J Korean Soc Food Sci Nutr
37(12), 1640～1646(2008)

한국식품영양과학회지
DOI: 10.3746/jkfn.2008.37.12.1640

가공식품 중 천연유래 보존료 함량에 대한 조사

박은령[1†] · 이선규[1] · 황혜신[1] · 문춘선[1] · 곽인신[2] · 김옥희[1] · 이광호[2]

[1]경인지방식품의약품안전청 시험분석센터
[2]식품의약품안전청 식품평가부

Monitoring of Natural Preservative Levels in Food Products

Eun Ryong Park[1†], Sun Kyu Lee[1], Hye Shin Hwang[1], Chun Sun Mun[1], In Shin Gwak[2], Ok Hee Kim[1], and Kwang Ho Lee[2]

[1]*Center for Food and Drug Analysis, Gyeongin Regional Food & Drug Adminstration, Incheon 402-835, Korea*
[2]*Food Safety Evaluation Department, Korea Food & Drug Adminstration, Seoul 122-704, Korea*

Abstract

In the current food sanitation regulation, food additives are under controlled by the Food Code. The naturally derived preservatives such as benzoic acid and propionic acid can be naturally carried over or produced as metabolites during manufacturing process such as fermentation. To monitor naturally formed benzoic acid and propionic acid levels, a total of 145 samples were classified into berries (prune, cranberry), functional foods (propolis liquid, ginseng product), vinegars (vinegar-based drink, vinegar beverage, vinegar), and salted and pickled products (olive, pickled cucumber, salted/pickled product) and analyzed by HPLC-PDA and GC-FID. From the results, benzoic acid and propionic acid were each detected and identified in 144 samples and 64 samples respectively. The amount of benzoic acid ranged from 4.1～478.4 ppm in cranberry, from 49.7～491 in propolis liquid, and from 2.5～10.2 ppm in ginseng, and other tested samples contained very small quantity. Also, the amount of propionic acid ranged from 179.8～951.9 ppm (av. 553.6 ppm) in vinegar (persimmon vinegar 100%), which was the highest level among fermented foods, from 13.7～247.0 ppm in propolis liquid, from 2.0～180.7 ppm in vinegar-based drink, and from 1.6～76.6 ppm in olive. Vinegar beverage and pickled cucumber each showed 24 and 18 ppm of propionic acid; in contrast, propionic acid was not detected in prune, cranberry, ginseng, and picked/salted products.

Key words: preservative, benzoic acid, propionic acid, origin of natural

서 론

현재 우리나라는 데히드로초산, 소르빈산 및 염류, 안식향산 및 염류, 프로피온산 및 염류, 파라옥시안식향산의 에스테르류 등 5품목 18종의 보존료가 식품공전 및 식품첨가물공전의 지정, 식품별 사용기준에 따라 관리되고 있으나, 일부 보존료(안식향산, 프로피온산)는 인위적으로 첨가하지 않았음에도 천연 원료 중의 보존료가 식품으로 이행되거나 제조공정 중 발효 및 숙성과정에서 미생물의 대사산물로 자연적으로 생성될 수 있다(1-6). 식품공전 중 식품첨가물 사용기준의 천연유래 규정에 의하면 '어떤 식품 중에 사용할 수 없는 식품첨가물이 그 식품첨가물을 사용할 수 있는 원료에서 유래되었을 경우에는 그 식품 중의 식품첨가물 함유는 원료로부터 이행된 범위 안에서 첨가물 사용기준의 제한을 받지 아니할 수 있다'고 규정하고 있다(7). 그러나 화학적인 방법에 의해 제조된 합성보존료와 식품원료에 자연함유 되어 있거나 발효 등의 방법에 의해 생성된 천연유래 보존료의 경우 현재 과학적인 분별법이 존재하지 않아 합성보존료의 인위적 첨가여부의 판별이 어려워 안식향산, 프로피온산의 경우 다수의 식품에서 사용기준 위반여부에 대한 논란이 가중되고 있다.

국내에서 천연유래 보존료 안식향산, 프로피온산에 대한 연구는 초기에 발효식품의 유기산 분석 또는 식품원료의 휘발성 향기성분 또는 이화학 분석을 통하여 이루어졌다. Oh 등(8)은 재래식 발효방법으로 제조된 된장, 간장, 고추장, 식초 등에서 프로피온산의 함량을 분석하였으며, 인삼과 프로폴리스 추출물을 주원료로 사용하는 건강기능식품의 생리활성 성분 연구과정에서 안식향산 또는 프로피온산 등의 검출 역시 보고되고 있다(9-13). 천연유래 보존료에 대한 관심이 증가하면서 식품원료에 함유된 안식향산, 소르빈산 및 프로피온산에 대한 연구가 시작되었다. Kim 등(2)은 다류와 향신료로 사용되는 식물류 39종을 대상으로 안식향산과 소

†Corresponding author. E-mail: jisein@kfda.go.kr
Phone: 82-32-450-3259, Fax: 82-32-429-3388

르빈산의 함량을 조사 보고하였으며, Lee 등(14)은 국내산 및 중국, 호주, 브라질 산의 프로폴리스 추출물에 함유된 안식향산을 연구보고 하였다. 미생물의 대사산물로서 생성 가능한 프로피온산에 대하여 Kim과 Kim(15)의 재래식 간장의 발효기간에 따른 함량변화, Choi 등(16)의 재래식 고추장의 숙성 중 함량변화, Lee와 Paek(17)의 요구르트 제조 시 프로피온산의 생성 등이 보고되고 있다.

또한 미국의 CFR(Code of Federal Regulation)에서 프로피온산은 화학적 합성 혹은 bacteria 발효에 의해 생성된다고 하였으며, prune, plum, cranberry등 대부분의 베리류에서 안식향산이 자연적으로 생성된다고 명시하고 있다(18). WHO 등에 의해 안식향산 및 그 염류는 식품의 보존에 널리 사용되며, 가장 흔히 천연 유래되는 전형적인 보존료 중의 하나라는 보고서가 발표되었다(19,20).

식품의 기준 규격 검사의 적부 판정 시 천연유래와 인위적 첨가여부 판별을 위한 기초 자료로 활용하기 위하여 2006년에 식품의약품안전청 식품첨가물팀에서 "천연유래 식품첨가물(보존료)에 관한 연구"(21), 서울지방식품의약품안전청 시험분석팀에서 "식품 중 프로피온산 함유량 조사"의 연구사업(22)을 실시하여 프로피온산의 분석법 개선 및 식품·식품원료 중의 천연유래 보존료 함량에 대해 보고하였다.

따라서 본 연구에서는 다양한 식품류의 모니터링을 통해 가공식품의 보존료 적부판정 시 천연유래 및 인위적 첨가여부 판단에 필요한 천연유래 보존료의 판정을 위한 가이드라인의 데이터베이스 구축을 위한 기초자료를 확보하고자 한다.

재료 및 방법

재료 및 시약

국내유통 중인 가공식품 중에서 원료로부터 천연유래 보존료(안식향산과 프로피온산) 검출이 보고되고 있는 berry류, 건강기능식품 등과 미생물의 대사산물로써 보존료의 검출이 보고되고 있는 식초음료류, 절임류, 올리브제품 등을 선정하였다. 실험재료는 서울, 경기지역의 백화점에서 51건, 대형할인점에서 73건, 수입식품전문점에서 11건 및 건강기능식품전문점에서 10건 등 총 145건을 제조공정 중 안식향산 및 프로피온산을 사용하지 않은 식품만을 구별하여 구입하였다. 실험재료로 사용된 식품들의 유형 및 수량은 Table 1과 같다.

감식초 자가제조 농가에서 감식초 담금용 감(고종시)과 홍시 그리고 담금 및 발효기간에 따라 감식초를 제공받아 프로피온산의 함량변화 측정을 위한 시료로 사용하였다.

분석대상 보존료인 안식향산(Sigma 242381)과 프로피온산(Sigma 402907)의 표준물질과 내부표준물질 crotonic acid(Aldrich 113018)는 Sigma-Aldrich(St. Louis, MO, USA)사에서, 시료전처리 및 용매추출용 시약 등은 Junsei사(Tokyo, Japan)에서 구입하여 사용하였다.

Table 1. Monitoring sample list for benzoic acid and propionic acid analysis

Group	Food type	Sample No.
Berries	Prune	9
	Cranberry	19
Functional foods	Propolis liquid	17
	Ginseng	8
Vinegars	Vinegar-based drink	25
	Vinegar beverage	6
	Vinegar	13
Salted & pickled products	Olive	11
	Salted product	8
	Pickled cucumber	16
	Pickled product	13
Total		145

시험용액

균질화된 시료 약 50 g를 증류플라스크에 넣고 10% 인산 5 mL, NaCl 80 g 및 증류수 100 mL을 가한 후 자동증류장치(Vapodest 10, Gerhardt, Germany)에 장착 후 수증기 증류를 하여 유액 250 mL을 받았다. 이때 유액 수집용 실린더에는 1% NaOH 30 mL을 가해 냉각기 끝이 잠기도록 하였다.

안식향산 분석은 증류액을 그대로 membrane 여과하여 사용하였으며, 프로피온산 분석을 위하여 증류액 100 mL를 취하고 인산(85%) 1 mL를 가해 증류액을 산성화 하였다. 산성화된 증류액을 에테르 200 mL로 추출하여 에테르 층을 취하고, 이 조작을 2회 반복추출 하여 에테르 층을 모아 40℃ 이하에서 감압농축 하였다. 농축 잔류물은 아세톤에 용해시킨 내부표준용액을 이용하여 5 mL로 정용한다. 이때 내부표준용액은 500 ppm crotonic acid를 사용하였다.

담금 및 발효기간에 따른 프로피온산 함량

감식초 자가제조 농가로부터 감식초 담금용 감과 홍시 그리고 홍시를 이용하여 담금한 감식초를 제공받아 담금, 발효기간에 따라 구입한 실험재료와 동일한 방법으로 프로피온산의 변화량을 정량분석 하였다.

기기분석

시험용액 중 보존료의 분석은 식품공전(7)에 의하여 안식향산은 HPLC-PDA 분석법, 프로피온산은 GC-FID 및 GC/MS 분석법을 이용하였다. 안식향산을 분석하기 위하여 HPLC-PDA(Nanospace II, Shiseido, Japan) 및 C18 column(Capcellpak C_{18} UG120, 4.6×150 mm, 5 μm, Shiseido)을 이용하였다. 이동상으로써 methanol과 50 mM phosphate buffer(pH 5.0)(20:80, v/v) 혼합액을 1.0 mL/min의 유속 및 UV 230 nm에서 분리 분석하였다. 분석된 성분은 안식향산 표준물질의 분석 데이터와 spectrum 등을 비교하여 확인하였다.

프로피온산은 GC-FID(Shimadzu GC2010, Shimadzu, Kyoto, Japan) 및 FFAP column(50 m×0.25 mm, 0.25 μm,

Agilent, Chandler, AZ, USA)을 이용하여 분석하였다. 주입구와 검출기의 온도는 각각 240°C, 250°C이며, carrier gas는 helium을 사용하여 유속은 1.0 mL/min으로 하고 시료는 1 μL를 주입하고 split ratio는 1:20으로 하였다. 오븐온도는 초기온도 100°C에서 2분간 유지한 후 40°C/min로 240°C까지 승온시켜 2분 동안 유지한 후 2°C/min로 250°C까지 승온시켜 8분 동안 유지하여 분석하였다. 분석된 성분은 프로피온산 표준물질의 분석 데이터와 비교, 확인하였다.

질량분석에 사용한 GC/MS 분석기기는 Aglient 5973 GC/MSD을 사용하였으며 시료의 이온화는 Electron Impact ionization(EI)방법으로 실시하였다. GC/MS 분석조건은 ionization voltage는 70 eV, ion source 온도는 230°C로 하였다. 또한 분석할 분자량의 범위(m/z)는 40~450으로 설정하였다. 오븐 온도는 초기온도 40°C에서 2분간 유지한 후 20°C/min로 180°C까지 승온시킨 후 10°C/min로 240°C까지 승온시켜 8분 동안 유지하여 분석하였다. 다른 분석조건들은 GC의 분석조건과 동일한 조건으로 분석하였다.

시료 중 안식향산과 프로피온산의 함량은 각각의 표준용액 검량선을 통하여 얻은 각 분석시료 중의 안식향산과 프로피온산의 농도를 가지고 아래의 식을 이용하여 계산하였으며, 모든 결과는 3회 반복 시험한 측정치의 평균값과 표준편차로 나타내었다.

$$\text{Benzoic acid (ppm)} = \frac{\text{Conc. mg/kg} \times 250\ \text{mL}}{\text{Sample g}}$$

$$\text{Propionic acid (ppm)} = \frac{\text{Conc. mg/kg} \times 250\ \text{mL} \times 5}{\text{Sample g} \times 100}$$

결과 및 고찰

안식향산

가공식품 중 안식향산은 표준물질과의 머무름 시간과 HPLC-PDA 및 GC/MS spectrum 등을 비교하여 확인하였으며, 안식향산 표준물질과 시료의 chromatogram과 spectrum은 Fig. 1에 나타내었다.

프로피온산

가공식품 중 프로피온산은 표준물질과의 머무름 시간과 GC/MS spectrum 등을 비교하여 확인하였으며, 프로피온산 표준물질과 시료의 chromatogram과 spectrum은 Fig. 2에 비교하여 나타내었다.

담금 및 발효기간에 따른 프로피온산 함량변화

자가생산 농가에서 감식초 담금용 감과 홍시 그리고 홍시를 담금한 감식초의 담금 및 발효기간에 따라 수거한 시료를 대상으로 프로피온산의 함량 변화를 Table 2에 나타내었다.

수확기의 감과 숙성된 홍시형태의 감에서 프로피온산은 검출되지 않아 홍 등의 연구결과(21)와 일치하였으며, 항아리에 담근 후 발효 10일째인 시료에서 1.7 ppm 수준의 프로피온산이 검출되었다. 계속하여, 발효 40일째인 시료에서는 5.1 ppm의 프로피온산이 검출되었으며 그 검출량 또한 증가하였다. 지난해(2006년 11월)에 담금하여 재래식 발효방법으로 발효시킨 감식초 원액을 수거한 시료에서는 1,773.9 ppm의 프로피온산이 검출되었다. 이는 미생물, 온도, 습도 등이 제어되지 않는 재래식 발효방법에 의해 1년간의 발효기간을 거치면서 다량의 프로피온산이 생성된 것으로 사료

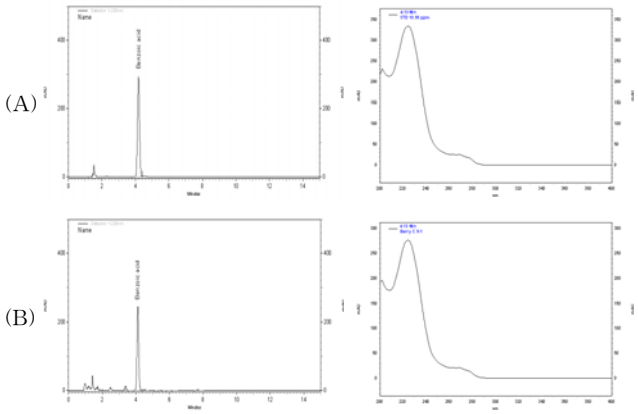

Fig. 1. Chromatograms and spectrums of benzoic acid standard (A) and sample (B) by HPLC-PDA.

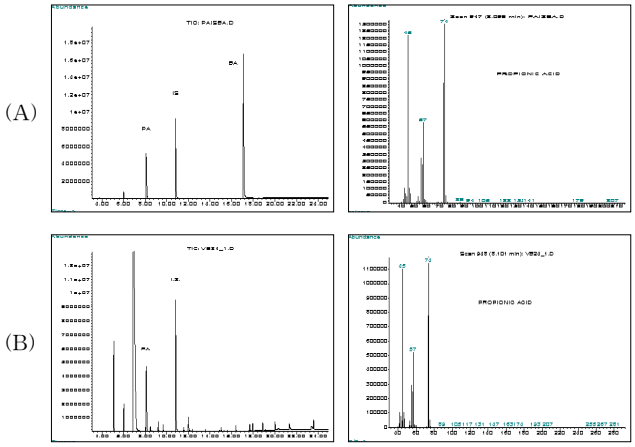

Fig. 2. Chromatograms and spectrums of propionic acid standard (A) and sample (B) by GC-FID & GC/MS.

Table 2. Naturally occurring propionic acid level in persimmon and vinegar

Sample	Level (ppm)[1)]	SD[2)]
Persimmon	ND[3)]	–
Ripe persimmon	ND	–
10 days after fermentation	1.7	0.20
40 days after fermentation	5.1	0.02
1 year after fermentation	1,773.9	20.8

[1)]Mean values (n=3).
[2)]Standard deviation.
[3)]Not detected.

된다.

가공식품 중 안식향산 및 프로피온산

국내유통 중인 수입 및 국산 가공식품 중에서 원료로부터 기인한 천연유래 보존료 검출이 보고되고 있는 berry류, 건강기능식품 등과 미생물의 대사산물로써 천연유래 보존료 검출보고 있는 식초음료류, 절임류 등을 선정하여 안식향산 및 프로피온산을 분석하였다. 실험에 사용된 시료 145건 중에서 안식향산은 144건에서, 프로피온산은 64건에서 검출되었다. 각 시료의 분류에 따른 안식향산과 프로피온산의 시료수, 검출건수 및 검출율을 Table 3에 나타내었다.

안식향산은 145건의 검사 대상 시료 중 절임류 1건을 제외한 모든 시료에서 검출되었으며, 프로피온산의 경우 건강기능식품 중 프로폴리스 제품의 17건 전 품목에서, 식초음료류 중 식초음료베이스 중 13건, 식초혼합음료 중 2건 그리고 과실식초 전 품목에서 그리고 절임류 중 올리브류 10건, 오이피클류 9품목 등 총 64건에서 검출되었으며, 푸룬과 크랜베리제품, 인삼제품, 초절임 및 기타 절임류 식품에서는 프로피온산이 검출되지 않았다.

Berry류

천연에서 유래하는 보존료 성분에 대해 많은 연구결과가 보고되고 있으며, 미국의 CFR(Code of Federal Regulation)에 prune, plum, cranberry 및 대부분의 베리류에서 안식향산이 자연적으로 생성되며, 프로피온산은 세균발효에 의해 생성된다고 명시되어 있다(18).

안식향산이 계피, 자두(prune), 베리(berry) 등의 식물류에 자연적으로 존재한다는 수많은 연구결과(3,19-21,23-26)와 프로피온산은 특정미생물 뿐만 아니라 일반적인 미생물의 대사 작용을 통해 대사산물로써 형성되는 물질(5,6,8,11,17)로서 보고되고 있다.

Berry류 중 푸룬(*Prunus domestica*, 건자두)과 크랜베리(*Vaccinium macrocarpon*, 덩굴월귤)를 주원료로 사용한 가공식품을 대상으로 안식향산과 프로피온산 함량을 분석하였다. 19건의 푸룬 제품과 9건의 크랜베리 제품에서 모두 안식향산이 검출되었으며, 그 검출 범위는 각각 0.5~5.7 ppm, 4.1~478.4 ppm이었으며 크랜베리 농축분말 경우는 478.4 ppm의 매우 높은 함량을 보여주었다. 크랜베리와 푸룬 중의 안식향산 함량에 대한 연구는 1910년대부터 보고되기 시작하였다(23). Clague와 Fellers(3)는 24 품종의 크랜베리에서 290~980 ppm(평균 650 ppm)의 안식향산을 검출하였으며 저장조건과 안식향산 함량의 상관관계는 존재하지 않는다고 보고하였으며, Zuo 등(26)는 크랜베리 생과일 kg당 4.7 g(약 4,700 ppm)의 안식향산을 함유하며, 이는 과일의 산지, 숙성도, 저장기간, 가공단계에 따라 차이가 발생한다고 하였다. 그 외에도 쥬스에서 34~54 ppm 범위의 안식향산의 검출이 보고되고 있다(24,25). 본 연구결과와 위의 보고에 의하면 푸룬과 크랜베리를 이용한 제품에서는 원산지, 배합비율 등에 차이는 있지만 보존료를 사용하지 않더라도 안식향산이 검출될 수 있음을 의미한다.

반면에 푸룬과 크랜베리를 주원료로 사용한 가공식품 모두에서 프로피온산은 검출되지 않았다.

건강기능식품

벌집에서 얻어지는 지용성 복합체인 프로폴리스는 꽃, 잎, 봉오리 등으로부터 수집하는 wax와 resin물질을 꿀벌들이 모아 벌 자신의 침샘 분리물과 혼합하여 만드는 수지성, 점착성, 고무상의 물질로써 다양한 화학물질, 즉 polyphenols, sesquiterpene, quinones, coumarins, steroids, amino acid 및 inorganic compound와 같은 160가지 이상의 성분이 함유되어 있으며 식물의 종과 지역적으로 매우 그 종류가 다양하다고 보고되고 있다(9,10,13). 프로폴리스 추출물 제품은 프로폴리스의 주정 추출물에 유화제로써 프로필렌글리콜지방산에스테르 또는 글리세린을 혼합하는 제조공정에 의해 제조된다. 따라서 프로폴리스 추출물제품 제조 시 사용한 프로

Table 3. Naturally occurring benzoic acid and propionic acid level in foods retailed in market

Group		Tested sample	Benzoic acid		Propionic acid	
			Detected sample	Level (ppm)[1] min~max	Detected sample	Level (ppm) min~max
Berries	Prune	19	19	0.5~5.7	–[2]	–
	Cranberry	9	9	4.1~478.4	–	–
Functional foods	Propolis liquid	17	17	49.7~491.5	17	13.7~247.0
	Ginseng	8	8	2.5~10.2	–	–
Vinegars	Vinegar-based drink	25	25	0.3~5.3	13	2.0~180.7
	Vinegar beverage	6	6	0.4~0.5	2	14.4~23.8
	Vinegar	13	13	0.1~1.0	13	8.8~951.9
Salted & pickled products	Olive	11	11	0.4~1.0	10	1.6~76.6
	Salted product	8	7	0.5~1.1	–	–
	Pickled cucumber	16	16	0.1~0.8	9	1.6~18.0
	Pickled product	13	13	0.2~2.7	–	–
Total		145	144		64	

[1]Mean values (n=3). [2]No sample detected.

폴리스 추출물의 배합비율에 따라 49.7~491.5 ppm 수준의 안식향산이 검출되었으며, 제품 중의 프로폴리스 추출물 배합비율을 고려할 때 프로폴리스 추출물(100%)에는 약 198.7~1,377.8 ppm 범위의 안식향산을 함유하고 있음을 추정할 수 있다. 본 연구결과는 프로폴리스 추출물의 구성성분으로써 안식향산을 분석한 연구보고와 일치하며(14,27-30), Lee 등(14)은 중국산에 1,383 ppm, 호주산에 1,318 ppm, 국내산에 1,049~1,130 ppm, 브라질산 1,007 ppm 순으로 천연유래 안식향산의 검출을, Kenneth 등(30)은 뉴질랜드산에서 170~630 ppm의 안식향산을 검출 보고하였다.

프로피온산 역시 13.7~247.0 ppm의 고농도로 검출되었으며, 배합 비를 고려할 때 프로폴리스 추출물(100%)에는 약 23.3~621.5 ppm 범위의 프로피온산을 함유하고 있음을 추정할 수 있다. 이는 프로폴리스 에탄올 추출물의 휘발성분으로써 프로피온산을 동정한 Kim 등(11)의 보고와도 일치한다. 이와 같은 결과는 프로폴리스 추출물을 사용 제조한 제품에서는 배합비율 등에 차이는 있지만 보존료를 사용하지 않더라도 안식향산과 프로피온산이 고농도로 검출될 수 있음을 의미한다.

동양에서 오래전부터 건강유지, 질병치료 또는 노화방지의 목적으로 사용된 인삼(*Panax ginseng* C.A. Meyer)은 전세계적으로 널리 이용, 연구되는 생약 중의 하나이며, 사포닌, 페놀성, 폴리아세틸렌, 알칼로이드 화합물, 다당체 등을 함유하고 있다(12). 본 연구에서 홍삼농축액 제품을 대상으로 분석한 결과, 2.5~10.2 ppm 농도의 안식향산이 검출되었으나, 프로피온산이 검출되지 않았다. 이는 다류와 향신료 중의 안식향산을 분석한 Kim 등(2)의 연구결과 및 국내 유통 중인 식품원료 중의 안식향산을 분석한 연구보고서(21)의 홍삼농축액의 주원료인 인삼에 3.17 ppm, 부재료로 사용된 백작약에 654.03 ppm 등의 결과와 비교해 볼 때, 본 연구의 분석결과처럼 한약재가 첨가된 건강기능식품 등에서 검출되는 안식향산은 인위적인 첨가에 의하지 않은 원료로부터 유래된 안식향산임을 알 수 있다.

Table 3에서 보이듯이, 프로폴리스 추출물 제품은 다른 가공식품에 비하여 원료로부터 기인된 천연유래 보존료인 안식향산과 프로피온산이 비교적 고농도로 함유되어져 있었다.

식초음료류

과실식초를 주원료로 사용한 음료베이스, 혼합음료, 과실식초 44건에서 미량의 안식향산을 확인하였다. 이는 Kim 등(2)의 보고와 같이 음료베이스 등의 주원료로 이용된 과실식초의 원료인 과실 또는 부재료로 첨가된 식물성 원료로부터 유래된 것으로 사료된다. 식초음료류의 프로피온산은 식초음료베이스에서 2.0~180.7 ppm, 식초혼합음료에서 14.4~23.8 ppm 그리고 과실식초(감식초)에서는 고농도의 프로피온산이 검출되었다. 13건의 과실식초 중 양조식초와 감식초의 혼합제품을 제외한 12건의 감식초 100% 제품에서 179.8~951.9 ppm(평균 553.6 ppm)이 검출되어 시험된 모든 시료 중 가장 높은 농도의 프로피온산이 검출되었다. 이 결과는 Oh 등(8)에 의한 전통발효식품 중 재래식으로 제조된 감식초에서 100.2 ppm을 검출한 결과와 발효식품군의 프로피온산을 분석한 연구보고서의 식초(불검출~140.0 ppm)(22)보다 더 많은 양이 검출되었다.

또한 농가에서 재래식 발효방법을 이용한 제조된 감식초류와 대규모 생산 공장에서 대규모 생산시스템을 이용 개량식 방법을 이용하여 제조된 식초음료베이스류와 비교하여 볼 때, 재래식 발효방법을 이용한 감식초에서 가장 높게 나타난다. 이는 재래식 발효방법은 발효에 이용되는 미생물의 제한이 없어 여러 미생물군이 작용하여 다량의 휘발성 화합물을 생성하지만, 개량식 방법은 제조과정을 엄격히 통제하며 특정균주만을 순수배양하여 접종, 식초음료류를 제조하기 때문에 유기산 등의 휘발성 화합물의 생성에 제한이 따르게 된다. 따라서 연구에 사용된 식초음료베이스류 시료들은 대부분 개량식 방법으로 제조 가공되었기 때문에 감식초 시료에 비해 프로피온산의 검출률과 검출량이 현저하게 낮게 나타났다.

*Lactobacillus sanfrancisco*는 발효과정 중 프로피온산을 생성하므로(31) 이를 이용한 제품에서는 프로피온산을 사용하지 않았다고 하더라도 검출이 될 수 있다. 또한 프로피온산의 경우 특정 미생물이 아닌 일반적인 미생물 대사과정을 통해 대사산물로 형성되는 물질이라는 보고도 있다.

절임류

올리브를 주원료로 하여 식염절임 한 올리브와 오이, 고추 등을 식염 또는 장류에 절임한 식품 모두에서 미량의 안식향산(각각 0.4~1.0 ppm, 0.5~1.1 ppm)이 검출되었다. 또한 오이 및 마늘, 양파를 식초에 절임한 오이피클 및 기타 초절임류에서도 미량의 안식향산(각각 0.1~0.8 ppm, 0.2~2.7 ppm)이 검출되었으며 이는 올리브 제품 또는 오이피클 등의 제조에 부원료로 사용된 생강, 마늘 등 향신료에 의한 것으로 사료된다(21).

프로피온산의 경우, 올리브 제품 10건에서 1.6~76.6 ppm의 농도로 검출되었으며, 원료로 사용된 올리브를 그린과 블랙올리브로 분류하였을 때 그린올리브에서 더 많은 양의 프로피온산이 검출되었다. 스페인의 전통식품인 발효 그린 올리브는 젖산균에 의해 발효가 시작되며 *Propionibacterium* sp.에 의한 4번째 발효단계에서 프로피온산을 생성하는 것으로 알려져 있는데, 이때 발효후기에 *Propionibacterium* sp.의 작용으로 젖산균에 의해 생성된 젖산을 기질로 이용하여 약 0.4~11 mM 수준의 프로피온산을 생성하며 그 함량은 올리브의 계절, 발효방법 등이 프로피온산 및 기타 유기산 생성에 중요한 영향인자로 보고되고 있다(5,6).

오이피클류에서는 1.6~18.0 ppm의 농도로 프로피온산이

검출되었으나, 기타 마늘, 양파 등 채소류를 이용한 초절임 또는 염(장)절임 시료에서는 프로피온산이 검출되지 않아 오이지, 무우장아찌, 통마늘초절임, 단무지 등에서 프로피온산이 검출되지 않은 연구보고(22)와 일치하였다.

요 약

보존료를 인위적으로 첨가하지 않았음에도 프로피온산, 안식향산이 천연 원료로부터 이행되거나 발효 및 숙성과정에서 미생물의 대사산물로써 생성되는 제품군들을 선정하여 berry류, 건강기능식품, 식초음료류, 초(염)절임류 등 4그룹으로 분류하였다. 145건의 시료로부터 안식향산과 프로피온산의 함량과 재래식 발효법에 의한 감식초의 담금, 발효기간에 따른 프로피온산의 함량변화를 조사하였다. 재래식 방법으로 담금한 감식초에서 발효과정 중의 프로피온산 생성을 확인할 수 있었으며, 식품 중 안식향산과 프로피온산의 모니터링을 위하여 제조공정 중 안식향산 및 프로피온산을 사용하지 않은 식품 중 berry류(푸룬, 크랜베리), 건강기능식품(프로폴리스추출물제품, 인삼제품), 식초음료류(식초음료베이스, 식초혼합음료, 과실식초), 절임류(올리브제품, 염절임류, 오이피클류, 초절임류) 등 145건을 분석한 결과, 145건의 시료 중 144건의 시료에서 안식향산이 검출되었으며, 크랜베리와 프로폴리스 추출물제품 중에는 최대 약 500 ppm 농도의 안식향산이 원료로부터 천연유래된 것으로 나타났다. 프로피온산은 시료 64건에서만 검출되었으며, 프로폴리스 추출물 제품의 경우 원료로부터 천연유래 된 것으로 나타났고, 과실식초음료류와 올리브 제품의 경우는 식품의 제조과정 중 발효 및 숙성에 의한 부산물로써 천연유래된 것으로 사료되어진다.

감사의 글

본 연구는 2007년도 식품의약품안전청의 자체연구개발과제의 연구개발비 지원(KFDA-07191기본사853)에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

문 헌

1. Mustafa E, Kemal UM, Ozgun EM, Certel M. 2006. Effects of fermentation and storage on the organic and fatty acid contents of tarhana, a turkish fermented cereal food. *J Food Compo Anal* 19: 294-301.
2. Kim MC, Park HK, Hong JH, Lee DY, Park JS, Park EJ, Kim JW, Song KH, Shin DW, Mok JM, Lee JY, Song IS. 1999. Studies on the naturally occurring benzoic acids in foods (1)－Naturally occurring benzoic acid and sorbic acid in several plants used as teas or spices－. *Korean J Food Sci Technol* 31: 1144-1152.
3. Clague JA, Fellers CR. 1934. Relation of benzoic acid content and other constituents of cranberries to keeping quality. *Plant Physiol* 9: 631-636.
4. Siber R, Bütikofer U, Bosset JO. 1995. Benzoic acid as a natural compound in cultured dairy products and cheese. *Int Dairy J* 5: 227-246.
5. Montano A, Sanchez AH, Casado FJ, de Castro A, Rejano L. 2003. Chemical profile of industrially fermented green olives of different varieties. *Food Chem* 82: 297-302.
6. Sanchez AH, De Castr A, Rejano L, Montano A. 2000. Comparative study on chemical changes in olive juice and brine during green olive fermentation. *J Agric Food Chem* 48: 5975-5980.
7. Korea Food and Drug Adminstration. 2005. Food Code. Munyongsa.
8. Oh KS, Kang KJ, Lee JH, Lee KB, Kim JH, Park DH, Ko KH, Lee MH, Ahn SM. 1998. Quantitative analysis of organic acids on traditional fermented foods and separation of antioxidative compounds in persimmon vinegars. *The Annual Report of KFDA* 2: 140-153.
9. Lee HJ, Bae YI, Jung CH, Sim KH. 2005. Biological activities of various solvent extracts from propolis. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 34: 1-7.
10. Jung CH, Bae YI, Lee HJ, Sim KH. 2003. Chemical components of propolis and its ethanolic extracts. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 32: 501-505.
11. Kim JT, Kim CJ, Cho YJ, Choi AJ, Shin WS. 2002. Characteristics of propolis extracts from ethanol extraction. *Korean J Food Sci Technol* 34: 941-946.
12. Lee JW. 2000. Determination of total phenolic compounds from korean red ginseng, and their extraction conditions. *J Ginseng Res* 24: 64-67.
13. Woo SO. 2006. Production and application of propolis extracts. *J Apiology* 305: 29-33.
14. Lee SW, Kim HJ, Hwang BS. 2001. Studies on the chemical characteristics of korean propolis. *Korean J Food Sci Ani Resour* 21: 383-388.
15. Kim JK, Kim CS. 1980. The taste components of ordinary korean soy sauce. *J Kor Agric Chem Soc* 23: 89-105.
16. Choi JY, Lee TS, Park SO, Noh BS. 1997. Changes of volatile flavor compounds in traditional kochujang during fermentation. *Korean J Food Sci Technol* 29: 745-751.
17. Lee IS, Paek KY. 2003. Preparation and quality characteristics of yogurt added with cultured ginseng. *Korean J Food Sci Technol* 35: 235-241.
18. Center for Devices and Radiological Health. 2007. *Benzoic acid*. Code of Federal Regulation 21:3. 184.1021.
19. Brul S, Coote P. 1999. Preservative agents in foods mode of action and microbial resistance mechanisms. *Int J Food Microbiol* 50: 1-17.
20. WHO. 2005. Concise International Chemical Assessment Document 26. Benzoic acid and sodium benzoate.
21. Korea Food and Drug Adminstration. 2006. Study on food additives (preservatives) identified as Natural Compound in Food materials. The Annual Report of KFDA.
22. Korea Food and Drug Adminstration. 2006. Monitoring of propionic acid Levels in foods and foodstuffs. The Annual Report of KFDA.
23. Radin MJ. 1914. A note on the quantity of benzoic acid and contained in prunes and cranberries. *Ind & Eng Chem* 6: 518.
24. Zhang K, Zuo Y. 2004. GC-MS determination of flavonoids and phenolic and benzoic acids in human plasma after consumption of cranberry juice. *J Agric Food Chem* 52: 222-227.
25. Chen H, Zuo Y, Deng Y. 2001. Separation and determination of flavonoids and other phenolic compounds in cranberry

juice by high-perfermance liquid chromatography. *J Chromatogr A* 913: 387-395.
26. Zuo Y, Wang C, Zhan J. 2002. Separation, characterization and quantitation of benzoic and phenolic antioxidants in american cranberry fruit by GC-MS. *J Agric Food Chem* 50: 3789-3794.
27. Bankova VS, Popov SS, Marekov NL. 1983. A study on flavonoids of propolis. *J Nat Prod* 46: 1-9.
28. Marcucci MC. 1995. Propolis. chemical composition, biological properties and therapeutic activity. *Apidologie* 26: 83-99.
29. Walker P, Crane E. 1987. Constituents of propolis. *Apidologie* 18: 327-334.
30. Kenneth RM, Kevin AM, Alistair LW, Julia AD, Yinrong L. 1996. HPLC and GC-MS identification of the major organic constituents in New Zealand propolis. *Phytochem* 42: 205-211.
31. Gobbetti M, Corsetti A. 1997. Lactobacillus sanfrancisco a key sourdough lactic acid bacterium: a review. *Food Microbiol* 14: 175-187.

(2008년 11월 12일 접수; 2008년 12월 8일 채택)