

ICP와 ICP-MS을 이용한 캐비어와 가공품 중 Boric Acid 분석법 확립 및 모니터링

신재욱¹ · 장소영¹ · 김정복^{2*}

¹한국식품산업협회 부설 한국식품과학연구원
²유한대학교 건강생명학부 유한생명바이오학과

Establishment of an Analytical Method for Monitoring of Boric Acid in Caviar and Processed Products using ICP-MS

Jae Wook Shin¹, So Young Jang¹, Jung Bok Kim^{2*}

¹Korea Advanced Food Research Institute, Uiwang, Korea

²Dept. of Yuhan Biotechnology, School of Bio-Health Sciences, Yuhan University, Bucheon, Korea

(Received October 7, 2024/Revised October 14, 2024/Accepted October 14, 2024)

ABSTRACT - Boric acid is authorized as a food additive in the European Union; however, it has not been authorized for use in Korea. Moreover, the analytical method for detecting boric acid in foods has not been reported in Korea. In this study, an analytical method was developed and validated to determine the boric acid content in caviar. In this study, we established an analytical assay for boric acid in caviars using inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Caviar samples were digested in closed polytetrafluoroethylene vessels in an automatic microwave digestion system. The calibration curve was obtained from 0.5 to 10 µg/mL with a satisfactory correlation coefficient of 0.99. The limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ) were 0.03 and 0.16 µg/mL, respectively. The recoveries of boric acid from spiked samples at levels of 0.5, 2, and 10 µg/mL ranged from 98.0 to 102.0% with a relative standard deviation between 0.1 and 0.4%. The uncertainty of measurement was calculated as 203.1±10.8 mg/kg at a 95% confidence level ($k=2$). Among a total of 104 samples, boric acid was detected in 33 products, with concentrations ranging from 46.0 to 3942.2 mg/kg.

Key words: Boric acid, ICP-MS, Method validation, Caviars

현대 사회에서 소비자들의 식품에 대한 선호와 필요는 산업 발전 이후 더욱 다양해졌다. 또한, 품질, 영양, 소비자 선호도를 향상시키기 위해 다양한 식품 첨가물이 사용되고 있다. 첨가물의 목적은 크게 다르지만, 주로 주요 재료의 품질을 향상시키거나 안정성을 유지하기 위해 사용하고 있다. 의약품의 안정성 성분에 사용되는 다양한 보조제나 식품에 사용되는 보존료도 첨가물에 해당된다¹⁾. 한국의 경우 식품 첨가물 공전에서는 14종의 식품 보존료가 허용되며, 각 보존료의 사용 기준이 명시되어 있다. 이들

은 한국 식품 기준 규범 및 의약품 부형제 가이드라인의 기준으로 설명 할 수 있다.

본 연구에서는 미국²⁾, EU³⁾, 일본⁴⁾ 등 다양한 국가의 보존료 기준 규격을 확인하였다. Codex에서는 13종의 보존료를 지정하였다. 이 보존료들은 sorbic acid, benzoic acid, p-hydroxybenzoate 및 propionic acid 과 같은 체계적인 그룹으로 분류되었으며^{5,6)} 미국, EU, 일본에서 모두 사용되고 있는 등 각 국가별로 세부 사항에서는 약간의 차이가 있었다. 한국의 경우, 식품 첨가물은 명확한 사용 목적이 있는 물질로, 의도된 목적 이외의 용도로 사용이 금지되며, 항상 식품의 가공 및 제조에 사용된다.

이러한 이유에서, 각국의 식품 첨가물 유형, 지정 현황 및 사용 기준의 차이로 인해 국제 무역에서 다양한 문제가 발생하고 있다. 식품에서 보존료는 식품 보존을 개선하기 위해 첨가되는 화학 물질로, 세균의 성장을 억제하고 곰팡이의 성장을 조절하는 역할을 수행한다. 현재 많은 국가에

*Correspondence to: Jung Bok Kim, Dept. of Yuhan Biotechnology, School of Bio-Health Sciences, Yuhan University Bucheon 14780, Korea
Tel: +82-2-2610-0872, Fax: +82-2-2610-0874
Email: amsam@yuhan.ac.kr

Copyright © The Korean Society of Food Hygiene and Safety. All rights reserved. The Journal of Food Hygiene and Safety is an Open-Access journal distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

서 boric acid을 식품 첨가물로 사용하는 것을 금지하고 있지만, 일부 아시아 국가에서는 여전히 사용되고 있다.

홍콩의 경우, boric acid이 국수와 어묵에 식품 첨가물로 사용되고 있다. EU에서는 boric acid와 sodium tetraborate 식품 첨가물로 기준규격이 설정되어 있으며, 최대 허용량은 4,000 mg/kg으로 제한되어 있는 실정이다⁷⁾. 그러나 한국에서는 boric acid 사용이 허가되지 않은 미설정된 보존료로 확인되었다^{8,9)}.

또한, 식품 내 boric acid 분석 방법이 부재한 상황이다. Boric acid와 sodium tetraborate의 분석을 위해, triethanolamine을 이용한 유도체화 후 GC-MS 분석 방법¹⁰⁾, Polarizing Plates을 이용한 11B-NMR 분석¹¹⁾, Curcumin paper 방법을 적용한 정성 분석 방법 및 hexanediol/chloroform (EHD) 용액을 이용한 spectrophotometric analysis method¹²⁾ 등이 보고되었다. multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS)와 NTIMS는 boric acid, 해수, 해양 CaCO₃ 샘플의 boron 동위원소 분석에 사용되었다¹³⁾. 그러나 이러한 분석 방법은 샘플의 정성 및 정량 분석에 많은 시간과 비용이 소요된다. 보고된 문헌에 의하면, 식품에서 boric acid의 농도는 어묵에서 130-926 µg/mL, 쌀국수에서 161-489 µg/mL, agar-agar strips에서 918 µg/mL, fresh prawn에서 347 µg/mL, 절인 망고에서 819 µg/mL로 검출된 것을 확인하였다^{14,15)}. 안약의 경우 boric acid으로서 boron의 분석을 위해 sequential injection system 방법을 이용하여 분석하였다¹⁶⁾. AOAC 방법에 따르면, 다양한 샘플 준비 및 분석 방법이 사용되어 boric acid를 분석하였다¹⁷⁻²⁰⁾.

한국의 경우 boric acid가 보존료로 미설정 되어있어 국내 및 국제적으로 유통되는 수입 제품에 대한 관리가 어려운 실정이다. 특히, 분석 방법의 부재로 인해 기본규격의 설정과 안전 관리가 쉽지 않은 상황이다. 따라서 본 연구에서는 caviar와 다양한 알 가공식품에 존재하는 boric acid의 inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy (ICP-AES) 정량 분석법과 추가적인 정성분석을 위해 ICP-MS 분석법들을 확립하여 유효성을 검증하였다. 확립된 분석방법을 이용할 경우, 분석 시간과 비용을 줄이며 미량의 boric acid 분석이 가능하다. 또한 본 연구를 통해 boric acid의 기준 규격 설정 및 안전 관리에 대한 기초적인 참고자료를 제공할 수 있다고 판단된다.

Materials and Methods

시약 및 재료

분석법 개발과 정량분석에 사용된 표준품은 Sigma-Aldrich (St Louis, MO, USA)사에서 boric acid (Assay 99.999%) and sodium tetraborate (Assay 99.9%)을 구입하여 사용하였다. 분석에 사용된 boron CRM 표준품은 Accustandard (New Haven, CT, USA)사에서 구입하였다. 시료 전처리 및

분석에 사용한 Nitric acid, Hydrogen peroxide 및 ammonium hydroxide 은 Sigma-Aldrich사에서 판매되는 것을 사용하였다. 그 외 시험에 사용된 일반 시약들은 특급 시약 및 chromatography 등급을 사용하였다. 3차 증류수 (resistivity>18 MΩ·cm)의 겨우 Milli-Q system (Millipore, Billerica, MA, USA)사에서 판매되는 제품을 이용하였다.

분석기기 조건

ICP 기기는 SPECTRO BLUE ICP-AES 시스템(SPECTRO Analytical Instruments, Kleve, Germany)사에서 제조된 장비로서 axial, radial 및 twin interface가 장착되었다. ICP-AES는 Quartz nebulizer, Quartz spray chamber 및 Quartz injector로 구성되어 있다. ICP-AES 분석 조건은 다음과 같다. Nebulizer gas flow 0.8 L/min, coolant gas flow 13.0/min, auxiliary gas flow 0.8 L/min, plasma power 1400 W, pump speed 30 RPM. 분석에 사용된 파장은 182.641 nm, 249.677 nm, 249.773 nm이며, 249.773 nm가 정량분석 파장으로 설정하였다. 182.641 nm 및 249.677 nm는 정성적 파장으로 사용하였다(Table 1). ICP-MS는 Thermo Fisher Scientific (San Jose, CA, USA)에서 구입한 분석장비를 사용하였다. ICP-MS의 분석 조건은 RF power 1550 W, PFA nebulizer 100 µL/min, nebulizer gas flow 0.79 L/min, nebulizer gas flow 0.80 L/min, cool gas flow 14 L/min, sample uptake rate flow 0.25 mL/min이다. 선택된 isotopes (m/z)는 11 (11B)로 선택하여 분석을 실시하였다.

시료 전처리

본 연구에서는 사용한 시료전처리는 시료와 blank를 microwave를 이용한 산분해법을 사용했다. Microwave는 CEM (MARS6, Matthews, NC, USA)에서 제조한 제품을 사용했으며, 이 시스템은 single reaction chamber에 15 small digestion vessel가 장착되어 있다. ICP 분석을 위해 vessel에 0.5 g의 caviar를 측량 한 후 넣고 질산 5 mL와 과산화수소 2 mL를 시료에 첨가했다. 이 vessel에 질산

Table 1. Inductively coupled plasma (ICP) conditions for boric acid quantification

Instrument parameters	Condition
- Quartz nebulizer	
- Quartz spray chamber	
- Quartz injector	
Nebulizer gas flow	0.8 L/min
Coolant gas flow	13.0 L/min
Auxiliary gas flow	0.8 L/min
Plasma power	1400 W
Pump speed	30 RPM
Wavelength	182.641 nm, 249.677 nm, 249.773 nm

(HNO₃, 약 65%) 5 mL가 추가 한 후 분해하였다. Digestion vessels에 증류수 130 mL와 과산화수소 2 mL가 첨가한 vessel의 뚜껑을 덮은 상태로 밀폐된 microwave를 이용하여 가열하였다. 이후, 산분해 반응을 위해 microwave chamber의 온도는 180°C로 30분간 유지시켜 분해를 시작하였다. 분해가 완료된 후, 분석을 위해 50 mL 용량 플라스크에 증류수를 채워 최종 시료를 정용하였다. 정용한 용량플라스크의 용액을 ICP와 ICP-MS를 사용하여 caviar 중 boric acid 측정 을 수행하였다.

분석조건 확립

본 연구에서는 캐비어 중에 존재하는 boric acid를 측정하기 위해 ICP-AES를 이용하여 측정하였다. ICP-AES를 통해 boric acid의 파장을 분석하여, 182.641, 279.677, 및 249.773 nm의 파장을 확인하였다. 이 세 파장 모두에서 얻은 파장을 이용하여 0.5-10 µg/mL의 검량선 범위에 대해 검량곡선을 확인 할 경과 결정 계수는 0.999이상으로 확인되었다. Boric acid의 baseline equivalent concentration

(BEC) 값은 ICP-AES로 0.02에서 0.03 µg/mL으로 측정되었다(Fig. 1). 캐비어와 다양한 가공품 중에 존재 하는 boric acid를 정량 분석하기 위해 249.773 nm를 정량 분석에 사용할 파장으로 선택하였다. 182.641 nm와 279.677 nm는 정성 분석 파장으로 사용하였다(Fig. 2). 유럽의 경우 boric acid와 sodium tetraborate이 식품첨가물로 허용되며, 이는 boric acid로 관리되고 있다. 본 연구에서는 Accustandard에서 boric acid 표준 용액(농도: 1000 µg/mL)을 구매하여 boric acid와 sodium tetraborate에서 boric acid를 ICP-AES

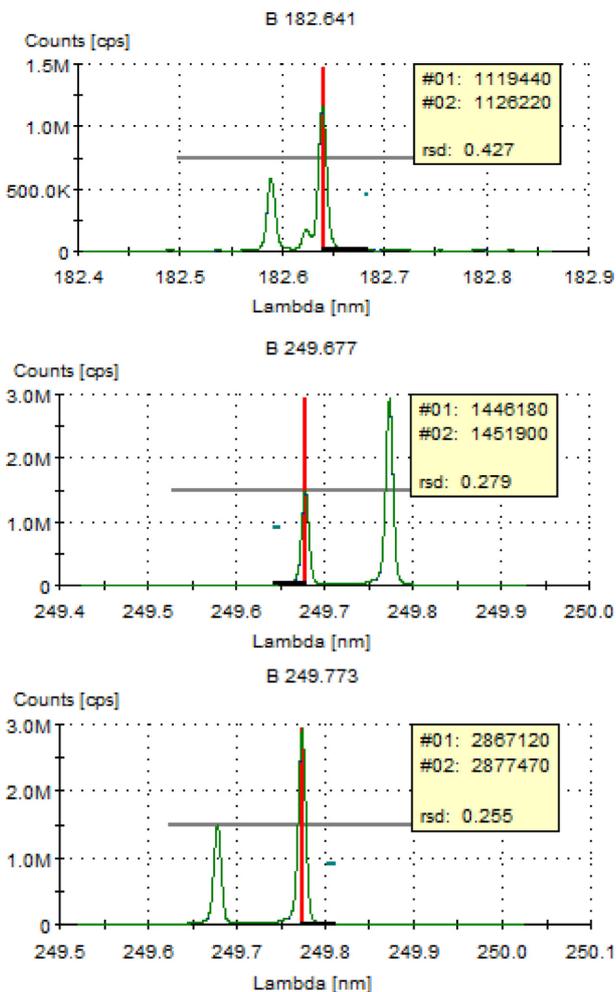


Fig. 1. The spectrum of measurement wavelength for boron.

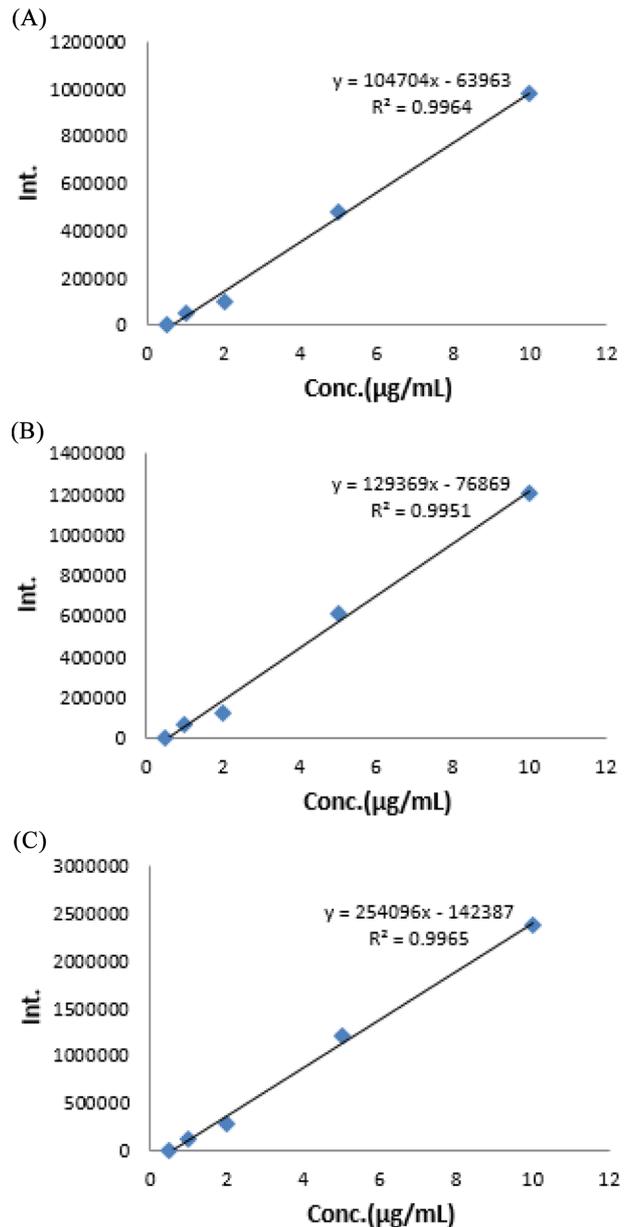


Fig. 2. The linearity of boron wavelength by inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy (ICP-AES). (A) Callibratino curve of 182.614 nm. (B) Callibratino curve of 249.677 nm, (C) Callibratino curve of 249.773 nm.

로 측정하였다. 그 결과, 표준 용액과 동일한 농도의 boric acid가 확인이 가능하였다.

시험법 유효성 검증

본 연구에서는 matrix 선정을 위해 시중에 유통되고 있는 시료를 분석하여 선택성과 특이성이 확보된 시료를 공 시료를 blank로 선정하여 ICH 가이드라인 등 국내의 가이드라인^{21,22)}을 준용하여 method validation을 실시하였다. 선정된 blank를 이용하여 method validation을 실시하였다. 유효성 검증 항목으로는 분석 물질과 matrix의 방해와 간섭을 확인하기 위해 선택성, 특이성, 직선성, 정밀성, 정확도 및 검출한계와 정량한계를 확인하였다. 정확도와 정밀도를 산출하기 위해 검량선내 서로다른 농도 3가지를 선택하여 일내와 일간 총 3일에 걸쳐 분석한 결과의 대한 평균을 이용하여 정확도를 산출하였고 상대표준편차를 이용하여 정밀도를 측정하였다. 또한 검출한계와 정량한계의 경우 임의의 저농도를 선정하여 7회 반복 분석한 표준편차를 이용하여 검출 한계와 정량한계를 산출하였다. 또

한 측정불확도 산출을 위해 불확도 요인은 표준품의 순도, 표준품의 제조, 검량선 3가지 농도, 검량선(회귀분석), 시료의 반복 측정 등 총 6가지를 이용하여 측정불확도를 산출하였다(Fig. 4).

Results and Discussion

선택성 및 특이성

국내의 유통되고 있는 caviar를 ICP-AES로 측정하여 blank로 선정하였고, 유효성과 신뢰성이 확보된 시료 전처리와 분석법을 적용하여 분석 물질 주변의 피크 간섭여부를 확인하는 방법을 이용하여 선택성과 특이성을 확보하였다.

직선성

Boric acid 정량분석을 위해 검량 범위는 0.5-10 µg/mL로 선정하였고, stock solution을 이용하여 희석하여 검량선 용액으로 사용하였다. 검량선의 농도 범위는 0.5-10 µg/mL였고, 반복 분석한 결과 R²=0.9999 이상의 직선성을 나타내었으며, 검량선 각각의 농도에 대한 정밀도는 0.9% 이하로 확인되었고, 정밀도는 1.3% 이하, 정확도는 98.9-100.6%로 확인하였다(Table 2).

일내, 일간 정밀성 및 정확성

검량선 내 서로 다른 농도 3가지 0.5, 2, 10 µg/mL의 농도를 이용하여 3회 반복 분석하여 일내, 일간 정밀도와 정확도를 측정하였다. 1991년에 Siti-Mizura 등¹⁵⁾은 3가지 방법과 2002년에 Van Staden 등의 연구 결과를 비교한 결과 boric acid의 회수율의 측정 결과 논문보다 낮은 정밀도와 높은 회수율을 비교 분석하였다. 본 연구에서의 실험 확인 결과, 일내 정밀도는 0.4-0.6%, 정확도는 99.1-100.6%로 확인되었다. 일간 정밀도는 0.5-2.1%, 정확도는 96.8-100.2%로 확인되었다(Table 3).

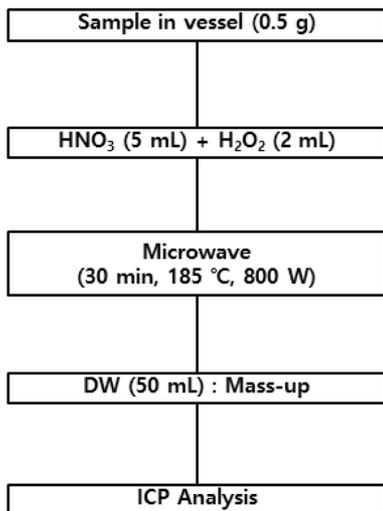


Fig. 3. Sample preparation of boric acid and sodium tetraborate.

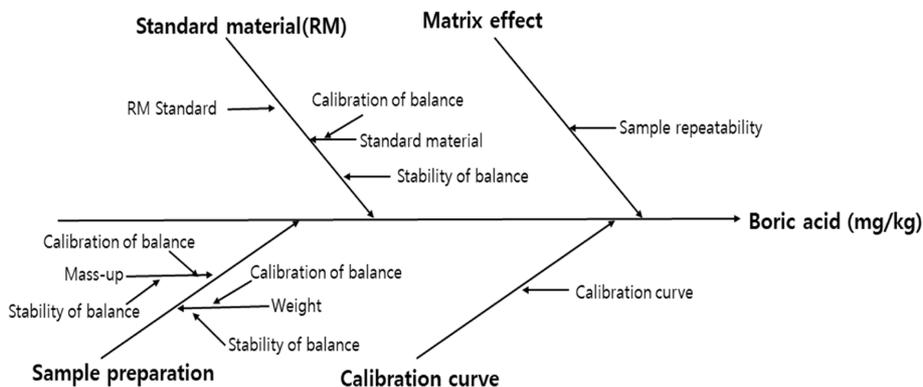


Fig. 4. Fish bone diagram of uncertainty.

Table 2. Linearity of boron by ICP-AES

	Concentration ($\mu\text{g/mL}$, n=3)					R^2	Slope	Intercept
	0.5	1	2	5	10			
1 day	0.49	1.00	2.00	5.05	9.97	0.9999	325146	21359
2 day	0.49	0.98	2.02	5.01	9.99	1.0000	324376	28509
3 day	0.50	0.98	2.01	5.01	9.99	1.0000	335554	32850
Mean	0.49	0.99	2.01	5.03	9.99	1.0000	328359	27573
Precision (%)	1.3	1.3	0.6	0.5	0.1			
Accuracy (%)	99.0	98.9	100.5	100.6	99.9			

Table 3. Precision and accuracy of intra-day and inter-day by ICP-AES

	Concentration ($\mu\text{g/mL}$, n=3)			
	0.5	2.0	10.0	
Intra day	n=1	0.50	2.00	10.02
	n=2	0.50	2.01	10.05
	n=3	0.49	2.03	10.11
	Mean	0.50	2.01	10.06
	Precision (%)	0.6	0.6	0.4
	Accuracy (%)	99.1	100.6	100.6
Inter day	1 day	0.50	2.01	10.10
	2 day	0.48	1.99	10.00
	3 day	0.48	1.99	9.90
	Mean	0.48	2.00	10.02
	Precision(%)	2.1	0.5	0.6
	Accuracy(%)	96.8	100.0	100.2

Table 4. The result of recovery for boric acid

Concentration ($\mu\text{g/mL}$)	Detected value ($\mu\text{g/mL}$)			Mean	Precision (%)	Recovery (%)
	n=1	n=2	n=3			
0.5	0.48	0.50	0.50	0.49	0.1	98.0
2.0	2.03	2.03	2.05	2.04	0.4	102.0
10.0	10.19	10.15	10.12	10.15	0.3	101.5

검출한계 및 정량한계

ICP-AES를 사용하여 검출한계(limit of detection, LOD)와 정량한계(limit of quantification, LOQ)를 산출하였다. 또한, 매트릭스에서 boric acid의 signal/noise ratio (S/N ratio)를 확인하였다. 검출한계(method detection limit, MDL)는 미국 환경 보호국(U.S. Environmental Protection Agency, EPA) 방법²³⁾을 사용하여 계산하였다. ICP-AES를 기준으로 boric acid의 LOD는 $0.03 \mu\text{g/mL}$, LOQ는 $0.1 \mu\text{g/mL}$ 로 확인되었다.

회수율 측정결과

Blank 시료에 0.5, 2 및 $10.0 \mu\text{g/mL}$ 수준의 농도의 boric

acid를 첨가하여 회수율 측정한 결과 98.0-102.0%로 확인되었으며, RSD (상대표준편차)는 0.1-0.4% 사이로 확인되었다(Table 4).

측정불확도 산출결과

실험실에서 분석 방법의 측정불확도 산출을 위해 다양한 불확도 요인을 선정하여 측정된 boric acid의 203.1 mg/kg 에 대한 측정 불확도를 산출하였다. 또한 측정 불확도는 GUM²⁴⁾과 Draft EURACHEM/CITAC Guid²⁵⁾를 참고하여 측정 불확도를 산출을 위한 불확도 요인으로 선정하여 사용하였다. 그결과 95% 신뢰구간, k=2에서 불확도(U)는 $203.1 \pm 10.8 \text{ mg/kg}$ 으로 산출 되었다(Table 5).

Table 5. Expanded uncertainty of boron level using ICP-AES in caviar

Parameters of Uncertainty	Result	Unit
Certified Concentration	203.1	mg/kg
The result of uncertainty	203.1±10.8 ($k=2$, 95% confidence level)	mg/kg
Expanded uncertainty (U)	10.82	mg/kg
Coverage factor (k)	2	dimensionless unit
degrees of freedom (veff)	19	dimensionless unit
Combined standard uncertainty (u_c)	5.41	mg/kg
Combined relative standard uncertainty (u_c/r)	0.027	dimensionless unit

Table 6. The determination of boric acid by ICP-AES in caviars

Method of collection	Name of sample	The number of sample	The number of detection	Range (mg/kg)	Type of food
Domestic market in Korea	Caviar	7	2	3106.2-3549.2	Herring Roe, Lumpfish Roe, Soused roe, noodles, Flying Fish Roe, etc.
	Various roe	32	0	N.D.	
Foreign market in Europe	Caviar	31	31	46.0-3942.2	Herring Roe, Lumpfish Roe, Salmon Roe, Trout roe, Flying Fish Roe etc.
	Various roe	24	0	N.D.	

* As boric acid : boric acid conc. (mg/kg)=boron×Mw (boric acid)÷MW(boron), N.D. : not detected .

시료분석 결과

본 연구에서 확립된 분석 방법을 적용하여 국내외 유통되는 caviar 및 다양한 가공 식품 중에 존재하는 boric acid 와 sodium tetraborate에 잔류량을 측정하였다. 국내 (39개)와 유럽(65개)에서 총 104개의 시료를 수집하여 분석을 수행하였다. 그 결과 104개 샘플 중 33개에서 46.0-3942.2 mg/kg의 boric acid가 검출되었다. Caviar, 명란, 날치알 등의 시료에서는 boric acid 와 sodium tetraborate가 불검출 되었다. EU에서 boric acid 허용 기준 농도는 4000 mg/kg 이하로 확인 되어 caviar 제품에서 검출은 되었지만 기준규격을 초과하지 않은 것으로 확인되었다 (Table. 6).

Conclusion

본 연구에서는 ICP-AES를 사용하여 caviar에 존재하는 boric acid를 측정하기 위해 시료 전처리법과 ICP를 이용한 분석 방법을 확립하였다. 또한 확립된 분석방법의 신뢰성을 높이기 위해 method validation을 실시하였다. Caviar 중 boric acid ICP 측정을 위해 3가지 파장 중 249.773 nm의 파장을 선택하여 기존 AOAC Official Method의 오래된 분석법 보다 재현성이 좋은 방법을 개발하였으며, 해당방법은 정밀성과 정확도가 우수하면서도, 미량의 boric

acid 정량 분석이 가능하다. 정밀성의 경우 기존 연구의 1-62%였던 결과에서 0.4% 이하, 회수율은 98.0-102.0%의 정확도를 확인하였다. 함유량 조사 결과에서도 국내에서 구입한 시료 39개와 유럽 현지에서 구입한 65개의 시료총 104개의 caviar 및 다양한 알가공품 시료에서 46.0-3942.2 mg/kg의 범위를 가진 boric acid가 33품목이 검출되어 기존 연구의 분석결과보다 신뢰성이 높은 미량 정량분석이 수행되었다. 따라서 본 연구 결과는 국내에 미설정 되어있는 식품첨가물 중 보존료의 기준 규격 설정 및 관리 나아가 독성 실험을 위한 참고 자료가 될 수 있다고 판단된다.

Acknowledgement

본 과제는 식품의약품안전처의 연구비(14162MFDS971)로 지원을 받아 수행된 연구결과이며, 이에 감사드립니다.

국문요약

식품 첨가물의 목적은 크게 다르지만, 주로 주요 재료의 품질을 향상시키거나 안정성을 유지하기 위해 사용하고 있다. Boric acid는 유럽 연합(EU)에서 식품 첨가물로 허가된 상황이다. 그러나 한국에서는 사용이 허가되어 있

지 않은 실정이다. 또한 국내에서는 식품 중 boric acid의 분석 방법이 보고된 적이 없다. 따라서 본 연구에서는 caviar에서 boric acid을 검출하기 위한 분석 방법을 개발하고 이를 검증하였다. 본 연구에서는 inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy (ICP-AES)를 사용하여 caviar에 존재하는 boric acid를 측정하였고, 또한 ICP-MS를 이용하여 추가적인 정성분석이 가능한 분석법을 확립하였다. 본 연구에서는 ICP-AES를 사용하여 caviar에서 boric acid의 정량 분석 방법을 확립하였다. 확립된 분석방법의 유효성 검증을 위해 직선성, 일내 및 일간 정밀도, 정확도, 검출한계(limit of detection, LOD), 정량 한계(limit of quantification, LOQ) 및 회수율을 포함한 방법 검증을 수행하였다. 그 결과 검량선은 0.2 µg/mL에서 10 µg/mL 범위에서 결정계수가 0.99이상인 것을 확인하였다. 검량곡선의 각각의 표준용액에 대한 정밀도는 0.9% 이하로 확인되었고, 정확도는 1.3% 이하, 정확도는 98.9-100.6%로 확인되었다. 검량선 내 서로 다른 농도 3가지 0.5, 2, 10 µg/mL의 농도에 대한 일내, 일간 정밀도와 정확도를 측정 결과 일내 정밀도는 0.4-0.6%, 정확도는 99.1-100.6%로 확인되었다. 일간 정밀도는 0.5-2.1%, 정확도는 96.8-100.2%로 확인되었다. 검출 한계(LOD)와 정량 한계(LOQ)는 각각 0.03 µg/mL와 0.16 µg/mL로 확인되었다. Boric acid의 회수율 확인결과 0.5, 2 및 10 µg/mL 농도에서 98.0-102.0%, 상대 표준 편차(RSD)는 0.1%-0.4% 사이로 확인되었다. 측정 불확도의 경우 95% 신뢰구간(k=2)에서 불확도(U)는 203.1±10.8 mg/kg으로 산출되었다. 확립된 분석법을 적용하여 국내의 유통되는 caviar 및 다양한 가공 식품 중에 존재하는 boric acid와 sodium tetraborate에 잔류량을 측정 한 결과 총 104개의 시료 중 33개 제품에서 46.0-3942.2 mg/kg의 boric acid가 검출되었다. 따라서 본 연구 결과는 국내에 미설정 되어있는 식품첨가물 중 보존료의 기준 규격 설정 및 관리 나아가 독성 실험을 위한 참고 자료가 될 수 있다고 판단된다.

Conflict of interests

The authors declare no potential conflict of interest.

ORCID

Shin Jae Wook <https://orcid.org/0000-0002-3092-4867>
Kim Jung Bok <https://orcid.org/0009-0007-8738-3970>

References

1. Ministry of Food and Drug Safety (MFDS), 2007. KFDA the guideline of drug excipients, MFDS, Cheongju, Korea.
2. Food and Drug Administration (FDA), (2024, October 14). Food additive list and color additive list. Retrieved from <https://www.fda.gov/food/food-additives-petitions/food-additive-status-list>"<https://www.fda.gov/food/food-additives-petitions/food-additive-status-list>
3. EU Food Standards Agency (EFSA), 2012. Current EU approved additives and their E Numbers, EFSA, Parma, Italy.
4. The Japan Food Chemical Research Foundation, 2023. Standards for use of food additives, Japan.
5. Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA), 2006. Combined compendium of food additive specifications, JECFA, Rome, Italy.
6. Codex Alimentarius, 2021. General standard for food additives, Rome, Italy.
7. European Union (EU), 2011. Commission regulation (EU) No 1129/2011 of 11 November 2011 L 295, EU Official Journal of the European Union, pp. 115.
8. Ministry of Food and Drug Safety (MFDS), 2023. Korean food code. 8. General test methods, MFDS, Cheongju, Korea.
9. Ministry of Food and Drug Safety (MFDS), 2021. Korean food additives code. III. Standards and specification for food contact surface sanitizing solutions, MFDS, Cheongju, Korea.
10. Zeog, L.M., Wang, H.Y., Guo, Y.L., Fast quantitative analysis of boric acid by gas chromatography-mass spectrometry coupled with a simple and selective derivatization reaction using triethanolamine. *J. Am. Soc. Mass Spectrum.*, **21**, 482-485 (2010).
11. Kunimasa, S., Tasaki, M., Yamada, H., Morimoto, S., Development of a quantitative analysis method for unreacted boric acid in polarizing plates. *Sumitomo Kagaku*, **2012**, 1-12 (2012).
12. Yoshida, M., Watabiki, T., Ishida, N., Spectrophotometric determination of boric acid by the curcumin method. *Nihon Hoigaku Zasshi*, **43**, 490-496 (1989).
13. Foster, G.L., Hoenisch, B., Paris, G., Dwyer, G., Rae, J.W.B., Elliott, T., Gaillardet, J., Hemming, G., Louvat, P., Vengosh, A., Interlaboratory comparison of boron isotope analyses of boric acid, seawater and marine CaCO₃ by MC-ICPMS and NTIMS. *Chemical Geology*, **358**, 1-14 (2013).
14. See, A. S., Salleh, A.B., Bakar, F.A., Yusof, N.A., Abdulamir, A.S., Heng, L.Y., Risk and health effect of Boric acid. *Am. J. Appl. Sci.*, **7**, 620-627 (2010).
15. Siti-Mizura, S., Tee, E.S., Ooi, H.E., Determination of Boric Acid in Foods: Comparative Study of Three Methods. *J. Sci. Food Agric.*, **55**, 261-268 (1991).
16. Van Staden, J.K.F., Tsanwani, M.M., Determination of boron as boric acid in eye lotions using a sequential injection system. *Talanta*. **58**, 1103-1108 (2002).
17. Association of Official Agricultural Chemists (AOAC), 2005. AOAC Official Method 969.26. Boric Acid in Caviar Spectrophotometric Method, AOAC International, Gaithersburg, MD, USA.
18. Association of Official Agricultural Chemists (AOAC), 2005. AOAC Official Method 970.34. Boric Acid in Caviar

- Titrimetric Method, AOAC International, Gaithersburg, MD, USA.
19. Association of Official Agricultural Chemists (AOAC), 2005. AOAC official method 972.19. Boric acid in food atomic absorption spectro photometric method Absorption Spectro photometric Method, AOAC International, Gaithersburg, MD, USA.
 20. Association of Official Agricultural Chemists (AOAC), 2005. AOAC official method 975.26. Boric acid in food emission spectroscopic method, AOAC International, Gaithersburg, MD, USA.
 21. Ministry of Food and Drug Safety (MFDS), 2013. Korea food additives code. Part 7. Practical commentary on residual pesticide analysis methods method validation, MFDS, Cheongju, Korea.
 22. International Conference on Harmonization (ICH), (2024, October 14). Q2 (R1): validation of analytical procedure: text and methodology. Retrieved from <https://database.ich.org/sites/default/files/Q2%28R1%29%20Guideline.pdf>¹<https://database.ich.org/sites/default/files/Q2%28R1%29%20Guideline.pdf>
 23. Code of Federal Regulations (CFR), (2024, October 14). 40 CFR Part 136. APPENDIX B, revision 1.11. Retrieved from <https://www.govinfo.gov/content/pkg/CFR-2011-title40-vol23/pdf/CFR-2011-title40-vol23-part136-appB.pdf>²<https://www.govinfo.gov/content/pkg/CFR-2011-title40-vol23/pdf/CFR-2011-title40-vol23-part136-appB.pdf>
 24. Eurachem, 2000. Quantifying uncertainty in analytical measurement, 2nd ed, Eurachem, London, UK.
 25. International Organization for Standardization (ISO), 2002. Guide to the expression of uncertainty in measurements, ISO, Geneva, Switzerland.
 26. Jang, S.Y., Development and validation of analytical method for determination of boric acid and sodium tetraborate in food. Master's Theses, Hanyang University Graduate School, Seoul, Korea (2016).