

채소 모재료의 종류, 수확시기별, 부위별 혼합비율, 저장조건 및 생산회사에 따른 녹즙의 NO_3^- 함량 차이*

孫尚穆** · 尹智詠

檀國大學校 農科大學 植物資源學部

Study on the Content of NO_3^- in Green Vegetable Juice by Different Sorts,
Harvesting Time, Mixing Rate of Vegetable, Storage Condition and Manufacturers

Sohn Sang-Mok** · Yoon Ji-Young

Coll. of Agriculture, Dan Kook University, 330-714 Cheonan, Rep. of Korea

Abstract

After the consumption of green vegetable juice by Korean increase rapidly, the NO_3^- intake through green vegetable juice have been ignored to consider for the calculation of daily NO_3^- intake. It is necessary to collect the basic data on the NO_3^- content in green vegetable juice by different sorts, harvesting time and mixing rate of vegetable, manufacturers and storage conditions for the next calculation of daily NO_3^- intake for Korean. Followings are the research results from monitoring and laboratory experiment related with NO_3^- and vitamine C in green vegetable juice.

The NO_3^- content of angelica plant(tomorrow's leaf) and kale were higher in spring than those in summer and autumn. The highest value of NO_3^- content in tomorrow's leaf and kale were 4.85 and 2.94 times higher compare to the lowest value. The average NO_3^- content in tomorrow's leaf and kale are 1,731ppm and 5403ppm respectively. The NO_3^- content in the midribs of tomorrow's leaf and kale were 7.5 and 2.1 times higher than

*이 연구는 1997년도 단국대학교 대학연구비의 지원으로 연구되었음.

**Corresponding author : Lab of Environmental Agriculture, College of Agriculture,
Dan Kook University, 330-714 Cheon An, Republic of Korea
E-mail : dkusohn@chollian.net

those in leafblades. It indicate the green vegetable juice made from leadblade of tomorrow's leaf and kale might be better compare to those from midrib in terms of NO_3^- content.

The content of NO_3^- and vitamine C as affected by the timecourse after juice making were decreased rapidly compare to those by storage temperature in case of carrot, kale and cucumber juice. It show the positive correlation between the content of NO_3^- and vitamine C in carrot, kale and cucumber juice regardless of room temperature(20°C) or cold temperature(4°C).

The content of NO_3^- and vitamine C of green vegetable juice by P company were the highest among the manufacturers. The lower content of NO_3^- and vitamine C of green vegetable juice by TW company and GB company compare to P company is due to dilution with water to produce the juice. The content of NO_3^- of green vegetable juice which were available in market showed 143ppm in carrot juice, 506ppm in tomorrow's leaf juice, 669ppm in wild water celery juice, 985ppm in kale juice, whereas the content of vitamine C were 43ppm in carrot juice, 289ppm in wild water celery juice, 353ppm in kale juice and 768ppm in tomorrow's leaf juice.

It was calculated that people take 253mg by tomorrow's leaf juice, 335mg by wild water celery juice, 483mg by kale juice if they drink 500ml of green vegetable juice per day, and it suggest to excess 1.16, 1.53 and 2.21 times respectively only by green vegetable juice consumption.

I. 序

FAO/WHO가 NO_3^- 에 대한 一日攝取許容基準量, ADI(Acceptable Daily Intake)을 정해 놓았고(WHO, 1995). NO_3^- 대한 간접적인 위해 가능성이 많은 연구자들로부터 대두되고 있다. 체내에 흡수된 NO_3^- 는 혈액중의 hemoglobin과 결합하여 methemoglobin을 형성하여 청색증을 유발할 수 있고, 침샘에서 NO_2^- 로 전환되어 위의 강산성조건하에서 단백질 소화과정에서 생성되는 amine과 결합하여 강력한 발암물질인 N-nitrosoamine을 형성할 가능성(Bruning-Fann and Kaneene, 1993; Ganggolli et al, 1994; Kübler and Hüppe, 1985; Miwa and Miwa, 1995; 孫과 米山, 1996; Tanimura, 1983; van Maanen et al, 1998; Westin, 1990)을 배제할 수 없다는 것이 이유이다.

한국인은 1인당 일일 NO_3^- 섭취량이 FAO/WHO의 ADI를 1.8배 내지 3.4배 초과할 만큼 많다는 보고(손, 1994; Sohn, 1994)되어 있는데 이는 한국인의 채소소비량이 세계에서 가장 많고 선호채소인 배추, 무, 상추, 쑥갓 등이 채소중에서 NO_3^- 함량이 가장 높은 채소군에 속하기 때문이다.

한편 건강식에 대한 관심이 높아짐에 따라 녹즙의 인기도 늘어나고 있으며 풀무원을 비롯한 녹즙생산회사와 배달업체의 수도 최근 많아지고 있는 추세에 있다. 녹즙 모재료인 특정채소에 들어 있는 비타민, 섬유소, 무기성분의 다량섭취를 위해 500ml 이상을 음용하는 것이 보통이므로 이때 모재료인 채소에 함유되어 있는 질산염도 다량 섭취될 수 있다는 우려가 있다. 그러나 아직까지 국내에서 녹즙의 NO_3^- 함량에 관한 연구 보고는 전무한 실정에 있다.

이에 본 연구는 녹즙의 NO_3^- 섭취량에 대한 기초자료를 얻기 위해 녹즙의 재료가 되는 채소 모재료별 또는 부위별 NO_3^- 함량에 대한 조사보고와 녹즙 생산회사별 녹즙의 NO_3^- 함량과 착즙 후 저장조건에 따른 NO_3^- 함량변화 등에 대한 일련의 기초조사를 실시하였던 바 그 결과를 정리한 것이다.

II. 材料 및 方法

公試材料는 현재 우리나라 녹즙시장에서 인기가 있는 당근, 케일, 오이, 명일엽(일명, 신선초라고도 함) 등을 재료로 사용하였다.

명일엽과 케일의 시기별 NO_3^- 함량 차이를 파악하기 위해 1998년 3월부터 10월까지 매월 시료를 채취하여 분석하였다. 또한 혼합비율에 따라 녹즙의 NO_3^- 함량이 어떻게 달라지는가를 파악하기 위해 6월에 수확한 명일엽과 케일을 부위별(엽신과 종륵)로 나누어 시료를 채취하였다.

녹즙제조후 녹즙의 NO_3^- 함량과 Vitamine C 함량이 저장시간과 온도 조건에 따라 어떻게 달라지는지를 알아보기 위해 9월 중순 수확한 당근, 케일, 오이의 녹즙을 채취한 후 실온(20°C 내외)과 냉장조건(4°C)에 방치하였다가 0, 2, 4, 8, 16, 32, 64시간후 각각 NO_3^- 함량과 Vitamine C 함량을 분석하였다.

한편 주요 녹즙별로 NO_3^- 함량에 대한 Monitoring을 실시하고자 시판되는 케일, 명일엽, 당근 및 돌미나리 녹즙 100개를 분석하였다. 태웅, 그린벨, 풀무원 등 주요 녹즙 생산회사에서 공급되는 녹즙의 평균 NO_3^- 함량을 파악하기 위해 1998년 9월 각 생산회사의 제품 20~50개를 가정으로 배달된 것과 녹즙제조회사 및 배달회사로부터 직접 수거하여 분석하였다.

시료중에 함유되어 있는 NO_3^- 함량은 *E. coli* cell을 이용한 硝酸態窒素 分析方法(손 등, 1997)을 이용하여 분석하였다. 녹즙의 경우 1ml을, 녹즙 모재료 채소의 경우 20g을 시료로 취하여 막자와 막자사발에서 잘 분쇄 시킨후 1ml을 취하여 100ml의 3차 중류수에 넣고 1시간동안 진탕시켰다. 이 용출액을 NO.595 1/2 filter paper로 여과 시킨후 추출액 1ml을 취하여 약

간의 *E. coli* suspension을 주입하여 20분간 N₂ gas를 주입한 혼기상태에서 37℃의 항온수조에서 NO₃⁻가 NO₂⁻로 환원되도록 보관하였다. 이후 20분에 2ml의 Nitrite test reagent를 넣고 *E. coli*의 활동을 중지시킨후 Spectralphotometer를 이용하여 540nm에서 측정한후 NO₃⁻ 함량을 계산하였다.

Vitmamine C 함량은 독일 Merck사의 RQ flex를 사용하여 Vitamine C 분석용 Strip을 사용하여 분석하였다.

III. 結果 및 考察

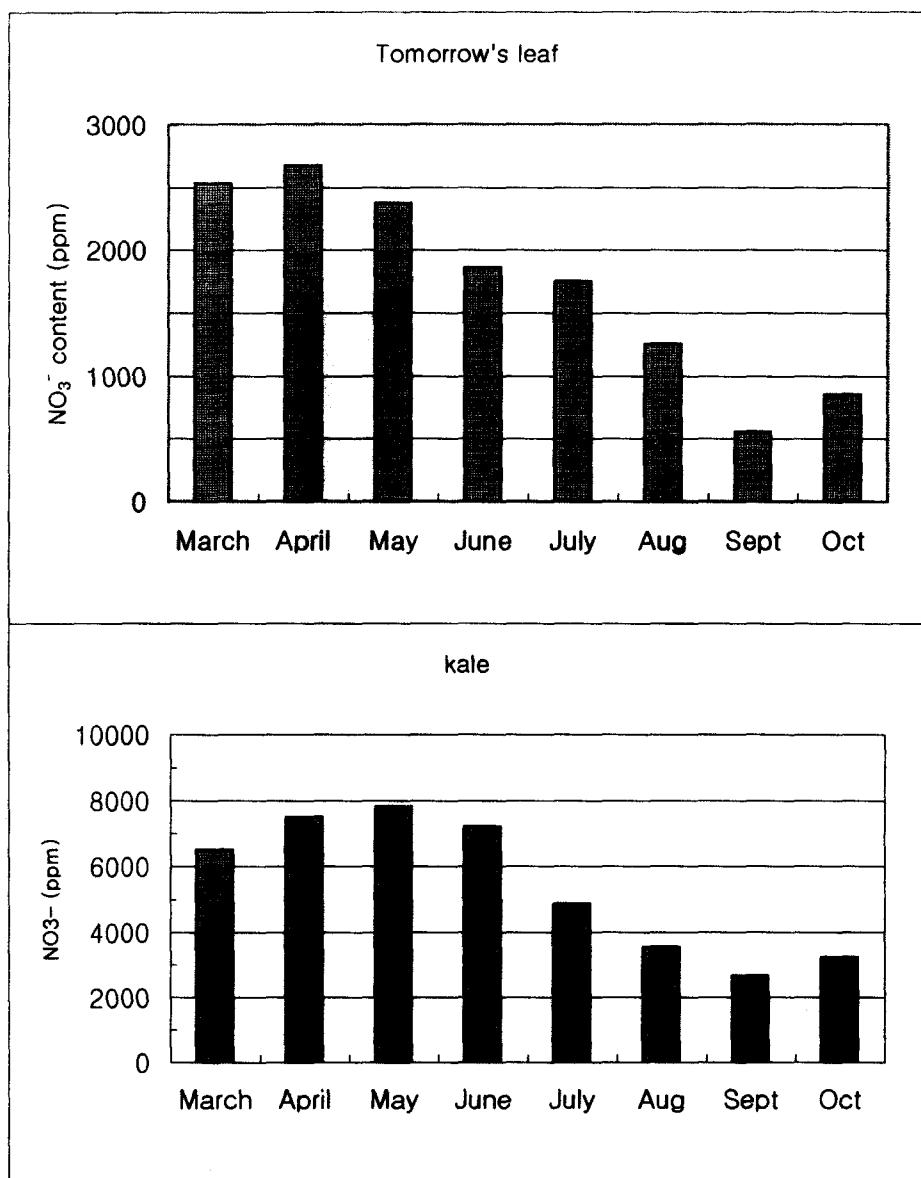
1. 채소 모재료의 수확시기별 및 부위별 NO₃⁻ 함량 차이

녹즙의 모재료인 채소의 시기별 NO₃⁻ 함량 차이를 파악하기 위해 3월부터 10월까지 매월 명일엽과 캐일시료를 채취하여 분석한 결과를 나타낸 것이 <그림 1>이다.

봄철에 수확되는 명일엽과 캐일의 NO₃⁻ 함량은 여름이나 가을에 수확되는 경우보다 훨씬 높은 수준이었다. 명일엽의 경우 년중 최대치를 보이는 4월의 2,670ppm은 년중 최저치를 보이는 9월의 550ppm에 비해 4.85배나 높았고, 캐일의 경우 년중 최대치를 보이는 5월의 7,800ppm은 년중 최저치를 보이는 9월의 2,650ppm에 비해 2.94배 높았다.

명일엽의 NO₃⁻ 함량은 3월부터 5월까지 2370ppm에서 2670ppm사이로 최고수준을 보이다가 6월부터 크게 낮아지기 시작하여 9월경에 최저치를 나타내고 이후 10월에 조금 높아지는 경향을 나타냈다. 캐일의 경우에도 3월부터 6월까지의 NO₃⁻ 함량이 6500ppm에서 7800ppm사이로 최고 수준을 나타내다가 7월이후 낮아져 9월에 최저치를 나타내고 10월에 조금 높아지는 경향을 보여주었다.

명일엽과 캐일의 NO₃⁻ 함량 년중평균치는 1,731ppm, 5403ppm으로 캐일이 명일엽에 비해 3.12배나 높은 수준을 나타냈다.

Fig. 1. The NO_3^- content of tomorrow's leaf and kale by harvesting time

한편 혼합비율에 따라 녹즙의 NO_3^- 함량이 어떻게 달라지는가를 파악하기 위해 명일엽과 케일을 부위별(엽신과 중륵)로 나누어 각각 NO_3^- 함량을 분석해 보았다. 이는 녹즙의 질산염함량이 녹즙재료인 채소의 부위별 혼합비율에 따라 NO_3^- 함량에 따라 좌우된다고 보기 때문인데, 명일엽과 케일의 부위별 NO_3^- 함량 차이를 나타낸 것이 <그림 2>이다.

명일엽과 케일 모두 중륵(6,150ppm, 13,500ppm)이 엽신(820ppm, 6,500ppm)보다 높았으나 명일엽은 중륵의 NO_3^- 함량이 엽신의 7.5에 달했으나 케일은 2.1배에 불과하였다. 따라서 NO_3^- 함량 수준만을 저하시키기 위해서는 중륵보다는 엽신을 녹즙 모재료로 사용하는 것이 바람직하다고 사료되었다.

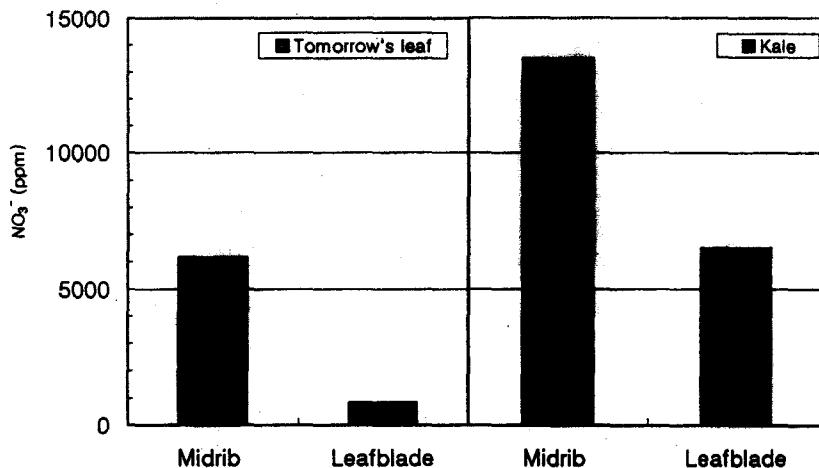


Fig. 2. The average content of NO_3^- in different juice material of vegetables.

2. 저장시간과 온도조건에 따른 NO_3^- 와 Vitamine C 함량의 경시적 차이

녹즙을 제조한 후 배달되는 과정에서 소요되는 시간을 감안할 때 당근, 케일, 오이녹즙의 NO_3^- 함량과 Vitamine C 함량이 저장온도 조건에 따라 경시적으로 어떻게 달라지는지를 알아보기 위해 실험을 실시한 결과는 <그림 3>, <그림 4>와 같다.

당근, 케일, 오이의 녹즙을 채취한 후 각각 실온(20°C 내외)과 냉장조건(4°C)에 저장하였을 때 NO_3^- 함량의 차이는 크게 나타나지 않았다(그림3 참조). 당근녹즙의 경우 실온저장의 경우 32시간 이후에 급격한 하락현상이 있었고, 케일녹즙은 착즙 4시간부터 오이녹즙은 착즙 2시간부터 실온 및 냉장보관 조건 모두에서 착즙 2시간부터 급격한 하락현상이 나타났다. 한편 오이녹즙의 경우 실온에 저장할 경우 착즙 8시간 이후부터 부패현상이 관찰되었다.

저장기간 및 온도조건에 따른 Vitamine C 함량 차이의 경우도 NO_3^- 함량과 마찬가지로 저장온도조건에 따른 차이보다는 저장기간에 따른 차이가 뚜렷이 나타났다(그림4 참조). 당근녹즙, 케일녹즙, 오이녹즙 모두 저장시간이 경과함에 따라 서서히 NO_3^- 함량이 나타났으나, 케일녹즙에서 가장 완만한 저하현상이(64시간 경과후 착즙직후 대비 약 13% 저하) 그리고 당근녹즙에서 상대적으로 가장 급격한 저하현상(64시간 경과후 착즙직후 대비 약 45% 저하)이 나타났다.

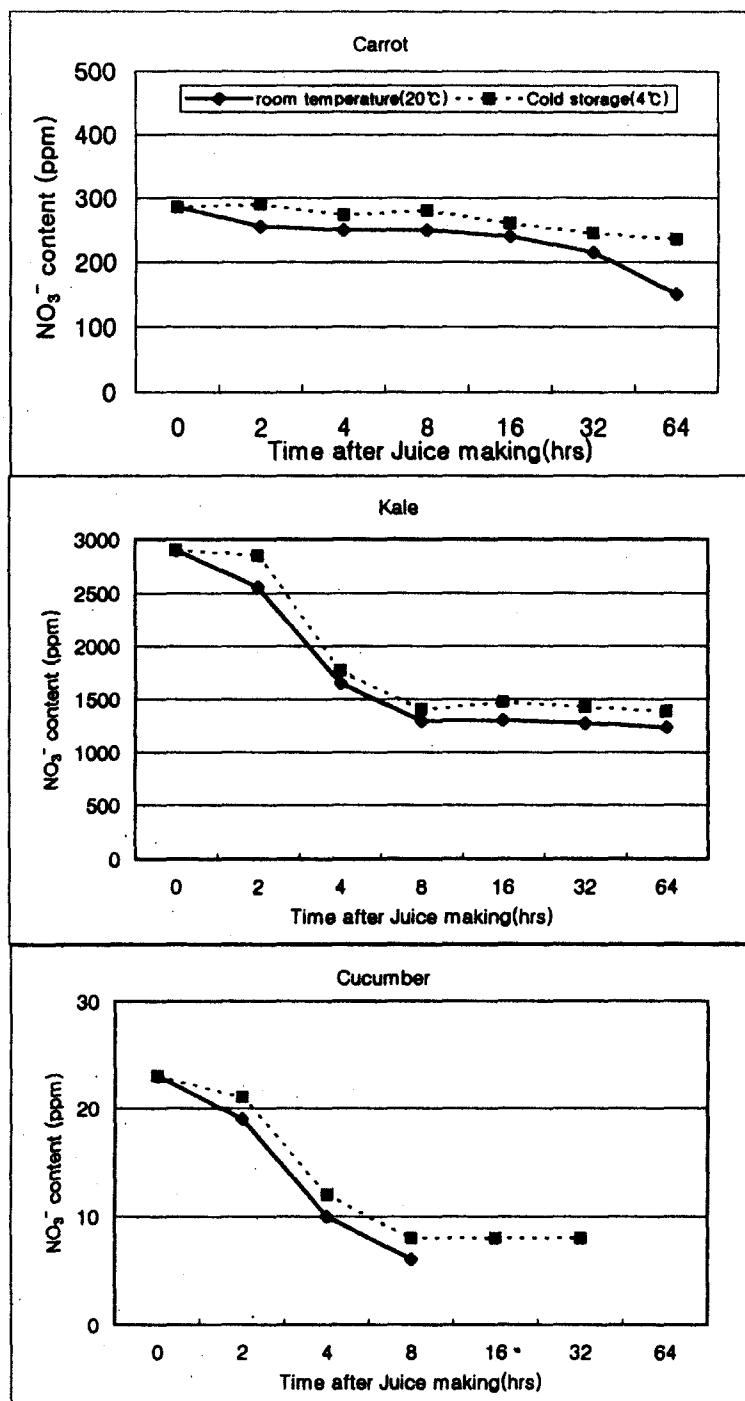


Fig. 3. The content of NO_3^- in carrot, kale and cucumber juice as affected by timecourse after juice making

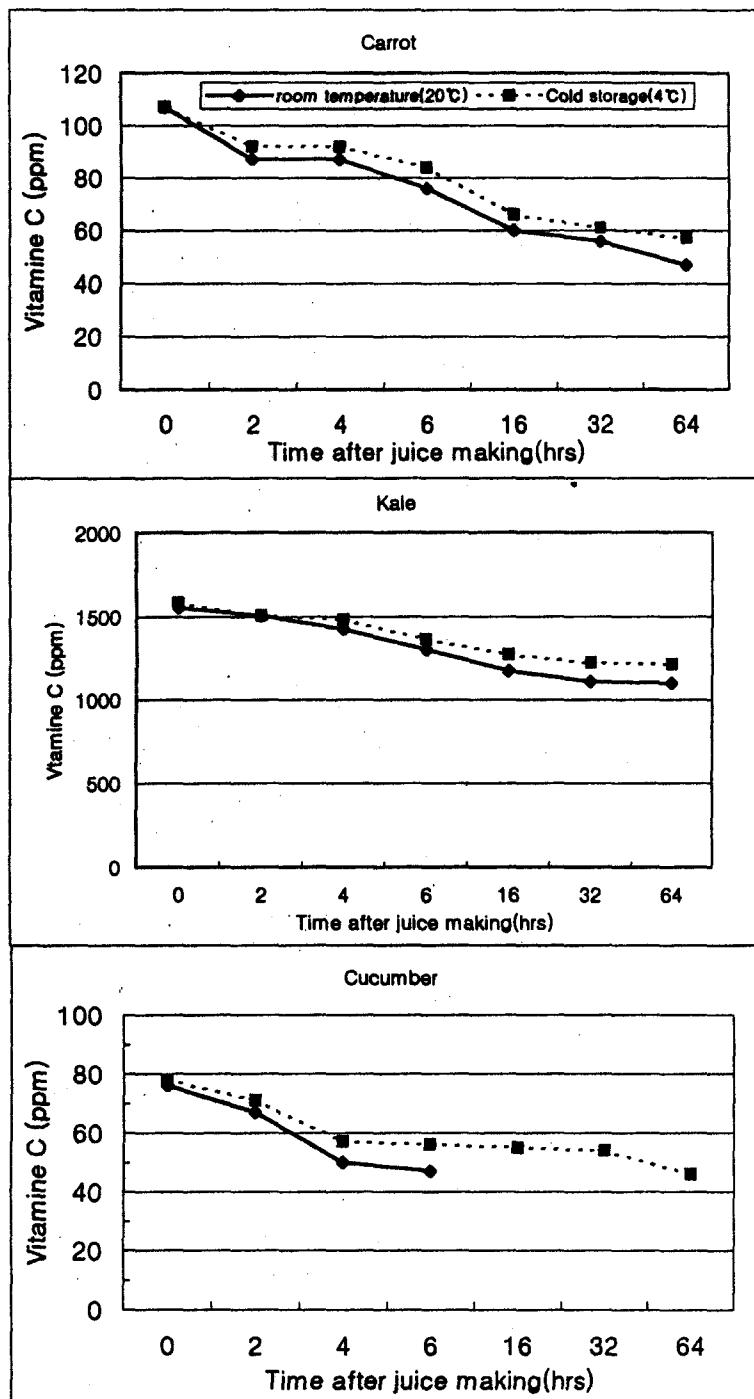


Fig. 4. The content of vitamin C in carrot, kale and cucumber as affected by timecourse after juice making

한편 저장기간중의 녹즙의 NO_3^- 함량과 vitamine C 함량과의 상관관계를 살펴보면 <그림 5>에서 보는바와 같이 당근녹즙, 케일녹즙, 오이녹즙 모두 실온 및 냉장 저장조건에서 정의 상관관계를 나타냈다. <그림 3>, <그림 4> 및 <그림 5>를 종합해 볼 때 녹즙내 NO_3^- 함량과 vitamine C 함량은 저장시간과 온도조건에 따라 서서히 저감하지만 이들 두 성분의 하락정도는 거의 같은 비율로 줄어들고 있음을 알 수 있었다.

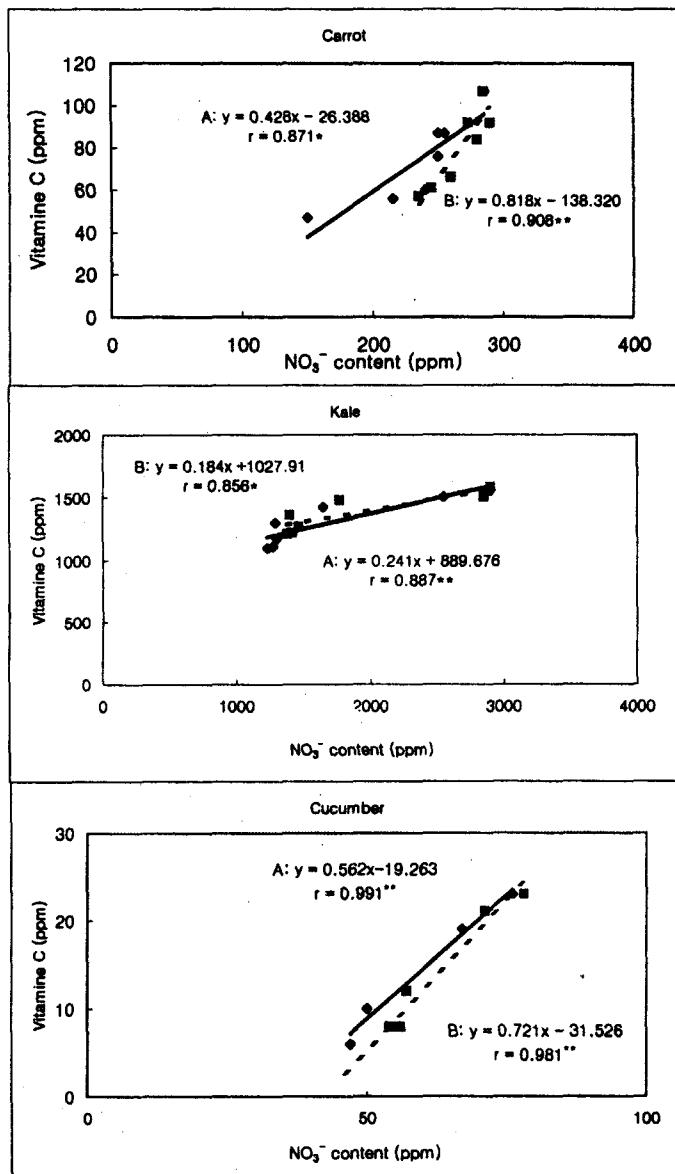


Fig. 5. Correlation between content of NO_3^- and vitamine C in carrot, kale and cucumber juice

3. 녹즙종류와 생산회사별 NO₃⁻ 함량 차이

녹즙은 계약에 따라 녹즙회사로부터 소비자 가정으로 직접 배달하는 체계로 운영되고 있으며 P사, GB사, TW사 등 회사가 그 대표적인 녹즙전문업체이다. 회사별로 생산되는 녹즙의 종류도 각기 다양하여 10여개를 취급하고 있는 것이 보통이었다. <표 1>은 각 회사가 공급하는 대표적인 녹즙 4가지를 체취하여 NO₃⁻ 함량을 분석하여 본 것이다.

NO₃⁻ 함량의 경우 조사 대상 녹즙회사중에서 P사의 녹즙이 최소치 90ppm, 최대치 1950ppm으로 가장 높았고 TW사의 녹즙이 최소치 48ppm, 최대치 240ppm으로 가장 낮았다. Vitamine C 함량의 경우에도 P사 녹즙이 최소치 41ppm, 최대치 1110ppm으로 가장 많았으며 TW사 녹즙이 최소치 33ppm, 최대치 37ppm으로 가장 낮았다. 이같은 사실은 P사 녹즙이 녹즙제조과정에서 다른 회사와는 달리 원액에 가장 유사한 상태로 제조 가공되고 있음을 시사하는 것이다. 즉 NO₃⁻ 함량과 Vitamine C 함량이 GB사, TW사 녹즙에서 다 함께 P사 녹즙에 비해 같은 경향으로 낮았다는 것은 제조과정에서 일정한 량의 물과 혼합하였기 때문에 나타나는 현상이라고 판단되었다.

Tab. 1. The content of NO₃⁻ and vitamine C in vegetables juice produced by 3 different manufacturers in September 1998.

Manufacturer	NO ₃ ⁻ content (ppm)	Vitamine C (ppm)	Sampling products
TW company (30 samples)	48-240 (120)*	33-374 (199)	kale, carrot, vegetable juice, fruit-vegetable juice
GB company (20 samples)	102-1008 (511)	54-289 (223)	kale, carrot, vegetable juice, wild water celery
P company (50 samples)	90-1950 (919)	41-1110 (532)	kale, carrot, tomorrow's leaf, wild water celery

*The number in parenthesis indicate the average content of NO₃⁻ and vitamine C

**sampled in September 1998

한편 녹즙의 종류별로 NO₃⁻ 함량과 vitamine C 함량을 비교한 결과 NO₃⁻ 함량은 당근녹즙(143ppm) < 명일엽(506ppm) < 돌미나리(669ppm) < 케일녹즙(985ppm) 순으로 많았고 vitamine C 함량은 당근(43ppm) < 돌미나리(289ppm) < 케일(353ppm) < 명일엽(768ppm)의 순으로 높았다. 1일 500ml의 녹즙을 마신다고 가정할 경우 당근녹즙의 경우 질산염 섭취량은 72mg에 지나지 않으나 케일녹즙을 음용할 경우 483mg이나 되어 녹즙만으로도 이미 WHO/FAO의 NO₃⁻

ADI(acceptable daily intake)인 219mg/60kg b.w.보다 2.21배나 초과할 수 있는 많은 량을 섭취하게 된다. 명일엽과 돌미나리를 500ml 음용할 경우 253mg, 335mg를 섭취하게 되어 식수나 타 음식물을 통한 섭취를 제외하고 녹즙만으로도 이미 ADI를 각각 1.16배, 1.53배 초과할 수 있는 것으로 나타났다.

Tab. 2. The average content of NO_3^- and vitamine C in 100 samples of vegetable green juices from 3 different manufacturers between 1st Sept and 30th Sept 1998.

Content	Kale juice	Tomorrow's leaf juice	Carrot juice	Wild water celery juice
NO_3^- (ppm)	240-1450 (985)*	450-560 (506)	90-204 (143)	506-750 (669)
Vitamine C (ppm)	236-460 (353)	695-825 (768)	33-54 (43)	244-353 (289)

*The number in parenthesis indicate the average content of NO_3^- and vitamine C

**sampled in September 1998

Tab. 3. The amount of daily NO_3^- intake in case of 500ml/day vegetable juice consumption*

Kale juice	Tomorrow's leaf juice	Carrot juice	Wild water celery juice
483mg (2.21)**	253mg (1.16)	72mg (0.33)	335mg (1.53)

*This calculation was based on the data of table 2 sampled in September 1998

**The number in parenthesis indicate how many times the Koreans intake NO_3^- by daily comsumption compared the NO_3^- ADI of WHO/FAO if they drink 500ml of vegetable juice a day

IV. 摘 要

건강식품의 일종으로 알려져 있는 녹즙의 소비가 크게 증가하는 추세에 있기 때문에 이들 식음료를 통한 질산염 섭취량이 일일섭취량 계산에서 무시될 수 없을 뿐만아니라 질산염의 일일 섭취량 계산을 위해서도 녹즙종류별 NO_3^- 함량에 대한 기초자료가 필요하다. 이에 녹즙의 모재료인 채소의 종류별, 수확시기별, 부위별 혼합비율 및 생산회사, 저장조건에 따른 녹즙의 함량 차이에 일련의 실험과 monitoring을 실시하였던 바 그 결과를 이에 요약하면 다음과 같다.

1. 녹즙의 주요 모재료 채소인 명일엽과 케일의 NO_3^- 함량은 봄철이 여름이나 가을에 수확되는 경우보다 훨씬 높은 수준이었다. 명일엽의 경우 년중 최대치는 년중 최저치에 비해 4.85배나 높았고, 케일의 경우 2.94배 높았다. 명일엽과 케일의 NO_3^- 함량 년중평균치는 1,731ppm, 5403ppm으로 케일이 명일엽에 비해 3.12배나 높은 수준을 나타냈다.
2. NO_3^- 함량은 종류이 엽신에 비해 명일엽은 7.5배, 케일은 2.1배나 많아 녹즙내 저수준

NO_3^- 함량을 위해서는 종류보다는 엽신을 녹즙의 모재료로 사용하는 것이 바람직한 것으로 나타났다.

3. NO_3^- 함량과 Vitamine C 함량차이는 저장온도조건에 따른 차이보다는 저장기간에 따른 차이가 뚜렷이 나타났다. 저장기간중의 녹즙의 NO_3^- 함량과 vitamine C 함량은 당근녹즙, 케일녹즙, 오이녹즙 모두 실온 및 냉장 저장조건에서 정의 상관관계를 나타냈다.
4. 착즙후 NO_3^- 함량의 급격한 하락현상은 실온저장의 경우 오이 2시간, 케일 4시간, 당근녹즙 32시간 이후에 나타났으나, 실온 및 냉장보관의 경우 모든 녹즙에서 2시간부터 나타났다. Vitamine C 함량은 NO_3^- 함량에 비해 완만히 저하하는 경향이었으나, 당근녹즙의 경우 상대적으로 가장 급격히 낮아졌다.
5. 조사 대상 녹즙회사중 P사의 녹즙이 NO_3^- 함량과 Vitamine C 함량 모두 가장 높았고 TW사의 녹즙이 가장 낮았다. NO_3^- 함량과 Vitamine C 함량이 GB사, TW사 녹즙에서 다 함께 P사 녹즙에 비해 같은 경향으로 낮았다는 것은 제조과정에서 일정한 량의 물과 혼합하였기 때문에 나타나는 현상이라고 판단되었다.
6. 녹즙 종류별 NO_3^- 함량은 당근녹즙(143ppm) < 명일엽(506ppm) < 돌미나리(669ppm) < 케일녹즙(985ppm) 순으로 많았고 vitamine C 함량은 당근(43ppm) < 돌미나리(289ppm) < 케일(353ppm) < 명일엽(768ppm)의 순으로 높았다.
7. 일일 NO_3^- 섭취량은 500ml의 녹즙을 마시는 경우 명일엽 253mg, 돌미나리 335mg, 케일 483mg으로 녹즙만으로도 이미 WHO/FAO의 일일 NO_3^- 섭취허용량보다 1.16배, 1.53배, 2.21배나 초과할 수 있는 것으로 나타났다.

参考文献

- Bruning-Fann,C.S. and Kaneene,J.B. (1993) : The Effects of Nitrate, Nitrite and N-Nitroso Compounds on Human Health : A Review. *Vet Human Toxicol* 35(6) : 521-538
- Ganggolli,S.D., van den Brandt,P.A., Feron,V.J., Janzowsky,C., Koeman,J.H., Speijers,G.J.A., Spiegelhalder,B., Walker,R. and Wishnok,J.S. (1994) : Nitrate, nitrite and N-nitroso compounds. *European Journal of Pharmacology. Environmental Toxicology and Pharmacology Section* 292 : 1~38
- Miwa,M. and Miwa,K. (1995) : Carcinogenicity of NO. *Experimental Medicine* 13(8) : 118~121
- Kübler,W. and Hüppe,R. (1985) : Welche Nitrataufnahme ist für den Menschen vertretbar *Ernährungs-Umschau* 32(10) : 328~332

손상목 (1994) : 채소를 통한 한국인의 일일 NO_3^- 섭취량과 안전농산물의 NO_3^- 함량 허용기준 설정. 유기농업의 현황 및 발전 방향에 관한 심포지움 (1994.10.12~13, 농촌진흥청 농민회관). 농촌진흥청 농업기술연구소, 농협중앙회, 한국토양비료학회 공동주최, pp.251~276

Sohn,S.M. (1994) : NO_3^- Accumulation in Edible Parts of Chinese Cabbage and Radish Cultivated by Conventional and Organic Farming and its Limit Value for Safe Agricultural Products. 10th IFOAM Conference (11~16th December 1994), Lincoln University, New Zealand, 139 page

孫尚穆, 米山忠克 (1996) : 野菜の硝酸：作物体の硝酸の生理, 集積, 人の攝取. 農業および園藝 71(11) : 1179~1182

손상목, Kücke,M., 이윤건 (1997) : *E. coli* cell을 이용한 식물체, 토양, 수질의 질산태질소 분석방법. 한국토양비료학회 30(4) : 361~369

손상목, 박양호, 문덕경 (1998) : 커피, 녹차, 홍차, 맥주 및 우리나라 전통차의 질산염 함량에 관한 연구. 단국대학교 논문집(자연과학, 의학, 예체능편) 32 : 541~547

Tanimura,A. (1983) : Recent Research on Nitrate and Related Compounds. Food Hygiene Research 33(12) : 17~23

Van Maanen,J.M.S., Pachen,D.M.F.A., Dallinga,J.W. and Kleinjans,J.C.S. (1998) : Formation of N-nitrosamines during consumption of nitrate and amine rich food and the influence of application of an antibacterial mouthwash. Dept of Health Risk Analysis Toxicology. University of Limburg, 6200 MD Maastricht, Netherlands. <http://www.cancerprev.org/meetings/meet96/abs/abs500/ses504/96b0912.htm>

Westin,J.B. (1990) : Ingestion of Carcinogenic N-Nitrosamines by Infants and Children. Archives of Environmental Health 45(6) : 359~363

WHO (1995) : Evaluation of certain food additives and contaminants. Forty-fourth report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. WHO Technical Report Series 859