

Simultaneous determination of 9 preservatives in processed foods using high-performance liquid chromatography with photo diode array detector

Do-Yeon Lee^{1,3}, Min-Hee Kim^{1,4}, and Jang-Hyuk Ahn^{1,2}, ★

Department of Research & Development, Fore Front TEST, Seongnam 13403, Korea

²Department of Food Science & Biotechnology, CHA University, Pocheon 11160, Korea

³Department of Food Science & Biotechnology, Dongguk University, Goyang 410-820, Korea

⁴Department of Integrated Biomedical and Life Science, Korea University, Seoul 02841, Korea

(Received August 22, 2019; Revised September 29, 2020; Accepted November 2, 2020)

HPLC-PDA를 이용한 가공식품 중 보존료 9종 동시분석

이도연^{1,3} · 김민희^{1,4} · 안장혁^{1,2}, ★

¹한국첨단시험연구원, ²차의과학대학교 식품생명공학과
³동국대학교 식품생명공학과, ⁴고려대학교 의생명융합과학과
(2019. 8. 22. 접수, 2020. 9. 29. 수정, 2020. 11. 2. 승인)

Abstract: This study was performed to develop an analytical method using Carrez reagents as the precipitant to effectively and easily remove proteins and lipids while pretreating samples for the simultaneous determination of preservatives, including dehydroacetic acid (DHA), sorbic acid (SA), benzoic acid (BA), methyl *p*-hydroxybenzoate (MP), ethyl *p*-hydroxybenzoate (EP), propyl *p*-hydroxybenzoate (PP), isopropyl *p*-hydroxybenzoate (IPP), butyl *p*-hydroxybenzoate (BP), and isobutyl *p*-hydroxybenzoate (IBP). The effective selectivity was determined by HPLC separation analysis for nine preservatives in the test solution, after removing interfering materials such as lipids and proteins. The method developed in this study showed excellent linearity at 0.999 or higher. The limit of detection (LOD) ranged from 0.09 to ~0.12 mg/L and the limit of quantitation (LOQ) was ~0.280.37 mg/L. The results of the recovery test on processed foods, including pickles, cheeses, processed meat products, beverages, sauces, and emulsified foods showed DHA, SA, BA, MP, EP, IPP, PP, IBP, and BP at 90.9~107.7 %, 85.4~113.7 %, 90.7~111.6 %, 84.5~111.2 %, 81.3~110.9 %, 82.5~102.2 %, 81.1~110.0 %, 80.9~109.0 %, and 82.4~110.3 %, respectively. The probability of the simultaneous analytical method developed in this study as a quantitative method was confirmed for various processed foods.

요약: 본 연구에서는 식품첨가물 중 보존료로 사용되는 데히드로초산(DHA), 소브산(SA), 안식향산(BA), 파라옥시안식향산메틸(MP) 및 파라옥시안식향산에틸(EP)과 사용이 금지된 파라옥시안식향산프로필(PP), 파라옥시안식향산부틸(BP) 및 그 이성체(IPP, IBP) 9종에 대한 동시분석법 시료 전처리 과정에서 단백질과 지질을 효과적이고 간편하게 제거하기 위해 카레즈 시약을 침전제로 사용하는 분석 방법에 대하여 연

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)10-9752-0429 Fax : +82-(0)31-734-7156

E-mail : ahn5470@daum.net

This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

구하였다. 시료 중에 함유된 단백질과 지질 등 간섭저해물질들을 간편하게 제거한 시험용액 중의 보존료 9종에 대하여 HPLC 분리분석시에 효과적인 선택성을 도출할 수 있었다. 확립된 보존료 9종 동시분석법의 직선성은 0.999 이상의 우수한 직선성을 나타내었으며, 검출한계는 0.09~0.12 mg/L의 범위를 나타내었고, 정량한계는 0.28~0.37 mg/L의 범위를 나타내었다. 절임식품류, 치즈류, 식육가공품류, 음료류, 소스류 및 유화식품에 회수율 시험을 한 결과, DHA는 90.9~107.7%, SA는 85.4~113.7%, BA는 90.7~111.6%, MP는 84.5~111.2%, EP는 81.3~110.9%, IPP는 82.5~102.2%, PP는 81.1~110.0%, IBP는 80.9~109.0% 그리고 BP는 82.4~110.3%의 회수율을 나타내었다. 본 연구에서 개발된 동시분석법을 활용하여 다양한 가공식품에 대한 적용 가능성을 확인할 수 있었다.

Key words: preservatives, carrez reagent, simultaneous determination, processed foods

1. 서 론

식품 산업이 발전함에 따라 다양한 가공식품이 증가하고 있으며, 보존료는 이러한 가공식품에 미생물 증식을 저해하여 식품의 변질을 방지하고 저장성을 향상시키기 위해 첨가하는 식품첨가물이다.^{1,2} 우리나라에서 보존료로 분류되어 식품첨가물로 허용하고 있는 품목으로는 데히드로초산(DHA), 소브산(SA), 안식향산(BA), 파라옥시안식향산메틸(MP), 파라옥시안식향산에틸(EP), 프로피온산 등이 있으며 이에 대한 사용 기준이 정해져 있는 대상 식품으로는 치즈류, 버터류, 마가린, 식육가공품, 젓갈류, 과채주스, 절임식품 등이 있다. 허용 외 식품첨가물로는 파라옥시안식향산프로필(PP), 파라옥시안식향산부틸(BP) 및 그 이성체(IPP, IBP)가 있다.³

우리나라 식품공전에서는 DHA, SA, BA 및 그 염류, 파라옥시안식향산에스테르류를 정량하기 위해 수증기 증류법과 에탄올 추출법을 사용하여 전처리한 액을 기체크로마토그래프 불꽃이온화검출기(GC-FID)와 고속액체크로마토그래프 자외선흡광검출기(HPLC-UV)로 분석하고 있다.⁴ 국외 공인시험법 중 하나인 AOAC에서는 식품 중 첨가된 BA와 SA를 GC-FID로 분석하고 있다.⁵ Gonzalez 등⁶은 식품 중 존재하는 보존료 5종(SA, BA, MP, EP, PP)을 고체상추출법을 사용하여 추출 및 정제하고 GC-FID로 분석하였으며, Lin 등⁷은 식초, 피클 조미액, 간장 및 생선 소스를 별도의 추출없이 GC-FID에 바로 주입하여 보존료 9종(DHA, SA, BA, MP, EP, PP, IPP, BP, IBP)을 분석하였다. 국제낙농연맹(International dairy federation, IDF)에서는 우유, 요거트 등 유화시료 중 SA와 BA 분석을 위해 HPLC-UV를 사용하고 있다.⁸ GC를 이용한 보존료의 기기분석 시간은 평균 30분 이상이었으며, LC를 이용한 분석 시간은 20분 이내였다. 이는 GC 분석

시 식품 중 향신료 등의 향기성분과 보존료의 분리를 위해 GC의 기기분석 조건을 조절한 것에서 기인하였다. GC나 LC 외에도 미세에멀션 동전기적 크로마토그래프(Microemulsion electrokinetic chromatograph, MEEKC)를 사용하여 보존료 7종(DHA, SA, BA, MP, EP, PP, BP)을 동시분석하는 방법도 보고되었으나⁹ 공인시험법으로 등록된 바는 없었다.

보존료 분석을 위한 전처리 방법 중 수증기 증류법의 경우, 추출 시간이 오래 걸릴 뿐 아니라 다량의 용매가 사용되어 효율성을 높일 필요성이 있다. 에탄올 추출법의 경우, 단순 추출 후 원심분리된 상층액을 분석하기 때문에 지방 및 단백질이 충분히 제거되지 않으며 특히 치즈, 버터 등 유화식품의 유화 특성을 파괴하지 못하여 회수율이 낮다는 문제점이 있다. AOAC 분석법의 전처리 방법은 에테르, 수산화나트륨 수용액 및 디클로로메탄의 순서로 추출하여 트리메틸실릴화한 후 분석하기 때문에 전처리 과정이 까다롭고 시간이 오래 소요된다는 단점이 있다. IDF의 분석방법은 유화특성 처리에 효과적인 카레즈 시액을 사용하고 있지만 국내 허용 및 사용 기준이 정해져 있는 보존료 9종에 대한 동시분석 가능성은 검토되지 않았다.

따라서 본 연구에서는 허용 및 사용 기준이 정해져 있는 보존료 9종을 보다 신속하게 동시분석하기 위해 기기분석 시간이 짧은 HPLC-PDA를 활용하고, 유화특성 처리에 효과적인 카레즈 시액을 사용하여 가공식품에 대한 적용 가능성을 검토한 분석법을 마련하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 분석대상 시료

분석대상 시료는 식품공전에 명시된 가공식품 중

보존료에 대한 기준 규격이 설정돼있는 품목으로 선정하고 효과적인 분석법 확립을 위해 비지방성 식품, 지방성 식품 및 유화 식품으로 세분화하였다. 비지방성 식품은 절임류 2종, 음료류 1종, 소스류 1종, 지방성 식품으로는 식육가공품류 1종, 유화 식품은 가공유류 1종, 발효유류 1종, 치즈류 1종으로 선정하였다. 시료의 구입은 경기도 내 식료품 가게 및 대형마트에서 2016년 10월과 2017년 3월에 구매하여 보존료 분석에 사용하였다.

2.2. 시약 및 기구

안식향산(Benzoic acid, BA), 파라옥시안식향산메틸(methyl *p*-hydroxybenzoate, MP) 및 파라옥시안식향산부틸(butyl *p*-hydroxybenzoate, BP)은 싱가포르 국책표준연구기관인 HSA로부터, 데히드로초산(dehydroacetic acid, DHA), 소르빈산(sorbic acid, SA), 파라옥시안식향산에틸(ethyl *p*-hydroxybenzoate, EP) 및 파라옥시안식향산프로필(propyl *p*-hydroxybenzoate, PP)은 Sigma (USA)사로부터, 파라옥시안식향산이소프로필(isopropyl *p*-hydroxybenzoate, IPP)과 파라옥시안식향산이소부틸(isobutyl *p*-hydroxybenzoate, IBP)은 Accustandard (USA)사로부터 각각 구입하였다. 초산암모늄(Ammonium acetate), 테트라부틸암모늄(1.0 M tetrabutylammonium hydroxide solution, TBA-OH)과 인산(phosphoric acid)은 Sigma (USA)사, 황산(sulfuric acid), 페로시아나이드 칼륨(potassium ferrocyanide trihydrate), 황산아연(zinc sulfate heptahydrate)은 SAMCHUN (Korea)사 제품을 사용하였다. 물(Water), 메탄올(methanol) 및 아세토니트릴(acetonitrile)은 B&J (Germany)사의 HPLC grade 제품을 사용하였다. 분석 컬럼은 Osaka Soda (Japan)사의 Capcell pak MF-C₈ (4.6 × 150 mm, 5 μm)을 이용하였고, 분석기기는 Shimadzu (Japan)사의 high-performance liquid chromatograph LC-20AD, photodiode array detector M20A를 사용하여 분석하였다.

2.3. 실험 방법

2.3.1. 표준용액 조제

DHA, SA, BA, MP, EP, IPP, PP, IBP, BP 각각 표준품 100 mg을 정밀히 달아 100 mL 부피플라스크에 넣고 메탄올을 가하여 100 mL로 한 것을 표준원액으로 하였다(1,000 mg/L). 표준원액을 메탄올로 희석하여 1~50 mg/L의 농도가 되도록 제조하여 검량선 작성용 표준용액으로 하였다.

2.3.2. 추출용매 및 카레즈 시액 조제

초산암모늄을 25 mM의 농도가 되도록 물에 용해하고 0.5 M 황산을 이용해 pH를 4.5로 조정된 후 메탄올과 60:40의 부피 비율로 혼합하여 사용하였다(이하 추출용매). 카레즈(Carrez) 시액 I은 페로시아나이드 칼륨을 15% 농도가 되도록 물에 용해하여 사용하였고, 카레즈 시액 II는 황산아연을 30% 농도가 되도록 물에 용해하여 사용하였다.

2.3.3. 시험용액 조제

액체 시료 5 g을 100 mL 부피 플라스크에 정밀히 취하고 25 mM 초산암모늄-메탄올 용액(6:4, v/v, pH 4.5, 이하 추출용매) 70 mL를 넣은 후 20분 간 초음파로 추출하였다. 고체 시료는 잘게 분쇄하고 균질화한 후 2 g을 100 mL 삼각 플라스크에 정밀히 취하고 추출용매 20 mL를 가하여 20분 간 초음파로 추출한 혼합액을 100 mL 부피 플라스크로 옮겨주었다. 추출용매 10 mL로 삼각 플라스크를 씻어 100 mL 부피 플라스크에 옮기고, 한번 더 추출용매 10 mL로 씻어 옮긴 후, 추출용매 40 mL를 넣고 잘 섞어주었다.

액체 및 고체 시료 추출 후 침전용 시약인 카레즈 시액 I 1 mL를 넣어 섞고 카레즈 시액 II 1 mL를 가하여 잘 섞은 다음 추출용매를 사용하여 100 mL로 정용하여 충분히 혼합하였다. 상온에서 20-30 분 간 정지한 후, 분리된 상층액을 취해 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 액을 시험용액으로 하였다.

2.3.4. 액체크로마토그래프 기기분석조건

이동상은 0.1% TBA-OH 용액에 인산을 0.1% 함유한 용액을 이동상 A액으로, 아세토니트릴을 이동상 B액으로 하여 Table 1의 기울기로 조절하여 분석하였다. 보존료 9종의 동시분석에 사용된 컬럼은 Capcell pak MF-C₈ (4.6 × 150 mm, 5 μm, Osaka Soda, Japan) 컬럼을 사용하였고 시험용액 및 표준용액 10 μL를 주입하여 217 nm의 파장에서 검출하였다.

2.3.5. 유효성 확인(Validation)

분석법의 유효성은 식품의약품안전평가원 가이드라인에 따라 직선성, 검출한계, 정량한계, 정확도 및 정밀도를 산출하여 확인하였다.^{10,11} 직선성은 보존료 9종 표준용액을 1~50 mg/L의 농도로 조제한 후 검량선을 작성하여 상관관계수(r^2)를 확인하였다. 검출한계와 정량한계는 1, 5, 10 mg/L의 농도에서 검량선을 작성하고 이를 7회 반복하여 각각의 검량선으로부터 얻은 회

Table 1. HPLC-PDA conditions for simultaneous analysis of preservatives

Column	Capcell pak MF-C ₈ (4.6 mm i.d. × 150 mm, 5 μm)																											
Column temperature	40°C A : 0.1% TBA-OH (0.1% phosphoric acid) solution B : Acetonitrile																											
Mobile phase	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Time (min)</th> <th>A (%)</th> <th>B (%)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0.0</td> <td>75</td> <td>25</td> </tr> <tr> <td>2.5</td> <td>75</td> <td>25</td> </tr> <tr> <td>8.0</td> <td>65</td> <td>35</td> </tr> <tr> <td>14.0</td> <td>60</td> <td>40</td> </tr> <tr> <td>18.0</td> <td>70</td> <td>30</td> </tr> <tr> <td>20.0</td> <td>75</td> <td>25</td> </tr> <tr> <td>21.0</td> <td>75</td> <td>25</td> </tr> <tr> <td>21.1</td> <td colspan="2">End</td> </tr> </tbody> </table>	Time (min)	A (%)	B (%)	0.0	75	25	2.5	75	25	8.0	65	35	14.0	60	40	18.0	70	30	20.0	75	25	21.0	75	25	21.1	End	
	Time (min)	A (%)	B (%)																									
	0.0	75	25																									
	2.5	75	25																									
	8.0	65	35																									
	14.0	60	40																									
	18.0	70	30																									
	20.0	75	25																									
21.0	75	25																										
21.1	End																											
Injection volume	1.0 mL/min 10 μL																											
Wavelength	217 nm																											
Instrument	HPLC-PDA (Shimadzu 20AD)																											

기식의 절편 표준편차(σ , 시그마)와 회기식의 기울기 (s)를 활용하였다. 검출한계는 3.3 σ/s , 정량한계는 10 σ/s 로 산출하였다. 정확도는 표준물질을 50 mg/kg의 농도로 유가공품 2종, 절임류 2종, 치즈류 1종, 식육 가공품류 1종, 음료류 1종, 소스류 1종 총 8종의 가공식품에 첨가하여 첨가 농도 대비 회수된 농도를 계산하여 회수율(%)로 표현하였다. 정밀도는 반복 실험하여 얻은 표준편차를 평균치로 나눈 상대표준편차(%)로 나타내었으며, 정확도 및 정밀도는 모두 3반복으로 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 선택성, 직선성 및 감응

액체크로마토그래프 광다이오드배열 검출기를 이용한 보존료 9종의 동시분석 결과, Fig. 1의 A와 같이 DHA, SA, BA, MP, EP, IPP, PP, IBP, BP의 순서로 15분 이내에 검출되었다. 검량곡선은 5개 농도에 대하여 작성하여 직선성을 확인하였으며 측정 결과 Table 2와 같이 보존료 9종 모두 0.999 이상의 우수한 직선성을 나타내었으며 보존료 9종 중 DHA가 가장 높은 감응을 나타내었다.

3.2. 검출한계 및 정량한계

검출한계는 1, 5, 10 mg/L의 농도에서 검량선을 작

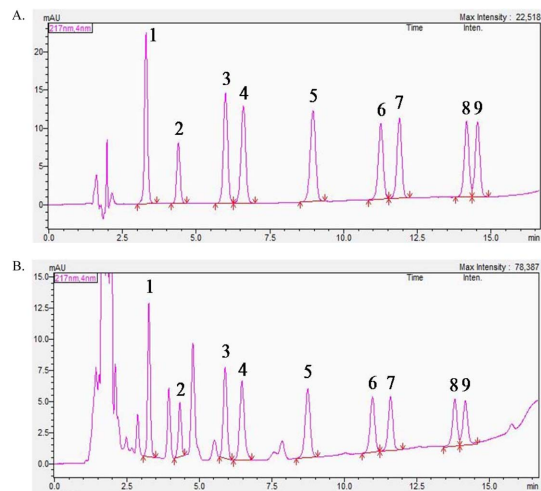


Fig. 1. Chromatogram of preservatives; A is 9 kinds of standard mixture solution (5 mg/L); B is results of recovery test of preservatives in processed milk (50 mg/kg); 1-DHA, 2-SA, 3-BA, 4-MP, 5-EP, 6-IPP, 7-PP, 8-IBP, 9-BP

성하고 이를 7회 반복하여 각각의 검량선으로부터 얻은 회기식의 절편 표준편차(σ , 시그마)를 회기식의 기울기(s)로 나눈 값에 3.3을 곱하여 계산하였으며,^{10,11} 보존료 9종은 0.09~0.12 mg/L 사이의 검출한계를 보였고 IPP가 가장 낮은 검출한계를 나타내었다. 정량한계의 경우, 시그마(σ)를 회기식의 기울기(s)로 나눈 값에

Table 2. Linearity, LOD and LOQ of analytical method

	r ²	LOD ^a (mg/L)	LOQ ^b (mg/L)
DHA	0.9998	0.10	0.30
SA	0.9999	0.11	0.32
BA	0.9999	0.11	0.34
MP	0.9999	0.10	0.31
EP	0.9999	0.10	0.29
IPP	0.9999	0.09	0.28
PP	0.9999	0.12	0.35
IBP	0.9999	0.11	0.33
BP	0.9999	0.12	0.37

^aLimit of detection (3.3 σ /s)^bLimit of quantitation (10 σ /s)

10을 곱하여 계산하였으며, 보존료 9종은 0.28~0.37 mg/L 사이의 정량한계를 나타냈고 BP의 경우 가장 높은 정량한계를 나타내었다(Table 2). 우리나라 식품공전의 LC를 이용한 에탄올 추출법⁴의 기기 정량한계는 DHA, SA, BA, MP, EP가 각각 0.5, 1.5, 1.0, 1.0, 1.0 mg/L로 본 분석법과 비슷하거나 더 높은 값을 나타내었다. 국제낙농연맹(IDF)의 LC를 이용한 BA, SA 동시분석법⁹에서는 정량한계를 언급하지는 않았으나 적용 가능 범위를 6~920 mg/kg으로 나타내어 여기에 회석 배수를 고려한 결과, 기기 정량한계는 약 0.2~0.3 mg/L 수준으로 본 연구와 비슷한 수준임을 알 수 있었다. Saad 등¹²의 연구에서는 BA, SA, MP, PP가 각각 0.5, 0.1, 0.3, 0.1 mg/L의 검출한계를 나타내어 본 연구 결과와 유사하거나 더 높은 값을 확인하였다. 또한 본 분석법은 국내외 공인시험법의 정량한계보다 낮거나 비슷할 뿐 아니라 보존료 9종 모두 15분 내에 검출되기 때문에 식품 중 보존료를 신속하게 분석하기 적합

한 분석법이라고 판단되었다.

3.3. 정확도 및 정밀도

확립된 보존료 9종 동시분석법으로 절임식품, 치즈류, 식육가공품류, 음료류, 소스류 및 유가공품에 50 mg/kg의 농도로 첨가 회수 실험을 한 결과, DHA는 90.9~107.7%, SA는 85.4~113.7%, BA는 90.7~111.6%, MP는 84.5~111.2%, EP는 81.3~110.9%, IPP는 82.5~102.2%, PP는 81.1~110.0%, IBP는 80.9~109.0% 그리고 BP는 82.4~110.3%의 회수율을 나타내었으며, Fig. 1의 B는 유가공품 중 가공유류에 대한 보존료 9종 회수율 실험 결과 크로마토그램이다. 실험을 3회 반복하여 얻은 표준편차를 평균치로 나눈 상대표준편차는 DHA 0.6~5.6%, SA는 0.4~7.4%, BA는 0.6~8.6%, MP는 0.3~8.3%, EP는 0.2~7.9%, IPP는 1.1~9.3%, PP는 0.2~8.2%, IBP는 0.4~8.6% 그리고 BP는 0.9~8.7%를 나타내었다(Table 3). 위와 같은 결과는 AOAC 유효성 확인 가이드라인에서 제시하는 범위를 만족하여 보존료 9종을 동시분석하여 정량하기에 적합한 분석법이라고 판단된다.¹³

3.4. 가공식품 중 보존료 함량 분석

첨가 회수 실험을 위해 가공식품 8건 중 보존료 9종을 분석한 결과, 절임식품, 치즈류, 식육가공품류에는 사용 가능 첨가물인 SA만이 검출되었으며 각 기준규격인 1.0, 3.0, 2.0 g/kg 이하로 규격에 적합한 것을 확인하였다. 음료류에는 사용 가능 첨가물인 BA만이 검출되었으며 기준규격인 0.6 g/kg 이하임을 확인하였다. Park 등¹⁴은 과실을 주원료로 사용한 음료베이스 등에서 BA가 원료로부터 천연유래 된다고 보고하였

Table 3. Results of recovery test in processed food samples

Samples ^a	DHA		SA		BA		MP		EP		IPP		PP		IBP		BP		
	R ^b	RSD ^c	R ^b	RSD ^c	R ^b	RSD ^c	R ^b	RSD ^c	R ^b	RSD ^c	R ^b	RSD ^c	R ^b	RSD ^c	R ^b	RSD ^c	R ^b	RSD ^c	
Solid	Pickle 1	93.0	3.3	113.7	1.9	90.7	0.8	87.0	1.6	85.0	2.9	89.7	1.5	82.7	3.4	88.1	0.4	82.9	3.4
	Pickle 2	107.7	5.6	89.4	7.4	108.7	8.6	111.2	8.3	110.9	7.9	102.2	9.3	110.0	8.2	109.0	8.6	110.3	8.7
	Cheese	92.8	3.2	85.4	5.4	107.3	0.6	84.5	1.7	81.3	1.2	82.5	1.3	81.1	0.2	80.9	0.7	83.1	3.7
	Sausage	104.7	0.9	89.3	2.9	111.6	0.7	106.2	1.5	110.9	0.6	99.0	2.1	109.0	1.3	106.6	1.5	106.2	0.9
Liquid	Beverage	91.9	0.6	98.7	0.4	95.2	5.5	93.7	0.3	86.2	0.7	88.7	3.1	84.9	4.0	83.5	0.7	84.8	1.6
	Sauce	91.4	3.5	96.7	4.5	98.0	5.1	97.6	4.8	87.5	0.2	101.5	2.4	104.9	0.6	92.5	4.1	91.2	0.9
	Milk	90.9	1.9	99.1	1.2	94.3	4.9	94.9	8.3	88.9	0.7	88.9	1.1	81.1	1.1	81.3	2.5	82.4	3.2
	Yogurt	94.8	2.5	93.0	6.0	94.0	5.8	95.4	6.2	95.5	4.6	90.5	4.9	91.8	6.0	91.6	5.5	91.2	5.4

^aSpiked level; 50 mg/kg^bRecovery, triplicates, percent, %^cRelative standard deviation, triplicates, percent, %

으나 이번 연구의 시료는 제조 공정 중 첨가물을 넣은 것으로 확인되어 천연에서 유래된 것으로 보기 어려웠다. 소스류에는 사용 가능 첨가물인 SA, MP가 각각 0.05 g/kg, 0.013 g/kg의 함량이 검출되어 각각의 기준 규격인 1.0, 0.2 g/kg 이하임을 확인하였다. 이광현 등¹⁵은 국내 유통중인 소스류 15 종에 대하여 SA를 조사하였는데, SA가 최대 0.003 g/kg 수준으로 검출되어 본 연구 결과와 다소 차이가 있었다. 유가공품의 경우 기준규격이 설정되지 않은 BA가 0.01 g/kg 수준으로 검출되었으나, Sieber 등¹⁶과 Koyuncu 등¹⁷이 우유를 포함한 다양한 유가공품에서 0.001~0.4 g/kg 수준의 BA가 천연유래 된다고 보고한 바와 같이 본 연구도 보존료 첨가 공정이 없으므로 천연에서 유래된 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 카레즈 시액을 사용하여 가공식품 중 지방 및 단백질을 제거하고 액체크로마토그래프 광다이오드배열검출기로 보존료 9 종을 동시분석하는 방법을 확립하였다. 확립된 분석법의 직선성 및 감응을 조사한 결과, 9 종 모두 0.999 이상의 우수한 직선성을 나타내었으며, 보존료 9 종 중 DHA가 가장 높은 감응을 나타내었다. 검출한계와 정량한계는 IPP가 0.09 mg/L와 0.28 mg/L로 최소값을, BP가 0.12 mg/L와 0.37 mg/L로 최대값을 나타내었다. 다양한 가공식품에 대해 보존료 9 종의 회수율 실험을 수행한 결과, 절임식품에서는 82.7~111.2%, 치즈류에서는 80.9~107.3%, 식육가공품에서는 89.3~111.6%, 음료류에서는 83.5~98.7%, 소스류에서는 87.5~104.9%, 유가공품류에서는 81.1~99.1%의 양호한 회수율을 나타내었으며, 3회 반복하여 얻은 표준편차를 평균치로 나눈 상대표준편차는 0.2~9.3%로 양호한 결과를 나타내었다. 또한 첨가 회수 실험을 위해 가공식품 중 보존료를 분석한 결과, 기준 규격이 설정된 보존료는 모두 기준 규격 이하로 검출되었으며 허용 외 품목은 검출되지 않았다. 본 연구를 통해 확립된 보존료 9 종 동시분석법은 향후 가공식품 시험검사 시에 시료의 지방 및 단백질을 효과적으로 제거할 수 있을 뿐 아니라 전처리 과정을 단축하여 보다 효율적으로 분석을 진행할 수 있는 시험 방법으로 활용이 가능할 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 2017년도 식품의약품안전처의 연구개발비

(16162MFDS013)로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

References

1. N. J. Russell and G. W. Gould, 'Food preservatives', Springer Science & Business Media, 2003.
2. C. V. Salmond, R. G. Kroll and I. R. Booth, *Microbiology*, **130**(11), 2845-2850 (1984).
3. MFDS. Korean food additives codes, Standards and specifications of food additives. Ministry of Food and Drug Safety Chungcheongbuk-do, 2019.
4. MFDS. Korean food codes, Standards and specifications of foods. Ministry of Food and Drug Safety Chungcheongbuk-do, 2019.
5. A. International, 'Office Method of Analysis of AOAC international', AOAC International, 2012.
6. M. Gonzalez, M. Gallego and M. Valcarcel, *Journal of Chromatography A*, **823**(1-2), 321-329(1998).
7. H.-J. Lin and Y.-M. Choong, *J. Food Drug. Anal.*, **7**(4) (1999).
8. I. O. f. Standardization (ISO), 'Milk and milk products - Determination of the benzoic and sorbic acid contents', 2008.
9. H. Hsi-Ya, C. Chia-Ling, C. Chen-Wen and Y. Jui-Ming, *Food Chemistry*, **89**(2), 315-322 (2005).
10. MFDS. Guidelines on standard procedures for preparing analysis methods. Ministry of Food and Drug Safety Chungcheongbuk-do, 2016.
11. MFDS. Korean pharmaceutical method validation guideline. Ministry of Food and Drug Safety Chungcheongbuk-do, 2015.
12. B. Saad, M. F. Bari, M. I. Saleh, K. Ahmad and M. K. M. Talib, *Journal of Chromatography A*, **1073**(1-2), 393-397(2005).
13. A. International, 'Office Method of Analysis of AOAC international', AOAC International, 2012.
14. E.-R. Park, S.-K. Lee, H.-S. Hwang, C.-S. Mun, I.-S. Gwak, O.-H. Kim and K.-H. Lee, *Journal of the Korean Society of Food Science and Nutrition*, **37**(12), 1640-1646 (2008).
15. K.-H. Lee, A.-Y. Kim, S.-H. Choi, H. S. Lim, J.-C. Choi, M.-H. Kim, S.-H. Kim and S.-D. Ha, *J. Fd. Hyg. Safety*, **28**(4), 293-298 (2013).
16. R. Sieber, U. Bütikofer and J. Bosset, *International Dairy*

- Journal*, **5**(3), 227-246 (1995).
17. N. Koyuncu and V. Uylaser, *Asian Journal of Chemistry*, **21**(6), 4901-4908 (2009).

Authors' Position

Do-Yeon Lee : Researcher
Min-Hee Kim : Researcher
Jang-Hyuk Ahn : R&D Director