J. Fd Hyg. Safety
Vol. 24, No. 4, pp. 332~337 (2009)

Journal of Food Hygiene and Safety
Available online at http://www.foodhygiene.or.kr

빵의 프로피온산 함량 분석방법 개선

이성득* · 김연선[1] · 두옥주 · 김미선 · 박영혜 · 김일영 · 채영주
서울시보건환경연구원, [1]한양여자대학

Improvement of Determination Method for Propionic Acid in Bakery Products

Sung-deuk Lee*, Yeon-sun Kim[1], Ok-joo Doo, Mi-sun Kim, Young-hae Park, Il-young Kim and Young-zoo Chae
Seoul Metropolitan Government Research Institute of Public Health and Environment, [1]Hanyang Women's College
(Received October 26, 2009/Revised November 5, 2009/Accepted November 10, 2009)

ABSTRACT - Most propionic acid is added to food (especially breads) as preservatives and its form is sodium or calcium salt. Most countries admitted propionic acid as food preservatives but a tolerance limit is somewhat different according to countries. Recoveries of the official method for propionates reported as 50.0~60.0%. Accordingly new rapid determination method for propionates was developed using formic acid added sodium chloride (5 g) and ether (formic acid : ether = 1 : 2) as the extraction solvent to improve the official method with the complex processes. Propionate was dissolved from the samples with formic acid omitting steam distillation and ion exchange procedure. Then propionate in formic acid was extracted with ether and sodium chloride again. A 1 μl aliquot of the filtrate of ether was analyzed by gas chromatograph. Recoveries from sample A and B fortified with propionic acid sodium salt were 85.0 % and 90.0 %, respectively.

Key words: propionate, preservative, official method

서 론

식품의 저장방법은 각 지역의 기후풍토와 관련해서 원재료가 가지는 시간적, 계절적, 공간적 제한을 극복하기 위해 각각 그 지역별로 독자적인 발달을 해 왔으며, 염장, 당장, 저온저장법 같은 식품 저장 방법들은 식품의 질적 저하 없이 장기간 보관과 품질을 개선하는 효과를 수반하게 되었다[1]. 동시에 식품 저장 중에 자연적으로 발생되었던 유기산들은 장기간 식품첨가물로써 인정받아 왔으며, 그 중 프로피온산은 무색의 자극성이 있는 부식성 액체로서 1847년 Dumas에 의하여 일정 특정물질로 확립된 이후 1938년 Hoffman에 의하여 빵 반죽의 보존제로서 제안된 이래, 현재 빵의 저장성을 확보하기 위해 사용되고 있다[2-3].

일반적으로 프로피온산은 빵 제조공정 중 곰팡이나 열 저항성이 있는 포자 형성 세균의 생성을 억제하기 위하여 나트륨염이나 칼슘염의 형태로 광범위하게 사용하고 있으며, 염의 형태는 물에 쉽게 녹기 때문에 생체 내에 급속히 흡수되어 2차적인 위험은 적은 편으로, 미국에서는 GMP (Good Manufacturing Practice)를 준수했을 때 일반적으로 안전한 물질로 인정하고 있으며, 또한 프로피온산의 독성은 피부나 점막의 자극 등은 비교적 약한 편으로 알려져 있다[3-5].

그러나 경미한 독성이라도 장기간 노출되었을 경우 위해성이 증가될 수 있고, 일부 소비 군에서는 소량의 프로피온산에 의해 두통, 위염, 설사 등이 동반될 수 있어, 품질 관리 측면에서 최종 제품 중의 프로피온산의 함량 수준을 측정하는 것이 필요하다[6].

2000년 조사 결과 빵과 케익에서 프로피온산의 일일 평균섭취량은 32.3 mg/kg이며[7], 검출빈도는 식품 유형별로 액젓, 청국장, 젓갈, 치즈, 빵의 순서로 검출 빈도가 높은 것으로 보고되고 있어[8], 우리나라는 식품위생법상 빵류 2.5 g/kg 이하, 치즈 3.0 g/kg 이하, 잼 1.0 g/kg 이하로 허용기준을 설정하고 있다[9].

프로피온산의 허용기준을 일본에서는 빵, 치즈, 건조 과일에 3.0 g/kg 이하, 유럽 연합은 포장된 빵에 1.0 g/kg 이하로 규정하는 등 다른 국가들도 사용기준을 정하여 제품별 사용량을 규제하고 있어, 식품 중 프로피온산의 함량을 측정하고 섭취량을 파악하여 위해성 평가를 하는 것이 필요하다[5,10].

현재까지 식품 중 프로피온산의 함량 분석 방법들은 우수한 분석 결과를 얻을 수 있었으나, 분석과정이 일반적

*Correspondence to: Sung-deuk Lee, Seoul Metropolitan Government Research Institute of Public Health and Environment, 202-3, Yangjae-dong, Seocho-gu, Seoul, Korea
Tel: 82-2-968-5091, Fax: 82-2-968-5091
E-mail: lesudu@seoul.go.kr

인 조건에서는 어렵거나 장시간이 소요되는 단점이 있는 것으로 알려져 있다. 예로서 Lamkin 등이 개미산으로 시료를 직접 추출한 방법은 분석시간의 단축과 우수한 회수율에도 불구하고, 반복 측정을 할 경우 전회 분석시료에 의한 검출 방해나 고농도의 시료를 처리할 수 없었고[11-12], 김 등이 에테르로 추출한 후 유도체화한 분석방법은 과정이 복잡하였다[13]. 또한 Scotter 등은 증류과정 없이 진공필터를 사용하여 추출함으로써 좋은 회수율을 얻었으나, 분석 비용의 과다와 함께 일반적인 조건에서는 사용하기 어려운 단점이 있다[14-15].

현재 식품공전의 프로피온산 분석방법은 증류, 추출, 농축 과정과 이온교환수지를 사용함으로써, 그 시험 과정이 복잡하고 50.0~60.0%의 낮은 회수율과 분석 시간이 많이 소요되는 단점이 있다[9,16].

따라서 본 연구에서는 기존 공정시험법의 단점인 증류과정을 거치지 않고, 산 용액을 이용하여 시료 중의 프로피온산을 산 용액으로 이행시키고, 다시 유기용매로 추출하여 정량하는 방법을 제안함으로써 분석시간의 단축과 향상된 회수율의 신속, 정확한 분석방법으로 작업효율을 높이고자 한다.

재료 및 방법

재료

빵 믹스를 구입한 후, 프로피온산 사용 시점에 따른 회수율을 비교하기 위하여, 최종 시험용액의 프로피온산의 농도가 0.5~1.0 g/kg이 되도록, 빵 믹스에 프로피온산나트륨이 10.0 g/kg 되게 혼합하여 제조한 빵 A와 빵 제조 후 10.0 g/kg의 프로피온산나트륨을 첨가한 빵 B를 각각 분쇄 후 잘 혼합하여 시료 A, B로 구분하여 사용하였다.

시약

표준품으로 sodium propionate(Aldrich, Germany), propionic acid(Aldrich, Germany)와 내부표준물질로 butyric acid(Aldrich, Germany)를 사용하였으며, 이행 용매로는 formic acid(Wako, Japan), nitric acid(Junsei, Japan), phosphoric acid(Oscar, Japan), hydrochoric acid(Oscar, Japan), acetic acid(Cica, Japan)를 사용하였다.

또한 추출 용매로는 diethyl ether anhydrous(Fisher, USA)와 추출조건 설정을 위하여 sodium chloride(Junsei, Japan)을 사용하였다.

기기

빵을 제조하기 위하여 제빵기(Kaiser KBM-300, China)를 사용하였으며, 시료의 전처리 장비로는 교반기(Sugiyama Elvis, Japan)와, 원심분리기(Fisher MARATON 6K, USA)를 사용하였다. 또한 프로피온산의 확인을 위하여 FID 검출기가 부착된 Gas Chromatograph(HP 6890 series, USA)를 사용하여 분석하였으며, 사용된 Gas chromatograph의 분석조건은 Table 1과 같다.

Table 1. The analytical conditions of the gas chromatograph for propionic acid

Instrument	GC (HP 6890 series, USA) with FID
Column	SP-FFAP (Supelco, 100 m × 0.2 μm × 0.25 mm, USA)
Injector temperature	230°C
Detector temperature	260°C
Oven temperature	180°C
Injection volumn	1 μl
Carrier gas flow rate	1 ml/min
Split ratio	50 : 1

표준용액 및 시험용액의 조제

표준용액은 프로피온산 1 g과 내부표준물질인 부티르산 0.5 g를 volumeric flask에 넣고 에테르를 사용해 100 mL로 하였다[17].

시험 용액을 조제하기 위하여 시료 A, B 중의 프로피온산을 산 용액으로 이행시키고, 염화나트륨과 인산을 첨가한 다음, 추출용액인 에테르로 프로피온산을 추출하고 원심분리한 후 여과하여 사용하였다.

각각의 시료에 이행용매, 이행시간, 염화나트륨 첨가량, 인산 첨가량, 추출시간, 이행용매와 추출용매의 사용비율을 달리하여 분석조건에 따른 프로피온산의 검출정도를 비교하였으며, 빵 제조 전후의 프로피온산나트륨 사용량에 대한 회수율을 비교하였다.

시료 중의 프로피온산을 산 용액으로 이행시키기 위하여 사용된 산은 1.0 Mole/L 농도의 개미산, 염산, 질산, 인산, 초산을 사용하였으며, 이들 산 용매 중 가장 효율이 좋았던 개미산은 0.01 Mole/L, 0.05 Mole/L, 0.1 Mole/L, 1.0 Mole/L 및 10.0 Mole/L의 농도로 실험하였다.

또한 시료 중의 프로피온산이 산으로 이행되는 시간은 3분, 5분, 10분, 20분, 30분으로 설정하였으며, 회수율의 주요인자인 염화나트륨의 양은 0.0 g, 3.0 g, 5.0 g, 7.0 g, 9.0 g, 인산의 양은 0.0 mL, 0.5 mL, 1.0 mL, 2.0 mL, 4.0 mL로 하였다.

개미산 용액 중의 프로피온산을 에테르로 추출하기 위하여 설정된 시간은 10분, 20분, 30분, 40분, 50분으로 하였으며, 개미산과 에테르의 혼합 비율은 (1 : 1), (1 : 2), (1 : 3), (1 : 4) 및 (1 : 5)로 하였고, 추출한 용액은 5분간 원심분리한 후 0.45 μm PTFE 필터(Roshi Kaisha, Japan)로 여과하여 시험용액으로 하였다.

결과 및 고찰

본 연구는 기존 공정시험법의 부족한 점을 개선하여 분석시간의 단축과 우수한 회수율을 얻기 위하여, 수증기 증류과정, 이온수지 유출과정 및 농축과정을 생략하고, 시료 중의 프로피온산을 직접 산 용액 중으로 이행시킨 다음, 다시 이행된 산 용액 중의 프로피온산을 추출용매로 추출하여 분석하였다.

각 실험 단계별로 이행용액의 종류, 농도 및 시간과 염화나트륨과 인산의 사용량, 추출시간, 이행용액과 추출용액의 비율에 대한 조건을 설정하여 우수한 회수율을 얻기 위한 최적의 조건을 모색하였으며, 또한 각 조건별 결과는 3회 반복하여 측정하였다.

Fig. 1은, 시료 중의 프로피온산을 0.05 Mole/L 개미산 10 mL를 이행용매로 하여 10분간 이행시킨 후, 염화나트륨 5 g를 넣고, 추출용매인 에테르를 20 mL씩 2회 추출한 후 0.45 μm PTFE 필터(Roshi Kaisha, Japan)로 여과하여 분석하는 과정을 나타낸 것이다.

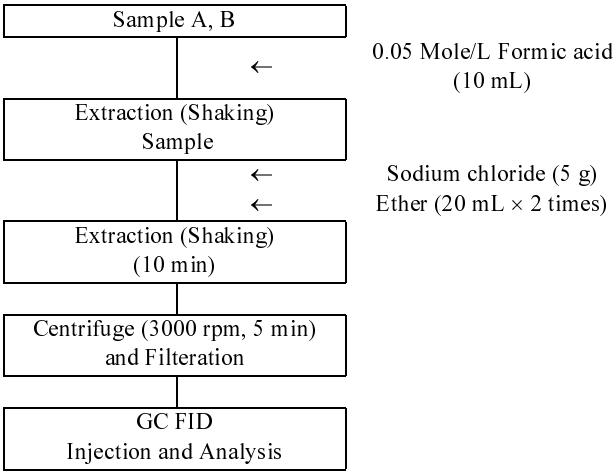

Fig. 1. Analytical procedure of propionic acid

이행용매(산)별 회수율

Table 1은 시료 A, B에 대한 각 산 별 (개미산, 인산, 질산, 염산, 초산) 프로피온산 회수율을 나타낸 것이다.

사용된 각 산들은 84.9% 이상의 회수율을 보였으며, 그 중 개미산 용액이 타 용액과 비교하여 상대적으로 회수율이 가장 높게 나타났다.

개미산을 사용한 경우의 회수율은 기존 연구들에서 에틸아세테이트, 인산을 이용하여 분석한 회수율 97~108% 보다는 낮게 나타났다[14-15]. 기존 연구들의 분석방법들은 시료 중의 프로피온산을 직접 추출하여 분석했기 때문에, 본 조사의 방법보다 회수율이 높게 나타난 것으로 추측된다.

개미산 농도별 회수율

시험에 사용된 산 중 가장 추출 효율이 높게 나타난 개미산을 0.01 Mole/L, 0.05 Mole/L, 0.1 Mole/L, 1.0 Mole/L, 10.0 Mole/L의 농도로 각각 조제한 후, 이행용매(산)별 회수율에서 제시된 조건과 동일하게 프로피온산이 포함된 시료를 개미산 용액으로 이행시킨 결과, Table 2와 같이 0.01 Mole/L의 농도 시 A, B 시료에서 각각 (82.0 ± 3.4)%, (86.3 ± 2.7)%로 다른 농도 보다 낮게 나타났고, 그 외의 다른 군에서는 회수율이 비교적 높게 나타났다.

0.05 Mole/L에서 10.0 Mole/L의 농도에서는 A 시료가 (87.1 ± 2.5)% ~ (88.3 ± 3.6)%, B 시료가 (91.4 ± 2.9)% ~ (92.7 ± 2.9)%의 범위로 상대적 차이를 보이지 않아 0.05 Mole/L 이상의 농도에서는 시료 중 87% 이상의 프로피온산이 개미산으로 이행됨을 알 수 있었다(Table 2).

이행시간별 회수율

시료 중의 프로피온산을 0.05 Mole/L 개미산 용액 10 mL로 이행시키기 위한 소요시간은 Fig. 2와 같이 3분, 5분, 10분, 20분, 30분의 조건을 설정하였고, 설정된 이행 시간별로 추출(이행)한 후 염화나트륨 5 g와 에테르 20 mL로 10

Table 1. Comprarison of recoveries of propionic acid by using acids

(Unit : %)

	formic acid	hydrochloric acid	phosphoric acid	nitric acid	acetic acid
Sample A	88.2 ± 2.7	85.3 ± 2.8	87.8 ± 3.1	86.2 ± 2.6	84.9 ± 3.2
Sample B	92.0 ± 3.7	89.8 ± 2.7	90.5 ± 3.5	90.2 ± 4.3	88.7 ± 3.9

Values represent the Mean ± SD for three experiments

Table 2. Recoveries of propionic acid by various concentration of formic acid

(Unit : %)

	0.01 Mole/L	0.05 Mole/L	0.1 Mole/L	1.0 Mole/L	10.0 Mole/L
Sample A	82.0 ± 3.4	88.0 ± 2.8	87.1 ± 2.5	87.2 ± 4.1	88.3 ± 3.6
Sample B	86.3 ± 2.7	92.3 ± 3.5	92.7 ± 2.9	91.4 ± 2.9	92.1 ± 2.8

Values represent the Mean ± SD for three experiments

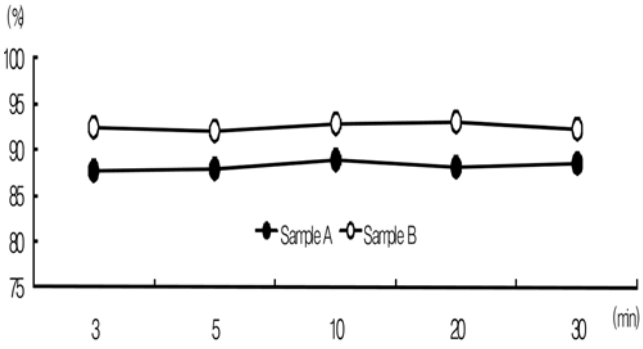

Fig. 2. Recoveries of propionic acid by transference of time.

분씩 2회 추출하였다. 3분 경과 후에 시료 중 대부분의 프로피온산이 산 용액으로 이행되는 것으로 나타났으며, 3분에서 5분 까지 시료 A에서 (87.6 ± 2.5)% ~ (87.9 ± 3.0)%, 시료 B에서 (92.4 ± 3.1)% ~ (92.1 ± 3.1)%로 상대적 차이가 없었으나, 10분이 경과하면서 시료 A, B에서의 회수율은 각각 (88.9 ± 2.7)%, (92.9 ± 2.4)%로 가장 높게 나타났다 (Fig. 2). 한편 10분 이상에서의 회수율은 시간 경과에 따른 상대적인 차이는 없었다.

염화나트륨 및 인산 사용량에 따른 회수율

시료를 0.05 Mole/L 개미산 10 mL로 추출한 후, 다시 개미산 용액 중의 프로피온산을 에테르로 추출 시 사용되는 염화나트륨 양은 0.0 g, 3.0 g, 5.0 g, 7.0 g, 9.0 g로 설정하고 에테르 20 mL 씩 2회 추출하였다. 염화나트륨 사용량 별 회수율은 Table 3과 같으며, Table 3에서와 같이 염화나트륨의 양이 5.0 g가 될 때까지는 회수율이 상승하여, 염화나트륨 사용량이 회수율에 영향을 주는 것을 알 수 있으나, 5.0 g 이상의 양에서는 상대적 차이가 없었다. Chung 등이 증류액 추출시 염화나트륨을 증류액의 25%를 첨가하여 회수율이 상승한다고 보고된 바 있다[16].

또한 본 연구에서는 공정시험법과 같이 산 용액 중 프로피온산을 에테르로 추출할 때 인산을 첨가하여 시험하였다. 인산의 사용량은 0.0 mL, 0.5 mL, 1.0 mL, 2.0 mL, 4.0 mL으로 설정하였는데, Table 4와 같이 시료 A, B가 각각 (87.4 ± 3.8)% ~ (88.7 ± 2.4)%, (90.2 ± 3.5)% ~ (92.3 ± 4.2)%의 범위로 인산의 사용량과 회수율은 연관성이 없었다. Chung 등이 증류과정 중 인산 농도와 회수율은 상관성이 없다는 보고와 일치하였으나[16], Duglas 등은 추출과정 중 다른 산 용액을 사용하여 시험용액의 pH가 낮을 경우 비극성을 나타냄과 동시에 화학적으로 불균형하여 회수율이 낮게 나타나는 것으로 보고한 바 있고, Takeshida 등이 추출과정에 인산 용액을 첨가함으로써 높은 회수율을 얻을 수 있다고 보고한 것과는 다른 결과를 나타냈다[18,19].

본 연구에서 인산용액의 사용이 회수율과 상관성이 없는 것으로 나타난 것은 시험 전처리과정에 사용되었던 개미산 용액이 기존 공정시험법의 증류와 추출과정 중 프로피온산의 회수율을 상승시키는 역할을 한 것으로 생각된다.

추출시간별 회수율

시료 중의 프로피온산을 0.05 Mole/L 개미산 10.0 mL 이행시킨 후 염화나트륨 5.0 g를 넣고 에테르로 추출하기 위한 시간은 10분, 20분, 30분, 40분, 50분으로 설정하였는데, Fig. 3과 같이 10분 추출 후 회수율이 A와 B 시료 각각에서 (88.4 ± 2.5)%, (92.3 ± 3.1)%로 개미산에 이행되어 있는 시료 중의 프로피온산이 대부분 에테르로 추출되는 것으로 보이며, 20분 경과 후는 시료 A, B가 각각 (88.1 ± 3.0)% ~ (89.0 ± 2.7)%와 (92.2 ± 3.2)% ~ (91.1 ± 3.2)% 의 범위로 각 시간 경과에 따른 회수율의 차이는 없었다.

이행용매(개미산)와 추출용매(에테르)의 사용 비율에 대한 회수율

시료를 0.05 Mole/L 개미산 10 mL에 이행시킨 후 염화나트륨 5.0 g를 넣고, 이행용액인 개미산과 추출용매인 에테르의 비율을 (1 : 1), (1 : 2), (1 : 3), (1 : 4)로 설정한 후 10

Table 3. Recoveries of propionic acid by amount of sodium chloride

(Unit : %)

	0 g	3 g	5 g	7 g	9 g
Sample A	84.2 ± 2.9	85.2 ± 3.4	87.5 ± 3.0	87.2 ± 4.2	87.6 ± 3.7
Sample B	87.4 ± 3.4	90.4 ± 3.7	92.7 ± 2.9	92.5 ± 3.3	93.1 ± 3.2

Values represent the Mean ± SD for three experiments

Table 4. Recoveries of propionic acid by amounts of phosphoric acid

(Unit : %)

	0.0 mL	0.5 mL	1.0 mL	2.0 mL	4.0 mL
Sample A	88.2 ± 3.1	88.7 ± 2.4	87.4 ± 3.8	88.4 ± 3.7	88.7 ± 2.3
Sample B	92.0 ± 4.5	90.2 ± 3.5	91.0 ± 3.2	92.3 ± 4.2	91.0 ± 3.0

Values represent the Mean ± SD for three experiments

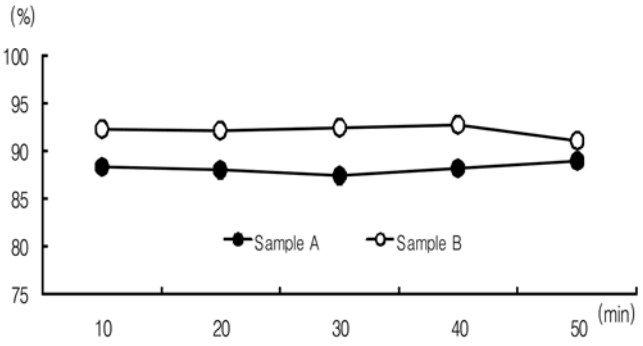

Fig. 3. Recoveries of propionic acid by extraction time.

분간 추출하였다. Table 5에서와 같이 (1 : 2) 비율에서 A 시료 (87.4±2.7)%와 B 시료 (92.8±2.4)%로 다른 혼합 비율에 비하여 회수율이 가장 높게 나타났으며, 그 외의 혼합 비율에서는 A 시료 (85.8±4.1)%~(86.9±5.5)%, B 시료 (90.6±2.0)%~(92.6±5.8)%의 범위로 개미산과 에테르의 사용정도에 따른 유의한 차이가 없었다. 또한 1차 추출과정에서 약 80%, 2차 추출과정에서 약 20% 정도가 에테르로 추출되어, 2회 반복 추출과정 동안 시료 중의 프로피온산의 대부분이 에테르로 이행되는 것으로 나타났다.

본 연구에서는 공정시험법에서 사용되었던 이온교환수지는 알칼리성 불순물의 제거효과는 있으나 이온교환과정 중 프로피온산의 회수율이 5~10% 저하되는 것으로 보고된 바 있어[20], 시료 중의 프로피온산을 개미산으로 이행시킨 후 이온교환수지를 사용하지 않고 추출과정으로 진행하였다.

빵 제조 전 프로피온산나트륨을 첨가하여 만든 시료 A와 빵 제조 후 프로피온산나트륨을 첨가한 시료 B를 비교한 결과, 프로피온산이 A 시료가 B 시료 보다 약 3~4% 정도 낮게 나타났는데, 이는 빵 제조 중 휘발성지방산인 프로피온산이 대기 중으로 휘발되어 B 시료 보다 낮게 나타난 것으로 보인다. 본 연구의 결과는 Meuser 등이 제조과정 중 프로피온산을 첨가하여 제조한 호밀 빵과 통밀 빵에서 각각 25%와 20%의 프로피온산 손실이 있다고 보고한 것과는 차이가 있었는데, 이는 빵의 제조방법에 따른 차이로 추측된다[21]. 또한 에테르로 추출한 용액을 0.45 μm PTFE 필터로 여과한 시료와 여과전의 시료에 대해 회수율을 비교한 결과, 여과한 시료가 여과전의 시료보다 0.5% 정도 프로피온산이 낮게 분석되어 여과에 의한 프로피온산의 손실이 있음을 알 수 있었다.

또한 6시간 정도의 분석시간 및 50.0~60.0%의 회수율을 얻을 수 있는 기존 공정시험법과 비교하여 개선된 시험방법을 적용함으로써 2시간 정도의 짧은 분석시간과 90.0% 전후의 회수율을 얻을 수 있었다.

요 약

시료 중 프로피온산 함량 분석의 최적의 조건을 설정하기 위하여 이행용액과 시간, 염화나트륨 양, 인산 양, 추출용액과 시간 및 이행용액과 추출용액의 사용비율을 설정하여 각 조건별로 분석하였다.

이행용액으로 개미산의 추출효율이 가장 높았으며, 개미산의 농도는 0.01 Mole/L을 제외한 다른 농도에서는 유사한 결과를 보여주었고, 이행시간은 3분이 경과하면서 시료 중 대부분의 프로피온산이 개미산으로 이행되었다. 에테르 추출과정 중 염화나트륨의 양은 5.0 g까지 회수율이 상승하였으며, 인산의 양은 회수율과는 상관성이 없었고, 이행용액인 개미산과 추출용액인 에테르의 혼합비율은 1 : 2의 비율 및 추출시간은 10분을 설정하였을 때 회수율 상승의 최적조건임을 나타내었으며, 혼합용액(개미산 : 에테르 = 1 : 2)으로 2회 추출 시까지 개미산 중의 프로피온산은 거의 추출되는 것으로 나타났다.

설정된 분석조건 중 가장 최적의 조건을 적용하여 시료 중의 프로피온산을 분석한 결과 시료 A에서 85.0%, 시료 B에서 90.0%의 회수율을 나타냄으로써 소량 시료로써 분석시간의 단축 및 우수한 회수율을 얻을 수 있는 분석방법으로 사료된다.

참고문헌

1. 김정목 : 식품가공저장학. 동서기술교역, pp. 23 (2007).
2. Berleff, W., Roeper, M. and Sava, X. : Carbonylation in Ullmann's Encyclopedia of Chemical Technology Wiley-VCH, Weinheim (2003).
3. Michael, D., John, N.S. and Alfred, L.B. : Antimicrobials in Food. pp. 119-121 (2005).
4. Macfabe, D.F., Cain, D.P., Rodriguez-Capote, K., Flanklin, A.E. and Hoffman, J.E. : Nurobilogical effects of intraventricular propionic acid in rats : Possible role of short chain fatty acids on the pathogensis and characteristics of autism spectrum disorders. Behaviors brain research **176**, 149-169 (2006).
5. Chikamoto, T., Hifumi, J. and Adachi, T. : Simple determina-

Table 5. Recoveries of propionic acid by the proportion of formic acid to ether

(Unit : %)

	1 : 1	1 : 2	1 : 3	1 : 4	1 : 5
Sample A	86.9 ± 2.3	87.4 ± 2.7	86.5 ± 3.9	86.9 ± 5.5	85.8 ± 4.1
Sample B	90.6 ± 2.0	92.8 ± 2.4	91.7 ± 4.7	92.4 ± 4.2	92.6 ± 5.8

Values represent the Mean ± SD for three experiments

tion of ethanol, propionic acid and sorbic acid in bread, cake and cheese. *J. Food Hyg. Soc. Japan*, **25**, 342-346 (1983).
6. Propionic acid in bread, SGS Hong kong-scoop, 11/7 (2007).
7. 윤혜정, 박현경, 이창희, 박성관, 박재석, 김소희, 이종옥, 이철원 : 식품소비량과 최대허용량을 이용한 보존료의 추정섭취량 평가, 한국식품위생안전성학회지, **15**, 179-185 (2000).
8. 안현주, 백옥진, 이화정, 김용훈, 신민수, 송경희, 김연주, 강찬순, 고경희 : 식품 중 프로피온산 함유량 조사, 식품의약품안전청연구보고서, pp. 217 (2006).
9. 식품공전 : 식품의약품안전청, pp. 5-2-1, 5-4-2 (2008).
10. http://fa.kfda.go.kr/standard/eu_view.jsp?Seri-alNo=555&curr Page=1&GoCa.
11. Lamkin, W.M., Luginsland, N.D. and Pomeranz, Y. : Detection and gas-chromatographic determination of propionic acid added as a preservative to corn. *Cereal Chem*, **62**, 6-11 (1985).
12. Lamkin, W.M., Unruh, N.C. and Pomeranz, Y. : Gas chromatographic determination of calcium propionate added as preservative to bread. *J. Assoc. Off. Anal. Chem*, **70**, 763-767 (1987).
13. 김승기, 노동석 : Gas chromatography/mass spectrometry를 이용한 식품보존료의 동시분석방법 연구, 한국식품위생안전성학회지, **14**, 140-145 (1999).
14. Scotter, M.J., Thorpe, S.A., Reynolds, S.L., Wilson, L.A. and Strutt, P.R. : A rapid capillary gas chromtography of propionic acid and propionates in bread and bakery products. *Food. Addit. Contam*, **11**, 295-300 (1994).
15. Scotter. M.J., Thorpe. S.A., Reynolds. S.L., Wilson. L.A. and Strutt. P.R. : Survey of bakery goods for propionic acid and propionates. *Food. Addit. Contam*, **13**, 133-139, (1996).
16. Chung, H. J., Jang, Y.J., Lee, M. S. and Oh, S. : Improvement of distillation and extraction conditions for analysis of propionic acid in bakery products. *Food. Sci. Biotechnol,* **12**, 337-341 (2003).
17. Canifield, D.V., Smith, M.D., Adam, H.J. and Houston, E.R. : Selection of an internal standard for postmortem ethanol analysis. Civil Aeromedical institute federal aviation adminstration, DOT/FAA/AM-9815 (1998).
18. Duglas, A.S., Donald, M.W. and Holler, F.H., *Analytical chem,* **7** : 771-775 (2000).
19. Takeshita, R., Akagi, H., Tanimura, A. and Kanno, S. : Qualitive and quantitative analysis of propionic acid from foods by gas chromatography. *J. Food. Hyg. Soc. Japan*, **11**, 143-146 (1970).
20. 채수영 : 식품에 첨가된 프로피온산의 검출방법 개선. 중앙대의약식품대학원 (2000).
21. Meuser, F. and Klingler, R.W., Getreide Mehl Brot, 31 pp. 63-66 (1977).