

食品中 自然由來 安息香酸에 關한 研究

朴 弘 鉉 · 姜 熙 坤
食 品 衛 生 科

Study on Benzoic Acid Derived Naturally from Foods

Hong Hyun Park, Hee Gon Kang
Food Sanitation Division

=Abstract=

Benzoic acid contents that were derived naturally from beans, bean products and dairy products were investigated by gas chromatography.

Benzoic acid was showed higher contents in dairy products (yoghurt: 0.48~1.24 μ g/g, cheese: 10.96 μ g/g) than in beans and their products.

Formation of benzoic acid in fermented foods was more predominant than in non-fermented foods. Especially foods fermented by Lactobacilli were showed more notable values of benzoic acid than foods fermented by other microorganisms.

緒 論

合成添加物로서 食品에 保存效果를 주는 安息香酸은 清凉飲料나 간장以外에는 使用할 수 없도록 食品衛生法¹⁾에 明示되어있으나 自然食品中에도 널리, 分布되어

있다는 報告²⁻⁶⁾가 있어 使用이 許容되어 있지 않은 製造食品에서 安息香酸이 檢出되었을 경우 使用與否가 法的인 論難의 餘地가 있기 때문에 食品 元來에 含有되어 있는 含量이나 食品의 種類를 아는 것이 重要하다. 化學的 合成品으로 安息香酸을 添加치 아니하였을 경우에도 食品에서 檢出될 수 있는 可能性은 몇가지로 나

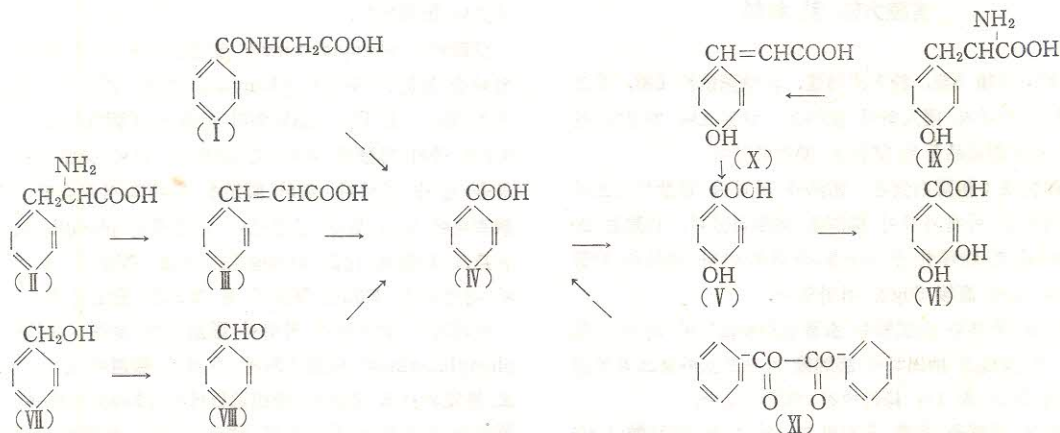


Fig. 1. Pathways for Degradation of L-Phenylalanine (II-VI) and L-Tyrosine (IX-VI), Oxidation of Benzyl Alcohol (VII-IV), and Hydrolysis of Benzoyl Peroxide (XI-IV) and Hippuric Acid (I-IV) (I) hippuric acid; (II) phenylalanine; (III) cinnamic acid; (IV) benzoic acid; (V) p-hydroxy benzoic acid; (VI) protocatechuic acid; (VII) benzyl alcohol; (VIII) benzaldehyde; (IX) tyrosine; (X) p-coumaric acid; (XI) benzoyl peroxide.

누어 생각할 수 있다.

첫째는 樹脂나 精油속에 遊離狀態 혹은 ester 形態로 存在하는 benzyl alcohol이 酸化되어 安息香酸이 생기는 경우가 있으며⁴⁾ 둘째로는 phenylalanine과 hippuric acid가 微生物에 의하여 分解될 때 中間生成物로 安息香酸이 生成될 수 있으며^{2,7,8)} 또한가치 自然由來라고는 볼수 없지만 小麥粉改良劑이며 食品添加物로 許可이 되어 있는 과산화벤조일이 加水分解에 의하여 安息香酸이 되는 경우⁹⁾도 使用與否에 대한 問題가 惹起될 수 있다.

日本에서는 大部分의 小麥粉은 約 60ppm程度의 安息香酸을 含有하고 있다고 생각하고 있어 그들을 原料로 하는 食品에서 安息香酸을 試驗할 때 充分한 考慮가 必要하다고 하였다.¹⁰⁾

또 phenylalanine과 構造가 類似한 tyrosine도 確認은 되지 않았지만 或種의 微生物에 의하여 分解生成物로 安息香酸이나 그 ester化合物이 生成될 可能性도 排除할 수 없다. 위와같이 安息香酸이 人爲的, 化學的 合成이나 分解에 의하지 아니하고도 食品에 存在할 可能性을 圖表로 表示하면 圖 1과 같다.

위와같은 可能性들은 栗崎²⁾ 등에 의하여 tracer 實驗에서 hippuric acid나 phenylalanine이 安息香酸으로 되는 것을 證明하였고 Davis¹¹⁾와 西本¹²⁾ 등은 여러 種類의 乳酸菌이 hippuric acid를 安息香酸으로 變化시키는 것을 確認하였다. 또 西島⁶⁾ 등은 醱酵食品以外の 豆類나 梅實에서도 相當量의 安息香酸을 檢出하여 우리나라에서도 安息香酸의 使用이 許可되어 있지 않은 食品에서 含量을 調査하는 것도 意義가 있으리라 생각된다.

實驗方法 및 材料

試料: 豆類 8種, 粉末清麴醬, 乳酸菌飲料 6種, 치즈 2種을 市中에서 購入하여 試料로 하였으며 간장과 된장은 家庭製造品들을 試料로 使用하였다.

試驗方法: 粗蛋白質은 常法에 의하여 定量하였으며 安息香酸은 아래와같이 檢液을 調製하였다. 豆類는 20~40mesh로 粉碎한 후 50g을 취하고 기타 食品은 均質하다고 보아 直接 50g을 취하였다.

치즈를 除外한 全試料는 水蒸氣蒸溜法¹³⁾에 의하여 蒸溜한 후 溶媒로 抽出하여 濃縮後 가스 크로마토그래피用 試料로 하고 表 1의 條件에서 測定하였다.

치즈는 脂質을 多量 含有하고 있고 또 脂肪酸이 安息香酸과 같이 酸性狀態에서 水蒸氣蒸溜할 때 比較의 多量이 分離되는 抵級脂肪酸이 많기 때문에 栗崎²⁾ 등이 使用한 溶媒抽出法을 使用하였다.

Table 1. Operating Condition of Gas Chromatography

Detector	FID
Column	5% DEGS-PS, ϕ 3mm \times 2m on chromosorb AW stainless steel
Temperature	Column: 145°C Detector: 200°C Injection port: 200°C
Carrier Gas	N ₂
Flow Rate	60ml/min
Chart Speed	5mm/min
Sample Size	3 μ l

結果 및 考察

豆類中の 安息香酸의 含量: 강남콩外 7種의 豆類에서 安息香酸含量은 表 2에서 보는 것과같이 黃大豆에서 가장 많이 檢出되었으며 綠豆와 黑大豆에서 그 다음으로 많은 量을 보였다. 가장 적게 檢出된 것은 生豌豆에서 痕跡以下를 보여 이것은 水分을 多量 含有하고 있는데도 큰 原因이 있는 것으로 보인다. 또한 安息香酸이 多量 檢出된 試料는 phenylalanine의 含量이 높은 傾向을 보여 栗崎²⁾ 등과 Moore¹⁴⁾ 등이 主張한 바와같이 phenylalanine이 安息香酸의 前驅物質의 役割을 한다는 報告를 뒷받침해주고 있다 하겠다. 本調査의 結果는 西島⁶⁾ 등이 豆 및 豆加工品에서 調査한 含量과 거의 같은 結果를 보였으나 豌豆에서만은 큰 差異를 보여 西島 등의 實驗에 使用된 것이 乾豌豆가 아니었다 推測된다.

豆類에서 phenylalanine과 安息香酸과 어떤 連關性이 있나를 確認키 위하여 phenylalanine을 同一하게 했을 경우(表 2, E/D) 安息香酸의 含量은 相對數值로 0.5~0.7로 콩의 種類에 따라 큰 差異가 없이 恒常性이 있음을 알 수 있었다. 위의 假定을 옳다고 생각하면 現在 調査되어 있지 않은 검정콩이나 팥콩의 phenylalanine 含量도 總窒素 1g당 340mg 附近으로 推定할 수 있으며 검정팥은 300mg 前後가 될 것으로 推定된다.

위와같이 微生物에 의하여 醱酵되지 않은 食品에서 phenylalanine과 安息香酸의 含量이 關連이 있는 것으로 推定되어도 蒸溜나 推出過程에서 phenylalanine이 分解되는 것으로는 생각되지 않으며 단지 植物의 蛋白質의 代謝中 中間生成物로 存在하여 있거나 benzaldehyde系統이 推出過程에서 酸化되면서 安息香酸으로 變換된 것이 아닌가 생각된다.

豆類加工品中の 安息香酸의 含量: 豆類加工品은 주

Table 2. Amount of Benzoic Acid and the Relative Chemical Composition in Beans

Samples	A Protein %	B Total Nitrogen g/100g EP ^a	C Phenylalanine ^b mg/g TN ^c	D Phenylalanine mg/100g EP	E Benzoic Acid μg/g sample	$\frac{E}{D} \times 1000$
Kidney bean	19.2	3.36	343	1111	0.62	0.56
Mungbean	23.9	4.19	344	1259	0.87	0.69
Soybean yellow	41.2	7.22	341	2043	1.02	0.50
Soybean black	41.8	7.32	— ^d	—	0.86	
Soybean brown	36.2	6.34	—	—	0.64	
Small Red bean	23.5	4.12	335	369	0.22	0.60
Small black bean	22.5	3.94	—	—	0.18	
Peas	3.6	0.63	200	144	TR ^e	

a: Edible portion

b: According to food composition tables published by Office of Rural Development

c: Total nitrogen

d: Uninformed

e: below 0.01ppm

Table 3. Amount of Benzoic Acid and the Relative Chemical Composition in Bean Products

Samples	Protein %	Total Nitrogen g/100g EP ^a	Phenylalanine ^b mg/g TN ^c	Phenylalanine mg/100g EP	Benzoic Acid μg/g sample
Fermented soybean paste	10.9	1.91	272	593	2.84
NATTO fermented soybean, powdered	29.8	5.22	— ^d	—	2.70
Soybean sauce	4.5	0.79	210	193	3.98

See footnote Table 2

로 醱酵食品으로 安息香酸의 含量은 表 3에서와 같이 蛋白質含量이 豆類에 比하여 떨어지면서도 높은 數値를 보여 微生物에 의한 phenylalanine의 分解를 豫測할 수 있었다. 本調査에서 實施한 加工品은 試料數가 적고 試料의 熟成條件이나 期間을 標準化시킬 수 없기 때문에 差異點에 대한 斷定은 어려우나 간장은 다른 加

工品보다 훨씬 높은 값을 보여 蛋白質의 含量을 同一條件으로 했을 경우 安息香酸의 含量이 3倍以上을 나타낸 것은 간장의 熟成에 關與하는 微生物이 phenylalanine의 分解에 더욱 效果의이 아니었나 생각된다.

西島⁶⁾ 등이 日本에서 調査한 된장중의 安息香酸의 含量도 0.35~11.6μg/g 程度의 多樣한 分布를 보여준것

Table 4. Amount of Benzoic Acid and the Relative Chemical Composition in Milk Products

Samples	Protein %	Total Nitrogen g/100g EP ^a	Phenylalanine ^b mg/g TN ^c	Phenylalanine mg/100g EP	Benzoic Acid μg/g sample
Yoghurt A	2.1	0.33	280	93	1.24
Yoghurt B	1.3	0.20	280	59	1.08
Yoghurt C	0.9	0.14	280	59	1.02
Yoghurt D	0.9	0.14	280	33	0.92
Yoghurt E	0.5	0.08	280	143	0.73
Yoghurt F	0.8	0.13	280	52	0.48
Cheese A	27.4	4.29	280	1211	11.66
Cheese B	26.8	4.20	280	1184	10.25

See footnote Table 2.

은 된장의 熟成度에 따라 差異가 있었던 것으로 생각된다.

乳製品中の 安息香酸의 含量: 乳製品中 乳酸菌飲料(酸乳包) 및 치즈에 대한 安息香酸의 含量은 表 4와 같다. 他食品群에 比하여 蛋白質含量이 越等히 멀어지면서도 安息香酸의 含量이 높은 것을 알 수 있다. 위 結果를 보면 乳製品에서는 phenylalanine 含量의 多少問題보다 酸乳에 對한 微生物에 의한 영향이 크다고 생각된다.

豆類加工品과 같은 酸乳食品도 微生物에 의한 安息香酸의 生成을 推測할 수 있지만 乳製品 酸乳熟成時에 關與하는 微生物은 醗酵活性이 크다고 하겠다.

이러한 事實은 Davis¹¹⁾가 人間의 口腔으로부터 分離한 Lactobacilli 中에 相當數가 馬尿酸을 分解하여 安息香酸을 生成시키는 能力이 있음을 證明하였고 栗崎²⁾ 등도 치즈製造用 原料乳中의 馬尿酸이 前驅物質이 되어 乳酸菌을 주조한 代謝의 生成物로서 安息香酸이 生成된다고 하였다. 西本¹²⁾ 등은 20種 가까운 乳酸菌이 馬尿酸의 分解能力이 있고 그 中에 Streptococcus Lactis가 가장 強力한 能力을 보인다고 하였다.

日本에서는 酸乳에서 5~20 μ g/g 程度를 含有하고 있는 것으로 認定하고 있으나¹⁵⁾ 本調査에서는 熟成이나 乳酸菌數, 蛋白質含量 自體의 差異에 起因한 것으로 생각된다. 치즈에서는 11 μ g/g 程度가 檢出되었으나 國內生産品이 적고 또 種類가 單調로와 外國과 比較할 만한 充分한 資料는 얻을 수 없었으나 世界各國 치즈를 調査한 報告에서 1.6~40.6 μ g/g이 檢出되었다는 報告²⁾가 있어 치즈의 種類나 나라에 따라서도 큰 差異가 있음을 알 수 있었다.

食品別 安息香酸含量比較: 蛋白質含量을 同一하게 하였을 때 圖 2에서 보는 것과 같이 요구르트에서 phenylalanine의 含量은 他食品群과 비슷하나 安息香酸은 현저히 높아 馬尿酸이나 phenylalanine이 微生物에 의하여 安息香酸으로 分解된 것으로 推定할 수 있으며 豆類加工品은 馬尿酸이 없고 phenylalanine의 分解 其他 前驅物質이 微生物에 의한 分解나 生成만을 豫想할 수 있기 때문에 相對적으로 볼때 含量差異가 큰 것으로 생각된다.

또한 豆類는 微生物에 의한 分解가 없기 때문에 元來存在하는 前驅物質의 成分이 安息香酸으로 變化되었을 것으로 생각되어 가장 적은 것 같다. 圖 2를 보면 豆類에서의 安息香酸含量은 豆類加工品에서 차지하는 比率이 적어 安息香酸을 生成케 하는 主要因은 微生物에 의한 分解가 큰 것으로 생각된다. 이상과 같은 結果에서 檢出된 安息香酸은 그 自體가 가지는 合成保存劑로

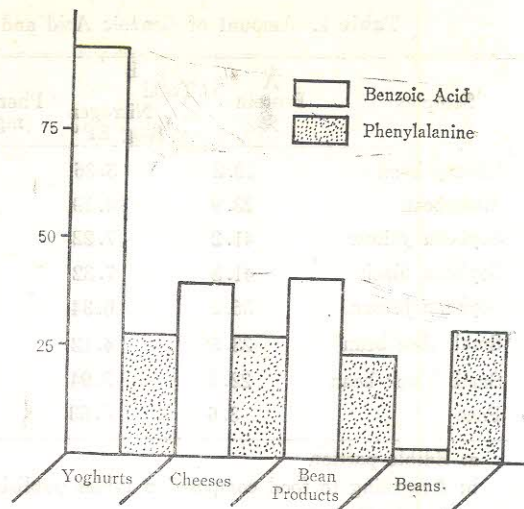


Fig. 2. Relative Comparison of Benzoic Acid and Phenylalanine in Each Food on the same Basis of Protein.

서 一般의 否定的 概念보다 오히려 製品을 有害細菌으로부터 保護해 주는 役割을 한다고 보아야 할 것이다. 단지 安息香酸이 法의 使用對象食品과 使用量이 制限되어 있어 制定에 誤謬를 범할 餘地가 많기 때문에 定量的 評價가 意義가 있다고 하겠다.

結 論

豆, 豆加工品 및 乳製品中 自然的으로 由來된 安息香酸의 含量을 調査한바 아래와같은 結論을 얻었다.

1. 調査對象試料中 乳製品은 豆類 및 그 加工品보다 安息香酸含量이 훨씬 높아 요구르트에서 0.48~1.24 μ g/g, 치즈에서 10.96 μ g/g이었다.
2. 酸乳食品에서는 酸乳치 않은 食品보다 훨씬 많은 양의 安息香酸이 檢出되었다.
3. 같은 酸乳食品일지라도 乳酸菌을 주조한 酸乳食品은 他微生物에 의한 酸乳食品보다 많은 量의 安息香酸이 檢出되었다.

參 考 文 獻

1. 保健社會部 告示 第8號(1977.2.14).
2. 栗崎純一, 笹子謙治, 津郷友吉, 山内邦男, Formation of Benzoic acid in cheese, 食衛誌. 14: 25, (1973).
3. M.S. Peterson and A.H. Johnson, Encyclopedia of Food Science. AVI publishing Co., Inc., Westport p. 296 (1978).

4. Martha Windholz, The Merk Index, 9th ed., Merck & Co., Inc., Rahway p. 142, p. 148 1976.
5. 西島基弘, 上田 工, 大西 操, 高橋尙る, 上村 尙, 中里光男, 木村康夫, 天然由來による食品中の安息香酸に關する 研究(I), 東京衛研年報, 24:249, (1972).
6. 西島基弘, 冠 正光, 高橋尙子, 上村 尙, 中里光男, 渡利優る, 木村康夫; 天然由來による食品中の安息香酸に關する研究(II), 東京衛研年報, 26:187, (1975).
7. 韓國生化學會, 實驗生化學, 6版, 探求堂, 서울 p. 188, (1976).
8. Kazuko Uchiyama, Kichitaro Kawaguchi, Tatsurokuro Tochikura and Koichi Ogata: Metabolism of Aromatic Amino Acids in Microorganisms Part III, Metabolism of Cinnamic Acid in Rhodotorula. Agr. Biol. Chem., 33:755, (1969).
9. 石館守三, 食品添加物公定書解説書, 4版, 廣川書店, 東京 B-221, (1979).
10. 谷村顯雄, 食品添加物の 分析 I, 2版, 講談社, 東京 p. 13, (1970).
11. G.H.G. Davis: The classification of Lactobacilli from the Human Mouth, J., Gen., Microbiol., 13:481, (1955).
12. 西本孝男, 上田雅彦, 田植 榮, 食衛誌, 10:410, (1969).
13. 谷村顯雄, 食品添加物の 分析 I, 2版, 講談社, 東京, p. 7, (1970).
14. Keith Moore, P.V. Subba Rao and G.H.N. Towers: Degradation of Phenylalanine and Tyrosine by Sporobolomyces roseus, Biochem., J., 106:507, (1968).
15. 西本孝男, 上田雅彦, 田植 榮, 食衛誌, 9:60, (1968).