

食品中の保存料에 関한 調査研究 (Ⅲ)

(Gas chromatography에 의한 保存料의 同時定量 및 実態 調査)

食 品 化 学 科

辛正來, 李德行, 全錫洛

A study on food preservatives (Ⅲ)

Chungrae, Shin. Dukheng, Lee. Suklak, Chun.

ABSTRACT

These experiments were designed to study the simultaneous determination of food preservatives in food. The preservative were sorbic acid, dehydroacetic acid, benzoic acid and butyl p-hydroxy benzoate and analysed by gas chromatography equipped with flame ionization detector using a column of 5% DGS - 1% H₃PO₄.

The calibration curves by peak height ratio of each preservative and acetanilide had linearity within a range from 0.5 to 4.0 ug. 156 samples of soy sauces, Korean bean pastes, bread and pickled food were examined on four kinds of synthetic preservatives. The results of examination were as follow ;

- 1) 105 samples were detected synthetic preservatives in 156 samples of soy sauces, Korean bean pastes, bread and pickled food and its rate was 67.3%.
- 2) The kinds of detected synthetic preservatives in food were dehydroacetic acid, sorbic acid, benzoic acid and butyl p-hydroxy benzoate, and its using rate in food were that butyl p-hydroxy was 28.9%, sorbic acid was 21.2%, benzoic acid was 10.9% and dehydroacetic acid was 10.3%.
- 3) In the soy sauces butyl p-hydroxybenzoate was detected in samples and its rate was 76.4%, benzoic acid was detected in 17 samples and rate was 30.9%. 14 samples were detected two kinds of synthetic preservative. Dehydroacetic acid which was not permitted of soy sauces was detected in 4 samples.
- 4) In the Korean bean pastes sorbic acid was detected in 28 samples and its rate was 58.4%, dehydroacetic acid was detected in 7 samples and its rate was 14.6%.
Two samples were detected two kinds of synthetic preservative.
- 5) In the bread dehydroacetic acid was detected in 5 samples and rate was 14.7%.
- 6) In the pickled food sorbic acid was detected in 5 samples and rate was 26.4%, butyl p-hydroxy benzoate was detected in 3 samples and rate was 15.8%.
- 7) In the permissible quantity of preservative there were very few cases which had excess quantity of preservative than permissible standard except two samples of soy sauce in butyl p-hydroxy benzoate.

1. 緒 論

오늘날 食品工業이 發達됨에 따라 食品本來의 目的을 손실하지 않는 範圍內에서 食品에 人爲的으로 添加되는 여러가지 化學的 合成品들이 있으며 그 중에서도 特別히 食品의 變質, 腐敗를 防止하고 食品의 營養價와 新鮮도를 保存할 目的으로 使用하는 保存料에 關하여 여러가지 法的規制 ①②③ 도 있으나 아직도 食品製造業者들의 無知, 또는 誤用으로 인하여 國民保健에 危害를 주고 있는 實情이다.

이에 著者들은 市中 流通食品에 대하여 前年度④⑤⑥⑦에 이어 그 使用實態를 알고져 水素 Ion 化 檢出器에

의한 Gas chromatography⑦⑧를 利用하여 保存料를 分析하여 그 結果를 報告 하고져 한다.

II. 實驗方法

1. 檢体の 採取

本 實驗에 使用한 檢體는 Table 1 과 같이 서울市內에서 市販되고 있는 醬장, 된장, 생과자류, 절임류 및 인스턴트 食品을 對象으로 保存料의 使用 可能 時期인 4월 부터 11월까지 無作為 抽出法에 의하여 採取 하고 Dehydroacetic acid(DHA), Benzoic acid(BA), Sorbic acid(SOA), 및 para-Oxybenzoic acid(POBA)의 4種의 保存料를 調査하였다.

Table 1 The number of samples collected from markets and other places.

Sample Place	Soy sauce	Korean-bean paste	Bread	Pickled food
Dong-dae-moon market	13	12	7	7
Nam-dae-moon market	17	13	8	4
Young-deung-po market	12	11	7	3
Other places	13	12	12	5
Total	55	48	34	19

2. 試料의 調製

液体 食品은 試料 50ml(保存料 5~10mg)를 取하고 固体食品은 試料 約 50 g(保存料 5~10mg)를 mixer器에 넣고 물 少量을 加하여 잘 粉碎하고 必要時에는 加熱하여 充分히 溶解시켜 液体食品 및 固体食品 모두 1 N-NaOH로 alkali性으로 하여 이것을 遠心分離 한뒤 上澄液을 取하였으며 必要時에는 濾過하여 濾液을 分液漏斗에 넣어 脂肪 및 妨害物質이 存在하고 있다고 予想 되었을때는 抽出溶媒等 量으로서 抽出 除去하였다.

다음, 10% H₂SO₄로서 酸性으로 하고 抽出溶媒 ether: pet. ether 混液(1:1) 100ml 씩으로 3回 抽出한 다음 ether層을 無水 Na₂SO₄의 Column을 通過시켜 乾燥하고 溶液을 溜去한후 殘渣를 acetone 10ml에 녹혀 試料로 하였다.

3. 裝置 및 條件

機器: 島津製 Gas chromatograph(GC-IC型)

檢出器: 水素 Ion化 檢出器(FID-IB型)

Column: U字型 stainless column(2.25 m × 3 mmφ)

Column 充填劑: 5% DGS-1% H₃PO₄

(chromosorb w. 60~80mesh)

Oven temp.: 200°C

Injection part temp.: 250°C

Detector temp.: 220°C

Gas flow.: 30ml/min. N₂

25ml/min. H₂

650ml/min. air

Chart speed: 10mm/min.

Sample : 1μl

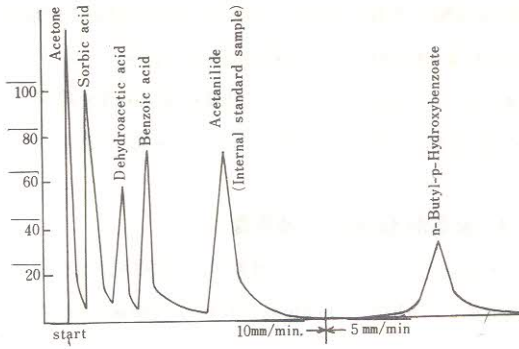


Fig 1
Typical chromatograms of preservatives

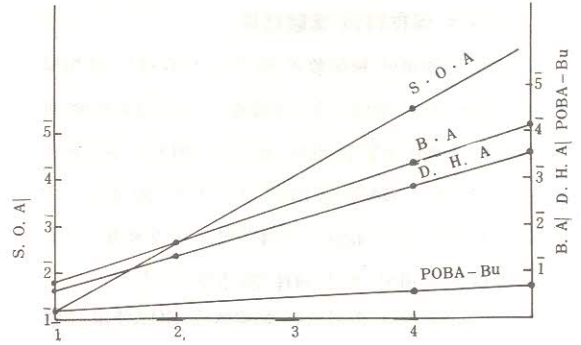


Fig 2
Calibration curves of four kinds of preservatives

4. 檢量線의 作成

Dehydro 酢酸, Sorbin 酸, 安息香酸 및 p-hydroxy 安息香酸 butyl ester 各 0.5~2.5mg/ml 의 Acetone 溶液에 内部標準物質로서 1.5mg/ml에 相當하는 acetanilide를 添加하여 標準液으로 하고 그 1 μ l를 注入 하여 chromatogram을 얻고 peak height ratio 에 의

하여 檢量線^㉑을 作成하였다.

III. 實驗結果

1. G. C.에 의한 保存料 分析

위와같은 裝置 및 條件下에서 4 種類의 保存料의 gas chromatogram은 Fig. 1 과 같으며 peak height ratio 에 의한 檢量線은 Fig. 2 와 같다.

Table 2 Result of detected synthetic preservatives form samples

Name of samples	No. of samples	No. of detected preservatives				
		S O A	D H A	B A	POBA- Bu	2 kinds of preservatives
Soy-sauce	55	—	4	17	42	14
Korean-bean-paste	48	28	7	—	—	2
Bread	34	—	5	—	—	—
Pickled food	19	5	—	—	3	—

Table 3 Frequency distribution of preservative contents in soy-sauce

Content (g/l)	D H A	B A	POBA- Bu
0 ~ 0.1	2	4	14
0.1 ~ 0.2	1	11	18
0.2 ~ 0.3	1	2	9
0.3 ~ 0.4	—	—	1
0.4 ~ 0.5	—	—	—
Mean(g/l)	0.13	0.14	0.15

2. 食品中 保存料의 實驗結果

本 實驗에 使用한 檢体數와 檢出된 保存料의 種類 및 數는 Table 2 와 같다. 즉, 4 種類의 食品 156件에 대한 保存料의 檢出實態는 간장 55件中 DHA를 使用한 것이 4件(7.3%), BA를 使用한 것이 17件(30.9%), POBA를 使用한 것이 42件, 76.4%였으며 2 種類 以上の 保存料를 使用한 것은 14件(25.5%)이었다.

된장 및 고추장에 있어서는 48檢体中 SOA使用이 28

件(58.4%), DHA 使用이 7件(14.6%)이었고 2 種類의 保存料를 使用한 것은 2件(4.2%)이었다.

●그리고 절임류에 있어서는 19檢体中 SOA使用이 5件(26.4%), POBA 使用이 3件(15.8%)이었다.

3. 食品別 保存料의 使用量

간장, 된장, 빵류 및 절임식품에서 使用한 保存料의 使用量은 Table 3, Table 4, Table 5, Table 6 과 같다.

Table 4 Frequency distribution of preservative contents in Korean-bean-paste

Content (g/kg)	SOA	DHA
0 ~ 0.2	6	7
0.2 ~ 0.4	11	—
0.4 ~ 0.6	8	—
0.6 ~ 0.8	2	—
0.8 ~ 1.0	1	—
Mean (g/l)	0.37	0.1

Table 5 Frequency distribution of preservative contents in bread

Content (g/kg)	DHA	BA	POBA-Bu
0 ~ 0.5	1	—	—
0.05 ~ 0.10	2	—	—
0.1 ~ 0.15	2	—	—
0.15 ~ 0.20	—	—	—
0.20 ~ 0.25	—	—	—
Mean (g/kg)	0.09	—	—

Table 6 Frequency distribution of preservative contents in pickled food

Content (g/kg)	SOA	DHA	POBA-Bu
0 ~ 0.05	—	—	—
0.05 ~ 0.10	1	—	2
0.10 ~ 0.15	2	—	1
0.15 ~ 0.20	2	—	—
0.20 ~ 0.25	—	—	—
0.25 ~ 0.30	—	—	—
Mean (g/kg)	0.14	—	0.15

IV. 考 察

1. G.C.에 의한 保存料의 實驗

食品中에 含有되어 있는 保存料의 檢出方法은 여러 가지 알려져 있으나^{⑩⑪⑫} 여러種類의 保存料를 同一方法으로 쉽게 抽出하여 좋은 回收率로 分析하는 데에는 아직도 問題點이 많이 있어 研究檢討를 必要로 하고 있다.

本 調査 研究에 있어서도 昨年에 이어 高感度의 水素 Ion化 檢出器를 利用한 Gas chromatograph를 使用하여 DGS-H₃PO₄系 및 SE 30系 充塡劑로서 同時定量이 可能하다는 것을 알았으며 SE-30系 보다 DGS-H₃PO₄系 充塡劑가 더욱 良好한 結果를 나타냈으며 또 實際利用 可能性을 보여주었다.

그러나 抽出時 防害物質의 混入이 있었으며 이를 除去하기 위하여 水蒸氣蒸溜法을 利用하여 보았더니 防害物質 混入을 약간 除去 할 수 있었다.

그리고 장시간에 걸친 充塡劑의 ageing으로 SOA, DHA 및 BA의 peck 중첩을 피할 수 있었다.

2. 食品 保存料의 檢出實態

Table 2와 같이 간장에 있어서 55檢体中 保存料가 檢出되지 않은 檢体는 한 件도 없었으며 모두 保存料를 使用하고 있는 實態로 保存料中에서도 파라옥시安息香酸부칠의 使用率이 가장 높았으며 그다음의 安息香酸을 使用하고 있었다. 그리고 2 種類 以上の 保存料를 使用한 것은 25.5%로 비교적 높은 使用率을 나타내고 있다. 保存料의 使用量을 볼것 같으면 디히드로 酢酸을 使用한 것이 4 件이며 使用量의 平均値는 0.13g/l으로 이 保存料를 간장에 使用할 수 없는 것으로 使用者는 關係法規에 대한 理解 不足으로 使用한 것으로 사료된다.

간장에 있어서 安息香酸의 使用量은 0.1~0.2g/l를 가장 많이 使用하고 있었으며 平均値는 0.14g/l를 使用 하고 있었는데 安息香酸의 使用 基準인 0.6g/l를 超過 使用한 것은 한件도 없었다.

그리고 파라옥시安息香酸부칠에 있어서는 가장 많이

使用하는 使用量은 0.1~0.2g/l이며 다음이 0.1g/l 이하이다.

平均値는 0.15g/l이며 使用 基準인 0.25g/l를 超過한 것은 2 件이었다.

그리고 파라옥시安息香酸부칠과 安息香酸을 共用한 것이 14 件으로 25.5%를 차지하고 있으며 그 作用限度의 規定이 不明確하여 任意로 使用하고 있기에 別途의 規制가 必要할 것으로 생각된다.

된장 및 고추장에 있어서 Table 4에서와 같이 솔빈 酸에 使用한 것이 58.4%나 되며 그 使用量은 0.2~0.4 g/kg이 가장 많으며 다음이 0.4~0.6g/kg이며 平均値는 0.37g/kg으로 使用 基準인 1 g/kg를 超過한 것은 없었다.

그리고 디히드로酢酸은 7 件으로 14.6%를 차지하였는데 7 件 모두 그 使用量은 0.2g/kg이하로 使用基準量 이하였다. 빵류에 있어서도 Table 5와 같이 34 件中에서 디히드로酢酸을 使用한것은 5 件으로(14.7%) 그 使用量은 0.05~0.15g/kg이 대부분이었다.

빵류에서 디히드로酢酸이 檢出된것은 全部 팔앙금을 포함한 빵류이며 팔앙금을 含有치 않은 빵은 없었다.

절임류에서는 솔빈산이 檢出된 것이 5 件(26.4%)으로 그 使用量은 0.05~0.2g/kg이며 平均 0.14g/kg이었다. 그리고 파라옥시安息香酸부칠은 3 件(15.8%)으로 그 使用量은 0.05~0.15g/kg이며 平均 0.15g/kg이었다.

그리고 된장, 고추장을 使用하지 않은 절임식품류에서 솔빈酸 및 파라옥시安息香酸부칠의 檢出은 製造者들이 關係法規에 대한 認識 不足에서 오는 誤用인 것으로 推測된다.

食品에 대한 保存料 使用率을 年度別로 볼것 같으면 간장에 있어서는 거의 全部가 保存料를 使用하고 있어 1971年度와 같다.

즉, 파라옥시安息香酸부칠 使用率은 1971년이 77.8%였는데 1972年度에는 76.4%로 거의 비슷 하였으며 安息香酸은 1971年度 그 使用率이 59.3%였는데 1972年度에는 30.9%로 약간 감소하였다. 된장 및 고추장에 있어서 솔빈酸의 使用率을 볼것 같으면 1971年度에는 60%였었고 1972年度에는 58.4%로 비슷하였다.

그리고 디히드로酢酸에 있어서는 1971年度에는 20%이며 1972年度에는 14.6%로 약간 감소 경향을 보였다. 또 빵류에서 디히드로酢酸의 使用率은 1971年度에서는 13.6%였었고 1972年度에서는 14.7%로 약간의 증가를 나타내었다.

V. 結 論

1972年 4月부터 11월까지 서울市内에서 市販되고 있는 食品에 대하여 保存料를 Gas chromatography를 利用하여 分析한 結果는 다음과 같다.

1) 5% DGS-1% H₃PO₄系 充塡劑를 使用하여 솔빈酸, 디히드로酢酸, 安息香酸 및 파라옥시安息香酸에 대하여 Gas chromatography로 分析한 結果 同時抽出 및 同時定量이 可能하였다.

2) 간장, 된장, 고추장, 빵류 및 절임食品類 156件中 保存料를 使用한 食品이 105件으로 67.3%의 使用率을 나타내었다.

3) 使用 保存料의 種類는 디히드로酢酸, 솔빈酸, 安息香酸, 파라옥시安息香酸부질類 등이며 그 使用率은 파라옥시안식향산부질이 28.9%로 가장 높고 그 다음이 솔빈酸으로 21.2%, 安息香酸 10.9%, 디히드로酢酸 10.3% 順이었다.

4) 간장에 있어서 파라옥시安息香酸부질이 42件 檢出로 76.4%였고 安息香酸은 17件으로 30.9%였으며 2種의 保存料를 共用한 것이 14件으로 25.5%였으며 不許用의 DHA를 使用한 것이 4件으로 7.3%였다.

5) 된장 및 고추장에 있어서는 솔빈酸이 28件으로 그 使用率은 58.4%이며 디히드로酢酸은 7件, 14.6%였다. 2種의 保存料가 同時에 檢出된것은 2件으로

4.2%였다.

6) 빵류 및 생과자류에서는 디히드로酢酸이 5件 檢出되어 使用率은 14.7%였으나 모두 팔랑금에 使用한 것이었다.

7) 절임食品類에 있어서는 솔빈酸이 5件 檢出로 26.4%였고 파라옥시安息香酸부질은 3件으로 15.8%였다.

절임類에 대한 保存料 使用은 非正常인것으로 사료된다.

8) 許用 保存料의 使用量에 있어서 各各의 保存料의 許用限度를 超過한 것은 간장에 있어서 파라옥시安息香酸을 採用한 2件이었고 기타 食品에서는 기준이내였다.

参考文献

- 1) 보건사회부: 식품위생법
- 2) 보건사회부: 식품위생법시행규칙
- 3) 보건사회부: 식품의 규격기준
- 4) 보건사회부: 식품첨가물 공정서
- 5) 박성배외2: 食品保存料에 關한 調查研究. 서울衛生研究所報 Vol. 6 P. 91(1970)
- 6) 박성배외2: 食品中の 保存料에 關한 調查研究. 서울시 衛生研究所報 Vol 7. P 103(1971)
- 7) 西本孝男外: 食品誌 6, 231, (1965)
- 8) 五十嵐日出夫: HITACHI Scientific News Vol. 13. No. 1(1970)
- 9) 舟阪渡: Gas Chromatography
- 10) 本村俊博外: 食衛誌. 9. 63. (1968)
- 11) 梅府直大外: 食衛誌. 10. 186(1969)
- 12) 日本藥学会: 衛生試驗法注解(1965)