J. Fd Hyg. Safety
Vol. 23, No. 3, pp. 218~221 (2008)

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

국내 유통 나무젓가락 중 이산화황 이행량에 관한 연구

박나영 · 윤혜정 · 전대훈 · 최현철 · 엄미옥 · 김형일 · 성준현 · 최현락 · 이영자*
식품의약품안전청 식품평가부 용기포장과

The Study on the Migration of Sulfite in Commercial Wooden Chopsticks

Park Na Young, Yun Hae Jung, Jeon Dae Hoon, Choi Hyun Cheol, Eom Mi Ok, Kim Hyung il, Sung Jun Hyun, Choi Hyun Rock, and Lee Young Ja*
Food Packaging Division, Department of Food Safety Evaluation Korea Food and Drug Administration
(Received July 21, 2008/Revised August 17, 2008/Accepted September 1, 2008)

ABSTRACT – The levels of sulfites in wooden chopsticks were analyzed using two different methods, distillation-alkali titration and ion chromatography. According to the two methods, Sulfur dioxide (SO_2) was validated by 0.6 and 0.2 μg/ml of limit of detection (LOD), 1.8 and 0.5 μg/ml of limit of quantification, (LOQ) and a $R^2 > 0.998$ for linearity, respectively. The recoveries of SO_2 from food simulants spiked ar levels of 100 ppm were 70.2-100.2%. 158 samples of wooden chopsticks were monitored the migrated amounts of sulfites. Sulfites were detected in 30 samples in ranged of 0.6 to 15.5 ppm. Maximum migration level, 15.5 ppm of sulfites was considered giving no harmful effect to human since it was reached 5.5% of estimated SML.

Key words: Wooden chopstick, Sulfur dioxide

최근 식품용 나무젓가락 중 일부가 제조과정에서 아황산염류를 함유한 용액에 침지하여 표백의 목적으로 사용되고 있는 사례가 언론 보도되었다. 아황산염류는 주로 식품첨가물로서 식품제조 가공 시에 보존료, 표백제, 산화방지제의 용도로 사용되고 있으며, FAO/WHO에서는 아황산염류의 ADI를 이산화황으로서 0.7 mg/kg b.w/day로 정하고 있다. 그러나 피부, 호흡기나 위장장애가 나타날 수 있으며[1-3], 일부 민감한 사람에게는 알레르기 반응을 일으킬 수 있어[4] 많은 나라에서 식품 종류에 따른 사용량을 규정하고 있다[5].

이산화황의 분석방법으로는 Monier-Williams method[6], photometry[7], ion chromatography[8], flow injection method[4], gas diffusion membrane method[9]등이 개발되어 보고되고 있으나, 아직 적정법이 가장 널리 사용되고 있으며, 모니어 윌리암스변법 및 산 증류 이온 크로마토그래피법 및 Liquid chromatography를 이용한 식품 및 생약재 중에 잔류하는 이산화황의 모니터링이 보고되고 있다[10,11].

*Correspondence to: Youngja Lee, Food Packaging Division, Korea Food and Drug Administration 194 Tongilno, Eunpyunggu, Seoul, 122704, Korea
Tel:82-2-380-1696, Fax:82-2-358-0525
E-mail : snoopy7@kfda.go.kr

2002년 일본의 경우, 수입되는 나무젓가락에서 이산화황이 35~1100 μg/g 검출되어[12] 식품용 나무젓가락 중 이산화황에 대하여 용출기준(12 mg/매 이하)이 설정된 바 있다. 그러나 현재 국내에서는 식품용 나무젓가락 중 이산화황에 대한 모니터링 연구가 전무한 상태로 본 연구에서는 식품용 나무젓가락(1회용 포함) 중 이산화황에 대한 분석방법을 확립하고, 확립된 분석방법을 이용하여 국내 유통중인 식품용 나무젓가락(1회용 포함)에 대한 이산화황 이행량 실태조사를 통한 안전관리 방안을 마련하고자 하였다.

재료 및 방법

실험 재료

국내 9개 지역(서울, 부산, 대구, 대전, 인천, 광주, 담양, 청주, 원주)에서 식품용 나무젓가락(일회용 젓가락 포함) 총 158품목을 구입하여 분석대상 시료로 사용하였다.

표준품 및 시약

표준물질로는 Sodium hydrogensulfite (wako, Japan)을 사용하였으며, 이온크로마토그래피 이동상에 사용한 sodium carbonate, sodium hydroxide, 물은 모두 HPLC 급을 사용하였으며 통기증류알칼적정법에 사용한 과산화수소, 인산, 수산화나트륨 등의 모든 시약은 특급시약을 사용하였다.

표준용액의 조제 및 검량선 작성

Sodium Hydrogensulfite 100/F mg(이산화황으로서 100 mg)을 정밀히 달아 1% triethanolamine (TEA) 용액 100 ml에 녹여 1000 ppm의 표준원액을 조제하였다. 이 표준원액을 1% TEA로 희석하여 2, 10, 50, 100, 200 ppm 농도의 표준용액을 만들어 통기증류알칼리적정법의 검량선 작성에 이용하였으며, 0.5, 5, 25, 50, 100 ppm 농도의 표준용액을 만들어 이온크로마토그래피의 검량선 작성에 이용하였다.

※표준품의 표정

아황산수소나트륨($NaHSO_3$) 약 0.5 g을 정밀히 달아(w) 물 100 ml에 녹이고, 그 중 10 ml를 취해서 0.05M Iodine 용액 15 ml와 염산 2 ml를 가해서 0.1M 티오황산나트륨으로 적정하였다. 이때 소비된 티오황산나트륨 양을 a ml, 공시험에서 소비된 양을 b ml로 하여 아래식으로 계산하여 아황산수소나트륨 중 이산화황의 양을 F로 구하였다.

$$F = 3.2 \times f \times (b-a) \times 10/w/1000$$

시험용액의 조제

네슬러관에 물 50 ml를 넣고 95°C로 가열한 액에 검체인 나무젓가락 1매를 둘로 꺾어 침지하고 95°C를 유지하면서 30분간 용출하고 물을 가하여 50 ml로 한 액을 시험용액으로 하였다.

분석 장비 및 조건

나무젓가락 중 이산화황 측정은 상기 방법에 의해 조제된 표준용액과 시험용액을 통기증류알칼리 적정법과 이온크로마토그라피법으로 정량하였다.

통기증류알칼리적정법은 증류장치(Fig. 1)를 이용하여 통기용 둥근플라스크에 상기 방법에 의해 조제된 표준용액과 시험용액 25 ml, 에탄올 2 ml, 소포용 실리콘오일 2방울 및 25% 인산 10 ml를 넣고 질소가스 0.5~0.6 *l*/min의 속도로 주입하면서 15분간 가열하여 0.3% 과산화수소 10 ml를 넣은 포집용 플라스크에 이산화황을 포집하였다. 이때 0.3%과산화수소는 포집하기 전 메틸레드메틸렌블루혼합시액 3방울 가하고 0.001 N 수산화나트륨용액을 1~2방울 가하여 액의 색이 올리브그린이 되도록 하여 사용한다. 시험용액 대신에 물을 사용하여 공시험으로 하고 이산화황 함량을 다음과 같이 계산하였다.

$$\text{이산화황(mg/ml)} = \frac{(a-b)\times f\times 320}{c}$$

a : 시험용액의 0.01 N수산화나트륨용액 소비량(ml)
b : 공시험용액의 0.01 N 수산화나트륨용액 소비량(ml)
c : 증류에 사용한 시험용액의 양(ml)
f : 0.01N 수산화나트륨용액의 역가

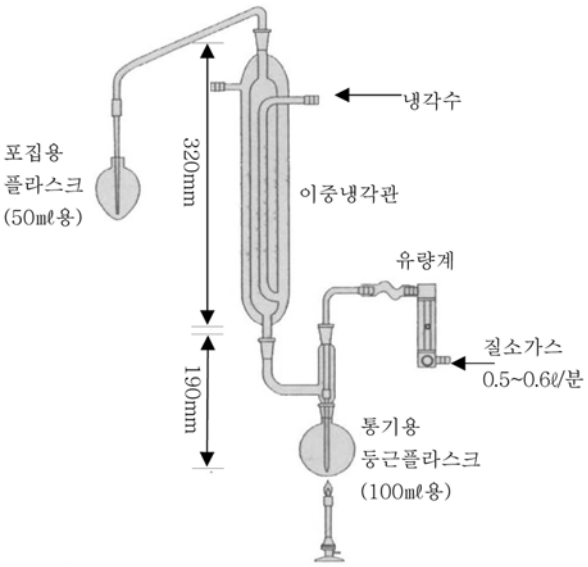

Fig. 1. The apparatus for distillation-alkali titration method.

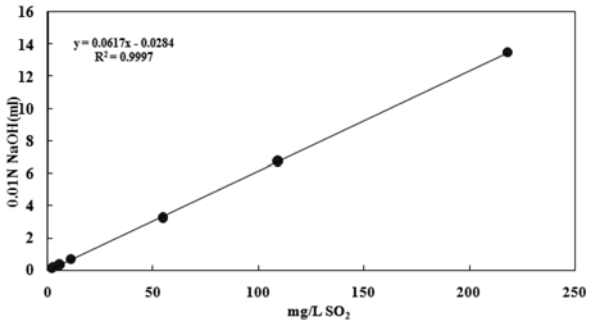

Fig. 2. Calibration curve of SO_2 by distillation-alkali titration method.

Table 1. Ion chromatography analytical conditions for determination of SO_2

Instrument	IC
Detector	Suppressed Conductivity Detector
Column	IonPac AS9-HC(4mm × 200 mm)
Mobile phase	8mM sodium carbonate +1.5 mM sodium hydroxide
Flow rate	1 ml/min
Injection vol.	50 μl

이온크로마토그래피법 Table 1의 기기분석 조건에 따라 IC (ICS-1500, Dionex, USA)를 이용하여 수행하였다.

결 과

분석법 검증

이산화황 농도별 표준용액에 대하여 통기증류알칼리적정법으로 분석하여 얻어진 적정량을 해당성분의 농도에

대하여 검량선을 작성한 결과, 2-200 μg/ml 농도범위에서 각각 0.9997의 우수한 직선성을 나타내었다(Fig. 2).

이산화황의 표준용액을 증류하여 포집 시 0.3% 과산화수소수의 색이 최초 변하는 농도를 검출한계(Limit of Detection, LOD)로, 3배에 해당하는 농도를 정량한계(Limit of Quantification, LOQ)로 하였다. 그 결과 이산화황에 대한 본 분석법의 검출한계 및 정량한계는 각각 0.6 μg/ml 및 1.8 μg/ml였다.

이산화황의 표준용액에 대한 이온크로마토그램은 Fig. 3과 같으며, 검량선을 작성한 결과 0.5-100 μg/ml 농도범위에서 0.998로서 우수한 직선성을 나타내었다(Fig. 4). 또한, 얻어진 이온크로마토그램으로부터 SO_3^{2-} 이온 주변 피크의 S/N비 3에 해당하는 농도를 검출한계로 하였으며, S/N비 10에 해당하는 농도를 정량한계로 결정하였다. 그 결과 본 분석법의 검출한계 및 정량한계는 각각 0.2 ppm 및 0.5 ppm였다.

각 식품유사용매에 따른 이산화황의 회수율을 검증하기 위하여 식품유사용매인 물, 20% 에탄올, 4% 초산, n-헵탄에 최종 이산화황이 100 ppm이 되도록 표준용액을 가한 후 통기증류알칼리적정법 및 이온크로마토그래피법을 실시하여 회수율을 검증한 결과, 각각 91.9% 및 70.2%이상의 회수율을 얻었으며, 식품유사용매가 물인 경우에 가장 높은 회수율을 보였다(Table 2).

국내 유통 중인 식품용 나무젓가락 중 이산화황 이행량

확립된 통기증류알칼리적정법 및 이온크로마토그래피법을 이용하여 국내 유통 중인 식품용 나무젓가락(1회용 젓가락 포함) 158품목을 대상으로 하여 이산화황의 이행량 실태조사를 한 결과, Table 3.에서 보는바와 같이 통기증류알칼리 적정법에서는 158품목 중 30품목의 제품에서 2.5-15.5 mg/*l*의 이산화황이 검출되었으며, 이온크로마토그래피법에서는 158품목 중 30품목에서 0.6-14.2 mg/*l*의 이산화황이 검출되었다.

이산화황 이행량에 대한 안전성 평가

이산화황의 1일 섭취 허용량(ADI : AcceptableDaily Intake)은 0.7 mg/kg b.w/day이며, 성인 몸무게를 60 kg, 1일 3회 식사를 한다고 가정할 시, 식품으로 이행될 때 안전하다고 여겨지는 최대 이행량은 나무젓가락 1매당 14 mg으로 추정되었다(Table 4). 이를 용출 시험시 사용한 침출용액 중 농도로 환산하면 280 μg/ml이 되며, 본 연구결과에서 얻어진 나무젓가락으로부터 용출된 최대 이행량은 15.5 μg/ml으로서 추정 SML의 약 5.5% 수준으로 안전한 것으로 평가되었다.

요 약

통기증류알칼리적정법과 이온크로마토그래피법을 이용하여 식품용 나무젓가락 중 이산화황 분석방법을 확립하

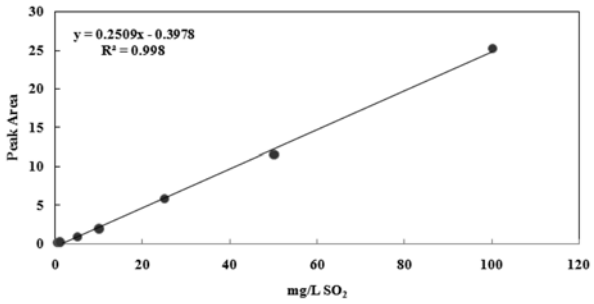

Fig. 4. Calibration curve of SO_2 by Ion chromatography.

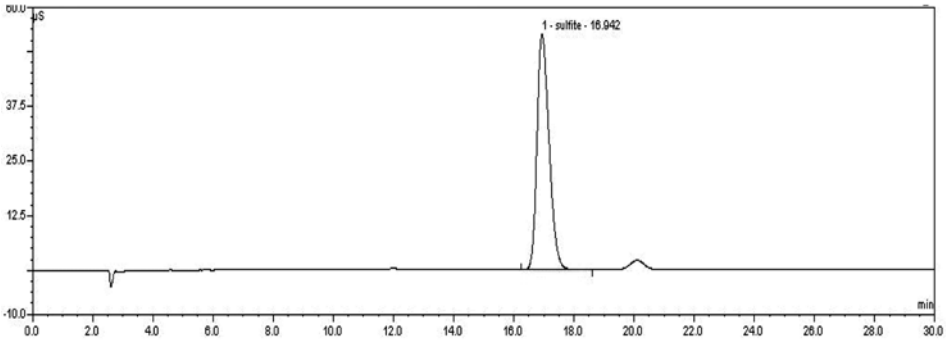

Fig. 3. Ion chromatogram obtained from the analysis SO_2 standard.

Table 2. Recovery test results for the fortified samples (n = 3)

	water	20% ethanol	4% acetic acid	n-heptane
Distillation-alkali titration method	100.2 ± 2.86	98.3 ± 3.39	98.2 ± 2.26	91.9 ± 1.12
Ion chromatography	98.7 ± 0.88	97.3 ± 1.05	70.2 ± 2.52	91.9 ± 1.13

Table 4. Estimation of Migration Limit of SO_2

추정 SML	$SML = \frac{ADI \times 60kg\ bw/day}{14mg/매} = \frac{0.7mg/kg\ bw/day \times 60kg\ bw/day}{3회/day}$ or SML: 50ml 용출한 값 : 14mg/매/50ml=280ppm 1) 1일의 식사횟수를 감안 (성인체중 60kg)

Table 3. Monitoring results for the residual amount for SO_2 in various wooden chopsticks

	Origin (No. of samples)	Migration levels in material(mg/*l*)	
		Distillation-alkali titration method	Ion chromatography
Repeated use chopsticks (98)	China(60)	ND(50) 3.1-15.5(10)	ND(37) 0.7-14.2(23)
	Vietnam(23)	ND(23)	ND(21) 0.87, 0.89(2)
	Japan(8)	ND(8)	ND(7) 0.97(1)
	Korea(6)	ND(4) 2.5, 10.1(2)	ND(4) 2.6, 11.2(2)
	Thailand(1)	ND(1)	ND(1)
Single use chopsticks (60)	China(60)	ND(59) 10.9(1)	ND(58) 0.6, 10.8(2)
계	158	ND(145) 2.5-15.5(13)	ND(128) 0.6-14.2(30)

였으며, 이때 확립된 두 가지 분석방법에 대한 검증 결과, 각각 0.6 μg/ml 및 0.2 μg/ml의 검출한계, 1.8 μg/ml 및 0.5 μg/ml의 정량한계, $R^2 = 0.998$ 이상의 직선성을 나타내었으며, 식품유사용매에 대하여 70.2-100.2% 이상의 회수율을 확인할 수 있었다. 또한, 확립된 분석법을 각각 적용하여 국내 유통 나무젓가락 총 158품목을 대상으로 이산화황에 대한 이행량 실태를 조사한 결과, 158품목 중 30품목에서 0.6~15.5 ppm의 이산화황이 이행되었으나, 이때 최고 검출량 15.5 ppm은 추정 SML (280 ppm)의 5.5% 수준으로 안전한 것으로 평가되었다.

참고문헌

1. Situmorang, M., Hibbert, D. B., Gooding, J. J., & Barnett, D:.A sulfite biosensor fabricated using electrodeposited polytyramine : application to wine analysis. The Analyst, 124, 1775-1779 (1999).
2. Vally, H., Carr, A., El-Saleh, J., & Thompson, P.:Wine-induced asthma: a placebo-controlled assessment of its pathogenesis. Journal of Allergy and clinical immunology, 103(1), 41-46 (1999).
3. Vally, H., & Thompson, P.:Role of sulfite additives in wine induced asthma: single dose and cumulative dose studies. Thorax, 56, 763-769 (2001).
4. Carballo, R., Dall'Orto. V.C., Balbo, A. L., & Rezzano, I.:Determination of sulfite by flow injection analysis using a poly[Ni-(protoporphyrin IX)] chemically modified electrode. Sensors and Actuators B-chemical, 88(2), 155-161 (2003).
5. Yongjie Li, Meiping Zhao:Simple methods for rapid determination of sulfite in food products. Food control, 17, 975-980 (2006).
6. Monier Williams, G. W.:The determination of sulfur dioxide in foods. Analyst, 52, 343-344 (1927).
7. West, P. W., & Gaeke, G. C: Fixation of sulfur dioxide as disulfitomercurate(•±) and subsequent colorimetric estimation. Analytical chemistry, 28, 1816-1819 (1956).
8. Kim, H. J., & Kim, Y. K.:Analysis of free and total sulfites in food by ion chromatography with electrochemical detection. Journal of food science, 51(5). 1360-1361 (1986).
9. Faldt, S., Karlberg, B., & Frenzel, W.:Hyphenation of gas diffusion separation and ion chromatography Part 1 : Determination of free sulfite in wines. Fresenius journal of Analytical chemistry, 371(4), 425-430 (2001).
10. 강길진, 오금순, 김형일, 최용훈, 김용재, 정연찬 생약재 중 천연유래 이산화황 함유량 및 그 출처, 33(5), 514-520 (2001).
11. Hee-Jae suh., Yang-Hee Cho., Myung-Sub Chung., Bok Hee Kim:Preliminary data on sulphite intake from Korean diet. Journal of food composition and analysis 20, 212-219 (2007)
12. 河村葉子, 器具容器包裝の規格基準とその試驗法, 中央法規, Japan 133-136 (2006).