

Thin-Layer Chromatography 에 의한 市販 알사탕類의 着色料에 關한 考察

具聖會 · 禹世鴻 · 韓良一 · 李盛鎬

서울保健專門學校

Study on the Detection of Artificial Dyes in the Commercial Drops by Use of Thin-Layer Chromatography

Sung Hoi Koo, Se Hong Woo, Yang Il Han, Sung Ho Lee

Seoul Health Junior College

Abstract

A study was carried out to detect of illegal artificial dyes, and to confirm the used rate of illegal dyes in the production process of commercial drops (candy), from Dec. 10, 1972 to Feb. 10, 1973.

In this study, it was used thin layer chromatography, the samples were divided into two groups, group A of inscribed trade name and group B of not inscribed trade name.

To contrast with group A and group B, 100 samples were randomly collected in the market places, 50 samples from group A and 50 samples from group B.

The following conclusions were obtained:

- 1) used rate of illegal dyes were 2% of group A and 9% of group B.
- 2) used rate of illegal dyes were 2 % of red, 2% of yellow, 1% of violet and 6% of green, not in blue.
- 3) used rate of illegal dyes 3% of Rhodamine B, 3% of Auramine and 6% of Light green S.F. Yellowish.
- 4) Out of 20 cases those used mixed dyes, only one case was confirmed as two illegal dyes, and 4 cases were used one illegal dye.

I. 緒 論

1972年 當局의 製造許可를 받은 菓子類 製造業體는 全國的으로 3,288個所이며 그중 서울에서도 554個所에 達하여 많은 量의 菓子類가 生産되며 不正菓子類도 적지 않은 量에 達할 것으로 推算되어¹⁾ 食品衛生學的인 檢討가 要求되고 있다. 특히 알사탕類에 含有된 色素

는 商品으로서의 視覺效果 및 美的 感覺을 充足시키기 爲하여 coal tar에서 誘導된 各種 合成有機色素를 광범위하게 사용하고 있다^{2,3)}. 그러나 이 色素中에서 色素의 自體 혹은 色素에 含有한 不純物로 因하여 急性, 慢性中毒을 일으킬 수 있고 또 長期連用에 依하여 發癌性이 究明되어 當局에서는 色素 使用에 制限을 加하게 되었다⁴⁻⁶⁾. 그래서 1962年 1月 法律 1007號로 食品衛生法이 制定 公布된 후 수차례의 改正을 거쳐 現在

(1973. 1. 12. 保健社會部令 第406號) 16種의 tar 色素를 食品添加物로 許容하고 있다⁶⁾. 그러나 買入의 容易, 着色效果, 價格低廉 및 無知로 因한 誤用으로 因하여 不許容色素가 使用되고 있어 衛生的인 危害가 問題되고 있는데 比해 不許容色素의 使用狀況에 對한 調查報告가 극히 적다⁷⁻⁹⁾. 그래서 著者는 食品衛生管理面에 도움이 될 것을 기대하고 서울市 一원에서 市販되고 있는 알사탕類의 着色料 使用狀況을 調查하여 그 結果를 報告한다.

II. 實驗材料 및 方法

1. 實驗材料

1972年 12月부터 1973年 2月까지 약 3個月에 걸쳐 市內 20個所에서 生産된 알사탕類의 商號記載品中 包裝에 添加色素 標示品 25件과 不標示品 25件 및 商號不記載品 50件 總 100件의 檢體를 任意로 蒐集하여 實驗材料로 使用하였다.

2. 實驗方法

(1) 檢液의 調製

各 檢體를 20 g씩 取하여 3~5倍의 溫湯에 溶解한 후 液性을 酸性 혹은 鹼性으로 해서 白色脫脂毛糸를 投入 煮沸하여 着色시킨 후 酸性에서 着色된 毛糸는 稀암모니아에 投入하고 鹼性에서 着色된 毛糸는 稀鹽酸에 投入하여 色素를 溶出하고 그 溶出된 溶液을 蒸發濃縮하여 檢液으로 하였으며 標準色素는 0.1 % 水溶液으로 하여 檢液으로 하였다^{4,5,10)}.

(2) Thin-Layer chromatography Method

各 檢液과 標準色素를 Thin-Layer chromatography(三田村理研社製)에 依하여 上昇 展開한 후 그 移動比를 求하였다¹¹⁻¹³⁾. 薄層板(Absorbent)은 silicagel G (Merck 社製)와 cellulose powder(フナコン社製)를 使用하였으며 常法에 依해서 250 μ의 薄層을 만들어 100°C에서 2時間(silicagel G), 80°C에서 20分間(cellulose powder)씩 各各 活性化시켜 使用하였다. 展開溶媒(Developing solvent)는 다음과 같이 하였다^{9,14-16)}.

- A. chloroform. acetic anhydride (100 : 0.5)
- B. chloroform. acetic anhydride. methyl ketone. methanol (65 : 35 : 10 : 10)
- C. n-propanol. ethyl acetate. water (6 : 1 : 3)
- D. tert-butanol. propionic acid. water (50 : 12 : 38) +0.4% potassium chloride
- E. 2.5% sodium citrate. 25% ammonia water (4 : 1)

展開距離는 展開溶媒 A.B는 25分間, C.E는 30分間, D는 60分間으로 하였다^{9,11,12)}. 이때 展開溫度는 展開溶媒와 關係없이 20°C에서 展開하였다^{9,13,17,18)}.

(3) 呈色反應

Thin-Layer chromatography로 移動比를 檢討한 후 薄層板의 色素를 各 四等分하여 各各 80% H₂SO₄, 35% HCl, 10% NaOH, Ammonia water를 滴下하여 1分後의 色相을 觀察하였다.

이상과 같이 Thin-Layer chromatography의 移動比와 呈色反應을 綜合하여 色素名을 判定하였다^{10,15-17)}.

III. 實驗成績 및 考察

1. 商號記載品中 包裝에 添加色素 標示品과 不標示品 및 商號不記載品의 不許容色素의 檢出率

Table 1에서 보는 바와 같이 商號記載品中 包裝의 添加色素 標示品은 不許容色素를 檢出할 수 없었는데 比해 添加色素不標示品에서는 2個(2%), 商號不記載品은 9個(9%)를 檢出할 수 있었다. 商號記載品의 不許容色素 檢出率 2%는 1961年 調查한 33.1%와 1966年 調查한 43.2% 보다 훨씬 적게 檢出되었음은 물론 商

Table 1. Used Rate of Illegal Dyes in the Drops, Inscribed Trade Name and not Inscribed Trade Name

Item	Inscribed trade name		Not inscribed trade name
	Inscribed added dyes	Not inscribed added dyes	
No. of sample	25	25	50
No. of legally approved dyes	25	23	41
No. of illegal dyes	—(—)	2(2%)	9(9%)

號不記載品에서도 9%의 檢出率은 1961年 調查한 62.4%와 1966年 調查한 69.7%에 比해 비교적 적은 檢出을 볼 수 있었다^{7-9,17,19)}. 이는 施設과 규모가 적은 몇몇 群少 製造業體를 除外한 대개의 알사탕類 製造業體의 製造管理가 상당히 向上되었음을 알 수 있었다.

2. 着色 種類別 不許容色素의 檢出率

Table 2와 같이 알사탕類의 着色 種類別 不許容色素의 檢出率은 各 檢體를 色別로 나누어 볼 때 赤色 8.7%, 黃色 9%, 紫色 4.8%, 綠色 30%이며 全 檢體의 平均 檢出率은 11%이었다. 이것은 1966年 調查한 43.2%보다 훨씬 적은 檢出率이었으며, 赤色과 黃色에

Table 2. Used Rate of Illegal Dyes by the Colours in the Drops

Colour of sample	No. of sample	No. of legally approved dyes	No. of illegal dyes
Red	23	21	2
Blue	14	14	—
Yellow	22	20	2
Voilet	21	19	1
Green	20	14	6
total	100	89(89%)	11(11%)

서 89.2%의 檢出率을 보였음에 비해 本 實驗調査에서는 赤色과 黄色의 檢出率은 비교적 적을 뿐 아니라 檢出率이 낮았던 綠色이 30%로서 가장 높은 檢出率을 보였다^{7-9, 17, 18}. 不許容色素로 사용된 것은 綠色이 Light Green S.F. Yellowish, 赤色은 Rhodamine B, 黄色은 Auramine이었다. 또 Light Green S.F. Yellowish는 單一色素로 檢出되는데 비해 Rhodamine B와 Auramine은 混合色素中 어느 일종의 色素로 檢出되었다. 本 實驗에서 檢出된 許容色素는 Amaranth, Erythrosine, Brilliant Blue, Indigotine, Tartrazine, Sunset yellow F.C.F., Wool Violet 5BN, Fast Green F.C.F.이었다.

3. 混合色素 使用別 不許容色素의 檢出率

Table 3와 같이 全 檢體中 20개의 檢體가 混合色素로 構成되어 있었다. 이중에서 5개(25%)의 檢體에서 不許容色素를 檢出할 수 있었다. 檢出된 不許容色素는 混合된 色素中에서 어느 한가지 色素만 不許容色素인 경우가 4개(20%)이었으며 混合된 色素 두가지가 不許容色素인 경우가 1개(5%)이었다. 이것은 1966年 調査했던 檢出率인 어느 한가지 色素만 不許容色素인 경우가 17%와 두가지 色素가 不許容色素인 경우가 82%보다 훨씬 낮은 檢出率을 나타내고 있을 뿐만 아니라^{7-9, 16, 17, 19}

Table 3. Used Rate of Illegal Dyes in the Mixed Dyes

Mixed dyes	No. of sample	No. of illegal dyes	No. of one illegal dyes	No. of two illegal dyes
Red+Yellow	11	1	1 (yellow)	
Red+Blue	5	1	1 (red)	
Red+Voilet	8	1	1 (red)	
Red+Yellow+Blue	6	2	1 (yellow)	1 (red)
Total	20	5 (25%)	4 (20%)	1 (5%)

두가지 色素가 不許容色素인 경우가 높은데 비해 本 實驗에서는 混合色素中 어느 한가지 色素를 不許容色素로 사용한 例가 비교적 많이 나타났다.

4. 不許容色素別 檢出率

本 實驗에서 檢出된 不許容色素는 Table 4와 같이 全 檢體中에서 Rhodamine B가 3%로 1961年 調査한 12%, 1966年 調査한 24%보다 비교적 적게 檢出되었고 Auramine도 3%로서 1961年 調査한 60%, 1966年 調査한 87%에 비해 대단히 적게 檢出되었다. 또 Rhodamine B나 Auramine은 1961年, 1966년에 調査한

Table 4. Used Rate by the Species of Illegal Dyes

Colour of sample	Name of illegal dyes	No. of illegal dyes
Red	Rhodamine B	3(3%)
Yellow	Auramine	3(3%)
Green	Light Green S.F Y.	6(6%)

것은 全部 單一色素로 檢出되었는데 비해 本 實驗에서는 대개가 混合色素中 어느 한색으로 檢出되고 있음을 알 수 있었다^{7-9, 17, 19}. Scarlet의 경우는 1961年 調査에 60% 1966年 調査에 87%의 檢出率을 나타내었는데 비해 本 實驗에서 檢出되지 않았다. Light Green S.F. Yellowish는 6%로서 不許容色素로는 가장 높은 檢出率을 나타내었다. 이는 許容色素로서 널리 사용되어 오다가 1972年 1月 5日 保健社會部令 第387號로서 不許容色素로 사용禁止시킨 禁止品이므로 알사탕類 製造業者의 誤用으로 사용되고 있었음을 本 實驗으로 알 수 있었다⁶⁻⁸.

IV. 結 論

1972年 12月부터 1973年 2月까지 約 3個月에 걸쳐 서울市內 20個所에서 生産된 알사탕類의 商號記載品中 添加色素 標示品 25件과 不標示品 25件 및 商號不記載品 50件, 總 100件의 檢體를 任意로 蒐集하여 着色料의 使用狀況을 調査한 結果는 다음과 같다.

1) 全 檢體中 不許容色素의 檢出率은 商號記載品中 包裝의 添加色素 標示品은 없었는데 비해 不標示品이 2%이었고 商號不記載品은 9%이었다.

2) 着色種類別 不許容色素의 檢出率은 全 檢體中에서 赤色 2%, 黄色 2%, 紫色 1%, 綠色 6%이고 靑色은 없었다.

3) 使用된 不許容色素은 全 檢體中에서 Rhodamine B 3%, Auramine 3%, Light Green S.F. Yellowish 6%이었다.

4) 全 檢體中 20件이 混合色素로 構成되어 있었으며 그中 混合된 어느 한色이 不許容色素인 경우가 4件 (20%)이었으며 두가지 色이 不許容色素인 경우가 1件 (1%)이었다.

(本 論文은 第1回 韓國環境衛生學會(1973. 3. 31) 學術發表會에서 發表한 것임)

參 考 文 獻

- 1) 保健社會部：保健統計年報, 123-124, 1972.
- 2) 岡村一弘：食品添加物の使用法, 63-82, 食品と科學社, 1969.
- 3) 石橋武二：食品添加物ガイドブック, 48-76, 南江堂, 1972.
- 4) 藤井清次：食品衛生の化學, 237-271, 厚生閣, 1967.
- 5) 東京大學 農學部 農藝化學教室：實驗化學, 310-217, 朝倉書店, pp. 310-319, 1972.
- 6) 朴奉相：食品衛生法解説, 藥事研究社, 1972.
- 7) 孫基成：市販되는 諸食品에 對한 食品衛生學的 研究, 서울大學校 保健大學院 論文集, 1961.
- 8) 韓瑞璵：市販食品의 着色料 使用에 關한 實驗的 研究, 公衆保健雜誌, 3(2): 105-108, 1966.
- 9) 松野隆男：カレー製品に含まれる色素について, 食品衛生學會誌, 日本食品衛生學會, 11: 480-485, 1970.
- 10) 沈吉淳：衛生化學, 東明社, 183, 1960.
- 11) 石川・中澤：薄層クロマトグラフィー, 基礎と應用, 南山堂, 83-135, 1963.
- 12) 矯本庸平：薄層クロマトグラフィー, 廣川書店, pp. 71-102, 1962.
- 13) E. Demole: *Chromatographic Reviews*, 4 (16): 1961.
- 14) E. Benk: *Alcohol-Ind.*, 78, 2, 43, 1965.
- 15) Worker, N.A.: *J. Sci. Food Agr.*, 8, 422, 1957.
- 16) 日本藥學會：衛生試驗法注解, 金原出版社, 250, 1965.
- 17) 南昌祐：韓國產 海苔의 色素에 關한 研究, 同德女大學術誌: 105-114, 1972.
- 18) 藤井清次：化學の領域, 173, 1964.
- 19) 金鍾甲：醫藥品에 添加되는 色素의 實際, 藥師會誌, 2, 1965.