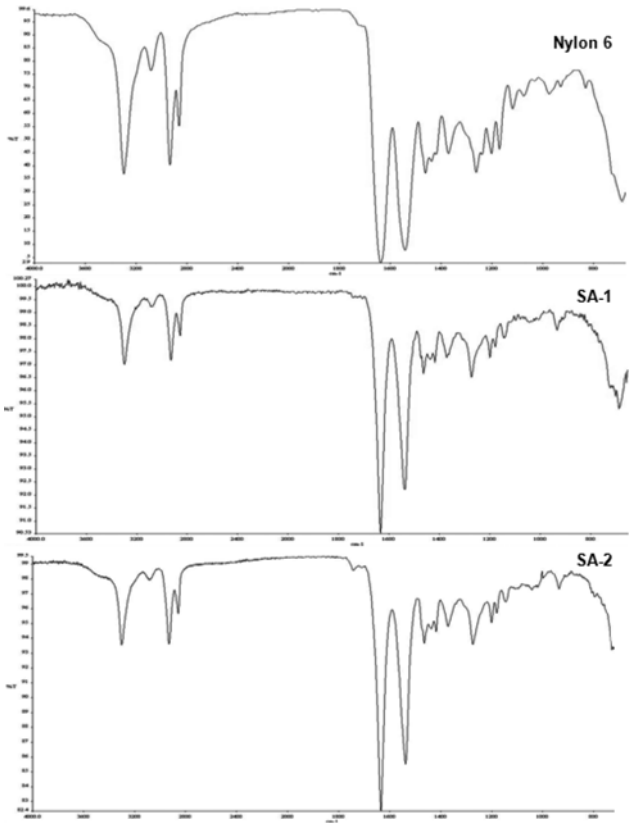


Fig. 1. Representative FT-IR spectra for polyamide and samples.

시약 및 시액

EDA, HMDA 표준품, 내부표준물질로 사용한 1,3-diaminopropane (PDA) 및 디우레탄 유도체화 반응시약인 ethyl chloroformate를 Aldrich사(St. Louis, USA)에서 구입하여 사용하였으며, 암모니아 용액, 초산, 메탄올 등 그 외의 모든 시약은 HPLC용 또는 특급시약을 별도의 정제 없이 사용하였다.

표준용액 및 내부표준용액의 조제

EDA 및 HMDA 표준품 100 mg을 정밀히 달아 메탄올에 녹여 각각 100 mL로 한 액을 표준원액으로 하였다. 각각의 표준원액을 메탄올을 이용하여 EDA의 경우 1, 5, 10, 20, 40 μg/mL 및 HMDA의 경우 0.25, 1.25, 2.5, 5, 10 μg/mL가 되도록 단계별로 희석한 액을 검량선 작성용 표준용액으로 사용하였다. 따로 PDA 표준품 25 mg을 정밀히 달아 물에 녹여 100 mL로 한 액을 내부표준용액으로 사용하였다(250 μg/mL).

시험용액의 조제

현행 식품공전에서 규정하고 있는 시험용액의 조제방법에 따라 시험용액을 조제하였다[11]. 식품유사용매로서 물, 4% 초산, 20% 에탄올을 사용한 경우에는 일정 크기로 자른 시료를 표면적 1 cm^2당 2 mL 비율의 식품유사용매에 담근 후, 시계접시로 덮고 60°C 또는 95°C에서 30분간 방치한 액을 시험용액으로 하였다. 식품유사용매로서 n-헵탄을 사용한 경우에는 일정 크기로 자른 시료를 표면적 1 cm^2당 2 mL 비율의 n-헵탄에 담그어 시계접시로 덮고 상온에서 1시간 방치한 액 25 mL를 100 mL 분액여두에 옮기고 3% 초산 25 mL를 가하여 10분간 격렬하게 진탕한 다음 정치하여 3% 초산 층을 250 mL 분액여두에 옮겼다. 남은 여액에 3% 초산 용액 25 mL를 가하여 위와 동일하게 조작하여 3% 초산 층을 위의 250 mL 분액여두에 합하고, 3% 초산 층에 디에틸에테르 100 mL를 가하여 진탕한 후 3% 초산 층을 취하였다. 세척과정을 2회 반복한 후 3% 초산 층을 모아 3% 초산을 가하여 50 mL로 한 액을 시험용액으로 하였다.

유도체화

20 mL 바이알에 표준용액 및 시험용액 2.5 mL씩을 취하여 각각에 내부표준용액 0.1 mL, 3% 암모니아용액 2.5 mL, 5M 수산화나트륨용액 7.5 mL 및 톨루엔 5 mL를 가하여 혼합하였다. 이 혼합액을 약 1,000 rpm으로 교반하면서 ethyl chloroformate 0.25 mL를 한 방울씩 가하고 15분간 교반하여 반응시켜 분석물질을 디우레탄 유도체화 하였다. 정치 후 상층액 1 mL를 취하여 질소 가스를 이용하여 건조시킨 후 잔류물을 톨루엔 0.5 mL에 녹여 GC/FID 또는 GC/MS 분석에 사용하였다.

분석기기 및 조건

국내 유통 중인 합성수지제 조리기구의 재질 확인을 위하여 MIRACLE TM ATR이 장착된 FT-IR Spectrometer (Perkinelmer, USA)를 이용하여 4000~650 cm^{-1}의 파장범위에서 흡광도를 측정하여 얻어진 spectrum을 IR spectrum library (Spectrum Std V6, Perkinelmer)와 비교하였다.

또한, EDA 및 HMDA의 디우레탄 유도체는 GC/FID (GC-6890, Hewlett Packard, Wilmington, DE, USA)를 이용하여 정량하였으며, 별도로 GC/MS (GC-6890, MS-5973, Hewlett Packard, Wilmington, DE, USA)를 이용하여 검출성분을 확인하였다. GC 컬럼은 HP-5 (30 m × 0.25 mm, 0.25 μm)을 이용하였으며, 오븐 온도는 처음 100°C에서 3분간 머물게 한 후, 1분당 25°C씩 승온하여 270°C에 도달한 후 4분간 유지하였다. 표준용액 및 시험용액은 분할주입법(split 10:1)을 적용하여 1 μL씩 주입하였으며, 운반기체로는 GC/FID의 경우 질소(유량 1.0 mL/min)를, GC/MS의 경우 헬륨(유량 1.0 mL/min)을 사용하였다. 시료주입구의 온도는 250°C였다. 질량분석은 전자충격이온화(electron impact ionization (EI), 70eV) 방식을 적용하였으며, 스캔모드에서의 질량범위는 m/z = 40~300이었다.

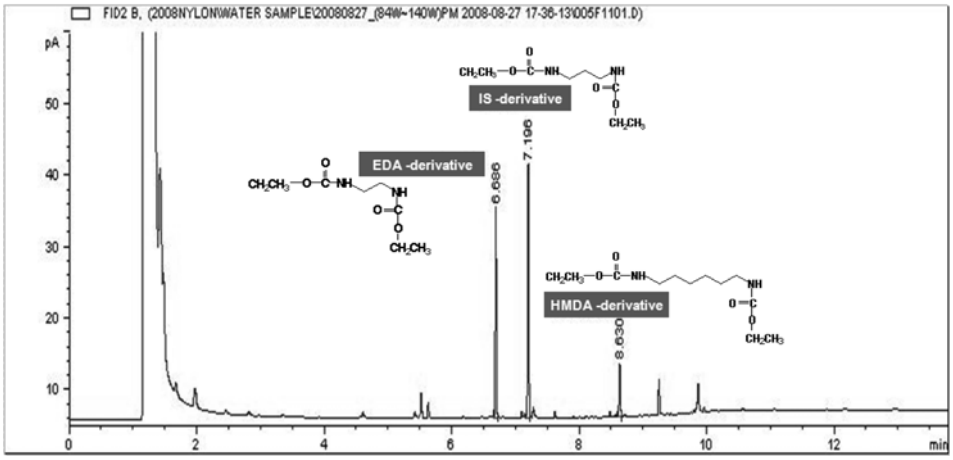


Fig. 2. GC/FID chromatogram for EDA and HMDA standard mixture.

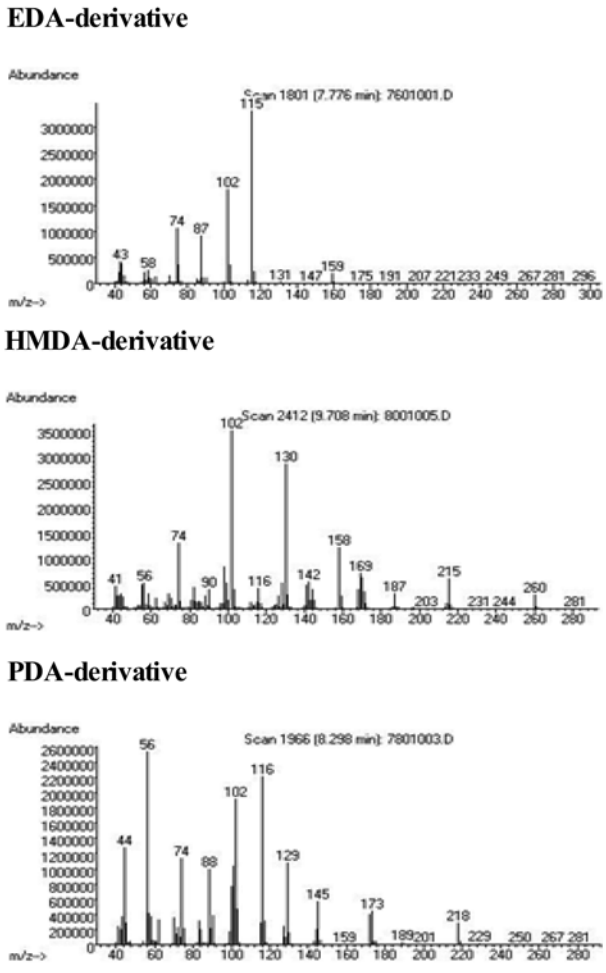


Fig. 3. Electron impact ionization (EI) mass spectra obtained from GC/MS-TIC chromatograms of each standard solution (not shown in here).

결과 및 고찰

시료의 재질확인

분석대상 시료를 FT-IR spectrometer로 분석한 후, 얻어진 스펙트럼을 Library와 비교함으로써 시료의 재질을 확인하였으며, 대표적인 스펙트럼을 Fig. 1에 나타내었다. 분석결과 본 연구의 분석 대상 시료는 모두 PA 재질임을 확인할 수 있었다.

크로마토그램 및 질량스펙트럼

Fig. 2에는 디우레탄 유도체화한 EDA 및 HMDA 혼합 표준용액에 대한 GC/FID 크로마토그램을 나타내었으며, Fig. 3에는 GC/MS 스캔모드로 분석하여 얻은 각 유도체의 질량스펙트럼을 나타내었다. Fig 2 및 Fig. 3에서 보는 바와 같이 디우레탄 유도체화를 통하여 EDA, HMDA 및 내부표준물질인 PDA가 적절히 분리됨을 확인할 수 있었으며, EDA-디우레탄 유도체의 특이이온 m/z = 87, 102, 115, HMDA-디우레탄 유도체의 특이이온 m/z = 74, 102, 130 및 내부표준물질인 PDA-디우레탄 유도체의 특이이온 m/z = 56, 102, 116을 확인할 수 있었다.

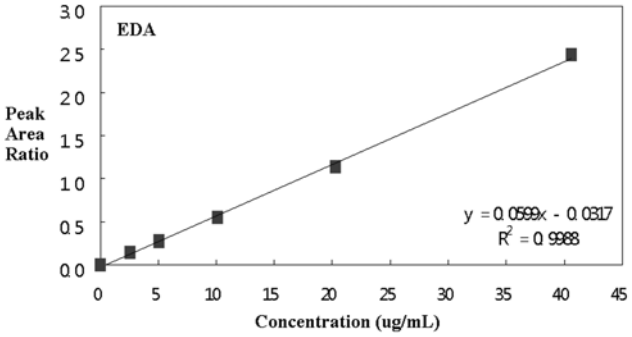
분석법 검증

직선성(linearity)

얻어진 크로마토그램으로부터 내부표준물질인 PDA-디우레탄 유도체의 피크면적에 대한 EDA 및 HMDA-디우레탄 유도체의 피크면적을 각각의 농도에 대하여 plot하여 작성한 검량선을 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 EDA의 경우 0.96 - 40.6 μg/mL의 농도범위에서 r^2 값은 0.9988로 우수한 직선성을 나타내었고 HMDA의 경우에도 0.24 - 10.1 μg/mL의 농도범위에서 r^2 0.9999의 우수한 직선성을 나타내었다

검출한계(limit of detection, LOD) 및 정량한계(limit of quantification, LOQ)

표준용액 분석결과 얻어진 크로마토그램으로부터 signal/noise (S/N) 3에 해당하는 농도를 LOD로, S/N 10에 해당하



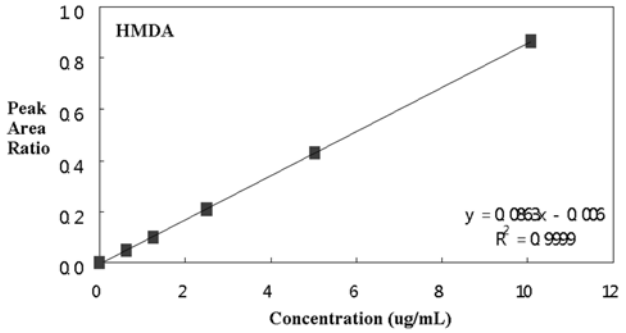


Fig. 4. Calibration curves for EDA and HMDA by GC/FID.

는 농도를 LOQ로 결정하였다. 그 결과, EDA 및 HMDA의 LOD는 각각 0.3 및 0.1 μg/mL이었으며, LOQ는 각각 1.0 및 0.3 μg/mL이었다.

Table 3. Recovery and repeatability (expressed as RSD(%)) determined from the EDA and HMDA spiked food simulants (EDA 10.16 μg/mL and HMDA 2.57 μg/mL)

food simulants	EDA		HMDA	
	Recovery(%)	RSD(%)	Recovery(%)	RSD(%)
Water	108.9 ± 3.24	2.98	87.8 ± 2.04	2.32
4% Acetic acid	90.9 ± 1.82	2.00	91.8 ± 0.61	0.67
20% Ethanol	95.3 ± 5.57	5.84	88.3 ± 0.86	0.97
n-Heptane	100.2 ± 1.98	1.98	89.3 ± 0.87	0.97

회수율(recovery)

식품유사용매로 사용한 물, 4% 초산, 20% 에탄올 및 n-헵탄에 EDA 및 HMDA을 각각 12 μg/mL 및 2.4 μg/mL 농도가 되도록 첨가하여 3회 반복 분석하여 회수율을 검토한 결과, Table 3에 나타낸 바와 같이 모든 식품유사용매에 대하여 88% 이상의 양호한 회수율을 확인할 수 있었다.

반복재현성(repeatability)

식품유사용매별로 3회 반목 실험한 결과의 상대표준편차는 Table 3에 나타낸 바와 같이 모든 식품 유사용매에 대하여 10% 이내로 양호한 재현성을 확인 할 수 있었다.

시료의 분석

PA 재질의 조리기구 124 품목에 대한 물, 4% 초산, 20%

Table 4. Migration levels of EDA and HMDA from PA utensils into various simulants

Type	No. of samples	migration levels (μg/mL)(No. of samples)							
		4% acetic acid		water		20% ethanol		n-heptane.	
		EDA	HMDA	EDA	HMDA	EDA	HMDA	EDA	HMDA
brush	5	ND(5)	ND(5)	ND(5)	ND(5)	ND(5)	ND(5)	ND(5)	ND(5)
cutter	3	ND(3)	ND(3)	ND(3)	ND(3)	ND(3)	ND(3)	ND(3)	ND(3)
ladle	3	ND(3)	ND(3)	ND(3)	ND(3)	ND(3)	ND(3)	ND(3)	ND(3)
skimmer	4	ND(4)	ND(4)	ND(4)	ND(4)	ND(4)	ND(4)	ND(4)	ND(4)
slotted spoon	3	ND(3)	ND(3)	ND(3)	ND(3)	ND(3)	ND(3)	ND(3)	ND(3)
spaghetti fork	7	ND(7)	ND(7)	ND(7)	ND(7)	ND(7)	ND(6) 0.27(1)	ND(7)	ND(7)
spoon	21	ND(21)	ND(21)	ND(20) 2.06 (1)	ND(21)	ND(21)	ND(21)	ND(21)	ND(19) 0.30(2)
tea bag	12	ND(12)	ND(12)	ND(12)	ND(12)	ND(12)	ND(12)	ND(12)	ND(12)
tong	1	ND(1)	ND(1)	ND(1)	ND(1)	ND(1)	0.93(1)	ND(1)	ND(1)
turner	63	ND(63)	ND(63)	ND(62) 1.31 (1)	ND(63)	ND(63)	ND(62) 0.64(1)	ND(63)	ND(56) 0.26-0.44(8)
whisk	2	ND(2)	ND(2)	ND(2)	ND(2)	ND(2)	ND(2)	ND(2)	ND(2)
total	124	ND	ND	ND(122) 1.31-2.06 (2)	ND	ND	ND(121) 0.27-0.93(3)	ND	ND(114) 0.26-0.44(10)

ND : < LOQ (EDA 1.0 μg/mL, HMDA 0.3 μg/mL)

에탄올 및 n-헵탄 4가지 식품유사용매로의 EDA 및 HMDA 이행량 분석결과를 Table 4에 나타내었다.

EDA는 식품유사용매로 물을 사용한 경우 2품목에서만 각각 1.31 μg/mL 및 2.06 μg/mL 수준으로 검출되었으며, 나머지는 모두 불검출이었다. HMDA는 식품유사용매로 20% 에탄올을 사용한 경우 3 품목에서 0.27~0.93 μg/mL 수준, n-헵탄을 사용한 경우 10 품목에서 0.26~0.44 μg/mL 수준으로 검출되었으며, 나머지는 모두 불검출이었다. 본 연구에서 검출된 EDA 및 HMDA의 이행량은 유럽연합에서 설정하고 있는 각각의 이행기준[12] 12 μg/mL 및 2.4 μg/mL와 비교 시 매우 낮은 정량한계 부근의 미미한 수준으로, 이를 통하여 국내 유통 PA 재질 식품용 조리기구는 안전한 것으로 판단되었다.

감사의 글

본 연구는 2008년도 식품의약품안전청 연구개발사업의 연구비지원(08081식품안008)에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

요 약

식품유사용매 중 EDA 및 HMDA 분석법을 확립하고, 국내유통 PA 재질 조리기구 124건에 대하여 식품유사용매별 이행량을 조사하였다. EDA 및 HMDA를 ethyl chloroformate로 디우레탄 유도체화한 후 GC/FID로 정량 또는 GC/MS로 확인하였다. 확립된 분석방법은 EDA 및 HMDA 각각에 대하여 LOD 0.3 μg/mL 및 0.1 μg/mL이었으며, 상관계수(r^2) 0.999이상의 직선성 및 식품유사용매별로 88% 이상의 회수율을 확인할 수 있었다. 확립된 정량분석방법을 적용하여 식품유사용매별 이행량을 조사한 결과, EDA는 식품유사용매로 물을 사용한 경우 2품목에서만 각각 1.31 μg/mL 및 2.06 μg/mL 수준으로 검출되었으며, 나머지는 모두 불검출이었다. HMDA는 식품유사용매로 20% 에탄올을 사용한 경우 3 품목에서 0.27~0.93 μg/mL, n-헵탄을 사용한 경우 10 품목에서 0.26~0.44 μg/mL 으로 검출되었으며, 나머지는 모두 불검출이었다. 본 연구에서 확인된 이행량은 유럽연합의 EDA 및 HMDA 각각의 이행기준인 12 μg/mL 및 2.4 μg/mL과 비교 시 매우 낮은 수준이었다.

참고문헌

1. 김청: 플라스틱 패키징의 기초와 응용. 도서출판(주)포장산업, pp. 80-89 (2003)
2. (주)SK: 플라스틱 해설과 물성집. 한국플라스틱기술정보센터, pp. 287-359 (2006)
3. Gramshaw, J. and Soto-Valdez, H.: Migration from polyamide 'microwave and roasting bags' into roast chicken, *Food Addit. Contam*, **15**, 329-335 (1998)
4. Soto-Valdez, H., Gramshaw, J. and Vandenburg, H.: Determination of potential migrants present in Nylon 'microwave and roasting bags' and migration into olive oil, *Food Addit. Contam*, **14**, 309-318 (1997)
5. Garcia, R., Silva, A., Cooper, I., Franz, R. and Losada, P.: Revision of analytical strategies to evaluate different migrants from food packaging materials, *Trends in Food Science & Technology*, **17**, 354-366 (2006)
6. Lawson, G., Barkby, C. and Lawson, C.: Contaminant migration from food packaging laminates used for heat and eat meals, Fresenius, *J. Anal. Chem*, **354**, 483-489 (1996)
7. Stoffers, N., Brandl, F., Linssen, J. and Franz, R.: Development and validation of analytical methods for monomeric and oligomeric migrants from nylon 12 packaging materials, *Food Addit. Contam*, **20**, 410-416 (2003)
8. Barkby, C. and Lawson, G.: Analysis of migrants from nylon 6 packaging films into boiling water, *Food Addit. Contam*, **10**, 541-553 (1993)
9. Begley, T., Gay, M. and Hollifield, H.: Determination of migrants in and migration from nylon food packaging, *Food Addit. Contam*, **12**, 671-676 (1995)
10. Bradley, E., Speck, D., Read, W. and Castle, L.: Method of test and survery of caprolactam migration into foods packaged in nylon 6, *Food Addit. Contam*, **21**, 1179-1185 (2004)
11. Korea Food and Drug Administration(KFDA): Food Code, KFDA, Seoul, Korea, pp. 7-2-4 (2008)
12. Commission Directive 2002/72/EC of 6 August 2002 relating to plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuff (2002)
13. Kagiya, T., Izu, M., Matsuda, T. and Fukui, K.: Synthesis of polyamides by the polyaddition of bissuccinimides with diamines, *J. Polym. Sci. A-1*, **5**, 15-20 (1967)
14. Sheftel, V.: Indirect food additives and polymers - Migration and Toxicology. Lewis publishers (2000)
15. Piringer, O. and Baner, A.: Plastic packaging materials for food - Barrier function, mass transport, quality assurance and legislation, WILEY-VCH, pp. 331-334 (2000)
16. available online at http://www.access.gpo.gov/nara/cfr/waisidx_07
17. OECD SIDS: Risk Assessment Hexamethylenediamine, UNEP Publications (1996)
18. Skjevrak, I., Brede, C., Steffensen, I., Mikalsen, A., Alexander, J., Fjeldal, P. and Herikstad, H.: Non-targeted multicomponent analytical surveillance of plastic food contact materials : Identifiction of substances not included in EU positive lists and their risk assessment, *Food Addit. Contam*, **22**, 1012-1022 (2005)
19. Akyuz, M. and Ata, S.: Simultaneous determination of aliphatic and aromatic amines in water and sediment samples by ion-pair extraction and gas chromatography-mass spectrometry, *J. Chroma. A*, **1129**, 88-94 (2006)
20. Ata, S.: Simultaneous determination of aliphatic and aromatic amines in ambient air and airborne particulate matters by gas chromatography-mass spectrometry, *Atmos. Environ*,

42, 3809-3819 (2008)
21. Palibroda, N., Brandsch, J., Piringer, O. and Brandsch, R.: Direct analysis of some diamines in food simulants used for migration tests by electrospray ionization tandem mass spectrometry, *J. Mass. Spectrom*, **39**, 1484-1487 (2004)
22. Demertzis, P., Simal-Gandara, J. and Frnaz, R.: A convenient group method for the gas chromatographic determination of aliphatic diamines in the four official EC food simulants, *Deutsche Lebensmittel-Rundschau*, **91(2)**, 35-38 (1995)
23. Lambert, C., Larroque, M., Lebrun, J. and Gerard, J.: Food-contact epoxy resin : co-variation between migration and degree of cross-linking, *Food Addit. Contam*, **14**, 329-335 (1998)
24. DD CEN/TS 13130-21:2005, Materials and articles in contact with foodstuffs - Plastics substances subject to limitation - Part 21: Determination of ethylenediamine and hexamethylenediamine in food simulnats (2005)