

## 食品中の保存料에 관한 調査研究 (第 1 報)

Gas Chromatography 에 의한 Sorbic Acid, Dehydroacetic Acid,  
Benzoic Acid, Butyl *p*-Hydroxybenzoate 의 同時定量

盧 弘 植

서울大學校 保健大學院

(1971년 12월 28일 수리)

## Studies on Synthetic Preservatives in Foods

Part 1. Simultaneous Gas Chromatographic Determination of Sorbic  
Acid, Dehydroacetic Acid, Benzoic Acid, Butyl *p*-Hydroxybenzoate

by

Hong Shik Ro

School of Public Health, Seoul National University

(Received December 28, 1971)

### Abstract

Synthetic food preservatives were analysed in foods collected in Seoul area on Aug. 10, 1971. Sorbic acid, benzoic acid, dehydroacetic acid and butyl *p*-hydroxybenzoate were determined by the simultaneous gas chromatography using FID at 200°C and a column of Chromosorb W coated with 5% DGS~1% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

The recovery rates of each preservative were from 76.7% to 96.3%. The calibration curves show linearity within a range from 0.3 to 2.5 µg of standard preservatives.

The results obtained were as follows:

- 1) Benzoic acid was used as well as butyl *p*-hydroxybenzoate in soy.
- 2) Sorbic acid was not found in soy.
- 3) From all breads and biscuits benzoic acid was found as trace.
- 4) Detected preservatives were below the range of permitted limit.
- 5) From 2 soy among 15 samples dehydroacetic acid was found.

### I. 序 論

保存料라 함은 食物의 惡變을 防止하고 食品의 新鮮  
度를 維持시키는 化學藥品을 말한다.<sup>(1)</sup>

이러한 保存料들은 多少間에 毒性을 갖고 있어서 食  
品衛生上 대단히 重要하며, 여러나라에서는 保存料의  
使用을 法으로 限定하고 있다.<sup>(2)</sup>

食品中에 含有된 保存料를 定性 및 定量分析하는 方  
法에는 紫外部 吸收 測定法, 吸光度 測定法, polarogr-  
aphy, gas chromatography 를 비롯하여 그 외 여러가지  
方法이 알려져 있다.<sup>(3~7)</sup>

이 中에서 gas chromatography 는 炭化水素, 酸素化  
合物, 窒素化合物, 할로젠化合物, 硫黃化合物, 脂肪酸,  
아미노酸, 糖類, 醫藥品, 農藥, 高分子化合物 等の 分

\* 本論文의 要旨은 1971년 12월 19일 제 1 차 대한공중보건학회 학술대회에서 발표 하였음.

析에 利用되며<sup>(6)</sup>, 先進各國에서는 이미 實施된지 오래이고 公定試驗方法으로도 되어<sup>(2)</sup> 활발히 利用되고 있어 많은 報告<sup>(9-15)</sup>가 있으나 우리나라에서는 食品中の 殘留農藥 等の 分析에 關한 몇 편의 報告<sup>(16,17)</sup>가 있으며 保存料의 分析에 關한 報告는 아직 없는 것으로 알고 있다.

各種 食品에 頻繁히 使用되고 있는 保存料의 使用實態를 研究함에 있어서 迅速, 定確한 方法으로서 gas chromatography 를 效果의으로 利用하고자 本 實驗에 着手하였다.

## II. 實驗對象 및 方法

### 1. 實驗對象

#### 가) 食品

年中 保存料의 使用量이 가장 많다고 生覺되는 여름철에, 서울市內에서 市販되고 있는 食品中 간장, 식빵, 乾菓, 各 15件 씩 總 45件을 1971年 8月 10日 購入하여 實驗 對象 食品으로 하였다.

#### 나) 保存料

Sorbic acid (SOA), dehydroacetic acid (DHA), benzoic acid(BA), butyl *p*-hydroxybenzoate (POBA-BU)의 4種類를 實驗對象 保存料로 하였다.

DHA와 BA는 製品 製造時에는 添加하지 않더라도 原料인 밀가루, 치즈, 버터 등에서 由來되어 最終 食品에서도 나올 수 있는 可能性이 많다고 生覺되어 그의 檢出頻度와 量을 알고자 하여 對象 保存料로 擇하였으며, POBA-BU에 있어서는 다른 食品과 달리 간장은 많은 사람들이 常用하고 있으며 또 長期間 保存이 要求되는 食品이므로 保存料의 使用이 不可避하며 保存料 中에서 POBA-BU가 가장 많이 使用된다고 生覺되어 研究對象으로 하였다. SOA는 醬油中 된장, 고추장에 是은 使用이 許可되어 있으나 간장에는 不許用이므로 간장에 誤用될 可能性이 있다고 生覺되어 對象 保存料로 하였다.

現在 우리나라에서 許用하고 있는 保存料中 몇 가지의 使用對象食品과 許用量<sup>(18)</sup>은 Table 1과 같다.

Table 1. Permitted upper limit of amount using synthetic preservatives in food in Korea

Synthetic Preservatives	Permitted foods	Upper limit
Sorbic acid Sodium sorbate Potassium sorbate	meat products peanut butter products bean paste, hot bean paste	as sorbic acid below 2 g/kg  below 1 g/kg
Dehydroacetic acid Sodium-DHA	cheese, butter, margarine bean paste	as DHA below 0.05 g/kg below 0.2 g/kg
Butyl <i>p</i> -hydroxybenzoate	soy vinegar soft drink fruit sause fruit, vegetable (cuticle)	as POBA below 0.25 g/kg below 0.1 g/L below 0.1 g/L below 0.2 g/kg below 0.012 g/kg
Benzoic acid Sodium benzoate	soy, soft drink	as BA below 0.6 g/kg

### 2. 實驗方法

#### 가) 裝置 및 分析條件

Apparatus; Shimadzu Gas Chromatograph Type GC-IC  
Detector; Shimadzu Hydrogen Flame Ionization Detector Type FID-IB

Column packing; 5% poly diethylene glycol succinate +  
1% phosphoric acid/chromosorb W  
(60~80 mesh)

Column temp.; 200°C

Carrier gas; Nitrogen 30 ml/min

Hydrogen; 30 ml/min

Air; 1.0 kg/cm<sup>2</sup>

General reagents; 一級 或은 特級

#### 나) 定量法

(1) 檢量線의 作成

實驗對象 保存料의 標準品 各 0.3~2.5 mg/ml 과 內部

標準特質로서 acetanilide 1.5 mg/ml의 아세톤 용액을 標準液으로 하였다.

이 標準液 2 μl씩을 反復 3回 注入 한 후 chromatogram을 求하여 peak height ratio의 平均値로서 檢量線을 作成하였다. 그 結果는 Fig. 1과 같다.

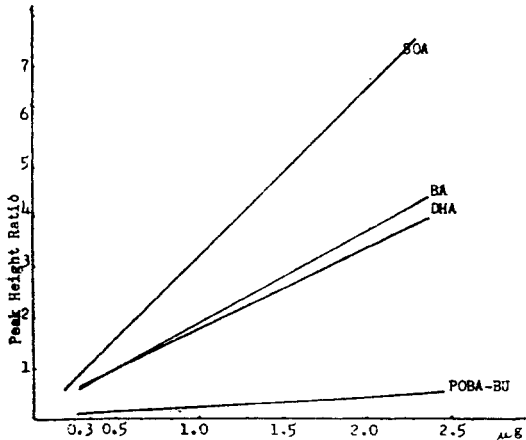


Fig. 1. Calibration curves obtained by plotting the peak height ratio of each synthetic preservative to acetanilide as internal standard.

Condition; Column temp. : 200°C  
 N<sub>2</sub> : 30 ml/min  
 H<sub>2</sub> : 30 ml/min  
 Air : 1.0 kg/cm<sup>2</sup>  
 Sensitivity : 10<sup>8</sup>  
 Range V : 6.4  
 Chart speed : 10 mm/min

(2) 食品中에서 合成保存料의 抽出

(가) 固體食品 : 試料 50 g을 pulverizer로 잘 粉碎 混合하고 N-NaOH 約 10 ml를 加하여 알칼리性으로 한 後 1分間 잘 섞은 다음 4,000 rpm 程度에서 30分間 遠心 分離하여 그 上澄液을 分液濾斗에 取하고 황산(1:1) 約 10방울을 加하여 酸性으로 한 後 에틸 : 석유에틸 (1:1)의 混液 約 100 ml씩으로 3回 抽出하여 이 有機 溶媒層을 無水황산소다 column에 通過시켜 除濕한 다음 溶媒를 減壓溜去시킨 뒤 그 殘渣를 아세톤에 溶解하여

檢液으로 하며 그 1~2 μl씩을 注入하여 chromatogram을 求하였다.

(나) 液體食品 : 試料 50 ml에 황산(1:1) 約 10방울을 加하여 酸性으로 한 後 固體食品과 같은 方法으로 處理하였다.

II. 實驗結果 및 考察

1. 分析에 關하여

西本<sup>(10)</sup> 등의 實驗과 같이 column 充填劑로서 polyester phosphoric acid系인 DGS-phosphoric acid를 使用하여 實驗한 結果 Fig. 2에서와 같이 合成保存料인 SOA, DHA, BA, POBA-BU의 檢出에 效果가 좋았으며 column 온도를 充填劑 使用 最高溫度 附近인 200°C에서 實驗함으로써 POBA-BU의 檢出을 30分間에 할 수 있었다.

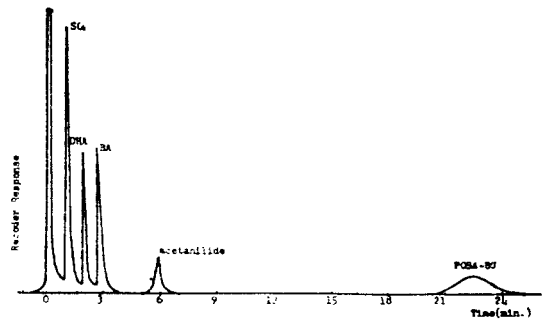


Fig. 2. Typical chromatogram of 2 μg of each SOA, DHA, BA, POBA-BU and 1.5 μg of acetanilide as an internal standard.

Condition : The same as discribed for Fig. 1.

2. 抽出方法에 關하여

食品中에서 여러가지 保存料를 同時에 抽出하는 完全한 方法이 아직까지는 없는 것으로 生覺되나<sup>(10)</sup> 普通 BA의 抽出에 應用되는 方法 即 알칼리抽出液을 酸性으로 한 後 溶媒로 抽出하면 SOA, DHA, BA, POBA-BU가 同時에 抽出되며 그 回收率을 보면 Table 2와 같다. 앞으로 더욱 研究 改善하면 보다 나은 結果를 얻을 수 있다고 生覺된다.

Table 2. Recoveries of each synthetic preservatives

Sample	Sample No.	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	16.1	20	18.1	20	19.0	20	19.3
	2	20	16.4	20	18.5	20	19.2	20	19.4
	3	20	16.2	20	18.4	20	19.0	20	19.1
Average recoveries(%)		81.2		91.7		95.3		96.3	

Bread	1	20	16.3	20	17.2	20	18.4	20	15.6
	2	20	16.4	20	17.0	20	18.1	20	15.6
	3	20	16.3	20	17.4	20	18.5	20	15.4
Average recoveries(%)		81.7		86.0		91.7		77.7	
Biscuit	1	20	16.1	20	17.1	20	17.9	20	15.4
	2	20	16.2	20	17.3	20	18.2	20	15.3
	3	20	16.3	20	17.0	20	18.2	20	15.3
Average recoveries(%)		81.0		85.7		90.5		76.7	

3. 保存料의 分析에 關하여

各 實驗對象 食品에서 檢出된 保存料는 Table 3과 같다.

간장의 境遇는 對象 15檢體中 POBA-BU가 15件(100%)에서 모두 檢出되었으며 BA는 10件(66.6%)에서

Table 3. Amount of synthetic preservatives found in each food (g/kg)

Sample	Sample No.	SOA	DHA	BA	POBA-BU
Soy Sauce	1			0.09	0.04
	2			0.04	0.04
	3		0.03	0.18	0.03
	4			0.09	0.02
	5			0.13	0.03
	6		0.14	0.16	0.03
	7			0.16	0.05
	8			0.07	0.02
	9			0.10	0.04
	10				0.08
	11				0.15
	12			0.06	0.14
	13				0.11
	14				0.10
	15				0.18
Bread	1		Trace	0.03	
	2			Trace	
	3			Trace	
	4		Trace	Trace	
	5		Trace	Trace	
	6		Trace	Trace	
	7			Trace	
	8			Trace	
	9			0.01	
	10			Trace	
	11		Trace	Trace	
	12		Trace	Trace	
	13			Trace	
	14			Trace	
	15			Trace	

Biscuit	1	0.04	0.02
	2	Trace	Trace
	3		Trace
	4		Trace
	5		Trace
	6	Trace	Trace
	7	Trace	Trace
	8		Trace
	9	Trace	Trace
	10	Trace	Trace
	11	Trace	Trace
	12		Trace
	13		Trace
	14		Trace
	15		Trace

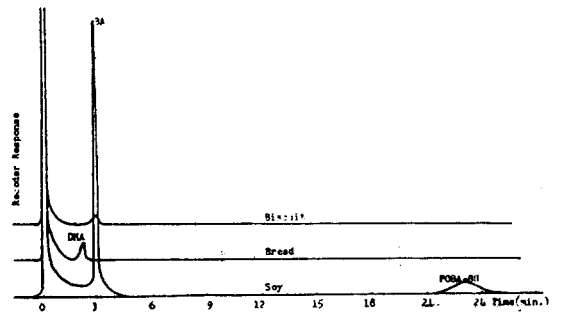


Fig. 3. Gas chromatogram of some preservatives in foods

Condition: The same as described for Fig. 1

檢出되어 相當히 利用되고 있음을 나타내고 있다. DHA는 15檢體中 2件(13.3%)에서 檢出되어 적은 比率이기 는하나 使用될 수 없는 食品에 쓰이고 있음을 보여주고 있다.

빵, 乾菓의 境遇는 30件의 對象檢體中 3件(10.0%)에서 0.01~0.03 g/kg의 BA가 檢出되었으며 나머지 27件(90.0%)에서는 痕跡程度로 檢出되어, 모든 檢體에서 BA가 檢出되고 있다. 이러한 結果는 小麥改良劑로 쓰이는 benzoyl peroxide에서 由來된 것으로 生覺되며,

DHA 도 30檢體中 1件(3.3%)에서 0.04 g/kg 이, 13件 (43.3%)에서는 痕跡程度로 檢出되어 總 14件(46.6%)에서 檢出되고 있다. 이러한 結果는 빵, 乾菓의 製造時에 原料로 쓰이는 치즈, 버터 등에서 由來된 것으로 思料된다.

實驗中 處理된 간장, 식빵, 乾菓中 各 1件씩에 對한 保存料의 chromatogram 은 Fig. 3과 같다.

#### IV. 結 論

1971年 8月 10日 서울市內에서 購入한 간장, 식빵, 乾菓 各 15件씩 總 45件에서 sorbic acid, dehydroacetic acid, benzoic acid, butyl *p*-hydroxybenzoate 를 gas chromatography 에 依해 實驗하여 다음과 같은 結果를 얻었다.

1. 간장에는 保存料로서 butyl *p*-hydroxybenzoate 가 檢體 15件에서 모두 檢出되었으며 benzoic acid 는 10件에서 檢出되어 66.6%를 나타내고 있다.

2. 간장에서 許用外 保存料인 dehydroacetic acid 가 15檢體中 2件에서 檢出되어 13.3%를 나타내고 있다.

3. Sorbic acid 는 간장에 誤用되고 있지 않다.

4. 小麥製品인 식빵, 乾菓에서 benzoic acid 가 痕跡程度로 모두 檢出되었다.

5. 식빵, 乾菓에서 dehydroacetic acid 가 30檢體中 14件에서 痕跡程度로 檢出되어 46.6%를 나타내고 있다.

6. 許用된 保存料가 法定許用限度量을 超過하여 使用된 것은 全然 없었다.

7. 食品으로 부터 保存料를 抽出하는 方法을 改善하여 回收率을 높임으로서 本 gas chromatography 에 依한 食品中 保存料의 分析 方法이 效果的으로 利用될 수 있다.

#### 參 考 文 獻

1) 沈吉淳: 衛生化學, 東明社, 서울, 175 (1967).

2) 日本藥學會編: 衛生試驗法注解, 金原出版株, 東京 165 (1969).

3) 日本分析化學會編: 食品添加物試驗法, 松岳社, 42 (1966).

4) 川城巖, 細貝祐太郎: 食品衛生學雜誌(日本), 4 (4), 223 (1963).

5) 川城巖, 細貝祐太郎: 食品衛生學雜誌(日本), 2 (2), 57 (1961).

6) 川城巖, 田邊弘也, 食品衛生學雜誌(日本), 2 (1), 18 (1961).

7) Morris B Jacobs; *The Chemical Analysis of Foods and Food Products*, Van Nostrand Reinhold Company, N. Y., 149 (1958).

8) 舟阪渡, 也川信夫: 最新ガスクロマトグラフィ(Ⅱ), 廣川書店, 1 (1966).

9) 橋府直大, 早川順子, 石田康雄, 築城多佳子: 食品衛生學雜誌(日本), 10 (3), 186 (1969).

10) 下村正己: 食品衛生研究(日本), 18 (9), 798 (1968).

11) 藤原光雄, 藤原邦達: 食品衛生學雜誌(日本), 9 (2), 147 (1968).

12) 橋府直大, 早川順子, 石田康雄, 築城多佳子: 食品衛生學雜誌(日本), 10 (3), 190 (1969).

13) 橋府直大, 早川順子, 山田益生: 食品衛生學雜誌(日本), 5 (3), 194, (1964).

14) 川城巖, 石居昭夫: 食品衛生學雜誌(日本), 2 (4), 54 (1961).

15) 川城巖, 石居昭夫, 藤田昌彦: 食品衛生學雜誌(日本), 2 (1), 50 (1961).

16) 국립보건연구원: 국립보건연구원보, 7, 237 (1970).

17) 서울시위생시험소: 위생시험소보, 5, 1 (1969).

18) 보건사회부: 식품첨가물의 규격 및 기준, 보건사회부령 380호, (1971).

19) 西本孝男, 上田雅彦: 食品衛生學雜誌(日本), 6 (3), 231 (1965).