

## 시판 유과 중 아황산염 함량 조사

경동농수산물검사소 중부지소

김무상 · 황광호 · 김명희

## Sulfites Monitoring in Yu-kwa Sampled from Market

Inspection Branch of chungbu

Mu-sang Kim, Kwang-ho Hwang, and Myung-hee Kim

### Abstract

This study was conducted to investigate the contents of sulfites in 308 Yu-kwa(Korean traditional glutinous rice cake) in Seoul Chung-Bu market from March in 2000 to September in 2001.

Sulfites of the samples were analyzed by Zn powder reduction method and Monnier-Williams's modified method. 7 samples of 308(2.3%) were detected over 30ppm in SO<sub>2</sub> contents by Monnier-William's modified method. 9 samples of 308(2.9%) were detected in SO<sub>2</sub> contents(1-30ppm) by Monnier-William's modified method. By Zn powder reduction method, 64 Yu-Kwa of 308(20.8%) were positive reaction.

According to results, the quality test for the Yu-Kwa must be reinforced to supply safety food for the citizens.

Key words : Sulfites, Yu-Kwa

### 서론

유과는 우리나라 전통식품의 하나로 조리법이나 그 모양, 재료 혹은 만드는 지방에 따라 여러 가지로 나뉘며 고래로부터 각종 제례, 잔치상에 항상 사용되었고 지금도 우리의 사랑 받는 전통식품으로 애용되고 있다.<sup>1-2)</sup> 우리나라의 전통적인 과줄(전통과자) 중 찹쌀가루를 술과 콩으로 반죽하여 찐 후, 찌리가 일도록 오래 치대어 분가루가 두텁게 깔린 위에다 놓고 얇게 편 다음 말려서 기름에 튀겨 부풀게 한다. 그런 다음 엿을 바르고 고명을 묻힌 것이 산자 또는 유과로 불리어 지고 있으며 이들 모든 공정이 수작업으로 이루어지고 있다.<sup>3-4)</sup>

식품 첨가제로서 오랜 역사를 갖고 있는 아황산염류

는 주로 식품 내 효소에 의한 갈색화 현상의 방지, 방부, 산화방지제 및 환원제, 미생물에 의한 식품의 변질 방지 효과를 목적으로 사용되었고 효소 및 비 효소적 갈변 작용 저해제 및 항균제로 주로 사용되고 있다.<sup>7)</sup>

이러한 아황산염류에는 아황산가스(SO<sub>2</sub>), 메타 중 아황산칼륨(potassium metabisulfate), 메타 중 아황산나트륨(sodium metabisulfate, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), 무수아황산(sulfur dioxide), 결정 아황산나트륨(sodium sulfite), 무수아황산나트륨(sodium sulfite anhydrous), 산성 아황산나트륨(sodium bisulfite, NaHSO<sub>3</sub>), 차아황산나트륨(sodium hydrosulfite) 등이 사용되고 있다.<sup>14,18)</sup>

아황산염류는 효소 및 비 효소적 갈변 작용 저해제 및 항균제로 주로 사용되고 있는데 일반적으로 sulfite는

낮은 pH(<4.5)에서 강력한 항균작용을 가지며 높은 pH에서는 효소보다는 세균의 성장을 효과적으로 저해한다고 알려져 있다.<sup>15)</sup> 낮은 pH에서 항 미생물 효과가 뛰어난 이유는 해리되지 않은 황산 때문인 것으로 알려지고 있다.<sup>16)</sup> 아황산은 세포 내에 존재하는 acetaldehyde와 bisulfite와의 반응, 효소내의 disulfite결합의 감소, 그리고 nicotinamide dinucleotide가 관여하는 호흡반응을 방해하는 bisulfite 화합물의 형성 등에 의한 미생물의 성장 저해를 가져온다고 한다.<sup>15)</sup>

미국 FDA 규정에 의하면 SO<sub>4</sub>, NaSO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>HSO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>는 GRAS(generally recognized as safe) 품목에 속하나, 이들 화합물에 의하여 Vitamin B<sub>1</sub>은 파괴되므로 thiamine을 주체로 하는 식품에는 사용할 수가 없다.<sup>16)</sup> FAO/WHO에서는 아황산염류의 ADI(acceptable daily intake)를 SO<sub>2</sub>로 0.7mg/kg body weight로 정하고 GRAS 목록에 수재하였으나 소비자들의 불평과 부작용 등에 의하여 그 안정성을 재검토하고 사용상 주의를 경고하며 10 ppm이상일 경우에는 포장에 표기하도록 하는 규정을 만들었다.<sup>17)</sup>

아황산염류의 독성을 살펴보면 쥐를 사용한 동물시험에서 사료에 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>를 0.1% 가하면 다발성 신경염, 골수의 위축 등이 일어나고 토끼의 경우 치사량은 5.5mg/kg을 정맥주사시 호흡마비에 의해서 사망하며 사람의 경우는 경구투여시 1g으로는 아무런 장애가 없으나 4-6g으로는 심한 설사 또는 순환기 장애를 초래한다고 한다.<sup>18)</sup>

본 실험은 전통식품인 유과가 도매시장인 중부시장을 경유하여 서울 전역으로 유통되고 있는 바 이곳에서 시료를 채취하여 아황산염류의 사용 실태를 조사함으로써 전통식품에서의 표백제 사용 실태를 조사 하고자 본실험을 시도하였다.

## 재료 및 방법

### 1. 검사시료

2000년 1월부터 2001년 9월 까지 중부시장내 건과류 도매상점에서 유통되는 유과 308건을 구입하여 분석 시료로 하였다.

### 2. 시험방법

식품공전<sup>5)</sup>의 아황산, 차아황산 및 그 염류의 시험법에 준하여 실시하였는데 정성실험은 아연분말 환원법<sup>6)</sup>에 의하여 실시하였으며 정밀 검사는 모니어-윌리엄스 변법<sup>5-6)</sup>에 의해 시행하였다.

#### 1) 정성시험(아연분말 환원법)

고체 검체를 잘게 썰어서 잘 섞은 후 약 2g을 취하여 증류수 10ml를 넣은 100ml 삼각 플라스크에 넣고 진탕하였다. 아연분말(zinc powder, Kanto Chemical Co. Inc. Japan) 1-2g, 1:1 염산액(HCl, Yakuri Pure Chemical Co. LTD. Japan) 5ml를 가한 후, 초산납지(lead acetate standard test paper, Toyo Roshi Kaishi LTD, Japan)를 달아맨 실리콘 마개를 막고 약 10분 이상 실온에서 방치하였다. 이 때 육안으로 초산납지의 30% 이상이 진한 흑갈색으로 변하면 아황산염류의 함량이 30ppm이상인 것으로 추정하였다.

#### 2) 정밀검사(모니어-윌리엄스 변법)

정성검사 결과 아황산염류 함유량이 30ppm 이상으로 추정되는 검체에 한하여 정밀 검사를 실시하였다. 1,000ml 환저 플라스크에 증류수 200ml를 넣고 100ml 분액 깔대기에 4N HCl 45ml를 넣었다. 냉각관에 물을 공급한 다음 가스 주입관을 통하여 질소 가스를 0.21 l/min 속도로 통과시키고 이 때 수기(직경25mm\*150mm)에 3% 과산화수소 용액 30ml를 넣었다. 15분 후 분액 깔대기(100ml)를 떼고, 검체 100g을 취해 분쇄기에 넣고 5% 에탄올 용액 100ml를 넣어 혼합한 후 이 가운데 20g을 1000ml 플라스크에 넣은 다음 100ml 분액 깔대기를 부착한 후 코크를 열어 수 ml가 남을 때까지 환저 플라스크에 주입하였다. 1시간 45분 동안 가열한 후 수기를 떼고 가스 유도관(bubber) 끝을 소량의 3% 과산화수소 용액으로 씻어 수기에 넣고 마이크로 뷰렛을 써서 0.01N NaOH로 20초간 지속하는 황색이 될 때까지 적정하여 아래 공식에 따라 이산화황의 량을 산출하였다.

$$\text{이산화황(mg/kg)} = 320 \times V \times f / S$$

$$0.01N \text{ NaOH } 1ml = 320 \mu\text{g SO}_2$$

$$V = 0.01 N \text{ NaOH의 소비량(ml)}$$

$$f = 0.01 N \text{ NaOH의 역가}$$

$$S = \text{검체의 량(g)}$$

## 결과 및 고찰

### 1. 아황산염류 정성검사 결과

아연 분말 환원법에 의한 정성검사 결과는 Table 1과 같았으며 아황산염 함량이 1-5ppm인 경우가 30건, 6-10ppm인 경우가 21건, 11-20ppm인 경우가 10건, 21-30ppm인 경우가 3건으로 아황산염류 함량이 1-30ppm의 경우는 전체 308건중 64건으로 20.8%를 차지하였다.

이는 함 등<sup>7)</sup>이 중부시장에서 유통되고 있는 건 해산물의 아황산염류 함유량을 조사한 결과인 9.35%와 함 등<sup>8)</sup>이 시판 건 해조류중의 아황산염류 함유량을 조사한 결과인 5.08%보다 높은 검출율을 나타낸 것으로 보아 유과제조시에 아황산염류가 식품 첨가제로 상용되고 있는 것을 알 수 있다.

기록된 아황산염류 함유량의 수치(1-5ppm, 6-10ppm, 11-20ppm, 21-30ppm)는 모니어-윌리엄스 변법에 의한 수치 결과를 참고하여 아연 분말 환원법에서의 초산납지의 흑갈색 변이 정도를 육안으로 판단하였다.

### 2. 아황산염류 정밀 검사 결과

모니어-윌리엄스 변법에 의한 정밀 검사 결과는 Table 2와 같았다.

아황산염 함량이 아황산염류 규격 기준<sup>9)</sup> 부적합(>30ppm)인 경우는 2000년도에는 43.9ppm, 46.6ppm, 140.1ppm으로 3건이었고 2001년에는 50.7ppm, 71.3ppm, 136ppm, 171.4ppm인 4건으로서 전체 308건중 7건인 2.3%를 차지하였다. 그 밖에

아황산염류 함량은 1-5ppm인 경우가 2건, 6-10ppm인 경우가 2건, 11-20ppm인 경우가 2건, 21-30ppm인 경우가 3건이었으며 식품위생법 부적합을 2.3%는 함 등<sup>7-8)</sup>이 해조류와 건해산물에서 아황산염류를 조사한 부적합율 0.19%와 0.29%보다 상당히 높은 수치를 나타낸 것으로 보아 아황산염류가 유과제조시 상용되고 있는 것을 알 수 있었다.

이상의 결과인 아황산염류 정성검사는 정밀검사인 모니어윌리엄스 검사를 실시하기전 신속한 수거, 검사를 요하는 현장에서 필요한 방법으로 정성검사를 반드시 실시한 후 정밀검사를 하는 것이 업무의 효율성을 극대화 하리라고 생각된다.

사람이 만성적인 SO<sub>2</sub>에 폭로되면 기도를 반복적으로 자극하여 기도 벽의 비후나 상피 박리를 일으켜 기도협착이나 자극에 대한 과민성을 증가시켜 호흡곤란, 심한 천식 발작을 수반하는 만성 상기도염이나 기관지염을 유발하고<sup>19)</sup> 아황산염이 천식환자에 민감한 반응을 나타낸다는 등의 독성이 문제가 되어 우리나라에서는 참깨, 두류, 서류, 과일류, 야채류 및 그 단순가공품에는 사용을 금하고 있다.<sup>20)</sup>

지금까지 살펴본 바에 의하면 마른새우에서는 흑색반점(black spot)이 생성되는 것을 방지하기 위해서 뿐만 아니라 보관 기간을 연장하기 위해서 아황산염류보다는 4-hexylresorinol을 첨가한 EverfreshR사용법이나<sup>10)</sup> formaldehyde 사용법,<sup>11)</sup> methyl bromide 사용법,<sup>12)</sup> phosphine사용법<sup>12)</sup>이 응용되고 있고, 건조김 가공시 색소변화를 방지하기 위하여 황산화제 NaAr을 처리한

**Table 1.** Results of Sulfites screening test in 308 Yu-Kwa by Zn powder reduction method.

Year \ SO <sub>2</sub>	Non detected	1-5 ppm	6-10 ppm	11-20 ppm	21-30ppm	30ppm이상	Total
2000	80	2	0	3	2	7	87
2001	164	28	21	7	1	57	221
Total	244	30	21	10	3	64	308

**Table 2.** Results of Sulfites test in Yu-kwa by Monier-Williams' method.

Year \ SO <sub>2</sub>	Passed(<30ppm)				Unpassed(>30ppm)	Total
	1-5ppm	6-10ppm	11-20ppm	21-30ppm		
2000	-	-	-	1	3	4
2001	2	2	2	2	4	12

결과 효과가 있다고 하였으며, 김 중에서도 특히 phycobilin계 색소 단백질이 chlorophyll에 비해서 안정화하였다고 보고<sup>13)</sup>되는 등 건조 해조류의 색깔 변화 및 변질을 방지하기 위한 노력과 건어포류에 환원표백제인 아황산염류 대신에 산화표백제인 과산화수소를 사용하는 점 및 수입산 과채류가공품에서의 아황산염류의 검출 빈도 등으로 보아 건조품에 대한 식품첨가물의 검사가 더욱 강화되어야만 식품의 안정성을 확보하여 시민에게 안전한 건조식품을 공급할수 있으리라 생각된다.

## 결 론

서울 시내 도매시장인 중부시장으로 반입되는 유과에 대한 아황산함량을 모니터링방법으로 조사한 결과 30ppm 이상을 함유하는 유과가 2.3%(7/308)이었고, 아황산함량 1-30ppm인 경우가 2.9%(9/308)이었다. 아연분말 환원법에 의한 정성검사 결과에서는 308건중 64건인 20.8%의 아황산염류가 검출되었다. 이상의 결과로 보아 아황산염류 검사시 정밀검사 전에 반드시 정밀검사를 하는 것이 업무의 효율을 증대시키며, 앞으로 도 유과에 대한 아황산염류 등 첨가물검사가 강화되어야만 안전한 유과가 시민에게 공급될 수 있으리라고 보여진다.

## 참 고 문 헌

1. 이철호, 맹연선 : 한과류의 문헌적 고찰, 한국식품화학회지, 2, 55(1987)
2. 계승희, 윤석인, 이 철 : 한국전통음식 개발 보급, 식품연구소(한국식품공업협회), 33(1982)
3. 安東張氏 : 閩壺是議方, 황혜선 편(해설본), 韓國印書出版社, p40(1985)
4. 盧憑閣李氏 : 閩閣叢書, 이민수 역, 기린원, p113(1988)
5. 한국식품공업협회 : 식품공전. pp1124-1125 (1999)
6. 김창환, 문영덕, 양종범, 윤원호, 이치오, 고명수, 김대곤, 현재석: 식품분석, 고문사, pp268-272 (1996)

7. 함희진, 김무상, 최병현, 김명희 : 시판 건 해산물 중 아황산염류 함량 조사, 한국식품위생안전성학회지, 14(4), 380-385(1999)
8. 함희진, 김무상, 김명희 : 시판 건 해조류중 아황산염류 함량 조사, 한국식품위생안전성학회지, 15(4), p340-343(2000)
9. 한국식품공업협회 : 첨가물공전. p237(1999)
10. Slattery, S.L., Williams, D.J. and Cusack: A sulphite free treatment inhibits blackspot formation in prawns. Food Australia, 47 (11),509-514(1995)
11. Renon, P., Malandra, R. and Biondi, P.A. : formaldehyde formation in frozen crustacea treated with SO<sub>2</sub>. Industrie Alimentari, 32(313), 254-257, 261, (1993)
12. Friendship, R.: The fumigation of dried fish. Trop Sci, 30, 185-193(1990)
13. 김영동, 김동수, 김영명, 신동화: 건조 김의 저장 중 품질 특성 변화, 한국식품과학회지, 19(3), 206-211(1987)
14. 김명희, 김갑수, 한천길, 채영주, 김진곤, 김정현, 원지숙: ILC를 이용한 과일 및 채소류중의 총 아황산염류 자연함량 측정. 서울시 보건환경연구원보, 23, 57-63 (1987)
15. 김상무: Sulfite 염에 의한 저염 명란젓의 보존효과. Korean J. Food Sci. Tech, 28(5), 940-946 (1996)
16. 김창환, 문영덕, 양종범, 윤원호, 이치호, 고명수, 김대곤, 현재석: 식품분석. 고문사, 서울, pp 268-272(1996)
17. 김명희, 한천길, 김진곤, 김갑수: IC에 의한 시판 백색 채소류 중의 아황산염류 측정. 서울시 보건환경연구원보, 24, 116-120 (1988)
18. 조재선, 조무제, 하봉석 : 식품첨가물. 집현사, 서울 pp 92-96 (1991)
19. 김주영, 하청근 : 환경위생학. 고문사, 서울, pp 54-55 (2001)
20. 송형익, 채기수, 김영만, 손규목, 이용수 : 현대식품위생학, 지구문화사, 서울, pp316(2000)