

GC-MS를 이용한 신선편의 샐러드 중 dichloroacetic acid와 trichloroacetic acid의 분석

김희갑^{1,*} · 이성균² · 윤아현³

¹강원대학교 농업생명과학대학 환경융합학부, ²강원대학교 자연과학대학 환경학과
³강원대학교 산림환경과학대학 제지공학과

Determination of dichloroacetic acid and trichloroacetic acid in fresh-cut salads using gas chromatography-mass spectrometry

Hekap Kim^{1,*}, Seong-gyun Lee², and A-hyeon Yun³

¹School of Natural Resources and Environmental Science, Kangwon National University

²Department of Environmental Science, Kangwon National University

³Department of Paper Science and Engineering, Kangwon National University

Abstract Dichloroacetic acid (DCAA) and trichloroacetic acid (TCAA) in fresh-cut salads available from the market were determined by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The target compounds in 3 g of acidified homogenates were extracted with 20 mL of methyl *t*-butyl ether (MTBE). The extract was concentrated to 1 mL and heated for 1 h at 55°C. The analytes were separated using a DB-1701 column and detected with a mass spectrometer. The method detection limit was approximately 6 µg/kg, and both analytical accuracy and precision were found to be satisfactory. The linearity of the calibration curves expressed as the coefficients of determination was >0.996. The analysis of seven samples using the established method showed that the four samples contained considerable amounts of analytes (25.4-31.2 µg/kg of DCAA and 18.8-46.1 µg/kg of TCAA). These results raised a concern about the impact of fresh-cut salad consumption on human health.

Keywords: Dichloroacetic acid, fresh-cut salad, GC-MS, trichloroacetic acid

서 론

최근에 우리나라의 식품 소비 행태는 건강뿐만 아니라 편의성이 강조되면서 크게 변화하고 있다. 특히, 즉석식품류의 소비가 급증하면서 즉석섭취식품 및 신선편의식품이 세균 중에서도 병원성 대장균으로 오염된 사례들이 보고되었다(Jo 등, 2011; Kang 등, 2011; Kim 등, 2011). 이 중 신선편의 샐러드 및 새싹채소는 소비자가 섭취하기 전에 미생물을 없애는 가열 처리가 없고, 세척 과정에서 미생물들이 완전히 제거되지 않기 때문에, 병원성 미생물로 오염될 가능성이 매우 높은 편이다.

따라서 이와 같은 신선편의식품 중 미생물을 없애기 위한 방안으로 염소계 살균제를 함유한 세척수를 사용할 수 있으며, 국내 식품첨가물공전에서 과일류 및 채소류에 대해 사용이 허가된 살균제는 이산화염소(수), 차아염소산나트륨, 차아염소산수 및 차아염소산칼슘이다(MFDS, 2018). 그렇지만 사용 기준에는 이러한

살균제를 사용한 후에 “최종 식품의 완성 전에 제거하여야 한다.” 고만 명시되어 있고 살균제 및 부산물에 대한 식품 잔류 기준이 없다. 따라서 과일류 및 채소류를 세척수에 담가 놓는 동안 식품에 흡수될 수 있기 때문에, 물로 충분히 헹구지 않을 경우 살균제의 산화 생성물인 chlorite나 chlorate가 잔류할 가능성이 있다(Jung 등, 2017; Kim 등, 2017).

게다가 염소계 살균제는 강한 산화력을 갖기 때문에 수도물의 원수로 사용되는 지표수에 함유된 유기물(특히 펠빅산)과 반응하여 소위 염소소독부산물(disinfection by-products, DBPs)을 생성하는 것으로 알려져 있다(Sadiq와 Rodriguez, 2004). 그 중에서도 가장 흔히 생성되는 DBPs는 chloroform을 비롯한 trihalomethanes (THMs)와 dichloroacetic acid (DCAA) 및 trichloroacetic acid (TCAA)를 비롯한 haloacetic acids (HAAs)이다. 이러한 화합물들은 WHO 산하의 국제암연구소(IARC) 및 미국 환경보호청(U.S. EPA)에서 발암성이 의심되는 물질로 분류되어 있으며, 많은 나라에서 먹는물 중 수질 기준을 설정하여 관리하고 있다(Sadiq와 Rodriguez, 2004).

게다가 염소계 살균제는 aspartic acid, tryptophan, tyrosine과 같은 아미노산과 반응하여 THMs을 생성하는 것으로 보고되었다(Bieber와 Trehy, 1983; Tan 등, 1987). 따라서 채소류 중 THMs은 세척수로부터 흡수될 뿐만 아니라, 잔류염소가 채소류 중 유기물과 반응하여 생성되어 잔류할 수 있다(Huang과 Batterman, 2010; Ölmez와 Kretzschmar, 2009; Schony, 2010). 실제로, 이탈리아에서 염소로 소독된 신선편의 채소류에서 chloroform의 평균 농도는

*Corresponding author: Hekap Kim, School of Natural Resources and Environmental Science, College of Agriculture and Life Sciences, Kangwon National University, Chuncheon, Kangwon 24341, Korea

Tel: +82-33-250-8577

Fax: +82-33-259-5563

E-mail: kimh@kangwon.ac.kr

Received December 12, 2018; revised January 18, 2019;

accepted January 21, 2019

최대 122 µg/kg, 그리고 다섯 가지 THMs의 농도 합이 평균은 최대 144 µg/kg까지 검출되었다(Coroneo 등, 2017).

반면에, 신선편의 채소류(셀러드 포함) 중 HAA의 생성 및 농도에 관한 연구는 비교적 많이 수행되지 않았다. 스페인에서 유통 중인 신선편의 채소류에서 DCAA와 TCAA의 농도는 각각 최대 24 µg/kg까지 검출되어(Cardador와 Gallego, 2012), 신선편의 채소류는 THMs뿐만 아니라 HAA로 오염되어 있음을 보여주었다. 최근에는 static head space-GC-MS 방법을 사용하여 THMs과 HAA를 동시에 분석할 수 있는 방법을 제안하여, 이러한 화합물들의 관리에 용이하게 사용할 수 있음을 시사하였다(Cardador와 Gallego, 2016).

반면에 2008년 식품의약품안전청의 보고에 따르면, 신선편의 식품에서 THMs이 모든 시료에서 검출되지 않은 것으로 보고되었다(KFDA, 2008). 그렇지만 최근 들어 신선편의 채소류, 특히 셀러드의 소비가 증가함에 따라, THMs와 같은 휘발성 DBPs뿐만 아니라 HAA와 같은 비휘발성 물질에 대한 오염 우려가 증가하여 그 현황을 파악하는 것이 필요한 시점이 되었다. 더욱이 비휘발성 물질은 채소류에 흡수되거나 채소류에서 생성된 후, 휘발에 의한 손실이 상대적으로 적으므로 THMs에 비해 더 높은 농도로 잔류할 가능성이 있다.

따라서 본 연구는 신선편의 채소류, 특히 셀러드 중 두 종류의 대표적인 DBPs 중 HAA에 대해 분석하고자 수행되었다. 먼저 한 가지의 채소(양상추)를 선택하여 HAA에 대한 분석 방법을 확립하고, 실험실에서 생성 실험을 통해 HAA의 생성 여부를 확인한 후, 시중에서 채취한 신선편의 셀러드 시료를 HAA에 대해 분석하였다.

재료 및 방법

시약

연구 대상 HAA는 monochloroacetic acid (MCAA), monobromoacetic acid (MBAA), dibromoacetic acid (DBAA), bromochloroacetic acid (BCAA), DCAA, TCAA, bromodichloroacetic acid (BDCAA), dibromochloroacetic acid (DBCAA), tribromoacetic acid (TBAA)는 각각이 2,000 mg/mL의 농도로 제조된 Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA)사의 ampoule 제품을, 그리고 대체 표준물질(surrogate standard, SS)로 사용된 2-bromopropanoic acid (2-BPA)와 CH₃OH은 Honeywell (Charlotte, NC, USA)사의 제품을 사용하였다. Methyl *t*-butyl ether (MTBE), Na₂SO₄ 및 H₂SO₄는 각각 Duksan Chemical Co. (Seongnam, Korea), Daejung Chemical Co. (Siheung, Korea) 및 Showa (Gyoda, Japan)사의 제품을 사용하였다. NaClO는 Wako Pure Chemical Industries (Osaka, Japan)의 제품을 사용하였다. HAA 표준용액은 2,000 mg/L의 stock solution을 MTBE로 희석하여 15 mg/L의 농도로 제조하였고, 2-BPA는 MTBE를 용매로 사용하여 20 mg/L의 용액으로 만들어 사용하였다.

추출, 전처리 및 유도체화

40 mL의 유리 용기에 3.0 g의 셀러드 시료를 넣고 homogenizer (SHG-15A, Daihan Scientific Co., Wonju, Korea)를 사용하여 분쇄한 후, 30 µL의 2-BPA 용액과 0.3 g의 Na₂SO₄를 첨가하였다. 여기에 2 mL의 4N H₂SO₄ 수용액과 20 mL의 MTBE를 첨가한 후, 진탕기(SR-2DS, Taitec, Koshigaya, Japan)로 30분 동안 추출하였

다. MTBE 층을 100 mL의 둥근 플라스크에 옮긴 후 회전감압농축기(HS-2000, HahnShin S&T, Gimpo, Korea)를 사용하여 40°C에서 2-3 mL로 농축하고, Pasteur pipette를 사용하여 15 mL의 원심분리관으로 옮긴 후, 질소 가스로 1 mL까지 농축하였다.

HAA의 유도체화는 U.S. EPA(2003)의 방법을 기초로 하여 실시하였다. 농축액이 들어있는 원심분리관에 1 mL의 10% H₂SO₄ in CH₃OH 용액을 첨가한 후, 혼합물을 55°C의 수욕조에서 1시간 동안 가열하여 각 HAA의 methyl ester 유도체를 합성하였다. 상온으로 식힌 후 3 mL의 포화 Na₂SO₄ 수용액과 0.6 g의 NaHCO₃를 첨가한 후, 이 혼합물을 vortex mixer (Maxi-Mix II, Barnstead Thermolyne Corp., Dubuque, IA, USA)로 30초 동안 진탕한 후, 위의 MTBE 층을 취하여 2 mL의 vial에 옮겼다.

기기분석

HAA의 methyl ester 유도체 분석을 위해 GC-MS (7890A, Agilent Technology, Santa Clara, CA, USA; 5975C, Agilent Technology)를 사용하였다. 분석용 칼럼으로 처음에는 Agilent사의 DB-5MS (30 m×0.25 mm×0.25 µm)를 사용하였다가, 피크의 분리가 더 좋은 DB-1701 (30 m×0.25 mm×0.25 µm)로 변경하여 사용하였다(Fig. 1). 1 µL의 분석 시료를 Autosampler (CN/7693, Agilent Technologies)를 사용하여 GC-MS에 주입하였으며, 시료 주입부의 온도는 240°C이었고, 분할 주입 비율은 20:1이었다. 질량분석기는 electron impact (EI) 방식으로 이온화하였고, selected ion monitoring (SIM) 방식으로 정량화하였다. 상세한 기기분석 조건은 Table 1에 나타났다.

분석 방법 검증

분석 방법을 검증하기 위하여 살균 처리하지 않은 양상추를 시중에서 구입하여 사용하였다. 시료에서 DCAA와 TCAA, 두 가지의 HAA만이 검출되어 이 두 가지 화합물에 대해서만 정량 분석하였다.

방법검출한계(method detection limit, MDL)는 크로마토그램에서 signal/noise (S/N)=3으로 얻어진 값의 3배에 해당하는 농도의 표준 시료를 7개 만들어 분석하였으며, 구한 표준편차에 3.14를 곱하여 구하였다. 정량한계(limit of quantitation, LOQ)는 표준편차에 10을 곱하여 구하였다(U.S. EPA, 2003). 검정곡선은 3 g의 양상추에 SS와 표준물질을 주입하여 작성하였으며, 농도 범위는 정량한계 근처에 해당하는 15 µg/kg (표준용액 3 mL)부터 75 µg/kg (표준용액 15 mL)이었다. 정확도(accuracy) 및 정밀도(precision)는 각각 30 µg/kg 및 60 µg/kg의 농도에 대하여 각각 3개씩 조제하여, 반복성(repeatability, relative standard deviation) 및 회수율(recovery)을 구하여 나타났다.

살균 실험 및 현장 시료 채취

채소의 살균 실험을 위해 NaClO 용액을 희석하여 100 mg/L Cl₂의 잔류염소 농도를 갖는 수용액 500 mL를 제조하였다. 여기에 25 g의 양상추를 5분 동안 침지한 후 꺼내어 초순수로 1분 동안 세척하였다. 세척한 시료는 유통 기한을 모사하기 위하여 분석 전까지 7일 동안 4°C에서 보관하였다.

이 연구에서 개발한 분석 방법을 적용하고자 시중에서 유통 중인 신선편의 셀러드 시료를 채취하였다. 춘천의 한 대형 마트에서 수요가 비교적 많은 7종(A-G)의 서로 다른 회사의 제품을 구매하여 시료로 사용하였다.

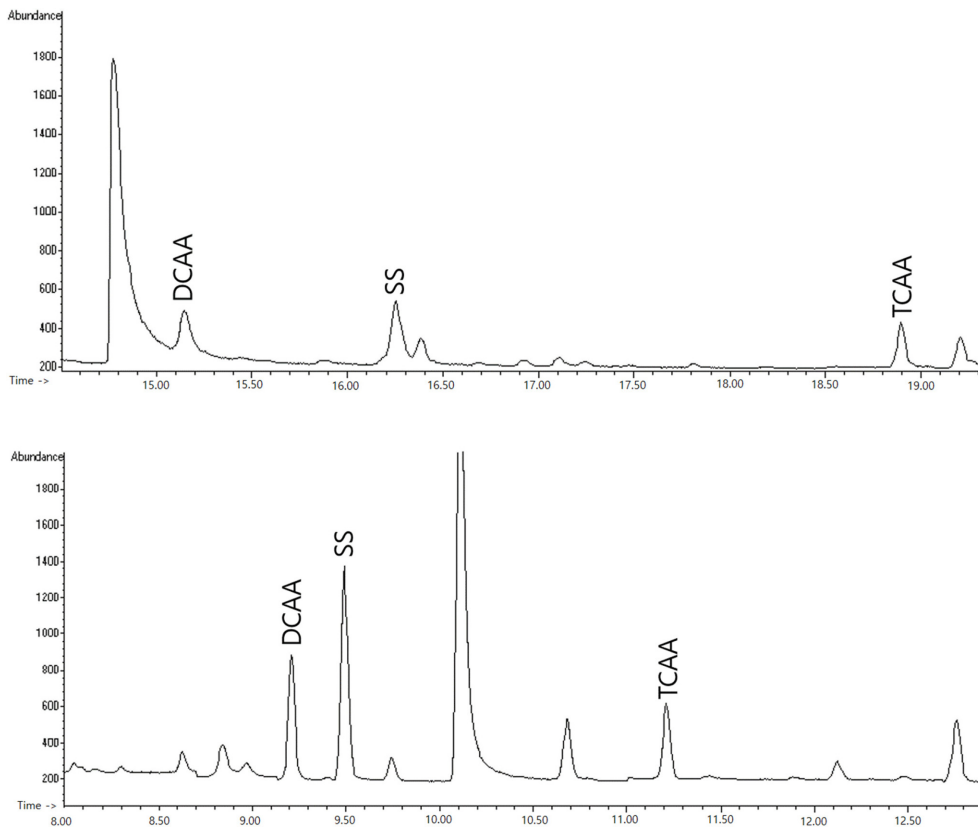


Fig. 1. Comparison of peak resolutions between DB-5MS (top, 100 µg/kg) and DB-1701 (bottom, 75 µg/kg) columns. Peak resolution was increased by using the DB-1701 column.

Table 1. Operating conditions of gas chromatograph-mass spectrometer

Parameters		Conditions		
GC (7890A, Agilent Technology)	Column	Agilent DB-1701 (30 m×0.25 mm, 0.25 µm thickness)		
	Carrier gas and flow rate	He at 1 mL/min		
	Temperature programming	35°C hold for 1 min; 4°C/min to 65°C; 2°C/min to 85°C; 20°C/min to 175°C; 175°C hold for 5 min; 25°C/min to 260°C; 260°C hold for 15 min		
	Inlet temperature	240°C		
	Injection mode	Split (ratio 20:1)		
MS (5975C, Agilent Technology)	Ionization mode	Electron impact (EI) at 70 eV		
	Ion source temperature	230°C		
	Quadrupole operating temperature	150°		
	Mass to charge (m/z) ratio	MCAA*	59, 79, 108	
		MBAA	59, 93, 95	
		DCAA	59, 83, 85	
		TCAA	59, 117, 119	
		BCAA	59, 127, 129	
		DBAA	59, 171, 173	
		BDCAA	59, 161, 163	
DBCAA		59, 207, 209		
TBAA		59, 251, 253		
2-BPA		59, 87, 107		

*MCAA, monochloroacetic acid; MBAA, monobromoacetic acid; DCAA, dichloroacetic acid; TCAA, trichloroacetic acid; BCAA, bromochloroacetic acid; DBAA, dibromoacetic acid; BDCAA, bromodichloroacetic acid; DBCAA, dibromochloroacetic acid; TBAA, tribromoacetic acid; 2-BPA, 2-bromopropanoic acid.

결과 및 고찰

정성 분석 및 Column 선택

정성 분석은 표준 물질과 머무름 시간(retention time, RT) 및

질량 스펙트럼을 비교하여 실시하였다. 시료가 표준 물질에 대해 머무름 시간은 ±0.5%, 그리고 상대 이온 세기는 ±10% 이내에 있음을 확인하였다(Rivier, 2003).

DB-5MS column을 사용할 경우, DCAA에 해당하는 피크는 앞

Table 2. Method detection limits (MDL), limits of quantitation (LOQ), repeatability (relative standard deviation; RSD), and recovery for dichloroacetic acid (DCAA) and trichloroacetic acid (TCAA)

Parameter	Concentration (µg/kg)	DCAA	TCAA
MDL (µg/kg)	-	5.7	5.5
LOQ (µg/kg)	-	18	17
RSD (%)	30	2.1	0.9
	60	1.8	3.3
Recovery (%)	30	92.5	107
	60	97.6	110

부분에서 다른 피크와 부분적으로 겹치고, 2-BPA 피크는 뒤 부분에서 다른 작은 피크와 겹쳤다(Fig. 1, 위). DB-1701 column으로 변경하였을 경우, Fig. 1(아래)에서와 같이 두 피크 모두 전후에 방해하는 피크가 없어 분해능이 크게 향상되었고, 피크의 모양도 선명해졌다. MCAA, MBAA, DCAA, TCAA, BCAA, BDCAA, DBAA, DBCAA 및 TBAA에 대한 머무름 시간은 각각 5.91, 8.64, 9.22, 11.23, 12.42, 14.83, 15.01, 16.32 및 17.92분이었으며, SS로 사용된 2-BPA의 머무름 시간은 9.50분이었다. 따라서 정량 분석을 위한 column으로 DB-1701을 선택하였다.

우리나라의 먹는물공정시험기준 중 HAAs에 대한 분석 방법에서는 메틸화된 유도체를 DB-1 또는 DB-5 계열의 column으로 분리한 후, 질량분석기(MS) 또는 전자포획검출기(electron capture detector, ECD)로 검출하도록 되어 있다(MOE, 2012a; MOE, 2012b). 반면에 미국 EPA에서는 DB-5.625 column의 사용을 권장하고 있다(U.S. EPA, 2003). 이 연구에서는 대상 매질이 먹는물이 아닌 채소류이므로 더 많은 화합물들이 분석 시료에 존재하여 방해를 줄 수 있기 때문에, 이러한 화합물들에 대한 피크들로부터의 향상된 분리를 위한 column으로 DB-1701을 사용하였다.

분석 방법 검증

Table 2에는 분석 방법의 유효성에 대한 검증 결과를 나타냈다. DCAA와 TCAA에 대한 MDL은 각각 5.7 µg/kg과 5.5 µg/kg이었다. 30 µg/kg 및 60 µg/kg에 대한 반복성(RSD, %)은 0.9-3.3%의 범위로 매우 양호하였으며, 정확도를 나타낸 회수율도 92.5-110%로 양호한 편이었다. 정량한계 이상의 다섯 농도 수준의 범위(15-

75 µg/kg)에 대한 검량선의 결정계수(r^2)는 DCAA와 TCAA에 대해 모두 0.996 이상으로, 매우 양호한 직선성을 나타냈다(Fig. 3). 따라서 분석 방법의 유효성이 입증되었다(U.S. EPA, 2003; KFDA, 2012).

이 방법은 tetrabutylammonium hydrogen sulfate (TBA-HSO₄)를 ion-pairing agent로 사용하고 dimethyl sulfate를 methylating agent로 사용하여 유도체화한 후, headspace-GC-MS로 분석한 방법(Ölmez와 Kretzschmar, 2009; Schony, 2010)에 대한 MDL인 0.1-1.0 µg/kg에 비해 높은 편이었다. 향후 이 값들은 시료 양의 증가, 추출 효율 증가, 검출기로 ECD를 사용 등을 통해 개선할 수 있을 것이다. RSD로 나타낸 반복성에 있어서는, 이 연구의 방법이 기존 방법의 6.5-6.7%에 비해 다소 나은 반면에, 평균 회수율은 거의 유사한 수준이었다.

예비 실험 및 시료 분석 결과

소독한 양상추 시료를 HAAs 대하여 분석한 결과, Fig. 2에서와 같이 DCAA와 TCAA의 피크가 검출되었다. 따라서 시료 중 HAAs에 대한 정량 분석은 이 두 화합물에 대해 실시하였다.

시중에 유통 중인 신선편의 셀러드 제품마다 구성 성분이 다소 차이가 있었지만, 양상추와 치커리는 모든 제품에 함유되어 있었을 뿐만 아니라 함량도 가장 높은 편이었고, 로메인과 근대가 다음으로 높았으며, 과채류인 방울토마토도 일부 제품에 포함되어 있었다. 각 시료에 대한 정보는 Table 3에 제품별로 생산 지역, 셀러드 구성물 및 구성 비율을 나타냈다.

시중에서 유통되고 있는 시료를 분석한 결과, 7개의 시료 중 4개의 시료(57.1%)에서 정량한계(LOQ) 이상으로 DCAA와 TCAA가 검출되었다(Table 3). DCAA는 25.4-74.6 µg/kg (평균 46.3 µg/kg)의 수준으로, 그리고 TCAA는 18.8-46.1 µg/kg (35.4 µg/kg)의 수준으로 측정되었다. 이러한 농도 분포는 스페인에서 신선편의 채소류(n=22) 중 23%의 시료에서 DCAA와 TCAA가 각각 최대 22 µg/kg와 24 µg/kg 검출된 것에 비하면(Cardador와 Gallego, 2012), 검출 비율과 농도 면에서 모두 높은 편이다.

발암 위험도 및 중요성

이 연구를 통해 시중에서 유통 중인 신선편의 채소류 중 DCAA와 TCAA의 농도는 비교적 높은 것을 알 수 있었다. 따라서 경구 섭취를 통해 이 두 화합물에 노출되는 양을 평가하고 위해 평가를 실시하였다. 두 화합물에 대한 평균 농도인 46.3 µg/kg과 35.3 µg/kg의 농도 자료를 사용하였다. DCAA와 TCAA의 cancer

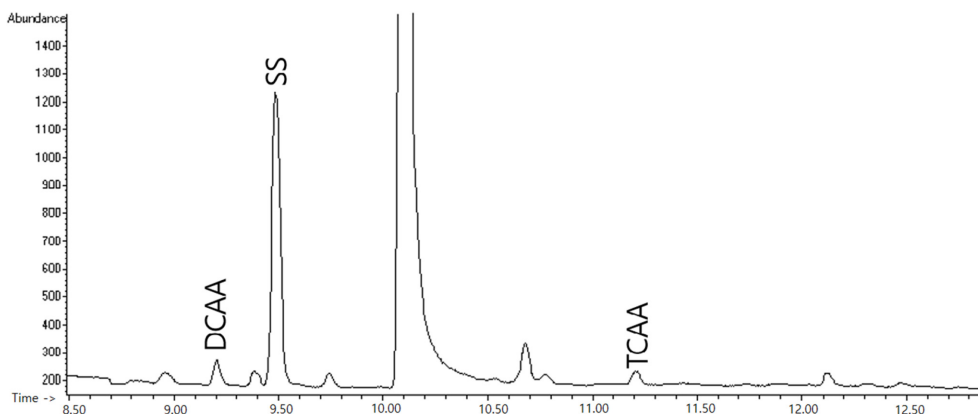


Fig. 2. Formation of dichloroacetic acid (DCAA) and trichloroacetic acid (TCAA) in fresh-cut vegetables following disinfection with NaClO (100 mg/L Cl₂) for 5 min.

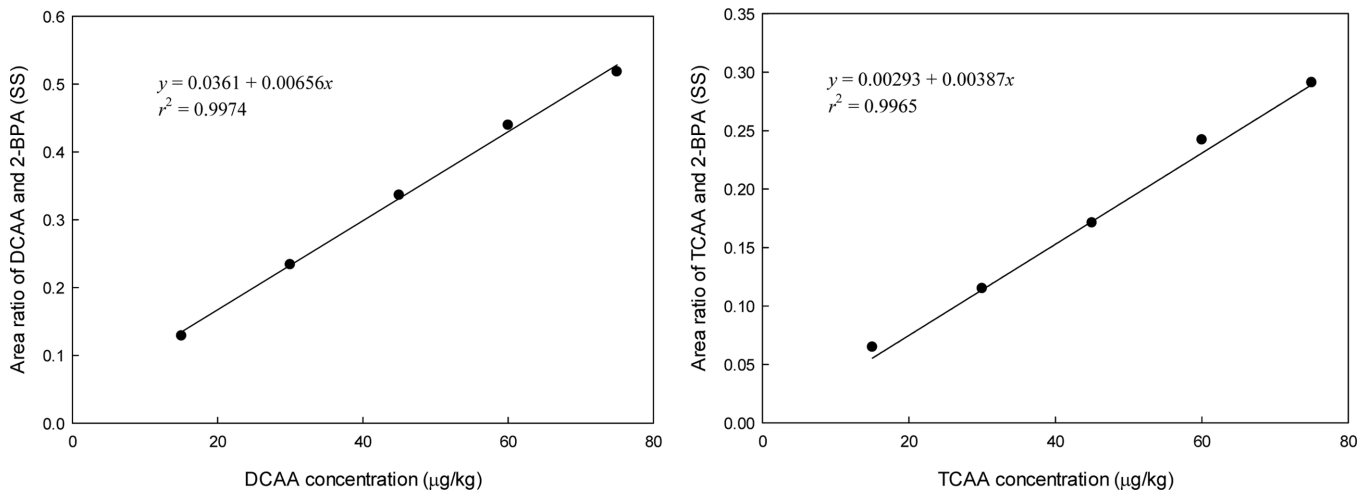


Fig. 3. Calibration curves for determination of dichloroacetic acid (DCAA; left) and trichloroacetic acid (TCAA; right).

Table 3. Ingredient contents and concentrations of dichloroacetic acid (DCAA) and trichloroacetic acid (TCAA) in retail packaged ready-to-eat salads

Brand	Manufacturing place	Contents (% , v/v)	DCAA (µg/kg)	TCAA (µg/kg)
A	Gwacheon-si, Gyeonggi-do	Bok choy (15), cabbage lettuce (25), chicory (20), paprika (15), radicchio (10), romaine (15)	<LOQ*	<LOQ
B	Eumseong-gun, Chungcheongbuk-do	Cabbage lettuce (30), chicory (30), radicchio (20), Swiss chard (20)	25.4	43.7
C	Ansan-si, Gyeonggi-do	Cabbage lettuce (30), cherry tomato (10), chicory (25), red mustard (15), Swiss chard (20)	54.4	46.1
D	Changnyeong-gun, Gyeongsangnam-do	Cabbage lettuce (25), cherry tomato (10), chicory (25), romaine (20), Swiss chard (20)	<LOQ	<LOQ
E	Anseong-si, Gyeonggi-do	Cabbage lettuce (20), carrot (5), chicory (20), red cabbage (20), romaine (15), Swiss chard (20)	31.2	18.8
F	Chilgok-gun, Gyeongsangbuk-do	Cabbage lettuce (40), cherry tomato (10), chicory (30), romaine (20)	<MDL*	<MDL
G	Pyeongtaek-si, Gyeonggi-do	Cabbage lettuce (30), chicory (30), paprika (5), red cabbage (5), romaine (30)	74.1	32.9

*LOQ, limit of quantitation; MDL, method detection limit.

slope factor (CSF)는 각각 5.0×10^{-2} (mg/kg-day)⁻¹과 7.0×10^{-2} (mg/kg-day)⁻¹이고(U.S. EPA, 2018a; 2018b), 평생(82년) 중 20세부터 63년 동안 노출되며, 1년 중 24회(월 2회), 한 번에 50 g을 섭취하는 것을 가정하여 노출 시나리오를 작성하였다. 만성일일섭취량(chronic daily intake, CDI)은 다음의 수식으로 나타낼 수 있으며, 이로부터 계산한 CDI는 각각 1.86×10^{-6} mg/kg-day와 1.42×10^{-6} mg/kg-day이었다.

$$CDI = (C \times IR \times EF \times ED) / (BW \times LT)$$

여기에서,

C: concentration (DCAA 및 TCAA에 대해 각각 0.0463 mg/kg 및 0.0353 mg/kg)

IR: intake rate (0.05 kg/day)

EF: exposure frequency (24 day/year)

ED: exposure duration (63 year)

BW: body weight (62.8 kg)

LT: lifetime (82 year)

이로부터 DCAA와 TCAA 각각의 초과발암위해도(excess lifetime cancer risk, ELCR)는 CDI와 CSF를 곱하여 각각 9.31×10^{-8} 와 9.94×10^{-8} 로 산정되었고, 둘 다 허용 위해도(10^{-6}) 이내에 있다. 따라서 신선편의 채소류의 섭취에 따라 비롯되는 DCAA 및 TCAA에 대한 노출로 인한 초과 발암성은 우려할 만한 수준이 아니었다.

식품의약품안전청에서 2008년도에 실시한 조사에서는 모든 신선편의식품 시료에서 THMs이 검출되지 않았다(KFDA, 2008). 그렇지만, 최근 들어 신선편의식품의 수요와 공급이 증가함에 따라, 생산 과정에서 관리가 소홀이 될 수 있어 이에 대한 대책 방안을 마련할 필요가 있을 것으로 생각된다. 실제로 이 연구를 통해 살균제의 분해 산물 이외에도, 살균제와 유기물과의 반응에 의해 부산물이 생성되고, 식품에 잔류하는 것을 알 수 있었다. 향후 THMs과 HAAs 이외에도 생성 후 잔류할 가능성이 있는 모든 DBPs에 대해 농도 분포를 파악하고, 이러한 식품의 섭취를 통해 노출되는 발암성의 DBPs의 잔류량을 저감하기 위한 방법을 모색해야 할 것이다.

요 약

이 연구에서는 GC-MS를 사용하여 신선편의 채소류 중 DCAA 및 TCAA를 포함한 haloacetic acids를 분석하는 방법을 확립하였다. 분석 방법의 유효성을 검증한 후 일부 시중에서 유통 중인 시료를 분석한 결과, 외국의 수준보다 높아 19-75 µg/kg의 수준으로 검출되었다. 본 결과를 바탕으로 실시한 위해 평가에 따르면, 현재 국내에 유통 중인 신선편의 채소류의 섭취에 따른 초과 발암 위해도가 허용 수준을 초과하여, 향후 이에 대한 관리가 필요하다는 것을 시사하였다.

감사의 글

이 논문은 2015년도 강원대학교 대학회계 학술연구조성비의 연구 지원을 받아 수행되었으며(관리번호-520150441), 이에 감사 드립니다.

References

Bieber TI, Trehy ML. Dihaloacetonitriles in chlorinated natural waters. Vol. 4, pp. 85-96. In: Water Chlorination-Environmental Impact and Health Effects. Jolley RJ, Brungs WA, Cotruvo JA, Cumming RB, Mattice JS, Jacobs VA (ed.) Ann Arbor Science Publisher, Ann Arbor, MI, USA (1983)

Cardador MJ, Gallego M. Effect of the chlorinated washing of minimally processed vegetables on the generation of haloacetic acids. *J. Agr. Food Chem.* 60: 7326-7332 (2012)

Cardador MJ, Gallego M. Static headspace-gas chromatography-mass spectrometry for the simultaneous determination of trihalomethanes and haloacetic acids in canned vegetables. *J. Chromatogr. A* 1454: 9-14 (2016)

Coroneo V, Carraro V, Marras B, Marrucci A, Succa S, Meloni B, Pinna A, Angioni A, Sanna A, Schintu M. Presence of trihalomethanes in ready-to-eat vegetables disinfected with chlorine. *Food Addit. Contam. Part A* 34: 2111-2117 (2017)

Huang AT, Batterman S. Sorption of trihalomethanes in foods. *Environ. Int.* 36: 754-762 (2010)

Jo MJ, Jeong A-R, Kim HJ, Lee N, Oh SW, Kim YJ, Chun HS, Koo M. Microbiological quality of fresh-cut produce and organic salads. *Kor. J. Food Sci. Technol.* 43: 91-97. (2011)

Jung S, Kim D, Lee G, Yun SS, Lim HS, Jung YR, Kim H. Evaluation of measurement uncertainty for quantitative determination of chlorite and chlorate in fresh-cut vegetables using ion chromatography. *Korean J. Food Sci. Technol.* 49: 591-598 (2017)

Kang TM, Cho S-K, Park JY, Song KB, Chung MS, Park JH. Anal-

ysis of microbial contamination of sprouts and fresh-cut salads in a market. *Korean J. Food Sci. Technol.* 43: 490-494 (2011)

Kim DS, Jung S, Lee G, Yun SS, Lim HS, Kim H. Ion chromatographic determination of chlorite and chlorate in chlorinated food using a hydroxide eluent. *Anal. Sci. Technol.* 30: 57-67 (2017)

Kim HY, Oh SW, Chung SY, Choi SH, Lee JW, Yang JW, Seo EC, Kim YH, Park HO, Yang CY, Ha SC, Shin IS. An investigation of microbial contamination of ready-to-eat products in Seoul, Korea. *Korean J. Food Sci. Technol.* 43: 39-44 (2011)

Korea Food & Drug Administration (KFDA). Suggestion of Safety Management for Residual Chlorine Products in Fresh-Cut-Foods. Osong, Korea (2008)

Korea Food & Drug Administration (KFDA). Guidelines for the Validation of Test Methods for Pharmaceuticals, etc. Osong, Korea (2012)

Ministry of Environment (MOE). Haloacetic Acids-Gas Chromatograph-Mass Spectrometry. ES05552.1a, Sejong, Korea (2012a)

Ministry of Environment (MOE). Haloacetic Acids-Gas Chromatography. ES05552.2a, Sejong, Korea (2012b)

Ministry of Food and Drug Safety (MFDS). Korean Food Additives Codex-5. Usage Criteria by Item. Available from: <http://www.foodsafetykorea.go.kr/foodcode/pdf/2/2-5.pdf>. Accessed Dec. 11, 2018

Ölmez H, Kretzschmar U. Potential alternative disinfection methods for organic fresh-cut industry for minimizing water consumption and environmental impact. *LWT Food Sci. Technol.* 42: 686-693 (2009)

Rivier L. Criteria for the identification of compounds by liquid chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-multiple mass spectrometry in forensic toxicology and doping analysis. *Anal. Chim. Acta* 492: 69-82 (2003)

Sadiq R, Rodriguez MJ. Disinfection by-products (DBPs) in drinking water and predictive models for their occurrence: a review. *Sci. Total Environ.* 321: 21-46 (2004)

Schony R. Disinfection by-products: a question of balance. *Environ. Health Persp.* 118: A466-467 (2010)

Tan H, Sen AC, Wheeler WB, Cornell JA, Wei CI. A kinetic study of the reaction of aqueous chlorine and chlorine dioxide with amino acids, peptides and proteins. *J. Food Sci.* 52: 1706-1711 (1987)

U.S. Environmental Protection Agency (U.S. EPA). Determination of Haloacetic Acids and Dalapon in Drinking Water by Liquid-Liquid Microextraction, Derivatization, and Gas Chromatography with Electron Capture Detection. EPA 815-B-03-002, Washington DC, USA (2003)

U.S. Environmental Protection Agency (U.S. EPA). Available from: https://cfpub.epa.gov/ncea/iris2/chemicalLanding.cfm?substance_nmbr=654. Accessed Dec. 11 (2018a)

U.S. Environmental Protection Agency (U.S. EPA). Available from: https://cfpub.epa.gov/ncea/iris2/chemicalLanding.cfm?substance_nmbr=655. Accessed Dec. 11 (2018b)