

## A study of the levels of natural preservatives in wild plants

Kyoung-A Baek<sup>1</sup>, Heun-Kag Kang<sup>1</sup>, Myoung-Hee Shin<sup>1</sup>, Jong-Jin Park<sup>1</sup>, Jong-Dae Kim<sup>1</sup>,  
Seong-Min Park<sup>1</sup>, Mi-Young Lee<sup>1</sup>, Ji-Soon Im<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Food Analysis Division, Chungcheongnam-do Health and Environmental Research Institute, Daejeon 300-801, Korea,  
<sup>2</sup>Department of Food Science and Biotechnology, Konyang University, Nonsan 320-711, Korea

### 식품보존에 이용된 식물의 천연보존료 함유량 연구

백경아<sup>1</sup> · 강현각<sup>1</sup> · 신명희<sup>1</sup> · 박종진<sup>1</sup> · 김종대<sup>1</sup> · 박성민<sup>1</sup> · 이미영<sup>1</sup> · 임지순<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>충남보건환경연구원 식품분석과, <sup>2</sup>건양대학교 식품생명공학과

#### Abstract

To examine the levels of preservatives that occur naturally in food, wild plants used as commercial teas, rice cakes, or spices were studied according to the method of the Korean Food Code and analyzed with a gas chromatograph and HPLC. The levels of the natural preservatives (sodium dehydroacetate, sorbic acid, benzoic acid, methyl *p*-hydroxybenzoate, ethyl *p*-hydroxybenzoate, isopropyl *p*-hydroxybenzoate, propyl *p*-hydroxybenzoate, isobutyl *p*-hydroxybenzoate, butyl *p*-hydroxybenzoate, and propionic acid) in 21 cases were investigated against 15 kinds of wild plants. Six of 15 kinds of wild plants, such as pine needles, bamboo leaf, kudzu leaf, ramie leaf, mugwort, and nut pine leaf, were confirmed to have had sorbic acid, benzoic acid, and propionic acid. 8.201-21.839 mg/kg of benzoic acid was detected in the bamboo leaf, ramie leaf, pine needles, mugwort, kudzu leaf, and nut pine leaf. The sorbic acid contents of the bamboo leaf and the kudzu leaf were 5.630-24.995 mg/kg, respectively. The propionic acid content of the ramie leaf was 61.324-62.726 mg/kg. Nine kinds of wild plants, such as the Korean berchimia leaf, taro leaf, sasa borealis, lotus leaf, kuansh, chrysanthemum zawadskii, oak tree leaf, Chinese pepper leaf, and persimmon leaf, were not detected at the levels of the natural preservatives.

**Key words** : natural preservatives, wild plants, sorbic acid, benzoic acid, propionic acid

#### 서 론

식품의 부패 및 변질은 온도, 빛, 산소, 수분 등의 물리화학적 요인 및 식품 자체의 효소작용에 의해 일어나며, 이러한 변질을 막기 위해 수분활성도의 관리, 염장, 당장 등의 방법들이 이용되고 있으나 그 적용 범위가 한정되기 때문에 합성 보존제를 사용하여 저장성을 높이고 있다(1,2). 그러나 대부분의 보존료는 화학적 합성품으로 그 안전성에 대한 제고가 사회적인 관심사로 대두되고 있다.

또한, 식품산업의 발전과 더불어 식생활의 간편화로 각종 가공식품이나 인스턴트식품의 섭취가 늘어나고 있으나, 소득증대와 소비자들의 의식수준 향상으로, 정신적으로나 육체적으로 잘 살아보자는 웰빙 즉, 참살이란 말이 유행하

면서 먹거리에 대한 관심이 커지고 있다. 이에 따라, 식품제조·가공에서도 합성첨가물의 사용을 될 수 있는 한 제한하려는 추세이며, 천연보존료에 대한 선호가 증가하는 추세이다.

최근에는 유기농, 보존제 무첨가식품, 천연식품 등으로 소비자 관심이 집중되어 천연보존료 사용이 빠르게 확산됨에 따른 그에 따른 관련연구가 활발히 진행되고 있다(3-5). 이러한 천연보존료 연구들 중 다류와 향신료로 사용되는 식물류에서 천연유래 보존료로서 안식향산과 소르빈산이 함유되어 있다는 보고(6,7)가 있으며, 발효 및 숙성과정이 일어나는 많은 식품에서 프로피온산이 천연유래 보존료로서 존재한다고 알려져 있는데(8-10), 이것들의 대부분은 가공식품에 대한 연구이다.

또한 천연물에 존재하는 항균성 물질을 항균소재로 이용하여 식품의 보존효과를 향상시키고자 하는 연구가 식품,

\*Corresponding author. E-mail : imjst@konyang.ac.kr  
Phone : 82-41-730-5673, Fax : 82-41-730-5762

의약 및 생물공학산업 등에서 오래 전부터 진행되고 있으나, 이 또한 대부분 항균성에 대한 연구로서 식품이나 한약재로 이용되는 식물체에 국한되고 있다(11-13).

본 연구는 방부 또는 살균효과가 있고 주변에서 흔히 구할 수 있어 예로부터 전통적으로 떡 등의 부재료 또는 포장, 장아찌나 곡류 등의 저장에 이용되어 천연적으로 식품 중 보존역할을 해온 것으로 알려진 솔잎, 망개잎, 대나무잎, 모시잎, 산초잎 등 15종에 대하여 데하이드로초산(sodium Dehydroacetate), 소르빈산(sorbic acid), 안식향산(benzoic acid), 파라옥시안식향산메틸(methyl p-hydroxybenzoate), 파라옥시안식향산에틸(ethyl p-hydroxybenzoate), 파라옥시안식향산프로필(propyl p-hydroxybenzoate), 파라옥시안식향산이소프로필(isopropyl p-hydroxybenzoate), 파라옥시안식향산이소부틸(isobutyl p-hydroxybenzoate), 파라옥시안식향산부틸(butyl p-hydroxybenzoate), 프로피온산(propionic acid)의 천연유래 함유량을 조사하였다.

이를 통하여 인공합성 보존제의 부정적인 측면을 해소하고 소비자 기피현상을 유발하지 않으면서도 저장성 향상과 안전성을 확보할 수 있는 천연유래 보존료의 개발에 좋은 방안을 제시하고자 하였으며, 또한, 식품의 제조기준과 성분규격에 허가되지 않은 천연유래 보존료의 검출로 야기될 수 있는 여러 가지 행정상, 통상상의 문제를 해결하기 위한 식품관리 정책의 기초자료를 제공하고자 하였다.

## 재료 및 방법

### 실험재료

본 연구에 사용된 식물류는 충남지역에서 자생하고 있는 솔잎(*Pinus densiflora*), 망개잎(*Berchemia berchemiaefolia*), 대나무잎(*Phyllostachys bambusoides*), 모시잎(*Boehmeria nivea*), 산초잎(*Zanthoxylum schinifolium*), 감잎(*Diospyros kaki*), 떡갈나무잎(*Quercus dentata*), 쑥(*Artemisia princeps Pamp*), 잣나무잎(*Pinus koraiensis*), 칩잎(*Pueraria lobata Willd.*), 연잎(*Nelumbo nucifera*), 조릿대(*Sasa borealis(Hak Makino)*), 원추리(*Hemerocallis fulva*), 구절초(*Chrysanthemum zawadskii*), 토란잎(*Colocasia esculenta*) 등 15종 21건으로 천안시 등 6개 시군에서 채취한 후 균질하게 갈아(복합식품분쇄기, S.F.D(G), 신성기업사, Korea) -20℃에 보관하여 사용하였다 (Table 1).

보존료의 표준품은 각각 소르빈산(이하 SA, Sigma, USA), 안식향산(이하 BA, Sigma, Germany), 데하이드로초산(이하 DHA, Wako, Japan), 파라옥시안식향산메틸(이하 POBM, TCI-GR, Japan), 파라옥시안식향산에틸(이하 POBE, TCI-GR), 파라옥시안식향산프로필(이하 POBP, TCI-GR), 파라옥시안식향산이소프로필(이하 POBIP, TCI-GR), 파라옥시안식향산이소부틸(이하 POBIB, TCI-GR), 파라옥시안

식향산부틸(이하 POBB, TCI-GR), 프로피온산(Wako)이며 프로피온산의 분석을 위한 내부표준물질로는 crotonic acid(Sigma)을 사용하였다.

Table 1. The collected region of the wild plants

| Region   | No. of sample | Wild plants  |
|----------|---------------|--|
| Cheonan  | 9             | Korean Berchemia leaf, Pine needles, Nut pine leaf, Lotus leaf, Chrysanthemum zawadskii, Kuansh, Oak tree leaf, Chinese pepper leaf, Taro leaf |
| Gongju   | 1             | Kudzu leaf   |
| Seosan   | 2             | Mugwort, Kudzu leaf  |
| Nonsan   | 2             | Bamboo leaf, Pine needles  |
| Geumsan  | 2             | Korean Berchemia leaf, Sasa borealis   |
| Seocheon | 5             | Persimmon leaf, Bamboo leaf, Ramie leaf(2), Mugwort  |

### 천연유래 보존료의 추출 및 정제

식품공전(14) 보존료 시험법에 준하여 균질화 된 시료 약 25 g에 100 mL의 증류수를 가하고 잘 섞은 후 15% 주석산 용액 10 mL, NaCl 80 g 및 실리콘수지 한 방울을 가했다. 이를 수증기 자동증류기(Buchi K-355, Buchi, Swiss)에 연결하고 증류액을 받는 수기 끝을 1% 수산화나트륨용액 20 mL에 잠기도록 하여 증류하고 유액은 매분 10 mL의 속도로 하여 250 mL가 되도록 증류한 후 0.45 µm syringe filter로 여과하여 HPLC 분석용 시료로 사용하였고 이 증류액 100 mL를 정확히 취하여 분액깔때기에 넣고 NaCl 10 g, 인산 1 mL 및 내부표준용액 1 mL를 가하여 에테르 50 mL 씩으로 2회 추출하여 에테르층을 모은 뒤, 무수황산나트륨을 사용하여 수분을 제거하고 감압농축기(Buchi R-201, Buchi, Swiss)를 이용하여 농축한 후, 아세톤을 가하여 최종 부피가 10 mL가 되도록 하였다. 이를 분석용 시료로 사용하였다.

### HPLC-PDA 및 GC-FID 분석

데하이드로초산, 소르빈산, 안식향산 및 그 염류, 파라옥시안식향산에스테르류의 정성 및 정량분석을 위하여 HPLC(High Performance Liquid Chromatography, Shiseido, Japan)를 사용하고 각 보존료의 표준품을 메탄올에 녹여 약 1000 ppm을 조제하여 10, 20, 30, 50, 100 ppm으로 희석한 후 보정(Calibration curve)을 위한 표준액으로 사용하였다. 시료 분석을 위한 컬럼은 CAPCELL PAK C8(Shiseido, SG80 5 µm 4.6 mm I.D.×150 mm)으로 하고 시료 주입량은 10 µL로 하여 자외부흡광검출기(PDA ACELLA, UV Detector, 217 nm)로 검출하였다. 이동상은 0.1% TBA-OH (Sigma-aldrich)용액과 Acetonitrile(Fisher Scientific, USA)을 사용하였고 Table 2와 같은 조건으로 분석하였다.

프로피온산 분석은 capillary column(HP-FFAP 0.50 µm × 25 m, 320 µm)이 장착된 기체크로마토그래피(Agilent 6890, USA)를 이용하였고 분석조건은 불꽃이온화검출기

(FID) 온도를 250°C로 하고 컬럼 온도는 60°C에서 1분 유지시킨 후 200°C까지 분당 10°C로 승온시켜 1분 동안 유지하고 분당 20°C로 240°C까지 승온시켰다. Carrier gas는 질소를 사용하여 1 mL/min으로 하였다.

**Table 2. Analytical condition for preservatives by HPLC-PDA**

| Instrument         | Shiseido HPLC system   |       |       |
|--------------------|--|-------|-------|
| Detector           | Shiseido ACCELA photo diode array                                |       |       |
| Wavelength         | 217 nm   |       |       |
| Column             | Shiseido CAPCELL PAK C <sub>8</sub> SG80 5 um 4.6 mm I.D.×150 mm |       |       |
| Mobile phase       | A solution : 0.1% TBA-OH (0.1% Phosphoric acid) solution         |       |       |
|                    | B solution : Acetonitrile  |       |       |
|                    | Time (min)   | A (%) | B (%) |
|                    | 0.0  | 75    | 25    |
| Gradient condition | 2.5  | 75    | 25    |
|                    | 7.0  | 65    | 35    |
|                    | 12.0   | 60    | 40    |
|                    | 15.0   | 70    | 30    |
| Flow rate          | 1.0 mL/min   |       |       |
| Injection volume   | 10 uL  |       |       |

### GC/MSD 분석

HPLC-PDA와 GC-FID의 분석결과 검출된 천연유래 보존료를 GC/MSD(Agilent 6890N/5975 MSD, USA)로 확인하였다. 상기 천연유래 보존료의 추출 및 정제에 따라 처리된 시료를 GC/MSD에 주입하여 분석하였고 분석조건으로 컬럼은 capillary column(HP-FFAP 0.25 um×30 m, 250 um), 주입구 온도는 230°C이고, 컬럼 온도는 60°C에서 1분 동안 반응 후 분당 20°C로 승온시킨 후 240°C에서 10분간 유지하고 검출기 온도는 280°C로 하였다. Carrier gas는 헬륨(1.0 mL/min), splitless mode, solvent delay time은 3분으로 분석하였다.

### LC/MS/MS 분석

HPLC-PDA로 확인된 천연유래 보존료는 LC/MS/MS (Quattro premier, Waters, USA)를 이용하여 분석하였다. LC/MS/MS 분석조건은 Table 3 및 Table 4에 제시하였으며 정량분석 방법으로 천연물로 존재하는 보존료를 최종 확인하였다.

### 정량분석

HPLC-PDA 분석결과 표준액의 검량선으로 부터 얻어진 시료의 측정치를 이용하여 아래의 식으로부터 천연유래 보존료의 농도를 계산하였다.

$$\text{보존료 (mg/kg)} = \text{시험용액의 농도(mg/L)} \times \text{정용량(mL)} / \text{시료무게(g)}$$

**Table 3. Analytical condition for preservatives by LC/MS/MS**

| Instrument         | Waters ACQUITY Ultra Performance LC Quattro Premier XE   |       |                                  |       |
|--------------------|--|-------|----------------------------------|-------|
| Column             | ACQUITY UPLC BEH C <sub>18</sub> 1.7 um, 2.1×100 mm      |       |                                  |       |
| Mobile phase       | A solution : 25 mM Ammonium acetate (pH 5.0) in 20% MeOH |       |                                  |       |
|                    | B solution : Acetonitrile                                |       |                                  |       |
|                    | Time (min)   | A (%) | B (%)                            | Curve |
| Gradient condition | Initial  | 75    | 25                               | -     |
|                    | 3.0  | 65    | 35                               | 6     |
|                    | 3.5  | 60    | 40                               | 6     |
|                    | 4.0  | 75    | 25                               | 1     |
|                    | 5.0  | 75    | 25                               | 1     |
| Flow rate          | 0.35 mL/min  |       |                                  |       |
| Injection volume   | 10 uL  |       |                                  |       |
| MS condition       | Ionization mode : ESI negative                           |       | Desolvation temperature : 500°C  |       |
|                    | Capillary voltage : 3.0 V                                |       | Desolvation gas flow : 150 L/hr  |       |
|                    | Source temperature : 150°C                               |       | Collision gas flow : 0.14 mL/min |       |
|                    | Cone gas flow : 500°C                                    |       |                                  |       |

**Table 4. Qualitative analytical condition for preservatives by LC/MS/MS**

| Preservatives <sup>1)</sup> | MRM <sup>2)</sup> | CV <sup>3)</sup> | CE <sup>4)</sup> |
|-----------------------------|-------------------|------------------|------------------|
| DHA                         | 167.26 > 083.27   | 20               | 22               |
| SA                          | 111.13 > 067.40   | 20               | 12               |
| BA                          | 121.19 > 077.31   | 20               | 16               |
| POBM                        | 151.25 > 092.31   | 30               | 24               |
| POBE                        | 165.25 > 137.07   | 25               | 18               |
| POBIP                       | 179.26 > 137.11   | 30               | 20               |
| POBP                        | 179.26 > 092.37   | 30               | 28               |
| POBIB                       | 193.32 > 092.24   | 35               | 30               |
| POBB                        | 193.33 > 092.37   | 35               | 32               |

<sup>1)</sup>DHA : Sodium Dehydroacetate, SA : Sorbic acid, BA : Benzoic acid, POBM : Methyl p-Hydroxybenzoate, POBE : Ethyl p-Hydroxybenzoate, POBIP : Isopropyl p-Hydroxybenzoate, POBP : Propyl p-Hydroxybenzoate, POBIB : Isobutyl p-Hydroxybenzoate, POBB : Butyl p-Hydroxybenzoate

<sup>2)</sup>MRM : Multiple Reaction Monitoring

<sup>3)</sup>CV : Collision Voltage

<sup>4)</sup>CE : Collision Energy

프로피온산과 그 내부표준물질 혼합용액을 제조하여 GC-FID로 분석하여 얻은 피크면적을 가지고 아래의 식을 이용하여 시료 중 프로피온산의 농도를 계산하였다.

$$(mg/kg) = \text{표준용액의 농도}(mg/kg) \times \frac{PA \times PSis}{PS \times PAis} \times \frac{250}{SA} \times \frac{1}{CR}$$

- PS ; 표준용액 중 프로피온산의 피크 높이 또는 면적
- PA ; 시험용액 중 프로피온산의 피크 높이 또는 면적
- PSis ; 표준용액 중 내부표준물질의 피크 높이 또는 면적
- PAis ; 시험용액 중 내부표준물질의 피크 높이 또는 면적
- SA ; 검체의 채취량(g)
- CR ; 농축배수(= 취한 유액의 양 (mL) / 최종 시험용액의 양 (mL))

### 결과 및 고찰

#### 크로마토그램 및 검량선

9종의 보존료 표준액에 대한 HPLC-PDA 크로마토그램을 분석한 결과 각각 DHA, SA, BA, POBM, POBE, POBIP, POBP, POBIB, POBB의 유지시간은 3.443, 4.002, 4.967, 5.472, 7.105, 8.657, 9.013, 10.735, 10.997분 이었다(Fig. 1). 검량선을 위한 농도범위는 약 10.00~100.00 mg/kg의 범

위를 취하였고, 직선식을 통해 정량분석을 하였다. 각 검량선의 R<sup>2</sup> 값은 0.990~0.999의 신뢰수준을 나타내었다 (Table 5).

GC-FID 분석으로 얻은 프로피온산은 표준액의 피크 면적과 내부표준물질의 피크 면적을 비교하여 농도값을 환산하여 정량하였다(Fig. 1).

#### 천연유래 보존료 성분의 확인 및 함량분석

HPLC-PDA와 GC-FID의 분석으로 얻은 천연유래 보존료 결과를 LC/MS/MS와 GC/MSD로 정성 확인을 하였다. 안식향산, 소르빈산, 프로피온산의 mass spectrum에서 표준액과 같은 ion fragment 피크들을 확인할 수 있었다.

검량선을 통해 얻은 천연유래 보존료 함량은 Table 6과 같다. 전통적으로 떡이나 식품의 보존에 사용되었던 자생식물류 15종 21건을 선정하여 분석한 결과 10종의 보존료

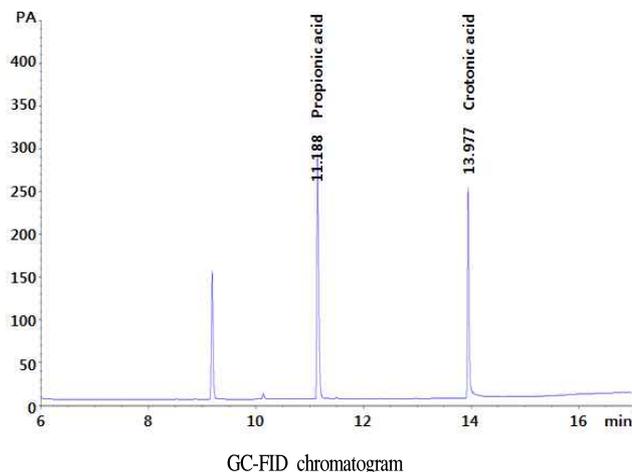
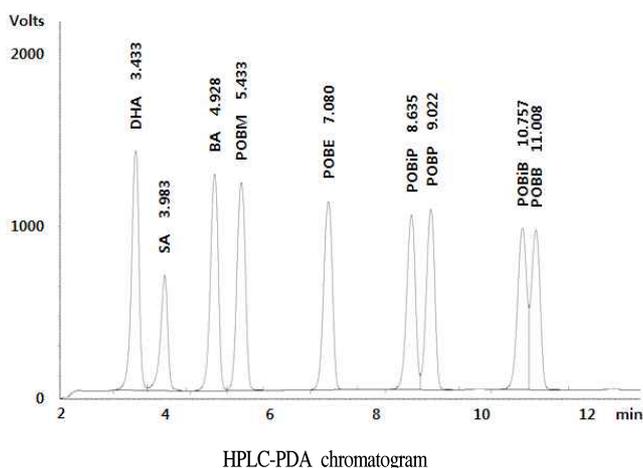


Fig. 1. The chromatograms of preservatives analysis by HPLC-PDA and GC-FID.

Table 5. The linearity of calibration curve in preservatives

| Preservatives <sup>1)</sup> | Linearity                | R <sup>2</sup> Value | Concentration range (mg/kg) |
|-----------------------------|--------------------------|----------------------|-----------------------------|
| DHA                         | y = 7.39631e-006x + 0.00 | 0.991                | 10.08 ~ 100.8               |
| SA                          | y = 1.56496e-005x + 0.00 | 0.999                | 10.03 ~ 100.3               |
| BA                          | y = 7.62783e-006x + 0.00 | 0.996                | 10.05 ~ 100.5               |
| POBM                        | y = 7.28783e-006x + 0.00 | 0.990                | 10.04 ~ 100.4               |
| POBE                        | y = 7.84591e-006x + 0.00 | 0.994                | 10.06 ~ 100.6               |
| POBIP                       | y = 8.67497e-006x + 0.00 | 0.995                | 10.00 ~ 100.0               |
| POBP                        | y = 8.48042e-006x + 0.00 | 0.994                | 10.00 ~ 100.0               |
| POBIB                       | y = 8.92473e-006x + 0.00 | 0.997                | 10.06 ~ 100.6               |
| POBB                        | y = 9.00878e-006x + 0.00 | 0.997                | 10.03 ~ 100.3               |

<sup>1)</sup>DHA : Sodium Dehydroacetate, SA : Sorbic acid, BA : Benzoic acid, POBM : Methyl p-Hydroxybenzoate, POBE : Ethyl p-Hydroxybenzoate, POBIP : Isopropyl p-Hydroxybenzoate, POBP : Propyl p-Hydroxybenzoate, POBIB : Isobutyl p-Hydroxybenzoate, POBB : Butyl p-Hydroxybenzoate

성분 중 프로피온산, 소르빈산, 안식향산을 확인할 수 있었으나, 그 밖의 DHA, POBM, POBE, POBIP, POBP, POBIB, POBB은 불검출로 나타났다.

프로피온산의 경우, 15종 21건의 식물류 중 모시잎 2건에서만 확인되었고, 불검출~62.726 mg/kg의 분포를 보였다. 그 함량은 평균 62.025±0.991 mg/kg으로 확인되었다(Table 6). 소르빈산은 불검출~24.995 mg/kg의 분포를 나타내었으며, 대나무잎과 칩잎 2건에서 확인되었고 평균 15.312±13.693 mg/kg을 보였다. 안식향산의 경우는 불검출~21.839 mg/kg의 분포를 나타내었으며 대나무잎, 모시잎, 솔잎, 쑥, 칩잎, 잣나무잎 등 6종 8건에서 확인되었다. 이 중 모시잎에서 21.839 mg/kg의 농도로 가장 높게 검출되었다. 모시잎의 경우 안식향산과 프로피온산이 동시에 검출되었으며 그 검출수준이 다른 식물류에 비하여 높게 확인되었다.

Table 6. The detected concentration of preservatives in the wild plants

| (Unit : mg/kg)          |                                   |                 |             |              |                      |  |
|-------------------------|-----------------------------------|-----------------|-------------|--------------|----------------------|--|
| Name                    | Scientific Name                   | Propionic acid  | Sorbic acid | Benzoic acid | Others <sup>1)</sup> |  |
| Persimmon leaf          | <i>Diospyros kaki</i>             | - <sup>2)</sup> | -           | -            | -                    |  |
| Bamboo leaf A           | <i>Phyllostachys bambusoides</i>  | -               | -           | 19.852       | -                    |  |
| Bamboo leaf B           | <i>Phyllostachys bambusoides</i>  | -               | 5.630       | 8.627        | -                    |  |
| Korean Berchemia leaf A | <i>Berchemia berchemiaefolia</i>  | -               | -           | -            | -                    |  |
| Korean Berchemia leaf B | <i>Berchemia berchemiaefolia</i>  | -               | -           | -            | -                    |  |
| Ramie leaf A            | <i>Boehmeria nivea</i>            | 61.324          | -           | 21.839       | -                    |  |
| Ramie leaf B            | <i>Boehmeria nivea</i>            | 62.726          | -           | 21.399       | -                    |  |
| Pine needles A          | <i>Pinus densiflora</i>           | -               | -           | 15.293       | -                    |  |
| Pine needles B          | <i>Pinus densiflora</i>           | -               | -           | -            | -                    |  |
| Mugwort A               | <i>Artemisia princeps Pamp</i>    | -               | -           | -            | -                    |  |
| Mugwort B               | <i>Artemisia princeps Pamp</i>    | -               | -           | 10.297       | -                    |  |
| Kudzu leaf A            | <i>Pueraria lobata Willd</i>      | -               | 24.995      | -            | -                    |  |
| Kudzu leaf B            | <i>Pueraria lobata Willd</i>      | -               | -           | 8.201        | -                    |  |
| Nut pine leaf           | <i>Pinus koraiensis</i>           | -               | -           | 9.102        | -                    |  |
| Sasa borealis           | <i>Sasa borealis(Hak.) Makino</i> | -               | -           | -            | -                    |  |
| Lotus leaf              | <i>Nelumbo nucifera</i>           | -               | -           | -            | -                    |  |
| Kuansh                  | <i>Hemerocallis fulva</i>         | -               | -           | -            | -                    |  |
| Oak tree leaf           | <i>Quercus dentata</i>            | -               | -           | -            | -                    |  |
| Chrysanthemum zawadskii | <i>Chrysanthemum zawadskii</i>    | -               | -           | -            | -                    |  |
| Chinese pepper leaf     | <i>Zanthoxylum schinifolium</i>   | -               | -           | -            | -                    |  |
| Taro leaf               | <i>Colocasia esculenta</i>        | -               | -           | -            | -                    |  |

<sup>1)</sup>DHA, POBM, POBE, POBIP, POBP, POBIB, POBB <sup>2)</sup>Not detected

대나무는 대나무벼과(Gramineae)에 속하는 식물로 한국, 일본, 중국 등 동남아시아에 분포하며 대나무잎에는 플라보노이드 성분이 많이 함유되어 있어 항산화, 항노화 및 항균활성을 나타냄에 따라 약제 보조제, 미용 향장소재 및 식품첨가물 등으로 널리 사용되고 있는데(15) 본 실험 결과 대나무 잎의 경우 안식향산이 8.627~19.852 mg/kg으로 확인되었다.

솔잎, 쭈, 칩잎의 경우는 각각 2건 중 1건에서만 안식향산이 확인되었는데 이는 채취시기, 채취장소, 식물의 상태가 실험 결과에 영향을 미친 것이라 사료된다. 특히, 솔잎의 경우 최대 608 mg/kg의 안식향산이 검출되었다는 보고가 있으나, 이번 연구에서는 15.293 mg/kg의 결과를 얻었다(16). Lee와 Han(17)의 보고에 따르면 솔잎의 추출물이 항산화작용, 항암작용, 항미생물작용이 있는 것으로 밝혀져 있는데 본 조사를 통하여 솔잎에서 유래된 안식향산이 항미생물작용을 하여 보존효과를 높이는 것으로 사료된다.

조릿대, 망개잎, 구절초 추출물의 항균성 및 살균작용에 관한 연구를 통하여 식품의 저장성 향상이 입증된 바 있으나, 실험결과 식품의 보존성에 영향을 줄 수 있는 성분은 확인되지 않았다(1,18-20).

안식향산의 경우 “식품첨가물 일반 및 안전 정보 (I) 2005”에 따르면 1875년 항균작용에 관해서 처음 알려진 후 1890년 Leuck가 항균작용을 확인하였고(21) 기존의 연구를 통해 볼 때 안식향산과 같은 저분자량의 carboxylic acid 들은 대사과정 중 쉽게 생성될 수 있는 물질들로서 식품가공과정 특히, 발효과정 중에 미생물에 의한 대사산물로 생성되기도 하며, 또는 실제로 식품원료에 자연적으로 함유되어 있는 것으로 알려져 있다(6,8,10,21). 특히, 다류원료 식물류 중의 하나인 백작약의 경우 654 mg/kg의 안식향산이 함유되어 있다고 확인되기도 하였으며 계피나 모과에서도 100 mg/kg으로 검출될 정도로 자연계에서 널리 분포되어 있으며 식물류별로 농도범위차가 다양한 것으로 알려져 있다. 본 실험에서는 안식향산은 소르빈산이나 프로피온산에 비하여 다양한 식물류의 잎에서 확인되었으나(Fig. 2), 8.201~21.839 mg/kg의 수준으로 식물류 별 검출수준은 큰 차이를 나타내지 않았다(Table 7). 이는 식물의 여러 부위 중 잎 부분만의 결과에 국한되어 있었기 때문인 것으로 사료되며 기존의 다류 및 향신료의 경우 잎에서 12.5 mg/kg의 안식향산이 존재하는 것으로 보고된 사례(6,7)와 유사한 14.323 mg/kg의 수준으로 확인되었다

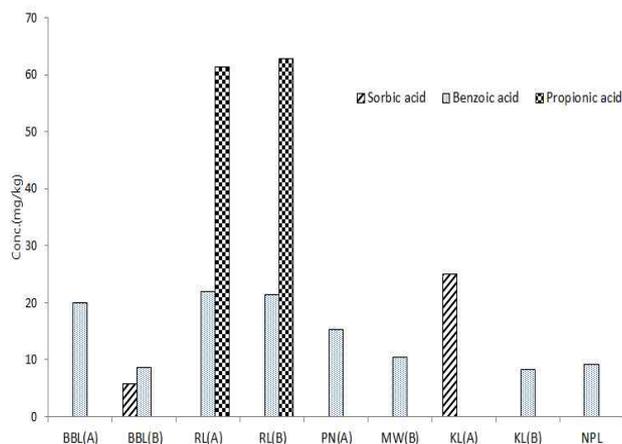
(Table 7).

일반적으로 프로피온산은 발효식품의 발효 및 숙성과정 중에 생성되는 것으로 알려져 있으며(8,22), 보고에 의하면 달래와 콩잎에서 약 5 mg/kg 이하로 미량 검출되어 채소류와 같은 식품원료에서도 프로피온산이 확인된 바 있다(22). 본 실험에서는 모시잎에서 프로피온산이 약 62 mg/kg이 검출되었다.

소르빈산의 경우 베리류나 과일에서 검출될 수 있다는 일부 보고(22) 이외에는 아직까지 연구가 미비한 실정이며 본 실험 결과 또한 대나무잎과 칩잎에서만 소르빈산이 5.630 및 24.995 mg/kg으로 검출되었다.

**Table 7. The detected concentration of sorbic acid, benzoic acid, and propionic acid**

| Preservatives  | Total | No. of Detection | Mean (mg/kg) | Std. Dev. | Range (mg/kg)  |
|----------------|-------|------------------|--------------|-----------|----------------|
| Sorbic acid    | 21    | 2                | 15.312       | 13.693    | 5.630, 24.995  |
| Benzoic acid   | 21    | 8                | 14.323       | 5.993     | 8.201~21.839   |
| Propionic acid | 21    | 2                | 62.025       | 0.991     | 61.324, 62.726 |



**Fig. 2. The detected preservative levels in the wild plants.**

BBL(A) : Bamboo leaf A, BBL(B) : Bamboo leaf B, RL(A) : Ramie leaf A, RL(B) : Ramie leaf B, PN(A) : Pine Needle A, MW(B) : Mugwort B, KL(A) : Kudzu leaf A, KL(B) : Kudzu leaf B, NPL : Nut pine leaf

### 요약

본 연구는 전통적으로 방부 또는 살균효과가 있어 떡 등에 첨가되거나 저장 및 포장에 이용되었던 자생식물 15종 21건에 대하여 데하이드로초산(sodium dehydroacetate), 소르빈산(sorbic acid), 안식향산(benzoic acid), 파라옥시안식향산메틸(methyl p-hydroxybenzoate), 파라옥시안식향산에틸(ethyl p-hydroxybenzoate), 파라옥시안식향산프로필(propyl p-hydroxybenzoate), 파라옥시안식향산이소프로필(isopropyl p-hydroxybenzoate), 파라옥시안식향산이소부틸

(isobutyl p-hydroxybenzoate), 파라옥시안식향산부틸(butyl p-hydroxybenzoate), 프로피온산(propionic acid)의 함유량을 분석하였다.

솔잎, 망개잎, 대나무잎 등 15종에 대한 천연유래 보존료 함유량을 조사한 결과 솔잎, 대나무잎, 칩잎, 모시잎, 쑥, 잣나무잎 등 6종에서 안식향산, 소르빈산, 프로피온산을 확인할 수 있었다. 안식향산은 대나무잎, 모시잎, 솔잎, 쑥, 칩잎, 잣나무잎에서 8.201~21.839 mg/kg, 소르빈산은 대나무잎과 칩잎에서 5.630~24.995 mg/kg, 프로피온산은 모시잎에서 61.324~62.726 mg/kg이 검출되었다. 조사 식물 중 망개잎, 토란잎, 조릿대, 연잎, 원추리, 구절초, 떡갈나무잎, 산초잎, 감잎 등 9종에서는 천연보존성분이 검출되지 않았다.

### References

- Kim GH (2010) Development of high quality preservatives utilizing the bamboo steams and leaves. <http://www.youlchon.org/scho/fundPage.do>
- Jeong MR, Cha JD, Lee YE (2005) Antibacterial activity of Korean Fig (*Ficus carica* L.) against food poisoning bacteria. *Korean J Food Cookery Sci*, 21, 84-93
- Kim HY, Lee YJ, Kim SH, Hong KH, Kwon YK, Lee JY, Ha SC, Cho HY, Chang IS, Lee CW, Kim KS (1999) Studies on the development of natural preservatives from natural products. *Korean J Food Sci Technol*, 31, 1667-1678
- Han MJ, Shin JE, Han YO, Kim NY, Lee KH (2001) The effect of mugwort and storage on quality characteristics of Ssookgaedduck. *Korean J Soc Food Cookery Sci*, 17, 634-368
- Lee SH, Lim YS (1997) Antimicrobial effects of *Schizandra chinensis* extract against *Listeria monocytogenes*. *Korean J Appl Microbiol Biotechnol*, 25, 442-447
- Kim MC, Park HK, Hong JH, Lee DY, Park JS, Park EJ, Kim JW, Song KH, Shin DW, Mok JM, Lee JY, Song IS (1999) Studies on the naturally occurring benzoic acid and sorbic acid on several plants used as teas or spices. *Korean J Food Sci Technol*, 31, 1144-1152
- Mok JM (1999) Contents of natural preservative in various plants commercial in Korea, and its inhibitory effect on growth of lactic acid bacteria. MS Thesis. Konkuk University, Seoul, Korea
- Lee SH, Lee MY, Lim SR, Bae JH (2013) Determination of amounts of benzoic acid and propionic acid in

- fermented soybean products. Korean J Food Sci Technol, 45, 565-570
9. Oh JY, Kim YS, Shin DH (2002) Changes in physicochemical characteristics of low-salted *Kochujang* with natural preservatives during fermentation. Korean J Food Sci Technol, 34, 835-841
  10. Lim SD, Park MS, Kim KS, Yoo MY (2013) Evaluation of benzoic acid level of fermented dairy products during fermentation. Korean J Food Sci, 33, 640-645
  11. Kim SI, Kim KJ, Jung HO, Han YS (1998) Effect of mugwort on the extension of shelf-life of bread and rice cake. Korean J Soc Food Sci, 14, 106-113
  12. Lee YC, Oh SW, Hong HD (2002) Antimicrobial characteristics of edible medicinal herbs extracts. Korean J Food Sci Technol, 34, 700-709
  13. Han YS (2005) Antimicrobial effects of *Camellia Japonica* L. leaves extract on food-borne pathogenic microorganisms. Korean J Food Sci Technol, 37, 113-121
  14. Ministry of Food and Drug Safety (2013) The general test method of the Korea food code, Seoul, Korea.
  15. Choi HS, Kim GC, Shin HJ (2012) Comparison of antimicrobial and antioxidant activities by different extraction methods in korean bamboos. KSBB Journal, 131-135
  16. Kuk JH, Ma SJ, Park KH (1997) Isolation and characterization of benzoic acid with antimicrobial activity from needle of *Pinus densiflora*. Korean J Food Sci Technol, 29, 204-210
  17. Lee HJ, Han JY (2002) Sensory and textural characteristics of *Solsulgi* using varied levels of pine leave powders and different types of sweeteners. Korean J Soc Food Cookery Sci, 18, 164-172
  18. Ko YJ, Kim JY, Kim EJ, Seol HG, Park GH, Chung GY, Ryu CH (2012) Treatment of *Smilax china* L. root extract for improvement of storage stability of Mang-gae rice cake. Korean J Food Preserv, 19, 167-172
  19. Ko MS (2008) Chemical components in stalks and leaves of *Sasa borealis* makino and antioxidative and antimicrobial activities of extracts. Korean J Food Preserv, 15, 125-132
  20. Park YO, Lim HS (2010) Antimicrobial activity of Bamboo (*Sasa borealis*) leaves fraction extracts against food poisoning bacteria. J Korean Soc Food Sci Nutr, 39, 1745-1752
  21. Ministry of Food and Drug Safety (2005) Food additives general and safety information (I) Chemical synthetics. Korea, 593-603
  22. Cho WJ, Wang MR, Jung YJ, Shin YW, Won S, Lee SM, Choi YK, Kim SY, Lee CH, Yang YM (2010) The naturally occurring levels of food preservatives in raw materials and fermented foods. The R&D annual report of KFDA, Seoul, Korea, 14