

조리어패류 중 다환방향족탄화수소 분석

허수정* · 박성국 · 진선희 · 최동미

식품의약품안전청 신중유해물질과
(2009. 1. 7. 접수. 2009. 1. 21. 승인)

Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in cooked fish and shellfish

Soojung Hu*, Sungkuk Park, Sunhee Jin and Dongmi Choi

New Hazard Chemical Division, Korea Food & Drug Administration
#194 Tongil-Ro, Eunpyung-Gu, Seoul 122-704, Korea

(Received January 7, 2009; Accepted January 21, 2009)

요 약: 조리 어패류 중 8종의 PAHs 실태파악을 위하여 어류 168건, 패류 40건을 분석하였다. 시료를 알칼리분해하여 n-hexane으로 추출하고 세척한 후 Sep-Pak Florisil Cartridge로 정제하여 HPLC/FLD로 정량 분석하였다. 각각의 PAHs에 대한 회수율은 약 88~112%였다. 조리어류에서 개별 PAH 평균 농도는 benzo(a)anthracene 불검출, chrysene 불검출, benzo(b)fluoranthene 0.0009 µg/kg, benzo(k)fluoranthene 불검출, benzo(a)pyrene 0.01 µg/kg, dibenzo(a,h)anthracene 불검출, benzo(g,h,i)perylene 불검출, indeno(1,2,3-c,d)pyrene 불검출이었다. 조리패류에서 개별 PAH 평균 농도는 benzo(a)anthracene 1.84 µg/kg, chrysene 3.51 µg/kg, benzo(b)fluoranthene 0.81 µg/kg, benzo(k)fluoranthene 0.38 µg/kg, benzo(a)pyrene 0.39 µg/kg, dibenzo(a,h)anthracene 0.04 µg/kg, benzo(g,h,i)perylene 0.20 µg/kg, indeno(1,2,3-c,d)pyrene 불검출이었다.

Abstract: The following concentrations of some PAHs were investigated; [benzo(a)anthracene, chrysene, benzo(b)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene, benzo(a)pyrene, dibenzo(a,h)anthracene, benzo(g, h, i)perylene, indeno(1,2,3-c,d)pyrene] in fish(n=168) and shellfish(n=40). The methodology involved saponification and extraction with n-hexane, clean-up on Sep-Pak Florisil Cartridges and determination by HPLC/FLD (High Performance Liquid Chromatograph/Fluorescence Detector). Overall method recoveries for 8 PAHs spiked into these products ranged from 88 to 112%. The mean level of benzo(a)anthracene, chrysene, benzo(b)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene, benzo(a)pyrene, dibenzo(a,h)anthracene, benzo(g,h,i)perylene and indeno(1,2,3-c,d)pyrene in cooked fish was ND, ND, 0.0009, ND, 0.01, ND, ND, ND and in cooked shellfish was 1.84, 3.51, 0.81, 0.38, 0.39, 0.04, 0.20, ND, respectively.

Key words : polycyclic aromatic hydrocarbons, cooked fish, cooked shellfish, HPLC/FLD

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)2-380-1665 Fax : +82-(0)2-382-4892

E-mail : sjhu@kfda.go.kr

1. 서 론

PAHs의 발생원은 매우 다양하며 모든 탄수화합물의 연소 과정에서 생성될 수 있다. 대표적 발생원으로 화석연료를 사용하는 산업 공정, 자동차 연료 및 배출가스, 나무의 연소, 담배 및 그을린 음식 등과 같은 인위적 발생원과 화산, 산불, 원유 등 자연적 발생원을 들 수 있으며 인위적 발생원이 훨씬 많은 양의 PAHs를 생성하고 있다.^{1,2} 특히 석탄연소 배출물, 자동차 연료 및 배출가스, 자동차 폐오일, 담배연기 등과 같은 환경오염으로 인해 어패류, 농산물 등 조리·가공하지 않은 식품에도 PAHs가 존재하며 식품에서는 고온 조리·가공 시 식품의 주성분인 탄수화물, 단백질, 지방 등이 분해되어 생성되기도 한다. 특히 PAHs 중 벤조피렌은 국제암연구소 IARC (International Agency for Research on Cancer)에서 1989년에 1차 독성평가를 하였고, 2006년 8월 재평가를 하여 인체발암물질인 Group 1으로 분류하였다. 발암등급은 분류 기관 (WHO/IARC, U.S. EPA/IRIS 등)에 따라 다소 차이는 있으나 일반적으로 5등급으로 분류된다. IARC체계의 Group 1은 인체발암물질(carcinogenic to human), Group 2A는 발암가능물질(probably carcinogenic to human), Group 2B는 발암우려물질(possibly carcinogenic to human), Group 3은 인체발암물질로 분류할 수 없는 물질(not classifiable as to its human), Group 4는 인체 비발암물질(probably not carcinogenic to human)로 구분하고 있다. 제외국에서는 벤조피렌의 주요 노출원인 조리된 육류, 어류 및 식용유지 등에 대하여 벤조피렌 검출 수준을 조사하여 식품을 통한 벤조피렌 노출수준을 평가하고 있으며 EU 등 몇몇 국가에서는 훈연식품(smoked food), 식용유지 등에 대한 벤조피렌 기준을 설정하여 관리하고 있다. 또한, 발암성에 근거하여 캐나다(8종) 및 미국 EPA(16종) 등에서는 PAHs 중 우선순위대상을 선정하여 식품 및 환경 중 PAHs를 모니터링하고 있으며 식품의약품안전청에서는 지금까지 실태 조사한 식품 중 벤조피렌 모니터링 자료를 근거로 식용유지 중 벤조피렌 기준 및 실험방법을 고시(식품의약품안전청공고 제2007-71호)하였다.³

본 연구에서는 어패류에 대한 조리 전·후의 PAHs 실태 파악 및 조리식품에 대한 PAHs 모니터링자료 축적으로 식품의 안전관리를 위한 정책의 기초자료로 제공하고자 한다.

2. 실험

2.1. 시약 및 기구

분석에 사용되는 시약은 Wako Pure Chemical Industries Inc. (Japan) 및 Merck Inc. (USA) 등에서 HPLC급이나 잔류농약용을 구매하였다. 표준물질인 8종의 PAHs는 Chem Service Inc. (USA), 내부표준물질인 3-메틸콜란트렌은 Supelco Inc. (USA)에서 구매하였다. 추출가열기는 EME series (Barnsted, USA), 회전 감압농축기는 EYELA (Tokyo Rikakikai Co. Ltd., Japan), 질소농축기는 Turbo Vap (Zymark, USA)를 사용하였다. 또한 시료의 정제과정에서는 Supelco의 Visiprep Solid Phase Extraction Vacuum Manifold를 사용하였고 Sep-Pak Florisil Cartridge는 Waters Inc. (Ireland) 1g을 사용하였다.

2.2. 기기

고속액체크로마토그래프(High Performance Liquid Chromatograph) 및 형광검출기(Fluorescence Detector)는 Model 1100 series (Agilent, USA)를 사용하였으며, 컬럼은 Supelguard LC-18 (Supelco, USA)을 장착시킨 LC-PAH column (25 cm×4.6 cm, I.D. 5 µm, Supelco, USA)을 사용하였다.

2.3. 실험

2.3.1. 대상물질

분석대상물질은 benzo(a)anthracene, chrysene, benzo(b)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene, benzo(a)pyrene, dibenzo(a,h)anthracene, benzo(g,h,i)perylene, indeno(1,2,3-c,d)pyrene의 8종 PAHs로 선정하였으며 각 PAH에 대한 물리·화학적 성질은 Table 1에 나타내었다

2.3.2. 대상시료

국민 다소비식품 중 섭취량⁴이 많은 어류 7종, 폐류 4종의 조리 전·후 총 208시료를 대상으로 하였다 (Table 2).

2.3.3. 실험방법

2.3.3.1. 시료 조제

대상 어패류의 조리 전·후 PAHs 실태파악을 위해서는 레시피에 따른 일관된 조리가 요구되며 조리방법별 조리 조건 등을 측정하여 과학적으로 제시할 수 있는 전문기관의 연구수행이 필요함에 따라 PAHs 모

Table 1. Molecular formula and chemical properties of concerned PAHs

PAHs	Molecular formula	Molecular weight	Melting point (°C)	Boiling point (°C)	Vapor pressure (kPa, 25 °C)
Benzo(a)anthracene	C ₁₈ H ₁₂	228.30	157~167	435	1.5×10 ⁻⁸
Chrysene	C ₁₈ H ₁₂	228.30	252~256	441~448	5.7×10 ⁻¹⁰
Benzo(b)fluoranthene	C ₂₀ H ₁₂	252.32	167~168	481	6.7×10 ⁻⁸
Benzo(k)fluoranthene	C ₂₀ H ₁₂	252.32	198~217	480~481	2.1×10 ⁻⁸
Benzo(a)pyrene	C ₂₀ H ₁₂	252.32	177~179	493~496	7.3×10 ⁻¹⁰
Benzo(g,h,i)perylene	C ₂₂ H ₁₂	276.34	275~278	525	1.3×10 ⁻¹¹
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	C ₂₂ H ₁₂	276.34	162~163	-	ca 10 ⁻¹¹
Dibenzo(a,h)anthracene	C ₂₂ H ₁₄	278.35	266~270	524	1.3×10 ⁻¹¹

Table 2. List and average consumption of food samples

식품군	식품명	1일 평균섭취량 (g/day)
어 류	Mackerel (고등어)	5.8
	Yellow Croaker (조기)	3.5
	Alaska Pollack (명태)	3.3
	Hair Tail (갈치)	2.2
	Pacific Saury (꽁치)	1.2
	Spanish Mackerel (삼치)	0.6
	Herring (청어)	0.1
	Sub Total (Average)	16.7
패 류	Short-necked Clam (바지락)	2.3
	Sea Mussel (홍합)	0.3
	Granulated Ark (꼬막)	0.2
	Kind of Clam (백합)	0.2
	Sub Total (Average)	3
합 계	11종	19.7

니터링 대상 어패류의 레시피에 따른 조리 및 시료조제를 전문기관에 시험의뢰하여 수행하였으며 조제·소분된 시료는 분석 전까지 냉동 보관(-30 °C)하였다.

(1) 패류

(가) 구입한 패류를 1시간동안 물에 담가 해감시켜 30분 동안 물기를 뺀 후 가식부 총량이 300 g이 되도록 나누어 각각 raw 시료와 구이용 시료로 사용하였다.

(나) raw 시료는 패류의 껍질을 제거한 후 모두 모아 한꺼번에 분쇄기에 간 후 conical tube에 10 g씩 소분하였다.

(다) 구이용 시료는 껍질째로 석쇠위에서 가스불로 직화 구이를 하였다. 이 때 불의 세기는 중불의 동일 조건으로 조절되었지만 조개마다 종류가 다르고 크기가 달라 일정시간동안 굽는 것이 불가능하여 눈으로

확인하여 완전히 익어 거의 물기가 없는 상태까지 바삭 구웠다.

(라) 껍질을 제거한 후 모두 모아 한꺼번에 분쇄기에 간 후 conical tube에 10 g씩 소분하였다.

(2) 어류

(가) 구입한 어류의 머리, 꼬리, 내장을 제거하였다.

(나) raw 시료는 생선 5마리의 뼈를 제거한 가식부분을 모두 분쇄기에 갈아 conical tube에 10 g씩 소분하였다.

(다) 나머지 시료는 각 어류별로 표준레시피와 표준조리법에 따라 10마리는 후라이팬구이, 10마리는 그릴구이, 5마리는 조림을 하였다.

(라) 후라이팬구이한 생선 10마리는 모두 뼈를 제거하고 그 중 5마리는 껍질을 포함하고 나머지 5마리는 껍질을 제거한 후 각각 가식부만 모두 분쇄기에 갈아 conical tube에 10 g씩 소분하여 제조하였다.

(마) 그릴 구이한 생선 10마리는 모두 뼈를 제거하고 그 중 5마리는 껍질을 포함하고 나머지 5마리는 껍질을 제거한 후 각각 가식부만 모두 분쇄기에 갈아 conical tube에 10 g씩 소분하였다.

(바) 조림한 생선은 양념과 뼈를 최대한 제거하고 껍질부분을 포함하여 가식부분을 모두 분쇄기에 갈아 conical tube에 10 g씩 소분하였다.

2.3.3.2. 시료 전처리

냉동 보관한 시료를 실온으로 해동한 후 1M KOH-ethanol 용액 100 mL와 함께 flask에 넣고 내부표준물질로 3-methylcholanthrene(100 µg/kg) 1 mL를 첨가하였다. 이 때 공시료(blank)와 대조시료(QC)에도 1M KOH-ethanol 용액 100 mL와 내부표준물질(100 µg/kg) 1 mL를 넣고 대조시료에는 혼합표준용액(1 mg/kg) 100 µL를 첨가한 후 환류장치를 부착시켰다. 그리고 가열추출기(80 °C)에서 3시간 동안 알칼리 분

해시키고 신속히 냉각시켰다.

냉각 후 n-hexane 50 mL를 환류냉각기를 통하여 넣어주고 ethanol:n-hexane (1:1)용액 50 mL를 이용해서 분액여두에 옮겼다. 분액여두에 50 mL의 증류수를 넣고 진탕시켜 물층과 헥산층으로 분리시킨 후 n-hexane층을 분리하여 다른 분액여두에 받아두고 물층에 n-hexane 50 mL를 넣어 추출하는 과정을 두 번 반복하여 얻은 n-hexane층을 모두 합쳤다. n-hexane층을 증류수 50 mL로 3회 세척한 후 무수 Na₂SO₄를 통과시켜 탈수시키고 이 액을 회전감압농축기(40 °C, 수욕조)를 사용하여 약 1 mL까지 농축하였다.

Sep-Pak Florisil Cartridge (Waters, USA)를 dichloromethane 10 mL와 n-hexane 20 mL로 활성화한 후 사용하였다. 활성화시킨 Sep-Pak Florisil Cartridge에 시험용액을 가하여 n-hexane 5 mL와 n-hexane:dichloromethane (3:1) 15 mL로 차례로 용출시켰다. 정제가 끝난 용출액은 수욕조(35 °C)에서 질소가스로 농축한 후 잔사를 acetonitrile로 녹여서 전량을 1 mL로 하여 이를 0.45 µm membrane filter를 통과시켜 HPLC/FLD 용 시험용액으로 사용하였다.

2.3.3.3. 기기 분석

HPLC 컬럼은 LC-PAH column (25 cm×4.6 mm, I.D. 5 µm)를 사용하였으며 Table 3의 조건으로 분석하였다. 분석결과 머무름 시간에 의해 정성 확인하였으며 내부표준법에 따른 피이크 면적법에 의해 정량 분석하였다.

Table 3. Operating condition of HPLC/FLD

Column	Supelcosil LC-PAH column (25 cm×4.6 mm, I.D. 5 µm) with Supelguard LC-18		
Column Temp.	35 °C		
Flow rate	1.0 mL/min		
Solvent system		ACN	H ₂ O
	0 min	80%	20%
	20 min	100%	0%
	25 min	100%	0%
	27 min	80%	20%
	40 min	80%	20%
Injection volume	10 µL		
Wavelength (Ex/Em)	0-15 min	254 nm/390 nm	
	15-26 min	260 nm/420 nm	
	26-40 min	293 nm/498 nm	

3. 결과 및 고찰

허 등의 논문^{5,6}을 참고하여 시료 전처리 및 기기분석을 하였으며 내부표준물질로 정성·정량 분석한 대상물질인 8종 PAHs에 대한 표준용액(Standard), 대조시료(QC), 공시료(Blank), 시료의 HPLC/FLD 크로마토그램은 Fig. 1과 같았다. 검출한계는 PAH에 따라 0.1-1.0 µg/kg였고 분석방법의 정확도를 알 수 있는 회수율은 약 88-112%로 EU와 EPA의 허용회수율^{7,8}과 비교 시 매우 만족한 값을 얻을 수 있었으며, 분석방법의 정밀도를 보여주는 변동계수도 5.6% 이하로 만족할만한 수준이었다. 또한 이들 모두 내부표준물질을 사용한 검량선 작성 시 0.999 이상의 상관계수를 나타내었다.

조리 전과 조리방법별 조리 후 어패류에 대한 8가지 PAH의 개별 및 총 농도는 Table 4, 5와 같았으며 조리 전·후 어패류 중 총 PAHs 농도는 Fig. 2와 같았다.

어류의 총 PAHs 평균 농도는 조리 전 불검출로 Takatsuki 등⁹의 연구 결과와 같았으며, 조리 후에는 0.02 µg/kg으로 Stolyhwo 등¹⁰의 연구결과 보다는 매우 낮은 수준이었다. 7종의 어패류 중 조기, 명태, 꽂치, 청어 등 4종의 어류에서는 조리 전·후 모든 시료에서 총 PAHs가 불검출이었고, 고등어는 석쇠구이와 후라이팬구이에서 benzo(a)pyrene의 평균 농도가 약 0.08 µg/kg 정도 검출되었으며 갈치와 삼치는 후라이팬구이에서 benzo(a)pyrene이 각각 0.06 µg/kg, 0.02 µg/kg이 검출되었다.

어류의 조리 전 개별 PAH 평균 농도는 모두 불검출이었으며, 조리 후 개별 PAH 평균 농도는 benzo(a)anthracene 불검출, chrysene 불검출, benzo(b)fluoranthene 0.0009 µg/kg, benzo(k)fluoranthene 불검출, benzo(a)pyrene 0.01 µg/kg, dibenzo(a,h)anthracene 불검출, benzo(g,h,i)perylene 불검출, indeno(1,2,3-c,d)pyrene 불검출이었다.

패류의 총 PAHs 평균 농도는 조리 전 5.40 µg/kg, 조리 후 7.27 µg/kg으로 Takatsuki 등⁹의 연구결과와 비슷한 수준이었으며 공단지역에서 채취한 패류를 분석한 Noh¹¹의 연구결과 보다는 매우 낮은 수준이었다. 패류별 총 PAHs의 검출수준을 보면 바지락은 조리 전 6.97 µg/kg, 조리 후 9.38 µg/kg, 홍합은 조리 전 6.37 µg/kg, 조리 후 8.36 µg/kg, 꼬막은 조리 전 5.07 µg/kg, 조리 후 5.14 µg/kg, 백합은 조리 전 3.34 µg/kg, 조리 후 5.77 µg/kg의 검출수준을 보였다.

패류의 조리 전 개별 PAH 평균 농도는 benzo(a)

anthracene 1.29 µg/kg, chrysene 2.88 µg/kg, benzo(*b*) fluoranthene 0.47 µg/kg, benzo(*k*)fluoranthene 0.35 µg/kg, benzo(*a*)pyrene 0.23 µg/kg, dibenzo(*a,h*)anthracene

불검출, benzo(*g,h,i*)perylene 0.23 µg/kg, indeno(1,2,3-*c,d*)pyrene 불검출이었다.

패류의 조리 후 개별 PAH 평균 농도는 benzo(*a*)

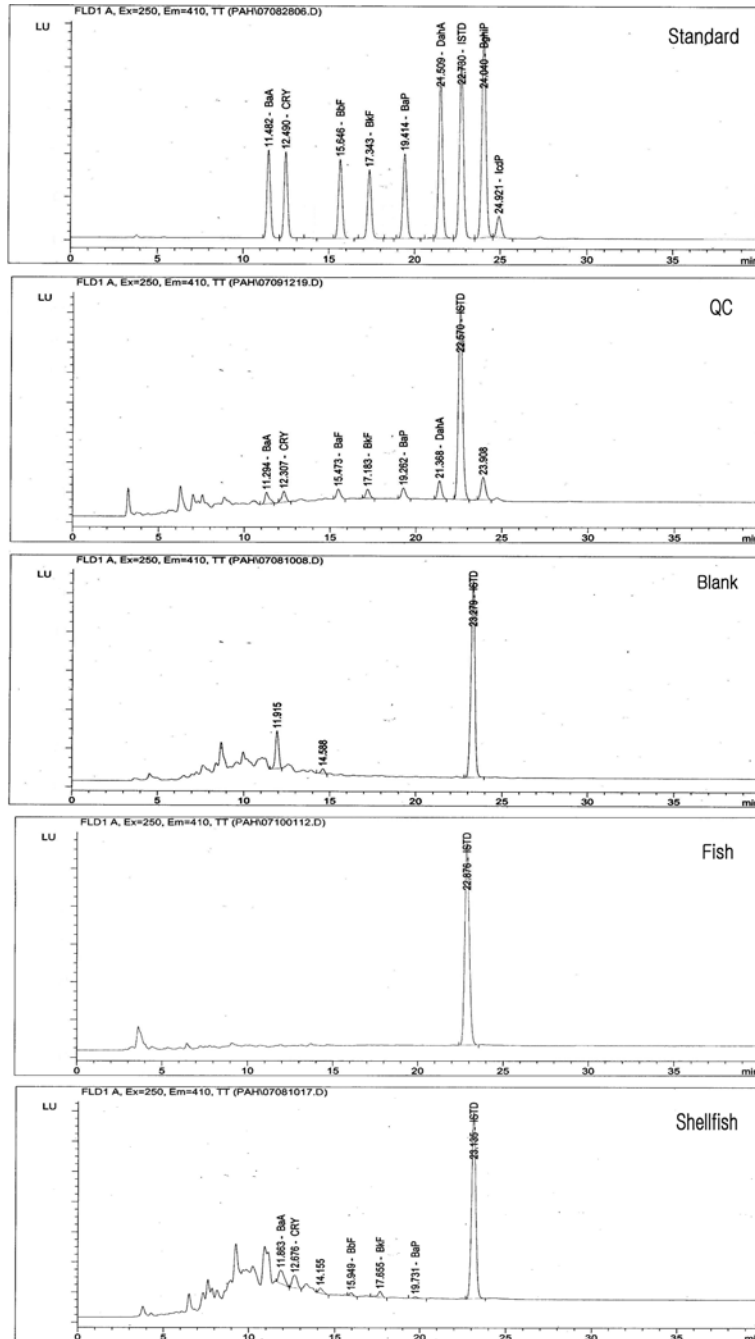


Fig. 1. HPLC/FLD Chromatograms of PAHs. BaA: benzo (*a*)anthracene, CRY: chrysene, BbF: benzo(*b*) fluoranthene, BkF: benzo(*k*)fluoranthene, BaP: benzo(*a*)pyrene, DahA: dibenzo(*a,h*)anthracene, ISTD: 3-methylcholanthrene BghiP: benzo(*g,h,i*) perylene, IcdP: indeno(1,2,3-*c,d*)pyrene.

Table 4. Concentration of PAHs in fish

(Unit : $\mu\text{g}/\text{kg}$)

		BaA	Chry	BbF	BkF	BaP	DahA	BghiP	IcdP	Total	
Mackerel	Raw	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
	Boiled	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
	Grilled	Muscle	ND	ND	ND	ND	0.09 (ND-0.36)	ND	ND	ND	0.09 (ND-0.36)
		Muscle+Skin	ND	ND	ND	ND	0.07 (ND-0.27)	ND	ND	ND	0.07 (ND-0.27)
	Fried	Muscle	ND	ND	ND	ND	0.08 (ND-0.30)	ND	ND	ND	0.08 (ND-0.30)
		Muscle+Skin	ND	ND	ND	ND	0.07 (ND-0.28)	ND	ND	ND	0.07 (ND-0.28)
	Yellow Croaker	Raw	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
		Boiled	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Grilled		Muscle	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
		Muscle+Skin	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fried		Muscle	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
		Muscle+Skin	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Alaska Pollack	Raw	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
	Boiled	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
	Grilled	Muscle	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
		Muscle+Skin	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Fried	Muscle	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
		Muscle+Skin	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Hair Tail	Raw	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
	Boiled	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
	Grilled	Muscle	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
		Muscle+Skin	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Fried	Muscle	ND	ND	ND	ND	0.04 (ND-0.15)	ND	ND	ND	0.04 (ND-0.15)
		Muscle+Skin	ND	ND	ND	ND	0.07 (ND-0.26)	ND	ND	ND	0.07 (ND-0.26)
Pacific Saury	Raw	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
	Boiled	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
	Grilled	Muscle	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
		Muscle+Skin	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Fried	Muscle	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
		Muscle+Skin	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Spanish Mackerel	Raw	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
	Boiled	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
	Grilled	Muscle	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
		Muscle+Skin	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Fried	Muscle	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
		Muscle+Skin	ND	ND	0.03 (ND-0.12)	ND	0.02 (ND-0.08)	ND	ND	ND	0.05 (ND-0.12)

Table 4. Continued

(Unit : mg/kg)

		BaA	Chry	BbF	BkF	BaP	DahA	BghiP	IcdP	Total	
Herring	Raw	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
	Boiled	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
	Grilled	Muscle	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
		Muscle+Skin	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Fried	Muscle	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
		Muscle+Skin	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Total	Raw	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
	Cooked	ND	ND	0.0009 (ND-0.12)	ND	0.01 (ND-0.36)	ND	ND	ND	0.01 (ND-0.36)	

Table 5. Concentration of PAHs in shellfish

(Unit : µg/kg)

		BaA	Chry	BbF	BkF	BaP	DahA	BghiP	IcdP	Total
Short-necked Clam - Raw		1.24 (0.53-1.80)	4.00 (0.71-6.59)	0.89 (0.42-1.57)	0.49 (0.15-0.62)	0.35 (0.14-0.71)	0.00 (ND-ND)	0.00 (ND-ND)	0.00 (ND-ND)	6.97 (ND-6.59)
	Short-necked Clam - Cooked	2.11 (1.14-2.91)	5.39 (3.19-7.48)	1.36 (0.86-1.83)	0.04 (0.31-0.72)	0.48 (0.23-0.83)	0.00 (ND-ND)	0.00 (ND-ND)	0.00 (ND-ND)	9.38 (ND-7.48)
Sea Mussel - Raw		2.67 (1.88-3.85)	3.27 (1.84-6.59)	0.22 (0.03-0.31)	0.11 (0.08-0.16)	0.10 (ND-0.14)	0.00 (ND-ND)	0.00 (ND-ND)	0.00 (ND-ND)	6.37 (ND-6.59)
	Sea Mussel - Cooked	3.70 (2.59-6.12)	3.81 (2.95-4.76)	0.44 (0.36-0.53)	0.20 (0.16-0.28)	0.21 (0.15-0.35)	0.00 (ND-ND)	0.00 (ND-ND)	0.00 (ND-ND)	8.36 (ND-6.12)
Granulated Ark - Raw		0.65 (0.11-2.11)	2.29 (1.43-4.84)	0.46 (0.36-0.58)	0.54 (0.35-0.81)	0.23 (0.13-0.34)	0.00 (ND-ND)	0.90 (ND-2.56)	0.00 (ND-ND)	5.07 (ND-4.48)
	Granulated Ark - Cooked	0.62 (0.49-0.89)	2.19 (1.74-2.81)	0.59 (0.48-0.72)	0.63 (0.45-0.77)	0.30 (0.24-0.40)	0.00 (ND-ND)	0.81 (ND-2.28)	0.00 (ND-ND)	5.14 (ND-2.81)
Kind of Clam - Raw		0.60 (ND-1.98)	1.96 (ND-6.59)	0.29 (0.04-0.91)	0.27 (0.09-0.65)	0.22 (0.10-0.49)	0.00 (ND-ND)	0.00 (ND-ND)	0.00 (ND-ND)	3.34 (ND-6.59)
	Kind of Clam - Cooked	0.91 (ND-2.42)	2.66 (0.91-5.40)	0.85 (0.29-1.97)	0.64 (0.20-1.25)	0.56 (0.15-1.26)	0.15 (ND-0.77)	0.00 (ND-ND)	0.00 (ND-ND)	5.77 (ND-5.40)
Total Average	Raw	1.29 (ND-3.85)	2.88 (ND-6.59)	0.47 (0.03-1.57)	0.35 (0.08-0.81)	0.23 (ND-0.71)	0.00 (ND-ND)	0.23 (ND-2.56)	0.00 (ND-ND)	5.45 (ND-6.59)
	Cooked	1.84 (ND-6.12)	3.51 (0.91-7.48)	0.81 (0.29-1.97)	0.38 (0.16-1.25)	0.39 (0.15-1.26)	0.04 (ND-0.77)	0.20 (ND-2.28)	0.00 (ND-ND)	7.17 (ND-7.48)

anthracene 1.84 µg/kg, chrysene 3.51 µg/kg, benzo(b)fluoranthene 0.81 µg/kg, benzo(k)fluoranthene 0.38 µg/kg, benzo(a)pyrene 0.39 µg/kg, dibenzo(a,h)anthracene 0.04 µg/kg, benzo(g,h,i)perylene 0.20 µg/kg, indeno(1,2,3-c,d)pyrene 불검출이었다.

소수성(hydrophobic) 성질을 갖는 PAHs는 생물상의 유기성분 특히, 지방에 대한 큰 친화도에 의해 생물체 및 그들의 먹이사슬에 의해 축적되므로 지방함량과 PAHs 함량은 비례할 것으로 추측할 수 있다. 그러나 본 연구의 대상 식품인 어류의 평균 지방함량은 약 12%로 패류의 평균 지방함량 약 1% 보다 높음에도

불구하고 조리 전 패류의 PAHs 함량이 조리 전 어류보다 매우 높게 나타났다. 이러한 결과는 생물체의 PAHs에 대한 생물전환력(biotransformation)이 어류>새우류>갑각류> 패류 순으로 패류의 생물 전환력이 가장 낮기 때문인 것으로 사료된다.^{12,13} 또한, 퇴적물로 형성된 갯벌 등과 같은 패류의 서식지도 한 요인으로 볼 수 있다.¹⁴

조리된 어류 중 PAHs 모니터링 자료가 외국의 경우 대부분 훈연된(smoked) 어류에 대한 자료¹⁰로 훈연 어류의 skin에서 높은 수치를 보였으나 본연구의 조리 고등어에서는 벤조피렌이 skin 1.3-2.4 µg/kg, muscle

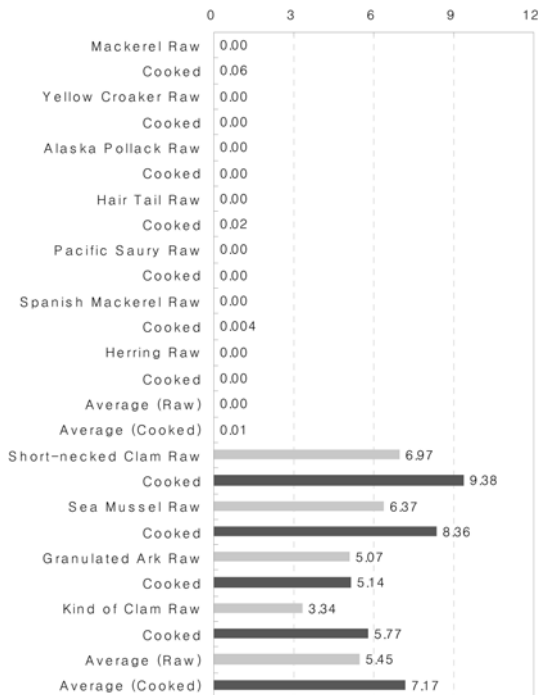


Fig. 2. Levels of total PAHs.

0.5-0.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 의 매우 낮은 수준으로 검출되었다. 조리 전 어류에서 총 PAHs가 청정지역과 생물전환력 등의 이유로 모두 불검출이었으며 석쇠구이나 후라이팬구이 등의 조리 후에도 skin, muscle에 관계없이 총 PAHs가 생성되지 않는 경향을 볼 수 있었다. 석쇠구이의 경우 생선에 직접 불꽃이 닿지 않게 하는 역할을 호일이 하였으며 후라이팬구이 역시 후라이팬이 그러한 역할을 함으로써 식품과 불꽃이 직접 접촉할 때 생성가능성이 높은 PAHs가 생성되지 않은 것으로 사료된다.

한편, 패류의 경우 조리 여부와 관계없이 바지락, 홍합, 꼬막, 백합 4종의 패류에서 benzo(a)anthracene, chrysene, benzo(b)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene, benzo(a)pyrene의 4, 5고리 PAH가 모두 검출되었으며 꼬막을 제외한 3종의 패류에선 6고리 PAH인 benzo(g,h,i)perylene, indeno(1,2,3-c,d)pyrene이 불검출이었다. 이러한 결과에서 갯벌 등에서 서식하는 패류가 6고리보다 4, 5 고리의 저분자성 PAH를 흡수하는 경향을 보이는 것을 알 수 있었다. 패류에 대한 조리 방법은 조리 과정 중 PAHs의 생성 가능성이 높고 요즈음 대중적으로 많이 섭취하는 조개구이 방법을 선택하였다. 대상 패류에서 조리 전·후 PAHs 검출수준이 유사한

패턴을 보였으며 이러한 결과는 조리에 의한 PAHs 생성보다는 구이 과정 중 패류의 수분 감소에 의한 PAHs 검출량 증가로 볼 수 있다. 일반적으로 PAHs는 400~1000°C 온도에서 불완전 연소시 생성되는 화합물로,¹⁵ 조개구이의 경우 패각이 가식부위에 불꽃이 직접 닿지 않게 하는 역할을 함으로써 PAHs가 생성되지 않는 것으로 사료된다.

이러한 결과로 볼 때 일반 가정의 조리방법인 어류의 조림, 구이와 조개구이 등의 조리방법에 의해서는 본 연구의 대상 물질인 PAHs가 거의 생성되지 않음을 알 수 있었다.

4. 결 론

조리 어패류 중 8종의 PAHs(benzo(a)anthracene, chrysene, benzo(b)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene, benzo(a)pyrene, dibenzo(a,h)anthracene, benzo(g,h,i)perylene, indeno(1,2,3-c,d)pyrene) 실태 파악을 위하여 어류 168건, 패류 40건을 분석하였다.

시료를 알칼리 분해하여 n-hexane으로 추출하고 세척한 후 Sep-Pak Florisil Cartridge로 정제하여 HPLC/FLD로 정량 분석하였으며 각각의 PAHs에 대한 회수율은 약 88~112%였다. 조리어류에서 개별 PAH 평균 농도는 benzo(a)anthracene 불검출, chrysene 불검출, benzo(b)fluoranthene 0.0009 $\mu\text{g}/\text{kg}$, benzo(k)fluoranthene 불검출, benzo(a)pyrene 0.01 $\mu\text{g}/\text{kg}$, dibenzo(a,h)anthracene 불검출, benzo(g,h,i)perylene 불검출, indeno(1,2,3-c,d)pyrene 불검출이었다. 또한, 조리패류에서 개별 PAH 평균 농도는 benzo(a)anthracene 1.84 $\mu\text{g}/\text{kg}$, chrysene 3.51 $\mu\text{g}/\text{kg}$, benzo(b)fluoranthene 0.81 $\mu\text{g}/\text{kg}$, benzo(k)fluoranthene 0.38 $\mu\text{g}/\text{kg}$, benzo(a)pyrene 0.39 $\mu\text{g}/\text{kg}$, dibenzo(a,h)anthracene 0.04 $\mu\text{g}/\text{kg}$, benzo(g,h,i)perylene 0.20 $\mu\text{g}/\text{kg}$, indeno(1,2,3-c,d)pyrene 불검출이었다.

참고문헌

1. R. Dabestani and I. N. Ivanov, *Photochemical. Phorobiology.*, **41**, 10-17, 1999.
2. T. Vo-Dinh, J. Fetzer and A. D. Campiglia, *Talanta.*, **47**, 943-951, 1998.
3. 식품공전, 식품의약품안전청, 2008.
4. 제3기 국민건강영양조사, 보건복지부, 2006.
5. 허수정, 이효민, 채영주, 유은아, *분석과학*, **18**(5), 403-

- 409(2005).
6. 허수정, 김미혜, 오남수, 하진, 최광식, 권기성, 한국 식품과학, **37**(6), 866-872(2005).
 7. Commission. Directive 2005/10/EC of 4 February, European Commission, 2005 (http://ec.europa.eu/food/efsa_en.htm).
 8. U.S. EPA Method TO-13A Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, U.S. EPA, 1999.
 9. K. Takatsuki, S. Suzuki, N. Sato and I. Ushizawa, *J. ASSOC. OFF. ANAL. CHEM.*, **68**(5), 945-949(1985).
 10. A. Stolyhwo and Z. E. Sikorski, *Food Chemistry*, **91**, 303-311(2005).
 11. I. Noh and K. S. Lee, *Marine Science and Technology*, **9**, 121-134(2000).
 12. U.S. Department of Health and Human Services, Toxicological Profiles for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, USA, 1995.
 13. I. Vives, J. O. Grimalt, P. Fernandez and B. Rosseland, *Science of the Total Environment*, **324**, 67-77(2004).
 14. R. J. Law and J. A. Whinnett, *Marine Pollution Bull.*, **24**(11), 550-553(1992).
 15. P. Šimko, *Journal of Chromatography B*, **770**, 3-18 (2002).