

Gas Chromatography에 의한 食肉製品 및 乾魚布類中の 保存料 使用 實態에 관한 研究

食品添加物科

金孝相 金乙祥 李仁世 朴春奉 申載英

A STUDY ON FOOD PRESERVATIVES IN MEAT PRODUCTS AND DRIED FISHES BY GAS CHROMATOGRAPHY

Hyo-Sang, Kim. Eul-Sang, Kim. In-Sae, Lee. Cheun-Bong, Park. Jae-Young, Shin.

ABSTRACT

This experiment was carried out with G.C to get a data about the quantity and kinds of the preservatives used in the meat products and dried fish on sale.

The result is as follows;

1. All the preservatives detected in the meat products were the same kinds, sorbic acid.
2. The number of samples added preservatives was 36 among 48 and the quantity of preservatives detected in those(samples) amounted from 0.588g/kg to 1.621g/kg.
There was no samples used more than the certificated quantity.
3. Certificated preservatives were not detected in the dried fish products among 44 samples, but unexpected peaks were presented in the most of samples. so, we will make it clear in the next step.
4. We should search for the method to improve the recovery of the preservatives in the meat products.

目 次

英文抄録
I. 緒 論
II. 實驗材料 및 方法
1. 實驗材料
2. 實驗方法
III. 實驗結果
1. 回收率 實驗結果
2. 保存料의 定性 및 定量
考察
結 論
參考文獻

I. 緒 論

文化의 發達과 더불어 食品工業도 눈부시게 發展하고 있으며 消費者들의 嗜好도 多樣하게 되어 여러가지 加工食品의 需要가 增大되어 가고 있는 것은 主知의 事實이다.

最近에 있어 大量의 食肉 및 魚肉製品도 여러가지 形態로 商品化되어 나오고 있는 것이 現實이다.

이에 따라 그 食品의 長期的 保存의 目的으로 保存料와 殺菌料의 使用도 增加되고 있을 것이며 保存料의 誤用내지 過用으로 國民 保健 向上에 危害의 憂慮도 없지는 않을 것으로 思料된다.

한편 이와 같은 危害를 事前에 予防하고 規制하기 위하여 그 分析 方法들도 많이 進歩되어 食品中の 保存料 分析 方法에 對하여 많은 報文들이 있다.

이러한 報文들 중 GC를 使用한 分析 方法들이 尙
당히 많이 研究되어 있으며 現在까지는 가장 좋은 方
法으로 알려져 있다.

그러나 우리나라에서는 이러한 方法을 利用하여 常
用 食品中의 保存料 使用 實態 把握이 잘 되어 있지

않고 特히 食肉製品 및 乾魚布類에 對한 報告는 전혀
없으므로 著者들은 市中에 流通되고 있는 食肉 製品 및
乾魚布類를 實驗對象 食品으로 하여 그 中의 保存料
使用 實態를 把握하기 爲하여 本實驗을 着手하였던
바 몇 가지 結論을 얻었기에 報告하는 바 이다.

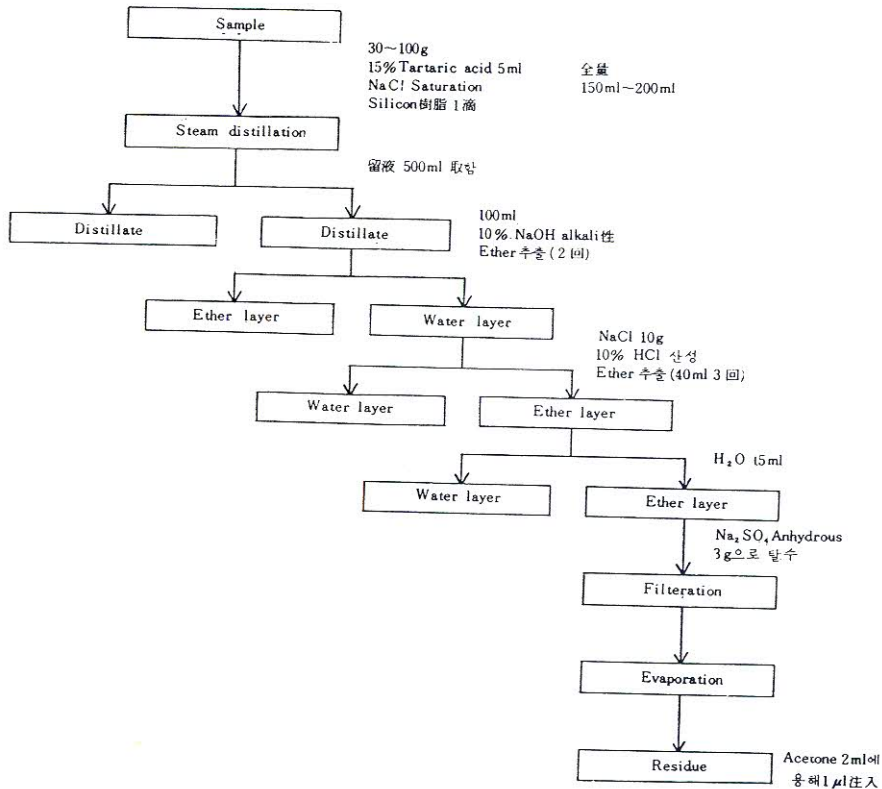


Fig. 1

Preparation process of sample

II. 實驗 材料 및 方法

1. 實驗材料

本 實驗에 使用한 檢体는 Table. 1 과 같이 保存料 使用 可能 時期인 6 月부터 8 月 사이에 수시로 各市 場에서 購入하여 實驗에 使用 하였다.

2. 實驗 方法

(1) 試料의 調製: 保健社會部令 第403号(1973. 11. 16) 와 AOAC를 참고로 했으며 그 方法을 圖示하면 Fig.1 과 같다.

Table 1. Name and number of sample

kinds of sample	classification	name of sample	no. of sample
(1) Meat products.		Ham	12
		Sausage	36
(2) Dried fish		Dried cuttle-fish	12
		Dried shrimp	6
		Dried shell clams	6
		Dried fish	20
Total			92

(2) 裝置 및 條件

- a. G.C. ; Perkin Elmer 900 (U. S. A. 1973年 製作)
- b. Detector ; F. I. D
- c. Column : DEGS+H₂PO₄ (5 : 1) on Chromosorb w (60/80 mesh) 3φ × 2.0 m glass.
- d. Col. Temp. ; 200°C
- e. Carr. Gas ; N₂ 60ml / min
- f. Det. Temp. ; 250°C
- g. Inj. Temp. ; 250°C
- h. Chart Speed; 10mm/min
- i. Sample Size; 1 μl

(3) 檢量線의 作成

内部 標準 物質로서 Acetanilide를 0.1mg/ml가 되도록 Acetone에 용해 시킨후 이 溶液에 SOA, DHA, BA, POBA-Et, POBA-Pro 및 POBA-Bu를 各各 0.5~2.5 mg을 溶解시켜 그 1 μl씩을 注入하여 Chromatogram 을 얻고 peak height ratio에 依하여 檢量線을 作成한

結果는 Fig. 2 와 같으며, 그 typical chromatogram 은 Fig. 3 과 같다.

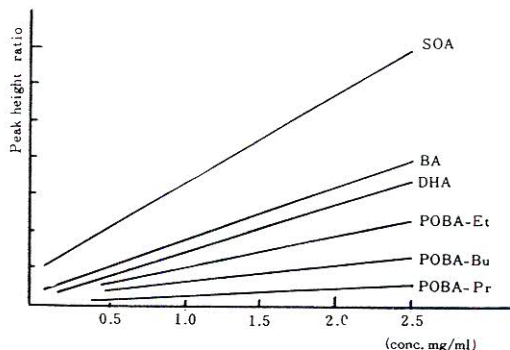


Fig. 2 Calibration curves of Six kinds of preservatives

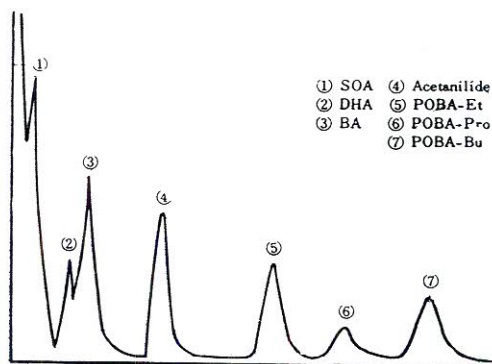


Fig. 3 Typical chromatogram

- ※ SOA ; Sorbic acid
- DHA ; Dehydroacetic acid
- BA ; Benzoic acid
- POBA-Et ; para-Oxybenzoic acid ethyl ester
- PORA-Pro ; para-Oxybenzoic acid propyl ester
- POBA-Bu ; para-Oxybenzoic acid butyl ester

Table 2. Recoveries of preservatives in two kind foods

Samples	S O A		D H A		B A		P O B A - E t		P O B A - P r o		P O B A - B u	
	added (mg)	found (mg)	added (mg)	found (mg)	added (mg)	found (mg)	added (mg)	found (mg)	added (mg)	found (mg)	added (mg)	found (mg)
Meat 1	20	16.8	20	16.3	20	17.4	20	16.1	20	16.0	20	16.0
Product 2	20	17.0	20	16.8	20	17.2	20	16.4	20	16.2	20	16.8
3	20	17.3	20	16.0	20	17.3	20	16.3	20	16.6	20	16.5
Average recoveries (%)		85.2		81.8		86.5		81.3		81.3		82.2
Fish 1	20	18.5	20	18.4	20	19.2	20	18.0	20	17.4	20	17.7
Product 2	20	18.7	20	18.6	20	19.1	20	18.1	20	17.2	20	18.0
3	20	18.7	20	18.6	20	19.2	20	17.8	20	17.3	20	17.9
Average recoveries (%)		93.2		92.7		95.8		89.8		86.5		89.3

Table 3. Synthetic preservatives detected from six kinds of samples

samples	Number of samples	Number of detected preservatives						
		S O A	D H A	B A	P O B A - E T	P O B A - P r o	P O B A - B u	unknown peak
Ham	12	8	-	-	-	-	-	-
Sausage	36	28	-	-	-	-	-	-
Dried cuttle-fish	12	-	-	-	-	-	-	8
Dried shrimp	6	-	-	-	-	-	-	4
Dried shell clams	6	-	-	-	-	-	-	3
Dried fish	20	-	-	-	-	-	-	17

Ⅲ. 實驗結果

1. 回收率 實驗結果

乾魚布 및 食肉 製品에 있어서 回收率을 測定 하였던바 Table 2.와 같다.

2. 保存料의 定性 및 定量

GC에 의해 各 檢体 中에 含有된 保存料의 chromatogram을 作成하고 Retention time과 standard 添加法으로 各 保存料를 확인하고 peak height Ratio에 의해 얻은 成績은 Table. 3.4 와 같다

Table 4. Amounts of preservatives detected in meat products (g/kg)

Sample name	Samples number	SOA amounts	Sample name	Sample number	SOA amounts
Ham	1	1.460	Sausage	15	0.869
	2	1.352		16	1.053
	5	0.867		18	1.613
	6	1.433		19	1.602
	7	1.621		20	0.699
	8	1.032		22	0.863
	11	1.032		23	1.131
	12	1.390		24	1.032
Sausage	2	0.963		26	0.648
	3	1.348		27	0.733
	4	1.433		28	0.558
	6	1.204		29	1.535
	7	0.813		30	1.408
	9	1.588		31	1.581
	10	0.867		32	1.602
	11	0.813		34	1.101
	13	1.337		35	1.045
	14	1.558		36	0.953

IV. 考 察

上記 試驗結果에서 보는 바와 같이 本 實驗에 使用한 食肉製品에서는 全檢體 48件中 保存料 檢出件數는 36件으로 使用率은 75.0%를 보이고 있으며 包裝의 標示와 實際 實驗에서 밝혀진 保存料 使用件數와는 差異가 있었다.

즉 標示에서는 合成 保存料를 使用했다는 標示가 있는데도 實際 實驗에서는 保存料가 檢出되지 않는 檢體가 總48件中 5件이었고 全혀 標示가 되어 있지 않은 檢體에서 保存料가 檢出된 것이 4件이었다.

이는 標示가 正確히 되지 않아 食品衛生法 第9條에 저촉되고 있는 것이다.

한편 檢출된 保存料는 모두 許用된 保存料인 sorbic acid로서 含量은 Ham類에 있어서 最高 1.621g/kg 最低 0.867g/kg 平均 1.273g/kg이었고 Sausage類에 있어서는 最高 1.613g/kg 最低 0.558g/kg 平均 1.105g/kg이었으며 Ham類보다 Sausage類에서 그 含量이 적게 나타나는 것은 Ham類보다 Sausage類가 回收率이 낮기 때문이 아닌가 생각된다.

그러나 Ham類나 Sausage類에 있어서 許用量을 超過하는 것은 1件도 없었다.

이는 그 回收率 實驗에서 100%가 되지 않는 85.2% 程度인 것으로 보아서 事實上은 2.0g/kg의 許用量을 若干 超過해서 使用하였다 하더라도 實際 實驗에서는 許用量 이하로 定量될 可能性이 있을 수 있으며 그러므로 亦是 前處理 方法에서 더 좋은 方法이 研究되어야 할 것으로 본다.

한편 乾魚布類에서는 Gas Chromatogram上에 未知의 peak가 全檢體 44件中 32件이나 있었다.

이는 許用된 保存料 標準品の peak보다는 Retention time에 差異가 있어 確認이 困難했으나 BA와 같은 자리에 Trace로 나오는 것이 10余件이었고 BA와 Acetanilide사이 그리고 Acetanilide와 POBA-Et. 사이에 peak를 同時에 나타내는 檢體가 大部分이었으나 確認하기에는 困難했으므로 今後의 研究 課題로서 좀더 究明해 보고자 한다.

또한 乾魚布類에는 保存料 使用을 事實上 禁止해 오

다가 1973. 11. 3 일자 保健社会部令 第429号로 魚介乾 製品에 對하여 sorbic acid로서 1.0g/kg까지 使用을 許容했으나 本 實驗은 그 보다 前에 行하여진 實驗이므로 sorbic acid를 使用한 檢体는 1件도 없었다.

V. 結 論

이상과 같은 實驗에서 다음과 같은 몇 가지 結論을 얻을 수 있었다.

1. 食肉 製品中에 使用되는 保存料는 모두 sorbic acid였다.
2. 保存料를 使用한 檢体는 食肉製品 48件中 36件 이었고 그 含量은 0.558g/kg~1.621g/kg 이었으며 許容量을 超過한 것은 없었다.
3. 乾魚布類에서는 44件中 一般 食品에 許容된 保存料는 全혀 檢出되지 않았으며 未知의 peak를 나타내는 것이 大部分이었으므로 今後 더욱 研究 규명해야 할 것이다.
4. 食肉 製品에서는 回收率을 100%로 할 수 있는 方法이 더 研究되어야 할 것으로 思料된다.

REFERENCE

- ① F. A. Gunther et al.; Anal. Chem. 23, 1835 (1951)
- ② J. Burke et al.; J. Assoc. offic. Agr. Chemist., 47, 845 (1964)
- ③ 島津研究所; Gas chromatography의 食品分析への 應用講習會 実習text (1972) (日本)
- ④ 保社部; 食品의 規格 및 基準 (保社部令403号)
- ⑤ 保社部; 食品添加物의 規格 및 基準 (保社部令429号)
- ⑥ 内山均外; 食品衛生学雜誌 2, 82 (1961)
- ⑦ 佐佐木清司; ibid 4, 368 (1963)
- ⑧ 樞府直大外; ibid 5, 194 (1964)
- ⑨ 井上哲男外; ibid 6, 154 (1965)
- ⑩ 西本孝男外; ibid 6, 231 (1965)
- ⑪ 岩原滋利外; ibid 6, 502 (1965)
- ⑫ 中村幸男; ibid 10, 273 (1969)
- ⑬ 木村俊博外; ibid 9, 63 (1968)
- ⑭ 日本薬学会; 衛生試驗法註解 (1972)
- ⑮ 樞府直大外; 食品衛生学雜誌 10, 186 (1969)
- ⑯ 早川順子外; 食品衛生学雜誌 10, 190 (1969)
- ⑰ 藤原光雄外; ibid 10, 147 (1969)
- ⑱ 朴聖培外 2名; 서울市 衛生研究所報 7, 103 (1971)
- ⑲ 辛正來外 2名; ibid 8, 35 (1972)