

국내 유통 유제품 중 안식향산, 소브산, 프로피온산 함량 조사

장우진¹ · 최종운¹ · 홍미나¹ · 박강비¹ · 이수민¹ · 하지혜¹ · 하상도^{1,2} · 이지현^{3*}
중앙대학교 식품생명공학과¹, 중앙대학교 식품안전규제과학과², 서울대학교 식품영양학과³

Determination of Benzoic, Sorbic, and Propionic Acids in Dairy Products in Korea

Woojin Jang¹, Jongyoon Choi¹, Mina Hong¹, Gangbi Park¹, Sumin Lee¹,
Jihye Ha¹, Sang-Do Ha^{1,2}, Jihyun Lee^{3*}

¹Department of Food Science and Biotechnology, Chung-Ang University, Anseong, Korea

²Department of Food Safety and Regulatory Science, Chung-Ang University, Anseong, Korea

³Department of Food Science and Nutrition, College of Human Ecology, Seoul National University, Seoul, Korea

(Received October 6, 2024/Revised October 31, 2024/Accepted October 31, 2024)

ABSTRACT - Benzoic, sorbic, and propionic acids are widely used as preservatives in the food industry, and are also naturally present in food ingredients or formed during the manufacturing process. This study determined the propionic, benzoic, and sorbic acid contents in dairy products sold in Korea. Benzoic and sorbic acids were analyzed using high-performance liquid chromatography-diode array detector (HPLC-DAD) and propionic acid was analyzed using gas chromatography-flame ionization detector (GC-FID). Benzoic, sorbic, and propionic acids were detected in the following ranges: not detected (ND)–14.19, ND–416.91, and ND–244.03 mg/kg, respectively. Sorbic acid was exclusively found in samples that listed potassium sorbate as an ingredient. The presence of benzoic and propionic acids in the detected samples likely originated from food ingredients or processing.

Key words: Preservatives, Dairy product, Cheese, Yogurt, Food additives

안식향산, 소브산, 프로피온산은 식품 산업에서 널리 사용되는 보존료로, 미생물의 성장을 억제하고 식품의 유통기한을 연장하는데 중요한 역할을 한다¹). 특히 유제품은 단백질과 수분의 함량이 높아 미생물에 의한 식품의 부패나 변질이 일어나기 쉬워 이를 방지해 식품의 보존기간을 연장해주는 보존료를 널리 사용한다. 국내의 경우 소브산과 프로피온산에 대해 치즈류에서 3.0 g/kg으로 관리하고 있으며²), 미국에서는 안식향산, 소브산, 프로피온산을 generally recognized as safe (GRAS)로 설정하고 있지만 소브산의 경우, 치즈에 대해서 3 g/kg 미만으로 사용이 가

능하다³). 일본은 치즈의 경우 국내 기준과 동일하나 추가로 소브산을 발효유에서 0.30 g/kg, 유산균음료에서 0.05 g/kg의 사용기준으로 관리하고 있다⁴). World Health Organization (WHO)에 따르면 안식향산과 소브산은 각각 0-20, 0-25 mg/kg body weight의 acceptable daily intake (ADI)가 설정되어 있고 프로피온산은 설정되어 있지 않다⁵⁻⁷).

안식향산, 소브산, 프로피온산은 식품 원료 자체에 함유되어 있거나 제조 과정 중에 자연스럽게 생성될 수 있다^{8,9}). 프로피온산과 안식향산의 경우 동물성 원료의 함량의 비율을 제외하여 각각 0.10 g/kg 이하와 0.02 g/kg 이하로 검출될 경우, 규정에 따라 천연 유래 보존료로 간주될 수 있다^{10,11}). 의도적으로 첨가하지 않았으나 식품에서 검출된 첨가물에 한해 원료 및 제조과정에서 천연유래를 입증할 수 있는 근거를 제출하여 해당 보존료가 천연유래 인정을 받아야 한다고 명시되어 있다¹²).

‘2024-2034년 세계 유제품 시장 분석 보고서’에 따르면 유제품 시장은 연평균 3.17% 성장할 것으로 전망되며 다양한 종류의 유제품의 생산과 소비가 증가하였고 첨가물

*Correspondence to: Jihyun Lee, Department of Food Science and Nutrition, College of Human Ecology, Seoul National University, Seoul 08826, Korea
Tel: +82-2-880-2531, +Fax: +82-2-873-1213
E-mail: jihlee@snu.ac.kr

Copyright © The Korean Society of Food Hygiene and Safety. All rights reserved. The Journal of Food Hygiene and Safety is an Open-Access journal 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.

의 최소화, 천연 성분 등에 대한 소비자 선호도가 높아졌다^{13,14}. 이러한 변화는 보존료 사용의 신중한 접근이 필요함을 시사하며, 천연유래 보존료에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다¹⁵⁻¹⁷. 또한 허용 기준을 초과한 보존료의 사용은 법적인 문제를 야기할 수 있으며, 이는 생산자와 수출업체에 치명적인 결과를 초래할 수 있다. 그러나 국내 유통되는 유제품 중 보존료 함량을 분석한 연구는 일부 치즈류에 대해 국한되어 있고, 다양한 유제품에서 보존료를 분석한 연구는 전무한 실정이다. 따라서 국내 유통되고 있는 유제품 중 보존료 함량 조사를 통해 국내 유제품의 안전성을 높이고 보존료의 천연유래 판단을 위한 중요한 기초자료를 제공하고자 한다.

Materials and Methods

실험재료

본 연구에서 사용한 시료는 2023년 8월 안성 및 서울의 대형 마트에서 유통되고 있는 유제품 25건을 구매하여 분석하였다. 이 중 우유 2건, 유청분말 3건, 버터 6건, 치즈 7건, 요거트 7건을 시료로 하였다. 이 중 치즈에서 3건에 대해 소브산칼륨이 표기가 되어있었고 프로피온산이 표기가 된 시료는 없었다.

시약 및 표준용액

유제품의 분석에 사용된 안식향산($\geq 99.5\%$), 소브산($\geq 99.0\%$), 프로피온산($\geq 99.5\%$) 표준물질과 크로톤산($\geq 98\%$) 내부표준물질은 Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA)에서 구입하여 사용하였다. 추출용매인 ethanol (EtOH, 99.9%)은 삼전순약공업(Seoul, Korea)에서 구매하였고 전처리를 위해 사용된 acetone, potassium hexacyanoferrate (II) trihydrate (carrez 1), zinc sulfate heptahydrate (carrez 2), tetrabutylammonium hydroxide (TBA-OH, 40%), phosphoric acid (85%)는 Sigma-Aldrich에서 구매하였다. HPLC 이동상 용매인 acetonitrile (ACN)은 HPLC 등급으로 Fisher Scientific (Hampton, NH, USA)에서 구매하였고 3차 증류수(H_2O)는 Milli-Q water system (Millipore, Burlington, MA, USA)을 이용하였다. 표준품을 용해시키기 위해 사용된 methanol (MeOH)과 acetone은 각각 Fisher Scientific과 Sigma-Aldrich에서 구매하였다. 식품공전의 방법에 따라 안식향산과 소브산은 MeOH에 용해시켜 표준용액을 1-100 $\mu\text{g/mL}$ 농도로 6단계 희석하여 분석하였다. 프로피온산은 acetone에 용해시켜 표준용액을 1-100 $\mu\text{g/mL}$ 농도로 6단계 희석하였고 내부표준물질로 사용된 크로톤산은 acetone으로 용해하여 100 $\mu\text{g/mL}$ 농도로 분석하였다.

전처리 조건

식품의약품안전처(식약처)의 식품공전 방법을 사용하여

안식향산, 소브산, 프로피온산을 분석하였다^{18,19}. 5 g의 검체를 균질화하여 40 mL의 EtOH를 첨가하였다. 프로피온산의 내부표준 물질인 크로톤산(100,000 ppm) 50 μL 을 첨가하였다. 이후 2 mL의 15% carrez 1 수용액을 가해 섞은 후 차례로 2 mL의 30% carrez 2 수용액을 가해 2분간 흔들어서 섞어주었다. 이후 초음파 처리기(CPX3800H-E, Branson, Brookfield, CT, USA)를 사용하여 10분간 초음파 추출한 후 1,780 $\times g$ 조건에서 10분간 원심분리(high-speed centrifuge 2236R, Labogene, Hillerød, Denmark)하였다. 이후 상층액을 필터(0.2 μm syringe filter, PVDF, Whatman, Maidstone, England)로 여과하여 시험용액으로 사용하였다. 검량선의 농도 범위를 벗어난 시험용액의 경우 농도범위 내로 희석하여 사용하였다.

기기분석 조건

High performance liquid chromatography-diode array detector (HPLC-DAD)를 이용하여 안식향산과 소브산을 분석하였고 gas chromatography-flame ionization detector (GC-FID)를 이용하여 프로피온산을 분석하였다. 기기분석 조건은 식약처의 식품공전 방법으로 설정하였다^{18,19}. 안식향산과 소브산을 분석하기 위해 Agilent Technologies (Santa Clara, CA, USA)사의 HPLC (1260 Infinity II HPLC system, Agilent Technology)-DAD (G7115A, Agilent Technologies)를 사용하였다. 이동상은 40% TBA-OH 2.5 g과 85% phosphoric acid 1.2 g을 3차 증류수에 녹여 1 L로 한 용액을 이동상 A액으로, ACN을 이동상 B액으로 제조하였다. Table 1A의 gradient 조건으로 분석하였다. Capcell pak MF-C8 (4.6 \times 150 mm, 5 μm , Osaka Soda, Osaka, Japan)을 컬럼으로 사용하여 안식향산과 소브산을 분석하였고 235 nm 파장에서 10 μL 의 표준용액 및 시험용액을 주입하여 분석하였다.

프로피온산을 분석하기 위해 Agilent Technologies사의 GC-FID (Agilent 6890N)를 사용하였다. 이동상으로는 질소(N_2) 가스를 사용하였고 프로피온산을 분석하는데 사용한 컬럼은 HP-FFAP (0.32 mm \times 30 m, 0.25 μm , Agilent Technology)를 사용하였다. Table 1B의 조건으로 컬럼 온도의 온도를 조절하여 분석하였다. 주입부의 온도와 검출기의 온도는 각각 230 $^\circ\text{C}$ 와 250 $^\circ\text{C}$ 로 설정하였다.

분석법의 유효성 검증(Validation)

6가지 농도의 표준용액을 각각 3회씩 반복 측정하였고 회귀분석방법을 통해 결정계수(determination coefficient, r^2)와 검정곡선을 산출하였다. International Council for Harmonisation of Technical Requirements for Pharmaceuticals for Human Use (ICH)에서 제시한 가이드라인에 따라 검출한계(limit of detection, LOD)와 정량한계(limit of quantitation, LOQ)를 산출하였고 검정곡선의 기울기와 반응 값의 표준편차에 근거하는 방법에 따라 다음 (1), (2)의 식으로 계산하였다²⁰.

Table 1. Analysis condition of (A) HPLC-DAD for benzoic acid and sorbic acid and (B) GC-FID for propionic acid (A)

| HPLC-DAD ¹⁾ condition | | | |
|----------------------------------|---|-------|-------|
| Instrument | Agilent 1260 infinity II HPLC system | | |
| Column | Capcell pak MF-C ₈ (4.6×150 mm, 4.5 μm) | | |
| Mobile phase | A : 0.1% TBA-OH ²⁾ in 0.1% phosphoric acid in water B : ACN ³⁾ | | |
| Flow rate | 1 mL/min | | |
| Wavelength | 235 nm | | |
| Gradient | Time (min) | A (%) | B (%) |
| | 0.0 | 75 | 25 |
| | 2.5 | 75 | 25 |
| | 7.0 | 65 | 35 |
| | 12.0 | 60 | 40 |
| | 15.0 | 70 | 30 |
| Injection volume | 10 μL | | |

¹⁾HPLC-DAD: high-performance liquid chromatography-diode array detector.

²⁾TBA-OH : tetrabutylammonium hydroxide.

³⁾ACN : acetonitrile.

(B)

| GC-FID ¹⁾ condition | |
|--------------------------------|--|
| Instrument | Agilent 6890N |
| Column | HP-FFAP (30 m×0.32 mm, 0.25 μm) |
| Carrier gas | N ₂ |
| Oven temperature | 60°C (4 min)→115°C (28°C /min)→240°C (20°C /min)→240°C (5 min) |
| Detector temperature | 250°C |
| Inlet temperature | 230°C |
| Injection volume | 1 μL |

¹⁾GC-FID: gas chromatography-flame ionization detector.

$$\text{LOD}=3.3\times\sigma/S \quad (1)$$

$$\text{LOQ}=10\times\sigma/S \quad (2)$$

σ =반응 값의 표준편차

S=검정곡선의 기울기

통계분석

통계분석은 IBM SPSS Statistics software (v.29.0.1.0, SPSS Inc., Chicago, IL, USA)을 통해 수행하였다. 유제품 중 검출된 보존료의 함량 차이를 Duncan의 방법으로 유의수준 $P<0.05$ 내에서 일원 배치 분산 분석과 t-test를 통하여 확인하였다.

Results and Discussion

분석법의 유효성 검증

안식향산, 소브산, 프로피온산의 직선성, LOD 및 LOQ의 결과는 Table 2와 같다. 안식향산, 소브산, 프로피온산은 식품 등 시험법 마련 표준절차에 관한 식약처의 가이드라인에서 제시한 $r^2\geq 0.99$ 이상으로 우수한 직선성을 나타내었다²¹⁾. 각 보존료의 LOD는 각각 0.04-0.40 mg/L, LOQ는 0.12-1.30 mg/L로 기존 연구에서 보고되었던 LOD 0.04-0.11 mg/L, LOQ 0.13-0.33 mg/L의 결과보다 낮거나 비슷한 수치로 나타났다^{17,22)}.

Table 2. Calibration curves, linearity, limit of detection (LOD) and limit of quantitation (LOQ) of analytical method

| Compounds | Calibration curve | Linearity (r^2) | LOD (mg/L) | LOQ (mg/L) |
|----------------|--------------------|---------------------|------------|------------|
| Benzoic acid | $y=45.042x+10.327$ | 0.9996 | 0.40 | 1.30 |
| Sorbic acid | $y=44.674x+17.092$ | 0.9997 | 0.04 | 0.12 |
| Propionic acid | $y=0.0117x-0.0021$ | 0.9979 | 0.08 | 0.26 |

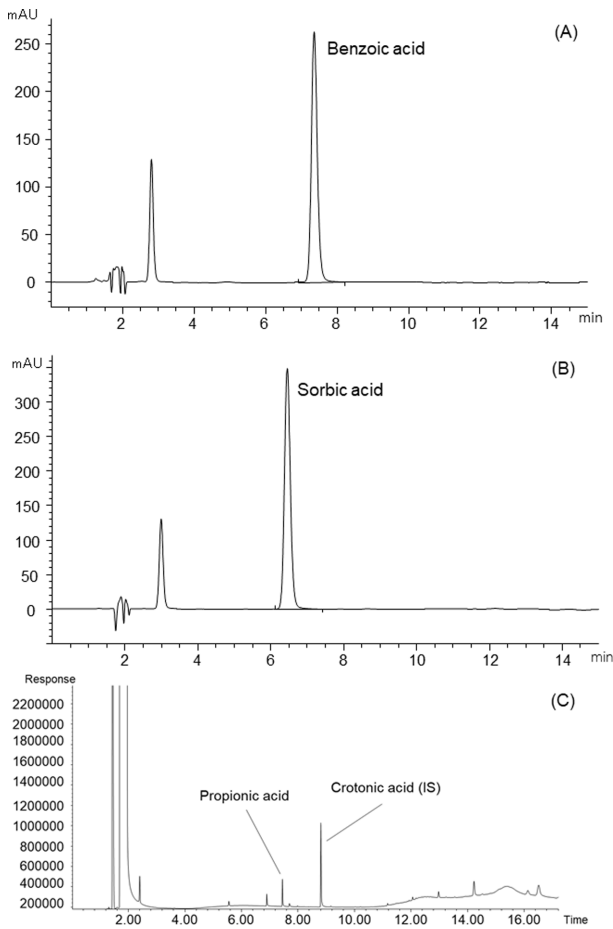


Fig. 1. Representative chromatograms of the dairy products; HPLC-DAD chromatogram in (A) yogurt (No. 24) and (B) cheese (No. 15) and (C) GC-FID chromatogram in cheese (No. 13).

유제품 중 보존료 함량 분석 결과

유제품 중 안식향산, 소브산, 프로피온산이 검출된 시료의 대표 HPLC와 GC 크로마토그램은 Fig. 1과 같다. 유제품 시료 중 안식향산, 소브산, 프로피온산 함량 분석 결과는 Table 3에 나타내었다. 안식향산 및 그 염류의 경우 유제품에 대한 국내 사용기준은 없다. 하지만 본 연구 결과 유제품 중 안식향산의 검출률은 28%로 불검출(not detected, ND)-14.19 mg/kg의 수준으로 검출되었다. 특히 제품 제조과정 중 발효 과정이 있는 치즈와 요거트에서 주로 검출이 되었다. 기존 연구에서 보고된 바에 따르면 치즈의 종류에 따라 1.6-40.6 mg/kg, 요거트의 경우 5.7-47 mg/kg의 농도로 안식향산이 검출되었다고 보고되었고 이는 본 연구에서 검출된 안식향산의 함량과 비슷한 수치였다^{23,25}. 유제품에서 안식향산은 다양한 경로로 생성될 수 있으며, 우유에 있는 히푸른산이 미생물 효소에 의해 안식향산으로 전환이 되거나 페닐알라닌과 페닐발레르산의 효소적, 미생물적 분해에 의해서도 생성이 될 수 있다¹⁵. 안식향산의 경우 동물성 원료의 함량의 비율을 제외하여 0.02 g/kg 이하로 검출될 경우, 규정에 따라 천연 유래 보존료로 간주될 수 있는데 본 연구에서 검출되었던 안식향산은 모두 0.02 g/kg 이하의 수준으로 검출되었다¹¹.

소브산의 경우 유제품 시료에서 ND-416.91 mg/kg으로 검출률은 8%이었다. 전체 유제품 시료 중 소브산칼륨이 표기가 된 시료는 3건(치즈류)이었고 그 중 2건에서 소브산이 검출되었고 소브산칼륨이 표기가 되지 않은 시료에서는 검출이 되지 않았다. 로완베리 등 몇몇 과일류에서 자연적으로 소브산이 검출되었다는 보고는 있지만 유제품

Table 3. Benzoic acid, sorbic acid, and propionic acid contents in dairy products (mg/kg)

| No. | Classification | Listed preservatives in gradient list | Benzoic acid | Sorbic acid | Propionic acid |
|-----|----------------|---------------------------------------|--------------------------|--------------|----------------|
| 1 | Milk | - | ND ¹⁾ | ND | ND |
| 2 | Milk | - | ND | ND | ND |
| 3 | Whey powder | - | ND | ND | ND |
| 4 | Whey powder | - | ND | ND | ND |
| 5 | Whey powder | - | ND | ND | ND |
| 6 | Butter | - | ND | ND | ND |
| 7 | Butter | - | ND | ND | ND |
| 8 | Butter | - | ND | ND | ND |
| 9 | Butter | - | ND | ND | ND |
| 10 | Butter | - | ND | ND | ND |
| 11 | Butter | - | ND | ND | ND |
| 12 | Cheese | - | 0.83±0.30d ²⁾ | ND | ND |
| 13 | Cheese | - | ND | ND | 244.03±0.24 |
| 14 | Cheese | - | 4.70±0.36c | ND | ND |
| 15 | Cheese | Potassium sorbate | ND | 416.91±2.10a | ND |

Table 3. (Continued) Benzoic acid, sorbic acid, and propionic acid contents in dairy products (mg/kg)

| No. | Classification | Listed preservatives in gradient list | Benzoic acid | Sorbic acid | Propionic acid |
|-----|----------------|---------------------------------------|--------------|--------------|----------------|
| 16 | Cheese | Potassium sorbate | ND | ND | ND |
| 17 | Cheese | Potassium sorbate | ND | 253.17±8.95b | ND |
| 18 | Cheese | - | 7.85±1.51bc | ND | ND |
| 19 | Yogurt | - | ND | ND | ND |
| 20 | Yogurt | - | ND | ND | ND |
| 21 | Yogurt | - | 13.30±2.25a | ND | ND |
| 22 | Yogurt | - | 10.66±0.12ab | ND | ND |
| 23 | Yogurt | - | ND | ND | ND |
| 24 | Yogurt | - | 14.19±0.12a | ND | ND |
| 25 | Yogurt | - | 9.59±0.09b | ND | ND |

¹⁾ND : not detected.

²⁾The contents of benzoic acid, and sorbic acid in different dairy products, marked with different letters, show significant differences for the same compound according to Duncan's test at a significant level of $P < 0.05$.

에서 소브산이 천연 유래되었다는 보고는 확인할 수 없었다. 상업적으로 사용되는 소브산은 주로 ketene-crotonaldehyde 축합법 등 화학적으로 합성을 하여 사용을 한다고 보고된다²⁶⁾. 소브산 분석 결과 치즈류 중 소브산칼륨 사용 기준인 3,000 mg/kg 이하로 본 연구에서 검출된 소브산은 사용기준을 준수하여 적절히 사용되고 있는 것으로 사료된다.

프로피온산은 치즈류에서 1건에서 검출되었고 그 함량은 244.03 mg/kg 이었다. 본 연구에서 No. 12, 14, 15, 16, 17, 18 시료에서 프로피온산이 검출되지 않았는데 이 시료들은 체다 치즈, 모짜렐라 치즈, 만체고 치즈에 해당하였다. 이러한 치즈들은 발효기간이 짧거나 lactic acid bacteria를 이용해 발효를 하기 때문에 자연적으로 프로피온산이 생성이 되지 않았을 것으로 사료된다²⁷⁾. No. 13 치즈의 경우 체다 치즈, 마쓰담 치즈, 고다 치즈를 배합하여 제조한 치즈로 Lamichhane 등²⁸⁾의 연구에서 프로피온산이 발효조건에 따라 평균적으로 약 4,000 mg/kg 수준으로 검출되었다고 보고한 것과 같이 마쓰담 치즈에서 프로피온산이 유래하였을 것으로 예상 된다. 마쓰담 치즈는 에멘탈 치즈와 외관상 유사한 기포 구멍을 확인할 수 있는데 이는 치즈의 발효과정 중 propionic acid bacteria의 작용으로 젖산을 분해하여 CO₂와 프로피온산을 자연적으로 생성시킬 때 나타나는 현상이다^{29,30)}. 또한 Seo 등³¹⁾은 pH 7.0인 broth media에서 실험에 사용된 미생물 중 가장 낮은 최소 저해 농도를 갖는 미생물인 *Erwinia carotovora* subsp. *carotovora*, *Moraxella catarrhalis*의 경우 프로피온산 400 ppm 수준을 최소 저해 농도라고 보고한 바 있다. 따라서 No. 13 치즈의 세부 표시 사항에 프로피온산이 작성되지 않았을 뿐만 아니라, 프로피온산의 농도(244.03 ppm)는 400 ppm 이하로서 보존 효과를 보이지 않을 것으로 사료되어 제조자가 의도적으로 첨가하였을 가능성이 낮은 것으로 사료된다.

Acknowledgement

본 연구는 2023년도 식품의약품안전처 연구개발사업(21162MFDS013)에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

국문 요약

본 연구에서는 국내 유통 유제품 중 안식향산, 소브산, 프로피온산 함량을 HPLC와 GC로 분석하였다. 분석 결과 유제품 25건 중 안식향산은 7건, 소브산은 2건, 프로피온산은 1건에서 검출되었으며, 검출률은 각각 28%, 8%, 4%였다. 안식향산, 소브산, 프로피온산은 각각 최고 농도 14.19, 416.91, 244.03 mg/kg까지 검출되었다. 소르빈산 칼륨이 표기가 된 시료는 총 3건으로 그 중 2건에서 소브산이 검출되었으나 국내 유제품 중 소브산 사용 기준에 모두 적합한 수치였고 프로피온산이 첨가되었다고 표기된 시료는 없었다. 안식향산과 프로피온산이 검출된 시료의 경우 천연에서 유래할 수 있는 메커니즘이 알려져 있고 미생물 최소 저해 농도 이하의 수치로 검출되어 보존 효과를 나타낼 수 없기 때문에 의도적으로 첨가되지는 않았을 것으로 사료된다. 본 연구는 향후 유제품 중 보존료 사용에 대한 소비자의 불안감 해소와 보존료의 안전성 관리 및 천연유래를 판단하기 위한 중요한 기초자료로 사용될 수 있을 것으로 사료된다.

Author contributions

Woojin Jang Investigation, visualization, and writing-original draft
Jongyoon Choi Investigation

| | |
|-------------|--|
| Mina Hong | Investigation |
| Gangbi Park | Investigation |
| Sumin Lee | Investigation |
| Jihye Ha | Investigation |
| Sang-Do Ha | Conceptualization, reviewing and editing |
| Jihyun Lee | Conceptualization, project administration, writing, funding acquisition, reviewing and editing |

Conflict of interests

The authors declare no potential conflict of interest

ORCID

| | |
|---------------|---|
| Woojin Jang | https://orcid.org/0000-0001-9399-3221 |
| Jongyoon Choi | https://orcid.org/0009-0000-2840-7249 |
| Mina Hong | https://orcid.org/0009-0006-9131-4911 |
| Gangbi Park | https://orcid.org/0009-0007-0849-6679 |
| Sumin Lee | https://orcid.org/0009-0001-2855-7877 |
| Jihye Ha | https://orcid.org/0009-0005-3382-2363 |
| Sang-Do Ha | https://orcid.org/0000-0002-6810-2092 |
| Jihyun Lee | https://orcid.org/0000-0001-5693-0109 |

References

- Msagati, T.A., 2012. The chemistry of food additives and preservatives, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, USA.
- Ministry of Food and Drug Safety (MFDS), (2024, September 26). Permitted use level of food additives. Retrieved from <https://various.foodsafetykorea.go.kr/fsd/#/ext/Document/FA>
- U.S. Food and Drug Administration (FDA), (2024, September 25). Food additives status list. Retrieved from <https://www.fda.gov/food/food-additives-petitions/food-additive-status-list>
- Minister for Health, Labour and Welfare (MHLW), (2024, September 26). Standards for use, according to use categories. Retrieved from <https://www.ffcr.or.jp/en/upload/StandardsforUseFeb32021.pdf>.
- World Health Organization (WHO), (2024, September 25). Evaluations of the joint FAO/WHO expert committee on food additives (JECFA), propionic acid. Retrieved from <https://apps.who.int/food-additives-contaminants-jecfa-database/Home/Chemical/3438>
- World Health Organization (WHO), (2024, September 25). Evaluations of the joint FAO/WHO expert committee on food additives (JECFA), sorbic acid. Retrieved from <https://apps.who.int/food-additives-contaminants-jecfa-database/Home/Chemical/2443>
- World Health Organization (WHO), (2024, September 25). Evaluations of the joint FAO/WHO expert committee on food additives (JECFA), benzoic acid. Retrieved from <https://apps.who.int/food-additives-contaminants-jecfa-database/Home/Chemical/4530>
- Kim, M.C., Park, H.K., Hong, J.H., Lee, D.Y., Park, J.S., Park, E.J., Kim, J.W., Song, K.H., Shin, D.W., Mok, J.M., Lee, J.Y., Song, I.S., Studies on the naturally occurring benzoic acids in foods. Part (I)-Naturally occurring benzoic acid and sorbic acid in several plants used as teas or spices. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **31**, 1144-1152 (1999).
- Lee, H.J., Ahn, H.J., Kang, C.S., Choi, J.C., Choi, H.J., Lee, K.G., Kim, J.I., Kim, H.Y., Naturally occurring propionic acid in foods marketed in South Korea. *Food Control*, **21**, 217-220 (2010).
- Ministry of Food and Drug Safety (MFDS), (2024, September 26). Notice of partial revision of "Standard and specifications for food additives". Retrieved from https://www.mfds.go.kr/brd/m_99/down.do?brd_id=ntc0021&seq=44090&data_tp=A&file_seq=1
- Ministry of Food and Drug Safety (MFDS), (2024, September 26). Notice of partial revision of "Standard and specifications for food additives". Retrieved from https://www.mfds.go.kr/brd/m_99/down.do?brd_id=ntc0021&seq=44822&data_tp=A&file_seq=1
- Ministry of Food and Drug Safety (MFDS), (2024, September 26). Regulations on determination of naturally occurring food additives. Retrieved from <https://various.foodsafetykorea.go.kr/fsd/#/ext/Document/FA>
- Precedence Research (PR), (2024, September 25). Dairy Products Market. Retrieved from <https://www.precedenceresearch.com/dairy-products-market>
- Ramsing, R., Santo, R., Kim, B.F., Altama-Johnson, D., Wooden, A., Chang, K.B., Semb, R.D., Love, D.C., Dairy and plant-based milks: implications for nutrition and planetary health. *Curr. Environ. Health Rep.*, **10**, 291-302 (2023).
- Del Olmo, A., Calzada, J., Nuñez, M., Benzoic acid and its derivatives as naturally occurring compounds in foods and as additives: Uses, exposure, and controversy. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, **57**, 3084-3103 (2017).
- Gonzalez-Garcia R.A., McCubbin T., Navone L., Stowers C., Nielsen L.K., Marcellin E., Microbial propionic acid production. *Ferment.*, **3**, 21 (2017).
- Yun, S.S., Kim, J., Lee, S.J., So, J.S., Lee, M.Y., Lee, G., Lim, H.S., Kim, M., Naturally occurring benzoic, sorbic, and propionic acid in vegetables. *Food Addit. Contam. Part B*, **12**, 167-174 (2019).
- Ministry of Food and Drug Safety (MFDS), (2024, September 26). Simultaneous analysis of dehydroacetic acid, sorbic acid, benzoic acid and their salts, and parahydroxybenzoic acid esters. Retrieved from <https://various.foodsafetykorea.go.kr/fsd/#/ext/Document/FC>
- Ministry of Food and Drug Safety (MFDS), (2024, September 26). Propionic acid and its salts. Retrieved from <https://various.foodsafetykorea.go.kr/fsd/#/ext/Document/FC>
- International Council for Harmonisation of Technical Requirements for Pharmaceuticals for Human Use (ICH), (2024, September 26). Validation of Analytical Procedures:

- Text and Methodology, Q2(R1). Retrieved from <https://database.ich.org/sites/default/files/Q2%28R1%29%20Guideline.pdf>
21. Ministry of Food and Drug Safety (MFDS), (2024, September 26). Guidelines on standard procedures for preparing analysis method. Retrieved from https://www.mfds.go.kr/brd/m_1060/down.do?brd_id=data0011&seq=12920&data_tp=A&file_seq=1
 22. Kim, D.B., Jang, G.J., Yoo, M., Lee, G., Yun, S.S., Lim, H.S., Kim, M.K., Lee, S., Sorbic, benzoic and propionic acids in fishery products: a survey of the South Korean market. *Food Addit. Contam. Part A*, **35**, 1071-1077 (2018).
 23. Kurisaki, J., Sasago, K., Tsugo, T., Yamauchi, K., Formation of benzoic acid in cheese. *Food Hyg. Safety Sci.*, **14**, 25-30 (1973).
 24. Sieber, R., Bütikofer, U., Bosset, J.O., Benzoic acid as a natural compound in cultured dairy products and cheese. *Int. Dairy J.*, **5**, 227-246 (1995).
 25. Tawalbeh, Y., Ajo, R., Al-Udatt, M., Gammoh, S., Maghaydah, S., Al-Qudah, Y., Al-Sunnaq, A., Al-Natour, F., Investigation of the antimicrobial preservatives in the dairy product (labneh). *Food Sci. Qual. Manag.*, **31**, 117-121 (2014).
 26. European Food Safety Authority (EFSA), Panel on food additives and nutrient sources added to food (ANS). Scientific opinion on the re-evaluation of sorbic acid (E 200), potassium sorbate (E 202) and calcium sorbate (E 203) as food additives. *EFSA J.*, **13**, 4144 (2015).
 27. Fox, P.F., Guinee, T.P., Cogan, T.M., McSweeney, P.L., 2017. Fundamentals of cheese science, Springer, New York, NY.
 28. Lamichhane, P., Pietrzyk, A., Feehily, C., Cotter, P.D., Mannion, D.T., Kilcawley, K.N., Kelly, A.L., Sheehan, J.J., Effect of milk centrifugation and incorporation of high heat-treated centrifugate on the microbial composition and levels of volatile organic compounds of Maasdam cheese. *J. Dairy Sci.*, **101**, 5738-5750 (2018).
 29. Zheng, X., Shi, X., Wang, B., A review on the general cheese processing technology, flavor biochemical pathways and the influence of yeasts in cheese. *Front. Microbiol.*, **12**, 703284 (2021).
 30. Thierry, A., Maillard, M.B., Hervé, C., Richoux, R., Lortal, S., Varied volatile compounds are produced by *Propionibacterium freudenreichii* in Emmental cheese. *Food Chem.*, **87**, 439-446 (2004).
 31. Seo, Y., Sung, M., Hwang, J., Yoon, Y., Minimum Inhibitory Concentration (MIC) of propionic acid, sorbic acid, and benzoic acid against food spoilage microorganisms in animal products to use MIC as threshold for natural preservative production. *Food Sci. Anim. Resour.*, **43**, 319 (2023).