

시중 유통되는 막걸리 및 약주 중 사카린나트륨의 사용실태 조사

식품안전성팀

이은순 · 신기영 · 홍미선 · 두옥주 · 한선희 · 김명희

A Study on the contents of the Sodium Saccharin used in Takju, Ajkju

Food Safety Team

**Eun-seon Lee, Gi-young Shin, Mi-sun Hong, Ock-ju Tu,
Sun-hee Han, and Myung-hee Kim**

Abstract

This study was performed to determine the contents of sodium saccharin in Takju, Ajkju and the other alcoholic beverages. Sodium Saccharin was analyzed by HPLC at the wavelength of 230nm with mobile phase 0.05M H₃PO₄ buffer solution(pH 6.8) : methanol (9:1). The recovery rate was 96.8~99.8%. The detection frequency was 17.8%, 7.1% in Takju, Ajkju, respectively. The mean of detection frequency was 9.5%. The contents of sodium saccharin were 24.0~153.6mg/L in Takju. The contents of sodium saccharin were 18.4~181.4mg/L in Ajkju. Sodium saccharin was not detected in other alcoholic beverage.

Key words : Takju, Ajkju, sodium saccharin

서 론

식품첨가물은 “식품의 제조과정 또는 식품가공 및 보존의 목적으로 식품에 첨가·혼합·침윤 또는 이외의 방법으로 사용되는 물질”로 정의¹⁾ 되고 있다. 인구증가에 따른 식품수요의 급증과 인류가 생존하기 위해 섭취하는 것에서 점차 다양화되

어 가는 사람의 기호에 부응하기 위한 것으로의 식품기능의 변화는 많은 종류의 식품을 생산하게 되었고, 이를 위한 가공식품제조에는 필수적으로 식품첨가물이 동반하게 되어 식품산업의 발전과 더불어 다양한 특성을 갖는 식품첨가물이 발전하게 되었다. 그리고 산업사회의 발전으로 식품의 제조와 가공을 위한 기술적인 연구와 더불어 식

품첨가물의 종류와 이용이 더욱더 증대되게 되었다²⁾. 그러므로 식품첨가물은 식품산업의 발전에 따라 요구하는 형태와 기능이 다양해지고 첨가물의 사용영역이 증대되고³⁾ 점차로 다양한 가공식품을 섭취하는 식습관 변화와 더불어 첨가물의 섭취가 수반되어 그 안전성에 대한 평가가 필요하고 첨가물의 사용에 따른 기능성의 이점 또한 고려할 필요성이 있다고 생각한다.

식품첨가물로 사용되는 사카린나트륨은 1879년 미국에서 발견되었고 설탕의 125~500배의 단맛을 가지고 있는 인공감미료로 당뇨병과 비만을 방지하며 경제적인 감미료로 오래 전부터 설탕의 대용품으로 사용되어 왔다^{4,7)}. 감미료로 사카린나트륨의 사용은 발암성에 대한 논쟁^{5,8)}으로 안전성에 의심을 받기 시작했다. 그 후 방대한 동물실험과 역학조사 등의 연구결과로 정상적인 사용농도와 방법에서는 인체에 무해하다는 결론을 내렸다⁶⁾. 국내에서는 1945년 해방이전부터 사용하다가 사카린의 안전성이 문제가 되어 1973년 이후 식품에서의 사용금지품목을 설정하였고 1989년 12월에는 보사부 고시 89-71호로 14개 품목의 사용식품과 사용기준을 설정하였으며, 1992년 허용식품의 범위를 대폭 줄여 현재 김치·절임식품, 음료류(발효음료류 제외), 어육가공품, 특수영양식품(영양보충용식품, 환자용식품, 식사대용식품), 빵튀기 등에 사용하도록 허용하고 있다. 사카린나트륨은 주류의 개별규격에는 설정되어 있지 않으나 식품첨가물 공전에 의하면 사카린나트륨의 개별사용기준이 설정되어 있으며 다음과 같다.

1. 김치·절임식품(김치류는 0.2g/kg) : 1.0g/kg 이하
2. 음료류(발효음료류 제외) : 0.2g/kg 이하
3. 어육가공품 : 0.1g/kg 이하
4. 영양보충용식품, 환자용식품, 식사대용식품 : 1.2g/kg 이하
5. 빵튀기 : 0.5g/kg 이하

사카린나트륨의 감미에는 쓴맛이 동반하는데 이 쓴맛은 해리 되지 않은 사카린 분자에서 유래하는 것으로 농도에 비례하는 것 같고 수용액에서는 0.021%(설탕의 약 7.2%의 감미)로 정상인의 20%가 쓴맛을 느끼며 이 때문에 사카린나트륨은

식품에 0.02%이상 사용하면 좋은 맛을 얻을 수 없다²⁾는 연구보고가 있다.

사카린의 분석방법으로는 식품시료를 celite와 혼합하여 chromatographic column으로 정제한 후 differential pulse polarographic method¹⁰⁾와 spectrophotometric method¹¹⁾에 의해서 분석한 보고들이 있고, soft drink나 beverage에 들어있는 saccharin은 thin-layer chromatography(TLC)로 먼저 분리한 후 spectrophotometer¹²⁾를 이용하여 분석하였지만 대부분은 high performance liquid chromatography(HPLC)를 이용하여 분석하였다.

술은 인류의 역사와 함께 존재하여 왔으며 주류¹³⁾란 곡류, 서류, 과일류 및 전분질 원료 등을 주원료로 하여 발효 등 제조·가공한 양조주, 증류주를 말한다. 우리나라 술 가운데서 그 역사가 가장 오래 된 탁주는 전분질 원료와 곡을 주원료로 하여 발효시킨 술덧을 혼탁하게 제성한 것으로 빛깔이 희고 탁하다. 청주는 막걸리에 용수를 넣어서 거르는 것¹⁴⁾이며, 고려도경에 의하면 청주를 조선시대 중엽에는 약주라 일컬었다고 한다.

본 연구에서는 사카린나트륨 사용이 허용되어 있지 않은 막걸리와 약주 중 사용실태를 파악하여 사카린나트륨 사용의 규제 및 기준설정, 식품의 안전수준을 평가하는 기초자료로 활용하고자 한다.

재료 및 방법

1. 재료

2002년 10월~12월에 서울, 경기지역에 유통되고 있는 주류 중 막걸리 107품목, 약주 70품목, 기타 76품목 등 총 253품목을 대상으로 실험하였다.

2. 시약

표준품으로 Saccharin, sodium salt hydrate는 Aldrich사(USA)의 제품을 사용하였고 sodium hydroxide는 TEDIA사(USA)의 제품을 사용하고, potassium phosphate, monobasic(Junsei chemical co., 일본), sodium phosphate, dibasic

(Shinyo pure chemical co., 일본)은 특급을 사용하였으며, methanol은 HPLC용(J. T. Baker, USA), ethyl acetate(Wako chemical co., 일본) 특급, sodium chloride, sodium sulfate, anhydrous을 사용하였다. 투석막으로 dialysis tubing cellulose membrane Spectra/Por MWCO 6-8000(Spectrum Laboratories, Inc, US & Canada)을 사용하고 시료정제는 Millipore Millex-LCR PTF E 0.45 μ m를 사용하였다. 정성시험용 TLC는 ART. 5748 DC-Plastifolien Kieselgel 60(MERCK., USA)을 사용하였다.

3. 기기

HPLC는 Waters사(USA)의 system으로 그 구성은 Waters 626 Pump, Waters 600s Controller, Waters 717 plus Autosampler, Waters photodiode Array detector(230nm)를 이용하여 분석하였다. 정량분석시 사용한 기기의 조건은 Table 1과 같았다.

Table 1. Analytical condition of HPLC

Parameter	Condition
Column	μ -bondapak C ₁₈
Detector	Photodiode Array detector (extracted 230nm)
Flow rate	0.9 ml/min
Injection volume	20 μ l
Mobile phase	0.05M H ₃ PO ₄ buffer solution (pH 6.8) : methanol (9 : 1)

4. 실험방법

1) 이동상, 투석액 및 전개용매 조제

이동상은 0.05M H₃PO₄ 완충액(pH 6.8) : methanol로 0.05M Na₂HPO₄와 0.05M KH₂PO₄를 혼합하여 pH 6.8로 맞추고 이를 90%, methanol 10%의 비로 섞어 여과 탈기한 후 사용하였다.

투석보조액은 0.02N NaOH를 사용하였다.

2) 표준용액 및 시료용액의 조제

표준용액의 조제는 다음과 같이 하였다.

Saccharin sodium salt을 120 $^{\circ}$ C에서 4시간 건조한 후 100.0mg을 달아 물에 용해하여 100.0ml로 해서 표준용액으로 하여 냉장보관하여 필요시 희석하여 사용하였다.

시료용액의 조제는 시료 20g을 투석튜브에 넣고 여기에 투석보조액 약 15ml를 가해 잘 혼합시킨 후 튜브끝을 밀봉하였다. 이 튜브를 투석외액에 투석보조액을 가해 전량을 200ml로 한 용기에 투입하여 25 $^{\circ}$ C, 60rpm, 48시간 투석하였다. 이것을 잘 흔들어 섞고 0.45 μ m nylon syringe filter로 여과해서 시험용액으로 하였다¹⁵⁾.

3) 정성시험

정성시험은 시료 20g을 취하여 수욕상에서 가운하여 알콜성분을 날려보내고 물을 가하여 50 ml로 하여 분액여두에 옮기고 이 액에 10% 염산을 가하여 산성으로 한 다음 초산에틸 50ml 2회 추출하여 추출액을 합하여 포화염화나트륨용액 10 ml로 2회 씻은 다음 무수 황산나트륨을 가해 탈수하고 감압농축하여 잔류물을 에탄올 0.5ml에 녹여 시험용액으로 하여 실리카겔 박층크로마토그래피용 plate에 1~30 μ l을 찍고 말려서 전개용매를 이용하여 전개한 후 70 $^{\circ}$ C에서 30분간 말리고, 자외선 253.6nm에서 관찰하여 표준용액과 동일한 위치에 형광의 반점여부를 관찰하였다¹³⁾.

4) 정량시험 및 검량선 작성

시험용액은 HPLC를 이용하여 정량분석하였고, 검량선은 Stock solution 1mg/ml(1000mg/L)을 사용하여 5, 10, 15, 30mg/L의 농도로 작성하였다.

5) 회수율 측정

최종농도가 100, 150, 200mg/L가 되도록 Saccharin sodium salt을 시료에 첨가한 후, 시료전처리와 같은 방법으로 투석하여 여과한 후 HPLC로 회수율을 구하였다.

결과 및 고찰

1. 정성시험

사카린나트륨이 검출되는 시료는 형광을 띠는 band가 표준용액과 동일한 부위에 나타났으며 검출되는 시료에 대하여 정량 분석하였다.

2. 검량선 및 회수율

Sodium saccharin의 검량선은 Fig. 1.에서 보는 바와 같이 회귀방정식 $Y=60132X-11413$ 이었고 $r^2=0.9998$ 인 1차 방정식을 나타내었다.

Sodium saccharin의 회수율을 측정된 결과는 Table 2.와 같다.

각 농도별로 회수율을 측정된 결과 100mg/L을 첨가했을 때 96.8mg/L로 나타났고 150mg/L을 첨가했을 때 149.7mg/L, 200mg/L을 첨가했을 때 197.7mg/L로 나타나서, 회수율은 96.8%, 99.8%, 98.9%로 평균 98.5%로 대체로 양호한 회수율을 얻었다.

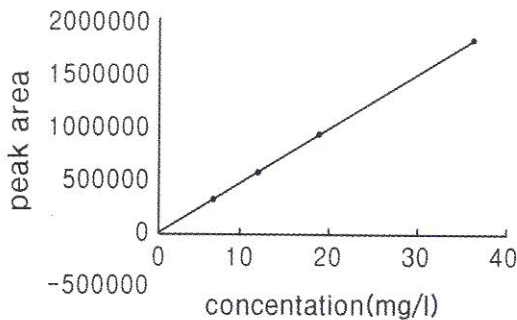


Fig. 1. Calibration curve of sodium saccharin.

3. 사카린나트륨의 검출과 정량

sodium saccharin의 검출량은 Table 3.과 같이 막걸리에서 최대 153.6mg/L, 최소 24.0mg/L이었다. 막걸리에서는 검출율이 107품목 중 19품목에서 검출되어 17.8%이고, 약주에서는 70품목 중 5품목에서 검출되어 7.1%을 나타내었다. 그 외 기타제품의 주류에서는 검출되지 않았다. 검출율은 평균 9.5%이었다.

검출량도 최소 18.4 mg/L이고 최대 181.4 mg/L으로 평균 약 50 mg/L이었다. 사카린나트륨의 감미에는 수용액에서 0.021%(210mg/L)의 농도에서 쓴맛이 동반하는데 이 쓴맛은 해리 되지 않은 사카린 분자에서 유래하는 것으로 농도에 비례한다고²⁾ 한다. 그래서 사카린으로 감미만을 내려면 최대사용량이 약 200mg/L을 초과하지 않아야 한다는 주장²⁾이 있다. 본 결과에서도 최대사용량이 200mg/L을 넘지 않은 것을 보면 적당한 감미로 주류의 쓴맛제거와 감미를 제공하여 제품의 소비 촉진을 위한 것으로 보인다.

Table 2. Recovery rate of sodium saccharin in Takju

Foods	Added mg/L	Founded mg/L	Rec. rate %
Takju-1	100	96.8±1.1	96.8
Takju-2	150	149.7±0.4	99.8
Takju-3	200	197.7±0.1	98.9
		Mean. ±S.D.	98.5

Table 3. Detection data of sodium saccharin in alcoholic beverage

Item	No. of samples(detection)	Detection frequency(%)	sodium saccharin concentration(mg/L)		
			Range	Positive mean	Overall mean
Takju	107(19)	17.8	24.0~153.6	48.3	8.57
Aikju	70(5)	7.1	18.4~181.4	51.9	3.71
Others	76(0)	0	0	0	0
Total	253(24)	9.5			

절임식품 중의 사카린나트륨을 분석한 이¹⁸⁾의 연구결과에서는 단무지에서 사용은 주류보다 훨씬 많은 양이 검출되었으나 김치에서 검출되는 양은 본 연구의 결과와 비슷한 것으로 보인다. 사카린나트륨의 사용실태를 조사한 김¹⁹⁾의 연구결과에서 사카린나트륨은 단무지, 장아찌와 곡물튀김과자에서 다량 검출되었고, 혼합음료에서도 소량이 검출되었으며, 주스와 조미건포류에서는 검출되지 않았다.

기타 주류 중에 소주에서의 사카린의 추정사용에 대한 보사부의 자료¹⁶⁾와는 달리 본 시험에서는 소주 중에서 검출되지 않았다. 김 등이 주류에 대량으로 사용하고 있는 감미료로 stevioside의 안전성에 문제제기를 하는 연구결과¹⁷⁾처럼 소주에는 사카린보다는 다른 감미료를 사용하지 않을까 하는 의문이 든다. stevioside도 Cyclamate나 saccharin의 경우처럼 발암성의 위험이 높게 나타나지는 않았지만 대표적인 신장독성과 그 대사물질인 steviol 등이 돌연변이를 일으킬 수 있는 위험성을 갖고 있는 것¹⁷⁾으로 나타났다고 한다. 또한 이 물질 이외 감미료등 식품첨가물에 대해서도 그 안전성을 입증할 수 있는 자료가 확보되기 이전에 그 사용을 엄격하게 규제해야 하며 기존의 국내 사용 식품첨가물에 대하여도 안전성재평가를 실시해야 할 것이라고 하는 점에 대해서는 필자의 의견과 일치되는 점이나 설탕을 섭취해서는 안되는 당뇨병환자 기타 비만 환자등 특정층의 대용감미료로 사용되는 긍정적인 면에서 무조건적인 규제보다는 총체적인 정과 부의 효과에 대한 분석이 필요하며 두 가지 면을 고려하여 평가함이 필요하다고 생각된다.

결 론

2002년 10월~12월에 서울, 경기지역에 유통되고 있는 막걸리 107품목, 약주 70품목, 기타 76품목에 사카린나트륨을 분석하였다. 사카린나트륨의 정량분석은 HPLC를 이용하여 이동상 0.05M H₃PO₄ 완충액(pH 6.8) : methanol(9:1)로 230 nm의 UV detector, Column은 μ -bondapak C₁₈

로 분석하였다. 분석후 TLC를 이용한 정성시험으로 확인하였으며 결과는 다음과 같다.

1. 사카린나트륨의 회수율은 96.8~99.8% 범위로 양호하였다.
2. 사카린나트륨의 검출율은 막걸리 107품목중 19품목에서 검출되어 17.8%이었으며 사카린나트륨의 양은 24.0~153.6mg/L이었다. 약주에서 검출율은 70품목 중 5품목이 검출되어 7.1%이었으며 그 범위는 18.4~181.4mg/L이었다. 그 외 기타주류에서는 76품목에서 검출되지 않았으며 평균 검출율은 9.5%이었다.

참고문헌

1. 보건복지부 : 식품위생법, 일영인쇄사(2001).
2. 지성규 : 식품첨가물 이론과 실제, 식품저널, p13(2000)
3. 황수진 : 먹을 수도 안먹을 수도 없는 식품첨가물, 식품과 위생2, p38(1988)
4. Oser, B.L. : Highlights in the history of saccharin toxicology. Food Chem. Toxicol., 23:535(1985)
5. Ellwein, L.B., and Cohen, S.M.: The health risk of saccharin revisited, Crit. Rev. Toxicol., 20:311(1990)
6. Shoenig, G.P., Goldenthal, E.I., Geil, R.G., Frith, C.H., Richter, W.R., and Carlborg, F.W. : Evaluation of the dose response and in utero exposure to saccharin in the rat, Food Chem. Toxicol., 23:475 (1985)
7. Bakal, A.I. : Saccharin-functionality and safety. Food. Technol., 41:117(1987)
8. Newsome, R.L. : Sweeteners-Nutritive and Non-Nutritive. Food. Technol., 40: 196(1986)
9. 식품의약품안전청: 식품첨가물공전, 문영사, p139 (2002)
10. Holak, W., and Krinitz, B.: Differential pulse polarographic determination of

- saccharin in foods. J. Assoc. Off. Anal. Chem., 63:163(1980)
11. Guven, K.C., Ozol, T., Ekiz, N., and Guneri, T. : Spectrophotometric determination of sodium cyclamate and saccharin sodium with Astrazone Pink FG, Analyst, 109:969(1984)
 12. Vidaud, Z.E., Garcia Roche, M.O., and Gonzales, E. : A new method for the determination of saccharin based on thin-layer chromatography and spectrophotometry, Nahrung, 31:105(1987)
 13. 식품의약품안전청:식품공전.문영사, p447(2002)
 14. 김호식 : 발효공학, 향문사, p102(1984)
 15. 일본약학회편 : 위생시험법·주해, 김원출판주식회사, p312(2000)
 16. 보건사회부 : 삭카린나트륨의 사용실태(1991)
 17. 김현익, 이병무 : 천연감미료 스테비오사이드 : 안전한가?. J. Food. Hyg. Safety, 11:323 (1996)
 18. 이정미, 유인실, 김일영, 김성단, 정소영, 한상운 : HPLC을 이용한 김치,절임식품류중의 삭카린나트륨 및 솔빈산분석. 서울특별시보건환경연구원보, 37:132(2001)
 19. 김명길, 윤미혜, 정일형, 김양희, 정진아 : 식품중 합성첨가물 사용실태 조사연구 -사카린나트륨, 안식향산나트륨, 소르빈산칼륨 중심으로. J. Food. Hyg. Safety, 14:244(1999)