

- 연구노트 -

국내 식품중 이산화티타늄의 분석법 개발

김희연[†] · 홍기형 · 박성관 · 박수미 · 오세진

식품의약품안전청 식품첨가물평가부

Development of Titanium Dioxide Analytical Method on Commercial Foods in Korea

Hee-Yun Kim[†], Ki-Hyoung Hong, Sung-Kwan Park, Su-Mi Park and Se-Jin Oh

Dept. of Food Additives Evaluation, Korea Food and Drug Administration, Seoul 122-704, Korea

Abstract

This study was performed to analyze the contents of titanium dioxide in commercial foods by UV/VIS spectrophotometry. This method incorporated foods reducing to ashes, dissolution of the ash in sulfuric acid and color development using hydrogen peroxide. The UV/VIS spectrophotometric response was compared to a standard solution. The contents of titanium dioxide in commercial foods were 1.56~7.74 g/kg in chocolate, 0.27~1.74 g/kg in health food, 0.48~2.96 g/kg in chewing gum and 0.34~2.34 g/kg in candy, respectively. Recoveries of titanium dioxide in foods were 88.46~104.75% accordingly.

Key words: titanium dioxide, spectrophotometer, food additive

서 론

식품의 맛, 향과 더불어 외형적 가치 및 식욕증진을 위해 인위적으로 첨가되는 착색료는 합성색소와 천연색소로 분류되며, 합성색소는 타르계색소와 비타르계색소로 나누어지는데, 이산화티타늄은 비타르계색소이다.

이산화티타늄은 백색분말에 무미, 무취이며, 물, 알코올, 염산과 묽은황산 등에는 용해되지 않고, 뜨거운 진한황산에 녹는다. 열이나 일광에는 안정하여 자외선을 차단하는 성질이 있어서 일부 식품의 용기나 포장지를 제조할 때 첨가하여 영양소의 파괴, 변색과 퇴색 방지 등의 목적으로도 사용되고 있다(1). 이산화티타늄은 치즈, 아이스크림과 분말청량음료의 제조과정에서 다른 타르계색소와 혼합하여 고유식품색을 부드럽게 하고, 당정제의 피막원료인 설탕시럽에 혼합하여 제품표면의 색상이 선명하게 하기 위하여 이용하기도 하는데 첨가량은 식품중량의 1% 이내로 사용된다고 보고되고 있다(1-3). 또한 몇몇 연구자들은 수산제품에 whitener로서 이산화티타늄을 사용하였다고 보고한 바 있다(4,5).

이산화티타늄은 신체내에서 용해되지 않으므로 위와 장을 거쳐 흡수되지 않는다고 보고되고 있으며, WHO/FAO 합동 식품첨가물전문가위원회(JECFA)에서는 일일섭취허용량(Acceptable daily intake: ADI)을 "Not Limited(수치로 설정할 필요가 없음)"으로 분류하고 있다(6). 그럼에도 불구하고 우리나라, 유럽 등 각국에서 식품에 첨가되어지는 이산화티타

늄의 사용규제가 있는 이유는 식품제조업자들이 식품에 위화목적으로 사용하는 것을 방지하기 위한 목적이다.

이산화티타늄 분석법은 각 나라마다 약간의 차이를 보이는데 일본의 경우에는 후생성에서 지정한 국가공인분석법, 미국의 경우는 AOAC방법으로 분석하는데 두 방법의 차이는 회화온도에 차이가 있을 뿐이며 비색법(colorimetric method)으로 분석한다. 독일의 경우는 식품법에서 지정하는 실험법이 존재하지는 않지만 썬블럭화장품 등에 사용되어지는 이산화티타늄을 분석하기 위해서 비중법(gravimetric method)으로 분석한다(7-9). 국내의 경우 식품첨가물공전에 사용기준이 설정되어져 있는 44종의 식품에 대해서는 사용할 수 없는 것으로 규제되어 있으나, 이들에 대한 식품 중의 이산화티타늄 분석방법이 확립되어 있지 않아 가공식품의 사용·품질관리 및 감시에 어려움이 있어 공전시험법의 개발이 절실히 요구되어지는 실정이다(10).

본 연구는 착색료 사용의 효율적인 품질관리 및 안전성확보를 위한 기초단계로서 분석방법을 확립하고 현재 판매되고 있는 식품 중에서 이산화티타늄의 사용 함량을 측정하여 사용실태를 파악하고자 하였다.

재료 및 방법

재료

식품첨가물 공전에 준하여 이산화티타늄을 사용하고 있는

[†]Corresponding author. E-mail: pmheekim@kfda.go.kr
Phone: 82-2-380-1686, Fax: 82-2-354-1399

식품을 대상으로 34종 248품목을 선정하여 서울에 위치하고 있는 백화점 및 대형마트에서 구입하여 실험재료로 사용하였다. 식품중 이산화티타늄을 분석하기 위해 표준물질은 이산화티타늄(Hayashi Pure Chem. Co., Japan), 황산(Wako Co., Japan), 무수황산나트륨(Wako Co., Japan) 및 과산화수소(Wako Co., Japan) 등의 시약을 구입하여 사용하였다.

회수율측정

이산화티타늄을 분쇄된 시료 약 5 g에 20 mg을 첨가 후 진한황산 25 mL를 가하여 투명해질 때까지 서서히 가열한 후 상온에서 방치시킨 후 물을 가하여 100 mL로 정용하였다. 시료와 동일한 방법으로 전처리한 후 UV/VIS Spectrophotometer를 이용하여 408 nm에서 분석하여 회수율을 3회 반복 측정하였다(7,8,11-13).

식품중 이산화티타늄 측정

이산화티타늄분석은 일본의 국가공인분석법과 미국의 AOAC 분석법을 비교검토하여 변형시킨 방법으로 분석하였다(5,6). 각각의 시료를 일반 분쇄기로 분쇄한 후 실험에 사용하였다. 시료 약 5 g을 탄화한 후 650°C 회화로(EYELA Co., Japan)에서 12시간 회화시켜 무수황산나트륨 7.5 g과 진한 황산 25 mL를 첨가하여 투명해질 때까지 서서히 가열한 후 상온에 방치시켰다. 이 용액에 증류수를 첨가하여 100 mL로 정용하여 시험용액으로 사용하였다. 시험용액 5 mL를 취하여 30% 과산화수소 0.2 mL를 가해 발색시킨 후 묽은황산을 가하여 10 mL로 정용한 후 UV/VIS Spectrophotometer (Varian Co., USA)를 이용하여 408 nm에서 측정하였다(7,8, 11-13).

식품중의 이산화티타늄함량은 다음 식에 의해 계산하였다.

$$\text{이산화티타늄(g/kg)} = A \times \frac{100}{W} \times \frac{10}{5} \times \frac{1}{1000}$$

A: 측정액중의 TiO₂ 농도(µg/mL)

W: 시료의 양

표준용액은 이산화티타늄 25 mg에 무수황산나트륨 7.5 g 과 진한황산 25 mL를 첨가하여 투명해질 때까지 서서히 가열한 후 상온에서 방치시킨 후 물을 첨가하여 250 mL로 정용하였다. 표준용액에 30% 과산화수소 0.2 mL를 가해 발색시킨 후 묽은황산을 가하여 10 mL로 정용한 후 UV/VIS Spectrophotometer(Varian Co., USA)를 이용하여 408 nm에서 검량선을 작성하였다(7,8,11-13).

결과 및 고찰

분석법 및 회수율 검토

분석대상식품에 대하여 이산화티타늄함량을 측정하기 위해서 일본, 미국과 유럽의 분석법을 비교검토하여 변형시킨 방법으로 분석하였다. 독일에서 화장품에 사용되어지는 비중법(gravimetric method)은 이산화티타늄을 염산으로 산화시켜 회화시킨 후 그 무게를 측정하는 방법으로 독일에서 화장품에 사용되어지는 이산화티타늄의 함량을 측정하기 위해 사용하는 방법이다. 이 방법을 식품에 적용할 경우 다양한 무기질이 식품에 함유되어있기 때문에 오차가 심하여 적합하지 않으나 비색법(colorimetric method)의 경우는 이산화티타늄을 과산화수소로 발색시켜 분광광도계로 측정하는 방법으로 식품을 분석하는데 적합하다고 생각된다(7-9).

시료를 회화 후 진한황산에 녹이는 단계가 회수율에 가장 크게 영향을 미치므로 시료가 투명해질 때까지 완전히 녹여 분석하는 것이 주요하였다. 식품마다의 성상 및 특성이 다르기 때문에 전처리 과정을 검토한 결과 검류 및 치즈류의 경우 침전물이 발생되어지므로 여과 후 상등액을 취하여 분석하였으며, 유지류는 고온에서 탄화하여 유지를 완전히 제거한 후 분석하였다.

대상식품별 회수율을 검토한 결과 Table 1과 같이 차류는 88.46%, 과자류, 사탕류, 아이스크림류와 김치류 등은 90.56 ~ 104.75%로 비교적 높은 회수율을 나타내었고, 검출한계는

Table 1. Recovery rates of the titanium dioxide in foods

Commodity	Recovery (%)	Commodity	Recovery (%)
Bread	93.67 ± 0.22	Fruit, vegetable juice	95.02 ± 0.08
Cracker	101.70 ± 0.82	Beverage	95.12 ± 0.21
Snack	97.35 ± 0.08	Soybean milk	94.77 ± 0.38
Candy	104.75 ± 0.32	Ketchup	98.55 ± 0.19
Chocolate, with almonds	96.19 ± 0.11	Salad dressing	96.30 ± 0.24
Chewing gum	100.15 ± 0.11	Curry powder	96.44 ± 0.27
Jam	97.68 ± 0.13	Sauce	97.23 ± 0.13
Ice cream	100.68 ± 0.22	Drink	99.67 ± 0.33
Milk	95.43 ± 0.19	Tea	88.46 ± 0.19
Butter	99.33 ± 0.19	Margarine	93.85 ± 0.11
Cheese	94.63 ± 0.16	Soybean oil	98.90 ± 0.14
Yogurt	94.53 ± 0.23	Sausage	95.14 ± 0.20
Bean-curd	98.87 ± 0.08	Egg product	95.41 ± 0.10
Noodle	96.91 ± 0.06	Surimi gel	98.43 ± 0.14
Wet noodle	94.40 ± 0.23	Salted vegetable	98.16 ± 0.05
Instant noodle	99.94 ± 0.26	Bak kimchi	102.21 ± 0.11
Salt-fermented fish product	98.02 ± 0.14	Health food (capsule)	90.56 ± 0.10

Table 2. The analytical results of titanium dioxide detected in various foods

Foods	Number of samples	Number of detection samples	Detection range (g/kg)	Mean values (g/kg)
Gum	18	8	0.48~2.99	1.27±0.86
Cheese	21	-	-	-
Candy	60	9	0.34~2.34	0.82±0.61
Cracker	55	-	-	-
Snack	50	-	-	-
Chocolate, with almonds	26	12	1.56~7.74	3.72±1.76
Health food (capsule)	18	16	0.27~1.74	0.93±0.34

1.0 µg/mL이었다. Joseph(11)가 본 실험과 유사한 방법을 사용하여 모짜렐라 치즈로부터 이산화티타늄의 회수율을 검토한 결과 99%이상의 회수율을 보였다고 보고한 바 있다. 이는 본 연구결과와 비슷한 경향을 나타내었으므로 식품중 이산화티타늄의 분석법으로 본 실험이 적합하다고 판단된다.

식품중 이산화티타늄함량

시중에서 유통되고 있는 껌 등 대상식품 34종 248품목에 대하여 이산화티타늄 함량을 분석한 결과는 Table 2에 제시하였다. 이산화티타늄이 검출된 식품의 경우 사용량이 0.27~7.74 g/kg으로 범위가 넓었으며, 초콜릿의 경우 26품목 중 12품목(46%), 건강보조식품의 경우 18품목 중 16품목(89%), 껌의 경우 18품목 중 8품목(44%) 그리고 사탕의 경우 60품목 중 9품목(45%)에서 검출되었다. 대상식품 중에 사용된 함량은 초콜릿의 경우 1.56~7.74 g/kg으로 가장 많이 사용하고 있는 것을 알 수 있었으며, 건강보조식품 0.27~1.74 g/kg, 껌 0.48~2.99 g/kg, 사탕 0.34~2.34 g/kg의 순으로 검출량이 나타났다. 치즈, 크래커와 스낵에서는 검출되지 않았다. 이러한 실험결과로 보아 껌, 초콜릿과 캔디류 등의 합성착색료의 이용이 많은 제조식품은 제품의 색을 자연스럽게 하기 위해서 이산화티타늄이 사용되는 것으로 판단된다. 또한, 캡슐로 되어진 건강보조식품의 경우에도 많이 사용되었는데 이는 캡슐표면에 광택을 주기 위해 사용된 것으로 판단된다. 치즈, 크래커, 스낵류에서는 이산화티타늄이 검출되지 않았지만, 식품첨가물공전에 이산화티타늄 사용이 허용되어 있는 식품이며 그 종류가 다른 식품에 비해 다양하여 이에 대한 전처리 검토 및 분석법확립차원에서 다른 품목에 비해 많은 품목을 검사하였다.

현재 판매되고 있는 식품 중에서 이산화티타늄의 사용 함량을 측정하여 사용실태를 조사함으로써 사용의 효율적인 품질관리 및 안전성확보를 할 수 있을 것으로 기대된다.

요 약

국내에서 착색료의 사용은 식품산업의 발달과 제품의 다양화에 따라 사용량도 점차 증가 추세에 있다. 그러나 소비자

들은 색소의 안전성에 많은 의구심을 갖고 있으므로, 이에 대한 효율적인 품질관리 및 안전성확보를 위한 기초단계로서 분석방법을 확립하고 사용실태를 파악하고자 시중 유통되고 있는 과자류 등 34종 248품목을 대상으로 이산화티타늄 함량을 UV/VIS spectrophotometer로 분석하였다. 회수율을 검토한 결과 차류는 88.46%, 과자류, 사탕류, 아이스크림류와 김치류 등은 90.56~104.75%이었다. 검출되어진 식품의 경우 이산화티타늄 사용량의 범위가 넓었으며, 초콜릿의 경우 1.54~7.74 g/kg의 이산화티타늄이 검출되어 조사대상식품 중 이산화티타늄 함량이 가장 높았고 껌 0.48~2.99 g/kg, 사탕 0.34~2.34 g/kg과 건강보조식품은 0.27~1.74 g/kg이 검출되었다. 이러한 연구결과로 미루어볼 때 판매되어지고 있는 식품 중에서 이산화티타늄의 사용 함량을 측정하여 사용실태를 조사함으로써 사용의 효율적인 품질관리 및 안전성확보를 할 수 있을 것으로 기대된다.

문 헌

1. Moon BS. 1999. Titanium dioxide. In *Food additives*. Soohak-sa, Seoul. p 155-156.
2. Burdock GA. 1996. Titanium dioxide. In *Encyclopedia of food and color additives*. CRC Press, Inc., Florida. p 2796-2798.
3. Food and Drugs. 1996. Titanium dioxide. In *Code of Federal Regulations (CFR)*. U.S. Government printing office Washington. p 315.
4. Hsu CK, Chiang BH. 2002. Effect of water, oil, starch, calcium carbonate and titanium dioxide on the colour and texture of threadfin and hairtail surimi gels. *Int J Food Sci & Technol* 37: 387-393.
5. Meacock G, Tayler KDA, Knowles MJ, Himonides A. 1997. The improved whitening of minced cod flesh using dispersed titanium dioxide. *J Sci Food & Agric* 73: 221-225
6. Joint FAO/WHO Expert Committee Food Additives (JECFA). 1992. Titanium dioxide. In *Compendium of food additive specifications*. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome. p 1499.
7. Japan Food Hygiene Association. 2000. Titanium dioxide. In *Analysis of Food additives in food*. 2nd ed. Jangkwang sa, Inc., Tokyo. p 138-139.
8. AOAC. 1995. *Official Methods of Analysis*. 16th ed. Association of Official Analytical Chemists, Washington.
9. LMBG Kosmetika. 1982. In *Salzsaure losliche Bestandteile in Titandioxid und seinen Gemischen mit Glimmer E171*. Gravimetrische Bestimmung, Germany.
10. Korea Food and Drug Administration. 2002. Titanium dioxide. In *Korean Food Additives Code (I)*. Dongwonmoonhwa sa, Seoul. p 299-302.
11. Joseph LL. 1973. Collaborative study of the quantitative determination of titanium dioxide in cheese. *J AOAC* 56: 397-398.
12. Kolthoff IM, Sandell EB. 1952. *Textbook of quantitative inorganic analysis*. 3rd ed. The Macmillan Co., New York. p 706.
13. Furman NH. 1962. *Scott's standard methods of chemical analysis*. 6th ed. D. Van Nostrand Co. Inc., Princeton. p 1106.

(2003년 8월 8일 접수; 2003년 12월 18일 채택)