서울特別市立衛生研究所報
Report of S.I.H.
(1971). Vol. 7. No. 7.
原著 Original

食品中의 保存料에 關한 調査研究(Ⅱ)

(G.C.에 依한 保存料의 同時定量및 그 實態調査)

食品化學科

朴聖培, 宋翰鎬, 盧弘植, 李峰子

Studies on food preservatives (Ⅱ)

(On simultaneous determination of synthetic preservatives by G.C. and their usages)

Sung-bae Park, Han-ho Song, Hong-shik Ro, Bong-ja Lee.

ABSTRACT

The simultaneous determination of sorbic acid, dehydroacetic acid, benzoic acid, and butyl p-hydroxy benzoate in food was attempted by gas chromatograph equipped with flame ionization detector, using a column of 5% DGS-1% H_3PO_4.

The calibration curves by peak height ratio of each preservative and acetanilide had linearity within a range from 0.5 to 2.5 μg. By the recovery tests, the extraction of 4 preservatives from foods was also relatively satisfactorily. 64 samples of soy sauces, Korean bean pastes and breads were examined on 4 synthetic preservatives.

The results were as follows;

1) In soy sauces, benzoic acid was detected from 16 samples, butyl p-hydroxy benzoate from 21 samples, dehydroacetic acid from 2 samples.
2) In Korean bean pastes, sorbic acid was detected from 9 samples, dehydroacetic acid was detected from 3 samples.
3) In breads, dehydroacetic acid was detected from 3 samples.

Ⅰ. 序 論

食品中의 保存料에 關하여는 그 分析法[1)~6)], 毒性問題,[7)8)] 使用實態調査[9)10)] 等을 中心으로 많은 研究가 있었으나, 食品의 多樣性과 特殊性 때문에 研究에 難路가 많다.

著者들은 西本等[11)]의 水素炎 Ion化檢出器에 依한 Gas Chromatography에 注目하여 간장, 된장, 및 빵류에 對하여 回收率을 測定하였다.

그리고 本 方法으로 市中 流通食品에 對하여 前年度[12)]에 이어 그 使用實態를 調査하였으므로 그 結果를 報告한다.

Ⅱ. 實驗方法

1. 檢體의 採取

本 調査에 使用한 檢體는 Table Ⅰ. 과 같이 서울市內에서 市販되고 있는 간장, 된장 및 빵류로서, 保存料의 大量使用이 豫測되는 7月과 그 使用이 減少될 것

으로 豫想되는 11月의 2回에 걸쳐 採取하였으며, 特히 된장과 빵류는 水分의 蒸散을 防止할 目的으로 防濕이 可能한 비닐봉투를 使用하였다.

이와 같이 採取한 檢體에 對하여

Sorbic acid (SOA), Dehydroacetic acid (DHA), Benzoic acid(BA)및 Butyl p-hydroxy benzoate(POBA-Bu)의 4種의 保存料를 調査하였다.

Table 1. **The Number of Samples from Markets and Bakeries.**

place \ sample	soy-souce	Korean-bean-paste	bread
Nam-dae-moon market	15	8	3
Dong-dae-moon market	7	4	2
Yung-Deung-po market	5	3	2
bakeries	—	—	15

2. 裝置 및 條件

機器 : 島津製 Gas Chromatograph (GC-1C型)

檢出器 : 水素炎 Ion化檢出器 (FID-1B型)

Column : U 字型 Stainless Column (2.25m)

Column 充塡劑 : 5% DGS-1% H_3PO_4

(Chromosorb W, 60~80mesh)

Column 溫度 : 200°

Carrier gas : N_2 (30ml/min, 1kg/cm²)

3. 試料의 調製

液體食品은 試料 50ml 를 取하여 H_2SO_4(1 : 1)10~15滴을 加하여 酸性으로 하고 ether-pet. ether混液(1 : 1) 100ml 씩으로 3回 抽出한 다음 ether 層을 無水 Na_2SO_4의 column 을 通過시켜 乾燥하고 溶媒를 留去한다. 殘渣를 acetone 10ml에 녹혀 試料로 하였다.

固體食品은 試料 50g 을 mixer에 넣고 H_2O 少量을 加하여 粉碎하고 N-NaOH 10~15ml 를 加하여 alkali 性으로 한 다음 均質化한다. 遠心分離하고 上澄液을 分液漏斗에 取하여 以下 液體食品과 같이 操作하여 試料를 調製하였다.

4. 檢量線의 作成

sorbin 酸, dehydro 酢酸, 安息香酸 및 p-hydroxy 安息香酸 butyl ester 各 0.5~2.5mg/ml 의 acetone 溶液에 內部標準物質로서 1.5mg/ml 에 相當하는 acetanilide 를 添加하여 標準液으로 하고 그 1μl 씩을 注入하여 chromatogram 을 얻고 peak height ratio 에 依하여 檢量線을 作成하였다.

Ⅲ. 實驗結果

1. G.C에 依한 保存料의 分析

이와같이 하여 얻은 4種 保存料의 gas chromatogram 은 Fig. 1.과 같으며 peak height ratio 에 依한 檢量線은 Fig. 2와 같았다.

또 간장, 된장 및 빵류에 對하여 그 回收率을 測定하였던 바 Table Ⅱ와 같았다.

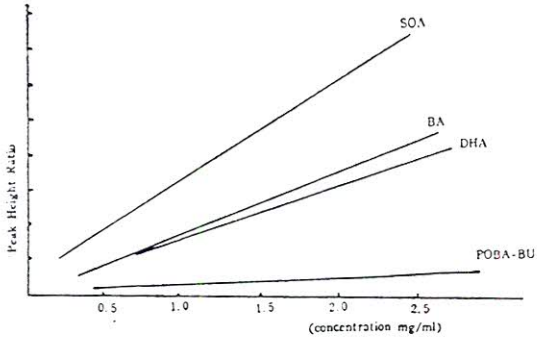

Fig 1. Calibration curves of four kinds of preservatives

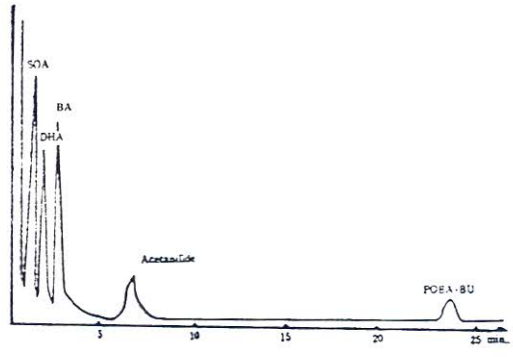

Fig 2. Typical chromatograms of preservatives

Table Ⅱ. **Recoveries of Preservatives**

preservatives / samples		SOA		DHA		BA		POBA-Bu	
		added (mg)	found (mg)	added (mg)	found (mg)	added (mg)	found (mg)	added (mg)	found (mg)
soy-sauce	1	20	17.7	20	18.5	20	19.2	20	19.4
	2	20	18.0	20	18.7	20	19.1	20	19.4
	3	20	17.9	20	18.7	20	19.2	20	19.5
average recoveries(%)		89.3		93.2		95.8		97.2	
Korean bean -paste	1	20	17.1	20	17.5	20	18.9	20	17.2
	2	20	17.0	20	17.4	20	19.0	20	17.5
	3	20	17.3	20	17.5	20	18.8	20	17.4
average recoveries(%)		85.7		87.3		94.5		86.8	
bread	1	20	17.4	20	18.0	20	19.0	20	17.1
	2	20	17.2	20	18.1	20	18.7	20	17.0
	3	20	17.3	20	17.8	20	19.0	20	17.4
average recoveries(%)		86.5		89.8		94.5		85.8	

2. 食品中 保存料의 檢出實態

本 實驗에 使用한 檢體數와 保存料의 檢出數는 Table Ⅲ. 과 같으며 各 保存料를 定量한 結果는 간장에 있어서는 Table Ⅳ.와 같으며 된장에 있어서는 Table Ⅴ, 빵류에서는 Table Ⅵ와 같았다.

Table Ⅲ. **Synthetic Preservatives Detected from Three Kinds of Samples**

	number of samples	number of deceted preservatives				
		SOA	DHA	BA	POBA-Bu	two kinds of preservatives
soy-sauce	27	—	2	16	21	12
Korean-bean-paste	15	9	3	—	—	1
bread	22	—	3	—	—	—

Table Ⅳ. **Amounts of Preservatives Found in Soy-sauce** (g/l)

	Sample No.	SOA	DHA	BA	POBA-Bu
soy-sauce	1				0.09
	2				0.20
	3				0.03
	4				0.39
	5				0.15
	6				0.16
	7				0.09
	8				0.15

0.18			
0.15	0.05		
0.16	0.14		
0.09	0.16		
0.16			

	9			0.12
	10			0.08
	11		0.15	0.06
	12		0.10	0.11
	13		0.11	0.09
	14			0.14
	15		0.15	
	16			0.18
	17		0.15	0.05
	18		0.25	
	19		0.09	0.02
	20			0.10
	21			0.08
	22		0.40	
	23			0.11
	24		0.14	0.15
	25		0.12	0.10
	26			0.14
	27			0.10
maximum		0.15	0.40	0.20
minimum		0.03	0.06	0.05
average			0.17	0.12

Table V. **Amounts of Preservatives Found in Korean-bean-paste** (g/kg)

	Sample No.	SOA	DHA	BA	POBA-Bu
Korean-bean-paste	1	0.27			
	2	0.65			
	3	0.37			
	4		0.14		
	5		0.12		
	6	0.18			
	7	0.42			
	8	0.45	0.09		
	9	0.22			
	10	0.17			
	11	0.40			
	12				
	13				
	14				
	15				
maximum		0.65	0.14		
mimimum		0.17	0.09		
average		0.35			

Table VI. **Amounts of Preservatives Found in Bread** (g/kg)

	Sample No.	SOA	DHA	BA	POBA-Bu
Bread	1			trace	
	2			trace	
	3			trace	
	4				
	5				
	6				
	7		0.06	trace	
	8				
	9			trace	
	10			trace	
	11				
	12				
	13			trace	
	14			trace	
	15				
	16				
	17				
	18				
	19			trace	
	20		0.09	trace	
	21		0.10	trace	
	22				
maximum			0.10		
minimum			0.06		
average			—		

Ⅳ. 考　察

1. G.C에 依한 保存料의 實驗

食品中에서 保存料를 檢出하는 方法은 여러가지 알려져 있으나 數種保存料를 同時에 좋은 收率로 抽出하여 分析하는데는 아직도 檢討研究의 餘他가 많다.

本 研究調査에 있어서는 高感度의 水素炎 Ion 化檢出器를 가진 gas chromatograph 를 利用하여 DGS-H_3PO_4 系 充塡劑로서 同時定量의 可能性을 充分히 보여 주었다.

그러나 抽出時 妨害物質의 混入을 完全除去하기는 極히 어려웠으며 SOA, DHA 및 BA의 peak가 가끔 겹치는 缺點이있으나 試料의 充分한 精製와 長時間의 ageing으로 이 難點들은 거의 除去할 수 있었다.

또 3種 食品에 關하여 그 回收率을 測定해 보았던 바 · 90%의 比較的 良好한 結果를 나타내었으므로 市販檢體에 對하여 그 實態調査에 着手하였다.—

2. 食品中 保存料의 檢出實態

(1) 3種 食品 64檢體에 對하여 그 檢出實態를 調査하여 본 結果 Table Ⅳ.에서 보는 바와 같이,

간장에 있어서는 27檢體中 파라옥시 安息香酸부칠이 21檢體, 安息香酸이 16檢體에서 檢出되었는데 그 使用率은 各各 77.8%, 59.3%로서 比較的 높은편이고 2種保存料의 共用도 12例로서 44.4%에 達하였다.

全 檢體中 保存料가 全然 檢出되지 않는 檢體는 하나도 없는 것으로 미루어 보아 結局 간장에 保存料를 添加하는 것은 當然한 事實로 나타났으며 安香息酸과 파라옥시 安息香酸부칠의 使用率도 비슷하였고 保存料 單一種과 2種共用의 使用率도 비슷하였다.

또 保存料의 檢出量을 보면 파라옥시 安息香酸부칠에 있어서 最高 0.20g/l, 最低 0.05g/l, 平均 0.12g/l로서 許用限度 0.25g/l 以內였고 安息香酸에 있어서도 最高 0.40g/l, 最低 0.06g/l, 平均 0.17g/l로서 許用限度 0.6g/l 以內였으므로 保存料使用이 正常的이라고 하겠다.

그런데 파라옥시 安息香酸부칠과 安息香酸을 共用한 境遇에 對하여는 아직 그 許用限度가 規定되어 있지 않으므로 共用時의 許用限度에 對한 別途의 規制가 必要할 것으로 思料된다.

또 간장에 許用되어 있지 않은 데히드로 酢酸이 두 檢體에서 檢出되었는데 이것은 아마 關係法規에 對한 認識不足에서 使用한 것으로 推定된다.

(2) 된장에 있어서는 Table Ⅴ. 에서 보는바와 같이 15檢體中 소르빈酸이 9檢體, 데히드로 酢酸이 3檢體에서 檢出되었으며 그 使用率은 各各 60%, 20%였다.

된장에 있어서도 大部分 保存料를 添加하고 있는 것으로 나타났는데 소르빈 酸의 使用이 大部分인 것 같았으며 2種 共用이 1件(6.7%) 이었다.

特히 保存料가 全然 檢出되지 않은 檢體가 4件 (26.7%)이었는데 아마 겨울 철에는 變質이 거의 없다고 보고 添加를 하지 않은 것으로 推測된다.

또 소르빈酸의 檢出量을 보면 最高 0.65g/kg, 最低 0.17g/kg, 平均 0.35g/kg 이었는데 許用限度 1g/kg에 未達이었으며 데히드로 酢酸도 세 檢體 모두 許用限度인 0.2g/kg 以內로서 保存料 使用이 正常的이었다.

(3) 빵류에 있어서는 TableⅥ에서 보는 바와 같이 22檢體中 데히드로酢酸이 檢出된 3檢體 (13.6%)를 除外하고는 4種 保存料가 全然 檢出되지 않았다.

빵류에 許用되어 있지 않은 데히드로 酢酸이 檢出된 것은 떡류로서 法規에 對한 認識不足에서의 誤用일 것으로 推測된다.

特히 安息香酸으로 推定되는 物質이 感知된 것이 11件(50%) 이었으며 이것은 밀가루 改良劑에 依한 것이 아닌가 推定될 뿐 確實한 原因은 究明하지 못하였다.

Ⅴ. 結　論

(1) 5% DGS-H_3PO_4系 充塡劑를 써서 SOA, DHA, BA 및 POBA-Bu에 對하여 gas chromatography를 行한

結果 檢量線은 直線性이 있으며 回收率도 比較的 良好하였으므로 同時抽出및 定量이 可能함을 알 수 있었다

(2) 3種 食品에 對한 保存料의 檢出實態中 간장에 있어서는 BA가 16檢體 (59.3%), POBA-Bu가 21檢體(77.8%)에서 檢出되었으며 2種 保存料가 同時에 檢出된 것은 12檢體 (44.4%)였고 不許用의 DHA가 2檢體(7.4%)에서 檢出되었다.

(3) 된장에 있어서는 SOA가 9檢體(60%)에서, DHA가 3檢體(20%)에서 檢出되었으며 1檢體 (6.7%)에서는 2種 保存料가 同時에 檢出되었다.

(4) 빵류에 있어서는 不許用인 DHA가 3檢體(13.6%)에서 檢出된 것을 除外하고는 保存料의 使用이 正常이었다.

(5) 許用 保存料의 使用量에 있어서는 各各의 保存料의 許用限度를 超過하여 使用한 것은 하나도 없었다

끝으로 本 調査研究의 結果로 미루어 보면 4種 保存料의 同時定量이 可能함을 알 수 있으나 아직도 研究檢討의 餘地가 많을 것으로 思料되어 계속 研究코저 한다.

參考文獻

1) 川城岩外; 食衛誌; 2, 54 (1961)
2) 楢府直大外; 〃; 5, 194 (1964)
3) 楢府直大外; 〃; 10, 186 (1969)
4) 木村俊博外; 〃; 9, 63 (1968)
5) 日本藥學會; 衛生試驗法注解 (1965) 金原出版
6) 保社部 : 食品等의 規格및 基準 (保社部令 第376號)
7) 藤田昌彦; 食衛誌; 4, 53 (1963)
8) 霜三雄外; 食品防腐劑の知識と使い方 (1965)信貴書院
9) 內山均外; 食衛誌; 2, 82 (1961)
10) 佐佐木清司; 食衛誌; 4, 368 (1963)
11) 西本孝男外; 〃 ; 6, 231 (1965)
12) 朴聖培外; 서울衛試報 vol. 6, p.91 (1970)