

< Original Article >

치즈의 보존료 및 일반성분 함량 조사

한혜진^{1*} · 김연주¹ · 이경혜¹ · 윤민² · 김영섭¹ · 이주형¹

서울특별시 보건환경연구원¹, 서울특별시 식품안전과²

The survey on contents of preservative and general composition in cheese

Hye-Jin Han^{1*}, Yoen-Joo Kim¹, Kyung-Hye Lee¹, Min Yun², Young-Seob Kim¹, Ju-Hyoung Lee¹

¹Seoul Metropolitan Government Research Institute of Public Health and Environment, Gwacheon 427-070, Korea

²Food Safety Division of Seoul Metropolitan Government, Seoul 100-739, Korea

(Received 30 July 2014; revised 15 September 2014; accepted 24 September 2014)

Abstract

This study was conducted to compare the contents of preservatives and general composition on four different types of cheese to provide useful data and information to the consumer. We analyzed preservatives (sorbic acid, benzoic acid, dehydroacetic acid, methyl p-hydroxy benzoate, ethyl p-hydroxy benzoate, propionic acid) and general composition (moisture, protein, fat) from total 102 cheeses which are 46 sliced cheeses, 22 string cheeses, 20 cream cheeses and 14 pizza cheeses. Preservatives were detected from total 14 samples, which are suitable for the authorized limits in Korea. Sorbic acid was detected from 13 samples (197.3~1,736.1 mg/kg) and propionic acid was detected from 1 sample (362.7 mg/kg). Considering from each type of cheese, cream cheese showed the high detection rate (60%); 12 samples of cream cheese contained sorbic acid. The moisture, protein and fat contents of cheeses were in the ranges of 44.3~56.8%, 7.2~24.6% and 19.6~26.8%. Cream cheese had the highest level of moisture (56.8%) and fat (26.8%), but protein level is very low (7.2%).

Key words : Cheese, Preservative, Cream cheese, General composition

서론

식품첨가물은 식품을 제조 가공할 때 식품의 품질, 보존성, 기호성을 향상시켜 식품의 영양가나 그 본질적인 가치를 증진시키기 위하여 사용한다. 식품첨가물은 음식을 통해 일생동안 섭취되기 때문에 안전성은 매우 중요한 문제이나, 그 종류와 사용량은 매년 증가하고 있고 사용실태 조사는 미진한 상태이다 (Seo 등, 2008). 식품첨가물 중 소비자들이 가장 우려하는 것은 보존료(50%), 표백제(23.7%), 발색제의 순으로 나타났다(Kim 등, 2001). 보존료는 미생물 오염으로 인한 식품의 부패와 변질을 예방하기 위하여 많

은 식품에서 사용되고 있으나, 비교적 독성이 강한 물질들이라 인체에 해를 줄 수 있어 소비자들이 가장 거부감을 갖는 첨가물이다. 보존료 중 소르빈산은 특이체질의 경우 두드러기나 가짜 알레르기(Pseudo-allergy)를 일으킬 수 있고, 또한 독성은 약하지만 두드러기, 천식, 비염, 과민성쇼크를 일으킬 수 있다 (Walker, 1990). 파라옥시안식향산은 남성의 생식기능에 악영향을 끼친다고 알려져 있는 바, 합성보존료의 섭취는 건강에 잠재적 위해를 끼칠 수 있는 것으로 보고되고 있다(Oishi, 2002). 보존료는 미생물의 발육을 억제 또는 사멸시키면서 생체에 독성을 줄 수 있기 때문에 첨가할 대상 식품과 그 사용량이 엄격히 규제되고 있고, 국제식품규격위원회(Codex Alimentarius Commission) 식품첨가물 및 오염물질 분과위원회

*Corresponding author: Hye-Jin Han, Tel. +82-2-570-3434, Fax. +82-2-570-3043, E-mail. goodvhj@seoul.go.kr

(Codex Committee on Food Additives and Contaminants, CCFAC)에서 식품첨가물의 일반기준 설정 대상품목 중 보존료는 우선적 검토대상으로 작업이 진행되고 있는 품목이다. 현재 우리나라에서는 데히드로초산나트륨, 소르빈산 및 염류(칼륨, 칼슘), 안식향산 및 염류(나트륨, 칼륨, 칼슘), 파라옥시안식향산류(메틸, 에틸), 프로피온산 및 염류(나트륨, 칼슘) 등 13 품목의 보존료에 대하여 식품별 사용기준을 정하여 관리하고 있다(식품의약품안전처, 2014). 축산물의 가공기준 및 성분규격(식품의약품안전처, 2014)에서 정하고 있는 자연치즈 또는 가공치즈에서 보존료 사용기준은 소르빈산과 프로피온산은 3.0 g/kg 이하(소르빈산과 프로피온산 병용시에는 사용량의 합계가 3.0 g/kg 이하), 데히드로초산은 0.5 g/kg 이하이고, 그 외의 보존료는 검출되지 않아야 한다.

치즈는 원유 또는 유가공품에 유산균, 단백질 응유효소, 유기산 등을 가하여 응고시킨 후 유청을 제거한 다음 식품 또는 식품첨가물 등을 가한 후 유화시켜 가공한 유제품이다. 치즈는 주로 수분, 단백질 및 지방으로 구성되어 있으며 칼슘, 비타민 A 및 비타민 B2 등 소량의 미네랄과 비타민을 함유하고 있고 탄수화물은 거의 없다. 치즈의 일반성분 중 단백질은 영양가가 높고 그 이용률이 좋으며, 지방은 지용성 비타민을 함유하고 있고 맛과 조직감에 영향을 미친다(허, 1992). 치즈의 성분 중 수분은 가장 중요한 희석제로, 유제품에서 나타나는 물리적, 화학적 및 미생물학적 변화에 큰 영향을 준다(Fox 등, 2007).

생활수준의 향상과 식문화의 변화로 치즈의 국내 1인당 소비량이 2002년 1.1 kg에서 2013년 2.14 kg으로 지속적으로 증가하고 있으며, 국내 치즈 생산량 또한 매년 증가하고 있는 추세이다(낙농진흥회, 2014). 치즈를 처음 섭취하는 시기는 생후 6~12개월이 53.0%, 13~24개월이 27.8%로 1~2세 때 치즈를 섭취하게 되는 경우가 80.8%에 달하는 것으로 조사되었다(한국소비자원, 2013). 90년대에는 슬라이스 가공치즈 위주의 소비가 뚜렷하였고 이후 피자치즈의 판매량이 증가하였으며, 현재는 모양, 맛 및 숙성도 등 다양한 제품의 형태로 소비자에게 공급되고 있다. 소비실태 조사결과 많이 소비되는 치즈는 슬라이스치즈 77.2%, 피자치즈와 치즈 스프레드가 각각 9.9%와 7.9%였다. 구입 장소는 대형할인매장이 46.5%, 슈퍼 및 일반상점이 41.1%로 대부분을 차지하였다(함 등, 2002).

최근까지 국내 유통 치즈에서 보존료 사용실태에 관한 연구는 일부 보고 되어있으나(Lee 등, 2001;

Choi 등, 2007), 치즈를 유형별로 구분하여 보존료 등에 대한 비교분석을 한 자료는 없다. 이에 이번 연구에서는 소비자가 주로 구입하는 유형의 치즈에서 보존료를 검사하여 안전성 여부를 조사하고, 보존료 및 일반성분 함량을 치즈 유형별로 비교분석함으로써 유통축산물의 관리와 소비자의 구매에 유용한 정보를 제공하고자 하였다.

재료 및 방법

재료

2013년 7월부터 2014년 2월에 걸쳐 서울시 소재 4개 대형할인매장에서 판매중인 치즈 102건을 수거하여 시료로 사용하였다. 치즈의 유형별로 슬라이스치즈 46건, 스트링치즈 22건, 크림치즈 20건, 피자치즈 14건이었으며, 같은 제품은 중복되지 않게 수거하였다.

표준품 및 시약

보존료 분석을 위한 표준물질로서 소르빈산(SA), 안식향산(BA), 데히드로초산(DHA), 파라옥시안식향산메틸(mPHBA), 파라옥시안식향산에틸(ePHBA)은 Wako (Japan), 프로피온산(PA), 크로토닉산은 Sigma-aldrich (USA)사의 제품을 사용하였고 순도는 모두 98% 이상이었다. 추출 및 분석용 시약으로 ethanol (Burdick&Jackson, USA), acetonitrile (Merck, Germany), diethyl ether (Burdick&Jackson, USA)는 HPLC grade를 사용하였으며, 그 외 phosphoric acid 등의 기타 시약들은 분석용 등급 또는 그 이상을 사용하였다.

분석방법 및 기기

보존료 분석은 축산물의 가공기준 및 성분규격의 보존료 시험법에 따라 실험하였다. 보존료 6종 중 소르빈산, 안식향산, 데히드로초산, 파라옥시안식향산메틸 및 파라옥시안식향산에틸은 HPLC (Waters e2695, USA)로 검출기는 PDA (Waters 2996, USA)를 이용하여 동시분석하였다. 프로피온산은 GC (Agilent 7890B, USA)로 검출기는 FID (Agilent 7890B, USA)로 분석하였다. 기기별 분석조건은 Table 1 및 2와 같다. 치즈의 일반성분은 제품 포장의 영양성분 표시사항으로 조사하였으며, 수분은 표시대상 성분에 해당

되지 않아 축산물의 가공기준 및 성분규격의 수분 시험법 중 상압가열건조법으로 실험하였다.

첨가하여 diethyl ether로 추출하여 사용하였다. 표준 검량곡선을 작성한 결과 모두 0.999 이상의 상관관계 (r^2)를 보였다.

결 과

직선성

소르빈산, 안식향산, 데히드로초산, 파라옥시안식향산메틸 및 파라옥시안식향산에틸은 혼합표준용액 (1,000 mg/L)을 각각 최종농도가 1, 5, 10, 20, 40, 60 mg/L이 되도록 ethanol로 희석하여 사용하였으며, 프로피온산은 표준용액(10,000 mg/L)을 각각 최종농도가 10, 20, 50, 100, 200, 300 mg/L이 되도록 각 농도 별로 희석된 tube에 내부표준물질인 crotonic acid (10,000 mg/L) 100 μ L, 10% phosphoric acid 1 mL을

정확도 및 정밀도

치즈 시료에 보존료 표준용액을 3가지 농도로 첨가하여 검사시료와 동일한 방법으로 전처리한 후 분석하여 정확도(평균회수율) 및 정밀도(변이계수)를 조사한 결과, 회수율은 95.24~103.30%, 정밀도는 0.52~1.19%였다(Table 3, 4). 모든 분석물질은 분석법 validation에 관한 Codex 권장범위인 100 ng/g 이상일 때 회수율 80~110%, 변이계수는 15%에 적합하였다.

검출한계 및 정량한계

보존료 표준물질을 첨가한 치즈 시료를 가지고 검출한계와 정량한계를 구한 결과, 검출한계는 0.05~2.32 mg/kg이고, 정량한계는 0.14~7.02 mg/kg 범위로

Table 1. Analysis conditions of SA, BA, DHA, mPHBA and ePHBA by HPLC

Parameters			
Column	Sunfire C ₁₈ (5 μ L, 4.6 \times 150 mm, Waters)		
Mobile phase (gradient)	Min	1% Phosphoric acid (A)	Acetonitrile (B)
	0	90	10
	5	80	20
	9	72	28
	12	70	30
	18	50	50
	20	90	10
Detector	PDA 235 nm		
Flow rate	1 mL / min		
Injection volumn	20 μ L		

Table 2. Analysis conditions of PA by GC

Parameters	
Detector (temp)	FID (250 $^{\circ}$ C)
Column	HP-FFAP (10 m \times 1.00 μ m \times 0.53 mm)
Mobile phase	N ₂
Flow rate	1.2 mL / min
Injection volumn	2 μ L
Oven	120 $^{\circ}$ C (1 min)/10 $^{\circ}$ C /210 $^{\circ}$ C (4 min), post run: 220 $^{\circ}$ C (1 min)
Injection mode	Split mode (10:1)

Table 3. Recovery of SA, BA, DHA, mPHBA, ePHBA by standards addition method

Analytes	Recovery rate (% , mean \pm SD, n=9)				Coefficient of variation (%)			
	2 (mg/kg)	4 (mg/kg)	8 (mg/kg)	Mean	2 (mg/kg)	4 (mg/kg)	8 (mg/kg)	Mean
Sorbic acid	98.55 \pm 0.03	98.00 \pm 0.02	96.92 \pm 0.09	97.82 \pm 0.05	1.57	0.51	1.21	1.09
Benzoic acid	108.62 \pm 0.04	100.71 \pm 0.01	99.83 \pm 0.12	103.05 \pm 0.06	1.74	0.33	1.50	1.19
Dehydroacetic acid	95.81 \pm 0.03	93.87 \pm 0.01	96.03 \pm 0.13	95.24 \pm 0.05	1.44	0.16	1.71	1.10
Methyl p-hydroxy benzoate	98.26 \pm 0.02	96.63 \pm 0.01	96.67 \pm 0.12	97.19 \pm 0.05	1.02	0.36	1.50	0.96
Ethyl p-hydroxy benzoate	96.91 \pm 0.02	96.58 \pm 0.03	96.97 \pm 0.11	96.82 \pm 0.05	1.03	0.66	1.45	1.05

Table 4. Recovery of PA by standards addition method

Analyte	Recovery rate (% , mean \pm SD, n=9)				Coefficient of variation (%)			
	25 (mg/kg)	50 (mg/kg)	100 (mg/kg)	Mean	25 (mg/kg)	50 (mg/kg)	100 (mg/kg)	Mean
Propionic acid	102.25 \pm 0.10	104.26 \pm 0.40	103.37 \pm 0.39	103.30 \pm 0.30	0.40	0.77	0.38	0.52

나타났다(Table 5). 소르빈산 등 HPLC로 분석한 5종의 보존료는 Lee 등(2003)의 결과 보다 정량한계가 낮게 나타났으며, 프로피온산은 식품의 기준 및 규격(식품의약품안전처, 2014)의 정량한계(1.0 mg/kg)보다 높게 나타났다.

보존료 분석결과

유형별 치즈의 보존료 분석결과는 Table 6과 같으며, 총 102건을 분석한 결과 14건의 시료에서 보존료가 검출되었다. 크림치즈 12건, 슬라이스치즈 2건에서 검출되었고 스트링치즈와 피자치즈에서는 검출되지 않았다. 검출된 보존료는 소르빈산과 프로피온산이었으며 안식향산, 데히드로초산, 파라옥시안식향산

메틸 및 파라옥시안식향산에틸은 검출되지 않았다. 소르빈산이 총 13건(크림치즈 12건, 슬라이스치즈 1건)에서 197.3~1,736.1 mg/kg 범위로 검출되었으며, 프로피온산은 슬라이스치즈 1건에서 362.7 mg/kg으로 검출되었다.

일반성분 분석결과

치즈 102건의 일반성분을 조사하고 유형별로 비교 분석 하였으며 그 결과는 Table 7과 같다. 수분함량은 크림치즈가 평균 56.8%로 가장 높았으며, 단백질함량은 피자치즈(24.6%)와 스트링치즈(24.5%)가 높았고 크림치즈에서는 7.2%로 가장 낮게 나타났다. 지방은 크림치즈와 슬라이스치즈에서 높은 함량을 보였다. 크림치즈는 다른 유형의 치즈와 비교하여 일반성분 중 수분과 지방 함량이 높고, 단백질 함량이 매우 낮게 나타났다.

Table 5. Limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ) of preservatives in cheese

Analytes	LOD* (mg/kg)	LOQ [†] (mg/kg)
Sorbic acid	0.19	0.58
Benzoic acid	0.07	0.21
Dehydroacetic acid	0.08	0.24
Methyl p-hydroxy benzoate	0.13	0.40
Ethyl p-hydroxy benzoate	0.05	0.14
Propionic acid	2.32	7.02

*LOD=3.3 (σ/S). [†]LOQ=10 (σ/S). σ: standard deviation of the response, S: slope of the calibration curve.

고찰

치즈 14건에서 보존료가 검출(13.7%)되었으나, 모두 기준치 이하였다. 이러한 결과는 Lee 등(2001)과 Choi 등(2007)의 보존료 사용실태에 관한 연구에서의 검출률 2.2%와 7.3%보다 다소 높았다. 이는 국내 치즈 수입물량이 2001년 34,447 ton에서 2013년 84,864

Table 6. The analysis results of preservatives on cheeses

Type	Tested sample	Detected sample	Detection rate (%)	Sorbic acid		Propionic acid	
				Detected sample	Contents (mg/kg)	Detected sample	Contents (mg/kg)
Sliced cheese	46	2	4.4	1	1736.1	1	362.7
String cheese	22	-*	-	-	-	-	-
Cream cheese	20	12	60.0	12	601.2 [†] (197.3~1723.4)	-	-
Pizza cheese	14	-	-	-	-	-	-

*NO sample detected, [†]Mean (range).

Table 7. The analysis results of general composition on cheeses

(unit : %)

Type	Tested sample	Moisture		Protein		Fat	
		Mean	Level	Mean	Level	Mean	Level
Sliced cheese	46	44.3	37.6~48.0	17.3	8.3~24.0	26.0	16.7~27.8
String cheese	22	48.6	44.3~55.9	24.5	20.0~31.0	19.6	9.6~24.5
Cream cheese	20	56.8	44.4~67.0	7.2	3.3~12.0	26.8	16.7~32.1
Pizza cheese	14	46.3	41.2~49.4	24.6	21.5~25.0	21.2	19.5~25.0

ton으로 증가했으며, 치즈 수급물량 중 수입산의 비율도 2001년 63.2%에서 2013년 79.2%로 증가되어(낙농진흥회, 2014), 국내 유통 치즈 중 보존료 검출률이 높은 수입산의 비율이 증가했기 때문으로 여겨진다. 서울시보건환경연구원에 검사 의뢰된 유통 치즈중 수입산 비율도 2006년 11.4%에서 2013년 28.0%로 증가되었다. 치즈 유형별로 검출률을 비교 분석하면 크림치즈가 20건 중 12건에서 보존료가 검출되어 60%의 가장 높은 검출률을 보였으며, 슬라이스치즈는 46건 중 2건이 검출되어 4.4%의 검출률을 보였다. 그 외 유형의 치즈에서는 보존료가 검출되지 않았다. 검출된 보존료는 소르빈산과 프로피온산이었으며, 소르빈산이 13건으로 검출량은 197.3~1,736.1 mg/kg 범위로 검출평균함량 688.5 mg/kg였고, 프로피온산 1건은 362.7 mg/kg이었다. 이는 치즈에서 소르빈산만 10~1,603 mg/kg 범위로 검출되었다는 Choi 등(2007)의 보고와 유사하나, 소르빈산 검출평균함량이 1,130 mg/kg인 Lee 등(2001)의 보고보다 낮게 나타났다. Lee 등(2001)의 보고에서도 프로피온산의 검출률은 0.28%로 낮게 나타났으며 검출된 보존료는 소르빈산과 프로피온산이었다. 보존료가 검출된 치즈의 제조원산지는 수입산이 13건 국내산이 1건으로 수입산이 93%로 나타났다. 한국보건산업진흥원 등(2007)에서 보고한 식품유형별 보존료 검출현황 조사에서 치즈는 수입산에서 보존료 검출건수가 많은 것으로 나타났으며, 보존료가 검출된 치즈중 수입산이 91%로, 이번 연구결과와 유사하였다. 수입산에서 높게 나타난 이유는 치즈의 유통기한 및 보존성 향상을 위해 국내산보다 보존료 사용이 더 많기 때문인 것으로 여겨진다.

치즈의 일반성분을 분석한 결과 수분 44.3~56.8%, 단백질 7.2~24.6%, 지방 19.6~26.8%의 함량범위를 보였으며, 수분과 지방 함량은 크림치즈에서 56.8% 및 26.8%로 가장 높았으며, 단백질은 스트링치즈와 피자치즈에서 약 25%로 높았고 크림치즈의 단백질 함량은 7.2%로 가장 낮게 나타났다. 물리적인 성질에 영향을 미치는 수분과 지방의 함량이 높아 크림치즈가 다른 유형의 치즈보다 조직이 부드러운 반면 미생물의 생장 및 여러 가지 화학반응에 의한 식품의 변패와 밀접한 관련이 있는(양 등, 2008) 수분함량이 다른 유형보다 높아 부패와 변질의 가능성이 높을 것으로 여겨진다.

이번 연구결과 조사대상 치즈 중 보존료 사용기준을 위반한 제품은 없었으나, 보존료는 과·오용시 소비자의 건강에 위해를 끼칠 수 있어 지속적으로 관리

가 되어야 한다. 특히 보존료가 검출된 제품의 90% 이상이 수입산으로 나타나 향후 수입 치즈에 대한 지속적인 모니터링이 필요할 것으로 생각된다.

결 론

서울 시내에서 판매되고 있는 치즈 중 소비자들 주로 구입하는 유형의 치즈 총 102건(슬라이스치즈 46건, 스트링치즈 22건, 크림치즈 20건, 피자치즈 14건)을 대상으로 보존료 및 일반성분을 분석하였다. 분석결과 14건의 제품에서 소르빈산 또는 프로피온산이 검출되었으나 모두 국내 사용기준에 적합하였으며, 검출농도는 13건에서 소르빈산 197.3~1,736.1 mg/kg, 1건에서 프로피온산 362.7 mg/kg이 검출되었다. 치즈 유형별로 크림치즈 12건에서 소르빈산이 검출되어 60%의 검출률을 보였으며, 슬라이스치즈에서 소르빈산 및 프로피온산이 각각 1건씩 검출되었다. 치즈의 일반성분 분석결과 수분, 단백질, 지방의 함량은 44.3~56.8%, 7.2~24.6%, 19.6~26.8% 범위로 나타났다. 유형별로 비교하면 크림치즈에서 수분과 지방의 함량이 56.8%, 26.8%로 가장 높았고 단백질 함량은 7.2%로 가장 낮게 나타났다.

참 고 문 헌

- 낙농진흥회. 2014. 국내통계.
 식품의약품안전처. 2014. 식품의 기준 및 규격. 식품의약품안전처 고시 제2014-117호.
 식품의약품안전처. 2014. 식품첨가물의 기준 및 규격. 식품의약품안전처 고시 제2014-28호.
 식품의약품안전처. 2013. 축산물의 가공기준 및 성분규격. 식품의약품안전처 고시 제2014-128호.
 전우민, 강신호, 김세현, 문용일, 박동준, 오세중, 임지영, 한경식. 2007. 우유와 유제품의 수분. pp. 247-266. In: 박은기(편집). 우유와 유제품의 생화학. 1판. 라이프사이언스, 서울.
 양종범, 유재희, 이근보. 2008. 수분. pp. 37-38. In: 쉬운 식품화학. 초판. 유한문화사, 서울.
 한국보건산업진흥원, 식품의약품안전처. 2007. 식품첨가물 섭취량에 따른 안전성 평가.
 한국소비자원. 2013. 어린이용 치즈 품질시험 결과보고서.
 함준상, 조은정, 홍경현, 김현수, 정석근, 이부웅. 2002. 치즈의 소비실태에 관한 설문조사. 한국축산식품학회 2002년도 추계학술대회. pp.182-182.
 허태련. 1992. 치즈성분이 건강에 미치는 영향. 우유 49: 14-19.
 Choi HY, Hong IS, Choi YH, Lee YH, Kim CG, Lee DJ, Lee

- JH. 2007. A study on the sorts and dos age of preservatives used in processed meat and milk products. *Korean J Vet Serv* 30: 437-443.
- Kim HC, Kim MR. 2001. Consumers' recognition and information need about food safety. *Korean J Dietary Culture* 16: 296-309.
- Lee DS, Park SW, Lee YH, Byun SK, Cho MS, Lee SJ, Cho NI, Jung SC. 2003. Simultaneous determination method of preservatives in livestock products. *Kor J Vet Publ Hlth* 27: 183-189.
- Lee JO, Jang YM, Yoon HJ, Lee CH, Park SK, Jang YJ, Park SY, Lee KJ, Lee CW. 2001. Estimation of concentrations in food and their daily intake for preservatives in Korea. *The Annual Report of KFDA* 5: 84-100.
- Seo KW, Yang YS, Cho BS, Gang GI, Kim JP, Kim ES, Park JT. 2008. The survey on food additives in frequently consumed food. *J Fd Hyg Safety* 23: 142-148.
- Oishi S. 2002. Effects of propyl paraben on the male reproductive system. *Food Chem Toxicol* 40: 1807-1813.
- Walker R. 1990. Toxicology of sorbic acid and sorbates. *Food Addit Contam* 7: 671-676