

「Application Note」

Headspace 장비를 활용한 식품포장재 중 잔류용제 분석법

• GC Application



Abstract

식품 포장재는 인쇄하는 과정에서 톨루엔을 비롯한 여러 유기용제를 사용한다. 사용된 유기용제는 잔류량을 최소화 하기 위해서 충분한 양생과정이 필요하게 되는데 이를 지키지 않을 경우에 잔류한 유기용제는 포장된 식품으로 이행되어 당해식품의 안전성을 저해할 수 있다.

따라서 식품을 포장하는 포장재 중 식품과 접촉하는 연포장지를 대상으로 잔류용제와 톨루엔의 잔류규격을 설정하고 관리하고 있다.

식품공전에서는 톨루엔에 대해서 $2\text{mg}/\text{m}^2$ 이하로 규제하고 있으며 그 외의 유기용제에 대해서는 한국식품공업협회(한국식품산업협회로 명칭변경) 규격기준으로 잔류용제 전체 합이 $6\text{mg}/\text{m}^2$ 이하로 제한하고 있다. 검사 기준은 자가검사는 월 1회 이상 실시하고 식품위생검사기관에서 년 1회 이상의 공인 검사를 실시하고 그 검사성적서를 보관하도록 하고 있다.

본 시험법은 초자를 사용하는 Headspace 방법 대신 장비를 활용한 방법으로, 분석 효율성과 일관성을 높혀 사용될 수 있도록 하고자 한다. 또한 규격기준 시험법과는 다소 차이가 있으므로 분석법 선택에 참고하기 바란다.

Headspace Instruments



Fig 1. Versa Headspace-ChroZen GC

Versa Headspace Autosampler (P/N: SC150800200)

Static Headspace

Injection Type : Loop (1 ml, standard)

Sample Capacity : 20 vials (22 ml)

Interface : software

In-line regulator(outlet pressure 0-60 psi with mounting)



Fig 2. PAL Headspace-ChroZen GC

ChroZen PAL RSI Autosampler (P/N: 6501011600)

Static Headspace

Injection Type : Smart Syringe (100 ~ 5000 μ l)

Sample Capacity : 180 vials (20 ml, 4 tray holder)

Interface : YL-Clarity software

Headspace Syringe Tool for 2.5 mL syringe

Agitator Module

Vortex Mixer Module

Instruments and Software

· Versa-ChroZen GC System

Item	Description	Part No.
Oven	ChroZen GC Mainframe Assembly with UPC Detector Board Unit	6701012502
Inlet	Capillary Inlet Assembly for ChroZen GC	6701012550
Detector	FID Assembly for ChroZen GC	6701012590
Autosampler	Versa Static Headspace Vial Sampler 230V.	SC150800200
CDS	YL-Clarity software for single instrument of Youngin Chromass GC	5301011020
Column	DB-5MS (30m, 0.32 mm, 0.25 μ m)	1256120170
ACC	Start-up kit (Without GC Capillary Column)	1601011110
	Vials, 22ml headspace, w/20mm top, 125 per pack.	SC144440024
	Vials, 22ml headspace, w/20mm top, for high temperature use (over 225C), 125 per pack. Included with instrument shipment.	SC144440324

Sample Preparation

• 시료채취 기준

당해사의 인쇄한 포장재(ROLL)중에서 랜덤-샘플링하여 바깥부분에서 3 바퀴를 돌려 제거하고, 네겹째(절단되어 입고된 포장재는 중간부분)부터 필요한 양의 시료를 채취한다.

• 전처리 (공전 시험법)

- ① 시료의 인쇄된 부분을 가로 40 cm, 세로 50 cm (0.2 m²)를 적당한 크기(2 cm X 3 cm 정도)로 세절
- ② 500 ml 삼각플라스크에 넣고 실리콘 고무마개로 밀봉
- ③ 테트라하이드로퓨란(내부표준물질) 1 μl를 실리콘 마개를 통하여 주입
- ④ 80°C 건조기에서 30 분간 방치

• 표준품 조제 및 검량선 작성 (공전 시험법)

- ① 실리콘 고무마개로 밀봉한 500ml 삼각플라스크에 톨루엔, 메탄올, 에틸아세테이트, 메틸에틸케톤, 이소프로필알콜을 각각에 0.5 μl, 1.0 μl, 1.5 μl, 2.0 μl를 넣음.
분석 대상 용제는 톨루엔을 포함하여 제조에 사용되는 용제에 따라 가감할 수 있다.
(팁, 분석 대상 용제(6 개) 각 1ml 를 취하여 혼합한 후 혼합액을 각각 3 μl, 6 μl, 9 μl, 12 μl를 취하여 실리콘 고무마개로 밀봉한 500ml 삼각플라스크에 넣음)
- ② 내부표준물질 테트라하이드로퓨란 1 μl를 실리콘 고무 마개를 통해 넣음
- ③ 80°C 건조기에서 30 분간 방치
- ④ 삼각플라스크를 꺼낸 즉시 가스타이트 실린지로 헤드스페이스 부분의 기체 1ml 를 취해서 GC 로 분석
- ⑤ 얻어진 크로마토그램으로부터 피크면적으로 내부표준검량법으로 검량선을 작성
(표준품 농도는 표준품 주입량 x 해당 용제의 비중 / 0.2)

• 시험

전처리에 따라 삼각플라스크를 꺼낸 즉시 가스타이트 실린지로 헤드스페이스 부분의 기체 1ml 를 취해서 검량선 작성과 동일한 방법으로 GC 분석

용제	비중 (g/cm ³)	용제	비중 (g/cm ³)
Toluene	0.867	Methanol	0.792
Iso propyl alcohol	0.785	Ethyl Acetate	0.902
Methyl Ethyl Ketone	0.805	Hexane	0.655
Carbon tetrachloride	1.594	Acetonitrile	0.786
Chloroform	1.498	Cyclohexane	0.655
Dichloromethane	1.326	Acetone	0.788

Table 1. 용제의 비중 (g/cm³)

• 전처리(Headspace 장비 사용 시)

- ① 시료의 인쇄된 부분을 가로 10 cm, 세로 8 cm (0.008 m²)를 적당한 크기로 세절
- ② 20ml 헤드스페이스 바이알에 취한 후 마개를 막음
- ③ 테트라하이드로퓨란(내부표준물질) 1 μℓ를 마개를 통하여 주입
- ④ 샘플 바이알을 장비에 장착

• 표준품 조제 및 검량선 작성 (Headspace 장비 사용 시)

- ① 분석 대상 용제(톨루엔, 메탄올, 에틸아세테이트, 메틸에틸케톤, 이소프로필알콜) 각 1.0 ml 를 취하여 혼합 ⇨ 혼합표준액 A
- ② 혼합표준액 A 2ml 에 heptane 2ml 혼합 ⇨ 혼합표준액 B
- ③ 혼합표준액 B 2ml 에 heptane 2ml 혼합 ⇨ 혼합표준액 C
- ④ 혼합표준액 C 2ml 에 heptane 2ml 혼합 ⇨ 혼합표준액 D
- ⑤ 혼합표준액 D 2ml 에 heptane 2ml 혼합 ⇨ 혼합표준액 E
- ⑥ 혼합표준용액 A, B, C, D, E 를 각각 마개를 한 20ml headspace 바이알에 2.5 μℓ 넣음.
- ⑦ 테트라하이드로퓨란(내부표준물질) 1 μℓ씩을 마개를 통하여 주입
- ⑧ 장비에 장착하여 분석하고 내부표준검량법으로 검량선을 작성

	혼합표준액 A	혼합표준액 B	혼합표준액 C	혼합표준액 D	혼합표준액 E
Methanol	49.500	24.750	12.375	6.188	3.094
IPA	49.063	24.531	12.266	6.133	3.066
MEK	50.313	25.156	12.578	6.289	3.145
EA	56.375	28.188	14.094	7.047	3.523
Hexane	40.938	20.469	10.234	5.117	2.559
Toluene	54.188	27.094	13.547	6.773	3.387

Table 2. 혼합표준액의 농도 (mg/m²)

Methods of Analysis

Headspace conditions	
Valve Oven Temp.	80°C
Transfer Line Temp.	120°C
Platen/sample Temp.	80°C
Sample Equal. Time	30 min
Sample Mixer	On
Loop Volume	1 ml
GC Cycle Time	12 min

Table 3. Versa Headspace conditions

GC/FID conditions	
Column	DB-5 (30m x 0.32mm x 0.25 μ m)
Inlet	Temperature: 230°C Spilt Ratio: 30:1 Injection Volume: 1 ml Carrier Gas: N ₂ (99.999 %)
Oven	Oven temperature program : 50°C(3min) → 15°C/min → 110°C(0 min)
Detector	FID Temperature: 250°C

Table 4. GC/FID conditions

Calibration

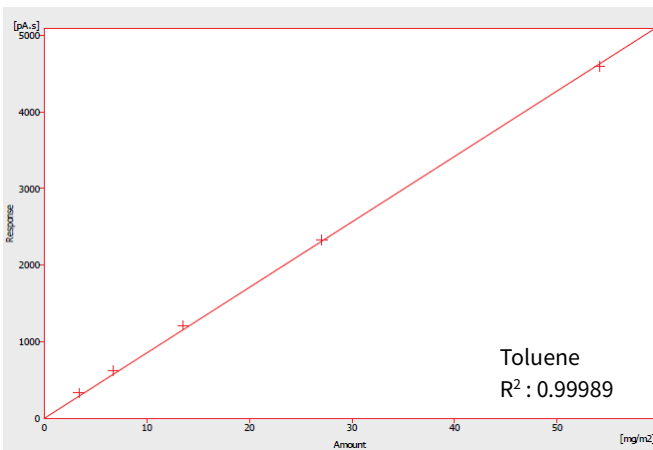
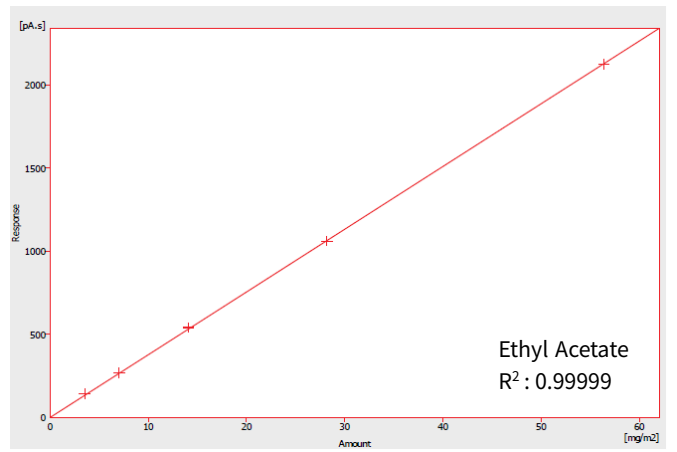
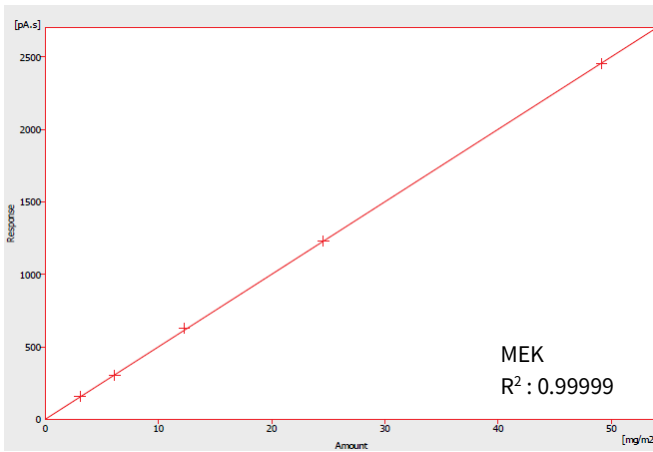
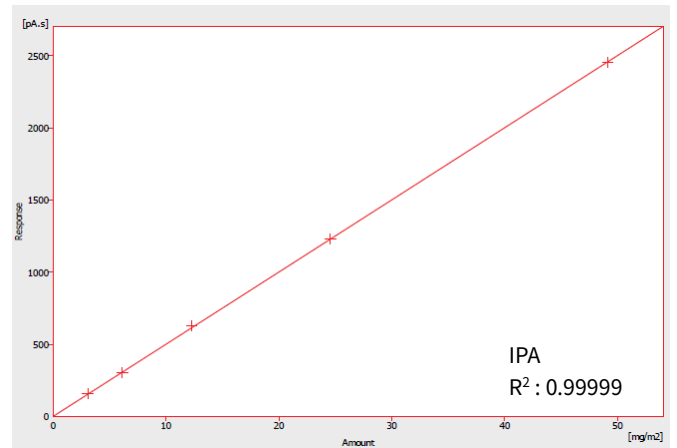
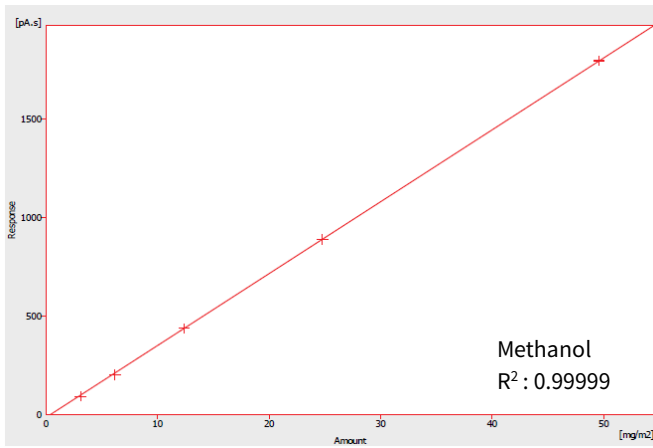


Fig 3. Calibration Curve (Standard 5points)

Result

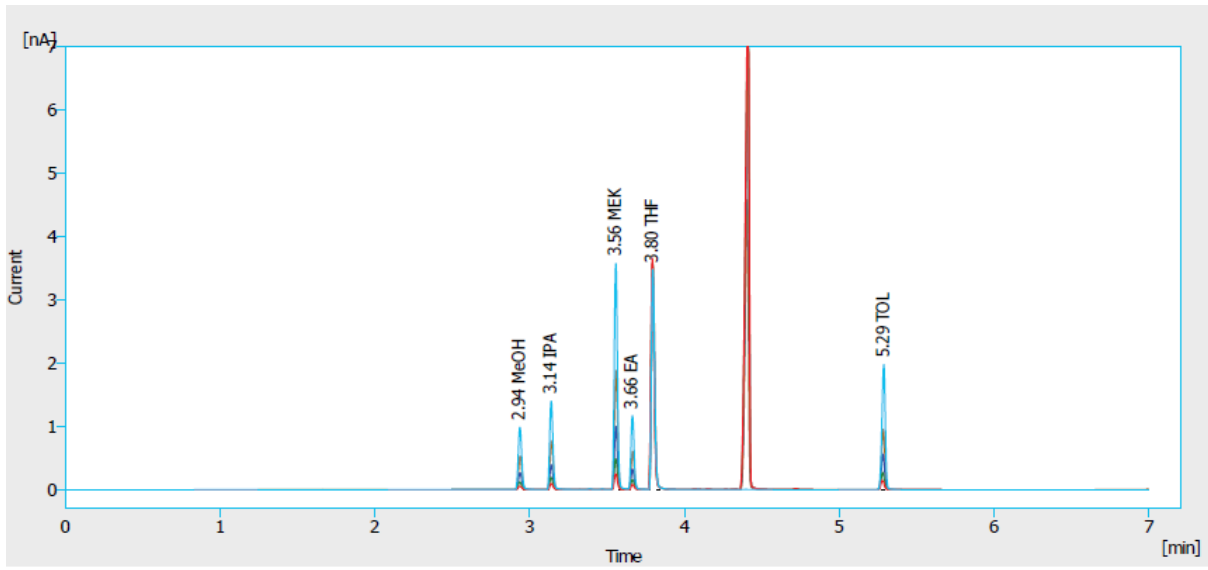


Fig 4. Standard Chromatogram Overlay

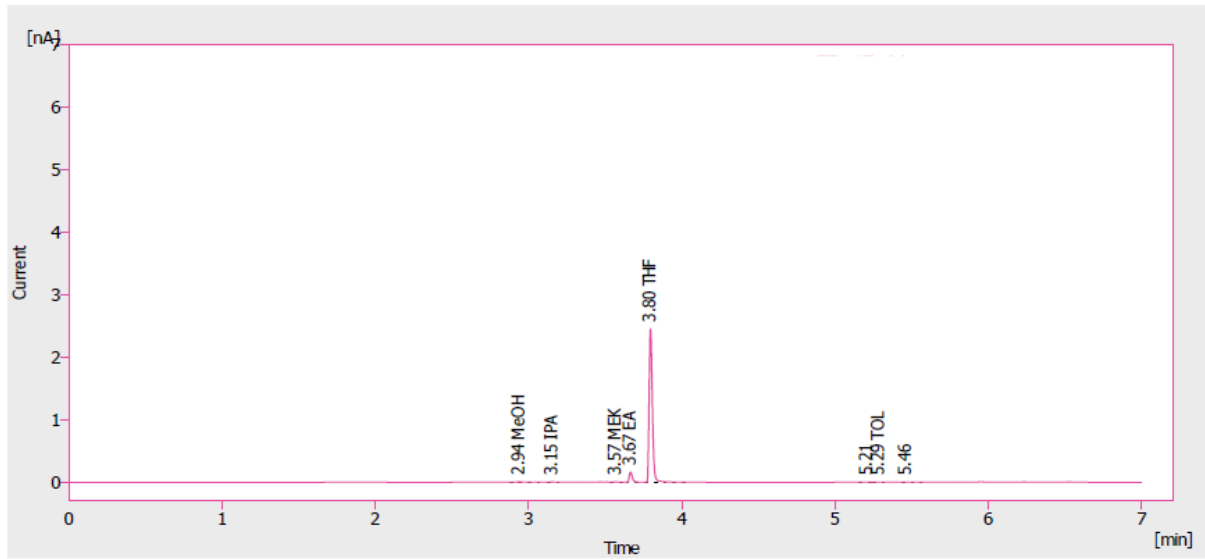


Fig 5. Sample Chromatogram

Conclusion

식품포장재 중 잔류용제에 대한 규격기준은 한국식품공업협회 규격기준으로 제정되었고 식품공전에서는 톨루엔에 대해서만 규격기준을 정하고 있다. 이 시험법은 초자와 오븐으로 시험하게 되어 있어 많은 양의 시료분석에서는 어려움이 있어 자동화된 시험법으로 Headspace 장비를 활용하는 방법을 고안하게 되었다. 하지만 포장지를 담고 가열하는 용기의 용량이 500ml과 20ml로 차이가 커 시험법을 그대로 옮기는 데는 무리가 있어 시험법의 변경이 필요하게 되었고 이를 반영하여 시험법을 정립하게 되었다.

정립된 Headspace-Chrozen GC 시험법은 자동화된 방법으로 결과의 일관성이 뛰어나고 다량의 시료 처리에 효율적이며 검량선을 통하여 잔류량을 한번에 알 수 있는 방법이다. 하지만 규격기준에 따른 시험법과 적부의 결과 차이가 발생하거나 이와 유사한 문제가 발생될 때에는 규격기준 시험법을 준수하기를 권장한다.

또한 식품포장재의 잔류용제는 분석시점, 샘플의 채취시기, 채취방법, 보관방법 등에 따라 동일 시료임에도 그 결과는 다를 수 있다는 점도 유념하여 분석해야 한다.

Reference

- 식품포장재 잔류용제에 대한 규격기준 - 한국식품공업협회 규격기준 1호
- 기구 및 용기포장 공전 - IV 기구 및 용기·포장의 시험법 ▶ 2. 항목별시험법 ▶ 2-14 톨루엔 시험법
- USP<467> Residual Solvents 분석
- 영인크로매스 잔류용제 시험법



14042, 경기도 안양시 동안구 안양천동로 60

TEL: 031-428-8700

FAX: 031-428-8787

E-mail: mkt@youngincm.com

Homepage: www.youngincm.com