

식품중 천연유래 안식향산에 관한 연구(I) -다류와 향신료로 사용되는 식물류중 천연유래 안식향산과 소르빈산의 함량 측정-

김명철, 박혜경, 홍진환, 이도연, 박종석, 박은지, 김종욱,
송경희, 신동우, 목진민, 이주영, 송인상
식품의약품안전청 식품평가부 식품규격과

Studies on the Naturally Occurring Benzoic Acids in Foods. Part(I) - Naturally Occurring Benzoic Acid and Sorbic Acid in Several Plants Used as Teas or Spices-

Myung Chul Kim, Hye Kyung Park, Jin Hwan Hong, Do Youn Lee, Jong Seok Park,
Eun Ji Park, Jong Wook Kim, Kyung Hee Song, Dong Woo Shin,
Jin Min Mok, Ju Young Lee and In Sang Song

Division of Food Standard, Department of Food Evaluation, Korea Food & Drug Administration

Abstract

In order to investigate the content of preservative components occurred naturally in foods, the content of benzoic acid and sorbic acid in 48 kinds of plants which used as commercial teas or spices was determined according to the method of 'Korean Food Code' and analyzed with a gas chromatograph. The recoveries of the benzoic and sorbic acid were 82.5% and 94.5%, respectively. The naturally occurring benzoic acid was less than 50 ppm in most of the plants used as commercial teas. The content of benzoic acid in spices and the content of sorbic acid in teas or spices were less than 10ppm. The average contents of benzoic acid and sorbic acid in edible part of each plant were as followed ; leaf 12.5 ppm and 8.1 ppm, root 16.8 ppm and 3.7 ppm, seed 9.8 ppm and 2.3 ppm, fruit 33.8 ppm and 1.2 ppm, fungus 18.3 ppm and 14.6 ppm, respectively. The contents of benzoic acid and sorbic acid in several plants used as teas or spices extended over a wide range.

Key words : benzoic acid, sorbic acid, natural plant, teas, spices,

서 론

안식향산(benzoic acid)은 세계 각국에서 식품에 널리 사용하는 보존료 성분으로서, 세균, 효모 및 곰팡이 등 식품 유해미생물에 대하여 항미생물 작용을 하므로써 가공식품의 저장성을 높이는 것으로 알려져 있다. 일반적으로 안식향산과 같은 저분자량의 carboxylic acid들, 특히, 소르빈산과 안식향산 및 그들의 염(salt) 형태는 세계적으로 식품과 음료수, 화장품 등의 보존료로서 단독 또는 혼합되어 광범위하게 이용되고 있으며 우리나라에서도 마아가린, 알로에겔, 장류, 젓갈류 등에 사용할 수 있도록 되어 있다⁽¹⁾. 안식향산

(benzoic acid)은 C_6H_5COOH 의 고리구조를 가지며 pH 2.5~4.0의 산성식품에서 항미생물 효과가 크며, 특히, 효모와 세균에 대하여 저항성이 크고 소르빈산과 0.05~0.1%로 혼합사용시 곰팡이에 대한 저지 효과도 가진다⁽²⁾. 소르빈산(sorbic acid)은 C_6H_7COOH 의 분자식을 가지는 물질로서 pH 6.5 이상에서 항미생물 활성이 더 증가되고 곰팡이와 효모들이 aliphatic사슬결합에서 α -unsaturated 이중결합을 대사할 수 없게 하므로써 곰팡이와 효모의 생육을 저지시키는 작용 기작을 가진다고 알려져 있다. 식품에 첨가하는 소르빈산과 안식향산의 양은 보통 0.2~2.0 g/kg의 범위이나 첨가하는 식품의 형태에 따라 다르다. 세계 각국에서는 이들 보존료의 식품에 대한 사용량 관리를 위하여 식품첨가물 사용기준 및 규격을 설정하고 있으며, 가공식품중 이들 보존료 함량 분석을 효율적으로 하기 위하여

Corresponding author : Division of Food Standard, Department of Food Evaluation, Korea Food & Drug Administration, Nok-bun-dong, Eunpyeng-gu, Seoul 122-704, Korea

Table 1. Maximum limits of benzoic acid and sorbic acid authorized to be used for food in Korea.

Kind of preservatives	Kind of food	Limits of each preservative
Sorbic acid and Potasium sorbic acid	Cheese	3 g/kg Max.
	Processed fish products, Fish products, Purple sea urchin gonads salt fermented, Peanut butter, Imitation cheese	2 g/kg Max.
	Sauce products(salt is lower than 8 %), Soy bean paste, Red pepper paste, Caramelized thick soy paste, Fermented soy paste, Dried fish and shellfishes products, Mashed red bean products, Pickled food, Aloegel	1 g/kg Max.
	Dried fruits, Jams, Tomato ketchup, Vinegar-soaked food products, Sugar-soaked food products(except dried products)	0.5 g/kg Max.
	Lactobacillus beverages(except sterilized products)	0.05 g/kg Max.
	Fruit wine	0.2 g/kg Max.
Benzoic acid and Sodium benzoic acid	Fruit and vegetable juice(except non sterilized product) Carbonated beverages, Mixed beverages, Ginseng beverages, Red ginseng beverages, Soy sauce	0.6 g.kg Max.
	Aloe gel	0.5 g/kg Max.
	Magarin	1 g/kg Max.

HPLC⁽³⁻⁶⁾, GC⁽⁷⁻¹⁰⁾등을 사용한 분석법을 연구하고 있다. 우리나라에서도 식품첨가물공전에서 이들 보존료들에 대한 허용량과 허용식품을 규제(Table 1)⁽¹¹⁾하고 있다.

한편, 안식향산과 같은 저분자량의 carboxylic acid들은 대사과정중 쉽게 생성될 수 있는 물질들로서 실제로 식품원료에 자연적으로 함유되어 있거나 식품가공 공정 특히, 발효과정 중에 미생물에 의한 대사산물로 생성되기도 한다⁽¹²⁾. 이에 대하여 Siebier⁽¹²⁾는 유산발효 시 우유에 존재하는 hippuric acid로부터 안식향산이 생성된다고 보고하였으며, Leuthardt⁽¹²⁾는 치즈 숙성시 phenylalanine의 대사시 안식향산이 생성된다고도 보고하였다. 이와 같이 안식향산이 첨가되지 않은 식품중에 천연적으로 존재할 수 있기 때문에 식품위생법상 사용이 허용되지 아니한 식품으로부터 검출될 경우 인위적으로 첨가된 것인지 또는 천연성분으로 함유되어 있는 것인지 판별이 곤란한 경우가 많아 종종 문제가 되고 있다^(11,12-14). 실제로 국내에서 발생한 사례를 보더라도 '91년 미국산 진포도에서의 안식향산 검출 및 '94년 호주산 포도주에서 검출된 안식향산으로 인한 통상문제를 비롯하여, 쌍화차, 케첩, 카레 등 안식향산의 사용이 허용되지 않은 식품에서 안식향산이 검출되어 적부판정의 문제가 야기된 경우가 종종 있어 왔으나, 이에 대한 기초자료의 부재로 실험결과 해석이 곤란한 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 다류 및 향신료로 사용되는 원료 식물류에 천연으로 함유하고 있는 안식향산과 소르빈산의 함량을 분석하여 가공식품중 보존료 분석결

과에 대한 규격 적부 판정시 참고할 수 있는 기초자료를 제공하므로서, 식품위생법에 허가되지 않은 식품에서 안식향산이 검출될 경우 야기될 수 있는 여러가지 행정상·통상상의 문제를 해결하기 위한 식품정책의 기초자료로 활용하고자 한다.

재료 및 방법

실험재료

다류원료 식물류 39종과 향신료 원료 식물류 9종을 서울 경동시장 등지에서 구입하여 건조시료는 그대로 갈아서, 수분이 많은 시료는 냉동건조한 후 균질하게 분말화 시켜 사용하였다. 표준시약으로 사용된 안식향산과 소르빈산은 순도 100%의 Sigma(USA)제품을, 일반시약 등은 Wako(Japan)에서 구입한 특급시약을 사용하였다.

보존료 성분의 추출 및 정제

식품공전법⁽¹⁵⁾의 보존료시험법에 준하여 안식향산 및 소르빈산 등 보존료 성분의 추출 및 분석을 실시하였다. 먼저 건조된 시료 30g에 증류수 100~150ml를 가하여 10% NaOH 또는 10% HCl로 중화하고, 15% 주석산 용액을 15ml 가한 후 다시 NaCl 60g을 넣어 삼구 플라스크에 담아 증류장치를 이용하여 증류액이 500ml되도록 증류하였다. 이 증류액 100ml를 취하여 에테르(diethyl ether) 70ml로 2회 추출한 후 에테르층을 취하여 무수황산나트륨을 통과시켜 잔존 수분을 제거하였으며, 에테르를 제거한 후 남은 잔사를 아세톤

5 ml에 용해하였다.

Gas chromatograph 분석조건^(9,10)

GC (HP 5890 Hewlett Packard, USA) 조건은 HP-FFAP (25m×0.32mm i.d., 0.52µm in film thickness) 컬럼을 사용하여 운반기체는 질소(3 ml/min)를 사용하였으며 주입구 온도는 220°C, 검출기온도는 240°C 오븐온도는 220°C에서 5분 정지후 온도를 10°C/min씩 승온시켜 최종온도는 240°C에서 10분 유지하였고 검출기는 flame ionized detector (FID)를 사용하였다. 안식향산과 소르빈산을 각각 50 ppm 농도가 되도록 표준액을 제조하여 1/2씩 희석해서 25, 12.5, 6.25, 3.125, 1.5625 ppm의 표준용액을 제조하여 GC/FID로 분석하여 검량선의 직선성을 확인하였으며 시료의 안식향산과 소르빈산 피크는 spiking method로 확인하였다. GC-MSD (6890GC/5972MSD, Hewlett Packard, USA)의 분석조건으로 컬럼은 HP-FFAP (50 m×0.32 mm i.d., 0.52 µm in film thickness), 주입구 온도는 200°C, interface 온도는 220°C, 분석온도는 220°C 등온이었으며 운반기체는 헬륨(0.9 ml/min), splitless mode, solvent delay time은 4분, Electron Impact(70eV)로 이온화하였고 EM volt는 1700, mass range는 m/z 40~250으로 하였다.

안식향산과 소르빈산의 회수율 측정

안식향산과 소르빈산을 각각 50 ppm 농도가 되도록 혼합 표준용액을 제조하고 이 혼합 표준용액 20 g을 취하여 상기와 같은 방법으로 추출 및 분석을 실시하여 회수율을 검사하였다.

안식향산과 소르빈산의 정량 분석

안식향산과 소르빈산 혼합 표준용액 50 ppm을 제조하여 GC/FID로 분석하여 얻은 면적을 가지고 아래의 식을 이용하여 시료의 안식향산과 소르빈산 농도를 계산하였다.

$$\text{Conc. sa} = \text{Conc. st} \times (\text{Area sa} / \text{Area st}) \times (\text{A/B}) \times (\text{C/D}) \times 100 / \text{rec} \times 100 / \text{dw}$$

(Conc.: 농도, st: 표준용액, sa: 시료, Area: 피크면적, A: 수증기증류액의 양(500 ml), B: 처음 취한 시료량, C: 최종 시료량, D: 수증기증류액중 취한 양(100 ml), rec: 회수율, dw: 고형분함량)

결과 및 고찰

안식향산과 소르빈산의 chromatogram과 회수율

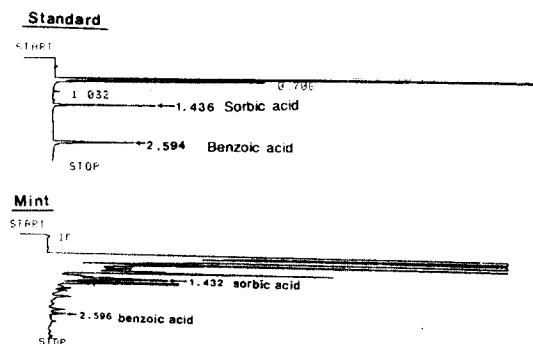
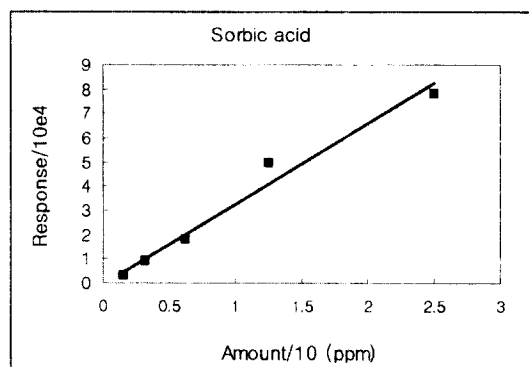
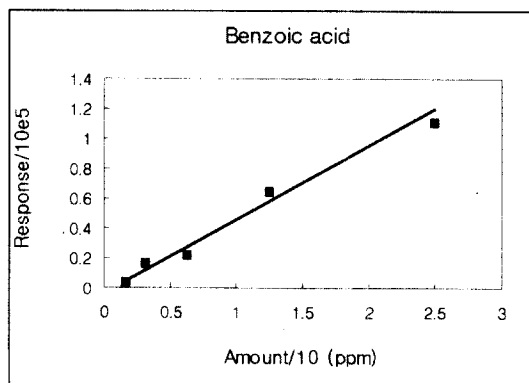


Fig. 1. Chromatogram of standard and sample, mint, by a GC-FID.



$$\text{Response} = 2.9 \times 10^4 \text{ Amount} + 3.7 \times 10^1 (r^2=0.9857)$$



$$\text{Response} = 2.25 \times 10^4 \text{ Amount} + 2.2 \times 10^1 (r^2=0.997)$$

Fig. 2. The linearity of calibration curve in sorbic acid and benzoic acid.

본 실험에서 얻은 안식향산과 소르빈산의 chromatogram은 Fig. 1과 같았으며, 소르빈산과 안식향산의 검량선은 Sorbic acid: $Y = 2.9 \times 10^4 X + 3.7 \times 10^1 (r^2 = 0.9857)$, Benzoic acid: $Y = 2.25 \times 10^4 X + 2.2 \times 10^1 (r^2 =$

Table 2. Recovery of benzoic acid and sorbic acid with mixed standard solution

Conc. of Benzoic acid (ppm)	Benzoic acid founded (ppm)	Recovery (%)	Mean of recovery (%)
50	49.57	99	94.5
	45.22	90	

Conc. of Sorbic acid (ppm)	Sorbic acid founded (ppm)	Recovery (%)	Mean of recovery (%)
50	42.26	85	82.5
	40.15	80	

0.9970) -Y : Response Area X : Amount of Benzoic acid or Sorbic acid (ppm)의 직선식을 얻었다(Fig. 2). 안식향산과 소르빈산 표준용액의 회수율을 측정된 결과는 Table 2에서 보듯이 안식향산의 회수율은 94.5% 소르빈산의 회수율은 82.5%로서 비교적 높은 회수율을 얻을 수 있었다. 이는 다른 연구결과들^(5,7,16)의 회수율 98~105%과 비교할 때 약간 낮은 수준이었으나 비교적 양호한 결과이었으므로 본 시험방법으로 시료중의 안식향산 및 소르빈산의 정량분석을 행하였다.

안식향산과 소르빈산의 함량 결과

다류 및 향신료로 이용되는 식물원료 48종에서 분석된 안식향산과 소르빈산의 함량을 식용 부위에 따라 잎, 줄기, 뿌리, 과실, 종실, 버섯류로 구분하여 Table 3과 4에 나타내었다. 다류 및 향신료로 사용되는 식물원료 중에 안식향산 함량은 불검출~654.0 ppm의 분포를 보였으며 소르빈산의 경우는 불검출~155.2 ppm의 분포를 보였다.

다류 39종의 시료중 안식향산이 가장 높은 농도로 검출된 백작약(654.0 ppm)을 포함하여 계피(142.6 ppm)와 모과(135.6 ppm)가 100 ppm이상으로 고농도가 검출된 시료들로서 총분석 시료의 약 8%에 불과하였다. 안식향산이 50~100 ppm 검출된 다류원료 식물류는 유자(65.8 ppm), 귤껍질(55.6 ppm), 매실(50.0 ppm)이었고, 그외 나머지 대부분의 다류원료 식물류들은 0~20 ppm으로 낮은 농도의 안식향산을 함유하고 있었으며, 종실류가 이용되는 들깨와 잣에서는 안식향산이 검출되지 않았다. 생강 등 9종의 향신료 식물류에서 분석된 안식향산 함량은 잎을 사용하는 정향에서 213.5 ppm으로 가장 높은 농도로 검출되었고, 생강에서 62.4 ppm 검출되었으며, 그외 나머지 식물류로부터는 26.1 ppm 이하의 농도로 함유되어 있었다. 이러한 분석결과는 계피, prune, berry등의 식물류에 안식향산이 자연적으로 존재한다는 보고 등⁽¹¹⁾으로 뒷받침될 수 있었다.

소르빈산은 다류 원료식물류 39종에서 대부분 검출되지 않았거나 10 ppm내외의 비교적 낮은 함량으로 분석되었으며, 이들중 소르빈산을 가장 많이 함유하고 있는 다류 식물은 유자로서 64.1 ppm이 검출되었다. 향신료 식물원료 9종의 분석 결과 생강에서 108.4 ppm, 월계수에서 155.1 ppm, 박하에서 138.7 ppm으로 고농도의 소르빈산이 검출되었고, 나머지 6종의 식물류에서는 검출되지 않았거나 6.1~43.3 ppm 내외로 비교적 낮은 함량이 검출되었다. 본 실험 결과에서는 소르빈산의 함량은 다류원료 식물류에서 보다 향신료 식물류에서 더 높은 농도로 분석된 경향을 보였다.

다류와 향신료에서 검출된 안식향산과 소르빈산의 함량 분포 비교

다류 39종과 향신료 9종의 식물 원료에서 검출된 안식향산의 함량을 불검출, 10 ppm이하, 50 ppm이하, 100 ppm이하, 500 ppm이하, 500 ppm이상으로 나누어 안식향산 함량의 농도 분포를 비교하였다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이 다류에서 안식향산 함량은 전체 시료중 각각 불검출된 시료가 5.1%, 10 ppm이하가 33.3%, 50 ppm이하가 46.1%, 100 ppm이하가 7.7%, 500 ppm이하가 5.1%, 500 ppm이상이 2.5%를 차지하고 있었다. 따라서 다류에서 안식향산의 주된 함량은 전체 시료중 80%이상을 차지하고 있는 0~50 ppm이라 할수 있다. 향신료 식물류에서는 안식향산 함량이 전체 시료중 불검출 0%, 10 ppm이하가 11.1%, 50 ppm이하가 66.7%, 100 ppm이하가 11.1%, 500 ppm이하가 11.1%, 500 ppm이상이 0%로 분포하고 있었다. 따라서 0~50 ppm의 안식향산을 함유하고 있는 시료가 전체 시료의 77%이상 차지하고 있었다.

소르빈산의 경우를 보면 다류 원료식물류에서는 전체 시료에 대해서 각각 불검출이 53.9%. 10 ppm이하가 30.8%, 50 ppm이하가 12.7%, 100 ppm이하가 2.6%, 200 ppm이하가 0%를 차지하고 있었다. 따라서 다류에서는 0~10 ppm의 소르빈산을 함유하는 식물류의 분포가 전 시료중 84%이상이었다. 향신료 식물원료중의 소르빈산 함량은 불검출이 33.3%. 10 ppm이하가 11.1%, 50 ppm이하가 22.3%, 100 ppm이하가 0%, 200 ppm이하가 33.3% 분포하고 있었다. 이로부터 향신료에서 소르빈산의 함량은 불검출(33.3%)이거나 100~200 ppm(33.3%)으로 분포가 양극화되어 있었다. 따라서 다류와 향신료 원료식물류 대부분이 50 ppm 이하의 안식향산 함량을 함유하고 있는 반면에 소르빈산은 대부분이 검출되지 않거나 10 ppm이하의 함량을 함유하고 있는 것으로 보아 본 실험 48종의 원료식물류에서

Table 3. Contents of benzoic acid and sorbic acid in various plants used as commercial teas

(Unit : ppm)

Sample name	English name, Scientific name	Edible part	Mean of benzoic acid	Mean of sorbic acid
감잎	<i>Persimmon leaf, Diospyros kaki</i>	Leaf	14.306	8.359
녹차	<i>Green tea, Camellia sinensis</i>		7.559	4.885
두충	<i>Eucommiae cortex, Eucommia ulmoides</i>		5.684	4.875
쑥	<i>Mugwort, Artemisia princeps</i>		13.600	0.000
우롱차	<i>Oolong tea, Camellia sinensis</i>		19.498	10.257
은행잎차	<i>Ginkgo leaf, Ginkgo biloba</i>		10.947	0.000
다시마	<i>Kelp, Laminaria japonica</i>		8.074	1.149
홍차	<i>Black tea, Camellia sinensis</i>		9.545	0.000
감초	<i>Licorice, Glycyrrhiza uralensis</i>	Root	12.512	0.000
당귀	<i>Angelica, Angelica gigas</i>		19.692	10.890
등글레	<i>Solomon's seal, Polygonatum odoratum</i>		8.140	4.571
마	<i>Yam, Dioscorea alata</i>		6.559	1.967
생지황	<i>Foxglove, Rehmania glutinosa</i>		17.318	0.000
인삼	<i>Ginseng, Panax ginseng</i>		3.174	0.000
천궁	<i>Cnidii rhizoma, Cnidium officinale</i>		17.095	7.870
치커리	<i>Chicory, Cichorium intybus</i>		5.241	11.503
쑬	<i>Arrowroot, Pueraria thunbergii</i>		9.053	0.000
황기	<i>Astagali radix, Astragalus membranaceus</i>		14.708	7.648
백작약	<i>Peony, Paeonia japonica</i>		654.025	0.000
계피	<i>Cinnamon, Cinnamomum cassia</i>	Pericarp	142.555	0.000
오가피	<i>Acanthopanax cortex, Acanthopanax sessiliflorum</i>		11.665	10.973
구기자	<i>Lycii fructus, Lycium Chinense</i>	Fruit	6.451	0.000
귤껍질	<i>Orange peel, Citrus unshiu</i>		55.666	0.000
대추	<i>Jujube, Zizyphus jujuba</i>		46.295	0.000
매실	<i>Apricot, Prunus mume</i>		50.005	0.000
모과	<i>Quince, Chaenomeles sinensis</i>		135.565	0.000
산수유	<i>Corni fructus, Cornus officinalis</i>		6.470	3.043
오미자	<i>Schizandrae fructus, Schizandra chinensis</i>		26.414	0.000
유자	<i>Citron, Citrus junos</i>		65.750	64.133
결명자	<i>Cassiae semen, Cassia tora</i>	Seed	12.698	0.000
들깨	<i>Perilla seed, Perilla frutescens</i>		0.000	1.616
땅콩	<i>Peanut, Arachis hypogaea</i>		4.997	0.000
원두커피	<i>Coffee, Coffea arabica</i>		16.048	8.819
울무	<i>Job's-tears, Coix lichryma-jobi</i>		10.399	0.000
잣	<i>Pine nut, Pinus koraiensis</i>		0.000	0.000
코코아콩	<i>Cocoa, Theobroma cacao</i>		18.352	0.000
호도	<i>Walnut, Juglans sinensis</i>		5.740	0.000
영지	<i>Ganoderma, Ganoderma lucidum</i>	Fungus	18.455	7.985
훈지	<i>Coriolus versicolor, Coriolus</i>		18.190	21.176

는 소르빈산이 안식향산에 비하여 매우 낮은 함량이 함유되어 있음을 알 수 있었다. 따라서 가공식품에서 보존료 검사시 원료식품의 천연유래 안식향산의 함량을 각각 보정해 주어야 할 필요가 있다고 사료된다.

식용부위에 따른 안식향산과 소르빈산의 함량 비교

Table 3에서 안식향산이나 소르빈산이 100 ppm 이상 다량 검출된 정향, 백작약, 모과를 제외한 나머지 다류와 향신료 원료식물들을 식용하는 부위에 따라 구분하여 안식향산과 소르빈산의 함량 분포를 Fig. 4에 나타내었다. 과실을 식용하는 다류와 향신료 식물원료

8종의 평균 안식향산 함량은 33.8 ppm으로 가장 많이 검출되었으며 최소 6.5 ppm에서 최대 65.8 ppm까지 함유되어 있었다. 뿌리를 식용하는 다류와 향신료 식물원료 12종의 안식향산 함량은 평균 16.8 ppm으로 최소 3.2 ppm에서 최대 62.4 ppm이 검출되었고 잎을 식용하는 다류와 향신료 식물원료 10종의 평균 안식향산의 함량은 12.5 ppm으로서 최소 5.7 ppm에서 최대 19.5 ppm함유되어 있었다. 종실을 식용하는 다류와 향신료 식물원료 11종은 평균 9.8 ppm의 안식향산 함량을 나타내었으며 최소 0 ppm에서 최대 19.1 ppm을 함유하고 있었다. 버섯 전체를 이용하는 버섯류 2종에서

Table 4. Contents of benzoic acid and sorbic acid in various plants used as spices. (Unit : ppm)

Sample name	English name, Scientific name	Edible part	Mean of benzoic acid	Mean of sorbic acid
겨자분말	<i>Mustard, Brassica juncea</i>	Seed	5.400	0.000
통후추	<i>Pepper, Piper nigrum</i>		19.070	15.880
와사비	<i>Horseradish, Wasabia koreana Nakai</i>		14.720	0.000
생강	<i>Ginger, Zingiber officinale</i>	Root	62.420	108.380
심황	<i>Tumeric, Curcuma longa</i>		26.060	0.000
고추가루	<i>Red pepper, Capsicum annuum</i>	Fruit	13.320	6.130
월계수	<i>Bay, Laurus nobilis</i>	Leaf	18.440	155.160
정향	<i>Clove, Eugenia caryophyllate</i>		213.550	43.300
박하	<i>Mint, Mentha arvensis</i>		17.340	138.750

안식향산 함량은 평균 18.3 ppm을 함유하고 있었고 소르빈산은 평균 14.6 ppm으로 비교적 많이 함유 되어 있었다. 잎을 이용하는 다류와 향신료 식물원료 10종의 소르빈산 함량은 평균 8.1 ppm으로 최대 43.3 ppm 함유되어 있었고 뿌리를 식용하는 다류와 향신료 12종의 식물원료에서 소르빈산은 평균 3.7 ppm으로 최대 11.5 ppm이 함유되어 있었다. 종실류 11종의 소르빈산은 평균 2.4 ppm이며 최대 15.88 ppm이 함유되어 있었으며 과일류 8종의 소르빈산은 평균 1.2 ppm이었고 최대 6.1 ppm이 함유되어 있었다. 본 실험에서 씨앗을 이용하는 종실류가 9.8 ppm으로 가장 낮은 함량의 안식향산을 함유하고 있었으며 이는 종실류에서 안식향산의 함량은 검출되지 않거나 1 ppm미만으로 아주 낮은

함량을 보고한 바 있는 Nakayama⁽¹⁴⁾의 결과와도 일치한다. 과일류는 안식향산이 평균 33.8 ppm으로 가장 많이 함유되어 있음을 볼 수 있었다. 특히 과피를 이용하는 과일류 껍질, 대추, 모과, 매실 유자만을 보면 안식향산이 46.3 ppm에서 135.6 ppm으로 다른 종류보다 높은 농도로 함유되어 있었는데, 이런 결과는 감귤류에서 과육보다 과피에서 안식향산이 최저 4배에서 최고 10배이상 더 많이 검출되었다는 Toshihiro⁽¹³⁾의 보고에서도 확인할 수 있었다. 안식향산과는 달리 소르빈산의 평균 함량은 버섯류가 14.6 ppm으로 높았으나 다른 이용부위에서는 평균 8.6 ppm 미만으로 낮은 함량을 함유하고 있었다. 따라서 과육을 모두 사용하는

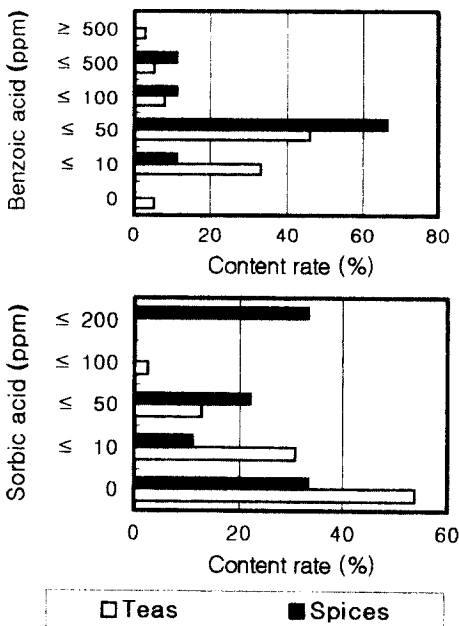


Fig. 3. Frequency distribution of benzoic acid and sorbic acid in plant materials used as teas and spices.

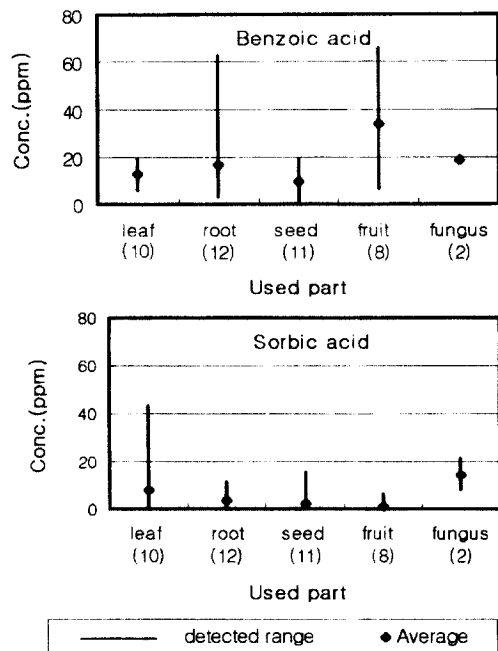


Fig. 4. Levels of benzoic acid and sorbic acid contents in used part of teas and spices.

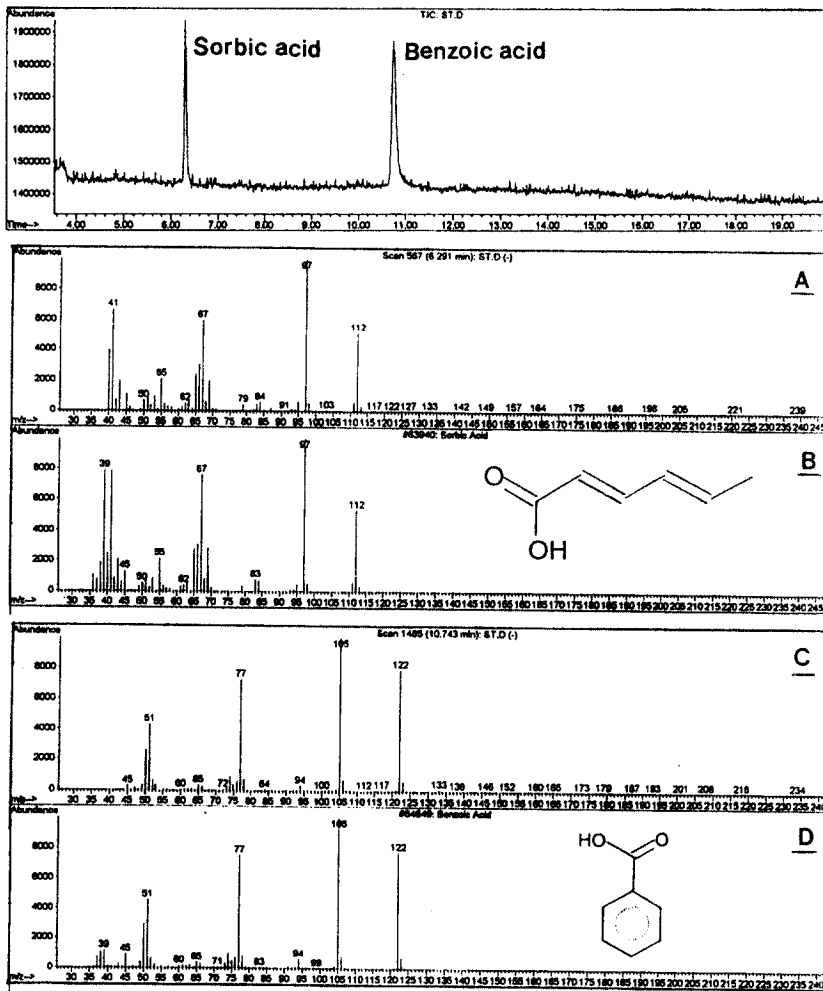


Fig. 5. Total ion chromatogram and mass spectrum of benzoic acid and sorbic acid from GC-MSD in standard solution and samples. A: Sorbic acid in Standard solution (Quality 94%), B: Sorbic acid in Willey NBS Library. C: Benzoic acid in Standard solution (Quality 94%), D: Benzoic acid in Willey NBS Library

과실 가공품(건조 과실, 과실잼, 포도주, 과실식초, 과일즙스 등)에서 안식향산 검사시 천연유래되는 안식향산의 함량을 보정해주어야 한다고 사료된다.

GC-MSD 분석결과

Fig. 5에는 표준용액과 박하시료의 안식향산과 소르빈산의 GC-MSD의 total ion chromatogram과 mass spectrum을 나타내었다. 표준용액의 소르빈산 ion profile을 보면 94%의 quality를 가지며 분자량 피크 m/z 112를 볼 수 있고 첫 번째로 쪼개지는 피크 (M-CH₃)⁺인 m/z 97, 두 번째로 쪼개지는 (M-COOH)⁺인 m/z 67, 그 나머지 쪼개짐 (M-CH₂COOH)⁺인 m/z 41을 볼 수 있다. 안식향산은 94%의 quality를 가지며 분자량 피

크 m/z 122를 볼 수 있고 첫 번째로 쪼개지는 피크 (M-OH)⁺인 m/z 105, 두 번째로 쪼개지는 피크 (M-COOH)⁺이며 벤젠고리 구조의 특징인 (C₆H₅)⁺인 m/z 77과 (C₄H₃)⁺ m/z 51을 볼 수 있다^(17, 18). 역시 박하시료의 안식향산과 소르빈산의 mass spectrum에서도 표준용액과 같은 ion fragment 피크들을 볼 수 있으며 quality는 두 성분 모두 94%이었다. 본 연구의 결과에서 다류와 향신료 48종에서의 천연 유래 안식향산이 소르빈산보다 더 많은 함량 검출되었다. 이는 안식향산이 다른 농·수산물 보다 향신료, 다류, 유제품, 조미료에서 비교적 많이 검출되었다는 Nakayama⁽¹⁴⁾의 보고와 비교할 수 있다. 그러나 현재까지의 안식향산과 소르빈산의 다른 연구를 살펴보면 분석방법론적인 연

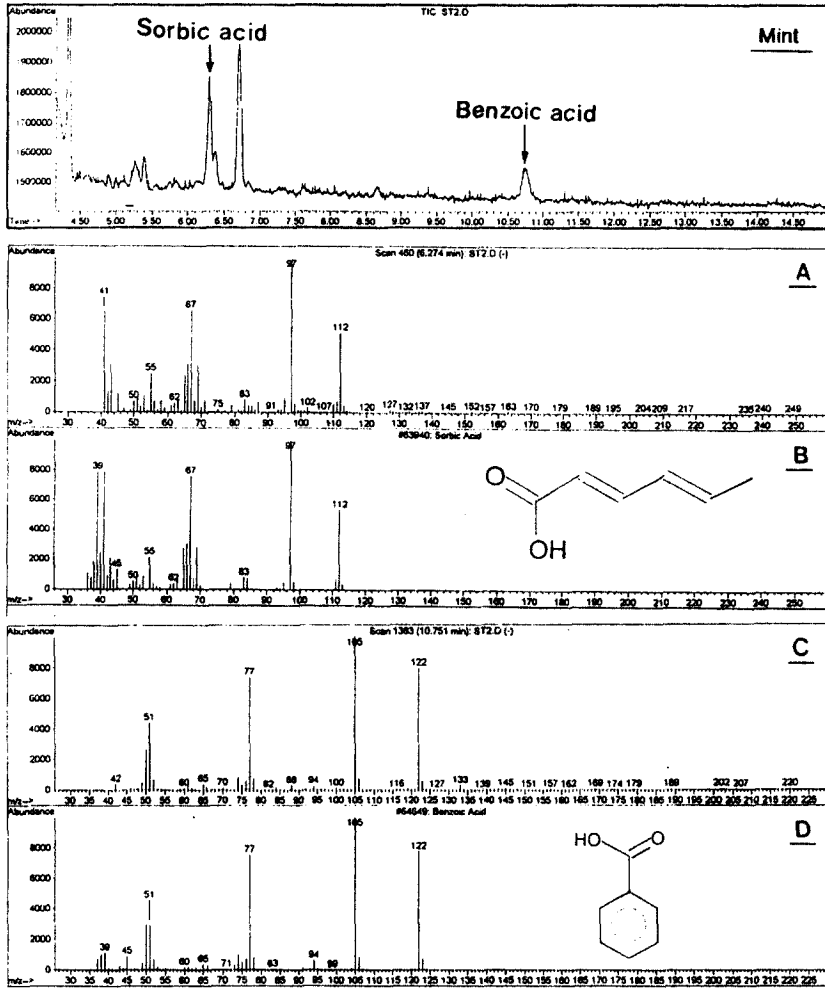


Fig. 5. Continued. A: Sorbic acid in Mint (Quality 94%), B: Sorbic acid in Willey NBS Library, C: Benzoic acid in Mint (Quality 94%), D: Benzoic acid in Willey NBS Library

구, 미생물 저항 효과, 가공 식품에서의 허용량 검사에 대한 연구가 대부분이었으며 본 실험과 비교할만한 식품의 식물원료에서 천연 유래되는 안식향산과 소르빈산의 함량에 대한 연구는 최근에 일본에서 농산물과 농산물 가공품의 안식향산에 대한 연구가 몇 건^(13,14) 있었을 뿐 거의 이루어져 있지 않다. 따라서 수입식품등 가공식품의 합성보존료 첨가여부에 대한 분석결과와의 정확한 판정을 위해서는 본 실험을 바탕으로 다른 농·수산물과 이들의 가공품까지 확대 실험하여야 하며 안식향산과 소르빈산을 포함한 보존료로 사용되는 저분자량 carboxylic acid들의 천연유래 함량에 대한 data base의 확보가 필요할 것으로 사료된다.

요 약

본 연구에서는 다류와 향신료로 사용되는 48종의 식물류중 천연으로 존재하는 안식향산과 소르빈산의 함량 분포를 식품공전의 방법과 GC를 이용하여 분석하였다. 실험결과 소르빈산은 82.5%, 안식향산은 94.5%로서 비교적 높은 회수율을 얻었다. 다류로 사용되는 39종의 원료식물류중 안식향산 함량은 대부분이 50 ppm 미만의 낮은 농도로 분석되었다. 향신료 식물의 안식향산 함량과 다류와 향신료 식물에서 소르빈산의 함량은 모두 10 ppm 내외의 낮은 함량을 함유하고 있었다. 다류와 향신료 식물류의 사용부위별로 안식향산 및 소르빈산 함량의 분포도를 보면, 잎을 식용하는 식물

은 안식향산이 12.5 ppm, 소르빈산은 8.1 ppm이었고, 뿌리를 이용하는 식물은 각각 16.8 ppm, 3.7 ppm이었으며, 종실류는 각각 9.8 ppm 및 2.3 ppm, 과실류 33.8 ppm, 1.2 ppm, 버섯류는 18.3 ppm 및 14.6 ppm이었다. 본 실험결과 48종의 다류 및 향신료 원료식물류 중 천연유래 안식향산과 소르빈산의 함량은 그 분포도가 식물별로 광범위하였으므로 안식향산 및 소르빈산과 같은 천연유래 보존료 성분 함량에 대하여 일률적으로 함량 기준을 적용할 수 없음을 알 수 있었다.

문 헌

- Luca, C., Passi, S. and Quattrucci, E. Simultaneous determination of sorbic acid and parabens in food: a new gas chromatography-mass spectrometry technique adopted in a survey on Italian foods and beverages. *Food Add. Con.* 12: 1-7 (1995)
- Anonymous. Preservatives: Antimicrobial agents. *Food Technol.* 40: 104-111 (1986)
- Sear, A.M. Rapid quantitative method for simultaneous determination of benzoic acid, sorbic acid, and four parabens in meat and nonmeat products by liquid chromatography. *J. AOAC.* 68: 488-492 (1985)
- Marc, L.P., Chris, B., Louis, D. and Desire, L.M. Extraction of organic acids by ion-pair formation with Tri-*n*-Octylamine. Part 6. determination of sorbic acid, benzoic acid, and saccharin in yogurt. *J. AOAC.* 68: 80-82 (1985)
- Lee, H.S. Liquid chromatographic determination of benzoic acid in orange juice interlaboratory Study. *J. AOAC.* 78: 80-82 (1995)
- Lap, V.B. and Chobgchit, C. Reverse-phase liquid chromatographic determination of benzoic acid and sorbic acid in foods. *J. AOAC.* 70: 892-896 (1987)
- Bonny, K.L. Gas liquid chromatographic determination of benzoic acid and sorbic acid in foods : NKML¹ collaborative study. *J. AOAC.* 66: 775-781 (1983)
- Ro, H.S. Studies on synthetic preservatives in foods. Part 1. Simultaneous Gas chromatographic determination of sorbic acid dehydroacetic acid, benzoic acid, butyl *p*-hydroxybenzoate. *Korean J. Food Sci. Technol.* 4: 24-28 (1972)
- Clark, E.G., Humphreys, D.J. and Stoilis, E. Determination of benzoic acid in meat and meat products by GC. *Analyst* 97: 433-436 (1972)
- Graveland, A. Gas chromatographic determination of propionic, sorbic and benzoic acids in rye bread and margarine. *J. AOAC.* 55: 1024-1026 (1972)
- Korea Food and Drug Administration. Benzoic acid and sodium benzoic acid, pp. 238-241. In: Korean Food Code. Munyoung sa. (1998)
- Sieber, R., Butikofer, U. and Bosset, J.O. Benzoic acid as a natural compound in cultured dairy products and cheese. *Int. Dairy. J.* 5: 227-246 (1995)
- Toshihiro, N., Motohiro, N., Kazuo, Y., Kazuo, S., Hisashi, K., akihiro, I., Hirofumi, U., Kihiko, N. and Yasuta, N. Benzoic acid in fruits and fruit products. *Japan J. Food Hygiene* 24: 416-422 (1983)
- Nakayama, T., Motohiro, N., Kazuo, Y., Kazuo, S., Hisashi, K., akihiro, I., Hirofumi, U., Kihiko, N. and Yasuta, N. Benzoic acid in agricultural food products and processed foods. *Japan J. Food Hygiene* 27: 316-325 (1986)
- Korea Food and Drug Administration. Test methods for preservative, pp. 41-45. In: Korean Food Code(a separated volume). Munyoung Sa, Seoul, Korea (1998)
- Neale, M.E.A. rapid G.L.C. method for the determination of benzoic acid in soft drinks and similar products. *J. Assoc. Publ. Analysis* 16: 135-129 (1978)
- Bonny, L. and George, F. Quantitative determination of benzoic acid, sorbic acid and esters of 4-hydroxybenzoic acid in food products by gas-liquid chromatography. *Swedish J. Agric. Res.* 4: 109-116 (1974)
- Nobuo, O., Takahashi, Y. and Shigeki, D. Simultaneous analysis of preservatives in foods by gas chromatography/mass spectrometry with automated sample preparation instrument. *Japan J. Anal. Chem.* 45: 545-550 (1996)

(1999년 2월 5일 접수)