

GC/MS에 의한 식품 포장재에 사용되는 접착제의 Toluene diisocyanate 분석

오창환⁴ · 김지영² · 조천호¹ · 박희리³ · 권기성³ · 김미해³ · 명승운^{1*}

¹경기대학교 자연과학부 화학전공, ²(주)랩프런티어 부설연구소,
³식품의약품안전청 식의약품위해성과, ⁴세명대학교 한방식품영양학과
(2005. 5. 1 접수 2005. 10. 10 승인)

Analysis of toluene diisocyanate of adhesives in food contact materials by GC/MS

Chang-Hwan Oh⁴, Ji-young Kim², Cheon-Ho Jo¹, Heera Park³, Ki-Sung Kwun³,
Meehye Kim³ and Seung-Woon Myung^{1*}

¹Department of Chemistry, Kyonggi University, Suwon, Kyeonggi-do, 443-760, Korea

²Research, LabFrontier Corp., Anyang, Kyeonggi-do, 431-082, Korea

³Korea Food and Drug Administration, Eunpyeong-Gu, Seoul, 122-704, Korea

⁴Department of Oriental Medical Food and Nutrition, Semyung University, Jecheon, Chungbuk 390-711, Korea

(Received May 1, 2005, Accepted October 10, 2005)

요 약 : 식품 포장재에 사용되는 접착제의 원료로 사용되는 우레탄의 주원료인 톨루엔 디이소시아네이트(TDI)는 인체에 노출될 경우에 독성을 일으킬 수 있다. GC/MS를 사용하여 식품 포장재에 잔류하는 TDI를 분석하기 위한 시료 전처리 조건과 분석조건을 확립하였다. 포장재 중에 포함된 TDI는 n-헵탄, 4% 아세트산 등과 같은 식품유사용매를 사용하여 추출된 후, 기체 크로마토그래프/질량분석기 (GC/MS)에 의해 분석되었다. 26개의 식품 포장재를 측정 한 결과 10개의 시료에서 0.51~60.88 µg/ml 농도 범위에서 TDI가 검출되었다. 포장재의 절단된 면에 대한 추출 용매의 접촉을 피하고 포장재 면만이 접촉하도록 한 후 추출시간을 달리하면서 실험한 결과 2시간 추출 조건에서도 0.7% 수준으로 감소되어 실제 식품 조리 시에 TDI가 다량 검출될 위험은 미미한 것으로 평가되었다. 본 연구에서 확립된 톨루엔 디이소시아네이트에 대한 분석법은 외국의 유해물질에 대한 관리기준을 만족시키는 정량한계를 확보한 신뢰성 있는 방법으로 추후 관련 연구를 위한 기초 분석기술로 활용도가 높을 것으로 예상된다.

Abstract : A method for determination of toluene diisocyanates (TDI) in toluene diisocyanate (TDI)-based polyurethane (PUR) packing material was investigated, and also the migration of TDI to food was studied. TDI was extracted using food simulants such as n-haptane and 4% aqueous acetic acid. The determinations were performed using gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). One of major components for polyurethane, toluene diisocyanates, were detected in ten samples among twenty six food contact materials with the concentration range of 0.51~60.88 µg/ml. However the highest extracted amount was just 0.7% of 60.88 µg/

★ Corresponding author

Phone : +82-31-249-9647 Fax : +82-31-249-9647

E-mail: swmyung@kyonggi.ac.kr

ml if the contact surface of food packing for extracting liquid was limited to the outer layer without exposure of the cutting edge of food packing multi-layers. The result of this study and the analysis method for TDI diisocyanate will be very useful for further study about food contact material, and the monitoring result could be used for evaluating the safety of food contact material before it is to be used for food, preservation.

Keywords : toluene diisocyanates, food simulant, packing material, hazard, GC/MS

1. 서 론

과거 보관 및 저장 수단으로만 그 용도가 국한되었던 식품 용기가 사회의 변화를 동반한 우리의 의·식·주 생활패턴의 변화로 다양한 형태의 쓰임새로 확대되고 있는 추세이다. 생활수준의 향상과 식생활 패턴에서의 편리성이 강조되면서 식품용 포장재와 용기의 사용이 증가되고, 인스턴트 식품 및 전자렌지로 가열되는 식품의 범위가 지속적으로 확대되고 있다. 또한 가족 단위의 핵가족화, 여성 노동인력의 증가, 소득 수준의 향상 등에 따라 소비자들은 편의 식품을 요구하게 되었으며, 식품 산업의 급속한 발달과 더불어 식품 포장에 화려해지면서 포장재에 사용하는 필름 용 인쇄 잉크 내에 함유되어 있는 용제에 대한 유해성과 식품 포장재의 용제 검출 문제 등에 대한 문제가 제기되기 시작하였다.^{1,2} 식품 포장재 또는 용기로부터 위해 물질이 식품으로 이행되어 소비자들의 건강을 위협하거나 이행된 물질에 의하여 식품의 관능적 품질에 영향을 미치는 등 포장재

또는 용기로부터 위해 가능성이 있는 물질들이 가공, 저장 또는 조리 중 식품으로 이행되는 것에 관한 관심이 증가하고 있다. 식품 포장재는 식품의 다양한 특성을 반영하여 차단성, 인쇄적성, 접착성 등을 향상시키고자 여러 종류의 필름을 적층시켜 제조하므로 포장재뿐만 아니라 포장재에 사용되는 접착제 성분 또한 필름 층을 투과하여 용출될 가능성에 대한 논란 및 용출 가능 유해성분에 대한 규제가 유럽을 중심으로 진행 중에 있다.³ 포장재와 용기에 사용되는 접착제에는 접착제 자체 구성성분, 제조 과정 중에 첨가된 성분들과 외부에서 오염된 위해 관련 성분들이 혼재되어 존재할 수 있다. 이러한 물질들은 대부분 분자량이 작아 제조과정 중의 미반응물, 단량체와 올리고머 또는 반응 부산물 등과 함께 식품 성분과의 반응에 의하여 식품으로 이행될 소지가 있으며, 특히 이러한 물질들은 지방성 식품용 포장재 또는 용기 중의 접착제가 과다 사용되는 경우에 접착제의 유해물질이 과다 용출될 우려가 있다. 또한 서구화 되어가는 식생활 양식의 변화로 인한 전자렌지나

Table 1. A variety of adhesive used for food packaging

구분	개요	주종류	주용도
DRY LAMI	접착제를 FILM에 그라비아 혹은 ROLL 도포하여 열풍 건조기에 의해 접착제의 용제를 완전히 건조시킨 후 타기재를 HEATING ROLL로 압착, 접착시키는 방법	PU 1액, 2액	BOIL식품류 RETORT류
무용제형 DRY LAMI	용제를 함유하지 않은 100% 고형분의 접착제로서 용제 COST 및 건조설비의 절감 효과가 있음.	PU, UV, EB계	스낵, 라면, 냉과류
WET LAMI	종이/종이, 종이/AL박, 종이/셀로판 등의 물을 흡수, 투과하는 재질을 접착하는 용도의 수용성 접착제임.	EVA, ACRYL, PVAc 에멀전	껌류, 담배 포장재
AC제 (Anchor Coating)	AC제는 PRIMER, 접착촉진제라 불리우며, 접착하고자 하는 재질을 표면에 전처리한 후 그 위에 다른 지재를 도포하여 접착시키는 접착제임.	유기TITAN계 PU, IMINE, BUTADIENE계	OPP, PET, Nylon등의 기체에 PE 압출
PRINT LAMI	DRY LAMI의 일종으로서 아트지 등의 인쇄된 종이에 FILM을 합지시켜 표면의 광택, 내수성, INK 보호를 목적으로 사용되는 접착제	EVA, PU, 염화비닐계 EMULSION계	쇼핑백 의약, 화장품포장지 출판물 표지

PU : PolyUrethane, EVA: EthyleneVinylAcetate,
PVAc : PolyVinylAlcohol, EB: Electron Beam

Table 2. Usage of the adhesives for food packaging

구분	적용	FILM구성	적용제품
일반용	과자, 비스킷, 차류등의 스넥 건조 식품류	OPP/CPP, OPP/VMCIP	PU, PE계
BOIL용	햄버거, 과일등의 내산, 내유, 타내식품 내열성 식품류	ON-6, PET/PE, CPP KOP/에바스/PE	PU, PE계
POUCH용	한약, 카레, 조미료, 햄버거, 즉석 식품류등의 내열, 내압, 장기 내용물, 내 PIN BALL성을 요구하는 식품	PET/CPP, Ny, PEPET/PE	2액 PU ,PE
RETORT용		PET/AL/CPP or PE	

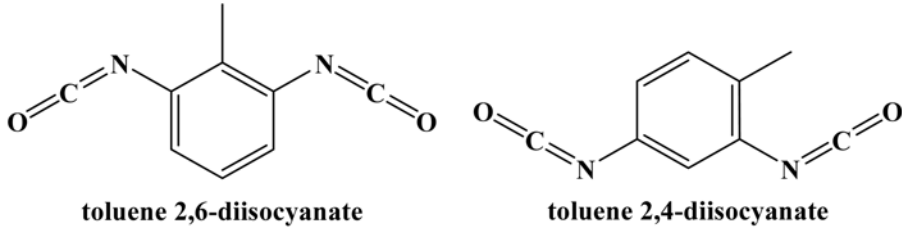


Fig. 1. The chemical structures of toluene diisocyanate isomers.

오븐의 사용 증가로 고온에서 접착제로부터 가열식품으로의 유해물질 이행이 문제될 수 있다. 각종 식품류의 포장에 사용되는 접착제의 종류 및 용도는 다음과 같다 (Table 1, 2).

식품 포장재에 사용되는 접착제의 주 종류는 polyurethane 계통이 60%를 차지하고 있으며, 지방성 식품 및 가열식품인 경우 다층 포장을 해야 하므로 polyurethane의 양이 많아 질 수 밖에 없다. 식품 포장재용 접착제의 주요 구성 성분인 polyurethane은 isocyanate와 polyol의 polymer이기 때문에 aromatic isocyanate에서 primary aromatic amine이 유발될 수 있으므로 isocyanate와 amine은 포장된 식품으로 이행될 수 있는 큰 의심 물질이다. 이러한 isocyanate와 primary aromatic amine들은 암을 유발할 수 있는 물질로 잘 알려져 있으므로 유럽에서는 이에 대한 규제가 마련되어 있다.⁴

생산되는 포장재용 접착제도 제질에 따라, 포장된 식품의 종류, 가열 온도 등 조건에 따라 유해물질이 식품으로 흡수되는 양이 다르기 때문에 제시된 식품 규정을 일률적으로 적용하기에는 한계가 있다. 또한, 전자오븐 레인지와 같이 100°C정도에서 포장된 음식을 요리할 때 포장물질에서 발생하는 잠재적인 유해물질에 대한 연구 사례의 경우, 시중에서 유통되고 있는 편의식품을 전자렌지로 요리할 때 물이 끓는 정도의 온도에서 휘발성 유기화합물이 발생하며, 또한 요리과정에서 발생하는 수분이 포장필름으로 열을 전달하는 중요한 매개물이 됨을 보고한 바 있다. 기름 성분이 있는 요리 시에는 더 높은 온도가 필름에 전이될 수 있으며, 지방 함

량이 높지 않은 식품을 랩 포장하여 냉장 보관 할 시에는 안전하나, 전자렌지에서 사용하거나 지방성식품 사용 시에는, 포장재 첨가물의 이행이 많아질 가능성이 있다는 보고가 있다. 이러한 지방성 식품을 전자렌지로 가열하면 랩 필름 자체가 용융될 뿐 아니라 첨가제 자체가 용출될 가능성이 있음에도 불구하고 국내에서는 이에 대한 연구 및 기준, 규격이 미비한 실정이므로 이에 대한 분석법 확립 및 연구를 통하여 관리 방안 마련을 위한 기초자료 확보가 시급한 실정이다.

TDI는 톨루엔, 산성용액, 또는 MTBE 등을 사용하여 추출한 후, HPLC/UV, GC/FID, GC/ion trap등의 방법을 사용하여 분석되고 있다. 하지만, 이들 방법은 복잡하거나, 직접 포장재에서 분석하는 방법들이 명시되어 있지 않다.⁵⁻¹¹

식품 포장재내 접착제에 사용되는 polyurethane은 isocyanate와 polyol를 사용하여 합성하므로, 이 때 사용되는 isocyanate가 잔류하여 식품으로 전이될 수 있으므로 이에 대한 조사를 위해 식품 포장재에 대한 분석이 필요하다. 본 연구에서 분석된 isocyanate는 2,6-toluene diisocyanate와 2,4-toluene diisocyanate이었으며 Fig. 1과 같다.

2. 실험

2.1. 시약 및 장치

Isocyanate 표준품은 Aldrich(Milwaukee, WI, USA)사의 분석용을 사용하였으며, 시약은 Burdick & Jackson

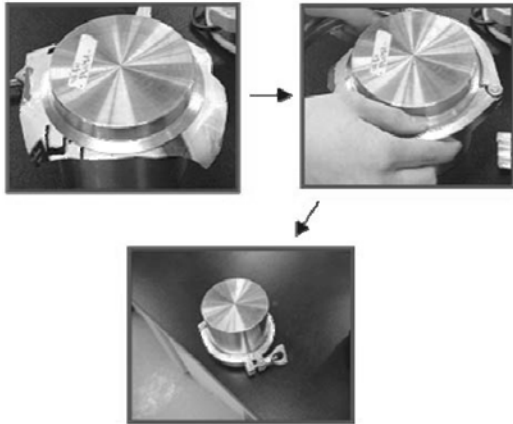


Fig. 2. A extraction tool for the adhesive materials.

(Muskegon, MA, USA), Junsei Chemical(Tokyo, Japan) 사, MBTFA(*N*-methyl-bis-trifluoroacetamide)는 Pierce (Rockford, IL, USA)사에서 구입하여 사용하였다.

실험의 과정에는 감압회전 농축기를 사용하였으며, Eyla의 N-1000 모델을 사용하였다. 표준용액의 조제에서 표준품의 무게측정은 OHAUS사의 EPG214C 모델을 사용하였고, 조제용기는 미국 Supelco 사의 4 ml clear vial을 사용하였다.

분석기기는 Agilent 사의 6890 GC/FID를 사용하였고, GC/MSD는 5973N/GC6890의 모델을 사용하였다. Isocyanate시료의 용출 기구는 자체제작된 것으로서 Fig. 2와 같으며, 지름이 12 cm, 높이가 9.5 cm인 원통형 스테인레스로 만들어졌으며, 접착제 면이 용출액에 닿고 용출액이 흐르지 않도록 나사로 조이도록 되어 있다.

2.2. 실험 재료

Isocyanate 검출을 위해서는 포장재 26 종을 무작위 샘플링하여 포장재 1 cm² 당 2 mL의 식품 유사용매를 사용하였다. 100 cm²의 포장재를 200 mL의 식품유사용매에 침출시켜 이를 침출조건으로 삼았고, 수용성 식품 유사용매인 증류수, 4% acetic acid인 경우 95°C에서 가열한 침출 용액을 가득 채워 온도를 유지하면서 때때로 저어가며 1시간 방치하였다. 지용성 유사용매인 n-heptane인 경우에도 60°C에서 가열한 침출용액을 가득 채워 30분간 방치한 후 이행 물질을 분석하고자 하였다. 검출 된 샘플에 대해서는 식품에 접촉하는 면에 대하여 본 실험에서 사용하고 있는 침출 용액을 사용하여 반복 실험을 시도 하였다.

2.3. 표준 원액 및 표준 용액의 조제

Isocyanate 2종 2,6-toluenediisocyanate와 2,4-toluenediisocyanate을 ethylacetate에 녹여 1000 µg/mL 수준의 표준용액을 만든 후 0.1~10.0(µg/mL) 농도의 혼합용액 또는 단일 용액을 만들어 냉장 보관하면서 갈색바이알에 담아 사용하였다.

2.4. 식품 유사용매에 의한 용출시험

2.4.1. 수용성 식품 유사용매인 4% acetic acid 시료 전처리

포장재의 표면적 1 cm² 당 2 mL의 비율로 가열한 식품유사용매에 시료를 담근 후 뚜껑을 닫고 95°C를 유지하면서 때때로 흔들어주면서 water bath에서 1시간 용출 시킨다. 이 용출액을 분액깔대기로 옮기고 5 M NaOH를 사용하여 pH를 11~12로 맞추고 ethylacetate 100 mL를 넣고 1분간 심하게 흔들어 섞은 후 정치하여 층을 분리시킨다. 아래층(물층)은 다른 분액깔대기에 옮긴다. 위층은 sodium sulfate를 채운 깔대기에 통과시켜 탈수 하고 농축 플라스크에 담아둔다. 물층(아래층)이 남아있는 분액깔대기에 NaCl 5 g을 넣고 세게 흔들어 섞고 위와 같은 조작을 되풀이 한 후 농축 플라스크에 합친 후 2 mL까지 농축시킨다. 다시 ethylacetate 50 mL를 넣어 같은 방법으로 농축시켜 ethylacetate 1 mL로 녹인후 시험용액으로 한다(Fig. 3).

2.4.2. 지용성 식품 유사용매인 n-heptane 시료 전처리

포장재의 표면적 1 cm² 당 2 mL의 비율로 가열한 식

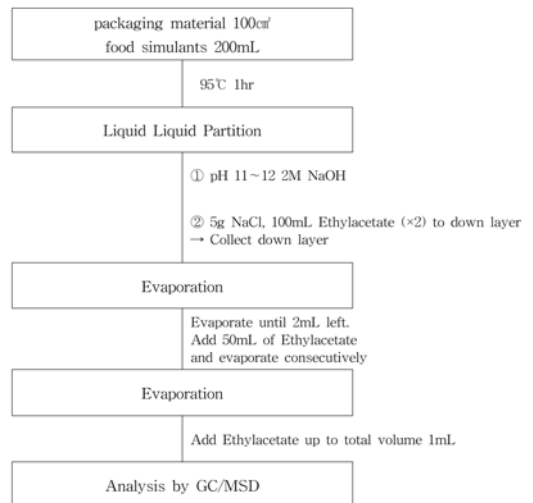


Fig. 3. Sample preparation method for isocyanates analysis of aqueous food simulants.

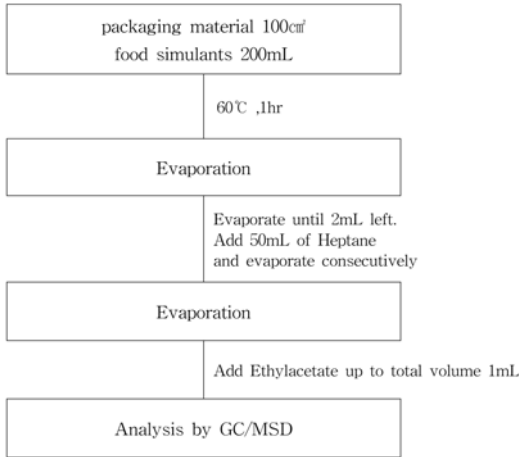


Fig 4. Sample preparation method for isocyanates analysis in fatty food simulants.

Table 3. The operating conditions of the GC/MSD for the TDI analysis

Column	DB-5MS (30 m×0.25 mm I.D., ×0.25 μm <i>d_f</i>)
Column Flow	He 1.0 mL/min
Inj Temp & Inj. mode	260°C splitless mode
Mass Source Temp	260°C
Transfer Line Temp	280°C
Oven Temp	80°C(2 min)→10°C/min↑→280°C(2 min)
Injection Vol.	1 μL

포유사용매에 시료를 담근 후 뚜껑을 닫고 60°C를 유지하면서 때때로 흔들어주면서 water bath에서 1시간 용출 시킨다. 이 용액을 전처리 없이 농축 플라스크에 옮긴 후 2 mL까지 농축시킨 후 다시 n-heptane 50 mL를 넣어 같은 방법으로 농축시켜 ethylacetate 1 mL로 녹인 후 시험용액으로 한다(Fig. 4).

2.5. 기기 분석

GC-MSD 분석조건으로서 시료주입구는 260°C, 컬럼 온도는 80°C에서 2분간 머물다가 분당 10°C로 증가시켜 280°C에서 5분간 머물도록 하여 총 27분 동안 분석하였다. 컬럼은 DB-5MS(30 m×0.25 mm I.D., 0.25 μm film thickness)를 사용하였다. 이동상 기체는 질소를 사용하였으며 1.0 mL/min 유량을 constant flow mode로 흘려주었고, 주입 방법은 비분할(splitless)방법이 사용되었고, 주입량은 1 μL이었다(Table 3).

3. 결과 및 고찰

3.1. GC/MS 결과

2,6-toluenediisocyanate와 2,4-toluenediisocyanate는 각각 9.91분과 10.37분에서 검출되었으며, 완전히 분리되지는 않았지만 정량에는 문제가 없었다(Fig. 5). 각 화합물들은 m/z 174, 145, 118, 132등의 특성이온을 나타내었으며, 정량을 위해서는 Selected Ion Monitoring, SIM이 사용되었으며 위의 특성 이온들이 선택되었다.

3.2. 검량선의 작성 및 검출 한계

Isocyanate를 정량하기 위해서 0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 5.0, 10, 25 μg/mL의 농도에 대해서 검정곡선을 작성하였으며, 2,6-toluenediisocyanate와 2,4-toluenediisocyanate에 대해서 모두 $r^2=0.9941$ 이상의 직선성을 나타내었다(Fig. 6). 한편, 검출한계(Limit of Detection)는 $S/N>3$ 이상이면서 측정값($n=3$)의 상대표준편차(RSD)가 20%이내인 농도를 검출한계로 설정하였으며, 두 화합물에 대하여 모두 0.01 mg/kg이었다.

3.3. 포장재 중 Isocyanate 검출량

식품 용 포장재를 수용성과 지용성 식품 유사용매로 처리하였을 때 용출되는 isocyanate를 GC/MSD에 의해 확인한 후 정량한 결과는 Table 4와 같다. 정성적인 확인은 scan mode 상에서 실시되었으며, 정량은 SIM mode로 행해졌다.

지용성 식품이 담긴 포장재의 경우 수용성, 지용성 유사용매에 모두 isocyanate가 검출 되었으며 단위 면적(cm^2)당 그의 용출량은 Table 5와 같이 수용성 식품 유사용매에서 1.4~144.32 ($\mu g/cm^2$), 지용성 식품 유사용매인 n-heptane에서 1.1~202.76 ($\mu g/cm^2$)이었다. 조리유사 조건인 끓이는 조건 95°C에서 실험하였다. 포장재의 적층 상태가 많을수록 isocyanate의 용출 수준이 높은 것으로 나타났다. 추출 용매에 의한 영향은 수용성 용매에 비하여 상대적으로 지용성 식품 유사 용매인 비극성의 n-heptane에서 용출이 잘되는 것으로 나타났다. 현재 우리나라와 일본에서는 지용성 식품 유사 용매로 n-heptane을 규정하고 있으나 미국이나 유럽에서는 olive oil이나 iso-octane, 95% ethanol 등을 사용하고 있다. 이들 식품 유사용매에 따라 용출되는 양에도 차이가 있겠지만 필름의 적응 구조가 많을수록 및 온도가 높을수록 그리고 추출 시간이 길수록 많은 양의 isocyanate가 이행될 것으로 보인다.

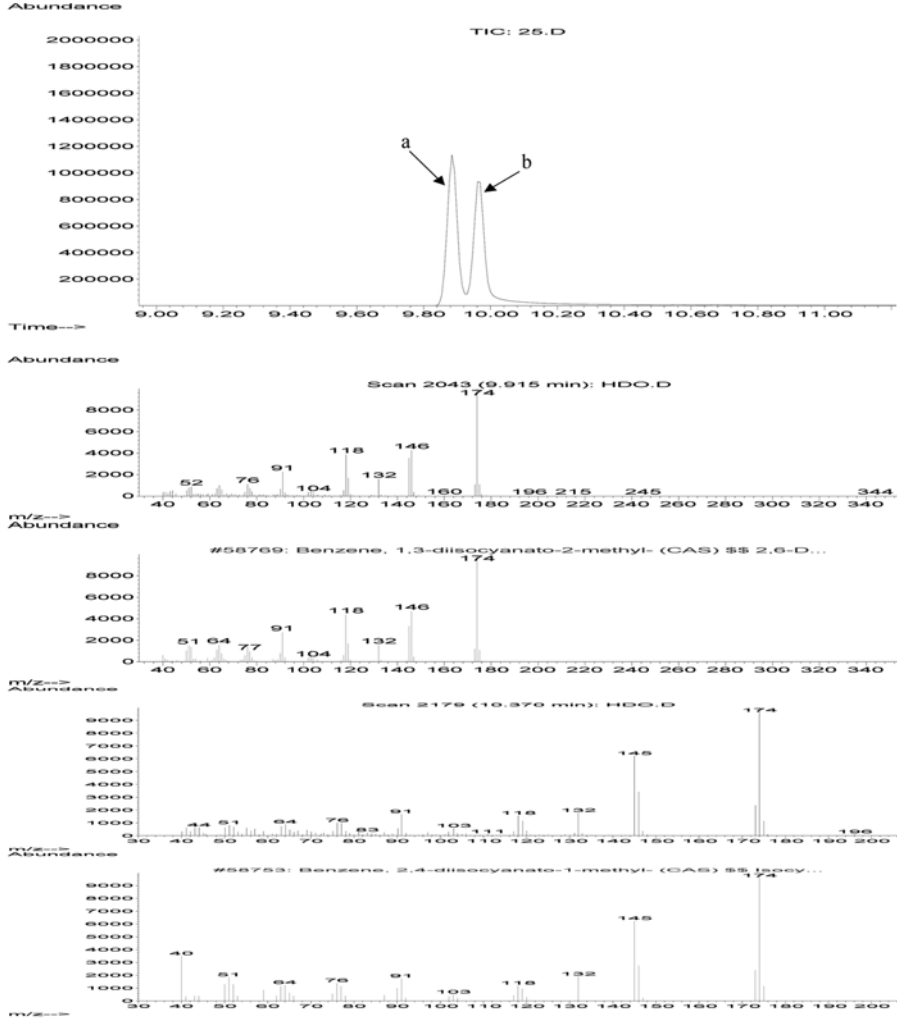


Fig 5. GC/MS chromatogram (upper panel) and mass spectra (lower panel) for the toluene diisocyanates.

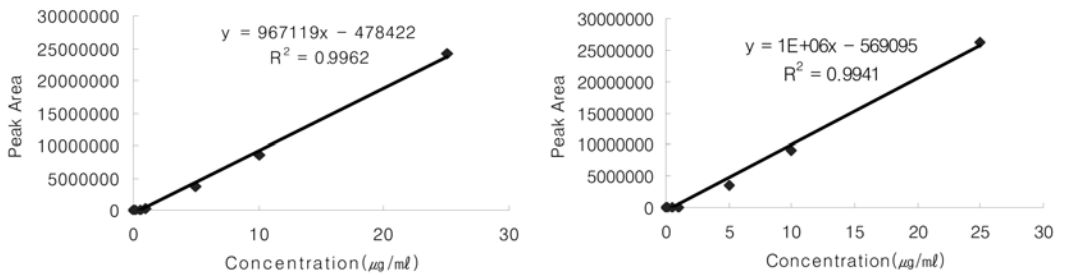


Fig 6. Calibration curves for 2,6-toluenediisocyanate and 2,4-toluenediisocyanate.

3.5. 용출 기구를 사용한 Isocyanate 검출량

포장재 침출 실험 중 가장 적층이 많이 된 포장재를 선정하여 포장재의 절단면이 유사용매에 닿지 않도록

주의하면서 해당 포장재의 면만이 유사용매와 접촉하도록 하여 60°C에서 1시간, 60°C에서 1시간과 2시간, 각각의 isocyanate 용출량을 확인한 결과, 단위 면적 당

Table 4. Isocyanates concentrations originated from the adhesives for food packaging materials

시료	추출 용매		추출 용 매			
	4% A.A($\mu\text{g/mL}$)		D.W($\mu\text{g/mL}$)		Heptane($\mu\text{g/mL}$)	
	2,6-TDI	2,4-TDI	2,6-TDI	2,4-TDI	2,6-TDI	2,4-TDI
PET/OPP	-	-	-	-	-	-
PET/OPP	-	-	-	-	-	-
PET/Ny/LLDPE	18.63	72.16	3.94	8.15	11.65	101.38
PET/Ny/LLDPE	-	-	-	-	-	-
PET/AL/Ny/OPP	-	-	-	-	-	-
OPP/OPP	-	-	-	-	-	-
OPP/OPP	-	-	-	-	-	-
PET/AL/Ny/OPP	-	-	1.14	3.77	0.59	0.99
PET/OPP	-	-	-	-	-	-
Ny/LLDPE	-	-	-	-	-	-
Ny/LLDPE	-	-	-	-	0.56	0.59
Ny/LLDPE	-	-	-	-	-	-
PET/PE/AL/Ny/PE	-	-	0.70	1.29	0.64	0.73
Ny/LLDPE	-	-	-	-	-	-
Ny/LLDPE	-	-	0.64	0.87	1.35	3.63
PET/LLDPE	-	-	1.16	1.95	-	-
Ny/LLDPE	-	-	0.90	1.69	-	-
Ny/LLDPE	-	-	0.74	1.03	0.55	0.61
PET/OPP	-	-	-	-	-	-
PET/OPP	-	-	-	-	-	-
OPP/OPP	-	-	-	-	-	-
PET/OPP	-	-	-	-	1.73	3.80
OPP/OPP	-	-	-	-	-	-
PET/AL/OPP	-	-	-	-	-	-
PET/AL/OPP	-	-	-	-	-	-
PET/Ny/LLDPE	-	-	0.99	1.07	0.67	0.61

2,6-TDI, 2,4-TDI 가 1.08, 1.3 ($\mu\text{g/cm}^2$) 용출됨을 알 수 있었고, 시간이 길어질수록 용출량이 많아짐을 확인할 수 있었다.

4. 고 찰

식품 포장재내 접착제로 사용되는 폴리우레탄의 원료인 isocyanate의 포장재 중의 잔류와 식품으로의 이행에 대해 연구하기 위하여, GC/MS에 의해 분석법을 확립하였다.

국내 식품 포장재에 사용되는 접착제의 60%를 차지하고 있는 polyurethane은 isocyanate와 polyol이 중합된 형태로서 원료 성분인 aromatic isocyanate의 잔류 및 용출이 가능하다. 식품공전의 제 6. 기구 및 용기포장의 기준·규격 중 재질별 규격의 폴리우레탄(Polyurethane: PU)에도 이소시아네이트(isocyanate)의 기준이 1 mg/L로

설정되어있다. 본 연구에서 식품 유사용매를 이용하여 확인·정량한 isocyanate의 경우 2,6-toluene diisocyanate (2,6-TDI) 및 2,4-toluene diisocyanate(2,4-TDI) 두 가지로서 26가지 포장재 시료 중 10가지 포장재에서 0.55~101.38 $\mu\text{g/mL}$ 의 넓은 범위수준으로 검출되었다. 용출조건은 지방성 식품의 유사용매인 heptane과 물에서 가장 많이 용출되어 각각 8종의 시료에서 검출되었으나 4% acetic acid용액에서는 1건에서만 용출되었다. 가장 높은 검출 수준은 PET/Ny/LLDPE 적층 필름에서 heptane 추출 시 검출된 2,4-TDI 101.38 $\mu\text{g/mL}$ (검량선의 농도범위를 벗어난 농도에 대해서는 묽혀서 분석한 후 희석률을 곱해서 농도를 결정)로서 해당 포장재에서는 3가지의 유사용매 시스템에서 두 가지의 diisocyanate가 모두 검출되었다. Heptane에 용출된 TDI의 합인 113.03 $\mu\text{g/mL}$ 은 물에서 검출된 TDI의 합인 12.09 $\mu\text{g/mL}$ 의 9.3배에 이르러 toluene diisocyanate류는 지방성 식품 매질로 용

Table 5. Isocyanates amount per cm² of food packaging materials, originated from the adhesives

시료	추출 용매	추출 용 매					
		4% A.A(μg/cm ²)		D.W(μg/cm ²)		Heptane(μg/cm ²)	
		2,6-TDI	2,4-TDI	2,6-TDI	2,4-TDI	2,6-TDI	2,4-TDI
PET/OPP	-	-	-	-	-	-	
OPP/OPP	-	-	-	-	-	-	
PET/Ny/LLDPE	37.26	144.32	7.88	16.3	23.3	202.76	
PET/Ny/LLDPE	-	-	-	-	-	-	
PET/AL/Ny/OPP	-	-	-	-	-	-	
OPP/OPP	-	-	-	-	-	-	
OPP/OPP	-	-	-	-	-	-	
PET/AL/Ny/OPP	-	-	2.28	7.54	1.18	1.98	
PET/OPP	-	-	-	-	-	-	
Ny/LLDPE	-	-	-	-	-	-	
Ny/LLDPE	-	-	-	-	1.12	1.18	
Ny/LLDPE	-	-	-	-	-	-	
PET/PE/AL/Ny/PE	-	-	1.4	2.58	1.28	1.46	
Ny/LLDPE	-	-	-	-	-	-	
Ny/LLDPE	-	-	1.28	1.74	2.7	7.26	
PET/LLDPE	-	-	2.32	3.9	-	-	
Ny/LLDPE	-	-	1.8	3.38	-	-	
Ny/LLDPE	-	-	1.48	2.06	1.1	1.22	
PET/OPP	-	-	-	-	-	-	
PET/OPP	-	-	-	-	-	-	
OPP/OPP	-	-	-	-	-	-	
PET/OPP	-	-	-	-	3.46	7.6	
OPP/OPP	-	-	-	-	-	-	
PET/AL/OPP	-	-	-	-	-	-	
PET/AL/OPP	-	-	-	-	-	-	
PET/Ny/LLDPE	-	-	1.98	2.14	1.34	1.22	

출될 가능성이 큰 것으로 추정된다. 2,6-TDI와 2,4-TDI는 모두 함께 검출되었으며 mass spectral fragmentation pattern도 두성분이 거의 흡사하여 별도가 아닌 합산에 의한 정량도 가능할 것으로 평가되었다. 두 성분의 분석방법을 고려한 정량한계는 GC-MS SIM으로 약 0.01 μg/mL으로 충분한 정량성을 갖춘 것으로 평가되었다. 상기 113.03 μg/mL의 정량치는 포장지의 면적으로 환산했을 때 202.76 μg/cm²로 계산되었다. 그러나 실험의 조건이 포장재 면만이 용매와 접촉하는 것이 아니라 포장재의 절단된 면까지도 용매와 직접 접촉하게 되는 디자인이었으므로 실제 사용 시의 조건을 감안하여 해당 포장재의 면만이 유사용매인 heptane과 닿도록 하여 60°C에서 1시간과 2시간 용출한 후 TDI를 정량한 결과는 1.08~1.50 μg/cm²로 나타나 포장재의 손상에 의한 내부 접착제 성분의 직접적인 용출만 없다면 TDI의 용출은 심각하지 않은 수준으로 평가된다. 그러나 기타 포

장재에 비하여 고농도의 접착제 합성 출발물질인 toluene diisocyanate가 다량 검출된 사실은 포장재의 적층 공정에 있어 해당 접착제 성분들이 물 또는 알콜 성분들과 반응하여 중합되기 위한 충분한 조건이 확보되지 못하여 해당 성분들이 잔류된 것으로 추정되므로 포장재 제조 과정의 접착 공정에 대한 개선이 필요한 부분으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 2004년도 식품의약품안전청 연구과제비 지원을 받아 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. D. Bello, S. R. Woskie, R. P. Streicher, Y. Liu, M. H.

1. Stowe, E. A. Eisen, M. J. Ellenbecker, J. Sparer, F. Youngs, M. R. Cullen, and C. A. Redlich, *Amer. J. Indus. Med.*, **46**, 480(2004).
2. H. W. Kim , I. S. Cha , J. H. Kim, and K. M. Park, *Korean J. Food Sci. Tech.*, **28**, 1177(1996).
3. K. H. Lee, I. S. Kwak, D. Y. Jeong, D. H. Jeon, J. C. Choi, H. I. Kim, B. H. Choi, C. H. Lee, E. J. Koo, C. W. Lee, *Korean J. Food Sci. Tech.*, **33**, 479(2001).
4. Kertil Svensson, Proceedings from a Nordic seminar, June 2001.
5. A. Marand, D. Karlsson, M. Dalene and G. Skarping, *Anal. Chim. Acta*, **510**, 109(2004).
6. A. P. Bianchi and T. K. B. Joyner, *J. Chromatogr. A.*, **771**, 233(1997).
7. A. P. Damant, S. M. Jickells, and L. Castle *J. AOAC International.*, **78**, 711(1995).
8. M. Boutin, J. Lesage, C. Ostiguy , J. Pauluhn, and M. J. Bertrand, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.*, **71**, 791(2004).
9. T. Zhu, M. Wang, H. Du, F. Wang, S. Mou, and P. R. Haddad *J. Chromatogr. A.*, **956**, 215(2002).
10. S. Gagne, J. Lesage, C. Ostiguy and H. Van Tra, *Analyst*, **128**, 1447(2003).
11. K. Kaaria, A. Hirvonen, H. Norppa, H. Vainio, C. Rosenberg, and P. Piirila, *Analyst*, **126**, 1025(2001).

