

## 특집: 식품산업에서의 벤조피렌 저감화 방안

## 참기름의 벤조피렌 저감화 동향

신보람 · 양승옥 · 김영석<sup>†</sup>

이화여자대학교 식품공학과

## Trends in the Reduction of Benzo(a)pyrene in Sesame Oils

Bo Ram Shin, Seung-Ok Yang, and Young-Suk Kim<sup>†</sup>

Dept. of Food Science and Engineering, Ewha Womans University, Seoul 120-750, Korea

## 배 경

참기름은 참깨에 함유된 기름을 압착하여 추출한 것으로 영양가가 높고 고소한 향과 맛으로 인하여 예로부터 중국, 일본, 한국을 중심으로 아시아 지역에서 식품조리 시에 조미의 목적으로 사용되어 왔다(1). 특히 참기름에는 sesamol, sesamol, tocopherol 등의 천연 항산화 물질 및 oleic acid, linoleic acid와 같은 불포화 지방산이 풍부하게 함유되어 있어 영양학적으로 우수할 뿐 아니라 산패에도 안정한 유지로 알려져 있다(2). 표 1은 국내 연도별 식물성 식용유지 1인 1일 섭취량을 나타낸 것이다. 참기름 섭취량은 2009년부터 지속적으로 증가추세를 보이고 있으며 2012년도 기준 국민 1인 1일 참기름 섭취량은 1.50 g으로 식물성 유지 섭취량 중 2위를 차지했다. 그러나 참기름은 참깨를 고온에서 볶음 처리하여 기름을 채취 후 물리적 방법인 침전분리, 여과와 같은 정제처리 이외에 별도의 화학적 공정이 없기 때문에 원료자체가 오염되었을 경우 최종제품에 잔류가능성 문제를 가지고 있다(3).

## 참기름 내 벤조피렌 검출 현황 및 노출 경로

식약처는 식용유지 내 벤조피렌 안전관리를 위해 2006년 올리브유에 대하여 벤조피렌 기준을 2.0 ppb 이하로 설정하였고 2007년부터는 모든 식용유지에 그 대상을 확

대하였다. 2007년 식약처에서 국내 유통 중인 식용유지 623건을 조사한 결과에서는 47개 제품에서 벤조피렌 기준 함량 2.0 ppb를 초과하였고 이들 가운데 23건이 참기름으로 가장 많았다(4). 참기름 내 벤조피렌 검출은 최근 까지도 빈번히 발생하고 있으나 이에 대한 대비 방안은 부족한 실정이다. 벤조피렌의 노출 경로는 일반적으로 환경적인 요인보다 식품 섭취로부터 노출되는 경우가 대부분이다. 미국 뉴저지 주에 거주하는 성인을 대상으로 벤조피렌 노출원 별 노출량을 조사한 결과 식품섭취가 100%일 때 대기 환경으로 인한 노출은 5%에 불과하였다는 보고가 있다(5). 식품 내 벤조피렌은 식용유지류(식용유, 정제 올리브유, 해바라기유, 참기름, 들기름 등), 볶음견과류, 훈제식품, 숯불구이 등에서 주로 검출되어진다. 벤조피렌은 식품을 가열하는 과정에서 생성되며 고온조리 가공 시 식품의 주성분인 탄수화물, 단백질, 지방 등이 불완전 연소되어 생성되거나 훈제공정에서 연기에 의해 주로 발생하고, 특히 지방함유 식품과 불꽃이 직접 접촉할 때 검게 탄 부위에서 벤조피렌이 많이 생성된다(6). 참기름 내 벤조피렌은 토양이나 대기로부터 직접적으로 오염된 참깨 원료로 사용하거나(7) 참기름 제조 공정 시 건조나 볶음, 착유와 같은 열처리 과정에서 생성될 수 있다(8). 국립독성연구원에서 발표한 식품별 벤조피렌 섭취분포도는 옥류 54.5%, 채소류 19.2%, 곡류 11.5%, 과일류 5.3%, 서류 5.1%, 식용유지 3.6%, 패류 0.2%, 어류 0.7% 순으로 나타났다(9).

표 1. 국내 연도별 식물성 식용유지 1인 1일 섭취량

(단위: g)

순위	유종	2009년	2010년	2011년	2012년
1	대두유	3.18±0.04	4.23±0.14	4.10±0.10	3.90±0.10
2	참기름	1.38±0.02	1.64±0.05	1.70±0.1	1.50±0.10
3	포도씨유	0.22±0.02	0.23±0.05	-	-
4	들기름	0.16±0.01	0.15±0.02	-	-
5	올리브유	0.08±0.01	0.08±0.02	-	-

자료: 2012년 국민건강영양조사, 보건복지부

<sup>†</sup>Corresponding author

E-mail: yskim10@ewha.ac.kr, Phone: 02-3277-4212

## 벤조피렌의 독성 및 기작

벤조피렌(Benzo[a]pyrene, BaP)은 다환방향족탄화수소(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)의 한 종류로 석탄 타르와 담배연기에 들어있는 황색결정의 발암성 물질로 체내에서 활성화되어 DNA와 결합하여 발암성을 나타낸다. 현재 미국 환경청은 발암 가능성이 있는 PAHs 16종을 유해성 우선물질로 선정하여 관리하고 있다(표 2).

특히, 벤조피렌은 인체에 축적될 경우 잔류기간이 길고 각종 암 유발과 돌연변이를 일으키는 환경 호르몬으로 잘 알려져 있다(10). Codex와 JECFA(Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives)에서는 벤조피렌을 내분비계 장애물질 및 발암가능 물질로 평가하고 있고 국제암연구소는 Group 1의 인체발암물질로 분류하

고 있다(표 3).

JECFA에서는 식품 내 벤조피렌 함량을 최대 10.0 ppb로 규정하고 있으며 EU에서는 유지 내 벤조피렌 함량을 최대 2.0 ppb로 규정하였다. 특히 olive oil 내 벤조피렌 기준은 캐나다, 스웨덴, 스페인은 각 나라별로 2.0~5.0 ppb의 차이가 있고 중국의 경우 10.0 ppb 이하, 이탈리아, 포르투갈, 그리스에서는 8 heavy PAHs를 기준으로 개별 2.0 ppb 이하, 중합 5.0 ppb 이하로 기준을 설정하였으며 독일 GSFS(German Society for Fat Science)에서는 총 PAHs 함량을 25.0 ppb, heavy PAHs 함량은 5.0 ppb 기준으로 관리하고 있다(8).

국외 경우 벤조피렌에 대한 연구는 벤조피렌 단일물질 보다는 PAHs 화합물에 대한 연구가 진행 중이며 EUSP(European Union Scoop Project)에서는 EU에 속한 국가를 대상으로 식품 중 벤조피렌 함량 및 노출량을 조사하

표 2. 미국 환경청에서 선정한 PAHs 16종

종 류	약 자	화학식	분자량	구조식
Acenaphthene	AC	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	154	
Acenaphthylene	ACL	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>	152	
Anthracene	AN	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178	
Benz[a]anthracene	BaA	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228	
Benzo[a]pyrene	BaP	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252	
Benzo[b]fluoranthene	BbF	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252	
Benzo[ghi]perylene	BghiP	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	276	
Benzo[k]fluoranthene	BkF	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252	
Chrysene	CRY	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228	
Dibenz[ah]anthracene	DahA	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub>	278	
Fluoranthene	FA	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202	
Fluorene	FL	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub>	167	
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	IcdP	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	276	
Napthalene	NA	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	128	
Phenanthrene	PHE	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178	
Pyrene	PY	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202	

표 3. 국제암연구소의 발암물질 분류 기준

Group 1	확인된 인체 발암 물질 (The agent is carcinogenic to humans)
Group 2	2A 인체 발암유력 물질 (The agent is probably carcinogenic to humans)
	2B 인체 발암가능 물질 (The agent is possibly carcinogenic to humans)
Group 3	인체 발암성 있는 물질로 분류할 수 없는 물질 (The agent is not classifiable as to its carcinogenicity to humans)
Group 4	인체 비발암성 물질 (The agent is probably not carcinogenic to humans)

였고, 이 자료는 JECFA, EFSA(European Food Safety Authority) 등에서 안전성평가 자료로 사용하고 있으며 벤조피렌 및 PAHs 화합물 모니터링을 위한 sampling protocols과 분석 방법을 제공하고 있다.

PAHs는 2개 이상의 벤젠고리가 융합된 유기화합물로써 화학연료나 유기물의 불완전 연소 시 부산물로 생성된다(11). 벤조피렌 및 PAHs가 형성·배출되는 기전은 열분해(pyrolysis) 과정과 열생성(pyrosynthesis) 과정으로 이루어진다. 유기물은 고온에서 부분적으로 분해되어 불안정한 작은 분자들로 나누어지는데(pyrolysis) 이 분자들은 반응성이 큰 라디칼 성질을 가지면서 서로 재조합(pyrosynthesis)을 통해 PAHs를 형성한다(12). 예를 들면, Methane, acetylene, butadiene이 1,2-diphenyl-ethylene, 1,2-diphenyl acetylene, triphenylene, benz[f]indene 등으로 변환되는 과정에서 벤젠고리가 증가함에 따라 PAHs가 생성된다. 그림 1은 Diels-Alder 반응에 의해 벤조피렌이 생성되는 메커니즘으로 유기물이 고온에서 분해되면서 생성된 ethene, propene, 1,3-butadiene 등이 Diels-Alder 반응에 의해 cyclic alkene을 형성하는 것을 보여준다. 생성된 cyclic alkene은 탈수소화 반응에 의해 단일 고리를 갖는 방향족 화합물로 형성되고 이로부터 naphthalene, phenanthrene과 같은 PAHs가 생성된다(13).

## 참기름 내 벤조피렌 저감화 연구

국내에서 참기름은 중요한 조미료로 다소비 되는 식품인 것을 고려하면 참기름 제조 공정 시 발생하는 벤조피렌 생성 저감화 방안 연구가 시급한 실정이다. 국내 연구팀에서는 참기름 내 벤조피렌 생성 원인 및 저감화 연구가 활발히 진행 중에 있으며 표 4에서 자세히 살펴보고자 한다. 참기름 제조 공정 중 참깨 원료 상태 및 볶음 과정으로부터 벤조피렌은 생성될 수 있고, 벤조피렌 저감화 방법으로는 오염되지 않은 참깨 원료 선정, 참깨 세척, 볶음·착유·여과 조건 조절 등이 있다.

**오염되지 않은 참깨 원료 사용:** 참깨는 산지에 따라 대기 혹은 토양으로부터 오염되어 일부 벤조피렌이 함유될 수 있다. 국내산 참기름의 제조 원료로는 국산 참깨뿐 아니라 수입산(중국산, 인도산, 수단산 등) 참깨 및 참깨분도 사용되고 있다. 참기름 제조 공정 시 참깨의 원산지에 따라 벤조피렌 생성량에 차이를 보였고(1), 참깨 원료 내 벤조피렌 함량이 높을수록 볶음 공정 후 참깨 내 벤조피렌 함량도 증가하는 경향을 보였다(7). 따라서 참기름 내 벤조피렌 저감화를 위해서는 최대한 오염되지 않은 원료를 선정해야 한다.

**세척 참깨 사용:** 참깨의 이물질은 볶음 단계에서 불완전 연소하여 벤조피렌 생성에 영향을 미칠 수 있다. 참깨 세척 과정은 이물질 제거 효과 이외에도 참깨 내 수분이

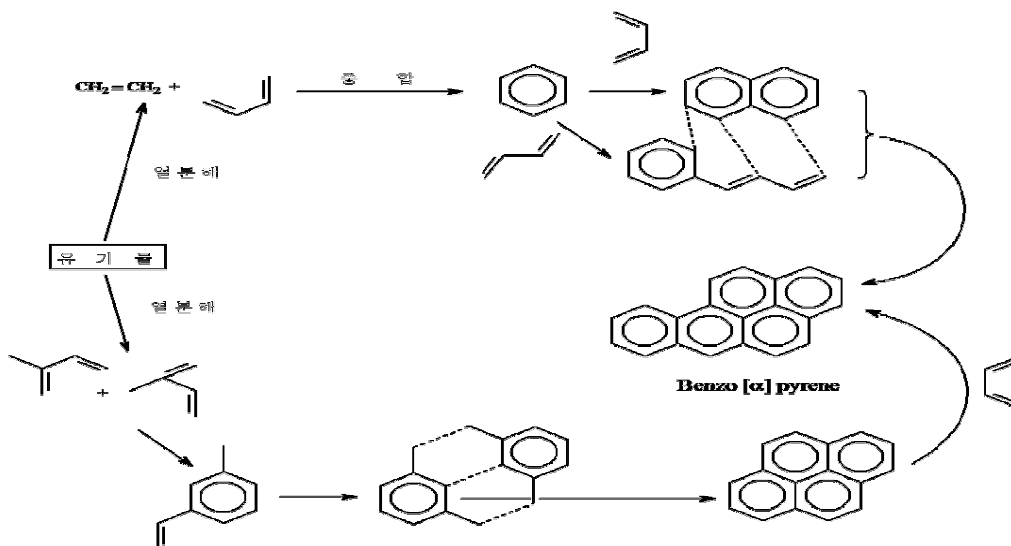


그림 1. 벤조피렌 생성 기전(14)

표 4. 참기름 제조 공정 시 벤조피렌 저감화 방안 연구

참깨원료선정			
원료	내용	결과	Ref.
<ul style="list-style-type: none"> <li>수단산</li> <li>국내산(김천,용인)</li> <li>중국산</li> <li>인도산</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>참기름 제조 공정 중 벤조피렌 생성경로를 추적하기 위해 볶기 전(원재료), 볶은 후의 참깨의 벤조피렌 함량 측정</li> <li>볶음 공정 전 원재료의 벤조피렌 함량               <ul style="list-style-type: none"> <li>범위: 0.09~0.31 ppb</li> <li>인도산, 국내산(용인), 중국산 국내산(김천), 수단산 순으로 높게 검출</li> </ul> </li> <li>볶음 공정 후 벤조피렌 함량               <ul style="list-style-type: none"> <li>범위: 1.87~2.47 ppb</li> <li>인도산 및 국내산(용인), 중국산, 국내산(김천), 수단산 순으로 높게 검출</li> </ul> </li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>원산지별 참깨에서 벤조피렌 검출</li> <li>원재료의 오염도가 낮으면 볶음 공정 후 벤조피렌 생성량도 낮음</li> </ul>	7
<ul style="list-style-type: none"> <li>인도산</li> <li>국내산</li> <li>중국산</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>원산지 별 참깨 볶음 공정별 참기름 제조</li> <li>볶음 공정 전, 참기름 내 벤조피렌 함량 인도산, 국내산, 중국산 모두 불검출</li> <li>볶음 공정 후, 참기름 내 벤조피렌 함량 중국산(0.21 ppb), 인도산(0.11 ppb), 국내산(불검출) 순으로 검출</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>중국산 참깨 원료에서 볶음 공정 후 벤조피렌 함량 증가</li> </ul>	1
세척 공정			
세척 용매별	내용	결과	Ref.
<ul style="list-style-type: none"> <li>증류수</li> <li>에탄올               <ul style="list-style-type: none"> <li>20%</li> <li>50%</li> <li>75%</li> <li>98%</li> </ul> </li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>참깨 세척 용매별 벤조피렌 함량 측정</li> <li>세척 용매별 참깨 내 벤조피렌 함량 증류수(0.016 ppb), 에탄올 25,75,98%(0.012 ppb), 에탄올 50%(0.009 ppb) 순으로 검출</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>에탄올 50%로 세척 시 증류수 세척 시보다 참깨 내 벤조피렌 44% 저감화</li> </ul>	20
볶음 공정			
볶음 온도	내용	결과	Ref.
<ul style="list-style-type: none"> <li>120℃</li> <li>220℃</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>볶음 온도 조건별 참기름 제조</li> <li>볶음 처리 온도별 참기름 내 벤조피렌 함량               <ul style="list-style-type: none"> <li>120℃: 0.03 ppb</li> <li>220℃: 0.63 ppb</li> </ul> </li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>저온볶음(120℃) 시, 고온볶음(220℃) 조건보다 참기름 내 벤조피렌 32~38% 저감화</li> <li>저온 볶음 공정은 향기성분 발현이 어려워 실제 제품에 적용 불가능</li> </ul>	7
볶음 방식	내용	결과	Ref.
<ul style="list-style-type: none"> <li>직접가열(가스)</li> <li>간접가열(열풍)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>볶음 방식별 참기름 제조</li> <li>볶음조건: 220℃, 5,10,15,20분</li> <li>볶음 방식에 따른 참기름 내 벤조피렌 함량               <ul style="list-style-type: none"> <li>직접가열: 1.64~3.68 ppb</li> <li>간접가열: 0.10~0.21 ppb</li> </ul> </li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>열풍을 이용한 간접가열 시 직접가열 방법보다 참기름 내 벤조피렌 94% 저감화</li> </ul>	1
배기상태	내용	결과	Ref.
<ul style="list-style-type: none"> <li>밀폐형</li> <li>개방형</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>볶음-압착 시 볶음기 뚜껑 밀폐종류에 따라 참기름 제조</li> <li>볶음조건: 220℃, 20분</li> <li>배기상태에 따른 참기름 내 벤조피렌 함량               <ul style="list-style-type: none"> <li>밀폐형: 3.68 ppb</li> <li>개방형: 0.63 ppb</li> </ul> </li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>개방형 공정 수행 시 밀폐형 공정보다 참기름 내 벤조피렌 83% 저감화</li> <li>개방형 볶음 공정 시 대기오염 및 작업 환경에 제약을 따름</li> </ul>	7
착유 공정			
착유 방식	내용	결과	Ref.
<ul style="list-style-type: none"> <li>압착식</li> <li>Expeller식</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>착유 방식별 참기름 제조</li> <li>볶음 조건               <ul style="list-style-type: none"> <li>참깨 품은 130℃, 25분</li> <li>Remicon 장비</li> </ul> </li> <li>착유 방식 별 참기름 내 벤조피렌 함량               <ul style="list-style-type: none"> <li>압착방식: 0.96 ppb</li> <li>Expeller 방식: 0.25 ppb</li> </ul> </li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Expeller 이용 착유 시 압착방식보다 참기름 내 벤조피렌 3배 이상 저감화</li> </ul>	18

표 4. 계속

흡착제 사용 여과 공정			
흡착제 종류	내용	결과	Ref.
<ul style="list-style-type: none"> <li>• 활성탄</li> <li>• 규조토</li> <li>• 백도토</li> <li>• 산성백토</li> <li>• 퍼라이트</li> <li>• 규산 마그네슘</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 참기름 내 벤조피렌 4.16 ppb(control)로 실험 진행</li> <li>• 흡착제 종류별 교반               <ul style="list-style-type: none"> <li>– 흡착제 0.2%(w/w) 투입</li> <li>– 교반 조건(40°C 30분)</li> </ul> </li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 흡착제로 활성탄 사용 시 벤조피렌 저감화 가장 효과적</li> <li>• 활성탄 이용 여과 시 control 보다 참기름 내 벤조피렌 46% 저감화</li> </ul>	19
<ul style="list-style-type: none"> <li>• 활성탄 첨가량 0.05~2.0% (w/w)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 활성탄 첨가량 별 (0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.8, 1.0, 1.2, 1.5, 1.8, 2%) 교반</li> <li>• 활성탄 첨가량 별 참기름 내 벤조피렌 함량 변화               <ul style="list-style-type: none"> <li>– 0.05~0.5%: 급격히 감소</li> <li>– 0.5~1.5%: 완만히 감소</li> <li>– 1.5% 이상: 일정수준 유지</li> </ul> </li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 활성탄 0.5% 첨가 시 control보다 벤조피렌 68% 저감화 효과</li> </ul>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• 교반시간조건 5~60분 (5분 간격)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 시간조건 별 교반               <ul style="list-style-type: none"> <li>– 활성탄 0.5% 투입</li> <li>– 교반온도 40°C</li> </ul> </li> <li>• 교반 시간 별 참기름 내 벤조피렌 함량               <ul style="list-style-type: none"> <li>– 5~30분: 급격히 감소</li> <li>– 30분 이후: 근소하게 감소하여 일정수준 유지</li> </ul> </li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 활성탄 30분간 교반 시 control보다 참기름 내 벤조피렌 69% 저감화 효과</li> </ul>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• 교반온도조건 30~90°C (10°C씩 온도 상승)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 온도조건 별 교반               <ul style="list-style-type: none"> <li>– 활성탄 0.5% 투입</li> <li>– 교반시간 30분</li> </ul> </li> <li>• 교반 온도 별 참기름 내 벤조피렌 함량               <ul style="list-style-type: none"> <li>– 30~70°C: 벤조피렌 함량 감소</li> <li>– 70°C 이상: 근소하게 감소하여 일정수준 유지</li> </ul> </li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 활성탄 70°C에서 교반 시 control보다 참기름 내 벤조피렌 78% 저감화 효과</li> </ul>	

볶음기 내부의 과열된 온도를 낮춰주는 효과가 있다. 또한 세척한 참깨를 사용하면 참깨 내부와 외부가 골고루 볶이면서 탄화를 방지시켜 벤조피렌 생성을 감소시켜주는 효과가 있다(15).

**볶음 공정 조절(온도/가열방식/배기 상태):** 참깨 볶음 공정은 참기름 제조과정 중 벤조피렌 생성에 가장 큰 영향을 미치는 단계로 고온에 의한 탄화, 연기, 참깨 분진에 의해 다량의 벤조피렌이 생성된다고 알려져 있다(8). 볶음 온도가 높을수록 벤조피렌 생성이 많아지는 반면 볶음 온도가 낮을 때는 벤조피렌 생성이 억제되었다(7). 그러나 고소한 향을 내는 향기성분(pyrazine류 등)은 볶음 온도가 높을수록 다량으로 생성되어(17) 저온 열처리 시 참기름 고유의 향을 발현하기 어려운 문제점을 갖고 있다.

볶음 공정 시 가열방식에 따라 볶음 과정을 처리한 결과 가스를 이용한 직접가열 방식보다 열풍을 이용한 간접가열 볶음 공정 시 참기름 내 벤조피렌 저감화 효과를 볼 수 있었다. 이는 참깨의 표면온도가 직접가열에 비해 상대적으로 낮아 참깨 표면이 덜 타게 되고 열풍가열 바람에 의해 벤조피렌 유도체가 떨어져 나갔기 때문이라 추측하였다(16).

또한 볶음기 뚜껑 밀폐 여부가 벤조피렌 생성에 미치는 연구 결과에서 밀폐 공정 시 볶음과정에서 발생하는 연기 성분이 참깨 표면에 흡착하여 벤조피렌 생성량이 증가하

는 반면, 개방형 공정 시 벤조피렌 생성이 억제되었다. 그러나 개방형 공정은 실질적으로 대기 오염 및 작업환경의 제약을 따르므로 밀폐 볶음 공정 후 연기를 강제 배기시키는 과정을 통해 벤조피렌 저감화가 가능하다(7).

**착유 공정:** 김(18)은 착유 공정에서 전통 압착 방식과 expeller 방식을 사용하여 벤조피렌 저감화 효과를 규명하였다. 장시간 열충격을 받는 압착 방법보다 expeller 방법으로 착유공정 시 벤조피렌 저감화 효과가 크게 나타났다.

**흡착제(활성탄) 사용 여과:** 최 등(19)은 착유된 참기름 여과공정에서 다양한 흡착제를 사용하여 벤조피렌 저감화 효과를 규명하였다. 활성탄, 규조토, 백도토, 산성백토, 퍼라이트, 규산마그네슘을 흡착제로 사용하여 실험한 결과 활성탄이 벤조피렌 저감화에 가장 효과적이었고 또한 활성탄 0.5% 첨가 및 교반조건(70°C, 30분)에서 벤조피렌 저감화 효과가 가장 크게 나타났다.

2013년 식약처에서는 참기름 제조 공정별 벤조피렌 저감화 포인트를 기술한 벤조피렌 저감화 매뉴얼을 제공하여 관리하고 있으며 내용은 그림 2와 같다(21). 또한 참기름 제조 공정 시 벤조피렌 저감화 방안에 대한 국내 특허들이 출원되었고 구체적인 내용은 표 5와 같다(22-24).

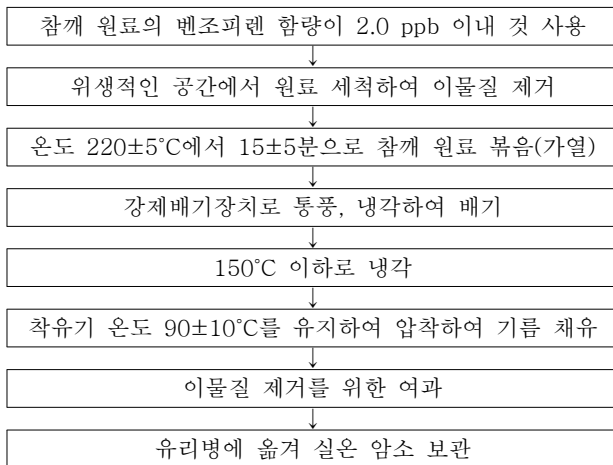


그림 2. 참기름 내 벤조피렌 저감화 방법(식약처, 2013)

### 식용유지 내 벤조피렌 및 PAHs 분석법

표 6은 식용유지 내 벤조피렌 및 PAHs의 분석법에 대한 연구 동향이다. 식품 중 벤조피렌 및 PAHs 추출은 식품 matrix나 성질에 따라 다르며 특히 식용유지의 경우 hexane, methanol, acetonitrile, acetone, acetate 등과 같은 용매 추출법이 이용된다. 추출 후 florisisil cartridge, silica cartridge, C<sub>18</sub> cartridge, gel column, gel permeation chromatography(GPC)를 이용하여 PAHs의 정제 전처리 과정을 거치고 선택성과 감도가 좋은 HPLC-FLD, GC-MS 등과 같은 기기로 분석한다(25-32).

### 향후전망

현재 참기름 내 벤조피렌 저감화를 위하여 원료 선정과

다양한 볶음 조건 및 여과 공정 조절과 같은 연구가 활발히 진행 중에 있다. 향후 이와 같은 연구 결과를 실제 제품 생산에 활용할 수 있도록 벤조피렌 저감화 연구 개발에 더욱더 박차를 가하여야 할 것이다. 또한 벤조피렌 검출 사고를 사전에 예방하고 국민 건강에 도움이 될 수 있도록 국가와 관련업계의 노력이 각별히 필요할 것으로 사료된다.

### 참고문헌

- Seo I, Nam H, Shin HS. 2009. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sesame oils derived from sesame seeds of different places of origins. *Korean J Food Sci Technol* 41: 21-26.
- Hwang KS, Hawar WS, Nam YJ, Min BY. 1984. Quality evaluation of sesame oil by high performance liquid chromatography. *Korean J Food Sci Technol* 16: 348-352.
- Jang GH. 2011. The changes of benzo(a)pyrene in sesame oil affected by processing conditions. *J Korean Oil Chem Soc* 28: 464-471.
- 머니투데이 뉴스. 2007. 유명회사 참기름 · 콩기름 등에 발암물질. <http://stock.mt.co.kr/view/mtview.php?no=2007090609381479445&type=1>.
- Butler JP, Post GB, Liroy PJ, Waldman JM, Greenberg A. 1993. Assessment of carcinogenic risk from personal exposure to benzo(a)pyrene in the total human environmental exposure study (THEES). *J Air Waste Manag Assoc* 43: 970-977.
- Chung SY, Sho YS, Park SK, Lee EJ, Suh JH, Choi WJ, Kim JS, Kim M, Kwon K, Lee JO, Kim HY, Lee CW. 2004. Concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetable oils and fats. *Korean J Food Sci Technol* 36: 668-691.
- Kim HI, Song DS. 2008. Minimizing benzo(a)pyrene content in the manufacturing of sesame oil and perilla oil. *Korean*

표 5. 참기름 제조 공정 시 벤조피렌 저감화 방안에 대한 주요 국내 특허

특허명	특허 내용	결 과
벤조피렌이 저감된 압착유 제조 방법(22)	(1) 배전용 압력용기 내부에 공기 차단시켜 불완전 연소 방지 (2) 압력이 조건 (5~7 km/cm <sup>2</sup> ), 배전 조건 (240~260°C, 15~25분)으로 가압하여 가열시간을 단축 (3) 볶음 시 배전용 압력 용기 내부에 산소를 차단하여 불완전 연소 방지	압력용기 내 불완전 연소 방지 및 가열시간 단축으로 참기름 내 벤조피렌 89% 저감화
벤조피렌을 발생시키지 않는 참기름 제조 방법 (23)	(1) 자석봉 이용하여 참깨 불순물 제거 (2) 스크류 교반(5~15분) 및 물세척으로 이물질을 제거 (3) 볶음 솥 세척 (4) 볶음배기(220±5°C, 25분)를 통해 연기 및 참깨 분진 제거 (5) 정선기 이용하여 참깨 온도 상승 억제 (6) 엑스펠러 착유기 교반으로 참깨온도 유지	볶음 온도 200~220°C로 처리한 참기름 내 벤조피렌 불검출
박피기술을 이용한 벤조피렌 저감화 참기름, 들기름 생산 방법 (24)	(1) 참깨불림(30~60분)을 통해 이물 제거 (2) 박피(조건: 150~150 0rpm/분, 3~10분)를 통해 참깨 껍질 제거 (3) 참깨 내 온도 90~100°C 까지 볶음 강제 배기 및 건조(히터온도: 150~250°C) (4) 볶음 조건(히터온도: 200~350°C, 참깨 내 온도: 100~180°C) 조절 및 배기 (5) 냉각기 및 강제 송풍을 이용하여 참깨 내 온도 100°C 이하로 저하	박피 기술 이용 시 참기름 내 벤조피렌 77~90% 저감화

표 6. 벤조피렌 및 PAHs 분석 연구동향

시료	전처리 방법		기기 분석	검출 물질
	추출	정제		
식용유지(25)	<ul style="list-style-type: none"> <li>Liquid-liquid extraction</li> <li>dimethylformamide: water (9:1), <i>n</i>-hexane</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>solid phase extraction</li> <li>florisil cartridge</li> </ul>	HPLC/FLD	BaP
Crude and refined coconut oil, Crude sunflower oil, Palm oil, Palm kernel oil, Palm stearine, Olive oil (26)	<ul style="list-style-type: none"> <li>Liquid-liquid extraction</li> <li>dimethylformamide: water (9:1), <i>n</i>-hexane</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>solid phase extraction</li> <li>silica cartridges</li> </ul>	HPLC/FLD	AC, PHE, AN, FA, PY, BaA, CRY, BbF, BkF, BaP, DahA, BghiP, IcdP
Virgin olive oil, Olive oil, Vegetable oil (27)	<ul style="list-style-type: none"> <li>Liquid-liquid extraction</li> <li><i>n</i>-hexane</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Sep-Pack silica cartridges</li> </ul>	HPLC/FLD	BaP
Sunflower oil, Coconut oil, Olive pomace oil, Virgine olive oil, Grapseed oil, Toasted sesame oil, Palm oil (28)	<ul style="list-style-type: none"> <li>Liquid-liquid extraction</li> <li>Cyclohexane</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>silica gel column</li> </ul>	GC/MS	Na, AC, FL, PHE, AN, FA, PY, BaA, CRY, BbF, BkF, BaP, DahA, BghiP, IcdP
Virgine olive oil (29)	<ul style="list-style-type: none"> <li>Liquid-liquid extraction</li> <li><i>n</i>-hexane:dichloro methane(70:30)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>solid phase extraction</li> <li>silica cartridge</li> </ul>	HPLC/FLD	Na, AC, FL, PHE, AN, FA, PY, BaA, CRY, BbF, BkF, BaP, DahA, BghiP, IcdP
Olive oil (30)	<ul style="list-style-type: none"> <li>Supercritical fluid extraction</li> <li>methanol</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>silica gel column</li> </ul>	HPLC/FLD	BaA, BeP, BbF, BkF, BaP, DahA, BghiP, IcdP
Soybean oil, Sunflower oil, Sesame oil, Groundnut oil, Corn oil, Olive oil (31)	<ul style="list-style-type: none"> <li>Liquid-liquid extraction</li> <li>acetonitrile:acetone (60:40)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>solid phase extraction</li> <li>ProElut C<sub>18</sub> cartridge</li> </ul>	HPLC/FLD	Na, ACL, AC, FL, PHE, AN, FA, PY, BaA, CRY, BbF, BkF, BaP, DahA, BghiP, IcdP
Vegetable oil (32)	<ul style="list-style-type: none"> <li>Liquid-liquid extraction</li> <li>cyclohexane: ethyl-acetate (1:1)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>gel permeation chromatography</li> </ul>	HPLC/FLD	BaP

AC: Acenaphthene, ACL: Acenaphthylene, AN: Anthracene, BaA: Benz[a]anthracene, BaP: Benzo[a]pyrene, BbF: Benzo[b]fluoranthene, BghiP: Benzo[ghi]perylene, BkF: Benzo[k]fluoranthene, CRY: Chrysene, DahA: Dibenzo[ah]anthracene, FA: Fluoranthene, FL: Fluorene, IcdP: Indeno[1,2,3-cd]pyrene, NA: Naphthalene, PHE: Phenanthrene, PY: Pyrene.

*J Food Preserv* 15: 556-561.

- Sung TK, Lee JS, Lee HG. 2012. Benzo(a)pyrene contents in commercial vegetable oils and changes during processing of vegetable oils. *Korean J Food Sci Technol* 44: 269-273.
- 인천공항공세관 분석실. 2009. 참깨의 가공공정에 따른 벤조피렌 함량 변화.
- International Agency for Research on Cancer (IARC). <http://www.iarc.fr/index.php>
- 식품의약품안전처. 2010. 다환방향족탄화수소.
- Mastral AM, Callean MS. 2000. A review on polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) emissions from energy generation. *Environ Sci Technol* 34: 3051-3057.
- Phillips DH. 1999. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the diet. *Mutat Res* 443: 139-147.
- 식품의약품안전평가원. 2010. “식품 중 벤조피렌 시험법 개선 및 실태조사” 최종보고서.
- Jeon HS. 2010. Reduction of benzo(a)pyrene in pressed vegetable oil. *MS Thesis*. Chung-Ang University, Seoul, Korea.
- Seo I, Nam H, Shin HS. 2009. Influence of polycyclic aromatic hydrocarbons formation in sesame oils with different roasting conditions. *Korea J Food Sci Technol* 41: 355-361.
- Park MH, Jeong MK, Yeo J, Son HJ, Lim CL, Hong EJ, Noh BS, Lee J. 2011. Application of solid phase-microextraction (SPME) and electronic nose techniques to differentiate volatiles of sesame oils prepared with diverse roasting condition. *J Food Sci* 76: C80-88.
- Kim SU. 2007. Comparative study on the content of benzo(a)pyrene in sesame oil by manufacturing method modification. *MS Thesis*. Seoul National University of Science and Technology, Seoul, Korea.
- Choi SK, Choe SB, Kang ST. 2014. Reduction of benzo(a)pyrene content in sesame oil by using adsorbents. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 43: 564-569.

20. Kim EY. 2011. Trial to reduce PAHs contents in the process of sesame oil. *MS Thesis*. Kyungpook University, Daegu, Korea.
21. 식품의약품안전처. 2013. 참기름 벤조피렌 저감화 매뉴얼.
22. 손승남. 2010. 벤조피렌이 저감된 압착유 제조 방법. 공개특허 10-2011-0134733.
23. 이상보. 2011. 벤조피렌을 발생시키지 않는 참기름 제조 방법. 공개특허 10-2012-0098212.
24. 김성원. 2009. 박피기술을 이용한 벤조피렌 저감화 참기름, 들기름 생산 방법. 공개특허 20-2010-0012075.
25. 식품의약품안전처. 2008. 식품 중 벤조피렌 분석방법.
26. Barranco A, Alonso-Salces RM, Bakkali A, Berrueta LA, Gallo B, Vicente F, Sarobe M. 2003. Solid-phase clean-up in the liquid chromatographic determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in edible oils. *J Chromatogr A* 988: 33-40.
27. Vazquez Troche S, Garia Falcón MS, González Amigo S, Lage Yusty MA, Simal Lozano J. 2000. Enrichment of benzo[a]pyrene in vegetable oils and determination by HPLC-FL. *Talanta* 51: 1069-1076.
28. Rose M, White S, Macarthur R, Petch RG, Holland J, Damant AP. 2007. Single-laboratory validation of a GC/MS method for the determination of 27 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in oils and fats. *Food Addit Contam* 24: 635-651.
29. Sabrina M, Conte LS. 2002. A rapid method for polycyclic aromatic hydrocarbon determination in vegetable oils. *J Sep Sci* 25: 96-100.
30. Lage Yusty MA, Cortizo Daviña JL. 2005. Supercritical fluid extraction and high-performance liquid chromatography-fluorescence detection method for polycyclic aromatic hydrocarbons investigation in vegetable oil. *Food Control* 16: 59-64.
31. Zhao WJ, Chen XB, Fang L, Li CL, Zhao DY. 2013. Determination of light-medium-heavy polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetable oils by solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography with diode array and fluorescence detection. *J Agric Food Chem* 61: 1804-1809.
32. Wang H, Zhao L, Yang HM, Guo QL, Shi HL, Pan HY, Zhao LP, Qian C. 2014. Determination of benzo(a)pyrene and aflatoxins (B1, B2, G1, G2) in vegetable oil by GPC-HPLC-FLD. *Anal Methods* 6: 1545-1549.