

食品 着色劑의 吸着에 關한 研究

朴 洪 球

世 宗 大 學

(1986년 12월 22일 수리)

Studies on the Adsorption of Coloring Food Additives

Hong-Koo Park

King Sejong University, Seoul, Korea

Abstract

Solutions of food colorants were tested with insoluble drugs (kaolin, active carbon, talc, natural aluminum silicate) for their adsorption phenomena in purified water, gastric and intestinal fluid test solutions, respectively. The adsorption isotherms of kaolin with Red 2 in purified water, and active carbon with Red 2, 3, 40 in the three media, with Yellow 4 in purified water, gastric fluid, with Yellow 5 in intestinal fluid and natural aluminum silicate with Red 3 in purified water, intestinal fluid, with Yellow 4, 5 in purified water followed the Freundlich equation, and those of talc with Red 2, 3, Yellow 5 in the three media, with Red 40 in purified water, gastric fluid, with Yellow 4 in intestinal fluid fitted the Langmuir equation. With decrease of the alcohol content of aqueous solutions, the adsorption of coloring food additives is increased, but it decreased in high temperature. Also the activation energy of adsorption of coloring food additives by active carbon was determined.

緒 論

人口의 都市集中과 生活水準 向上으로 말미암아 加工食品의 需要는 날로 增加되고 있으며 이에 隨伴하여 食品添加物의 需要도 增加하는 것은 必然的인 現狀이다.¹⁾ 어린이에 있어서는 食用色素와 人工조미료의 大量 복용으로 不安, 충동행위, 기능향진, 흥분성, 多動的 行動 등을 일으킬 수 있다고 보고하고 있다.²⁻⁵⁾ 食品은 그 中에 元來 天然에 含有한 色素에 의하여 各各 固有의 色을 구비하고 있다. 이러한 色素는 熱 또는 pH에 영향을 받기 쉽고 保存, 調理加工中에 變色을 가져온다. 食品의 色과 食欲間에는 密接한 關係가 있기 때문에 調理加工中에 잃었던 色을 元來의 色에 가깝게 하여 食欲을 자극시킨다. 이런 目的 때문에 食品着色劑가 使用된다. 옛날에는 植物 또는 動物體에 含有

하는 色素가 食品 着色劑로 使用되었다. 그러나 1856년 파킨에 의하여 合成色素가 發見되고나서부터 우수한 特性을 가진 合成色素가 天然色素보다 더 널리 使用되어 食品의 着色劑는 오늘날 거의 合成色素가 使用되고 있다. 合成色素(tar 色素)는 色素自體가 가진 毒性은 따로 하더라도 製造工程中에 有害物이 混入하는 機會가 많다. 天然色素는 製造過程中에 砒素, 重金屬 등과 같은 有害物質이 含有하지 않을 경우는 使用이 認定되나 實際에는 價格, 抽出, 精製法, 毒性 등의 問題點이 있어 天然色素가 合成色素로 代用되기까지는 充分한 檢討가 必要하다.

近年에는 生鮮, 野菜 등에도 着色을 行하는 경우가 있으며 食品添加物의 基本方向은 無用한 添加物의 使用을 排除하고 添加物의 人體로 攝取量을 줄이려는 것이다. 1986년 현재 보사부가 허가한 合成着色劑는 tar 色素, tar 色素 aluminum

lake, 非tar系着色劑等 모두 20여 품이며 이 중 특히 靑色1號, 赤色 2, 3, 40號, 黃色 4, 5號, 그外 混合色素 등이 많이 使用되고 있다. 使用기준량은 1500ppm 미만으로 무엇보다 중요한 것은 食品製造業體들이 食品添加物의 使用기준량을 준수하는 일일 것이다. 金等⁶⁾은 食品添加物中 有害 微量金屬含量에 關한 研究를 보고한 바 있다. 不溶性物質에 可溶性物質이 溶解되어 있을 경우 前者에 後者가 吸着되어 그 結果는 物理的인 變化가 豫想되며 이에 對한 研究가 많이 進行되고 있다. Noga-mit et al⁷⁻⁹⁾은 여러 藥品의 吸着에 對한 動力學的인 手段으로, Seller et al¹⁰⁾은 active carbon에 依한 barbiturates의 吸着, Park et al¹¹⁾은 pH에 따른 色素의 吸着性, Choi et al¹²⁻¹³⁾은 식품착색료가 α -chymotrypsin의 작용에 對한 연구 등 吸着에 關한 研究가 報告되고 있다. 그러나 難溶性 藥品에 依한 食用色素의 吸着에 關하여는 報告가 없으며 따라서 著者는 食用色素의 多量服用, 連用時의 in vitro에서의 吸着의 基礎材料를 얻는 研究의 一環으로서 현재 加工食品 製造에 常用하고 있고 食用色素과 醫藥品 製劑 및 調製에 흔히 配合, 常用되고 있는 不溶性 藥品 (kaolin, active carbon, talc, natural aluminum silicate 등)을 擇하여 蒸溜水, 人工胃液, 人工腸液中에서의 吸着現象을 研究하였고 더구나 一般적으로 解毒劑로 널리 使用하는 活性炭을 吸着質로 하였을 때 ethanol-water mixture에서의 吸着現象, 溫度에 따른 吸着變化, kinetics 등 몇가지 知見을 얻었기에 이를 報告하는 바이다.

材料 및 方法

1. 材料

吸着質: Kaolin, natural aluminum silicate (Kishida Chem. Co.), active carbon, talc (Yamata Co.) 등을 105±5°C에서 4hrs. 乾燥하고 粉碎한 후 100 mesh로 篩別하여 使用하였다.

食品着色劑: 食用色素 靑色1號, 赤色 2, 3, 40號, 黃色 4, 5號(서울남영상사).

人工胃液, 人工腸液: 大韓藥典에 準하였다.

2. 吸着試驗¹⁴⁻¹⁷⁾

各 食品色素劑를 蒸溜水, 人工胃液, 人工腸液에 溶解시킨 濃도가 10, 20, 30, 40, 50 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 인 溶液 50 ml에 各 吸着質 100mg을 取하여 攪拌 후 20~25°C

C에서 2시간 진탕한 다음 원심분리하여 上澄液의 吸光度를 測定하여 常法에 따라 濃도를 求하고 原濃도와 의 差異로 吸着量을 求하였다. 吸着平衡 到達時間 測定도 吸着試驗과 같은 操作으로 測定하였다. 다만 진탕시간을 1, 2, 3, ..., 10시간으로 하였다.

3. 食品着色劑의 定量¹⁸⁾

各 食品着色劑를 蒸溜水, 人工胃液, 人工腸液에 溶解하여 吸收極大波長 赤色2號(amaranth) 520 $\text{m}\mu$, 赤色3號(erythrosine) 525 $\text{m}\mu$, 赤色40號 497 μm , 黃色4號(tartrazine) 428 $\text{m}\mu$, 黃色5號(sunset yellow) 480 μm , 靑色1號(brilliant blue) 630 $\text{m}\mu$ 에서 吸光度를 測定하여 檢量曲線에서 各 色素의 量을 求하였다.

4. 反應速度定數 測定¹⁹⁾

各 食品着色劑의 初濃도를 5×10⁻²g/l로 하고 24°, 34°, 50°C의 各各 다른 온도에서 活性炭 1g에 各 食品着色劑 溶液을 吸着시킨 후 吸着된 色素量을 求하였다. Goodwin의 式²⁰⁾을 利用하여 K_{pore} 값을 求하고 Arrhenius 式에 依하여 吸着活性化 energy를 求하였다.

結果 및 考察

1. 吸着試驗

色素의 水溶液에 活性炭과 같은 것을 넣으면 液은 無色 또는 옅은색이 되면서 色素가 活性炭에 收着된다. 固體의 吸着質을 溶液과 接觸시키면 一定量의 吸着質에 의하여 吸着하는 溶質의 量은 溫度가 一定하면 溶質의 濃도의 함수가 된다. 一定溫度에서 吸着量을 濃도에 對하여 얻어진 곡선인 吸着等溫線의 形은 吸着質의 前處理, 吸着質의 種類에 依하여 變한다. 또 吸着現象은 液과 界面間에 있어나는 溶質의 分配라고 하면 吸着이 일어나는 界面이 넓을수록 또 吸着點의 數가 많을수록 飽和吸着量이 크게 된다. 吸着에 同伴한 energy가 크면 그만큼 低濃度에서 飽和吸着量에 近接한다. 이러한 吸着現象²¹⁾은 一定溫度下에 固體가 溶液과 接觸할 때 그 界面에 溶質이 吸着되어 平衡이 成立된다는 理論을 展開한 Freundlich 定溫吸着方程式과 固體表面上的 氣體의 吸着은 氣體分子가 單分子層으로 되었을 때 誘導되는 式이고 液相系에도 適用되는 Langmuir 式에 適用시켜 보았다.

Freundlich 式：

$$\frac{x}{m} = K \cdot C^{\frac{1}{n}} \dots\dots\dots(1)$$

$$\log \frac{x}{m} = \frac{1}{n} \log C + \log K \dots\dots\dots(2)$$

$\frac{x}{m}$ = X : 吸着劑의 mg에 吸着된 溶質의 量(μg/g)

C : 吸着平衡後의 溶液의 濃度 (μg/ml)

K, $\frac{1}{n}$: 吸着常數

Langmuir 式：

$$\frac{x}{m} = \frac{abc}{1+bc} \dots\dots\dots(3)$$

(3)式을 變形하여 (4)式을 얻는다.

$$\frac{C}{\frac{x}{m}} = \frac{1}{ab} + \frac{C}{a} \dots\dots\dots(4)$$

a, b : 定數

Freundlich 式 $\log \frac{x}{m}$ 와 $\log C$ 사이, 또 Langmuir

式 $\frac{C}{\frac{x}{m}}$ 와 C 사이는 各各 直線關係가 成立한다. 各

食品着色劑와 不溶性 藥品과의 吸着現象을 볼 때 吸着試驗의 結果를 式 (2), (4)에 代入하여 얻은

것은 Table 1~4 와 같고 이 중에서 直線關係가 成立한 것을 圖示하면 Fig. 1~4 와 같다. Fig. 1 에서와 같이 赤色2號의 蒸溜水中에서의 kaolin 은 Freundlich式에 一致하였고, Fig. 2에서와 같이 赤色 2號, 3號, 40號의 3가지 溶液, 黃色 4號의 蒸溜水, 人工胃液, 黃色5號의 人工腸液中에서의 active carbon은 Freundlich 式에 一致하였다. 그리고 Fig. 3에서와 같이 赤色2號, 3號, 黃色5號의 3가지 溶液, 赤色 40號의 蒸溜水, 人工胃液, 黃色 4號의 人工腸液中에서의 talc는 Langmuir 式에 一致하였으며 Fig. 4에서와 같이 赤色 3號의 蒸溜水, 人工腸液, 黃色4號의 蒸溜水, 黃色 5號 蒸溜水中에서의 natural aluminum silicate는 Freundlich 式에 一致하였다. 靑色 1號는 人工胃液, 人工腸液에서 吸光度를 實測할 때 色の 濃厚, 稀薄의 差가 아니라 色相이 달라서 吸着試驗을 行할 수 없었다. 各 食品着色劑와 吸着質의 吸着平衡 到達時間은 Table 5와 같다. 吸着實驗에서 振盪時間은 吸着量에 크게 영향을 주는 경우가 많기 때문에 吸着實驗에 가장 效果的인 振盪時間을 求하고자 振盪時間別 吸着量을 調査한 結果 3~8 時間 振盪으로 吸着量의 증가는 거의 없이 平衡濃

Table 1. Adsorption of coloring food additives on kaolin in purified water, simulated gastric fluid T.S. and simulated intestinal fluid T.S.

| | Ini-tial conc. (μg/ml) | Coloring food additives | | | | | | | | | |
|---------------------------------|------------------------|-------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|----------|--------|----------|--------|
| | | Red 2 | | Red 3 | | Red 40 | | Yellow 4 | | Yellow 5 | |
| | | log c | log x | log c | log x | log c | log x | log c | log x | log c | log x |
| Purified water | 50 | 1.5877 | 1.0531 | 1.6232 | 0.9138 | 1.6180 | 0.9294 | 1.6405 | 0.7993 | 1.6212 | 0.9138 |
| | 40 | 1.4757 | 1.0043 | 1.5263 | 0.8062 | 1.4314 | 1.1139 | 1.3243 | 1.2765 | 1.3284 | 1.2718 |
| | 30 | 1.3345 | 0.9201 | 1.3802 | 0.7782 | 1.3010 | 1.0000 | 1.2122 | 1.1367 | 1.0531 | 1.2718 |
| | 20 | 1.1106 | 0.8513 | 1.1818 | 0.6812 | 0.9805 | 1.0170 | 1.0000 | 1.0000 | 0.8927 | 1.0864 |
| | 10 | 0.7007 | 0.6964 | 0.7356 | 0.6590 | 0.6222 | 0.7642 | 0.5611 | 0.8035 | 0.6314 | 0.7574 |
| Simulated gastric fluid T.S. | 50 | 1.5587 | 1.1399 | 1.5888 | 1.0492 | 1.5999 | 1.0086 | 1.5809 | 1.0755 | 1.6010 | 1.0043 |
| | 40 | 1.4014 | 1.1703 | 1.5011 | 0.9191 | 1.4216 | 1.1355 | 1.2788 | 1.3222 | 1.3263 | 1.2742 |
| | 30 | 1.2304 | 1.1139 | 1.3729 | 0.8089 | 1.2480 | 1.0899 | 1.0414 | 1.2788 | 1.1173 | 1.2279 |
| | 20 | 0.9525 | 1.0414 | 1.1614 | 0.7404 | 1.0645 | 0.9243 | 0.7993 | 1.1367 | 0.8014 | 1.1334 |
| | 10 | 0.5599 | 0.8041 | 0.6628 | 0.7324 | 0.6599 | 0.7348 | 0.5185 | 0.8261 | 0.6405 | 0.7505 |
| Simulated intestinal fluid T.S. | 50 | 1.6160 | 0.9395 | 1.6117 | 0.9590 | 1.5809 | 1.0755 | 1.6212 | 0.9138 | 1.6222 | 0.9085 |
| | 40 | 1.4843 | 0.9777 | 1.4800 | 0.9912 | 1.4014 | 1.1703 | 1.3962 | 1.1790 | 1.3598 | 1.2330 |
| | 30 | 1.2967 | 1.0086 | | 1.9395 | 1.2742 | 1.0492 | 1.1271 | 1.2201 | 1.1399 | 1.2095 |
| | 20 | 1.0645 | 0.9243 | 1.1703 | 0.7160 | 0.9624 | 1.0334 | 0.8808 | 1.0934 | 0.9410 | 1.0492 |
| | 10 | 0.6128 | 0.7709 | 0.7251 | 0.6712 | 0.7853 | 0.5911 | 0.5441 | 0.8129 | 0.6201 | 0.7657 |

Table 2. Adsorption of coloring food additives on active carbon in purified water, simulated gastric fluid T.S. and simulated intestinal fluid T.S.

| | Ini- tial conc. ($\mu\text{g}/\text{ml}$) | Coloring food additives | | | | | | | | | |
|---------------------------------|--|-------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|----------|--------|----------|--------|
| | | Red 2 | | Red 3 | | Red 40 | | Yellow 4 | | Yellow 5 | |
| | | log c | log x | log c | log x | log c | log x | log c | log x | log c | log x |
| Purified water | 50 | 1.4393 | 1.3522 | 1.5315 | 1.2041 | 1.3032 | 1.4757 | 1.4216 | 1.3729 | 1.5809 | 1.0755 |
| | 40 | 1.3284 | 1.2718 | 1.4330 | 1.1106 | 1.2014 | 1.3820 | 1.3201 | 1.2810 | 1.2923 | 1.3096 |
| | 30 | 1.1492 | 1.2014 | 1.2810 | 1.0374 | 1.0828 | 1.2529 | 1.1614 | 1.1903 | 1.0645 | 1.2648 |
| | 20 | 0.8865 | 1.0899 | 1.0729 | 0.9004 | 0.8802 | 1.0934 | 0.9638 | 1.0334 | 1.8176 | 1.1271 |
| | 10 | 0.4624 | 0.8513 | 0.7101 | 0.6875 | 0.5611 | 0.7993 | 0.6021 | 0.7782 | 0.7093 | 0.6884 |
| Simulated gastric fluid T.S. | 50 | 1.3997 | 1.3962 | 1.5587 | 1.1399 | 1.5024 | 1.2601 | 1.5416 | 1.1818 | 1.5888 | 1.0492 |
| | 40 | 1.2405 | 1.3541 | 1.4456 | 1.0828 | 1.3909 | 1.1875 | 1.4378 | 1.1004 | 1.3692 | 1.2201 |
| | 30 | 1.0453 | 1.2765 | 1.3181 | 0.9638 | 1.2601 | 1.0719 | 1.3010 | 1.0000 | 1.2014 | 1.1492 |
| | 20 | 0.7202 | 1.1673 | 1.1004 | 0.8692 | 1.0792 | 0.9004 | 1.1004 | 0.8692 | 0.9227 | 1.0645 |
| | 10 | 0.1004 | 0.9415 | 0.7404 | 0.6532 | 0.7803 | 0.5988 | 0.7604 | 0.6274 | 0.6812 | 0.7160 |
| Simulated intestinal fluid T.S. | 50 | 1.5514 | 1.1584 | 1.5855 | 1.0607 | 1.5403 | 1.1847 | 1.6484 | 0.7404 | 1.6010 | 1.0043 |
| | 40 | 1.4425 | 1.0899 | 1.4728 | 1.0128 | 1.4409 | 1.0934 | 1.3892 | 1.1903 | 1.5051 | 0.9005 |
| | 30 | 1.3010 | 1.0000 | 1.3424 | 0.9032 | 1.3201 | 0.9590 | 1.1461 | 1.1761 | 1.3729 | 0.8007 |
| | 20 | 1.0802 | 0.8976 | 1.1399 | 0.7924 | 1.1430 | 0.7853 | 0.9186 | 1.0682 | 1.1875 | 0.6609 |
| | 10 | 0.7185 | 0.6749 | 0.7993 | 0.5611 | 0.8439 | 0.4800 | 0.2412 | 0.6522 | 0.8802 | 0.3820 |

Table 3. Adsorption of coloring food additives on talc in purified water, simulated gastric fluid T.S. and simulated intestinal fluid T.S.

| | Ini- tial conc. ($\mu\text{g}/\text{ml}$) | Coloring food additives | | | | | | | | | |
|---------------------------------|--|------------------------------|--|------------------------------|--|------------------------------|--|------------------------------|--|------------------------------|--|
| | | Red 2 | | Red 3 | | Red 40 | | Yellow 4 | | Yellow 5 | |
| | | C $\mu\text{g}/\text{ml}$ | $C/\left(\frac{x}{m}\right)$ $\times 10^{-5}$ | C $\mu\text{g}/\text{ml}$ | $C/\left(\frac{x}{m}\right)$ $\times 10^{-5}$ | C $\mu\text{g}/\text{ml}$ | $C/\left(\frac{x}{m}\right)$ $\times 10^{-5}$ | C $\mu\text{g}/\text{ml}$ | $C/\left(\frac{x}{m}\right)$ $\times 10^{-5}$ | C $\mu\text{g}/\text{ml}$ | $C/\left(\frac{x}{m}\right)$ $\times 10^{-5}$ |
| Purified water | 50 | 44.5 | 8.090 | 44.1 | 7.474 | 42.4 | 5.578 | 33.0 | 1.941 | 41.8 | 5.097 |
| | 40 | 34.8 | 6.692 | 34.7 | 6.547 | 32.8 | 4.555 | 27.3 | 2.149 | 32.5 | 4.333 |
| | 30 | 25.4 | 5.521 | 25.7 | 5.976 | 23.6 | 3.687 | 23.0 | 3.285 | 23.6 | 3.687 |
| | 20 | 16.1 | 3.879 | 16.8 | 5.250 | 15.2 | 3.166 | 17.4 | 6.692 | 14.9 | 2.921 |
| | 10 | 7.2 | 2.571 | 8.1 | 4.263 | 6.9 | 2.225 | 7.5 | 3.000 | 6.8 | 2.125 |
| Simulated gastric fluid T.S. | 50 | 43.8 | 7.064 | 43.9 | 7.180 | 44.2 | 7.625 | 38.4 | 3.310 | 40.5 | 4.263 |
| | 40 | 34.5 | 6.272 | 34.4 | 6.142 | 34.9 | 6.843 | 29.9 | 2.762 | 31.5 | 3.588 |
| | 30 | 25.3 | 5.382 | 25.3 | 5.382 | 25.9 | 6.316 | 21.9 | 2.703 | 21.9 | 2.703 |
| | 20 | 16.2 | 4.263 | 16.3 | 4.405 | 16.9 | 5.451 | 14.4 | 2.571 | 13.9 | 2.278 |
| | 10 | 7.7 | 3.347 | 7.9 | 3.761 | 8.3 | 5.060 | 7.6 | 3.166 | 6.3 | 1.702 |
| Simulated intestinal fluid T.S. | 50 | 44.0 | 7.333 | 44.6 | 8.433 | 40.5 | 4.263 | 43.6 | 6.812 | 42.6 | 5.256 |
| | 40 | 34.9 | 6.843 | 35.4 | 7.695 | 32.0 | 4.000 | 34.1 | 5.779 | 32.7 | 4.479 |
| | 30 | 25.6 | 6.121 | 26.0 | 6.900 | 24.0 | 4.000 | 24.3 | 4.263 | 22.7 | 3.109 |
| | 20 | 16.8 | 5.250 | 17.0 | 5.666 | 17.7 | 7.695 | 15.1 | 3.081 | 13.5 | 2.077 |
| | 10 | 8.2 | 4.555 | 8.3 | 4.842 | 7.8 | 3.545 | 6.9 | 2.222 | 5.1 | 1.040 |

Table 5. Adsorption of coloring food additives on natural aluminum silicate in purified water, simulated gastric fluid T.S.

| Initial conc. $\mu\text{g}/\text{ml}$ | Coloring food additives | | | | | | | | | | |
|--|-------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|--------|
| | Red 2 | | Red 3 | | Red 40 | | Yellow 4 | | Yellow 5 | | |
| | $\log c$ | $\log x$ | $\log c$ | $\log x$ | $\log c$ | $\log x$ | $\log c$ | $\log x$ | $\log c$ | $\log x$ | |
| Purified water | 50 | 1.5599 | 1.1367 | 1.3560 | 1.4362 | 1.4409 | 1.3502 | 1.5211 | 1.2253 | 1.5403 | 1.1847 |
| | 40 | 1.4393 | 1.0969 | 1.2405 | 1.3541 | 1.1399 | 1.4183 | 1.4014 | 1.1703 | 1.4281 | 1.1206 |
| | 30 | 1.2227 | 1.1239 | 1.1206 | 1.2253 | 0.8325 | 1.3655 | 1.2405 | 1.1004 | 1.2900 | 1.0212 |
| | 20 | 1.0253 | 0.9731 | 0.9201 | 1.0645 | 0.6010 | 1.2041 | 1.0086 | 0.9912 | 1.0645 | 0.9201 |
| | 10 | 0.7202 | 0.6767 | 0.5401 | 0.7225 | 0.5002 | 0.8306 | 0.5211 | 0.8248 | 0.6972 | 0.7007 |
| Simulated gastric fluid T.S. | 50 | 1.6021 | 0.9191 | 1.4683 | 1.3139 | 1.5011 | 1.2625 | 1.5786 | 1.0828 | 1.5378 | 1.1903 |
| | 40 | 1.5198 | 0.8888 | 1.2480 | 1.3483 | 1.2201 | 1.3682 | 1.3483 | 1.2480 | 1.2279 | 1.3636 |
| | 30 | 1.3284 | 0.9395 | 1.0414 | 1.2788 | 0.9085 | 1.0755 | 1.0334 | 1.2833 | 1.0453 | 1.2765 |
| | 20 | 1.1038 | 0.8633 | 0.8645 | 1.1004 | 0.7490 | 1.1553 | 0.8525 | 1.1072 | 0.7101 | 1.1703 |
| | 10 | 0.8615 | 0.4362 | 0.6284 | 0.7597 | 0.6075 | 0.7745 | 0.6803 | 0.7168 | 0.4624 | 0.8513 |
| Simulated intestinal fluid T.S. | 50 | 0.6693 | 0.5185 | 1.5211 | 1.2253 | 1.5403 | 1.1847 | 1.6010 | 1.0041 | 1.6010 | 1.0043 |
| | 40 | 1.5729 | 0.4150 | 1.4378 | 1.1004 | 1.3010 | 1.3010 | 1.3802 | 1.2041 | 1.3365 | 1.2625 |
| | 30 | 1.3711 | 0.8129 | 1.3032 | 0.9956 | 1.0414 | 1.2788 | 1.1673 | 1.1847 | 0.9015 | 1.3424 |
| | 20 | 1.2201 | 0.5315 | 1.1206 | 0.8325 | 0.8401 | 1.1139 | 0.9170 | 1.0682 | 0.7604 | 1.1523 |
| | 10 | 0.7412 | 0.6522 | 0.8069 | 0.5551 | 0.5866 | 0.7882 | 0.5888 | 0.7868 | 0.6484 | 0.7443 |

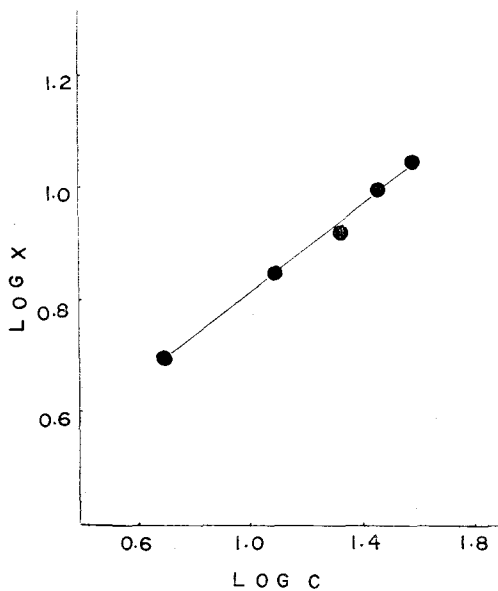


Fig. 1. Freundlich plot for adsorption of Red 2 (●) on kaolin in purified water(—)

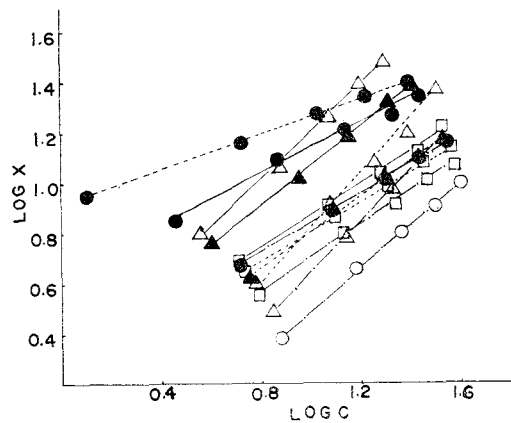


Fig. 2. Freundlich plots for adsorption of Red 2(●), Red 3(□), Red 40(△), Yellow 4(▲), Yellow 5(○) on active carbon in purified water(—), simulated gastric fluid T.S.(.....), and simulated intestinal fluid T.S.(-.-)

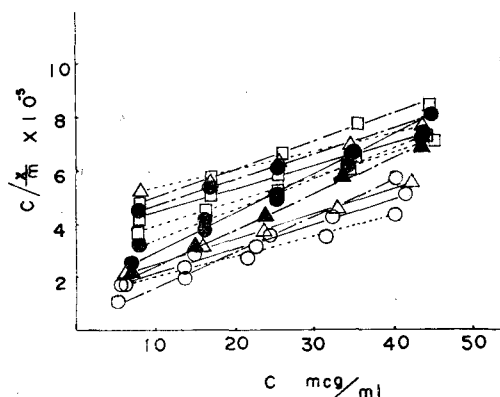


Fig. 3. Langmuir plots for adsorption of Red 2(●), Red 3(□), Red 40(△), Yellow 4(▲), Yellow 5(○) on talc in purified water(—), simulated gastric fluid T.S. (.....) and simulated intestinal fluid T.S.(-·-·)

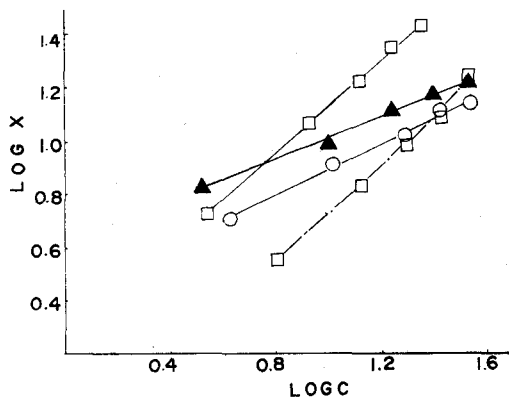


Fig. 4. Freundlich plots for adsorption of Red 3(□), Yellow 4(▲), Yellow 5(○) on natural aluminum silicate in purified water(—), simulated gastric fluid T.S. (.....) and simulated intestinal fluid T.S.(-·-·)

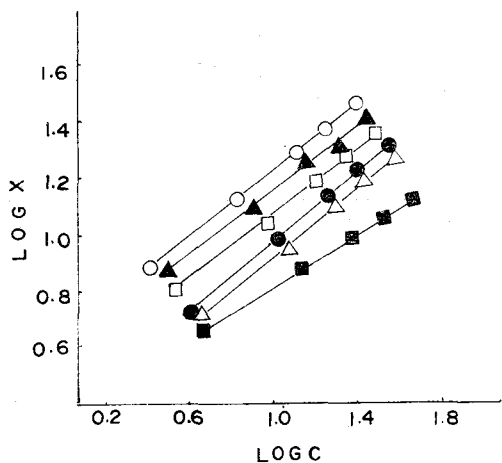


Fig. 5. Freundlich plots for adsorption of Red 2 on active carbon in the mixture of ethanol and water at 20C. ○ 10% ethanol, ▲ 20% ethanol, □ 30% ethanol, ● 40% ethanol, △ 50% ethanol ■ 60% ethanol

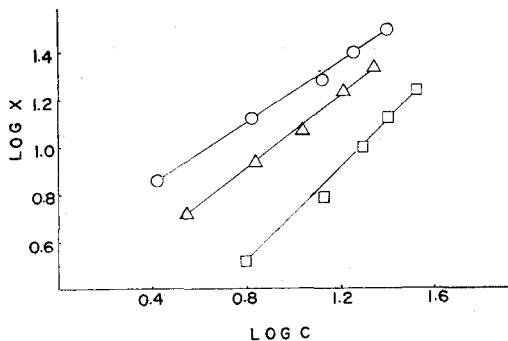


Fig. 6. The effect of temperature in the adsorption of Red 2 on active carbon in purified water. ○ 24C, △ 34C, □ 50C

Table 5. Time required for reaching equilibrium

| Drugs | Time required (hrs) | | | | |
|---------------------------|---------------------|-------|--------|----------|----------|
| | Red 2 | Red 3 | Red 40 | Yellow 4 | Yellow 5 |
| Kaolin | 6 | 5.5 | 5 | 5.5 | 6.5 |
| Active carbon | 3 | 4.5 | 3.5 | 3.5 | 3 |
| Talc | 7.5 | 6.5 | 6 | 7 | 6.5 |
| Natural aluminum-silicate | 6.5 | 6.5 | 7 | 7.5 | 8 |

도에 到達하였음을 알 수 있다.

2. 吸着에 미치는 ethanol, 溫度的 影響¹⁵⁾

10, 20, 30, 40, 50, 60% ethanol-water mixture 溶液에서 赤色 2號의 活性炭에 대한 吸着은 Fig. 5에서 처럼 ethanol 比率이 낮을수록 吸着이 잘 된다. 이러한 結果는 吸着이 solvent와 吸着質, 吸着媒의 物性에 크게 左右됨을 알 수 있다. 溫度가 吸着에 미치는 影響을 알기 위하여 24°, 34°, 50°C에서 吸着量을 求하여 Freundlich 式에 따라 plot하면 Fig. 6에서 보는 바와 같이 吸着量은 溫度가 增加하면 減少하며 溫度가 減少하면 吸着量은 增加한다. 溫度가 上昇하면 吸着이 일어나는 境遇 吸着熱 發散을 隨伴하므로 溫度가 上昇하면 當然히 吸着量은 減少하게 된다.

3. 反應速度定數

本 研究와 關聯되는 液相吸着에 對한 研究로는 Eagle과 Scott²²⁾가 iso-octane으로 포화된 흡착제를 iso-octane-toluene 混合液에서 toluene을 吸着하는 경우에 對한 것이 있었는데 球型의 흡착제에 對하여 radial diffusion을 적용함으로써 흡착평형을 규명하였다. 또 Dryden과 Kay²³⁾는 식초산 수용액의 흡착등온식을 결정하고 effective pore diffusivity를 입상활성탄의 종류에 따라 결정하였다. Smith等²⁴⁾과 Dedrick等²⁵⁾은 各各 2,4-dichlorophenol 및 2,4-dichlorophenoxyacetic acid 水溶液에 對한 吸着을 homogeneous diffusion과 pore diffusion에 對하여 考察하고 입상활성탄의 경우 homogeneous diffusion을 主된 메카니즘이라고 決定하였다. 半徑 a인 球型吸着劑에 radial diffusion이 일어나는 homogeneous diffusion model을 가정하면 平衡에 이르는 정도 E는 Crank²⁶⁾에 의한 다음의 關係式으로 表示된다.

$$E = \begin{cases} \frac{6}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{Dt}{a^2}} - 3 \frac{Dt}{a^2} & \dots\dots\dots (5) \\ \text{但 } \sqrt{\frac{Dt}{a^2}} \leq 0.4 \\ 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp\left[-\frac{\pi^2 Dt}{a^2}\right] & \dots\dots\dots (6) \\ \text{但 } \sqrt{\frac{Dt}{a^2}} \geq 0.4 \end{cases}$$

D : Effective diffusivity in homogeneous diffusion model, cm²/sec.
t : Adsorption time, hr.

E는 무차원수로서 $E = \frac{C_i - C_t}{C_i - C_\infty}$ 로 주어지고 이때 C는 溶液의 色素濃度이고 첨자 i, t, ∞ 등은 各各 初期, t時間 및 무한대 時間에서의 값을 表示하며 $\sqrt{\frac{Dt}{a^2}} = K_H$ 는 균일 확산에 對한 吸着速度定數가 된다. 時間 以外의 系의 變數가 一定한 경우에 얻는 吸着速度曲線으로부터 E를 각 時間 t에서 구하여 (5) 및 (6)式에 代入하면 K_H, 즉 $\sqrt{\frac{Dt}{a^2}}$ 를 계산할 수 있고 이 model에 對한 有效 확산계수 D를 求할 수가 있다. Pore diffusion model의 경우에 對한 吸着平衡을 나타내는 關係式은 Goodwin 등의 關係式을 引用할 수 있다. 즉 半徑 a인 球型 吸着劑粒子的 中心으로부터 임의의 距離를 x라고 하면 平衡에서의 집근량 E는

$$E = 1 - \left(\frac{x}{a}\right)^3 \dots\dots\dots (7)$$

으로 표시할 수 있으며 吸着速度曲線으로부터 各 時間 t에 對한 $\frac{x}{a}$ 를 결정할 수가 있다. Goodwin의 研究에 依하면 Pore diffusion model에서는 다음과 같은 關係가 성립한다.

$$\frac{1}{3} \left(\frac{x}{a}\right)^3 - \frac{1}{2} \left(\frac{x}{a}\right)^2 + \frac{1}{6} = \frac{D_{pore} C_0}{a^2 q} t = K_{pore}^2 \dots\dots\dots (8)$$

q : Gram of dye adsorbed per gram of a single particle adsorbent at equilibrium, g/g
C₀ : Concentration of dye in solution at equilibrium, g/l

이 關係式을 利用하여 吸着速度定數 K_{pore}와 pore diffusivity, D_{pore}를 계산할 수가 있다. 一般으로 E=0.8 이하에서는 분말 活性탄에 對하여는 pore

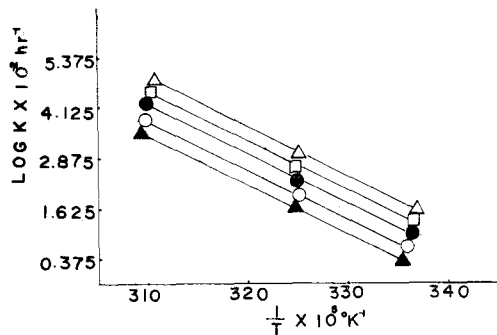


Fig. 7. Effect of temperature on rate constant of Red 2(●), Red 3(□), Red 40(△), Yellow 4(▲), and Yellow 5(○).

Table 6. Rate constants and activation energies for coloring food additives.

| Coloring food additives | Rate constant (hr ⁻¹) | | | Activation energy (kcal · g ⁻¹ · mol ⁻¹ · deg ⁻¹) |
|-------------------------|-----------------------------------|-------------------------|-------------------------|--|
| | 24° | 34° | 50° | |
| Red 2 | 1.3 × 10 ⁻² | 2.39 × 10 ⁻² | 4.3 × 10 ⁻² | 8.75 |
| Red 3 | 1.515 × 10 ⁻² | 2.70 × 10 ⁻² | 4.5 × 10 ⁻² | 7.96 |
| Red 40 | 1.61 × 10 ⁻² | 3.02 × 10 ⁻² | 5.01 × 10 ⁻² | 8.32 |
| Yellow 4 | 9.5 × 10 ⁻³ | 1.85 × 10 ⁻² | 3.5 × 10 ⁻² | 9.58 |
| Yellow 5 | 9.7 × 10 ⁻³ | 2.15 × 10 ⁻² | 4.0 × 10 ⁻² | 10.38 |

diffusion model를 가상하는 것이 合理的이다.²⁷⁾ Pore diffusivity²³⁻²⁶⁾가 各各 24°C(1.62 × 10⁻⁶cm²/sec), 34°C(2.07 × 10⁻⁶cm²/sec), 50°C(2.83 × 10⁻⁶cm²/sec) 等の 各各 다른 溫度에서 분말活性炭 1g (a=0.012cm)을 5 × 10⁻²g/l의 食品着色劑의 溶液에 吸着시킬 때 얻어지는 K_{pore} 값을 絕對溫度의 逆數에 對하여 plot하면 Fig. 7과 같은 직선을 얻고 Arrhenius의 式 K_{pore}=Aexp(-E_A/RT)을 이용하여 食品着色劑의 吸着活性化 에너지를 求한結果는 Table 6과 같다. 이 값들은 分子構造가 다르지만 같은 液狀吸着이라는 點을 고려할 때 phenol이나 2,4-dichlorophenoxyacetic acid 等²⁸⁻²⁹⁾의 活性化에너지와 同一 order에 있는 값이다.

要 約

흡착제에 대한 식용색소의 흡착특성을 구명하기 위해 6종 색소의 여러 용액을 흡착제와 작용시켜 흡착특성과 영향요소를 조사하였다. Kaolin은 赤色2號의 蒸溜水, active carbon은 赤色2號, 3號 40號 等の 蒸溜水, 人工胃液, 人工腸液, 黃色4號의 蒸溜水, 人工胃液, 黃色5號의 人工腸液, natural aluminum silicate는 赤色3號의 蒸溜水, 人工腸液, 黃色 4號, 5號의 蒸溜水 등에서 Freundlich 式에 一致하였다. 또한 talc는 赤色 2號, 3號, 黃色5號의 蒸溜水, 人工胃液, 人工腸液, 赤色40號의 蒸溜水, 人工胃液, 黃色4 의 人工腸液에서 各各 Langmuir式에 一致하였다. 그리고 ethanol-water mixture에서는 알코올 비율이 낮을수록 吸着이 잘 되며 吸着에 미치는 온도의 영향은 溫度가 증가함에 따라 吸着量은 감소하였다. 또한 各 食品着色劑의 吸着 活化에너지의 크기순서는 黃色5號 > 黃色4號 > 赤色2號 > 赤色40號 > 赤色3號의 順이 었다.

參 考 文 獻

1. 문 범 수 : 국립보건원, 9 : 229 (1972)
2. Palmer, S., Paport, J.L., and Quinn, P.O.: Clinical pediatrics, 14 : 956 (1975)
3. Feingold, B.: Hosp. prac., 8 : 11 (1973)
4. Gale, A.E.: Med. J. Aust., 10 : 546 (1976)
5. Feingold, B.: 'Why your child is hyperactive,' Random House, N.Y. (1975)
6. Kim, J.O.: Korean J. Nutr., 12(3) : 25 (1979)
7. Nogami, H.: Chem. Pharm. Bull., 17 : 176 (1969)
8. Muller, F., and Mielck, J.B.: Archiv der pharm., 301 : 631 (1968)
9. Ridout, C.W.: Pharmaceutica Acta Helv., 43 : 177 (1968)
10. Seller, E.M.: J. Pharm, Sci., 66 : 1640 (1977)
11. Park, H.K., Han, K.S., and Kim, K.B.: Seoul Univ. J. (C), 22 : 41 (1972)
12. Choi, C. and Kim, S.O.: J. Kor. Chem. Soc., 21 : 445 (1977)
13. 최 정 : 영남대학교 논문집, 9집 : 357 (1975)
14. Kim, Y.J., Woo, C.H., and Kim, S.K.: J. Pharm. Soc. Korea, 15 : 1 (1971)
15. Paik, W.H.: J. Pharm. Soc. Korea, 23 : 133 (1979)
16. Evicim, N. and Barr, M.: J. Am. Pharm. Assoc., 44 : 570 (1955)
17. Higuchi, and Lich, L.: J. Am. Pharm. Assoc., Sci. Ed., 43 : 529 (1954)
18. 谷材顯雄(編) : 食品添加物の分析Ⅱ, p. 29. 講

- 談社, (1970)
19. Kang, S.H. and Paik, S.K.: J. Kiche., 10 (2) : 51 (1972)
 20. Goodwin, R.D. and Weisz, P.B.: J.Catalysis, 2 : 397 (1963)
 21. Kim, J.E. and Hong, J.U.: J. Korean Agr. Chem. Soc., 28(3) : 124 (1985)
 22. Eagle, S. and Scott, J.W.: Ind. Eng. Chem., 42 : 1287 (1950)
 24. Smith, S.B.: Chem. Eng. Progr. Sym. Ser. No, 24, 55 : 25 (1959)
 25. Dedrick, R.L.: Chem. Eng. Progr. Sym. Ser. No, 74, 63 : 68 (1967)
 26. Crank, J.: The Mathematics of Diffusion, Oxford Univ. Press, London (1956)
 27. Wheeler, A.: 'Catalysis', P.H. Emmet(ed), Vol. 11, p.129, Reinhold, N.Y. (1955)
 28. Edeskuty, J. Fand Amundsen, N.R.: Ind. Eng. Chem., 44 : 1698 (1952)
 29. Tien, C.: Canadian J. Chem. Eng., 38 : 25 (1960)