

## 식물성 원료 중 천연유래 보존료의 함유량 조사

이수빈 · 소지선 · 정금재 · 남혜선 · 오재명 · 이순호\*

식품의약품안전평가원 첨가물포장과

## Monitoring of Preservatives Produced Naturally in Vegetable Raw Materials

Soo Bin Lee, Ji Sun So, Geum Jae Jeong, Hye Seon Nam, Jae Myeong Oh, Soon Ho Lee\*

Food additives and Packaging Division, National Institute of Food and Drug Safety Evaluation, Cheongju, Korea

(Received April 3, 2024/Revised April 22, 2024/Accepted April 23, 2024)

**ABSTRACT** - In this study, we investigated the levels of the natural preservatives, benzoic acid, sorbic acid, and propionic acid, in raw unprocessed vegetables. Quantitative analysis of benzoic acid and sorbic acid was performed using high-performance liquid chromatography with a diode array detector (HPLC-DAD) and confirmed using liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS). Propionic acid was analyzed using a gas chromatography-flame ionization detector (GC-FID) and confirmed using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). From a total of 497 samples, benzoic acid, sorbic acid, and propionic acid were found in 50 (10%), 8 (0.2%), and 61 samples (12.3%), respectively. The highest quantity of benzoic acid, sorbic acid, and propionic acid was found in peony root (1,057 mg/kg), nut-bearing torrey seeds (27.3 mg/kg), and myrrha (175 mg/kg), respectively. The background concentration range of naturally occurring preservatives in raw vegetables determined in this study could be used as standard inspection criteria to address consumer complaints and trade disputes.

**Key words:** Preservatives, Sorbic acid, Benzoic acid, Propionic acid, Vegetable raw materials

보존료는 미생물에 의한 품질 저하를 방지하여 식품의 보존기간을 연장시키는 식품첨가물로 한국 식품첨가물의 기준 및 규격에는 나타마이신, 니신, 소브산 등 26종을 보존료로 지정하여 식품유형별 사용기준을 관리하고 있다<sup>1)</sup>. 프로피온산, 안식향산 등 일부 보존료는 인위적으로 사용하지 않음에도 불구하고 식품 원료에 함유되어 있거나, 제조과정 중 생성되는 경우가 있다<sup>2-4)</sup>. 한국 식품의 기준 및 규격에는 보존료가 천연으로 유래되었다는 것을 입증하기 위해서는 “원료에서 유래되는 원료가 해당 기준 및 규격에 적합하거나 품질이 양호한 원료에서 불가피하게 유래되었음이 공인된 자료, 문헌으로 입증할 경우 인정할 수 있다.”고 규정하고 있으며<sup>5)</sup>, 한국 식품첨가물의 기준 및 규격에서는 식품에 의도적으로 사용하지 않은 식품첨가물

이 검출된 경우 국내외 정부기관 및 국제기구 보고서, 학술지에서 천연유래로 확인된 경우에는 천연유래로 인정하고 있다<sup>1)</sup>. 또한 프로피온산 및 안식향산은 동물성 원료를 제외한 원료의 비율로 환산하여 각각 0.10 g/kg 이하, 0.02 g/kg 이하로 검출된 경우에는 규정에 따라 천연유래로 인정할 수 있다<sup>1)</sup>.

식품 중 천연유래 보존료에 관한 연구는 Radin<sup>6)</sup>이 크랜베리 등에서 안식향산이 천연으로 유래한다는 연구결과를 보고하면서 시작되었으며, 식품원료 중 천연유래 보존료에 관한 연구는 주로 일본과 한국에서 지속적으로 연구되었다<sup>6-19,22)</sup>. 세계보건기구(World Health Organization, WHO)에서 안식향산은 다른 화합물의 형성에 있어 중간 생성물로서 식물에 의해 생성된다고 보고되었으며<sup>7)</sup>, 크랜베리, 아로니아 등 베리류, 참깨, 목화씨 등 견과 종실류 및 들깨 잎, 쑥갓 등 채소류에서도 다양하게 검출된다고 보고되어 있다<sup>8-10)</sup>. 프로피온산은 항균 작용이 있다고 알려져 1930년대 미국에서 빵과 치즈를 보존하는데 사용하였으며<sup>23)</sup>, 지방산의 산화에 의해서 중간 대사산물로 발생한다고 보고되었다<sup>11)</sup>. 한국에서 프로피온산 관련 연구는 1980년 Kim 등<sup>12)</sup>이 한국 재래식 간장의 맛 성분을 연구하면서 프로피

\*Correspondence to: Soon Ho Lee, Food additives and Packaging Division, National Institute of Food and Drug Safety Evaluation, Cheongju 28159, Korea  
Tel: +82-43-719-4361, Fax: +82-719-4350  
E-mail: leesh13@korea.kr

Copyright © The Korean Society of Food Hygiene and Safety. All rights reserved. The Journal of Food Hygiene and Safety is an Open-Access journal distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

온산이 검출되었다고 보고한 연구를 시작으로 지속적으로 식품 원료 및 가공식품 중 천연유래 프로피온산 관련하여 연구가 진행되었다. 2010년에 Lee 등<sup>13)</sup>은 한국에서 유통 중인 액젓, 청국장, 젓갈 등 발효식품 및 한약재 중 천연 유래 프로피온산에 대하여 보고하였으며, 2014년 Back 등<sup>14)</sup>은 솔잎, 망개잎, 쑥 등 식물류에서 프로피온산을 분석한 결과, 모시잎에서 프로피온산이 검출되었다고 보고하였다. 2019년 Yun 등<sup>10)</sup>은 한국에서 유통 중인 들깨잎, 달래, 더덕 등 채소류 및 깻잎 절임 등 절임류에 대하여 천연유래 보존료에 대하여 보고하였다.

식품 원료에 대한 천연유래 보존료 관련 연구는 그동안 많이 진행되었고 안식향산, 프로피온산에 대한 천연유래 인정범위를 지정하고 있으나 식품 원료가 다양하여 지속적인 연구가 필요한 실정이다. 한국 식품의약품안전처에서는 식품 원료에 대하여 지속적으로 연구를 진행해 오고 있으며<sup>16-19)</sup>, 본 연구에서는 한국에 유통되고 있는 식품 이외에 다른 용도로 사용이 가능한 농·임산물 81품목을 대상으로 안식향산, 소브산, 프로피온산에 대한 모니터링을 실시하여 천연유래 여부를 판단할 수 있는 근거자료를 마련하고자 하였다.

## Material and Methods

### 실험재료

대상 시료는 수입식품 등 검사에 관한 규정에 명시되어 있는 식품 이외에 다른 용도로 사용이 가능한 농·임산물 중 83품목을 대상 시료로 하여 총 497건을 구입하였다<sup>5)</sup>. 시료의 구입은 전국 약령시장 및 온라인을 통하여 농산물 또는 임산물로 표시된 것에 한하여 2021년 2월부터 2022년 8월경 구입하였고, 분쇄기(Blixer 5 plus, Robot Coupe, Vincennes, France)를 이용하여 잘게 분쇄 후 -20°C 냉동고에서 보관하면서 보존료 함유량 분석에 사용하였다.

### 표준품 및 시약

보존료 함량 조사를 위해 안식향산(benzoic acid), 소브산(sorbic acid), 프로피온산(propionic acid) 표준품과 내부 표준물질 크로톤산(crotonic acid)은 Sigma-Aldrich사 (St. Louis, MO, USA)에서 구입하여 사용하였다. 시료전처리 및 추출용매인 에탄올(ethanol)과 아세토니트릴(acetonitrile)은 Merck사(Frankfurt, Germany)의 제품을 사용하였고, 테트라부틸암모늄(tetrabutylammonium hydroxide, TBA-OH)와 인산(phosphoric acid)은 Sigma-Aldrich사(St. Louis, Mo, USA)에서 구입하여 사용하였다. 정제수는 Mili-Q ultrapure water purification system (US/A56210-857, Milipore Co., Billerica, MA, USA)을 이용한 18 MΩ-cm 수준의 정제수를 사용하였다.

### 표준용액 조제

안식향산과 소브산 표준품 100 mg을 정밀히 달아 100 mL 용량 플라스크에 각각 넣고 메탄올을 가하여 완전히 혼합 후 100 mL로 정용하여 농도가 1,000 mg/L가 되도록 하였다. 이를 메탄올로 희석하여 안식향산과 소브산의 표준용액의 농도가 0.5-100 mg/L가 되도록 조제하여 사용하였다. 프로피온산 표준품 100 mg을 정밀히 달아 100 mL 용량 플라스크에 넣고 아세톤을 가하여 완전히 혼합 후 100 mL로 정용하여 농도가 1,000 mg/L가 되도록 하였다. 크로톤산 100 mg을 정밀히 달아 증류수를 가하여 혼합 후 100 mL로 정용하여 1,000 mg/L가 되도록 하여 내부표준물질로 하였다. 프로피온산 1,000 mg/L을 아세톤으로 희석하여 표준용액의 농도가 0.5-100 mg/L가 되도록 조제하고, 내부표준물질의 농도는 100 mg/L이 되도록 가하여 사용하였다.

### 전처리 방법

전처리 방법은 식품의약품안전처의 식품의 기준 및 규격 중 보존료 시험법을 응용하였으며<sup>5)</sup>, 용매추출 후 카트리지를 이용하여 정제과정이 포함된 방법으로 matrix가 복잡한 식품원료에서 미량의 보존료 함량까지 분석 가능한 전처리 방법을 확립하였다. 전처리는 시료 5.0 g을 정밀히 달아 50 mL 용량플라스크에 넣고 에탄올을 가하여 50 mL로 한다. 30분간 초음파로 추출 후 원심분리기를 이용하여 4,000 rpm에서 10분간 원심분리하였다. 미리 메탄올 5 mL와 물 5 mL로 C<sub>18</sub> SPE 카트리지(Waters, MA, USA)를 활성화시킨 후 추출액 5 mL를 1-3 mL/min의 속도로 통과시키고 메탄올 5 mL를 같은 속도로 통과시켜 나온 액을 합쳐 nylon 0.2 μm 멤브레인 필터(membrane filter)로 여과하여 유리 재질의 용기(vial)에 담아 시험용액으로 사용하였다.

### 기기분석조건

소브산과 안식향산 정량 분석을 위하여 HPLC-DAD (1200 series; Agilent, Santa Clara, CA, USA)를 사용하였으며, 칼럼은 Capcell pak MF-C<sub>8</sub> (4.6 mm×150 mm, 5 μm, Phenomenex, CA, USA)을 사용하였다. 이동상 A는 0.1% phosphoric acid가 함유된 0.1% TBA-OH, 이동상 B는 아세토니트릴을 선택하여 기울기 용리 방식을 선택하였다 (Table 1). 소브산, 안식향산의 정성 분석을 위해 액체크로마토그래프-질량분석기(6495 Triple Quad; Agilent, Santa Clara, CA, USA)를 사용하였고, 분석용 칼럼은 XBridge BEH-C<sub>18</sub> (2.1 mm×100 mm, 2.5 μm, Waters)을 사용하였다. 이동상은 0.1% acetic acid가 포함된 10 mM ammonium acetate (A)와 acetonitrile (B)를 사용하였다. Electro-spray ionization (ESI)법의 negative ion mode로 MS조건을 최적화 하였으며, multiple reaction monitoring (MRM) 조건으로 분석하였다(Table 2). 프로피온산의 정량 분석을 위하여 GC-FID (GC-2030; Shimadzu, Kyoto, Japan)를 사용하

**Table 1.** HPLC-DAD conditions for analysis of benzoic acid and sorbic acid

Instrument	HPLC-DAD (Agilent Technologies 1200 series)						
Column	Capcell pak MF-C <sub>8</sub> (4.6 mm×150 mm, 5 μm)						
	A: 0.1% phosphoric acid in 0.1% TBA-OH						
	B: Acetonitrile						
Mobile phase	Time (min)	0	2.5	7.0	12.0	12.1	17.0
	A(%)	75	75	65	60	10	10
	B(%)	25	25	35	40	90	90
Wavelength	235 nm						
Flow rate	1 mL/min						
Injection volume	10 μL						
Column temp.	40°C						

**Table 2.** Analytical conditions of LC-MS/MS for benzoic acid and sorbic acid

Parameter	Conditions						
Instrument	HPLC (Agilent Technologies 1200 series)						
	Mass Spectrometry (Agilent Technologies 6495 Triple Quad)						
Ionization mode	Electrospray ionization (ESI, negative)						
Column	Waters Xbridge BEH-C <sub>18</sub> column (2.1 mm×100 mm, 2.5 μm)						
Column temp.	40°C						
Flow rate	0.3 mL/min						
Injection volume	2 μL						
	A: 0.1% acetic acid in 10 mM ammonium acetate						
	B: Acetonitrile						
Mobile phase	Time(min)	0.0	3.0	7.0	10.0	10.1	12.0
	A (%)	90	90	10	10	90	90
	B (%)	10	10	90	90	10	10
Gas	N <sub>2</sub>						
Gas temp.	230°C						
Analysis mode	MRM						
Capillary voltage	3000 V						
Cone voltage	80 V (benzoic acid), 75 V (sorbic acid)						
Collision energy	3 eV (benzoic acid), 2 eV (sorbic acid)						
Precursor /product ion (m/z) <sup>1)</sup>	121/77 (benzoic acid), 111/67 (sorbic acid)						

<sup>1)</sup>Derived from [M-H].

였으며 칼럼은 HP-FFAP (0.32 mm i.d×30 m, 0.25 μm, Agilent)을 사용하였다(Table 3). 프로피온산 정성 분석을 위해 기체크로마토그래프-질량분석기 (GCMS-QP2010 Plus; Shimadzu)를 사용하였으며, 칼럼은 GC-FID와 동일한 HP-

**Table 3.** GC-FID conditions for analysis of propionic acid

Instrument	GC-FID (Shimadzu GC-2030)
Column	HP-FFAP (0.32 mm I.D×30 m, 0.25 μm)
Oven temp.	60°C (4 min) <sup>o</sup> C→28°C/min→115°C →20°C/min→240°C (5 min)
Injection temp.	230°C
Detector temp.	250°C
Injection volume	1 μL
Split ratio	Splitless
Carrier gas, flow	Nitrogen, 2.80 mL/min

**Table 4.** Analytical conditions of GC-MS for propionic acid

Instrument	GC (Shimadzu GC-2010)
	MASS spectrometry (Shimadzu GC-MS-QP2010 Plus)
Column	HP-FFAP (0.32 mm I.D. × 30 m, 0.25 μm)
Oven temp.	60°C (4 min)→28°C/min→110°C →25°C/min→220°C
Injector temp.	230°C
Interface temp.	230°C
Injection volume	1 μL
Split ratio	Splitless
Carrier gas, flow	Helium, 1.5 mL/min
Ionization mode	EI
Electron impact mode	70 eV
Selected ion (m/z)	74, 57, 45
MS ion source temp.	230°C

FFAP (0.32 mm i.d×30 m, 0.25 μm, Agilent)를 사용하였고 세부 조건은 Table 4와 같다.

### 시험법 유효성 검증

시험법의 유효성 검증은 AOAC guideline<sup>15)</sup>에 따라서 직선성(linearity), 검출한계(limit of detection) 및 정량한계(limit of quantitation), 회수율(recovery)을 구하여 유효성을 검증하였다. 유효성 검증에 관련된 실험은 모두 3반복으로 수행하였다. 안식향산과 소브산, 프로피온산 모두 0.5-100 mg/kg의 농도에서 검량선을 작성하여 직선성을 평가하였으며, 직선성의 결과는 상관계수(correlation coefficient, r<sup>2</sup>)로 표현하였다. 검출한계와 정량한계는 3.3×σ/s (σ: standard deviation, s: slope)로 산출하였다. 분석방법의 정확한 평가를 위한 분석성분의 회수율 시험은 식품 이외에 다른 용도로 사용이 가능한 농·임산물을 부위별로 열매, 잎, 줄기, 꽃, 뿌리, 씨앗, 균핵 등 기타부위로 분류하여 각각 산사, 사철쭉, 겨우살이, 칩꽃, 황기, 연씨, 복령을 시료로 하였다. 7종의 시료에 5, 20, 40 mg/kg이 되도록 표준물질을 첨가한 후 전처리

과정을 거쳐 3회씩 분석하여 각 농도를 구한 다음 첨가 농도 대비 회수된 농도를 계산하여 회수율을 측정하였다.

## Results and Discussion

### 시험법 유효성 검증 결과

안식향산, 소브산, 프로피온산의 직선성은 상관계수( $r^2$ ) 값이 0.999 이상으로 확인되었다(Table 7). 안식향산의 검출한계와 정량한계는 각각 0.35, 1.05 mg/kg 이었고, 소브산과 프로피온산의 검출한계와 정량한계는 각각 0.26, 0.80 mg/kg 및 0.27, 0.80 mg/kg으로 측정되었다(Table 7). 회수율은 안식향산, 소브산, 프로피온산 각각 82.4-113%, 92.2-115%, 87.4-117%로 측정되었고, 3회 반복하여 얻은 표준편차를 평균값으로 나눈 상대표준편차(relative standard deviation, RSD)는 7.7% 이하로 양호한 결과를 보였다(Table 5-7). 이러한 결과는 AOAC guideline에서 제시하는 범위에 만족하여 시험법의 적합성을 확인할 수 있었다<sup>15)</sup>.

### 안식향산 함량

식품 이외에 다른 용도로 사용이 가능한 농·임산물 중 안식향산의 검출 시료 수, 검출범위 및 검출량 결과를 Table 8에 나타내었다. 총 497건 중 50건이 검출되어 검출률은 약 10.1%이었다. 굴나무 열매껍질에서 5건(ND-54.7 mg/kg), 상삼자 3건(ND-13.4 mg/kg), 치자나무 6건(ND-14.6 mg/kg), 연잎 4건(ND-43.9 mg/kg), 익모초 4건(ND-15.6 mg/kg), 영경귀 6건(1.53-15.1 mg/kg), 원지 7건(15.4-39.4 mg/kg), 작약 5건(59.4-1,057 mg/kg)이 검출되었다. 영경귀, 금은화, 원지, 작약, 계지는 모든 시료에서 검출되었으나, 굴나무 열매껍질, 상삼자, 치자나무, 연잎, 익모초는 일부 시료에서만 검출되었는데, 이는 채취시기, 채취장소, 원료의 상태 등이 실험 결과에 영향을 미친 것이라고 사료된다. 굴나무 열매 껍질의 안식향산 함량 결과는 2014년 한국 식품의약품안전처의 “식물성 원료 중 천연유래 카페인 함유량 조사연구” 연구결과<sup>16)</sup> 및 2015년 한국 식품의약품안전처의 “과일류 및 향신료 중 천연유래 식품첨가물 함유량 조사” 연구결과<sup>8)</sup>와

**Table 5.** Linearity ( $R^2$ ), limit of detection (LOD), limit of quantification (LOQ) and recovery of benzoic acid

Sample	Concentration spiked (mg/kg)	Recovery (%)±RSD <sup>1)</sup> (%) (n=3)	$R^2$	LOD <sup>2)</sup> (mg/kg)	LOQ <sup>3)</sup> (mg/kg)
Mountain hawthorn	5	106±1.9	1.0000	0.35	1.05
	20	113±0.3			
	40	96.5±4.8			
Capillary wormwood	5	105±1.0			
	20	109±7.4			
	40	90.4±4.7			
Korean mistletoe	5	95.5±4.6			
	20	103±2.4			
	40	98.3±4.9			
Poria cocos wolf	5	107±3.0			
	20	104±1.3			
	40	102±3.3			
East asian arrow root	5	86.4±7.1			
	20	102±3.0			
	40	94.2±0.5			
<i>Astragalus membranaceus</i> Bunge	5	82.4±1.6			
	20	91.4±3.0			
	40	95.6±1.8			
Sacred Lotus Seed	5	89.1±3.8			
	20	84.1±5.9			
	40	88.3±6.5			

<sup>1)</sup>RSD (%): relative standard deviation.

<sup>2)</sup>LOD: limit of detection=3.3  $\sigma$ / S.

<sup>3)</sup>LOQ: limit of quantitation=10  $\sigma$ / S.

$\sigma$ =the standard deviation of the response.

S=the slope of the calibration curve.

**Table 6.** Linearity ( $R^2$ ), limit of detection (LOD), limit of quantification (LOQ) and recovery of sorbic acid

Sample	Concentration spiked (mg/kg)	Recovery (%)±RSD (%) (n=3)	$R^2$	LOD (mg/kg)	LOQ (mg/kg)
Mountain hawthorn	5	100±3.6	1.0000	0.26	0.80
	20	98.9±0.3			
	40	96.4±1.9			
Capillary wormwood	5	104±3.5			
	20	114±4.7			
	40	98.4±4.8			
Korean mistletoe	5	92.2±4.9			
	20	103±1.5			
	40	99.8±4.9			
Poria cocos wolf	5	111±3.6			
	20	105±1.2			
	40	102±3.4			
East asian arrow root	5	111±2.2			
	20	106±2.2			
	40	106±0.8			
<i>Astragalus membranaceus</i> Bunge	5	97.3±8.5			
	20	106±3.8			
	40	115±3.3			
Sacred Lotus Seed	5	109±2.3			
	20	97.4±4.8			
	40	108±7.7			

**Table 7.** Linearity ( $R^2$ ), limit of detection (LOD), limit of quantification (LOQ) and recovery of propionic acid

Sample	Concentration spiked (mg/kg)	Recovery (%)±RSD (%) (n=3)	$R^2$	LOD (mg/kg)	LOQ (mg/kg)
Mountain hawthorn	5	90.4±2.0	0.9999	0.27	0.80
	20	101±4.4			
	40	117±3.4			
Capillary wormwood	5	88.5±2.3			
	20	91.8±2.8			
	40	91.8±1.3			
Korean mistletoe	5	94.6±4.2			
	20	91.7±3.3			
	40	90.2±0.5			
Poria cocos wolf	5	87.4±1.9			
	20	93.8±3.8			
	40	97.0±3.6			
East asian arrow root	5	105±1.7			
	20	103±0.8			
	40	105±0.1			
<i>Astragalus membranaceus</i> Bunge	5	113±1.5			
	20	113±0.8			
	40	107±9.1			
Sacred Lotus Seed	5	95.9±7.2			
	20	105±5.6			
	40	112±1.9			

**Table 8.** Range and mean concentration of benzoic acid, sorbic acid and propionic acid of 497 samples with 81 commodities

Commodity	No. of Sample	Benzoic acid				Sorbic acid				Propionic acid			
		Detected Sample	Range (mg/kg)	Mean±SD (mg/kg)	Detected Sample	Range (mg/kg)	Mean±SD (mg/kg)	Detected Sample	Range (mg/kg)	Mean±SD (mg/kg)	Detected Sample	Range (mg/kg)	Mean±SD (mg/kg)
Silver vine fruit	6	0	ND <sup>1)</sup>	ND	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND
Unishiu Orange fruit peel	6	5	ND-54.7	23.9±20.2	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND
<i>Rosa laevigata</i> Michaux fruit	6	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND
Korean blackberry	6	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND	3	ND-26.6	11.0±12.5
Weeping white mulberry fruit	7	3	ND-13.4	3.70±6.21	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND
Erect hedgeparsley fruit	6	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND
Mountain hawthorn fruit	8	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND
Star anise fruit	6	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND
Five-flavor magnolia vine fruit	6	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND
Multiflora rose fruit	7	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND
<i>Gardenia jasminoides</i> Ellis fruit	7	6	ND-14.6	8.99±6.33	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND
Long pepper fruit	6	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND
<i>Sophora japonica</i> L. fruit	6	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND
Liquat leaves	6	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND
Capillary wormwood	6	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND
Shiny bugleweed	6	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND	4	ND-60.5	27.2±24.7
Heartleaf Houttuynia	6	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND
Sacred Lotus leaves	6	4	ND-43.9	19.0±19.9	0	ND	ND	0	ND	ND	6	32.5-69.0	44.1±13.1
Chinese motherwort	6	4	ND-15.6	6.50±6.33	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND
Chinese arbor vitae leaves	7	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND	7	16.3-38.2	24.5±7.33
Korean mistletoe branch	7	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND	4	ND-40.2	16.4±16.7
Cassia stem bark	8	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND
Myrrha	6	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND	6	21.1-175	64.8±57.0
Tiger Lily bulbs	6	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND
Weeping white mulberry branch	6	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND
Large-fruit elm bark	6	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND
Golden-and-silver flower stem	6	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND	6	16.1-24.4	18.7±3.30
<i>Chrysanthemum zawadskii</i> Herbich var. <i>latilobum</i> (Maxim.)	9	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND
Poria cocos Wolf	7	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND

Table 8. (Continued) Range and mean concentration of benzoic acid, sorbic acid and propionic acid of 497 samples with 81 commodities

Commodity	No. of Sample	Benzoic acid			Sorbic acid			Propionic acid		
		Detected Sample	Range (mg/kg)	Mean±SD (mg/kg)	Detected Sample	Range (mg/kg)	Mean±SD (mg/kg)	Detected Sample	Range (mg/kg)	Mean±SD (mg/kg)
Ussuri thistle whole plant	6	6	1.53-15.1	7.18±4.98	0	ND	ND	0	ND	ND
Corn silk	6	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND
Prickly castor oil tree bark	7	0	ND	ND	0	ND	ND	3	ND-39.0	14.5±18.4
<i>Aquilaria agallocha</i> Roxburgh	6	0	ND	ND	0	ND	ND	1	ND-34.3	5.72±14.0
<i>Glycyrrhiza uralensis</i> Fischer rhizome	6	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND
Big blue lilyturf	6	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND
Common Ginger rhizome	7	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND
East Asian arrow root?	6	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND
<i>Chrysanthemum morifolium</i> Ramat flower	5	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND
Golden-and-silver flower bud	5	5	12.1-153	55.5±56.3	0	ND	ND	0	ND	ND
Lilac self-heal flower stalk	5	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND
East Asian arrow root flower bud	6	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND
<i>Schizonepeta tenuifolia</i> Briquet	5	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND
Common reed rhizome	5	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND
Galangal rhizome	5	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND
<i>Angelica tenuissima</i> rhizome	5	0	ND	ND	0	ND	ND	5	20.6-51.1	40.8±11.8
Chinese Matrimony Vine root	5	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND
Balloon-flower root	5	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND
Dan-shen root	5	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND
Manchurian angelica root	5	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND
Pilose bellflower root	9	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND
Wilford's swallow-wort	7	0	ND	ND	0	ND	ND	2	ND-46.6	11.3±19.8
Weeping white mulberry bark	7	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND
Three-leaf ladybell root	5	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND
East Asian mountain yam rhizome	5	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND
<i>Atractylodes macrocephala</i> Koidzumii rhizome	7	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND
Adhesive Rehmannia	5	0	ND	ND	0	ND	ND	5	19.4-23.1	20.7±1.46
Grass-leaf sweet flag rhizome	6	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND
Oriental chaff flower root	6	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND

**Table 8.** (Continued) Range and mean concentration of benzoic acid, sorbic acid and propionic acid of 497 samples with 81 commodities

Commodity	No. of Sample	Benzoic acid				Sorbic acid				Propionic acid			
		Detected Sample	Range (mg/kg)	Mean±SD (mg/kg)	Detected Sample	Range (mg/kg)	Mean±SD (mg/kg)	Detected Sample	Range (mg/kg)	Mean±SD (mg/kg)	Detected Sample	Range (mg/kg)	Mean±SD (mg/kg)
Adhesive Rehmannia(processed)	5	0	ND	ND	0	ND	ND	2	ND-84.9	22.0±36.8			
Thin-leaf milkwort root	7	7	15.4-39.4	24.2±8.19	0	ND	ND	0	ND	ND			
Peony Root	5	5	59.4-1,057	337±407	0	ND	ND	0	ND	ND			
Redroot gromwell root	11	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND			
Adhesive Rehmannia(dried)	5	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND			
<i>Atractylodes lancea</i> De Candolle rhizome	6	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND			
<i>Cnidium officinale</i> Makino rhizome	6	0	ND	ND	0	ND	ND	3	ND-127	36.5±52.2			
Cheonma root	6	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND			
Cochinchinese As-paragus tuberous root	6	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND			
<i>Polygonum multiflorum</i> Thunberg tuberous root	6	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND			
<i>Phlomis umbrosa</i> Turcz. root	6	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND			
Baikal Skullcap root	7	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND			
<i>Astragalus membranaceus</i> Bunge root	7	0	ND	ND	0	ND	ND	4	ND-46.8	23.6±22.3			
Gorgon seed	5	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND			
<i>Benincasa cerifera</i> Savi seed	6	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND			
Radish seed	8	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND			
Nut-bearing torreyia seed	8	0	ND	ND	5	ND-27.3	12.1±12.5	0	ND	ND			
<i>Amomum villosum</i> Loureiro seed	5	0	ND	ND	3	ND-19.4	11.1±10.1	0	ND	ND			
<i>Zizyphus jujuba</i> Miller var. <i>spinosa</i> Hu ex H. F. Chou seed	5	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND			
Sacred Lotus seed	5	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND			
Longan	5	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND			
Fenugreek seed	7	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND			
Cassia branch	5	5	41.1-101	57.7±24.4	0	ND	ND	0	ND	ND			
Total	497	50	ND-1,057	0.31±2.56	8	ND-27.3	5.73±50.7	61	ND-175	4.62±15.4			

ND : not detected.

비교 시 이번 연구 결과의 검출 범위 안에 들었으며, 한국 식품의약품안전처의 “주류 중 천연유래 보존료 함유량 조사 연구<sup>17)</sup>”, “건강기능식품 원료 중 천연유래 보존료 함유량 조사 연구<sup>18)</sup>” 및 “식품에 사용할 수 있는 원료 중 천연유래 보존료 함유량 조사<sup>19)</sup>”의 연구에서는 원지에서 2.10-35.0 mg/kg, 작약에서 132.0-912.8 mg/kg의 안식향산이 검출되었다고 보고하였는데 이는 이번 연구결과의 검출범위 안에 포함되었다. 따라서 본 연구결과와 값은 식품 원료 중 천연유래 보존료 함유량을 조사한 다른 연구의 결과값과 유사하여 시료에 인위적으로 첨가한 것이 아닌 원료로부터 유래된 안식향산이라고 사료된다.

**소브산 함량**

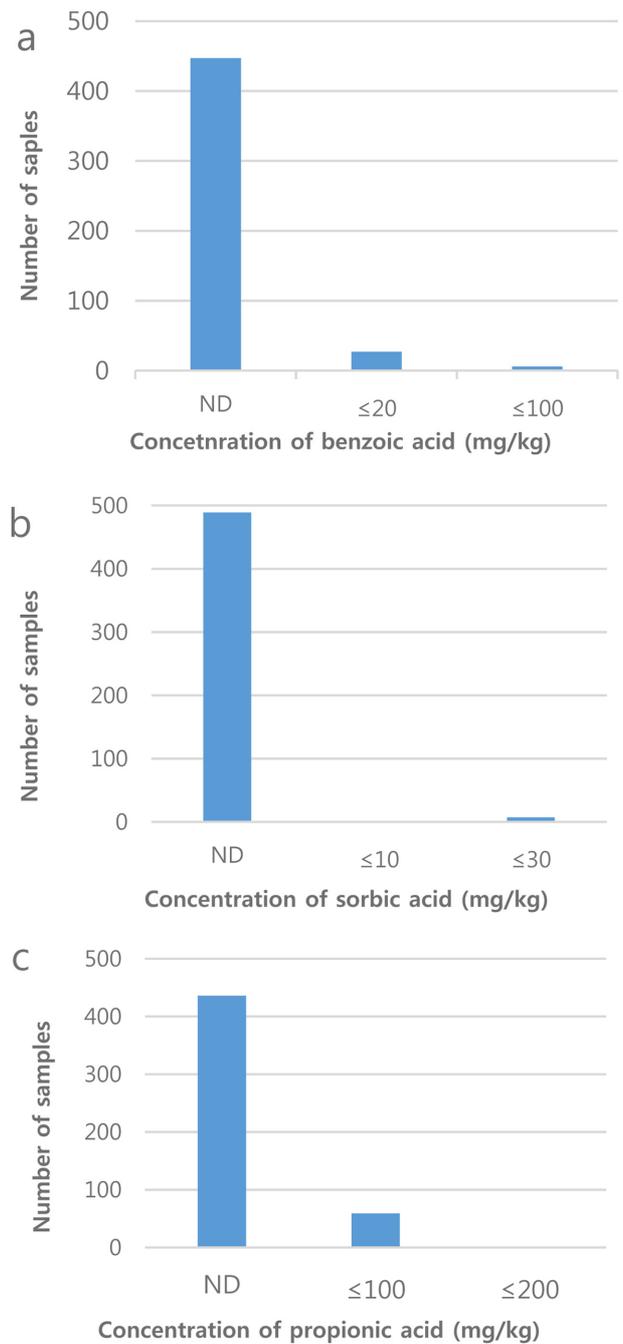
식품 이외에 다른 용도로 사용이 가능한 농·임산물 중 소브산의 검출 시료 수, 검출범위 및 검출량 결과는 Table 8에 나타내었다. 총 497건 중 씨앗류에서만 8건이 검출되어 검출률은 약 1.6%이었다. 씨앗 품목 중에서 비자에서 5건(ND-27.3 mg/kg), 사인에서 3건(ND-19.4 mg/kg) 검출되었다. 이외에 열매, 잎, 줄기, 꽃, 뿌리, 기타 부위에 해당하는 품목에서는 소브산이 검출되지 않았다. 소브산의 경우 베리류 등 과일류에서 검출될 수 있다는 일부 보고는 있으나<sup>6,8)</sup>, 그 이외의 식물성 원료 중 천연유래 소브산 관련 연구는 미비한 실정이다. 2014년 Baek 등<sup>14)</sup>이 식품 보존에 이용된 식물 21건 중 대나무잎 및 칩잎 2건에서만 각각 5.630, 24.995 mg/kg로 미량 검출되었고 그 외의 시료에서는 검출되지 않았으며, 2019년 Yun 등<sup>10)</sup>이 엽채류, 근채류, 엽경채류 등 채소류 939건에서 모두 소브산이 검출되지 않은 것 등은 본 연구의 결과와 유사하였다.

**프로피온산 함량**

식품 이외에 다른 용도로 사용이 가능한 농·임산물 중 프로피온산의 검출 시료수, 검출범위 및 검출량 결과를 Table 8에 나타내었다. 총 497건 중 61건이 검출되어 검출률은 약 12.3%이었다. 복분자에서 3건(ND-26.6 mg/kg), 엽싸리 4건(ND-60.5 mg/kg), 연잎 6건(32.5-69.0 mg/kg), 측백나무 7건(16.3-38.2 mg/kg), 겨우살이 4건(ND-40.2 mg/kg), 몰약 6건(21.1-175 mg/kg), 인동덩굴 6건(16.1-24.4 mg/kg), 음나무 수피 3건(ND-39.0 mg/kg), 칩향나무 1건(ND-34.3 mg/kg), 고분 5건(20.6-51.1 mg/kg), 백수오 2건(ND-46.6 mg/kg), 생지황 5건(19.4-23.1 mg/kg), 숙지황 2건(ND-84.9 mg/kg), 천궁 3건(ND-127 mg/kg), 황기 4건(ND-46.8 mg/kg)이 검출되었다. 프로피온산은 박테리아 발효에 의해 생성<sup>20)</sup>되거나 지방산의 산화에 의해 중간 대사산물<sup>11)</sup>, 아미노산이 분해되면서 생성되는 대사산물 중 하나로 보고<sup>21)</sup>된 것에 기인하여 일부 품목에서 미량으로 검출된 것으로 사료된다. 2015년 한국 식품의약품안전처의 “과일류 및 향신료 중 천연유래 식품첨가물 함유량 조사” 연구<sup>8)</sup>에서는 복분자

중 최대 7.67 mg/kg, 몰약 중 최대 25.71 mg/kg의 프로피온산이 검출되었다고 보고하였으며, 2011년 한국 식품의약품안전처의 “주류 중 천연유래 보존료 함유량 조사 연구<sup>17)</sup>”에서는 황기 중에서 최대 19.00 mg/kg의 프로피온산이 검출되어 본 연구결과와 검출범위 안에 포함되었다.

**식물성 원료 중 안식향산, 소브산, 프로피온산 함량 분포**  
식품 이외에 다른 용도로 사용이 가능한 농·임산물 중



**Fig. 1.** Concentration distributions of benzoic acid, sorbic acid and propionic acid.

안식향산, 소브산, 프로피온산 함량 분포를 Fig. 1에 나타내었다. 안식향산은 총 497건 중 50건(10.1%) 검출되었으며, 식품의약품안전처에서 동물성 원료를 제외한 안식향산의 천연유래 인정범위로 지정하고 있는 20 mg/kg 이하의 낮은 농도로 검출된 건수가 27건(5.4%) 이었고 100 mg/kg 이상 높은 농도로 검출된 건수는 작약 4건, 금은화 1건, 계지 1건으로 작약에서 최대 1,057 mg/kg이 검출되었다. 소브산은 497건 중 씨앗류에서만 8건(1.6%)이 검출되어 안식향산이나 프로피온산에 비해 불검출률이 가장 높았으며, 비자에서 최대 26.2 mg/kg이 검출되었다. 프로피온산은 총 497건 중 61건(12.3%)이 검출되었다. 한국 식품의약품안전처에서 동물성 원료를 제외한 프로피온산의 천연유래 인정범위로 지정하고 있는 100 mg/kg 이하의 농도로 검출된 건수가 59건(11.9%)으로 대부분 100 mg/kg 미만으로 검출되었다. 100 mg/kg 이상 높은 농도로 검출된 시료는 천궁 1건과 몰약 1건으로 총 2건이었으며 몰약에서 최대 175 mg/kg이 검출되었다.

### Acknowledgement

본 연구는 2021년도 한국 식품의약품안전처 연구개발사업(21161MFDS010)으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

### 국문요약

본 연구에서는 식품 이외에 다른 용도로 사용이 가능한 농·임산물 중 천연유래 보존료의 함유량을 조사하기 위하여 안식향산, 소브산 및 프로피온산의 함유량을 분석하였다. 식품 이외에 다른 용도로 사용이 가능한 농·임산물 중 안식향산 및 소브산 함량을 정량, 정성 분석하기 위하여 액체크로마토그래프(HPLC-DAD) 및 액체크로마토그래프 질량분석기(LC-MS/MS)를 이용하였고, 프로피온산 함량 분석을 위하여 가스크로마토그래프(GC-FID) 및 가스크로마토그래프 질량분석기(GC-MS)를 사용하였다. 에탄올을 사용하여 용매추출 후 원심분리 하여 상층액을 카트리지를 이용하여 정제하는 방법으로 전처리 방법을 확립하였고, 직선성, 검출한계, 정량한계, 회수율 측정으로 분석방법을 검증하였다. 식품 이외에 다른 용도로 사용이 가능한 농·임산물 497건을 수거하여 분석한 결과, 안식향산, 소브산, 프로피온산의 검출 범위는 각각 불검출-27.3 mg/kg, 불검출-1,057 mg/kg, 불검출-175 mg/kg이었다. 안식향산, 소브산, 프로피온산의 평균 검출량이 가장 높게 나타난 품목은 각각 작약(337 mg/kg), 비자(12.1 mg/kg), 몰약(64.8 mg/kg)이었다. 본 연구에서 확립된 분석 방법은 다양한 식품 이외에 다른 용도로 사용이 가능한 농·임산물을 대상으로 미량의 함량의 천연유래 안식향산, 소브산, 프로피온산을 분석할 수 있는 적합한 방법이며, 분석 결과는 식품 이외

에 다른 용도로 사용이 가능한 농·임산물 중 천연유래 안식향산, 소브산, 프로피온산의 함유량을 알 수 있는 근거 자료로 향후 식품 검사 시 보존료 사용기준 위반 판정으로 인한 민원제기나 국가간 무역 마찰 시 기초자료로 활용될 것으로 사료된다.

### Conflict of interests

The authors declare no potential conflict of interest.

### ORCID

Soo Bin Lee	<a href="https://orcid.org/0000-0001-7309-4771">https://orcid.org/0000-0001-7309-4771</a>
Ji Sun So	<a href="https://orcid.org/0000-0001-7291-626X">https://orcid.org/0000-0001-7291-626X</a>
Geum Jae Jeong	<a href="https://orcid.org/0000-0002-9121-851X">https://orcid.org/0000-0002-9121-851X</a>
Hye Seon Nam	<a href="https://orcid.org/0009-0004-9414-3391">https://orcid.org/0009-0004-9414-3391</a>
Jae Myeong Oh	<a href="https://orcid.org/0000-0001-6341-4989">https://orcid.org/0000-0001-6341-4989</a>
Soon Ho Lee	<a href="https://orcid.org/0009-0000-1144-3550">https://orcid.org/0009-0000-1144-3550</a>

### References

1. Ministry of Food Drug Safety (MFDS), (2023, December 21). Korean food additives codes. Retrieved from <https://various.foodsafetykorea.go.kr/fsd/#/ext/Document/FA>
2. Goldfine H., Stadtman, E.R., Propionic acid metabolism. *J. Biol. Chem.*, **235**, 2238-2245 (1960).
3. Gobetti, M., Corsetti, A., Lactobacillus sanfrancisco a key sourdough lactic acid bacterium : A review. *Food Microbiol.*, **14**, 175-187 (1997).
4. Kim, M.C., Park, H.K., Hong, J.H., Lee, D.Y., Park, J.S., Park, E.J., Kim, J.W., Song, K.H., Shin, D.W., Mok, J.M., Lee, J.Y., Song, I.S., 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. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **31**, 1144-1152 (1999).
5. Ministry of Food Drug Safety (MFDS), (2024, April 9). Korean food additives codes. Retrieved from <https://various.foodsafetykorea.go.kr/fsd/#/ext/Document/FC>
6. Radin, M.J., A note on the quantity of benzoic acid and contained in prune and cranberries. *Ind. Eng. Chem.*, **6**, 518 (1914).
7. World Health Organization (WHO), (2024, April 22). Concise international chemical assessment 26. Benzoic acid and sodium benzoate. Retrieved from <https://iris.who.int/handle/10665/42310>
8. National Institute of Food and Drug Safety Evaluation (NIFDS), 2015. Monitoring of food additives produced naturally in fruits and spices, NIFDS, Cheongju, Korea, pp. 74-105.
9. Yun, S.S., Lee, S.J., Lim, D.Y., Lim, H.S., Lee, G., Kim, M., Monitoring of benzoic acid, sorbic and propionic acid in cereal grains, nuts and seeds. *J. Food Hyg. Saf.*, **34**, 65-72 (2019).

10. Yun, S.S., Kim, J.H., Lee, S.J., So, J.S., Lee, M.Y., Lee, G., Lim, H.S., Kim, M., Naturally occurring benzoic, sorbic, and propionic acid in vegetables. *Food Addit. Contam. Part B*, **12**, 167-174 (2019).
11. World Health Organization (WHO), (2024, April 22). Food additives series 5. Propionic acid and its calcium, potassium and sodium salts. Retrieved from <https://inchem.org/documents/jecfa/jecmono/v05je16.htm>
12. Kim, J.K., Kim, C.S., The taste components of ordinary Korean soy sauce. *J. Korean Agric. Chem. Soc.*, **23**, 89-105 (1980).
13. Lee, H.J., Ahn, H.J., Kang, C.S., Choi, J.C., Choi, H.J., Lee, K.G., Kim, J.I., Kim, H.Y., Naturally occurring propionic acid in foods marketed in South Korea. *Food Control*, **21**, 217-220 (2010).
14. Baek, K.A., Kang, H.K., Shin, M.H., Park, J.J., Kim, J.D., Park, S.M., Lee, M.Y., Im, J.S., A study of their levels of natural preservatives in wild plants. *Korean J. Food Preserv.*, **21**, 529-535 (2014).
15. Association of official analytical chemistry (AOAC), (2024, April 22). Official methods of analysis. Appendix F: guidelines for standard method performance requirements. Retrieved from [http://www.eoma.aoac.org/app\\_f.pdf](http://www.eoma.aoac.org/app_f.pdf).
16. National Institute of Food and Drug Safety Evaluation (NIFDS), 2014. Investigation of naturally occurring caffeine in vegetable materials, NIFDS, Cheongju, Korea, pp. 79-81.
17. National Institute of Food and Drug Safety Evaluation (NIFDS), 2011. Contents monitoring of natural preservatives in alcoholic beverages, NIFDS, Cheongju, Korea. pp. 181-199.
18. National Institute of Food and Drug Safety Evaluation (NIFDS), 2013. Contents monitoring of natural preservatives in raw materials of functional foods, NIFDS, Cheongju, Korea. pp.68-106
19. National Institute of Food and Drug Safety Evaluation (NIFDS), 2019. Monitoring of preservatives produced naturally in food raw materials, NIFDS, Cheongju, Korea. pp. 84-145.
20. Code of Federal Regulation (CFR), (2024, April 22). §184.1018 Propionic acid. Retrieved from <https://www.ecfr.gov/current/title-21/chapter-I/subchapter-B/part-184#184.1081>.
21. Environmental Protection Agency (EPA), (2024, April 22). Reregistration eligibility document propionic acid and salts list D case 4078. Retrieved from <https://archive.epa.gov/pesticides/reregistration/web/pdf/4078red.pdf>
22. Nagayama, T., Nishijima, M., Yasuda, K., Saito, K., Kamimura, H., Ibe, A., Ushiyama, H., Naoi, Y., Nishima, T., Benzoic acid in agricultural food product and processed foods. *J. Food Hyg.*, **27**, 316-325 (1986).
23. Lück, E., Jager, M., 1997. Antimicrobial Food Additives, propionic acid, 2nd ed, Springer, Berlin, Germany, pp 145-151.