

훈연식품 중 polycyclic aromatic hydrocarbons 함량 분석

서일원 · 남혜정 · 이송영 · 이규은 · 신한승*
동국대학교 식품공학과, Lotus 기능성식품소재연구소

Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Smoked Food Products

Ilwon Seo, Hejung Nam, Songyoung Lee, Kyueun Lee, and Han-Seung Shin*

Department of food Science and Technology and Institute of Lotus Functional Food Ingredient, Dongguk University

Abstract

This study was accomplished that analysis of seven polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in smoked or non-smoked processing foods by high performance liquid chromatography (HPLC) with fluorescence detection. The calibration line was constructed with injected different levels of standard concentration. Limit of detection (LOD) and limit of quantification(LOQ) showed higher linearity ($r^2=0.998$) reasonably, and recovery exhibited 0.033-0.666 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 0.108-2.217 $\mu\text{g}/\text{kg}$ and 69.31-90.14%, respectively. As a result, the samples using smoked tuna as smoked materials contained seven PAHs with different range from 0.256 to 0.486 $\mu\text{g}/\text{kg}$. The benzo[a]pyrene, indicator of PAHs, was detected to below the LOQ in two samples. Concentrations of benzo[a]pyrene in three samples were below the 2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ which is the limit of regulation. Smoked tuna sauces were detected from 0.321 to 0.552 $\mu\text{g}/\text{kg}$ and not detected in drying powders. PAHs of smoked meat products were ranged from 0.720 to 2.027 $\mu\text{g}/\text{kg}$ and are higher than concentration of tuna smoked samples. PAHs were very low in non-smoked foods including mustard, herb, and roasted meats.

Key words: polycyclic aromatic hydrocarbons, smoked processing foods, benzo[a]pyrene

서 론

Polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs)는 탄수화합물의 열분해나 불완전한 연소 동안에 형성되는 방향족 고리화합물로서 환경 중 잔류 시간이 길며 그 독성 또한 강하여 문제가 되고 있는 잔류성 유기오염물질(Persistent Organic Pollutants, POPs) 중 하나이다. PAHs는 돌연변이를 일으키는 발암물질로 많은 연구가 되어 왔으며, 여러 종의 동물 실험에서 PAHs의 노출에 의해 피부암(Levin et al., 1976), 유방암(Kim & Sheen, 2003), 폐암(Lan et al., 2004), 방광암(Mastrangelo et al., 1996)을 일으킨다고 보고된 바 있다. 이에 대해 각국에서는 기준 규격을 마련하여 관리하고 있다. 1984년 미국환경보호국(United States Environmental Protection Agency)에서 PAHs 중 우선 대상물질로 16종의

PAHs를 선정하였고 (US EPA, 1984) 1998년 IPCS(International Programme on Chemical Safety)에서는 발암 위험 요소를 갖고 있는 17종의 PAHs를 포함한 33종을 선정하였다. 이들 중 15종은 돌연변이원성과 발암성을 일으킨다고 보고 되어 진다(European Commission, 2006). 한편, 국제암연구소 IARC(International Agency for Research on Cancer)에서는 발암성 물질을 4등급으로 분류하여 관리가 이루어지고 있다 (Table 1). PAHs 화합물 중 benzo[a]pyrene, dibenzo[a,h]anthracene 은 Group 2A(인체 발암물질), benzo[a]anthracene, benzo[b]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene, indeno[1,2,3-c,d]pyrene은 Group 2B(인체 발암가능물질)로 분류하고 있다(IARC, 2006).

위해 물질인 PAHs의 대표적인 오염원으로는 토양, 수질, 대기와 같은 환경에 존재하는 인자로 인한 자연적 발생원과 자동차 연료 및 배출가스, 나무의 연소, 식품의 조리·가공 등에 의한 인위적인 발생원이 있다. 이 중 식품의 조리·가공 과정은 PAHs의 생성에 가장 많은 영향을 끼치며, 식품을 통해 PAHs에 88-98% 정도 노출되는 것으로 보고 되고 있다. 특히 숯불에 의한 직화 구이, 훈연과정, 그리고 고온처리 의해 탄수화물, 지질, 단백질 등의 열분해에 의해

Corresponding author: Han-Seung Shin
Tel: +82-2-2260-8590; Fax: +82-2-2260-8740
E-mail: spartan@dongguk.edu
Received May 20, 2009; revised August 4, 2009; accepted August 5, 2009

Table 1. Classification of EPA 16PAHs and IARC

US EPA	IARC
Naphthalene	2B
Chrysene	2B
Benzo[<i>a</i>]anthracene	2B
Benzo[<i>b</i>]fluoranthene	2B
Acenaphthylene	2B
Benzo[<i>K</i>]fluoranthene	2B
Benzo[<i>A</i>]pyrene	1
Indeno[1,2,3- <i>c,d</i>]pyrene	2B
Dibenzo[<i>a,h</i>]anthracene	2A
Benzo[<i>g,h,i</i>]perylene	3
Pyrene	3
Fluoranthene	3
Anthracene	3
Phenanthrene	3
Fluorene	3
Acenaphthene	3

IARC: International Agency for Research on Cancer

EPA: Environmental Protection Agency

여 생성되는 PAHs중 일부는 돌연변이원성과 발암성을 띤다. 또한 PAHs는 식품 중 지방 함량이 높은 식품에 많이 축적되며 조리, 가공과정 외에 식품첨가제 및 포장재에 의해 함량이 증가할 수도 있다(Dabestani & Ivanov, 1999; Phillips, 1999; Gunther & Buzzetti, 1965; Stijive & Hischenhuber, 1987; Grob et al., 1991).

PAHs를 많이 생성하는 가공방법 중 하나인 훈연은 가장 오래된 식품 저장방법 중 하나이며 특유한 훈연 향과 색을 부여하고 효소 또는 미생물의 활동을 비활성화되게 함으로써 보존성과 안전성이 우수한 특징을 갖고 있다. 훈연은 일정한 습도, 온도 하에서 연기성분을 식품에 침착시키는 방법이며, 이때 사용되는 수종은 수지가 적고 좋은 향미를 가지며, 유해화합물의 발생이 적은 hickory, mesquite, cherry, walnut, apple 및 oak 등의 경질나무가 있고(Maga, 1986; Malanoski et al., 1968) 국내에서는 굴참나무, 졸참나무 등이 chip 형태로 만들어져 이용되고 있다. 훈연과정을 통해 제품의 향미에 영향을 주는 500여 종류의 유기화합물을 얻을 수 있으며, 훈연 성분으로는 주로 phenol류, carbonyls, organic acids, hydrocarbon, alcohols 등이 있다. 훈연 제품중의 PAHs는 나무의 주성분인 lignin이 350°C에서 열분해될 때 생성되며(Miler, 1962), 400-1000°C에서는 열분해가 이루어지는 동안 현저히 증가된다. 이 때문에 온도는 훈연중의 가장 중요한 요소라고 할 수 있으며(Toth & Blaas, 1972) 또한 훈연에 사용되는 수종의 종류, 형태와 훈연실의 온도, 산소공급량, 연소장치의 종류도 PAHs의 생성량에 영향을 준다고 보고된 바 있다(Draudt, 1963). 훈연 시 고기제품의 직접 노출이 간접 노출보다 PAHs의 농도가 더 높다고 밝혀졌으며(Roda et al., 1999), 온훈법이 냉훈법보다 더 높은 농도의 PAHs를 생성한다고 보고되었

다(Potthast, 1978).

국내에서의 PAHs에 대한 모니터링은 참치류(Seo et al., 2009), 두류·서류(FALCO' et al., 2003), 육류 및 어패류(Chen et al., 1996)가 있다. 반면에 훈연 과정을 거친 가공품에 대한 PAHs 함량 분석에 대한 연구는 미흡한 실정이다. 따라서 참치를 훈연하여 제조한 가공식품 5종, 조리용 소스류 4종, 훈연처리 하지 않은 조리용 소스류 5종과 육류를 훈연하여 제조한 육가공품 3종을 선정하여, 훈연식품 중의 PAHs 함량을 분석하였다.

재료 및 방법

실험재료

본 연구는 훈연재료의 종류를 달리하여 생산한 가공식품 중의 PAHs 함량을 분석하기 위해 참치를 훈연하여 제조한 가공 면제품 5종, 참치 훈연액을 이용하여 제조한 조리용 분말형태 소스류 2종, 액기스형태 소스류 2종, 훈연처리 하지 않은 조리용 소스류 5종(허니머스터드, 머스터드, 분말겨자, 불고기 양념, 허브스파이스 소스)과 육류를 훈연하여 제조한 육가공품 3종(그릴미트, 그릴, 스모크 제품)을 시장에서 구입하여 분석용 시료로 사용하였다.

시약 및 표준용액

분석에 사용한 시약은 *n*-hexane, dichloromethane, acetonitrile, potassium hydroxide, water, methanol 등으로 HPLC용(Burdick & Jackson, Muskegon, MI, USA) 시약을 사용하였으며, sodium sulfate anhydrous(Merck, Darmstadt, Germany)는 Merck사 제품을 사용하였다. 정제과정에 사용되는 cartridge는 Sep-pak florasil vac cartridge 6 cc/1 g(Waters, Milford, MA, USA)을 사용하였다. PAHs 분석에 사용된 표준물질은 chrysene(CRY), benzo[*b*]fluoranthene(BbF), benzo[*k*]fluoranthene(BkF), benzo[*a*]pyrene(BaP), dibenzo[*a,h*]anthracene(DahA), benzo[*g,h,i*]perylene(BghiP), indeno[1,2,3-*c,d*]pyrene(IcdP)으로 EPA에서 우선대상물질로 선정되어 발암성이 있는 것으로 밝혀진 7가지 PAHs를 선정하여 사용하였다(Fig. 1). 내부표준물질로 3-methylcholanthrene(Supelco, Bellefonte, PA, USA)을 사용하였다.

PAHs 표준용액 조제

7종류의 PAHs 표준물질을 각각 acetonitrile에 정용하여 1000 µg/kg 농도로 희석하였고, 이들을 동일한 비율로 혼합하여 혼합 표준용액 500 µg/kg을 조제하였다. 이를 단계별로 희석하여 0.25, 1, 10, 50, 100 µg/kg의 혼합 표준용액을 조제하였다.

전처리 방법

시료의 전처리는 식품의약품안전청에서 고시한 방법을

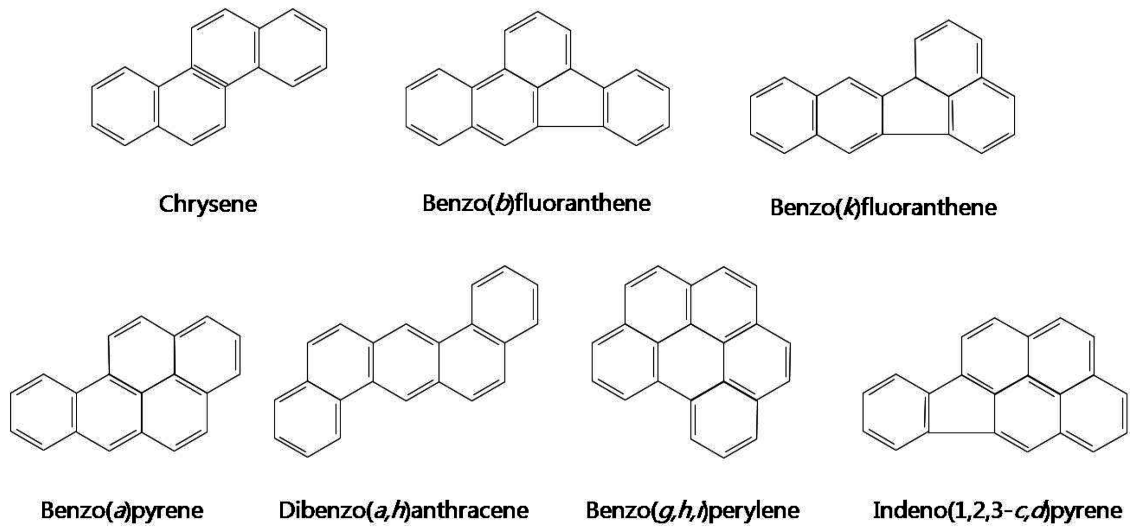


Fig. 1. Chemical structure of 7 PAHs.

응용하였다. 시료 30 g을 정밀히 달아 내부표준물질 30 µg/kg을 1 mL 첨가하고, 2M KOH가 첨가된 methanol:water (9:1)용액 100 mL에 녹여 homogenizer를 이용하여 10분간 균질화시켰다. 여기에 sodium sulfate anhydrous 2 g을 넣어 섞고 70°C 수욕상에서 2시간 환류 냉각시켰다. 여기에 *n*-hexane 100 mL를 첨가하고 30분간 방랭시킨 후 차가운 water 100 mL을 넣고 냉암소에서 하루 동안 방치시켰다. 시료 중 *n*-hexane층 50 mL를 250 mL 등근플라스크에 넣고 35°C 이하의 수욕상에서 가압하여 약 2 mL로 농축하였다. Sep-pak florasil cartridge는 미리 dichloromethane 10 mL 및 *n*-hexane 20 mL를 초당 2-3방울의 속도로 유출시킨 후 사용하였다. 이 cartridge에 위의 농축액을 1 mL/min의 속도로 가하였다. 이어서 *n*-hexane 10 mL와 *n*-hexane:dichloromethane(3:1) 8 mL로 각각 용출시킨 후 이 용출액을 40°C 이하의 수욕 상에서 질소가스 하에 날려 보낸 후 잔류물을 acetonitrile에 녹여 전량은 1 mL로 하고 이를 0.45 µm membrane filter로 여과하여 시험용액으로

사용하였다.

PAHs의 분석조건

PAHs 분석을 위해 Waters사의 HPLC(2695 series, Waters, Milford, MA, USA)와 fluorescence detector (Waters, Milford, MA, USA)를 사용하였다. 컬럼은 Supelguard LC-18(Supelco, Bellefonte, PA, USA)을 장착시킨 LC-PAH column(25 cm×4.6 mm, I.D. particle size 5 µm, Supelco, Bellefonte, PA, USA)을 사용하였으며 자세한 분석 조건은 Table 2에 나타내었다.

PAHs 정성·정량분석 및 회수율 측정

단계별로 희석된 표준용액을 HPLC에 주입하여 얻은 크로마토그램의 피크 머무름 시간, 농도와 면적비를 통해 검량선을 작성하여 시료 중 PAHs 함량을 구하였다. 정성 분석은 피크의 머무름 시간을 통해 확인하였으며 정량 분석은 농도와 피크 면적비를 이용하여 구하였다.

Table 2. Operating condition analysis of PAHs by HPLC/FLD

Instrument		Waters 2695 series HPLC	
Column		Supelcosil LC-PAH Column (25 cm×4.6 mm) with Supelguard LC-18	
		Gradient method (%)	
		Acetonitrile/water (50:50)	Water
Mobile phase	0 min	40	60
	20 min	0	100
	35 min	0	100
	39 min	40	60
	45 min	40	60
Wavelength (Ex/Em)	0-20 min	267	384
	20-39 min	290	410
	39-45 min	293	498
Flow rate		1 mL/min	
Injection volume		50 µL	

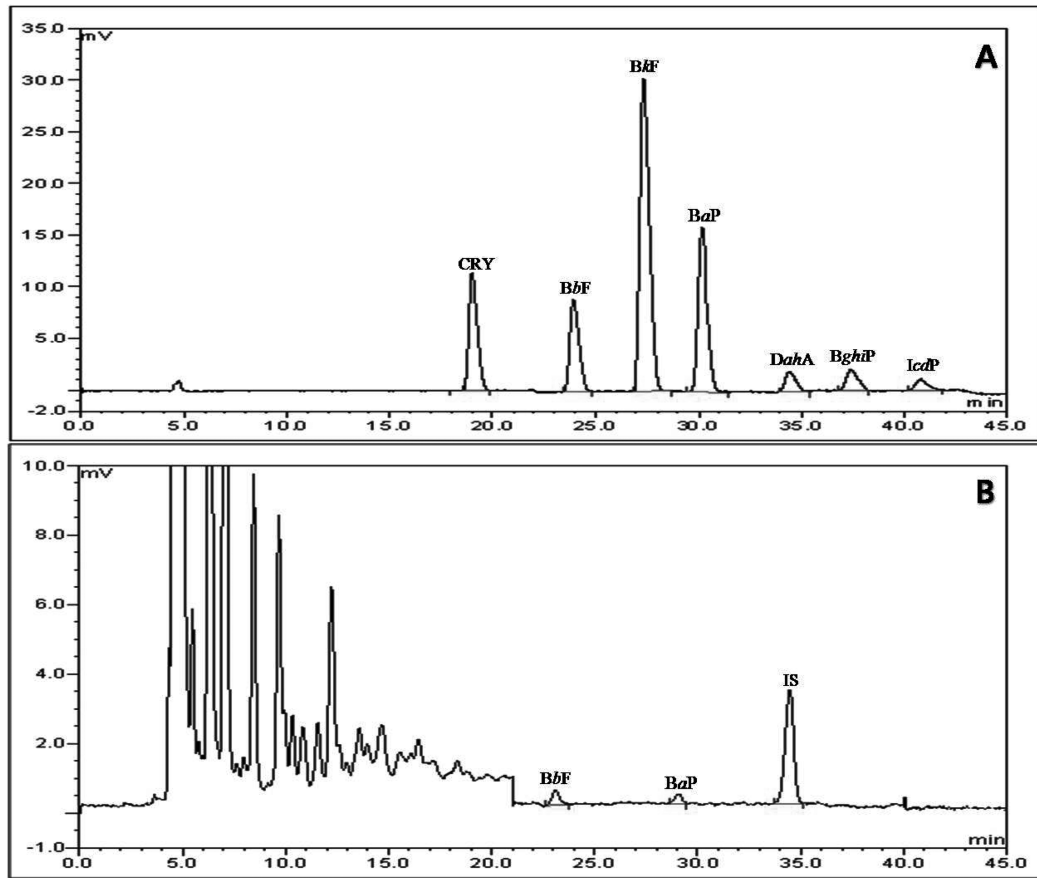


Fig. 2. HPLC/FLD chromatogram of 7 PAHs for standard (A) and spiked sample (B).

CRY: chrysene, BbF: benzo[*b*]fluoranthene, BkF: benzo[*k*]fluoranthene, BaP: benzo[*a*]pyrene, DahA: dibenzo[*a,h*]anthracene, BghiP: benzo[*g,h,i*]perylene, IcdP: indeno[1,2,3-*c,d*]pyrene, IS (Internal standard): 3-methylcholanthrene.

검출한계(limit of detection), 정량한계(limit of quantification), 직선성(linearity), 회수율(recovery)을 이용하여 분석의 타당성을 검증하였다. 직선성은 7PAHs 표준용액을 주입하여 얻어진 피크의 각 농도별 면적 비를 구하여 얻어진 검량선으로부터 직선식의 상관계수(R^2)를 구하여 검토하였다. 회수율은 7 PAHs 표준용액을 대상시료에 spiking한 후 전처리 과정을 통해 얻어진 시료를 HPLC에 주입하여 얻어진 피크와 7 PAHs 표준용액을 HPLC에 주입하여 얻어진 피크의 면적비를 통해 구하였다.

결과 및 고찰

PAHs의 chromatogram

7종류의 PAHs 표준용액을 HPLC/FLD를 이용하여 얻어진 크로마토그램과 대상시료에 내부표준용액(3-methylcholanthrene)을 spiking한 후 얻어진 크로마토그램은 Fig. 2와 같다. 7 PAHs는 비극성도에 따라서 CRY, BbF, BkF, BaP, DahA, BghiP, IcdP 순으로 검출되었다. 이들은 여러 농도에서도 일정한 retention time을 보였으며, 내부표준용액도 다른 성분과 명확하게 분리되었다.

PAHs의 검량곡선

7가지 PAHs의 검량곡선은 각각의 표준물질 0.25-100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 을 HPLC에 주입하여 얻어진 크로마토그램의 농도와 면적을 이용하여 작성하였다. 각각의 PAH에 대하여 표준물질 농도를 X축, 피크면적을 Y축으로 하여 작성된 검량선의 직선식은 Table 3에 나타내었다. 직선을 나타내는 상관계수(R^2)값은 0.998-0.999로 만족할 만한 수준의 직선성을 나타내었다.

PAHs의 검출한계 및 정량한계

검출할 수 있는 분석물질의 최소량을 나타내는 검출한계(limit of detection)는 CRY 0.666 $\mu\text{g}/\text{kg}$, BbF 0.066 $\mu\text{g}/\text{kg}$, BkF 0.066 $\mu\text{g}/\text{kg}$, BaP 0.066 $\mu\text{g}/\text{kg}$, DahA 0.033 $\mu\text{g}/\text{kg}$, BghiP 0.066 $\mu\text{g}/\text{kg}$, IcdP 0.333 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 검출되어 만족할 수준이었으며 분석물질정량이 가능한 최소한의 농도를 나타내는 정량한계(limit of quantification)는 0.108-2.217 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 검출되었다(Table 3).

PAHs의 회수율

공시료에 농도가 다른 각각의 PAHs를 첨가하여 3회 반

Table 3. Linear equation, determination coefficients (R²) and limits of detection (LOD) and limits of quantification (LOQ) of the proposed analytical procedure

PAHs	Linear equation	R ²	LOD (µg/kg)	LOQ (µg/kg)
CRY	y = 0.1574x - 1.6275	0.9994	0.666	2.217
BbF	y = 0.1401x - 1.5912	0.9992	0.066	0.214
BkF	y = 0.3389x - 2.0289	0.9999	0.066	0.218
BaP	y = 0.0756x - 1.0433	0.9989	0.066	0.212
DahA	y = 0.4429x - 2.6487	0.9999	0.033	0.108
BghiP	y = 0.4051x - 2.6035	0.9999	0.066	0.220
IcdP	y = 0.2557x - 2.1192	0.9997	0.333	1.107

CRY: chrysene, BbF: benzo(b)fluoranthene, BkF: benzo(k)fluoranthene, BaP: benzo(a)pyrene, DahA: dibenzo(a,h)anthracene, BghiP: benzo(g,h,i)perylene, IcdP: indeno(1,2,3-c,d)pyrene

Table 4. Recovery of 7 PAHs spiked different concentration

PAHs	Recovery (%)		
	1 µg/kg	10 µg/kg	100 µg/kg
CRY	61.38	73.20	83.67
BbF	56.81	68.97	72.98
BkF	44.19	73.04	90.14
BaP	73.35	66.72	87.54
DahA	69.08	68.31	69.31
BghiP	68.42	83.93	90.04
IcdP	61.25	71.25	71.12

CRY: chrysene, BbF: benzo(b)fluoranthene, BkF: benzo(k)fluoranthene, BaP: benzo(a)pyrene, DahA: dibenzo(a,h)anthracene, BghiP: benzo(g,h,i)perylene, IcdP: indeno(1,2,3-c,d)pyrene

복실험을 수행하여 회수율을 측정 한 결과를 Table 4에 나타내었다. PAHs의 회수율은 표준용액 1 µg/kg을 spiking했을 때 BkF가 44.19%로 가장 낮았으며, BaP가 73.35%로 가장 높게 나타났지만 만족할만한 수준은 아니었다. 표준용액 10 µg/kg을 spiking했을 때 회수율은 68.31-83.93%로 나타나 표준용액 1 µg/kg을 spiking했을 때보다 만족할만한 회수율을 보였다. 가장 만족할만한 수준의 회수율은 표준용액 100 µg/kg을 spiking했을 때로 CRY 83.67%, BbF 72.98%, BkF 90.14%, BaP 87.54%, DahA 69.31%, BghiP 90.04%, IcdP 71.12%이었다.

참치를 훈연하여 제조한 가공식품과 소스류 중의 PAHs 함량 가다랑어 참치를 훈연하여 제조한 가공식품(면류)의 PAHs 함량분석에 대한 결과는 Table 5와 같다. 가다랑어 참치를 훈연하여 제조한 가공식품(면류)에서의 총 PAHs 함량은 0.256-0.486 µg/kg으로 검출되었지만 일부는 정량한계 이하로 검출되었다. 개별적인 PAHs 함량에 대해 살펴 보면, 발암성이 가장 높은 것으로 알려진 benzo[a]pyrene의 경우 2개의 제품에서는 정량한계 이하로 검출되었고 3개의 제품에서는 0.279, 0.288, 0.308 µg/kg으로 검출되었다. 하지만 국내에서 제한하고 있는 기준치인 2 µg/kg이하로 검출되었다. 또한 benzo[a]pyrene과 같은 발암력을 갖고 있는 dibenzo[a,h]anthracene의 경우 5개 모든 제품에서 검출되지 않았다. Benzo[b]fluoranthene와 benzo[g,h,i]perylene의 경우 4개의 제품에서 검출되었으나 모두 정량한계 이하로 검출되었고 상대적으로 정량한계 값이 높은 chrysene, benzo[k]fluoranthene, indeno[1,2,3-c,d]pyrene는 5개 제품 모두에서 검출되지 않았다. 제품별 PAHs 함량의 차이를 나타내는 것은 각 제조회사별 제조과정의 차이와 가다랑어 참치의 함유량의 차이에 의한 것으로 사료된다. 제조과정 중 PAHs 생성에 영향을 미치는 인자는 가열온도와 시간, 가열방식에 따라 달라질 수 있는데, (Lee et al., 1994)은 가열시간이 증가함에 따라 benzo[a]pyrene 생성량이 증가

Table 5. Concentration of PAHs in smoked products and sources of skipjack tuna (*Euthynnus pelamis*)

Food category	Commodity	PAHs (µg/kg) ¹⁾							Total
		CRY	BbF	BkF	BaP	DahA	BghiP	IcdP	
Smoked products of skipjack tuna	Noodle A	ND ²⁾	0.076 [*]	ND	0.098 [*]	ND	0.102 [*]	ND	0.276
	Noodle B	ND	0.066 [*]	ND	0.079 [*]	ND	0.111 [*]	ND	0.256
	Noodle C	ND	0.079 [*]	ND	0.308	ND	ND	ND	0.387
	Noodle D	ND	0.108 [*]	ND	0.279	ND	0.099 [*]	ND	0.486
	Noodle F	ND	ND	ND	0.288	ND	0.142 [*]	ND	0.430
Smoked sources of skipjack tuna	Extract	ND	ND	ND	0.108 [*]	0.213	ND	ND	0.321
	Extract	ND	ND	0.099 [*]	ND	0.235	0.218 [*]	ND	0.552
	Extract powder	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Extract powder	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

¹⁾All values are expressed as mean of triplicate determinate.

²⁾ND=Not detected ^{*}Below limit of quantification

CRY: chrysene, BbF: benzo(b)fluoranthene, BkF: benzo(k)fluoranthene, BaP: benzo(a)pyrene, DahA: dibenzo(a,h)anthracene, BghiP: benzo(g,h,i)perylene, IcdP: indeno(1,2,3-c,d)pyrene

Table 6. Concentration of PAHs in not smoked sources of skipjack tuna (*Euthynus pelamis*)

Food category	Commodity	PAHs ($\mu\text{g}/\text{kg}$) ¹⁾							
		CRY	BbF	BkF	BaP	DahA	BghiP	IcdP	Total
Sources	Mustard source	ND ²⁾	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Honey mustard source	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Mustard powder	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	<i>Bulgogi</i> source	ND	0.076 ³⁾	ND	ND	0.098 ³⁾	ND	ND	0.174
	Herb source	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

¹⁾All values are expressed as mean of triplicate determinate.

²⁾ND=Not detected ³⁾Below limit of quantification

CRY: chrysene, BbF: benzo(b)fluoranthene, BkF: benzo(k)fluoranthene, BaP: benzo(a)pyrene, DahA: dibenzo(a,h)anthracene, BghiP: benzo(g,h,i)perylene, IcdP: indeno(1,2,3-c,d)pyrene

하였고, 직접가열방식이 간접가열방식 보다 benzo[a]pyrene 생성량에 더 영향을 준다고 보고하였다.

가다랑어 참치를 훈연하여 제조한 엑기스와 분말소스를 대상으로 실험한 결과를 Table 5에 나타내었다. 엑기스 2종에서 총 PAHs 함량은 0.321, 0.552 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 검출되었다. 상대적 발암성이 높은 dibenzo[a,h]anthracene가 2종에서 0.213, 0.235 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 검출되었고, benzo[k]fluoranthene, benzo[a]pyrene, benzo[g,h,i]perylene에서 일부 검출되었으나 정량한계 이하였다. 분말소스 2종에서는 PAHs가 검출되지 않았다. 이와 같은 결과에 비추어 보아 엑기스를 분말로 제조하는 과정에서 PAHs가 저감화되었으리라고 추측할 수 있다. PAHs 저감화에 대한 연구는 여러 보고에 의해서 이뤄지고 있는데 Teixeira et al.(2007)에 의하면 제조과정 중 이온제거, 표백, 중화과정은 PAHs 저감화에 상당한 효과가 있는 것으로 고찰되었다.

일반 소스류에서의 PAHs 함량

겨자, 불고기양념, 허브를 이용하여 제조한 일반 소스류에서의 PAHs 함량분석의 결과를 Table 6에 나타내었다. 분석결과 겨자를 이용하여 제조한 3가지 종류의 소스류에서 7가지 PAHs는 모두 불검출되었고 허브를 이용하여 제조한 소스류에서도 불검출되었다. 불고기양념 소스류에서는 7가지 PAHs 중 benzo[b]fluoranthene와 dibenzo[a,h]anthracene에서 각각 0.076, 0.098 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 검출되었으나 모두 정량한계 이하였다. 불고기양념 소스류에서 PAHs 생성은 숯불을 이용하여 가열하는 과정을 통해 생성되었으리라고 추측할 수 있다. 본 실험을 통해 여러 소스류에서

PAHs 함량을 비교해 보았을 때 훈연과정과 숯불에 가열하는 과정을 거친 소스류에서 주로 PAHs가 생성됨을 확인할 수 있었다.

육류를 훈연하여 제조한 육가공품에서 PAHs 함량

소고기를 훈연하여 제조한 육가공품에서의 PAHs 함량에 대한 결과는 Table 7에 나타내었다. 3가지 종류의 육가공품을 대상으로 실험을 실시하였을 때 7가지 PAHs 함량은 0.720, 0.775, 2.027 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 검출되어 가다랑어 참치를 훈연하여 제조한 가공식품과 소스류보다 많은 함량이 검출되었다. 특히 발암성이 높은 benzo[a]pyrene이 0.542-1.803 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 검출되었고, dibenzo[a,h]anthracene도 불검출-0.115 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 검출되었다. 특히 3가지 제품 중 한가지 제품에서 benzo[a]pyrene 함량이 국내 기준치(2 $\mu\text{g}/\text{kg}$)에 근접하는 결과값을 보였다. 이와 같은 결과는 훈연재료와 시간, 온도에 따라 달라질 수 있는데 Kang et al.(1998)의 결과에 의하면 훈연온도가 250°C에서 PAHs는 검출되지 않았으나, 400°C에서 0.6-0.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 검출되었고, 500°C에서 1.1-1.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 검출되어 훈연온도가 높을수록 PAHs 생성량은 증가하였고, 훈연시간이 늘어남에 따라 PAHs 생성량도 다소 증가한다고 보고하였다. 또 다른(Kang et al.,1998) 결과에서는 굴참나무와 사과나무를 이용하여 훈연하였을 때 모두 PAHs가 검출되었으나 굴참나무보다 사과나무가 Benzo[a]pyrene 함량이 적게 검출되어 적합한 훈연방법이라고 보고하였다.

훈연과정을 통해 제조된 가공식품은 500°C 이상에서 훈연할 때 향미와 상품가치를 부여할 수 있지만 고온에서 가

Table 7. Concentration of PAHs in smoked meat products

Food category	Commodity	PAHs ($\mu\text{g}/\text{kg}$) ¹⁾							
		CRY	BbF	BkF	BaP	DahA	BghiP	IcdP	Total
Smoked products of meat	Beef A	ND ²⁾	0.085 ³⁾	ND	0.542	0.093 ³⁾	ND	ND	0.720
	Beef B	ND	0.069 ³⁾	ND	0.706	ND	ND	ND	0.775
	Beef C	ND	0.109 ³⁾	ND	1.803	0.115	ND	ND	2.027

¹⁾All values are expressed as mean of triplicate determinate.

²⁾ND=Not detected ³⁾Below limit of quantification

CRY: chrysene, BbF: benzo(b)fluoranthene, BkF: benzo(k)fluoranthene, BaP: benzo(a)pyrene, DahA: dibenzo(a,h)anthracene, BghiP: benzo(g,h,i)perylene, IcdP: indeno(1,2,3-c,d)pyrene

열할 경우 독성물질인 PAHs가 생성량 증가하는 추세를 보였다. 그러므로 이에 따른 적당한 훈연시간, 온도, 방법, 재료 조건설정이 중요하다고 사료된다.

요 약

본 연구에서는 HPLC/FLD를 이용하여 훈연 처리한 가공식품과 조리용 소스류 12종과 훈연처리 하지 않은 일반 조리용 소스류 5종에 대해 발암성물질로 알려진 PAHs 함량을 조사하였다. 7 PAHs를 농도범위에서 측정했을 때 상관관계수(R²)가 0.998이상으로 분석에 양호한 직선성을 나타냈으며, 검출한계는 0.033-0.666 µg/kg, 정량한계는 0.108-2.217 µg/kg, 회수율은 69.31-90.14% 으로 정성·정량분석에 만족할만한 결과를 얻었다.

분석결과 가다랑어 참치를 훈연재료로 이용하여 가공한 식품에서 7 PAHs 함량은 0.256-0.486 µg/kg으로 검출되었다. Marker PAHs로 알려진 benzo[a]pyrene의 경우 2개의 제품에서는 정량한계 이하로 검출되었고 3개의 제품에서는 각각 0.279, 0.288 및 0.308 µg/kg으로 검출되었지만 기준치인 2 µg/kg이하로 검출되었다. 가다랑어 참치를 훈연하여 제조한 소스류 중 액기스 2종에서 7 PAHs 함량은 각각 0.321, 및 0.552 µg/kg으로 검출되었고, 분말소스 2종에서는 7 PAHs가 검출되지 않았다. 훈연과정을 거치지 않은 소스류를 대상으로 PAHs함량을 조사한 결과 겨자를 원료로 사용한 소스류 3종과 허브를 원료로 사용한 소스류 1종에서 7 PAHs가 검출되지 않았고, 숯불을 이용하여 제조한 불고기 양념 소스류 1종에서 일부 PAHs가 검출되었지만 정량한계 이하였다. 육류를 훈연하여 제조한 육가공품에서 7 PAHs 함량은 0.720, 0.775, 2.027 µg/kg으로 검출되어 가다랑어 참치를 훈연하여 제조한 가공식품과 소스류보다 많은 함량이 검출되었다. 특히 발암성이 높은 benzo[a]pyrene이 0.542-1.803 µg/kg으로 검출되었으며, 일부 육가공품에서는 국내기준치(2 µg/kg)에 근접하는 결과값을 보였다.

참고문헌

Chen BH, Wang CY, Chiu CP. 1996. Evaluation of analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in meat products by liquid chromatography. *J. Agric. Food Chem.* 44: 2244-2251.
 Dabestani R, Ivanov IN. 1999. A compilation of physical, spectroscopic and photophysical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Photochem. Photobiol.* 70: 10-34.
 Draudt HN. 1963. The meat smoking process: A review. *Food Technol.* 17: 85-90.
 European Commission. 2006. Commission Regulation No 1881. Setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. *Off. J. Eur. Union.* 49: 5-24.
 Falco' G, Domingo JL, Llobet JM, Teixido' A, Casas C, Muller L. 2003. Polycyclic aromatic hydrocarbons in foods: human expo-

sure through the diet in catalonia, spain. *J. Food Protect.* 66: 2325-31.
 Gunther FA, Buzzetti F. 1965. Occurrence, isolation and identification of polynuclear hydrocarbons as residues. *Residue Rev.* 9: 90-113.
 Grob K, Biedermann M, Caramaschi A, Pacciareli B. 1991. LC-GC analysis of the aromatics in a mineral oil fraction: batching oil for jute bags. *J. High Res. Chromatog.* 14: 33-39.
 IARC. 2006. IARC Monographs in the evaluation of carcinogenic risks to humans. 92.
 Kang HG, Lee KH, Kim JH, Kim CH. 1998. Variations of the contents of polycyclic aromatic hydrocarbons on smoking material and smoking conditions in smoked meat products. *Korean J. Food Sci. Ani. Resour.* 18: 364-370.
 Kang HG, Lee MS, Lee KH, Kim CH. 1998. Effect of smoking process on the contents of polycyclic aromatic hydrocarbons in smoke flavouring. *Korean J. Food Sci. Ani. Resour.* 18: 42-49.
 Kim JY, Sheen YY. 2003. Bioassays of polycyclic aromatic hydrocarbons using CYP1A1-luciferase reporter gene expression system in human breast cancer MCF-7 cells. *Environ. Mutagen. Carcinogen.* 23: 45-50.
 Kluska M. 2003. Soil contamination with polycyclic aromatic hydrocarbons in the vicinity of the ring road in siedlce city. *Pol. J. Environ. Stud.* 12: 309-313.
 Lan Q, Mumford JL, Shen M, Demarini DM, Bonner MR, He X, Yeager M, Welch R, Chanock S, Tian L, Chapman RS, Zheng T, Keohavong P, Caproaso N, Rothman N. 2004. Oxidative damage-related genes AKR1C3 and OGG1 modulate risks for lung cancer due to exposure to PAH-rich coal combustion emissions. *Carcinogenesis* 25: 2177-2181.
 Lee BM, Choi OK. 1994. Pyrolytic formation of benzo(a)pyrene in foods during heating and cancer risk assessment in Koreans. *J. Food Hyg. Safety* 9: 133-139.
 Levin W, Wood W, Yagi H, Dansette PM, Jerina DM, Conney AH. 1976. Carcinogenicity of benzo(a)pyrene 4,5-, 7,8-, and 9,10-oxides on mouse skin. *P. Natl. Acad. Sci. USA* 73: 243-247.
 Maga JA. 1986. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) composition of mesquite (*prosopis fuliflora*) smoked and grilled beef. *J. Agric. Food Chem.* 34: 249-251.
 Malanoski AJ, Greenfiled EL, Barnes CJ, Worthington JM, Joe FL. 1968. Survey of PAH in smoked food. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 51: 114-121.
 Mastrangelo G, Fadda E, Marzia V. 1996. Polycyclic aromatic hydrocarbons and cancer in man. *Environ. Health Persp.* 104: 1166-1170.
 Miler K. 1962. Further observations on the presence of cocarcinogens in curing smokes. *Techologia mesa. Spec. Ed.* P.33
 Phillips DH. 1999. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the diet. *Mutat. Res.* 443: 139-147.
 Potthast, K. 1978. Verfahren des Räucherns und ihr Einfluss auf den Gehalt an 3,4-Benzpyren undanderen Inhaltsstoffen des Rucherrauches in geräucherten Fleischerzeugnissen. *Die Fleischwirtschaft* 58: 340-348.
 Roda A, Simoni P, Ferri EN, Girotti S, Ius A, Rauch P, Poplstein M, Popisil M, Pipek P, Hochel I, Fukal L. 1999. Determination of PAHs in various smoked meat products and different samples by enzyme immunoassay. *J. Sci. Food Agric.* 79: 58-62.

- Seo IW, Nam HJ, 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.
- Stijve T, Hischenhuber C. 1987. Simplified determination of benzo(a)pyrene and other polycyclic aromatic hydrocarbons in various food materials by HPLC and TLC. *Deut. Lebensm. Rundsch* 83: 276-282.
- Teixeira VH, Casal S, Oliveira BPP. 2007. PAHs content in sunflower, soybean and virgin olive oils: Evaluation in commercial samples and during refining process. *Food Chem.* 104: 106-112.
- Toth L, Blaas W. 1972. Effect of smoking technology of the content of carcinogenic hydrocarbons in smoked meat products. *Fleischwirtschaft* 52: 1419-1422.
- US EPA. 1984. Methods for organic chemical analysis of municipal and industrial wastewater. U.S. EPA., Washington, D.C, USA.