

퍼지엔트랩-기체크로마토그래피(Purge-GC)를 이용한 식품첨가물 중 1,4-디옥산 및 클로로히드린류 분석

조태용 · 신영민 · 반경녀 · 오세동 · 이창희 · 이영자[†] · 문병우
부산지방식품의약품안전청

Analysis of 1,4-Dioxane and Chlorohydrins in Food Additives by Purge & Trap GC

Tae Yong Cho, Yeong-Min Sin, Kyeong Nyeo Bahn, Se Dong Oh,
Chang Hee Lee, Young Ja Lee[†] and Byung Woo Moon

Busan Regional Food & Drug Administration, Busan 608-829, Korea

Abstract

This study has been performed to develop a method for the simultaneous determination of 1,4-dioxane (DOX), epichlorohydrin (EPC), propylene chlorohydrin (PCH), ethylene chlorohydrin (ECH) and 1,3-dichloro-2-propanol (DCP) in polysorbates, choline chloride, choline bitartrate, modified starch and spices by purge and trap-gas chromatography. Experimental design was used to select a suitable trap by measuring the limit of detection (LOD) and to investigate the effect of temperature and salt of extraction, and the percentage of recovery in various matrix. The LOD of DOX, EPC, PCH, ECH and DCP were 1.38 µg, 0.23 µg, 3.30 µg, 3.97 µg, 20.43 µg respectively, by means of using Vorcarb 3000 trap with 50°C sample sparger. Excluding EPC, the recoveries of target compounds were above 90% in all matrix. Target compounds in polysorbates (17), choline chloride (5), choline bitartrate (5), modified starch (8) and spices (25) were not detected. But 2.5 ppm of DOX was detected in Tween 80.

Key words: 1,4-dioxane, chlorohydrin, polysorbate

서 론

1,4-Dioxane(DOX)은 폴리소르베이트, 염화콜린, 주석산 수소콜린 식품첨가물 제조시 사용되는 ethylene oxide가 이중합(dimerization)함으로써 잔류할 수 있는 물질로서 끓는점이 100°C 이상이므로 식품의 가공 중 쉽게 휘발되지 않아 잔류하기 쉽고 특히, IARC(International Agency for Research on Cancer)(1)에 Group 2B(possibly carcinogenic to human)로 분류된 발암물질로 알려져 식품뿐만 아니라 화장품 등에도 그 사용이 매우 엄격히 제한되고 있는 물질이다. 현행 식품첨가물공전 중 폴리소르베이트 20, 60, 65, 80과 염화콜린 및 주석산수소콜린에서는 DOX를 각각 10 ppm 이하로 규정하고 있다(2). Epichlorohydrin(EPC), propylene chlorohydrin(PCH), ethylene chlorohydrin(ECH), 1,3-dichloro-2-propanol(DCP)과 같은 chlorohydrin류는 변성전분이나 향신료 등에서 잔류할 수 있는데(3), 이들 역시 인체에 독성을 나타내는 물질로 추정되고 있다. 이 중 PCH는 식품첨가물공전 중 히드록시프로필전분과 히드록시프로필인산이전분에서 그 사용이 1 ppm 이하로 규제하고 있다.

DOX 및 chlorohydrin류는 끓는점이 100~200°C 사이의 물질로서 일반 증류법으로는 추출할 수 없어 현행 식품첨가물공전과 미국 FDA(Food and drug administration)(4,5)에서는 밀폐상태에서 감압증류하는 Closed-system vacuum distillation(CSVD)법을 사용하는 방법이 제시되어 있지만 번거롭고 장시간의 분석시간이 소요되는 단점이 있다. 또한 식품첨가물공전 중 히드록시프로필전분 및 히드록시프로필인산이전분의 PCH의 분석방법도 전분의 물성 때문에 분석효율이 떨어지는 실정이다.

이들 물질의 분석은 이 외에 미국 EPA(Environmental protection agency)(6)에서는 purge and trap법을 사용하고 있으며, 일부 논문에서는 SPE(solid-phase extraction)(7,8)법으로 추출하고 있으나 환경분야의 물을 대상으로 한 분석법들이 대부분이다. 또한 폴리소르베이트 중 DOX 분석은 시료를 직접 가열하는 방식의 변형된 purge and trap법을 사용하더라도 있다(9).

따라서 본 연구에서는 purge and trap/GC를 이용한 신속하고 재현성이 우수한 폴리소르베이트, 염화콜린, 주석산수소콜린, 변성전분 및 향신료 중 1,4-디옥산 및 클로로히드린

[†]Corresponding author. E-mail: snoopy7@kfda.go.kr
Phone: 82-51-610-6241, Fax: 82-51-610-6295

류의 분석법을 개발하고 이들에 잔류하는 1,4-디옥산과 chlorohydrin류의 잔류량 실태를 파악하여 이들 식품첨가물들에 대한 보다 효율적인 품질관리가 이루어져 식품안전성을 확보하고자 한다.

재료 및 방법

재료 및 시약

표준물질 : 실험에 사용된 1,4-dioxane(99.9%), 1,3-dichloro-2-propanol(98%), epichlorohydrin(99%), 1-chloro-2-propanol(70%, ≤25% 2-chloro-1-propanol)은 Aldrich chemical Co.(Milwaukee, USA)에서 구입한 것을 사용하였고 ethylene chlorohydrin(98.0%)은 Junsei chemical Co.(Tokyo, Japan)것을 사용하였다. 표준용액의 조제는 물 10 mL에 DOX 20 µg, EPC 10 µg, PCH 100 µg, ECH 100 µg, DCP 100 µg를 각각 함유하도록 하였다.

검체 : 실험에 사용한 검체는 폴리소르베이트 20, 65, 80 각각 5종, 트윈 80 3종, 염화콜린 5종, 주석산수소콜린 5종, 히드록시프로필전분 5종, 찰옥수수전분 3종, 클로브 5종, 파슬리 5종, 쿠민 5종, 로즈마리 5종, 타라곤 5종은 모두 시중에서 구입한 것을 사용하였고, 히드록시프로필전분은 찰옥수수전분을 재료로 Reddy의 방법(10)으로 제조한 것을 사용하였다.

분석기기 및 분석조건

목표물질 추출에는 Cryofocusing 장치가 장착된 purge & trap(Tekmar 3100, Teckmar Co., USA)을 사용하였고 검체 용기로는 25 mL frit sample sparger를 사용하였다. 퍼지시간은 11분, 탈착(desorb)은 250°C에서 4분간 행하였고 transfer line의 온도는 180°C를 유지하였다. 추출 성분에 대한 분리 분석에는 purge & trap가 연계된 기체크로마토그래프(HP-6890 series, Hewlett-Packard Co., USA)를 사용하였다. 분리칼럼은 50 m×0.32 mm, 0.5 µm thickness의 HP-FFAP capillary 칼럼(Hewlett-Packard Co., USA)를 사용하여 70°C에서 5분 유지 후 분당 5°C로 180°C까지 승온시켜 10분간 유지 후 다시 분당 10°C로 200°C까지 승온시키고 2분간 유지하였다. 주입구 온도는 220°C, 불꽃이온화검출기(FID)의 온도는 240°C로 하였고 유속은 0.9 mL/min, split 비는 10:1로 하였다. 이때의 분석 크로마토그램을 Fig. 1에 나타내었다.

검체의 전처리

폴리소르베이트류의 전처리는 검체 약 0.5 g을 취하여 물 10 mL을 넣고 10분간 초음파로 분산시키고 거품발생을 방지하기 위하여 소포제(규소수지) 0.1 g을 가한 것을 시험용액으로 하였다. 회수율 측정을 위한 표준용액에도 소포제를 0.1 g 가한 것을 사용하였다. 변성전분은 검체 약 20 g을 취하여 압력병에 넣고 2 N 황산 50 mL를 가하여 수욕상에서 20분

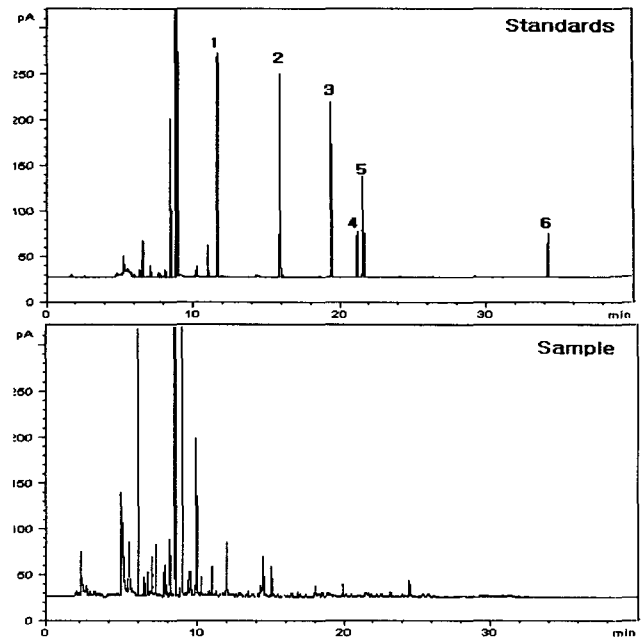


Fig. 1. Chromatogram of target compounds.

1: 1,4-Dioxane, 2: Epichlorohydrin, 3: 1-Chloro-2-propanol, 4: 2-Chloro-1-propanol, 5: Ethylene chlorohydrin, 6: 1,3-Dichloro-2-propanol.

가열한 후 방냉시키고 25% 수산화나트륨용액으로 pH 7로 중화시킨 것을 물을 가하여 100 mL로 한 후 이 액 10 mL를 취하여 시험용액으로 하였다. 회수율 측정을 위한 표준용액 조제는 검체를 넣지 않고 이후 조작은 시험용액과 동일하게 처리한 것을 사용하였다. 주석산수소콜린 및 염화콜린 검체 약 1 g을 취하여 물 10 mL 가한 것을 시험용액으로 사용하였다. 향신료는 검체 약 5 g을 취하여 물 80 mL를 가하여 30분간 초음파 추출한 후 여과하고 물로 100 mL 한 것을 10 mL 취하여 시험용액으로 하였다.

결과 및 고찰

Trap별 검출한계(limit of detection) 측정

Purge & trap 분석에서는 휘발하는 비극성물질과 극성물질을 모두 흡착할 수 있도록 트랩 내에 비극성흡착제와 극성흡착제를 함께 사용하는 경우가 많다. Table 1은 사용 트랩에 따른 1,4-디옥산 및 클로로히드린류의 분석감도를 검출한계(limit of detection, LOD)로 나타낸 것이다. 사용한 트랩은 환경적으로 휘발성 유기물질(volatile organic compounds, VOCs)를 분석하는데 흔히 사용되는 트랩들이다. Tenax 트랩은 다공성 polymer로서 주로 비극성 용질을 흡착하는데 사용되고 있어 비교적 극성을 나타내는 PCH, ECH, DCP는 흡착되지 않았다. Tenax/silica gel 트랩에는 극성물질에 가장 큰 흡착능을 갖는 silica gel이 함유되어 있음에도 이러한 극성물질은 흡착되지 않았는데 이는 트랩에 증발된 다량의 수분이 흡착되어 상대적으로 미량의 이들 물질이 흡착되지

Table 1. Limit of detection (LOD) of target compounds according to various traps

Traps	LOD (μg)				
	DOX	EPC	PCH	ECH	DCP
Tenax	0.87	0.21	NA ¹⁾	NA	NA
Tenax/silical gel	0.91	0.25	NA	NA	NA
Tenax/silical gel/charcol	0.88	0.22	NA	NA	NA
Carbopak/carbosieve	1.24	0.30	4.82	9.96	40.41
BTEX	1.11	0.22	NA	NA	NA
Vorcarb 3000	1.38	0.23	3.30	3.97	20.43

¹⁾NA: Not applicable.

않았기 때문인 것으로 추측된다. Graphitized carbon black (carbonpak) 흡착제를 함유하고 있는 BTEX 트랩에서도 이들 극성 물질이 흡착되지 않았지만 미세한 다공성을 지니 흡착표면을 증가시킨 carbon molecular sieve 흡착제를 사용한 Carbopak/carbosieve 및 Vorcarb 3000 트랩에서는 이들 물질이 흡착되어 chlorohydrin류의 흡착에는 적합한 것으로 나타났다. 그러나 PCH, ECH, DCP의 검출한계는 각각 3.30 μg , 3.37 μg , 20.43 μg 으로 DOX(1.38 μg)나 EPC(0.23 μg)보다는 비교적 높아 흡착율이 떨어지는 것으로 나타났고, 특히 DCP의 흡착율은 현저히 떨어지는 것으로 나타났다.

검량선

Vorcarb 3000 트랩을 사용한 각 분석물질의 검량선식을 Table 2에 나타내었다. EPC를 제외하고 대부분 R²가 0.9874~0.9926으로 농도변화와 피크면적 사이에 상관성이 좋은 것으로 나타내었으나 EPC는 R²가 0.9776으로 상관성이 다소 떨어지는 것으로 나타났다.

분석온도 및 염 첨가에 따른 효과

일반적으로 검체에 함유되어 있는 물질의 휘발효과를 높이기 위하여 검액을 가온하거나 무수황산나트륨과 같은 염을 첨가한다. Fig. 2는 25°C 때의 피크면적을 기준(100%)으로 하여 검액 온도를 상승시켰을 때의 피크면적 증가율(%)을 나타낸 것이다. 온도가 높아질수록 모든 물질의 검출감도는 증가하였는데 비교적 끓는점이 낮은 DOX(b.p. 100~102°C)와 EPC(b.p. 115~102°C)는 검출감도에 온도영향을 크게 받아 60°C에는 증가비율이 각각 550%, 610%에 달하였으나 상대적으로 끓는점이 높은 DCP(b.p. 174.3°C)의 증가비율은 28%로 가장 낮았다. PCH와 ECH는 끓는점이 126~127°C로 같으나 60°C에서의 증가비율이 각각 528%, 392%로 PCH

Table 2. Calibration curve equation of target compounds

Target compounds	Calibration curve equation	Correlation coefficient (R ²)
DOX	Y=4.9002X+27.876 ¹⁾	0.9926
EPC	Y=8.0459X+127.14	0.9776
PCH	Y=2.3412X+37.061	0.9910
ECH	Y=0.1899X+37.74	0.9874
DCP	Y=0.0943X+46.227	0.9906

¹⁾X: μg , Y: area.

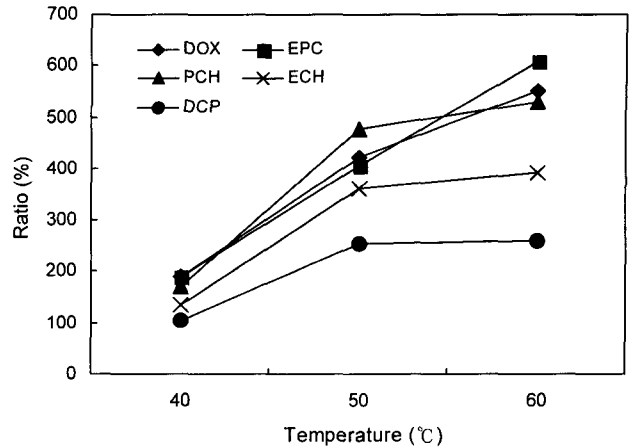


Fig. 2. Effect on the various concentration of salt added in the sample spager.

Ratio (%) = peak area of compound / peak area of compound at the 25°C.

가 더욱 온도 영향을 받는 것으로 나타났다. 또한 PCH, ECH 및 DCP의 경우에는 50°C까지는 증가비율의 상승폭이 컸으나 60°C에서는 상승폭이 상대적으로 낮아 완만한 증가를 보여 50°C 이상 온도에서는 검출량의 증가가 많지 않는 것으로 나타났다. 온도 상승은 이들 물질의 검출량의 증가도 가져오지만 물의 증발도 동시에 증가시켜 transfer line 등에서 응축을 일으킬 위험이 있고 분석 칼럼에도 손상을 주어 수명을 단축시킬 수 있다. 또한 Table 3에서 보는 바와 같이 온도가 상승할수록 상대표준편차(RSD, %)가 커져 재현성이 떨어지는 것으로 나타나 상대표준편차가 5% 이하인 50°C에서의 분석이 적절할 것으로 생각되었다. Fig. 3은 무수황산나트륨을 검액에 첨가한 농도별 피크면적 증가율(%)을 첨가하지 않았을 때의 피크면적을 기준(100%)으로 나타낸 것이다. 염 농도의 증가에 따라 모든 물질이 분석감도가 증가하여 15% 농도에서는 212~290%로 증가하였다. 이는 염의 첨가에 따른 분석물질들의 용해도가 감소하여, 즉 물에 대한 친화력이 감소되어 휘발이 용이하게 되는 것으로 물에 대한 친화력이 가장 약한 EPC의 증가율이 가장 크게 나타났다.

검체종류별 회수율 측정

폴리소르베이트: 폴리소르베이트는 보통 유화제로 사용되는 식품첨가물로서 유기용매 뿐만 아니라 물에서도 용해되는 성질을 가지고 있어 소량을 물에 녹인 후 spike한 분석물질의 회수율을 조사하였다. Table 4는 폴리소르베이트 종류별 회수율을 측정된 것이다. 폴리소르베이트 분석에서

Table 3. The relative standard deviation (RSD, %) of target compounds by temperature

Temperature (°C)	RSD (%)				
	DOX	EPC	PCH	ECH	DCP
40	3.4	4.1	3.1	3.2	2.8
50	4.2	4.8	3.2	3.4	3.0
60	5.5	6.3	5.4	6.0	5.7

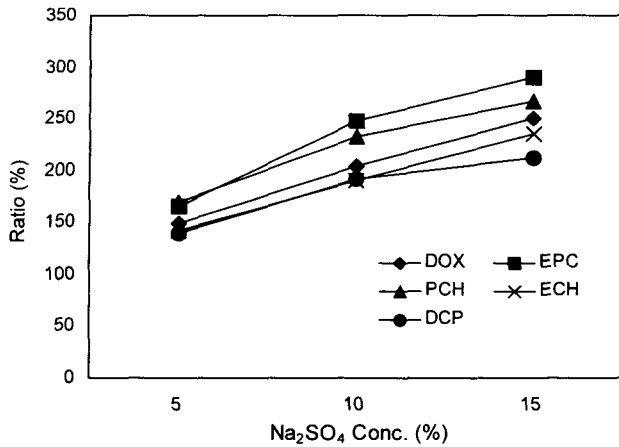


Fig. 3. Effect on the various concentration of salt added in the sample spager.

Ratio (%) = peak area of compound / peak area of compound at the 25°C.

장 큰 문제점은 거품의 발생이었다. 거품은 Purge and trap line을 오염시켜 분석에 큰 지장을 초래할 수 있어 이를 제거하기 위하여 규소수지가 주성분인 소포제를 소량(0.1 g) 첨가한 후 실험하였다. 검체에 대한 회수율을 비교하는 표준용액은 물에 표준용액을 첨가한 후 소포제 첨가 유무에 따라, 염첨가(10%) 유무에 따른 회수율을 각각 비교한 결과 검체와 동일하게 소포제를 첨가한 표준용액으로 회수율을 비교한 경우에는 65.8~67.1%의 회수율을 나타낸 EPC를 제외하고 모두 회수율이 90% 이상으로 양호한 결과를 나타내었고 특히 DOX의 회수율은 95.4~96.7%로 가장 우수하였다. 검체에만 소포제를 첨가한 경우에는 EPC가 16.2~18.8%로 소포제에 의한 휘발 저해가 가장 컸고 나머지 물질들의 회수율도 82.7~87.4%로 90%를 넘지 못하였다. 분석감도를 높이기 위

하여 표준용액 및 검액 모두 소포제와 염을 동일하게 첨가한 경우에는 모두 분석감도는 증가하였으나 표준용액의 분석감도 증가비율보다 검액의 증가비율은 떨어져 회수율은 오히려 낮아져 DCP의 경우에는 20.7~23.6%를 나타내어 무려 70% 정도 회수율이 감소하였다. 이는 폴리소르베이트가 녹아 있는 검액에 염이 첨가되면 폴리소르베이트의 용해력이 떨어져 폴리소르베이트 성분과 물이 분리됨으로써 물에 대한 친화력이 감소한 분석물질이 휘발되기도 하지만 분리된 폴리소르베이트층으로 이동하기 때문인 것으로 생각된다. 폴리소르베이트 종류에 따른 회수율은 큰 차이를 나타내지 않았다.

염화콜린 및 주석산수소콜린 : 염화콜린 및 주석산수소콜린을 물에 녹여 spiked한 검액의 회수율을 Table 5에 나타내었다. 염화콜린 및 주석산수소콜린 자체가 염 첨가 효과를 나타내어 두 검체 모두 대부분의 회수율이 100% 이상을 나타내었다. 그러나 주석산수소콜린의 EPC의 경우에는 회수율이 20.7%로서 매우 낮게 나타났는데 이는 염화콜린의 경우에는 N⁺와 Cl⁻가 수용액 중 해리상태에서 비교적 강한 결합을 하는 반면, 주석산수소콜린의 주석산기는 비교적 비극성인 EPC에 영향을 미쳐 소수성결합을 이루어 EPC의 휘발을 저해한 것으로 추측된다.

변성전분 : 변성전분은 물에 녹으면 점성이 있는 액체가 되고 아밀로오스 및 아밀로펙틴 사슬의 영향으로 검액 중 용질이 휘발하기 힘들다. 따라서 전분사슬을 끊어 휘발을 용이하게 하는 조작이 필요하다. 전분에 2N 황산을 가하여 압력병에 넣은 다음 가열하여 전분사슬을 절단하고 다시 수산화나트륨 용액으로 중화시킨 후 회수율을 측정된 결과를 Table 6에 나타내었다. 변성전분의 회수율이 표준용액에 비해 크게

Table 4. Recoveries of spiked standards in the polysorbates

Type of standard	Type of sample	Recovery (%)				
		DOX	EPC	PCH	ECH	DCP
Standard only	Polysorbate 20	85.1±1.51 ¹⁾	16.5±1.87	85.6±0.82	82.7±1.47	83.9±0.89
	Polysorbate 65	86.2±1.27	18.8±1.76	86.1±1.06	83.5±1.05	86.2±1.19
	Polysorbate 80	82.9±1.08	15.2±1.48	87.4±1.09	86.1±1.21	85.3±1.47
Standard and defoamer	Polysorbate 20	96.7±1.65	65.8±2.02	94.2±1.25	94.5±1.37	91.2±1.55
	Polysorbate 65	95.4±1.71	66.2±1.66	91.7±1.18	93.2±1.57	92.5±1.68
	Polysorbate 80	96.1±1.39	67.1±1.98	93.8±1.20	94.4±1.65	90.6±1.55
Standard, defoamer and Na ₂ SO ₄	Polysorbate 20	64.6±1.88	36.2±1.69	44.7±1.28	51.6±1.62	21.3±2.27
	Polysorbate 65	65.2±1.77	41.2±2.04	46.1±1.89	50.6±1.38	23.6±1.89
	Polysorbate 80	63.8±1.91	38.2±2.26	45.4±1.14	50.7±1.90	20.7±2.05

¹⁾Means ± standard deviation.

Table 5. Recoveries of various compounds in choline chloride and choline bitartrate

Samples	Recovery (%)				
	DOX	EPC	PCH	ECH	DCP
Choline chloride	113.0±1.24 ¹⁾	116.6±1.28	112.4±1.17	131.3±1.87	112.2±2.12
Choline bitartrate	104.0±1.08	20.7±2.87	111.1±1.06	112.4±1.47	110.6±1.55

¹⁾Means ± standard deviation.

Table 6. Recoveries of various compounds in modified starches

Type of standard	Type of sample	Recovery (%)				
		DOX	EPC	PCH	ECH	DCP
Standard only	Hydroxypropyl distarch phosphate	214.0±1.11 ¹⁾	243.6±2.62	227.3±1.24	182.7±1.39	183.9±2.14
	Hydroxypropyl starch	200.4±1.84	238.7±1.95	220.2±1.20	183.5±1.26	186.2±2.03
	Waxy corn starch	190.2±1.91	212.3±2.27	190.2±1.37	160.3±1.34	131.9±2.11
Standard, same treatment of samples	Hydroxypropyl distarch phosphate	99.2±1.54	101.4±2.16	92.3±1.42	92.5±1.75	91.7±1.99
	Hydroxypropyl starch	95.4±1.07	97.2±2.21	93.4±1.63	91.8±1.54	90.8±2.04
	Waxy corn starch	95.1±1.23	93.3±2.14	89.7±1.17	90.4±1.65	88.7±2.13

¹⁾Means ± standard deviation.

Table 7. Recoveries of spiked standards in the spices

Type of standard	Type of sample	Recovery (%)				
		DOX	EPC	PCH	ECH	DCP
Standard, only	Cumin	94.8±1.23 ¹⁾	83.6±1.38	90.4±1.41	92.7±1.55	89.5±1.18
	Parsley	93.7±1.38	84.5±2.04	91.2±1.28	93.3±1.41	88.7±1.88
	Clove	94.2±1.17	82.6±1.87	89.5±1.22	92.1±1.28	87.4±1.29
	Rosemary	93.8±1.50	84.8±1.72	92.2±1.09	93.8±1.34	90.5±1.79
	Tarragon	94.4±1.47	89.7±1.65	90.5±1.31	94.1±1.25	91.4±1.70
Standard and Na ₂ SO ₄	Cumin	96.8±1.57	92.8±1.49	93.5±1.12	92.8±1.65	91.1±1.04
	Parsley	96.5±1.65	93.6±1.27	94.1±1.13	94.1±1.25	92.5±1.46
	Clove	97.1±1.77	94.2±1.63	95.0±1.36	92.4±1.89	92.7±1.45
	Rosemary	96.2±1.45	92.5±1.66	95.6±1.25	92.9±1.77	92.1±1.35
	Tarragon	95.8±1.62	93.7±1.70	94.8±1.27	94.7±1.45	92.8±1.41

¹⁾Means ± standard deviation.

증가하여 182.7~243.6%을 나타내었다. 이는 검체 전처리 조작 중 사용한 수산화나트륨의 양이 염 첨가 효과로 나타난 것으로 생각되어 표준용액 역시 검체와 동일하게 처리하여 회수율을 측정한 결과 회수율이 90.8~101.4%로 양호한 결과를 나타내었다. 다만 찰옥수수전분의 경우에는 변성전분에 비해 물성이 점조하여 회수율이 떨어지는 것으로 생각된다.

향신료 : 향신료 중에는 수많은 향기 물질이 존재하지만 대부분 유기용매에 추출되므로 물로 추출하여 유기용매 가용 향기성분의 검출을 배제하였다. Table 7은 향신료 종류별 spike한 표준물질의 회수율을 나타낸 것이다. 검체 5g을 물로 추출하여 sample sparger에 넣고 purge 하였을 때 거품이 소량 발생하였으나 overflow할 정도는 아니어서 소포제는 첨가하지 않았다. 회수율은 5종 모두 82.6~94.8%로 거품 발생이 따른 휘발 장애가 있는 것으로 나타났다. 따라서 표준용액과 검액에 염(Na₂SO₄)을 10% 첨가하여 실험한 결과 폴리소르베이트와는 달리 회수율이 약간 상승하여 모두 90% 이상의 회수율을 나타내었다.

검체별 모니터링 결과 : 각 검체별 회수율이 우수한 결과를 나타낸 조건을 가지고 시판 중인 검체를 구입하여 분석한 결과를 Table 8에 나타내었다. 공업용 폴리소르베이트 80인 트윈 80에서 DOX가 2.5 ppm으로 기준치인 10 ppm 이하로 검출되었다. 식품첨가물용 검체에서는 모두 불검출을 나타내어 비교적 안전성이 확보되어 있음을 나타내고 있다. 실험실에서 직접 제조한 히드록시프로필전분에서도 모두 불검출되었다.

Table 8. The contents of residual compounds in various samples

Type of sample	Number of sample	Amount (ppm)				
		DOX	EPC	PCH	ECH	DCP
Polysorbate 20	5	ND ¹⁾	ND	ND	ND	ND
Polysorbate 65	5	ND	ND	ND	ND	ND
Polysorbate 80	5	ND	ND	ND	ND	ND
Tween 80	3	2.5 ²⁾	ND	ND	ND	ND
Choline chloride	5	ND	ND	ND	ND	ND
Choline bitartrate	5	ND	ND	ND	ND	ND
Hydroxypropyl starch	5	ND	ND	ND	ND	ND
Waxy corn starch	3	ND	ND	ND	ND	ND
Parsley	5	ND	ND	ND	ND	ND
Cumin	5	ND	ND	ND	ND	ND
Clove	5	ND	ND	ND	ND	ND
Rosemary	5	ND	ND	ND	ND	ND
Tarragon	5	ND	ND	ND	ND	ND

¹⁾ND: Not detected.

²⁾One sample was detected.

요 약

폴리소르베이트류, 염화콜린, 주석산수소콜린, 변성전분 및 향신료 중 1,4-디옥산 및 클로로히드린류의 분석법을 개발하고 확립된 방법으로 잔류량을 조사한 결과는 다음과 같다. 분석에 사용된 트랩으로는 Vocarb 3000이 적합하였다. 이때의 검출한계는 DOX 1.38 µg, EPC 0.23 µg, PCH 3.3 µg, ECH 3.97 µg, DCP 20.43 µg이었다. 검체 온도증가와 무수황산나트륨 농도 증가에 따라 분석감도는 증가하였으나 6)

°C 이상에서는 상대표준편차(RSD, %)가 6%를 초과하여 재현성이 떨어져 분석온도를 50°C로 설정하였다. 폴리소르베이트류에서의 회수율은 염을 첨가하지 않고 측정하였을 때 EPC(66%)를 제외하고는 90%이상을 나타내었다. 염화콜린 및 주석산수소콜린의 경우에는 대부분 회수율이 100% 이상이었으나 주석산수소콜린의 EPC는 20%로 낮게 나타났다. 히드록시프로필인산이전분, 히드록시프로필전분 및 찰옥수수전분에서는 검체를 가수분해한 후 회수율을 측정한 결과 검체종류별 큰 차이없이 회수율이 90% 이상을 나타내었다. 향신료의 분석에서는 무수황산나트륨을 첨가하여 분석한 결과 회수율이 90%이상이었다. 구매한 폴리소르베이트류, 염화콜린, 주석산수소콜린, 향신료 중 1,4-디옥산 및 클로로히드린류를 분석한 결과 트윈 80에서 DOX가 2.5 ppm 검출되었으나 이 외의 검체에서는 모두 불검출되었고 직접 제조한 히드록시프로필전분에서도 모두 불검출되었다.

문 헌

1. IARC. 1999. Evaluation of some organic chemicals, hydrazine and hydrogen peroxide (Part Two), IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risk to humans. International Agency for Research on Cancer, Lyon, France. Vol 71, p 589-602.
2. Korean Food and Drug Administration. 2002. Korean Food Additives Code. 289. Polysorbate 20, Korean Food and Drug Administration, Seoul, Korea. p 439-444.
3. Fowles J, Mitchell J, McGrath H. 2000. Assessment of cancer risk from ethylene oxide residues in spices imported into New Zealand. *Food Chemical Toxicology* 39: 1055-1062.
4. Food and Drug Administration. 1983. 1,4-Dioxane. In *Food Additives Analytical Manual*. Association of Official Analytical Chemists, Arlington, USA. Vol I, p 135-145.
5. Daniels DH, Warner CH, Birkel TJ. 1981. Use of closed-system vacuum distillation of moderately volatile compounds. *J Assoc Off Anal Chem* 64: 769-771.
6. EPA. 1998. *Compilation of EPA's sampling and method*. 2nd ed. Lawrence HK, Lewis publisher, New York. p 829-830.
7. Nikolaou AD, Lekkas TD, Golfinopoulos SK, Kostopoulou MN. 2002. Application of different analytical methods for determination of volatile chlorohydrin by-products in drinking water. *Talanta* 56: 717-726.
8. Song D, Zhang S. 1997. Rapid determination of 1-4-dioxane in water by solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry. *J Chromatography A* 787: 283-287.
9. Guo W, Brodowsky H. 2000. Determination of trace 1,4-dioxane. *Microchemical Journal* 64: 173-179.
10. Reddy I. 2000. Modified waxy wheat starch compared to modified waxy corn starch. *J Cereal Science* 31: 25-39.

(2003년 2월 28일 접수; 2003년 8월 27일 채택)