J. Fd Hyg. Safety 19(4), 171–175 (2004)

여러 기관의 일반시험법에 의한 식용 타르색소의 규격 비교 시험

신동화† · 김용석[1] · 이영환[2] · 방정호[2] · 엄애선[3] · 신재욱[4] · 이달수[5] · 홍기형[5] · 박성관[5] · 최장덕[5] · 김희연[6]

전북대학교 응용생물공학부(식품공학 전공), [1]전북대학교 바이오식품 소재개발 및 산업화 연구 센터, [2](주)에이엔드에프, [3]한양대학교 식품영양학과, [4]한국식품연구소, [5]식품의약품안전청 식품규격평가부, [6]식품의약품안전청 식품안전평가부

Comparison of General Test Methods of Various Institutions on Synthetic Food Colors

Dong-Hwa Shin†, Yong-Suk Kim[1], Young-Hwan Lee[2], Jeong-Ho Bang[2], Ae-Son Om[3], Jae-Wook Shin[4], Tal-Soo Lee[5], Ki-Hyoung Hong[5], Sung-Kwan Park[5], Jang-Duck Choi[5] and Hee-Yun Kim[6]

Faculty of Biotechnology (Food Science & Technology Major), Chonbuk National University, [1]Research Center for Industrial Development of BioFood Materials, Chonbuk National University, [2]A&F Co., [3]Dept. Food and Nutrition, Hanyang University, [4]Korean Association Food Research Institute, [5]Center for Food Standard Evaluation, Korea Food and Drug Administration, [6]Center for Food Safety Evaluation, Korea Food and Drug Administration

ABSTRACT - An analytical method of nine synthetic food colors in Korea, Japan, Joint FAO/WHO Expert Committee of Food Additives (JECFA), and USA were compared. Contents of water insoluble matter in synthetic food colors tested were not different by general test methods of various organs. Contents of chloride and sulfate salts in Food Green No.3, Food Red No.3, Food Blue No.2, and Food Yellow No.4 slightly differed in various methods, and but up to the standard, and general test methods of JECFA and USA needed far more time. For the measurement of arsenic contents in food colors, colorimetric method in Korea and Japan, and silver diethyldithiocarbamate colorimetric method in USA and JECFA were used, but the standards of them were different. Content of heavy metals was up to the standard, but the methods were used colorimetric method in Korea, atomic absorption method in Japan, and both methods in JECFA and USA.

Key words: synthetic food color, general test method, assay method, food additive code

국민의 식생활 양식이 변화하면서 각종 가공식품이나 인스탄트식품에 대한 소비자들의 수요가 증가하고 있고 이들이 대량으로 생산됨으로써 식품제조가공시 품질보존, 영양향상, 관능적 가치 증진 등의 목적으로 사용되는 식품첨가물의 종류와 소비량이 점차 증가하고 있다. 식품첨가물의 지정 품목 수는 2001년 581품목,[1)] 2002년 601품목,[2)] 2004년 611품목[3)]으로 최근 계속 증가하고 있지만 아직도 식품의 수출·입과 관련한 분야 중에서 통상마찰의 가능성이 큰 요인으로 자리 잡고 있다.

한편 WTO(세계무역기구)의 출범과 함께 SPS협정(위생 및 식물 규제 조치 적용에 관한 협정) 조약이 체결됨에 따라 각 회원국은 식품과 관련된 위생규제가 식품의 자유로운 교역에 장애가 되었다는 인식아래 기준 및 규격을 국제적인 기준이라고 할 수 있는 CODEX(국제식품규격위원회)의 기준 및 규격과 일치하거나 일치시킬 수 없는 경우에는 위해평가를 통한 과학적 근거를 제시하여야 한다.[4)]

따라서 식품의 안전성에 대한 국민의 신뢰를 회복하고 국민이 건전한 식생활을 영위할 수 있도록 보장함과 동시에 국제무역환경에 능동적으로 대처하기 위해서는 우리나라의 현행 식품첨가물 관련 기준 및 규격의 국제화가 요구되고 있다. 이러한 국내·외적인 환경변화에 적극적으로 대처하기 위해서는 다각적인 연구를 통해 국제기준인 CODEX 기준과의 조화방안을 모색함과 동시에 국제적으로 조화가 불가능한 부분을 도출하여 이에 대한 과학적인 근거를 확보하여야 한다.

현재 식용 타르색소로 사용이 허가된 것은 독성시험 결과 안전성이 입증된 것들로서 우리나라에서는 식품첨가물공전에 식용색소적색제2호 등 9종과 그 알루미늄레이크 7종이

†Author to whom correspondence should be addressed.

식품에 사용할 수 있도록 허용되어 각각 사용기준이 설정되어 있다.[3] 식용색소에 대한 연구는 식용색소의 분리 및 정량,[5-7] 식용색소에서 특정 성분의 정량,[8-10] 천연색소와 특성 비교,[11-13] 합성색소의 안전성[14] 등에 대한 연구가 수행되었다. 그러나 여러 국가의 색소시험법에 따라 순도 및 함량을 비교하여 각 기관에 따른 시험법의 차이와 장단점을 비교한 연구는 보고되지 않았다.

따라서 본 연구에서는 국내에 유통되는 식용 타르색소 9종을 수집하여 각 색소의 불순물과 순도를 한국, 일본, Joint FAO/WHO Expert Committee of Food Additives(JECFA) 및 미국의 색소시험법에 따라 비교·시험하였기에 그 결과를 보고한다.

재료 및 방법

실험 재료

실험에 사용한 식용 타르색소 중 식용색소적색제2호는 Roha Dyechem Ltd(Mumbai, India)에서, 식용색소적색제3호, 식용색소청색제1호 및 식용색소황색제4호는 Noveon Hilton Davis Inc.(Cleveland, OH, USA)에서, 식용색소적색제40호, 식용색소적색제102호, 식용색소청색제1호 및 식용색소황색제5호는 BF Goodrich Hilton Davis Inc.(Cincinnati, OH, USA)에서, 식용색소녹색제3호는 Sensient Technologies (Milwaukee, WI, USA)에서 구입하여 사용하였다.

분석방법

식용 타르색소의 물불용물, 염화물 및 황산염, 비소, 중금속 및 비술폰화방향족제1급아민의 함량은 한국의 식품첨가물공전,[2] 일본의 Japan's Specifications and Standards for Food Additives,[15] 미국의 Food Chemicals Codex,[16] JECFA의 Guide to Specifications 및 Compendium of Food Additive Specifications[17] 방법에 따라 시험하여 그 결과를 비교하였다.

결과 및 고찰

물불용물

물불용물은 현행 우리나라의 식품첨가물공전 일반시험법[2]과 각 기관의 시험법이 대체로 동일하고 규격기준이 0.2% 이하로 설정되어 있었으나, 미국방법[16]에서 식용색소적색제2호와 적색제102호에 대한 규격기준이 없었고, 식용색소청색제2호의 규격기준은 0.4% 이하로 설정된 점이 달랐다. 식용색소녹색제3호 등 식용 타르색소 9종에 대해 각 기관의 시험방법에 따라 시험한 결과 물불용물의 함량이 0.001-0.002%로 나타나 모두 규격기준에 적합한 것으로 나타났다 (Table 1).

염화물 및 황산염

한국과 일본은 이온크로마토그라피법,[2,15] 미국[16]과 JECFA[17]는 염화물은 전위차 적정을 이용한 염화나트륨, 황산염은 중량법을 이용한 황산나트륨으로 시험하도록 되어 있어 각 기관별로 시험방법이 다른 것으로 나타났으며, 색소의 종류와 기관에 따라 규격기준이 달랐다. 한편, 미국방법에는 식용색소적색제2호와 적색제102호에 대한 규격기준이 없었다. Goda 등[18]은 표준색소에 색소를 첨가한 회수시험에서 이온크로마토그라피법에 의한 염화물과 황화물의 회수율이 각각 98.4-103.2% 및 100.5-103.7%라고 보고하여 이 방법의 타당성을 입증하였다. Table 2에 나타낸 것처럼 시험결과 9종의 색소 모두 4 기관의 규격기준에 적합하였으나 한국과 일본, 미국과 JECFA의 결과에서 약간 차이가 있는 것으로 나타났다. 한편, 식용색소 청색제2호, 황색제4호 및 적색제102호의 염화물 및 황산염 함량은 1.30-2.79%로서 다른 색소에 비해 상대적으로 높은 것으로 나타났다.

Table 1. Contents of water insoluble matter in synthetic food colors (Unit: %)

Food colors	Korea		Japan		USA		JECFA	
	Range	Result	Range	Result	Range	Result	Range	Result
Green No.3	≤0.2	0.001	≤0.2	0.001	≤0.2	0.001	≤0.2	0.001
Red No.2	〃	0.002	〃	0.002	-	-	〃	0.001
Red No.3	〃	0.001	〃	0.001	≤0.2	0.001	〃	0.001
Red No.40	〃	0.001	〃	0.001	〃	0.001	〃	0.001
Blue No.1	〃	0.001	〃	0.001	〃	0.001	〃	0.001
Blue No.2	〃	0.001	〃	0.001	≤0.4	0.001	〃	0.001
Yellow No.4	〃	0.001	〃	0.001	≤0.2	0.001	〃	0.001
Yellow No.5	〃	0.001	〃	0.001	〃	0.001	〃	0.001
Red No.102	〃	0.001	〃	0.001	-	-	〃	0.002

Table 2. Contents of chloride and sulfate salts in synthetic food colors (Unit: %)

Food colors	Korea		Japan		USA		JECFA	
	Range	Result	Range	Result	Range	Result	Range	Result
Green No.3	≤5	0.53	≤5	0.53	≤15	0.96	≤15	0.96
Red No.2	≤5	0.17	≤5	0.17	-	-	≤15	0.37
Red No.3	≤2	0.50	≤2	0.50	≤13	0.28	≤13	0.28
Red No.40	≤5	0.32	≤5	0.32	≤14	0.36	≤15	0.36
Blue No.1	≤4	0.80	≤4	0.80	≤15	0.73	≤15	0.73
Blue No.2	≤7	1.79	≤7	1.79	≤15	2.60	≤15	2.60
Yellow No.4	≤6	1.30	≤6	1.30	≤13	2.45	≤15	2.45
Yellow No.5	≤5	0.72	≤5	0.72	≤13	0.50	≤15	0.50
Red No.102	≤8	1.88	≤8	1.88	-	-	≤20	2.79

Table 3. Contents of arsenic in synthetic food colors (Unit: ppm)

Food colors	Korea		Japan		USA		JECFA	
	Range	Result	Range	Result	Range	Result	Range	Result
Green No.3	≤4	≤4	≤4	≤4	≤3	≤3	≤3	≤3
Red No.2	〃	≤4	〃	≤4	-	-	〃	≤3
Red No.3	〃	≤4	〃	≤4	≤3	≤3	〃	≤3
Red No.40	〃	≤4	〃	≤4	〃	≤3	〃	≤3
Blue No.1	〃	≤4	〃	≤4	〃	≤3	〃	≤3
Blue No.2	〃	≤4	〃	≤4	〃	≤3	〃	≤3
Yellow No.4	〃	≤4	〃	≤4	〃	≤3	〃	≤3
Yellow No.5	〃	≤4	〃	≤4	〃	≤3	〃	≤3
Red No.102	〃	≤4	〃	≤4	-	-	〃	≤3

[a] Not detected.

비소

한국[2]과 일본[15]의 분석방법은 회화에 의한 비색법으로 거의 비슷하였으며 색소시험법에 분류되어 있었으나, 미국[16]과 JECFA[17]방법은 silver diethyldithiocarbamate에 의한 흡광도 측정법으로서 일반시험법에 분류되어 있었으며, 미국방법에는 식용색소적색제2호와 적색제102호에 대한 규격기준이 없었다. 또한 규격기준도 한국과 일본방법에서는 4 ppm이하로 규정되어 있으나 미국과 JECFA방법에서는 3 ppm이하로 규정되어 있었다. 분석 결과 Table 3에 나타낸 것처럼 모든 시료에서 규격기준에 적합한 것으로 나타났다.

중금속

중금속에 대한 분석방법은 비소의 경우와 같은 방법으로 분류되어 있었다. 한국[2]방법은 비색법, 일본[15]방법은 원자흡광도법, 미국[16]과 JECFA[17]방법은 두 가지 방법을 모두 사용하고 있었다. 납(Pb) 함량에 대한 규격은 한국과 일본이 20 ppm 이하, 미국과 JECFA는 10 ppm 이하로 규정되어 있었으며 분석결과 식용색소 시료 모두 규격기준에 적합한 것으로 나타났다(Table 4). 크롬(Cr)은 한국, 일본 및 미국방법에서 모두 식용색소녹색제3호와 식용색소청색제1호에 대해서만 50 ppm 이하(미국은 0.005% 이하)로 규격이 정해져 있었으며, 다른 색소에 대해서는 규격기준이 정해져 있지 않았다. 분석결과 한국방법에서는 50 ppm 이하, 식용색소녹색제3호와 식용색소청색제1호에 대해서 일본방법에서 각각 1.89, 3.18 ppm, 미국방법에서는 각각 0.0002%, 0.0003% 이하, JECFA방법에서는 각각 1.73, 3.05 ppm으로 측정되어 모두 규격기준에 적합한 것으로 나타났다(Table 4). 한편 미국방법에서는 식용색소 녹색제3호, 청색제2호, 황색제4호 및 황색제5호의 수은(Hg)의 함량이 1 ppm 이하로 규정되어 있었는데 분석결과 모두 검출되지 않았다. 망간(Mn), 아연(Zn), 철(Fe) 등 다른 중금속의 경우도 모두 규격기준 이하인 것으로 나타났다.

비술폰화방향족제1급아민

한국,[2] 일본[15] 및 JECFA[17]방법 모두 290 nm에서 흡광도를 측정하여 aniline 함량(0.01% 이하)으로서 표현하는 점은 같았으나 그 조작법과 해당하는 식용색소의 종류가 약간씩 달랐으며, 미국방법에서는 비술폰화방향족제1급아민 함량을

Table 4. Contents of heavy metals in synthetic food colors (Unit: ppm)

Food colors	Pre-test (using ICP)		Korea			Japan			USA			JECFA		
	Heavy metals (Cr,Cu,As,Cd,Pb,Ni)	Pb	as Pb (≤20)	Cr (≤50)	Others	as Pb (≤20)	Cr (≤50)	Others	Pb (≤10)	Hg (≤1)	Cr (≤0.005%)	Heavy metals (≤40)	Pb (≤10)	Others
Green No.3	2.91	0.57	≤20	≤50	Mn(≤50) ≤50	≤20	1.89	Mn(≤0) ≤2.49	0.27	ND[a]	0.0002%	≤40	0.27	Cr(≤50) 1.73
Red No.2	1.80	1.47	≤20	-	-	≤20	-	-	-	-	-	≤40	0.92	-
Red No.3	1.01	0.42	≤20	-	Zn(≤200) ≤200	≤20	-	Zn(≤200) 1.59	0.33	-	-	≤40	0.33	Zn(≤50) 1.64
Red No.40	1.58	1.21	≤20	-	-	≤20	-	-	0.85	-	-	≤40	0.85	-
Blue No.1	4.16	0.72	≤20	≤50	Mn(≤50) ≤50	≤20	3.18	Mn(≤50) 10.45	-	-	0.0003%	≤40	0.41	Cr(≤50) 3.05
Blue No.2	0.62	0.28	≤20	-	Fe(≤500) ≤500	≤20	-	Fe(≤500) 262.79	0.27	ND	-	≤40	0.27	Hg(≤50) ND
Yellow No.4	0.60	0.08	≤20	-	-	≤20	-	-	0.10	ND	-	≤40	0.10	-
Yellow No.5	0.63	0.29	≤20	-	-	≤20	-	-	0.24	ND	-	≤40	0.24	-
Red No.102	1.38	1.06	≤20	-	-	≤20	-	-	-	-	-	≤40	0.73	-

[a] Not detected.

Table 5. Contents of unsulfonated primary aromatic amines in synthetic food colors

Food colors	Korea		Japan			USA		JECFA	
			Result						
	Range (as aniline, absorbancy 0.405)	Result (as aniline)	as aniline ≤0.01% (Absorbancy 0.405)	α-naphthyl amine (≤10μg/g)	p-cresidine (≤10μg/g)	Range	Result	Range (as aniline, Absorbancy 0.405)	Result (as aniline)
Green No.3	-	-	-	-	-	-	-	≤0.01%	ND
Red No.2	-	-	0.0001	ND[a]	-	-	-	"	0.0005
Red No.3	-	-	-	-	-	-	-	"	0.0003
Red No.40	≤0.01%	0.0002	0.0002	-	0.12	-	-	"	0.0003
Blue No.1	-	-	-	-	-	-	-	"	0.0001
Blue No.2	-	-	-	-	-	-	-	"	0.0001
Yellow No.4	-	-	0.0001	-	-	-	-	"	0.0001
Yellow No.5	≤0.01%	0.0003	0.0003	-	-	-	-	"	0.0004
Red No.102	≤0.01%	0.0002	0.0002	ND	-	-	-	"	0.0004

[a] Not detected.

측정하는 내용이 수록되어 있지 않았다. Table 5에 나타낸 것처럼 한국방법에서 식용색소 적색제40호, 황색제5호, 적색제102호에 대해 각각 0.0002, 0.0003, 0.0002%로서 규격기준 이하였다. 일본방법에서는 이들 색소에 대하여 한국방법과 함량이 같았고, 이들 외에 적색제2호, 황색제4호에 대해 각각 0.0001, 0.0001%로서 모두 규격기준에 적합한 것으로 나타났으며, 식용색소 적색제2호와 적색제102호의 경우 α-naphthylamine이 불검출되어 규격기준(≤1.0 μg/g) 이하인 것으로 나타났고, 식용색소 적색제40호의 경우 *p*-cresidine 함량이 규격기준(≤10 μg/g) 이하인 0.12 μg으로 나타났다. JECFA방법에서는 검사 시료 모두 ND-0.0005%로서 규격기준(≤0.01%) 이하인 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 식품의약품안전청의 2003년 용역연구사업의 연구비 지원에 의하여 이루어진 연구결과이며 이에 감사드립니다.

국문요약

국내에서 유통되는 식용 타르색소 9종에 대하여 한국, 일본, 미국 및 JECFA의 색소시험법에 따라 비교·시험하였다. 식용색소의 물불용물 함량은 각 기관의 시험법에서 차이가 없었으며, 모두 규격기준에 적합하였다. 식용색소 녹색제3호, 적색제3호, 청색제2호 및 황색제4호의 염화물 및 황산염 함량은 각 기관의 방법에 따라 약간 달랐지만 모두 규격기준에 적합하였고, JECFA와 미국방법에서는 분석하는데 시간이 더 많이 소요되었다. 비소 함량은 한국과 일본에서 비색법으로 비교하였으며, 규격기준이 미국 및 JECFA와 달랐다. 중금속 함량은 모두 규격기준에 적합하였으나 한국은 비색법, 일본은 원자흡광도법, 미국과 JECFA는 두 가지 방법을 모두 사용하였다. 비술폰화방향족제1급 아민의 함량은 분석시료 모두 0.0005%(aniline으로서)이하로서 규격기준(0.01%이하)에 모두 적합하였다.

참고문헌

1. Korea Food and Drug Administration: Food Additives Code. Moonyoungsa, Seoul, Korea (2001).
2. Korea Food and Drug Administration: Food Additives Code. Dongwonmunhwasa, Seoul, Korea (2002).
3. Korea Foods Industry Association: Food Additives Code. Moonyoungsa, Seoul, Korea (2004).
4. Joint FAO/WHO Expert Committee of Food Additives: Summary of evaluation performed by the Joint FAO/WHO Expert Committee of Food Additives. Rome, Italy (1996).
5. Evans, L.: Separation and quantitation of components in FD&C Red No. 3 using capillary electrophoresis. *J. Chromatography.* **991**, 275-280 (2003).
6. Yang, H.C. and Heo, N.C.: Determination of synthetic food colors by HPLC with photodiode array detector. *Korean J. Food Sci. Technol.* **31**, 30-35 (1999).
7. Park, S.K., Hong, Y., Jung, Y.H., Lee, C.H., Yoon, H.J., Kim, S.H. and Lee, J.O.: Optimization of HPLC method and clean-up process for simultaneous and systematic analysis of synthetic color additives in foods. *Korean J. Food Sci. Technol.* **33**, 33-39 (2001).
8. Fratz, N.R. and Bailey, Jr, J.B.: Determination of *p*-cresidine in FD&C red No. 40 by the diazotization and coupling procedure followed by reversed-phase high-performance liquid chromatography. *J. Chromatography*, **405**, 283-294 (1987).
9. Fratz, N.R., Baczynskyj, W.M., Miller, G.C. and Bailey, Jr, J.E.: Isolation, characterization and determination of trace organic impurities in FD&C Red No. 40. *J. Chromatography,* **467**, 167-176 (1989).
10. Kusaka, T., Matsufuji, H., Chino, M., Kato, Y., Nakamura, M., Goda, Y., Toyoda, M. and Takeda, M.: Isolation, identification and determination of a magenta subsidiary colour in Food Blue No. 1 (Brilliant Blue FCF). *Food Additives and Contaminants*, **16**, 501-507 (1999).
11. Kim, Y.H. and Lee, S.S.: A study of greenish pigments from *Rhodoseudomonas viridis* by acetone extraction: Characteristics of potential food colorant. *Korean J. Food Sci. Technol.* **26**, 93-97 (1994).
12. Kim, H.G., Kim, O.D. and Lee, S.J.: Characterization of natural *Gardenia* color with synthetic color. *Korean J. Food & Nutr.* **11**, 506-512 (1998).
13. Yoon, H.H. and Kim, M.S.: Some natural food colorants. *Food Ind. Nutr.* **4**, 24-34 (1999).
14. Dees, C., Askari, M., Garrett, S., Gehrs, K., Henley, D. and Ardies C.M.: Estrogenic and DNA-damaging activity of Red No. 3 in human breast cancer cells. *Environ. Health Perspect.* **105**, 625-632 (1997).
15. Japan Food Additives Association: Japan's Specifications and Standards for Food Additives, 7th Ed. Tanaka Pub. Co., Tokyo, Japan (2000).
16. National Academy of Sciences: Food Chemicals Codex. National Academy Press, Washington, D.C. USA (1996).
17. Food and Agriculture Organization of the United Nations: Guide to specifications 5 Rev. 2. Joint FAO/WHO Expert Committee of Food Additives. Rome, Italy (1991).
18. Goda, Y., Takano, T., Sato, K., Kamikura, M. and Yoshinira, K.: Determination of chlorides and sulfates in food colors by ion chromatography. *J. Food Hyg. Soc. Japan*. **29**, 325-330 (1988).