

螢光을 이용한 食品 방부제의 檢査

李 美 淳

德成 女子 大學 食品 營養 學科

(1979년 5월 21일 수리)

Detection of Chemical Preservatives by the Use of Fluorescence*

Mie Soon, Lee

Department of Food and Nutrition, Duk Sung Women's College,

Seoul Korea

(Received May 21, 1979)

Abstract

A rapid and simple method for detecting chemical preservatives was attempted on the basis of emitted fluorescence at the illumination of UVSL-25 mineral light. Absorption and fluorescence spectra of powdered samples dispersed in liquid paraffin revealed characteristic patterns depending on chemical preservatives. Detection of chemical preservatives was more readily accomplished by simultaneous comparison of spectral characteristics at long and short wave ranges of the exciting light.

序 論

食品의 保存을 위해서 현재 및가지 化學 藥品이 食品의 제조나 加工 過程에서 添加, 混合, 浸潤 등의 방법에 의해서 食品에 添加되고 있다. 보통 방부제라고 불리는 이러한 食品 保存料는 人體에 有害한 영향을 주지 않고 安全性이 높아야 하기 때문에 許可 品目이 정해져 있으며 또 品質 및 使用 基準이 엄밀히 규정되어 있다.

일반적으로 食品 添加物에 관하여서는 規格과 試驗法이 制定되어 있다. 食品 添加物의 定性 또는 定量 分析이 食品 衛生에 관한 科學 行政의 運營, 食品의 製造 및 新製品의 開發 研究에서 중요한 기반을 이룬다는 것은 물론 잘 알려진 사실이다. 최근 分析 技術의 進歩에 힘입어 保存料에 대해서도 機器 分析법이 導入되었다. 그러나 이들 分析법은 측정 작업이 매우 까다롭고 번잡하다.

일반적으로 有機 化合物중에는 紫外線 照射時 螢光을 發하는 종류가 상당히 많이 있다. 이들의 螢光은 物質

의 種類에 따라 상이하므로 오래 전부터 檢出이나 鑑識에 이용되어 오고 있다.

본 연구에서는 이미 確立되어 있는 螢光 分析法⁽¹⁾과는 달리 紫外線 源으로 mineral light를 써서 長波長 側(3000Å~4000Å) 및 短波長 側(1800Å~3000Å)에 대한 吸光帶와 發光帶를 對照 比較하는 새로운 방법^(2,3)에 의하여 우리나라에서 이용되고 있는 몇가지 保存料의 螢光 發生 分析을 試圖하여 보았다. 궁극적으로 본 연구의 목적은 위의 방법이 食品 保存料의 分析 및 品質 判定에 有效 수단이 될 수 있는지를 검토하는 것이다.

實驗 方法

保存料의 photoluminescence를 발생시키기 위한 勵起 光源으로서 UVSL-25 mineral light (Ultra Violet Products, Inc., U.S.A.)를 사용하였다. 이것에는 3000Å~4000Å 범위의 長波長 側 水銀燈(type 34-005-01 L/W)과 1800Å~3000Å 범위의 短波長 側 水銀燈(type 34-003-01 S/W)이 함께 들어 있다. 이들 水銀燈에

* 본 研究은 1978 年度 峨山 社會 福祉 事業 財團 學術 研究費의 支援에 의하였다.

서 나오는 光波는 可視 光線 遮斷用 optical filter(type 38-0012-01)를 통함으로써 4000Å 이상의 빛을 차단하고 紫外線만 나오게 되어 있다. 그러나 光源에서 나오는 spectrum을 조사해 본 결과 弱하지만 特定 波長의 可視 光線이 나오고 있기 때문에 이것을 더욱 줄이기 위해서 光源에서 나오는 빛은 optical filler B-1(No. 12-221; Coleman Instruments Co., U.S.A.)을 통하여 試料에 照射하였다. 이 경우에 長波長 側과 短波長 側 照射光의 spectrum 分布는 Fig. 1 및 2와 같다.

紫外線으로 照射된 試料에서 나오는 빛의 波長 特性을 조사하기 위한 장치는 Fig. 3과 같다. Monochromator로서는 0.25 meter Ebert Monochromator(Model 82-410; Jarrell-Ash Division of Fisher Scientific Co., U.S.A.)를 사용하였다. 이 機器의 出力部에서 나오는 光束은 렌즈로 集束시켜서 光電子 増倍管(RCA 5819; 2500Å~6500Å에서 response를 갖는 것으로 光電面 分光 感度 曲線은 S11)에 入射시켰다. 그리하여 電氣 信號로 변환시킨다음 直流 増幅器(Model PM-18C D.C. Microvolt ammeter; 東亞電波, 日本)를 거쳐 記錄計(Model EPR-3T; 東亞電波, 日本)에 記錄시켰다. 이

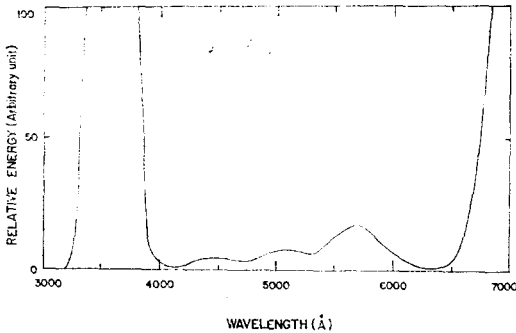


Fig. 1. Spectral characteristics of the long wave range of UVSL-25 mineral light through B-1 filter

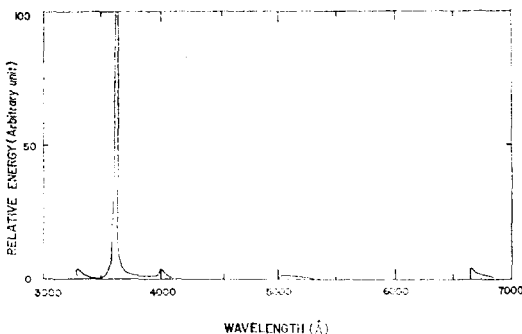


Fig. 2. Spectral characteristics of the short wave range of UVSL-25 mineral light through B-1 filter

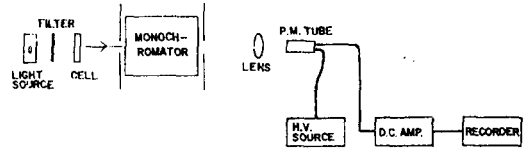


Fig. 3. Schematic diagram of the apparatus for measuring luminescence spectra of powdered chemical preservatives dispersed in liquid paraffin

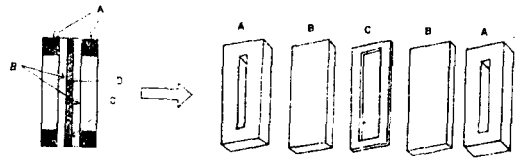


Fig. 4. Exploded view of a sandwich-typed cell A, Thick black paper; B, Quartz plates; C, Thin aluminum plate; D, Powdered sample dispersed in liquid paraffin

들 機器들은 모두 電源에 이어진 電壓 自動 調整器를 거쳐서 연결 하였으며 光電子 増倍管에는 高壓 壓源을 연결하였다. 光源에서 光電子 増倍管까지의 空間은 완전히 暗室化하였다.

粘稠한 液體속에 懸濁시킨 粉末 保存料의 發色 狀態를 조사하기 위하여는 두장의 石英板사이에 流動 파라핀 10 ml當 100 mg 粉末 試料의 懸濁液을 샌드위치 꼴로 끼운 cell을 마련하여 이것에 紫外線을 수직으로 照射 시켰다.

粉末 試料를 懸濁시키기 위한 液體로서는 流動 파라핀 (Ishizu Pharmaceutical Co., Japan)을 사용하였다. 사용한 流動 파라핀은 15°C에서 比重이 0.855인 것이다. Sandwich-typed cell (Fig. 4)은 두장의 石英板 B사이의 0.3 mm되는 좁은 공간에 懸濁液 D를 채운 다음 가운데 구멍이 뚫린 두꺼운 黑厚紙 A를 덮어서 이들이 한 뭉치가 되게 양끝에 클립을 끼운 것이다. 懸濁液 D가 들어갈 공간을 만들어 주는 spacer로서는 두께 0.3 mm되는 알루미늄 薄板 C를 사용하였다. 黑厚紙 A는 두께 2 mm, 네모꼴 구멍의 크기는 44 mm × 5 mm, 石英板 B의 두께는 1 mm, 알루미늄 薄板 가운데를 오려낸 네 모꼴 구멍의 넓이는 50 mm × 10 mm로 하여 黑厚紙의 구멍보다 약간 크게 하였다. A, B, C의 크기는 똑같이 75 mm × 25 mm로 하였다.

結果 및 考察

Fig. 1의 波長 特性을 가진 長波長 側 紫外線을 sand-

wich-typed cell 속의 流動 파라핀에 懸濁시킨 試料 粒子에 照射시켰을 때 얻은 透過 및 發光 特性은 Fig. 5 와 같다.

Sorbic acid의 경우에는 5500Å 근방에서 다소의 吸收가 있으나 전체적으로 光 吸收가 가장 적음을 볼 수 있다. Sodium dehydroacetate와 calcium propionate는 sorbic acid보다 光 吸收가 크며 특히 butyl p-hydroxybenzoate 및 sodium propionate의 光 吸收가 가장 큰 것으로 나타났다.

이들 保存料는 無色 또는 白色의 結晶性 粉末이나 針

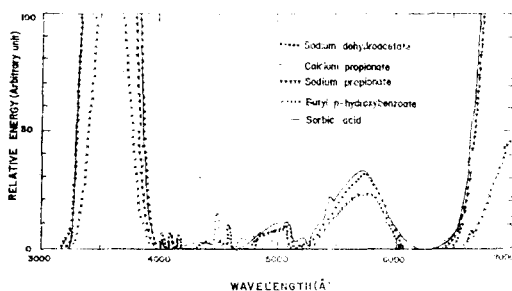


Fig. 5. Spectral characteristics of transmission and luminescence of several chemical preservatives at the irradiation of long wave range of UVSL-25 mineral light through B-1 filter

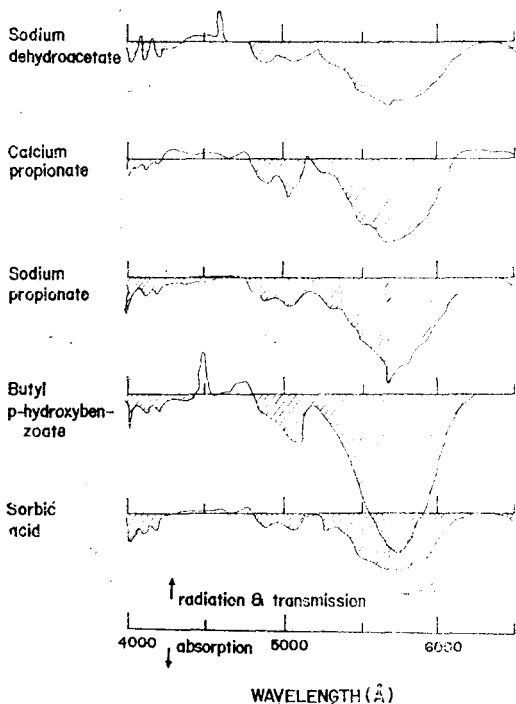


Fig. 6. Absorption, transmission and fluorescence spectra of several chemical preservatives at the irradiation of long wave range of UVSL-25 mineral light through B-1 filter

狀 結晶으로서 長波長 側 紫外線 照射時에 특징적인 吸收 透過 및 發光 特性을 나타내었다(Fig. 6). 이 그림에서 sodium propionate는 吸收 領域이 넓고 sorbic acid와 calcium propionate의 경우는 4250Å~4700Å에서 光 透過도가 큼을 볼 수 있다. 그리고 sodium dehydroacetate는 4600Å, butyl p-hydroxybenzoate는 4500Å 근방에서 좁은 發光帶를 나타내었다.

그러므로 sorbic acid와 sodium dehydroacetate가 비록 같은 모양의 透過 曲線을 갖는다해도 sorbic acid의 경우는 4600Å 근방에서 發光帶를 갖지 않으므로 이들은 명백히 구별이 가능한 것이다. 또 butyl p-hydroxybenzoate는 紫外線의 吸收가 크고 4500Å 근방에서 현저한 發光帶를 갖는 점에서 다른 종류의 保存料와 區別이 될 수 있다.

Fig. 7은 短波長 側 紫外線 즉 Fig. 2의 스펙트럼 分布를 가진 光波를 保存料에 照射한 경우에 나타나는 스펙트럼 特性을 보여준다. 이 그림은 주로 半值幅(half width)이 약 40Å 되는 3609Å의 紫外線을 試料에 照射한 경우의 透過 및 發光 特性을 보여주는 것인데 Fig. 2의 3297Å의 紫外線은 모든 試料가 吸收하는 것을 알 수 있다. 그러나 3609Å은 butyl p-hydroxybenzoate만이 약간 吸收할 뿐 거의 吸收되지 않으며 Fig. 2의 4017Å는 butyl p-hydroxybenzoate와 sorbic acid만이 吸收하지 않는 것을 알 수 있다.

短波長 側 紫外線 照射時의 이들 保存料의 發光帶를 Fig. 8에 분명히 나타내었다. 이 그림을 보면 sorbic acid는 4600Å 및 5700Å에서 calcium propionate는 5400Å~5500 Å에서, sodium propionate는 5250Å 근방에서 發光帶를 갖는 것을 알 수 있다.

短波長 側 紫外線 照射에 대해서는 sodium dehydroacetate와 butyl p-hydroxybenzoate가 無螢光性 物質이다. 이런 物質은 可視部에 螢光帶가 없으므로 직접 螢

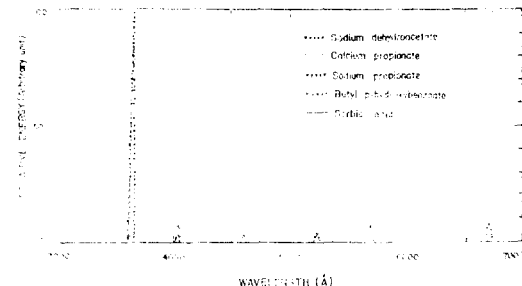


Fig. 7. Spectral characteristics of transmission and luminescence of several chemical preservatives at the irradiation of short wave range of UVSL-25 mineral light through B-1 filter

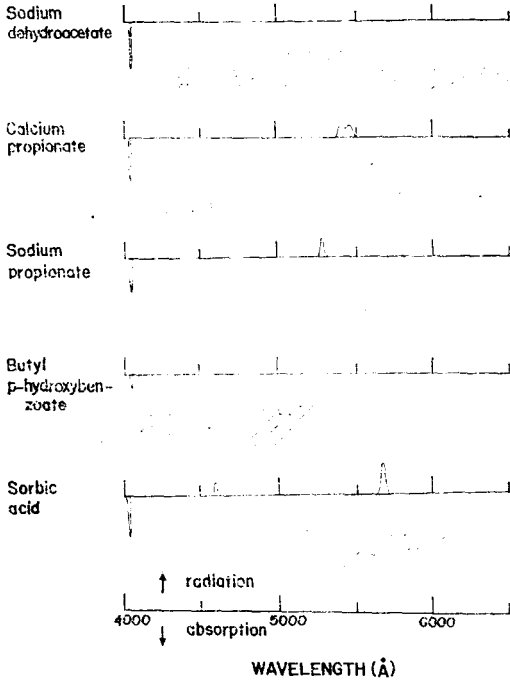


Fig. 8. Absorption and fluorescence spectra of several chemical preservatives at the irradiation of short wave range of UVSL-25 mineral light through B-1 filter

光分析이 不可能하지만 이들 物質에 相當한 化學反應을 행하여 螢光性을 가진 物質로 轉換시켜 定性 및 定量分析을 행하지 않더라도 長波長 側 紫外線 照射時 얻은 결과를 對照하므로써 物質 判別은 명백해진다. 즉 短波長 側 紫外線 照射時 sodium dehydroacetate와 butyl p-hydroxybenzoate는 無螢光性이지만 長波長 側 紫外線 照射時는 각각 4600Å 및 4500Å에서 發光帶를 가지므로 UVSL-25에 의해서 保存料의 判別은 쉽게 이루어질 수 있다.

일반적인 吸光 測定法에 의해서 保存料를 分析하는 경우엔 吸收 極大를 구해야 하는데 이것은 反應을 일으키게 하는 他物質의 종류에 따라 달라진다^(4,5). 또한 thin layer chromatography에 의한 分析法도 요사히 많이 쓰이고 있지만 食品으로부터 추출한 未知의 保存料를 확인하기 위해서는 여러가지 특이한 褐色반응^(6,7)을 사용한다. 赤外 吸收 스펙트럼에 의한 保存料의 分析^(8,9)도 보고되고 있는데 赤外 吸收 스펙트럼은 극히 특징적이지만 試料 準備와 操作이 매우 까다로운 難點이 있다.

그러나 본 연구에서의 分析法은 發色 反應을 일으키는 여하한 종류의 試藥도 섞지 않고 流動 파라핀에懸

濁시킨 試料 粒子層에 特定 波長領域의 紫外線을 照射시켰을 때 나오는 發光 및 吸收 分布 상태를 조사하여 長波長 및 短波長 側의 두 領域에 대한 결과를 비교하는 方法을 이용하였기 때문에 分析法 자체가 精確한 方法들과는 근본적으로 다르다. 또한 分析이 간편하며 결과 역시 쉽게 얻어지는 것이 이 방법의 특징이라고 할 수 있다.

結 論

본 연구는 透過面 螢光 測定 방식에 의하여 sandwich type 石英 cell내에서 流動 파라핀에懸濁시킨 保存料 粒子層에서 나오는 螢光 및 透過光의 세기를 測定한 것으로 長波長 및 短波長 側 領域의 紫外線 照射에서 얻은 測定 結果를 對照하여 비교하므로써 保存料의 종류를 判別하여 보았다.

Sorbic acid의 경우에 長波長 側(3000Å~4000Å) 照射光의 透過度는 매우 좋은 반면 螢光是 볼 수 없었지만 短波長 側(1800Å~3000Å) 照射光에 대해서는 4600Å 및 5600Å 부근에서 發光帶가 나타났었다. Calcium propionate는 長波長 側 照射光에 대해서는 현저한 螢光을 나타내지 않았으나 短波長 側 照射光에 대해서는 5400Å~5500Å 범위에서 發光帶를 나타냈다. Sodium dehydroacetate 및 butyl p-hydroxy benzoate는 長波長 側 紫外線 照射時 각각 4500Å 및 4600Å에서 發光帶를 가졌지만 短波長 側 照射光에 대해서는 發光帶를 볼 수 없었다. 반면에 sodium propionate는 長波長 側에서는 거의 모든 照射光을 흡수하고 發光帶를 나타내지 않았지만 短波長 側 照射光에 대해서는 5300Å 근방에 發光帶가 있음을 볼 수 있었다.

둘론 관측되는 發光 및 透過光 스펙트럼은 測定 機器에서의 分散, 反射, 吸收 및 檢知器의 波長 特性, 그리고 試料에 의한 迷光의 散亂, 光源의 變動등이 결친 것으로 補正이 필요한 것이다. 그리고 照射光에 대한 螢光의 量子 收率이 아주 작은 경우에는 測定이 어려우므로 본 실험에서 관측된 光 스펙트럼이 엄밀한 의미에서 정확하다고는 볼 수 없다. 그러나 본 연구의 주 목적은 photoluminescence를 이용한 分析法의 實用性 與否를 검토해 보기 위한 것으로 이 方法이 保存料 分析에 적용될 수 있는 간편한 한가지 檢査法이 될 수 있을 것으로 생각된다.

要 約

UVSL-25 mineral light를 照射한 경우에 발생하는 食

品 保存料 自體의 螢光을 이용하여 신속하고 간편하게 保存料를 檢査할 수 있는 方法을 試圖하였다. 流動 파 라핀에 懸濁된 粉末 試料의 吸收 및 發光 스펙트럼은 保存料의 종류에 따라 특징적인 패턴을 나타냈다. 長波長 側 및 短波長 側 領域의 紫外線 照射에서 얻은 스펙트럼 특성을 對照하여 비교하므로써 保存料의 종류가 보다 용이하게 판별되었다.



標準 試料를 분양하여 주신 國立 保健 研究院의 金 基燾과장님과 본 研究의 機器 分析, 데이터 處理 및 原稿 作成에 지대한 도움을 주신 漢陽 大學校 物理學科의 金義薰 博士님께 깊은 감사를 드립니다.

문 헌

1) Udenfriend, S.: *Fluorescence Assay in Biology and Medicine*, Academic Press, London (1962)
 2) Lee, M. S.: *Korean J. Food Sci. Technol.*, 10, 16

(1978).

3) Lee, M. S.: *Res. Bull. Duk Sung Women's College*, 7, 267 (1978)
 4) Kawashiro, I. and Hosogai, Y.: *J. Food Hyg. Soc. Japan*, 2, 57 (1961)
 5) Kawashiro, I. and Hosogai, Y.: *J. Food Hyg. Soc. Japan*, 3, 182 (1962)
 6) Kawashiro, I. and Hosogai, Y.: *J. Food Hyg. Soc. Japan*, 4, 223 (1963)
 7) Kawashiro, I. and Hosogai, Y.: *J. Food Hyg. Soc. Japan*, 6, 44 (1965)
 8) Inoue, T., Kawamura, T., Kamijo, M. and Asakura, M.: *J. Food Hyg. Soc. Japan*, 5, 368 (1964)
 9) Inoue, T., Kawamura, T., Kamijo, M. and Asakura, M.: *J. Food Hyg. Soc. Japan*, 6, 154 (1965)