

참기름과 들기름의 제조조건에 따른 벤조피렌 함량 변화

김형열 · 송대식
서일대학 식품가공과

Minimizing Benzo(a)pyrene Content in the Manufacturing of Sesame Oil and Perilla Oil

Hyong-yol Kim and Dae-Sik Song

Department of Food Science and Technology, Seoil College, Seoul 131-702, Korea

Abstract

This study was carried out to identify the cause of benzo(a)pyrene[B(a)P] production during the manufacture of sesame oil and perilla oil, and to minimize such B(a)P synthesis. The distribution of B(a)P in sesame seed and perilla seed differed with seed-growing district, the range was 0.06~0.31 µg/kg in domestic seed and 0.12~0.47 µg/kg in imported seed. B(a)P contents after roasting at 220°C for 20 min in sesame seed and perilla seed were 1.87~2.47 µg/kg and 2.12~2.43 µg/kg, respectively, and levels in oils obtained from the roasted seeds were 3.68 µg/kg and 4.64 µg/kg, respectively. These data refer to seeds subjected to coked roasting. With open roasting, the levels were 0.63 µg/kg and 0.56 µg/kg, respectively. Closed roasting resulted in absorption of B(a)P, with consequent high levels in oils. We introduced forced ventilation during closed roasting. We tested various methods to remove B(a)P from sesame oil and perilla oil. Neither centrifugation nor filtering with diatomite and diatomite-active carbon removed B(a)P. A filtering method using active carbon was effective. But this method adversely affected the color and flavor of sesame oil and perilla oil.

Key words : sesame oil, perilla oil, benzo(a)pyrene, roasting-expression

서 론

참기름과 들기름은 식용유의 일종이지만 우리나라에서는 전통적으로 조미료의 일환으로 인식되어 애용되고 있는 식품이다. 특히, 압착참기름, 압착들기름과 최근 선보이고 있는 초임계추출 참기름, 초임계추출 들기름은 다른 식용유지와 달리 일반적인 정제과정 없이 단순한 침전분리, 여과 등의 물리적인 정제과정 없이 단순한 침전분리, 여과 등의 물리적인 정제에만 의존하고 있다. 따라서 원료 자체가 오염 되었을 경우 이는 그대로 최종제품에 잔류하게 되는 문제점을 안고 있다. 이와 함께 이들 제품은 그 제조과정에서 과도한 열처리를 거치는 제품으로 날이 갈수록 식품의 영양적 가치, 기능성, 품질, 가격 등 모든 분야에 앞서 무엇보다 우선적으로 다뤄지고 있는 식품의 안전성 확보

차원에서 앞으로도 많은 연구가 필요할 것으로 판단된다.

다환방향족 탄화수소(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)는 200 여종의 유도체 화합물들이 알려져 있으며 (1-2), 이들의 발암성이 밝혀진 바 있다. 이 중에서도 benzo(a)pyrene[3,4-benzopyrene;1,2-benzo-pyrene] 은 특히 발암성이 강한 것으로 밝혀져 있다(3). PAHs는 2개 이상의 벤젠 고리를 가지고 있는 다환방향족 탄화수소로서 유기물의 불완전 연소 시 발생된다. 벤젠고리가 2~4 개인 PAHs는 기체나 고체에 흡착된 형태로, 5개 이상인 PAHs는 주로 고체에 흡착된 형태로 자연계에 존재한다. 이의 발생원은 원유, 화산, 숲의 화재 등으로 인한 자연적 발생원과 화석연료를 사용하는 산업공정, 자동차 연료 및 배출가스, 나무의 연소, 담배 및 그을린 음식 등의 인위적 발생원으로 분류할 수 있으며, 인위적 발생원에 의한 오염이 더욱 심각한 것으로 알려지고 있다. 식품에서는 고온 조리법에 의한 탄수화물, 지방 및 단백질의 탄화에 의해 생성되며, 농산물 등 조리가

*Corresponding author. E-mail : hrkim@seoil.ac.kr,
Phone : 82-02-490-7459, Fax : 82-02-490-7456

공하지 않은 식품에도 존재한다. 생식품(raw food) 특히 어류, 육류 등은 그들의 대사능력(생물전환력)으로 인해 PAHs 오염도가 낮지만, 굽기·튀기기·볶기 등의 조리·가공 과정에 의해 생성된다. 야채, 과일류 등은 대기입자의 침착 또는 오염된 토양에서의 재배 등으로 인한 오염이 문제인 것으로 판단된다(4-5).

최근 우리나라에서도 올리브유, 참기름, 들기름, 고추씨기름, 옥수수기름 등 다수의 압착식용유와 정제 식용유에서 이 벤조피렌이 권장기준치인 2.0 µg/kg 이상 검출되어 식품의약품안전청에서는 이의 함량을 관리하고 저감화하기 위하여 2008년 식용유지에 대하여 이 성분의 권장규격 기준을 규격기준으로 설정하기에 이르렀다. 그러나 근본적인 문제점은 이들 제품의 제조업소에서는 저감화를 위한 구체적인 방안 및 생성경로에 대하여 기본적인 지식을 갖고 있지 못한 형편이며, 식품의약품안전청 역시 저감화 방안 및 이의 정확한 생성경로에 대하여 확실한 데이터 베이스 구축이 되어 있지 못한 상황인 것으로 파악되고 있다.

이에 본 연구에서는 참기름, 들기름을 고유의 독특한 향미특성은 그대로 유지하며 벤조피렌 함유량을 최소화 할 수 있는 제조공정을 확립하여 안심하고 섭취할 수 있는 방안을 모색해 보고자 하였다.

재료 및 방법

재료

본 실험에서 원료로 사용한 참깨와 들깨는 각각 산지별로 선정하였다. 즉, 경기도 용인 지역에서 재배된 국내산과 중국산 및 인도산을 구매하여 사용하였다. 이와 함께 대부분 개방형 볶음기-착유기를 이용하여 참기름, 들기름을 생산하는 재래시장 제품과 대형마트에서 판매되고 있는 밀폐형 볶음기-착유기를 이용하여 제조하는 대기업 생산 참기름(오뚜기, 백설, 해표) 시료를 구매하여 비교군으로 활용하였다.

볶음 방법의 차별화

앞의 참기름, 들기름의 채유 및 정제에서 행한 모든 방법을 동일하게 처리하고 볶음 과정에서 볶음기의 가동조건을 차별화하여 볶음조건이 벤조피렌 함량에 미치는 영향을 고찰하고자 하였다. 즉, 볶음 시 볶음기의 뚜껑을 완전히 열어 놓고 볶은 것과 뚜껑을 완전히 밀폐시켜 밀폐공간에서 볶는 것으로 차별화하였다.

참깨, 들깨로부터 기름의 채유

원료 참깨, 들깨를 각각 물로 세척한 후 건조하고 소형 볶음기를 이용하여 내부 최고온도 120, 150, 200, 220°C, 볶음시간 15, 20, 25분의 조건으로 볶았다. 볶은 참깨, 들깨

를 소형 압착기(Expeller, 2002M, Yongjin, Seoul)를 이용하여 기름을 채유하였다.

기름 중에 함유된 찌꺼기 성분의 원심분리 및 여과

찌꺼기 성분을 그대로 함유하고 있는 참기름, 들기름을 상온으로 냉각한 다음 원심분리기(Centrifuge, Hanil Sci. Ins., MF550)를 이용하여 2,000 rpm에서 30분간 원심분리하여 불용성 찌꺼기 성분을 제거한 맑고 투명한 참기름, 들기름을 얻었다. 한편, 여과법은 찌꺼기 성분을 그대로 함유하고 있는 참기름, 들기름에 1, 3, 5 % (w/w)의 규조토를 혼합하고 105°C로 가온처리한 후 여과포를 이용한 여과를 행하여 불용성 혼합물을 제거한 맑고 투명한 참기름, 들기름을 얻었다. 비교군으로 규조토여과와 동일한 방법으로 규조토 대신 활성탄소를 이용한 여과 및 규조토-활성탄소 50:50 (w/w) 혼합분을 이용한 여과를 실시하였다.

참깨, 들깨의 벤조피렌 함량 측정용 시료의 조제

참깨, 들깨에 함유되어 있는 벤조피렌 함량 측정을 위한 시료의 전처리는 분쇄한 참깨, 들깨 각 50 g에 ethyl ether 500 mL을 가하고 12시간 동안 일체의 열처리 없이 기름성분을 추출하였다. Ethyl ether-기름이 섞인 혼합물을 진공 감압농축하여 얻어진 기름성분을 시료로 사용하였다.

분석시료의 추출

참기름, 들기름 시료 10g을 정량하고 n-hexane 100 mL에 녹여 분액깔때기에 옮기고 N,N-dimethylformamide-water(9:1, v/v) 50 mL를 넣어 심하게 흔들어 섞은 후 정치하여 N,N-dimethylformamide-water층을 다른 분액깔때기에 옮겼다. n-Hexane층에 N,N-dimethylformamide-water 25 mL씩을 넣고 위와 같이 2회 반복하여 N,N-dimethylformamide-water층을 위의 분액깔때기에 합하였다. 이 층을 1% sodium sulfate 용액 100 mL로 희석한 후 n-Hexane 50 mL를 넣고 심하게 흔들어 섞은 후 정치하여 n-hexane층을 분액깔때기에 옮겼다. N,N-dimethylformamide-water층에 n-hexane 35 mL씩을 넣고 위와 같이 2회 반복하여 n-hexane층을 위의 분액깔때기에 합하였다. 여기에 물 40 mL씩을 넣고 심하게 흔들어 섞은 후 정치하여 물 층을 버리는 조작을 2회 반복하였다. n-Hexane층을 무수황산나트륨을 넣은 1PS 여과지로 여과하였다. 다시 n-hexane 20 mL로 분액깔때기를 씻고 이 액으로 여과지의 잔류물을 씻는 조작을 2회 반복하여 여과하였다. 여액을 합쳐 40°C 이하의 수욕상에서 감압하여 약 2 mL로 농축하였다.

Benzopyrene 함량의 정량

활성화시킨 Sep-Pak Florisil cartridge에 시험용액을 1 mL/min의 속도로 가하였다. 이어서 n-hexane 10 mL와 n-hexane/dichloromethane(3:1, v/v) 8 mL로 용출시켜 전량

을 40°C 이하의 수욕상에서 질소가스하에 거의 날려 보낸 후 잔사를 acetonitril에 녹여 전량을 10 mL로 하여 이를 0.45 µm의 membrane filter로 여과한 것을 시험용액으로 하였다. 시료용액 50 µL를 형광검출기가 내장된 HPLC (Agilent Technologies, 1200 Series, Germany)에 주입하고, acetonitril-water(80:20, w/w) 혼합용매를 이동상으로 하여 1 mL/min의 속도로 검출기 파장 294 nm, 형광파장 404 nm에서 분석하였다. 이 때 벤조피렌의 양은 아래의 식으로 계산하였다.

$$\text{Benzo(a)pyrene(ng/g)} = \text{표준용액의 농도(ng/mL)} \times \text{PA/PS} \times 1/S$$

PS : 표준용액의 봉우리 면적
 PA : 시험용액의 봉우리 면적
 S : 시료채취량(g)

통계처리

본 연구에서 얻어진 데이터는 상호간에 편차가 크게 발생하여 그 범위를 별도로 표시한 후 SPSS통계 프로그램 (version 10.0)을 이용하여 분석하였으며, 처리의 결과는 평균 표준편차로써 나타내었다.

결과 및 고찰

참깨, 들깨 중에 함유되어 있는 벤조피렌 함량

참기름과 들기름의 제조과정 중 벤조피렌의 생성경로를 추적하기 위하여 각각 국내산과 수입산(중국산, 인도산) 참깨 및 들깨를 구입하여 이에 함유되어 있는 벤조피렌 함량을 측정된 결과는 Table 1과 같다. 즉, 산지별 및 시료별로 큰 차이가 있었으나 전체적으로 참깨에 0.09~0.31 µg/kg, 들깨에는 0.12~0.16 µg/kg의 벤조피렌이 검출되었다. 이로 부터 참기름, 들기름의 제조과정 중 볶음, 압착과정에서의 열처리에 의하여 이 물질이 생성되는 것만이 아니라 원재료인 이들 종실에 일부의 벤조피렌이 함유되어 있음을 확인할 수 있었다.

Table 1. Contents of benzo(a)pyrene in domestic and imported sesame and perilla seeds

Sample	Korea		China	India	Sudan
	Yongin	Kimcheon			
Sesame seed	0.27±0.26	0.09±0.12	0.18±0.21	0.31±0.28	0.06±0.13
Perilla seed	0.16±0.24	0.12±0.08	0.26±0.17	0.47±0.23	0.15±0.11

참깨, 들깨의 볶음 공정과 벤조피렌 생성간의 상관관계

소형 볶음기(roaster, 동광유압(주))를 이용하여 Table 2와 같이 볶음온도와 볶음시간을 차등화하여 참깨, 들깨 종실

을 볶은 후 이에 함유되어 있는 벤조피렌 함량을 측정된 결과는 Table 2와 같다. 즉, 볶음시간에 관계없이 150°C 이하의 온도에서 볶음을 행한 시료군에서는 볶은참깨에 1.26~1.52 µg/kg, 볶은들깨에는 1.52~1.67 µg/kg의 벤조피렌 함량을 보여 이 과정에서 일정량의 벤조피렌이 생성되는 것으로 나타났다. 그러나 220°C의 고온에서 처리한 시료군에서는 볶은참깨는 1.87~2.47 µg/kg, 볶은들깨는 2.12~2.43 µg/kg의 벤조피렌 함량을 나타내어 볶음온도가 벤조피렌 생성에 큰 영향을 미치는 인자인 것으로 확인되었다. 상대적으로 볶음시간에 따른 벤조피렌 함량의 변화는 전체적으로 큰 변화를 보이지 않아 거의 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

Table 2. Contents of benzo(a)pyrene in roasted sesame and perilla seeds

Sample	Roasting temperature(°C)	Korea				
		Yongin	Kimcheon	China	India	Sudan
Sesame seed	150	1.52±0.21	1.32±0.37	1.28±0.46	1.35±0.29	1.26±0.75
	220	2.47±1.02	1.98±0.81	2.08±0.83	2.47±0.72	1.87±0.63
Perilla seed	150	1.67±0.44	1.58±0.51	1.56±0.39	1.63±0.50	1.52±0.67
	220	2.34±0.98	2.12±1.34	2.43±0.88	2.39±1.14	2.14±0.92

시중 판매 참기름, 들기름의 벤조피렌 함량

국내 재래시장 및 대형매장에서 판매되고 있는 참기름, 들기름을 수거하여 이에 함유되어 있는 벤조피렌 함량을 측정된 결과는 Table 3과 같다. 즉, 용인, 김천, 제천, 김제지역의 재래시장에서 수거한 참기름, 들기름의 벤조피렌 함량은 각각 0.02~0.07 µg/kg 및 0.03~0.06 µg/kg으로 아주 낮은 수준이었다. 상대적으로 대형매장에서 판매되고 있는 업체에서 생산한 참기름, 들기름의 벤조피렌 함량은 각각 1.06~3.87 µg/kg 및 1.65~4.52 µg/kg으로 재래시장 제품들에 비하여 높을 뿐만 아니라 2.0 µg/kg 이하의 규격기준을 초과하는 제품이 50%를 차지하는 수준이었다. 이러한 결과는 참깨, 들깨의 볶음 및 채유과정에서 기계설비의 형태, 일정한 작업조건의 설정 등 여러 조건상 재래시장 제품에서 벤조피렌 함량이 높을 것으로 막연히 추측했던 것과는 정반대의 중요한 결과가 나타났다.

Table 3. Contents of benzo(a)pyrene of sesame oil and perilla oil samples in domestic sample oils

Sample	Traditional market product				Company product			
	Yongin	Kimcheon	Jecheon	Kimjae	A	B	C	D
Sesame oil	0.02±0.05	0.03±0.06	0.07±0.08	0.05±0.05	1.06±0.97	3.87±1.31	2.06±1.04	1.88±0.92
Perilla oil	0.05±0.04	0.04±0.05	0.06±0.05	0.03±0.06	4.52±2.03	2.94±2.32	1.65±1.30	1.74±1.57

참깨, 들깨의 볶음 공정이 참기름, 들기름에서의 벤조피렌 생성에 미치는 영향

참깨, 들깨를 각각 물로 세척한 후 건조하고, 볶음조건을 220℃에서 20분 및 120℃에서 60분간으로 차등화하여 볶은 다음 압착기(Expeller, 2002M, Yongjin, Seoul)를 이용하여 기름을 채유하였다. 이 때, 압착기의 내부온도는 200℃로 고정하였다. 이는 200℃ 이하의 온도조건에서는 정상적인 채유가 불가능하였으며, 가능한 한 낮은 온도조건을 설정하기 위하여 200℃를 채택하게 되었다. 이러한 과정을 거쳐 얻어진 참기름, 들기름에 함유된 찌꺼기 성분을 여과포 여과 및 침전분리에 의하여 제거한 후 최종적으로 얻어진 참기름, 들기름 및 이 과정에서 얻어진 각종 부산물들에 함유된 벤조피렌 함량을 측정된 결과는 Table 4와 같다. 즉, 참기름의 경우 초기 참깨에는 0.18 µg/kg의 벤조피렌이 함유되어 있었으나 건조 후 0.21 µg/kg, 220℃에서 20분 동안 볶은 후에는 2.08 µg/kg가 검출되었다. 이를 압착하여 얻어진 원유 중에서는 3.68 µg/kg, 얻어진 박 중에는 0.04 µg/kg이 함유되어 있었다. 이 원유를 이용하여 단순 여과포 여과를 행한 후에는 3.45 µg/kg으로 일부 감소하였으며, 여과 박에는 0.19 µg/kg이 잔류하였다. 이와 같이 얻어진 참기름을 3일간 침전분리한 결과 얻어진 참기름에는 3.07 µg/kg, 분리된 분리물에는 0.64 µg/kg의 벤조피렌이 함유되어 있었다. 이와 같은 현상은 들기름에서도 거의 유사한 경향을 나타내어 초기 들깨에는 0.26 µg/kg의 벤조피렌이 함유되어 있었으나 침전분리 후 최종적으로 3.71 µg/kg의 벤조피렌이 함유되어 있는 들기름을 얻을 수 있었다. 따라서 이러한 기존의 제조방법에 의한 경우 최종 제품에서 2.0 µg/kg 이하의 벤조피렌이 함유된 참기름, 들기름을 얻기는 어려웠으며, 볶음-착유-여과 등 각 공정상에서 많은 개선이 이루어져야 함을 쉽게 알 수 있었다.

Table 4. Contents of benzo(a)pyrene in oil and by-products to sesame and perilla oil

Sample	Sesame oil	Perilla oil
Seed	0.18±0.21	0.26±0.17
Dried seed	0.21±0.36	0.36±0.25
Roasted seed(at 220℃)	2.08±0.83	2.43±0.88
Crude oil	3.68±1.08	4.64±1.45
Meal	0.04±0.03	0.06±0.06
Filtering oil	3.45±0.92	3.84±1.14
Filter cake	0.19±0.11	0.42±0.28
Precipitated oil	3.07±0.76	3.71±0.96
Precipitated sudge	0.64±0.37	0.73±0.49

볶음-압착공정의 차이가 참기름, 들기름에서의 벤조피렌 함량에 미치는 영향

참깨, 들깨의 볶음, 압착공정에서 조건에 따른 차이는

있지만 다량의 벤조피렌이 생성되는 것으로 확인되어 이 두 공정을 Table 5와 같이 두 가지 형태로 분류하여 실시하였다. 즉, 볶음온도를 각각 220, 170, 120℃, 볶음시간을 각각 20, 35, 60분으로 차등화 한 후 하나의 처리군은 볶음-압착공정을 모두 완전 개방형으로 실시하고, 다른 하나는 볶음기와 압착기를 연결한 완전 밀폐형에서 실시하여 각각의 참기름, 들기름을 얻었다. 이들 시료유에 함유되어 있는 벤조피렌 함량은 동일한 공정을 행하였음에도 불구하고 개방형 공정에서 얻어진 기름 중에 함유되어 있는 벤조피렌 함량은 참기름 0.03~0.63 µg/kg, 들기름 0.07~0.56 µg/kg, 밀폐형 공정에서 얻어진 기름에서는 각각 참기름 0.23~3.68 µg/kg, 들기름 0.19~4.64 µg/kg으로 큰 차이를 나타내었다. 이와 같은 벤조피렌 함량의 차이는 볶음 및 압착과정에서 발생하는 연기성분에 의한 것으로 판단된다. 즉, 개방형 공정에서는 발생한 연기가 대기 중으로 분산되어 최종 기름에는 거의 영향을 미치지 않는 반면 밀폐형 공정에서는 발생한 연기가 기름 중에 흡입되어 상대적으로 높은 벤조피렌 함량을 나타내는 것으로 추정할 수 있다. 따라서 참기름, 들기름에서 최종제품 중 벤조피렌 함량을 감소시키기 위해서는 밀폐형 보다 개방형 공정이 바람직한 것으로 밝혀졌다.

그러나 실제 공장단위 생산공정에서는 볶음-압착공정을 완전 개방형으로 행한다는 것은 작업환경, 대기오염 및 작업자의 건강문제 등을 종합적으로 고려할 때 많은 제약을 받을 수 밖에 없다. 이에 밀폐형 공정에서 본 작업을 수행하고 외부의 공기를 내부로 주입하여 발생한 연기를 강제로 배기시킨 결과 개방형 작업결과와 거의 유사한 결과를 얻을 수 있었다.

Table 5. Changes of contents of benzo(a)pyrene at different roasting condition in sesame and perilla oil

Sample	Open type			Closed type		
	Temperature (°C)	Time (min)	B(a)P	Temperature (°C)	Time (min)	B(a)P
Sesame oil	220	20	0.63±0.09	220	20	3.68±1.08
	170	35	0.45±0.12	170	35	2.04±1.12
	120	60	0.03±0.04	120	60	0.23±0.34
Perilla oil	220	20	0.56±0.05	220	20	4.64±1.45
	170	35	0.51±0.38	170	35	2.28±1.36
	120	60	0.07±0.05	120	60	0.19±0.27

저온처리 볶음-압착공정이 참기름, 들기름에서 벤조피렌 함량에 미치는 영향

이상에서 살펴본 바와 같이 정상적인 밀폐형 공정에서 볶음-압착공정을 연속적으로 실시하였을 경우에는 대부분의 경우 벤조피렌 함량 규격기준인 2.0 µg/kg을 초과함에

따라 인위적으로 개방형 조건 하에서 볶음온도를 220, 120°C로 하고, 후속작업인 압착공정에서도 압착기 내부온도를 200°C로 설정하여 참기름, 들기름을 얻었다(Table 6). 이 과정에서의 문제점은 여과까지 끝낸 최종제품에 해당하는 참기름, 들기름 수율이 위의 볶음온도 220°C(압착온도 200°C) 처리군의 43.58%, 38.92% 보다 120°C에서 현저히 낮은 각각 38.54%, 34.75%를 나타내었다. 열처리의 약화에 따라 산가는 각각 2.13, 1.98에 비하여 월등히 낮은 1.52, 1.36으로 나타났고, 과산화물가도 유사한 경향을 보였다. 뿐만 아니라 색상 및 고유의 향미가 큰 차이를 보여 볶음온도를 120°C로 처리한 경우는 참기름, 들기름에서 각각 13.2Y/1.8R, 13.3Y/1.3R을 나타내어 거의 정제유 수준을 나타내었다. 또한, 참기름, 들기름 고유의 고소한 향은 거의 없고 독특한 풀비린내(bean flavor)가 발생하여 정상적인 참기름, 들기름 제품을 얻을 수가 없는 것으로 확인되었다. 상대적으로 벤조피렌 함량은 크게 저감화 되어 120, 220°C 처리군에서 참기름, 들기름 각각 0.03 µg/kg, 0.06 µg/kg 및 0.59 µg/kg, 0.52 µg/kg를 나타내어 분명한 차이를 나타내었다.

참깨, 들깨의 건조 및 볶음과정에서 강제배기를 강화하고, 120~140°C의 저온가열처리로 벤조피렌의 생성을 최대한 억제할 수 있는 것으로 보고(7,8)하고 있다. 그러나 이 경우 참기름, 들기름에서 고유의 강한 향과 짙은 색상의 발현이 어려워 이는 현실적으로 적용이 불가능한 실정이다. 이에 압착 후 활성탄 여과 또는 활성탄 cartridge를 이용한 여과법이 가장 현실적으로 가능한 방안으로 판단된다. 이러한 결과는 Kim 등(6)이 시판 대두유를 180±5°C, 200±5°C, 300±5°C에서 50시간 동안 가열하며 벤조피렌 함량의 변화를 측정된 결과에서도 유사하게 나타난 것으로 보고된 바 있다. 즉, 초기 시료유에는 0.664 ppb가 함유되어 있었다. 이를 180±5°C에서 10, 20, 30, 50시간 가열한 후에는 각각 0.391, 0.692, 0.451, 0.372 ppb가 검출되었고, 200±5°C와 300±5°C에서 가열했을 때는 10시간 후 0.884, 0.446ppb, 20시간 후 0.512, 0.706 ppb, 30시간 후 0.479, 0.607 ppb, 50시간 후에는 0.367, 0.247 ppb 였다고 보고한(6) 바 있다.

한편, 이러한 가혹조건에서의 가열처리에 의한 벤조피렌 생성과 산패도 변화 사이에는 일정한 상관관계를 나타내지 않았다고 한다.

후처리가 참기름, 들기름의 벤조피렌 함량에 미치는 영향

참기름, 들기름에 함유된 벤조피렌의 감소화 방안을 찾아보기 위하여 원심분리에 의한 찌꺼기 성분의 완전분리, 규조토, 활성탄소 및 규조토-활성탄소 혼합분을 이용한 여과 등 다양한 방법을 시도한 결과는 Table 7과 같다. 결과적으로 밀폐식 볶음-압착법에 의하여 참기름, 들기름을 여과 및 침전분리 한 후 다시 원심분리 하는 것은 거의 효과가 없었다. 즉, 처리 전 각각 3.68 µg/kg, 4.64 µg/kg의 벤조피렌을 함유하고 있는 원유를 Fig. 2와 같이 2,000rpm에서 20분간 원심분리한 후 얻어진 시료에서는 각각 3.23 µg/kg, 4.07 µg/kg이 잔류하였다. 한편, 이들 원유를 105°C로 가온하고 여기에 1.5%(w/w)의 규조토를 처리하여 여과한 결과 각각 3.01 µg/kg, 3.87 µg/kg으로 나타나 거의 효과가 없는 것으로 나타났다. 그러나 활성탄소를 기름 대비 1.5%(w/w) 처리하여 동일한 과정을 거친 결과는 각각 0.31 µg/kg, 0.42 µg/kg으로 그 제거효과는 우수하였다. 상대적으로 규조토-활성탄소 혼합분을 이용한 여과처리 결과는 처리 후 각각 2.16 µg/kg, 2.94 µg/kg으로 미약한 효과를 나타내는데 그쳤다. 따라서 이 방법들 중에서는 활성탄소 여과법이 가장 우수한

Table 7. Removal effects of benzo(a)pyrene through each treating methods

Sample	Initial	CF ¹⁾	DF ²⁾	AF ³⁾	D-AF ⁴⁾
Sesame oil	3.68±1.08	3.23±1.25	3.01±1.24	0.31±0.06	2.16±1.46
Perilla oil	4.64±1.45	4.07±1.52	3.87±1.93	0.42±0.08	2.94±1.81

¹⁾CF : Centrifugation at 2,000rpm during 20min,

²⁾DF : Filtering used for 1.5%(w/w) diatomite treating

³⁾AF : Filtering used for 1.5%(w/w) active carbon treating,

⁴⁾D-AF : Filtering used for 1.5%(w/w) diatomite active carbon mixture(50:50,w/w) treating.

Table 6. Physicochemical characteristics and final yield of sesame and perilla oils obtained at different temperature by open type roasting

	Sesame oil				Perilla oil			
	Roasting at 220°C		Roasting at 120°C		Roasting at 220°C		Roasting at 120°C	
	Crude oil	Filtered oil	Crude oil	Filtered oil	Crude oil	Filtered oil	Crude oil	Filtered oil
Final yield(%)	45.36	43.58	39.65	38.54	40.57	38.92	36.09	34.75
Acid value	2.45±0.28	2.13±0.31	1.75±0.73	1.52±0.42	2.18±0.36	1.98±0.52	1.44±0.41	1.36±0.39
Peroxide value (meq/kg)	1.07±0.45	0.95±0.36	0.94±0.21	0.72±0.28	1.25±0.54	1.01±0.36	0.77±0.39	0.64±0.31
Lovibond color (133.4mm cell, Yellow/Red)	54.1±0.4/	50.6±0.5/	13.7±0.5/	13.2±0.6/	44.6±0.6/	41.4±0.5/	13.5±0.4/	13.3±0.4/
Flavor	*****	***	Greenish/beany odor		*****	****	Greenish/beany odor	
B(a)P(µg/kg)	0.63±0.09	0.59±0.06	0.03±0.04	0.03±0.02	0.56±0.05	0.52±0.03	0.07±0.05	0.06±0.03

결과를 나타내는 것으로 확인되었다. 그러나 이 방법은 벤조피렌의 감소화에는 효과가 있었지만 큰 문제점이 발견되었다. 즉, 활성탄소에 의한 여과과정에서 벤조피렌만 선택적으로 제거되는 것이 아니라 참기름, 들기름이 가지고 있던 고유의 색상 및 향의 대부분이 소실되는 것으로 확인되었다. 따라서 본 연구에서 시도하였던 4가지의 감소화 방안은 모두 참기름, 들기름에서는 적절하지 못한 것으로 확인되었다. 우리나라에서 참기름, 들기름은 영양적 가치 등 보다는 고유의 향미특성으로 인하여 애용되고 있으며(9), 이에 따라 향미특성 및 산화안정성에 관한 다수의 연구(10-15)와 독성학적 연구(16) 등이 주로 수행된 바 있어 벤조피렌의 제거와 동시에 이 부분에 대한 고려를 하지 않을 수 없는 것이 우리의 현실이다.

요 약

참기름, 들기름에서 벤조피렌의 생성경로 및 감소화 방안을 확립하고자 본 연구를 시도하였다. 산지 및 종류에 따라 다소간의 차이는 있었으나 근본적으로 국내산 및 수입산 참깨, 들깨에는 각각 0.06~0.31 µg/kg 및 0.12~0.47 µg/kg의 벤조피렌이 함유되어 있었다. 이 참깨, 들깨를 220°C에서 20분간 볶은 후에는 각각 1.87~2.47 µg/kg 및 2.12~2.43 µg/kg의 벤조피렌이 검출되었고, 이를 압착한 후 얻어진 기름 중에서는 각각 3.68 µg/kg 및 4.64 µg/kg의 벤조피렌이 검출되었다. 이는 볶음-압착공정을 밀폐형으로 수행할 경우에는 외부의 공기를 강제로 주입하여 생성된 연기를 강제 배출시키는 것이 효과적이었다. 참기름, 들기름에 함유된 벤조피렌을 제거하기 위하여 원심분리에 의한 찌꺼기 성분의 완전분리, 규조토, 활성탄소 및 규조토-활성탄소 혼합분을 이용한 여과 등 다양한 방법을 시도해 보았으나 활성탄소에 의한 여과법에서만 감소화 효과가 나타났다. 동일한 공정을 개방형으로 수행할 경우에는 각각 0.63 µg/kg 및 0.56 µg/kg이 검출되는데 볶음 공정에서 발생한 연기가 기름 중에 흡입되는 것으로 확인되었다. 따라서 개방형 공정에 의한 경우 권장규격기준인 2.0 µg/kg 이내의 참기름, 들기름을 생산할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 2007년도 서일대학 학술연구비 지원에 의해 수행된 결과로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Tilgner, D.J. and Daun, H. (1969) Polycyclic aromatic hydrocarbons in smoked foods. *Residue Rev.*, 27, 19-41

2. Gunther, F.A. and Buzzetti, F. (1965) Occurrence, isolation and identification of polynuclear hydrocarbons as residues. *Residue Rev.*, 23, 90-113

3. Shubik, P. and Hartwell, J.L. (1957) Survey of compounds which have been tested for carcinogenic activity. Publ. No. 149, US Public Health Service, Washington, DC

4. Tilgner, D.J. (1970) Food in a carcinogenic environment. *Food Manuf.*, 87(1), 47-50

5. Aaenni, E.D. and Fischbach, H. (1972) Trace polycyclic aromatic drocarbons analysis, the contribution of chemistry to food supplies. IUPAC, Butterworth, London, 209-215

6. Kim, I.S., Ahn, M.S. and Jang, D.K. (1993) A study on the occurrence of benzo(a)pyrene in fats and oils by heat treatment(I). *Korean J. Soc. Food Sci.*, 9, 323-328

7. Korea Food & Drug Administration (2006) Open form data "Control program of benzopyrene in foods"

8. Korea Food & Drug Administration (2007) Control Program of food poisoning and poisoning and benzopyrene in foods

9. Oh, M.J. (1993) Effects of roasting condition of sesame seed on oxidation stability in sesame oil. Thesis of master degree, Korea University

10. Fukuda Y., Nakata M., Osawa. T. and Namiki. M. (1986) Chemical aspects of the antioxidative of roasted sesame oil, and the effects of using the oil for frying. *Agric. Biol. Chem.*, 50, 857-862

11. Fukuda, Y., Osawa, T., Namiki. M. and Ozaki, T. (1985) Studies on antioxidative substances in sesame seed. *Agric. Biol. Chem.*, 49, 301-304

12. Min, Y.K. and Jeong H.S. (1995) Optimization of batch expression of sesame oil. *J. Korean Soc. Food Nutr.*, 24, 785-789

13. Lee, Y.G., Lim, S.U. Kim, J.O. (1993) Influence of roasting conditions on the flavor quality of sesame seed oil. *J. Korean Agric. Chem. Soc.*, 36, 407-415

14. Kim, H.W. (2000) Studies on the antioxidative compounds of sesame oils with roasting temperature. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 32, 246-251

15. Kim, H.W., Choi, C.U. and Woo, S.J. (1998) Changes of volatile flavor compounds in sesame oils during industrial process. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 30, 739-744

16. Park, W.O., Lee, Y. and Sung, N.E. (1974) Studies on the toxic effect of sesame hulls in the diet of Albino rats. *Korean J. Soc. Food Sci.*, 6, 147-151