

Gas Chromatography에 의한 市販 빵類 및 생과자 類의 保存料 使用實態에 關한 研究

金 乙 祥
Eul-sang, Kim

Studies on Preservatives used in breads and cakes on
the market by Gas Chromatography

Abstract

This experiment was carried out to find the realities of use of preservatives in the breads and the cakes on the market.

304-breads and 176-cakes were sampled and analyzed from April to November in 1976.

The sampling was conducted on the period dividing into three terms, April and May, July and August, October and November.

The results are summarized as follows :

- 1) It was founded that 50.7% of breads and 37.5% of cakes out of total samples were used preservatives, the use of preservatives was increased during the period of July and August.
- 2) In the cakes, the use of propionic acid was 76.6%, sorbic acid 2.6% and 20.8% of total samples was used propionic acid and sorbic acid simultaneously.
- 3) In the cakes, the use of propionic acid was 51.5%, and 15.2% of the cakes was used propionic acid and sorbic acid simultaneously, 4.5% of cakes was also used propionic acid and dehydroacetic acid simultaneously and only 1.5% of cakes was used dehydroacetic acid.
- 4) The average amount of propionic acid determined were 1.607 to 1.905g/kg in the breads, 1.589 to 1.717g/kg in the cakes, which are short of the amount of official standard. However, one special case in which the amount of preservatives used was exceeded that of official standard was founded in July and August.
- 5) It is likely to be that the dough stuff of breads and cakes, such as jam, red-bean jam, margarine and etc are the source of dehydroacetic acid and sorbic acid, which were founded in the amount of trace to 0.30g/kg in the samples.

I. 緒論

食品中 保存料의 使用 實態에 關한 研究는 이
미 수편의 報告가 있다(1. 2. 3. 4. 5.). 그러나 빵

類 및 생과자類를 對象으로 하는 使用實態 파악
을 한 報告는 없으므로 著者는 食生活 改善 等
으로 代用食으로써의 消費가 增加하고 있는 이
들에 對하여 使用되는 保存料의 種類와 含量을
알기 위하여 4월부터 11月 사이에 봄(4.5月) 여

름(7.8月) 가을(10.11月)로 나누어 實驗을 行하여 몇가지 知見을 얻었기에 報告하는 바이다.

II. 實驗材料 및 方法

Table1. Number of sample from market

class	식 빵	단 팔 빵	크림 빵	햄 버 거	구리만주	참 쌀 떡	케익 류	기 타 빵
number	60	60	60	60	60	60	56	64

2) 實驗對象 保存料

- (1) Propionic acid
- (2) Sorbic acid
- (3) Dehydroacetic acid
- (4) Benzoic acid

1) 實驗材料

試料은 1975年 4月부터 11月 사이에 表1과 같이 8種類 480件의 試料을 月別로 구하여 使用하였다.

- (5) P-oxy benzoic acid
- (6) others

3) 裝置 및 分析條件

- (1) 裝置 : Gas Chromatograph (Perkin Elmar 900)
- (2) 分析條件 : 表2와 같다.

Table2. Gas chromatographic condition 7. 8. 9)

	for propionic acid	for other preservatives
detector	FID	FID
column	chromosorb 101 (60/80 mesh) 3φ 3.0m glass	DEGS H ₃ PO ₄ (5 : 1) on chromosorb (60/80 mesh) 2.0m glass
Col. temp	170°C	200°C
det. tmp	200°C	250°C
inj. temp	230°C	250°C
Carr. gas	N ₂ 60ml/min	N ₂ 60ml/min
Chart speed	10mm/min	10mm/min
Sample size	1-2μl	1μl

4) 試料로 부터 保存料의 分離

- (1) Propionic acid : 수증기 증류법 (8. 9. 10)
- (2) 其他保存料 : 수증기 증류법 (7)

5) 保存料의 定性 및 定量

上記 前處理 方法에 의해 處理한 試驗用液을 TLC 및 PPC(10)로 1次 確認을 거친후 Gas liquid Chromatography를 行하여 各 保存料의 Chromatogram을 作成하고 retention time과 Standard 添加法으로 各 保存料를 確認하고 Peak ratio에 의하여 定量하였다.

III. 實驗結果 및 考察

前記 實驗方法에 의하여 作成한 Propionic acid와 其他 保存料의 typical Chromatogram은 그림1과 같으며 保存料의 確認 結果와 食量은 表 3. 4. 5와 같다.

保存料의 確認 結果는 表 3에서 보는바와 같이 빵類에 있어서 實驗 件數 總 340件中 保存料 使用 試料가 154件으로 50.7%였으며, 이中 PA만 單獨 使用된 것이 118件으로 76.6%였고, SOA만 단독 使用된 것이 4件으로 2.6%이고

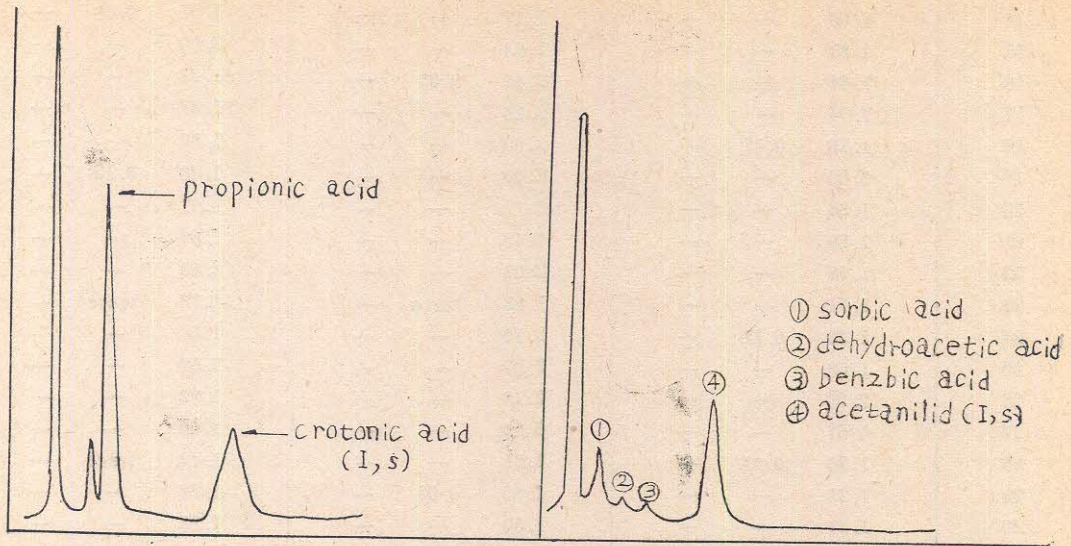


Fig. 1 Chromatogram of preservatives in sample

Table 3. Identification of preservatives from sample.

	April and May					July and August					October and November				
	PA	SOA	DHA	Others	non detect	PA	SOA	DHA	Others	non detect	PA	SOA	DHA	Others	non detect
bread	44 (34)	11 (1)	—	—	56	58 (47)	13 (2)	—	—	43	48 (37)	12 (1)	—	—	51
cake	13 (10)	7 (4)	—	—	46	18 (12)	11 (7)	3 (1)	—	31	16 (12)	10 (7)	1	—	37
total	57 (44)	18 (5)	—	—	98	76 (59)	24 (9)	3 (1)	—	74	64 (49)	22 (8)	1	—	88

()은 단독 사용 건수

Table 4. Amounts of preservatives detected in breads

(unit; g/kg)

월 별 보존료별 검체별	April and May			July and August			October and November		
	PA	SOA	DHA	PA	SOA	DHA	PA	SOA	DHA
1	2.00	0.07	—	2.18	—	—	1.86	—	—
2	1.56	—	—	2.13	—	—	1.74	trace	—
3	1.60	—	—	2.26	—	—	2.34	—	—
4	1.98	—	—	2.33	—	—	1.78	0.10	—
5	1.30	trace	—	2.10	—	—	2.00	—	—
6	1.21	—	—	1.58	0.10	—	1.67	0.08	—
7	1.49	—	—	1.89	trace	—	1.82	—	—
8	1.62	0.08	—	2.00	—	—	2.10	—	—
9	1.68	—	—	1.88	—	—	1.40	trace	—
10	1.68	—	—	1.68	0.06	—	1.68	—	—
11	1.46	—	—	1.86	—	—	1.82	—	—
12	1.50	trace	—	1.88	0.12	—	1.40	—	—
13	1.59	—	—	1.69	—	—	1.64	—	—

14	2.00	—	—	1.17	—	—	1.57	0.08	—
15	1.33	—	—	1.94	—	—	2.00	—	—
16	1.64	—	—	2.33	0.03	—	1.54	—	—
17	1.74	—	—	2.13	—	—	1.87	—	—
18	1.70	0.17	—	2.00	—	—	1.30	—	—
19	2.00	—	—	2.00	—	—	1.43	0.10	—
20	1.83	—	—	2.17	—	—	1.21	—	—
21	1.80	—	—	2.43	—	—	1.67	—	—
22	1.78	—	—	2.01	—	—	2.33	—	—
23	1.71	—	—	1.83	tarce	—	1.78	tarce	—
24	1.30	0.11	—	2.10	—	—	1.54	—	—
25	1.68	—	—	2.00	—	—	1.67	—	—
26	2.00	—	—	2.13	—	—	1.72	—	—
27	1.67	—	—	2.30	—	—	1.65	—	—
28	1.30	0.01	—	2.21	—	—	1.43	tarce	—
29	1.21	—	—	1.80	0.03	—	1.78	—	—
30	1.47	—	—	1.80	—	—	1.92	—	—
31	1.68	—	—	1.71	0.02	—	2.00	—	—
32	1.43	0.10	—	2.00	—	—	1.22	—	—
33	2.01	—	—	1.30	—	—	1.47	0.02	—
34	1.72	—	—	2.56	—	—	1.61	—	—
35	1.37	—	—	1.30	0.13	—	2.00	—	—
36	2.00	—	—	2.00	—	—	1.54	—	—
37	1.36	0.02	—	1.36	—	—	2.13	—	—
38	1.70	—	—	2.20	—	—	1.40	—	—
39	2.00	tarce	—	2.13	—	—	1.63	0.02	—
40	1.43	—	—	1.46	—	—	1.83	—	—
41	1.28	—	—	1.40	—	—	1.68	—	—
42	1.47	—	—	2.30	—	—	1.59	—	—
43	1.10	—	—	2.45	—	—	1.54	—	—
44	1.34	—	—	1.56	0.15	—	1.33	—	—
45	—	0.06	—	2.02	—	—	1.47	0.01	—
46	—	—	—	2.13	—	—	1.63	—	—
47	—	—	—	1.89	—	—	1.94	—	—
48	—	—	—	2.26	—	—	1.74	—	—
49	—	—	—	1.71	—	—	—	0.11	—
50	—	—	—	2.04	—	—	—	—	—
52	—	—	—	2.21	—	—	—	—	—
52	—	—	—	1.00	0.21	—	—	—	—
53	—	—	—	1.00	—	—	—	—	—
54	—	—	—	1.34	—	—	—	—	—
55	—	—	—	1.30	—	—	—	—	—
56	—	—	—	2.21	—	—	—	—	—
57	—	—	—	2.33	—	—	—	—	—
58	—	—	—	1.51	—	—	—	—	—
59	—	—	—	—	0.25	—	—	—	—
60	—	—	—	—	0.30	—	—	—	—
max.	2.01	0.17	—	2.56	0.30	—	2.34	0.11	—
min.	1.10	tarce	—	1.00	tarce	—	1.21	tarce	—
ave.	1.607	0.078	—	1.905	0.127	—	1.696	0.065	—

Table 5.

Amounts of preservatives detected in cakes.

(unit:g/kg)

월 별 보존호별 검체별	April and May			July and May			October and Nobemoer		
	PA	SOA	DHA	PA	SOA	DHA	PA	SOA	DHA
1	2.00	—	—	2.13	—	—	2.00	—	—
2	1.70	—	—	1.33	0.15	—	1.82	—	—
3	1.21	trace	—	1.58	—	—	1.68	—	—
4	1.62	—	—	2.00	—	—	1.64	—	—
5	1.66	—	—	1.68	0.02	—	1.54	—	—
6	1.30	0.08	—	1.88	—	—	1.43	trace	—
7	1.74	—	—	1.69	—	—	1.67	—	—
8	1.43	—	—	1.53	—	—	1.54	—	—
9	1.71	—	—	1.33	—	—	1.73	0.12	—
10	2.00	0.10	—	2.00	—	—	1.48	—	0.01
11	1.30	—	—	1.76	trace	—	2.00	—	—
12	1.68	—	—	2.01	—	0.02	1.60	—	—
13	1.31	—	—	2.11	—	—	1.60	—	—
14	—	0.21	—	1.60	—	0.04	1.83	0.08	—
15	—	trace	—	1.80	—	—	1.54	—	—
16	—	0.13	—	1.71	—	—	1.63	—	—
17	—	0.08	—	1.30	trace	—	—	0.21	—
18	—	—	—	1.47	—	—	—	trace	—
19	—	—	—	—	0.25	—	—	0.04	—
20	—	—	—	—	0.15	—	—	0.12	—
21	—	—	—	—	0.17	—	—	trace	—
22	—	—	—	—	trace	—	—	0.12	—
23	—	—	—	—	trace	—	—	0.17	—
24	—	—	—	—	0.15	—	—	—	—
25	—	—	—	—	0.21	—	—	—	—
26	—	—	—	—	—	0.12	—	—	—
max.	2.00	0.21	—	2.13	0.25	0.12	2.00	0.21	0.01
min.	1.21	trace	—	1.30	trace	0.02	1.43	trace	0.01
ave.	1.589	0.120	—	1.717	0.157	0.06	1.671	0.123	0.01

PA와 SOA가 同時 사용된 것이 32件으로 20.8%였으며 그외의 保存料는 檢出되지 않았다. 또한 생과자類에 있어서는 實驗件數總 171件中 保存料 사용試料가 66件으로 37.5%였으며 이中 PA만 單獨 사용된 것이 34件으로 51.5%였고 SOA만 單獨 사용된 것이 18件으로 27.3%였으며 PA와 SOA가 同時 사용된 것이 10件으로 15.2%였고 PA와 DHA가 同時 사용된 것이 3件으로 4.5%이고 DHA만 單獨 사용된 것이 1件 1.5%였으며 그외의 保存料는 檢出되지 않았다.

한편 그 月別 사용 추이는 그림2에서 보는 바와 같이 빵類와 생과자類 모두 7.8월이 가장 높고 4.5월과 10.11일이 낮았다.

우리나라 食品添加物 公典(11)에서의 빵類 및 생과자類에 사용 許可되어 있는 保存料는 프로피온산 나트륨과 프로피온산 칼륨 뿐이며 팔알금이나 짬, 피어스버터 加工品에 소르빈산과 소르빈산 칼륨이 버터나 마아가린에 데히드로초산과 데히드로초산나트륨이 許用되어 있으므로 이와같은 것을 材料로 사용하는 빵類 및 생과자類에 있어서는 소르빈산과 소르빈산 칼륨, 데히드로 초산과 데히드로초산 나트륨이 間接적으로 사용許可되어 있으므로 이 實驗에서 3가지 保存料가 檢出되는 것은 理解가 간다.

그리고 保存料의 定量結果는 表 4와 5에서 보는 바와 같이 빵類에 있어서는 PA는 4.5월에

빵類 kg當 最高值 2.01gm, 最低值 1.10gm이 있으며 平均值는 1.607gm으로 保健社會部會의 規格基準(11)의 2.5gm보다는 미달되게 使用하고 있으며 7.8月에는 最高值 2.56gm, 最低值 1.0gm으로 平均值는 1.905gm으로 亦是 規格基準에 미달되고 있으나 規格基準을 초과하는 것이 1件 檢出되었다. 10, 11月에는 最高值 2.34gm, 最低值 1.21gm, 平均值 1.696gm으로 모두 規格基準

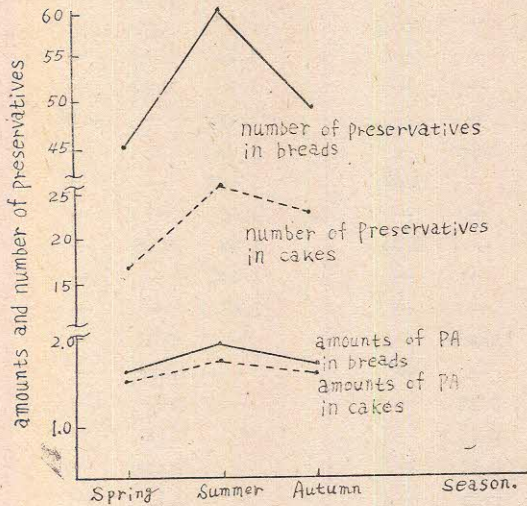


Fig. 2 Patterns of use of preservatives.

보다 미달되게 使用하고 있었다. 그 使用量은 그림 2에서 보는 바와 같이 여름철인 7,8月에 봄, 가을보다 약간 많이 使用하고 있는 경향을 보여주고 있다.

한편 SOA는 4.5월에 trace로 부터 0.17gm까지 7.8월에 trace로 부터 0.30gm까지 10.11월에 trace로 부터 0.1gm까지 使用되고 있으나 팔랑금이나 빵 등에서 유래된 것으로 생각되며 그 使用基準에서 피날버터 加工品에 2g/kg以下, 팔랑금에 1g/kg以下, 짬은 0.5g/kg以下를 使用하게 되어 있으므로 本來의 使用原料의 含量을 正確히 파악하기 困難하므로 含量 초과如否는 말하기 困難하나 別로 問題點이 없는 것으로 생각된다.

생과자類에 있어서는 PA는, 4,5월에 생과자類 kg當 最高值 2.0gm, 最低值 1.21gm 平均值 1.586gm이 있으며 7.8月에는 最高值 2.13gm 最低值 1.3gm 平均值 1.717gm이었으며 10, 11월에는 最高值 2.0gm 最低值 1.43gm 平均值 1.671gm으로

로 모두 規格基準보다 미달되게 使用하고 있었다.

한편 SOA는 trace부터 0.25gm까지 使用되고 있으며 DHA도 7.8월에 2件, 0.02~0.12gm, 10, 11월에 1件 0.01gm이 檢出되었으나 이도 팔랑금이나 마아가린 등에서 유래되는 것으로 생각된다.

DHA의 使用基準(11)은 버터나 마아가린에 0.5g/kg以下로 使用하게 되어 있다.

생과자類에 있어서도 保存料의 使用量은 그림 2에서 보는 바와 같이 역시 7,8월에 4,5월과 10, 11월보다 增加하고 있는 경향을 보여주고 있다.

要 約

市販 빵類 및 생과자類에 使用되고 있는 保存料의 使用 實態를 파악하기 위하여 1975년 4월부터 11월까지 4월과 5월, 7월과 8월, 10월과 11월에 빵類 304件, 생과자類 176件에 對하여 實驗한 結果 아래와 같은 結果를 얻었다.

(1) 빵類 및 생과자類에서 各各 50.7% 및 37.5%가 保存料를 使用하고 있었고 7,8월에는 使用件數가 增加하였다.

(2) 빵類에 使用되는 保存料는 PA가 76.6%였고 SOA가 2.6%였으며, PA와 SOA를 同時使用이 20.8%였으며 그外 保存料는 檢出되지 않았다.

(3) 생과자類에서는 PA가 51.5% 使用되고 있었으며 SOA가 27.3%, PA와 SOA가 同時에 使用되는 것이 15.2%, PA와 DHA 同時使用이 4.5% DHA 單獨 使用이 1.5%였다.

(4) 그 使用量은 PA가 빵類에서 平均值 1.607~1.905g/kg, 생과자類에서 平均值 1.589~1.717g/kg으로 모두 規格基準보다 미달되게 使用하고 있으나 7.8월에 빵類에서 1件이 基準보다 초과하는 것이 있었다.

(5) SOA와 DHA는 빵類와 생과자類의 配合原料인 짬, 팔랑금, 마아가린 등에서 유래하는 것 같으며, 그 含量은 trace에서 0.3g/1g정도였다.

(本 報文은 保健獎學會 研究補助費에 依한 것임)

Referenzen

- 1) 노홍식 : 식품중의 보존료에 관한 조사 연구 : 한국식품과학회지 4. 32. 1972
- 2) 박성배 : 식품중의 보존료 사용실태에 관한 연구 보건장학회 연구논문집 1971.
- 3) 박성배의 2인 : 식품중 보존료에 관한 연구 서울시 위생연구소보 6. 91. 1970.
- 4) 박성배의 2인 : 식품중 보존료에 관한 조사 연구 서울시 위생연구소보 7. 103. 1971.
- 5) 신정래의 2인 : 식품중 보존료에 관한 조사 연구 서울시 위생연구소보 8. 35. 1972.
- 6) 채법석의 1인 : 우리나라 식품소비 변화에 대한 고찰 한국영양학회지 5. 161. 1972.
- 7) 김효상, 김을상 : Gas chromatography에 의한 식육 제품 및 건어포류중의 보존료 사용실태에 관한 연구 : 서울시 위생연구소보 9. 99. 1973.
- 8) 시마즈중양연구소 : Gas Chromatography의 식품분석에의 응용강습회교재 1972. (일본)
- 9) 谷村顯雄의 1人 : 식품중의 프로피온산 및 그 염류의 정성정량법 : 위생화학 1. 167. 1970.
- 10) 谷村顯雄編 : 식품첨가물의 분석 I. P. 35. 講談社 (日本)
- 11) 보건사회부 : 식품첨가물공전 1974.
- 12) A. B. Karasz, W. Hallenbeck ; Silified Method for the Determination of Propionates in Food Journal of the AOAC 55, 269, 1972.
- 13) S. B. Dave; A Comparison of the Chromatographic Properties of Porou Polymer; Journal of chromatographic science. 7, 389, 1969.