

참깨의 볶음 조건이 참기름 중 polycyclic aromatic hydrocarbons 생성에 미치는 영향

서일원 · 남혜정 · 신한승*

동국대학교 식품공학과 및 Lotus기능성식품소재연구소

Influence of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Formation in Sesame Oils with Different Roasting Conditions

Ilwon Seo, Hejung Nam, and Han-Seung Shin*

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

Abstract Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are environmental carcinogenic compounds that arise by several means including food processing methods such as smoking and direct drying and cooking. This study examined the concentration of PAHs in sesame oils with various roasting temperatures (190, 220 and 250°C), methods (direct heating vs. indirect hot air heating), and times (5, 10, 15, 20 and 25 min). The PAHs in the sesame oils were analyzed using liquid-liquid extraction and solid-phase clean up (Florisil), followed by HPLC with fluorescence detection. According to the results, mean levels of total PAHs increased when the sesame oils were roasted at increasing temperatures and times. The sesame oil roasted at 250°C for 25 min had the highest mean value of total PAHs (4.66 µg/kg). The results of this study suggest that the indirect hot air roasting method decreased PAH formation during sesame oil processing.

Key words: polycyclic aromatic hydrocarbons, benzo[a]pyrene, roasting, sesame oil

서 론

경제가 성장하고 산업이 발달함에 따라 소비자들의 식생활 패턴은 식품의 안전성에 관심을 갖게 되었다. 그 결과 여러 가지 경로로 인체 내에 흡수되고 축적되어 인간의 건강을 위협할 수 있는 환경에 존재하고 있는 독성물질들과 식품 내에 존재하거나 가공과정 중에 발생하는 화학적 유해 물질에 대한 관심이 고조되고 있다.

특히 Polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs)는 내분비계 장애 물질로 환경에 존재할 뿐만 아니라 식품의 가공과정 중에서도 생성되는 것으로 알려져 관심의 대상이 되고 있다(1). PAHs란 2개 이상의 벤젠 고리를 갖고 있는 물질로 벤젠고리가 2-4개이면 light PAHs, 5개 이상이면 heavy PAHs라 칭하기도 한다(2,3). 지금까지 알려진 바에 의하면 PAHs는 200여종 이상의 유도체 화합물들로 이뤄져 있으며 이들 중 일부는 돌연변이원성과 발암성을 갖고 있는 것으로 알려지고 있다(4,5).

이에 1984년 USEPA(United States Environmental Protection)에서 PAHs 중 우선 대상물질로 16종의 PAHs를 선정하였으며(6), 1998년 IPCS(International Programme on Chemical Safety)에서는 EPA에서 선정된 16종의 PAHs에 발암 위험 요소를 갖고 있는 17종의 PAHs를 더하여 33종을 선정하였다. 이들 중 15종은 명확하

게 돌연변이원성과 발암성을 일으키는 것으로 밝혀졌다(7).

PAHs의 발암성은 IARC(International Agency for Research on Cancer)에서 4그룹으로 분류하여 발표하였다. benzo[a]pyrene(BaP)은 인체 발암물질인 1그룹, dibenzo[a,h]anthracene (DahA) 등 3종은 발암가능물질인 2A그룹, benzo[a]anthracene (BaA) 등 11종은 발암우려물질인 2B그룹, benzo[ghi]perylene (BghiP) 등 45종은 인체 발암물질로 분류되지 않는 물질인 3그룹으로 분류되었다(8).

PAHs와 같은 이성체 화합물의 위해성 평가는 대표물질의 독성을 기준으로 상대독성계수(Toxic Equivalency Factors, TEFs)를 정하여 실시하고 있으며, 현재 적용되고 있는 평가는 PAHs 화합물 중 발암성이 가장 높은 BaP을 기준(TEF=1)으로 상대독성계수를 정하고 있다(9-12).

인간의 PAHs에 대한 노출은 연료의 불완전 연소, 자동차 배기가스, 담배연기를 통한 토양, 수질, 대기와 같은 환경으로부터 오염되거나 식품의 고온 가열, 식품의 저장기간 향상과 풍미를 위한 훈연과정, 숯불을 이용한 육류 및 생선의 과다가열 과정, 유지류 가공과정 등을 통해 이뤄지는데 노출량의 88~98% 식품과 관련이 있다(13). 식품 중에 발생하는 PAHs는 주로 고온가열 시 탄수화물, 지질, 단백질 등의 열분해에 의해서 생성된다(14). 특히 식용유지와 같은 지방성 식품은 친유성 성질을 갖고 있어 PAHs에 가장 많이 오염될 수 있다(15).

식용유지에 관한 동향을 살펴보면 식용유지 중 PAHs 함량 모니터링(15), 올리브유 중 BaP 함량분석(16), 참기름과 들기름의 제조조건에 따른 BaP 함량변화(17), 포도씨유 생성과정 중 PAHs 함량 변화(18) 등의 연구가 이뤄졌다. Chung 등(15)의 연구에서 국내 유통되는 식용유지 중 PAHs 함량은 야자유, 고추씨기름, 참기름 등이 일반 유지에 비해 높게 검출되었다고 보고하였다. 또한

*Corresponding author: Han-Seung Shin, Department of Food Science and Technology, Dongguk University, Seoul 100-715, Korea
Tel: 82-2-2260-8590
Fax: 82-2-2260-8740
E-mail: spartan@dongguk.edu
Received December 23, 2008; revised March 5, 2009;
accepted March 11, 2009

Teixeira 등(19)은 유지를 정제하는 과정 중 neutralizing, bleaching, deodorizing 과정이 PAHs 제거에 효과가 있다고 고찰하였다.

식품에서 PAHs 생성을 최소화하기 위해 각국에서는 식용유지에 대한 기준을 마련하고 있는데 EU(European Union)에서는 PAHs 중 독성이 가장 높은 BaP을 대상으로 유지 중 최대 허용량을 2 ppb로 설정하고 있으며(20), 스페인, 이탈리아, 포르투갈, 그리스에서는 8 heavy PAHs를 기준으로 개별 2 ppb 이하, 종합 5 ppb 이하로 설정하고 있다(21). 독일의 GSFS(German Society for Fat Science)에서는 총 PAHs 함량 25 ppb, heavy PAHs 함량 5 ppb를 기준으로 설정하여 관리하고 있다(22,23). 현재 우리나라에서는 식용유지 중 BaP 함량이 2 ppb 이하로 검출되어야 하는 기준을 마련하고 있다.

이 가운데 참기름은 고소한 향미가 있고 다른 식용유지에 비해 산화되기 어렵다는 점, 영양적으로 우수함이 있다는 점 등의 다양한 기능적 특성을 갖고 있기 때문에 조미료 및 식품으로 이용하고 있다. 지금까지 참기름은 참깨를 볶는 과정 중에 물리화학적 특성이 변화하여 품질에 영향을 미치고 있으며 이에 대한 연구가 진행되었다. Kim 등(24)은 볶음온도와 시간에 따른 참기름의 물리화학적 특성에 있어서 수분함량, 부피변화, 착유수율, 참깨박 함량은 볶음 시간이 지날수록 유의적으로 변하였고, Ha 등(25)은 단백질 함량과 아미노산의 함량은 온도와 시간이 지날수록 점차 감소하였다고 고찰하였다. 원산지 별 참기름의 대한 연구는 Kang 등(26)이 중국산, 국내산 참기름의 지방산 조성에 관한 연구를 통해 진행되었으며, 중국산과 국내산 참기름의 지방산 조성은 유의적인 차이가 없어 품질적인 차이가 없다는 것으로 고찰하였다.

지금까지 알려진 연구는 참깨의 볶음 온도와 시간에 따른 물리화학적 특성의 변화와 향기성분의 변화, 최적 수율에 대하여 진행되었지만 가공 과정 중에 발생하는 독성물질에 대한 연구는 미비한 실정이다. 참기름에서의 PAHs 생성원인은 토양이나 대기에 의한 참깨의 오염 및 건조와 볶음 과정에서 오염 되는 것으로 추정되어 이에 대한 연구가 필요하다.

본 연구는 참기름 제조 중의 참깨의 볶음온도와 시간조건에 따른 PAHs 함량 분석과 가열조건을 달리하는 볶음 과정이 PAHs의 함량에 미치는 영향에 대해 실험함으로써 최적조건의 참기름을 제조하기 위한 기초자료를 제공하고자 하였다.

재료 및 방법

재료 및 시약

본 연구에 사용되는 참깨는 시중에 유통되는 중국산 참깨(*Sesamum indicum* L.)를 가락동 농수산물 도매시장에서 구입하여 사용하였다. 모든 참깨는 수세한 다음 그늘에 건조한 후 대상시료로 사용하였다. 분석에 사용한 시약은 *n*-hexane, dichloromethane, acetonitrile, N,N-dimethylformamide, water 등으로 HPLC용(Burdick & Jackson, Muskegon, MI, USA)시약을 사용하였다. 정제 과정에 사용되는 cartridge는 Sep-Pak Florisil Vac Cartridge 6 cc/g (Waters, Milford, MA, USA)를 구매하여 사용하였다.

참깨의 열풍 가열 조건 및 착유 방법

구입한 참깨는 깨끗이 수세한 후 열풍 로스터기(Gene caf CBR-101, Seoul, Korea)을 이용하여 190, 220, 250°C에서 5, 10, 15, 20, 25분간 볶아 착유용 시료로 사용하였다. 볶음 시료를 대상으로 소형 착유기(National Eng., NEH-404K, Tokyo, Japan)를 이용해 참기름을 제조하여 분석 시료로 사용하였다.

참깨의 직접 가열 조건 및 착유방법

구입한 참깨는 세척, 건조한 후 가스형 소형 볶음기(Dongkwang, Seoul, Korea)을 이용하여 220°C에서 5, 10, 15, 20분간 볶아 착유용 시료로 사용하였다. 볶음 시료를 대상으로 소형 압착기(Yongjin, Seoul, Korea)를 이용하여 참기름을 제조하여 분석시료로 사용하였다.

색도 분석

열풍 가열 참기름과 직접가열 참기름의 색도를 측정하기 위해 투명한 유리원통용기(16 mL, 21×73 mm)에 담아 분광색차계(Minolta CR-300, Tokyo, Japan)를 사용하여 Hunter color value인 명도(L), 적색도(a), 황색도(b)를 측정하였다. 시료는 온도와 시간 별로 제조한 참기름과 가스를 이용한 직접가열 조건과 열풍을 이용한 간접가열 조건을 통해 제조한 참기름을 3개씩 준비하여 3회 반복 측정하였고, 그 평균과 표준 편차로 나타내었다. 비교실험을 위해 상업적으로 판매하는 참기름 5종과 함께 측정하였다.

분석대상 물질

PAHs의 분석 대상물질은 BaA, BaP, DahA, BghiP, chrysene (CRY), benzo[*b*]fluoranthene(BbF), benzo[*k*]fluoranthene(BkF), indeno[1,2,3-*c,d*]pyrene(IcdP)의 8종을 사용하였고, 내부 표준 물질은 3-methylcholanthrene을 사용하였다.

HPLC분석조건

PAHs 분석을 위한 기기는 Dionex사의 P680 pump를 장착한 HPLC(P680, Dionex, Sunnyvale, CA, USA)를 사용하였고, fluorescence detector(Waters, Milford, MA, USA)를 통해 형광검출 하였다. 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 사용하였다.

시료의 전처리 방법

Sample 약 10 g을 정밀히 달아 내부표준용액 30 μg/kg을 1 mL 첨가하고 *n*-hexane 100 mL에 녹여 분액깔대기(I)에 옮겼다. 분액깔대기(I)에 N,N-dimethylformamide(DMF):water(9:1) 50 mL를 넣어 흔들어 섞은 후 정치하여 DMF:water(9:1)층을 분해하여 다른 분액깔대기(II)에 옮겼다. *n*-hexane에 DMF:water(9:1) 25 mL씩을 넣고 위와 같이 2회 되풀이하여 DMF:water(9:1)층을 분액깔대기(II)에 합쳤다. 여기에 1% 황산나트륨 용액 100 mL를 넣어 섞고 *n*-hexane 50 mL를 넣어 흔들어 섞은 후 정치하여 *n*-hexane층을 분액깔대기(III)에 옮겼다. DMF:water(9:1)층에 *n*-hexane 35 mL씩을 넣고 위와 같이 2회 되풀이하여 *n*-hexane층을 위의 분액깔대기(III)에 합쳤다. Water 40 mL씩을 넣고 흔들어 섞은 후 정치하여 water 층 버리는 조작을 2회 되풀이하였다. 층 분리가 잘 안될 경우 1 시간 정도 방치한 후에 층 분리를 하였다. *n*-hexane층을 무수황산 나트륨 약 15 g을 넣은 여과지를 사용하여 탈수여과 한 후 40°C 이하의 수욕상에서 감압하여 약 2 mL로 농축하였다. Sep-Pak florisil 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.

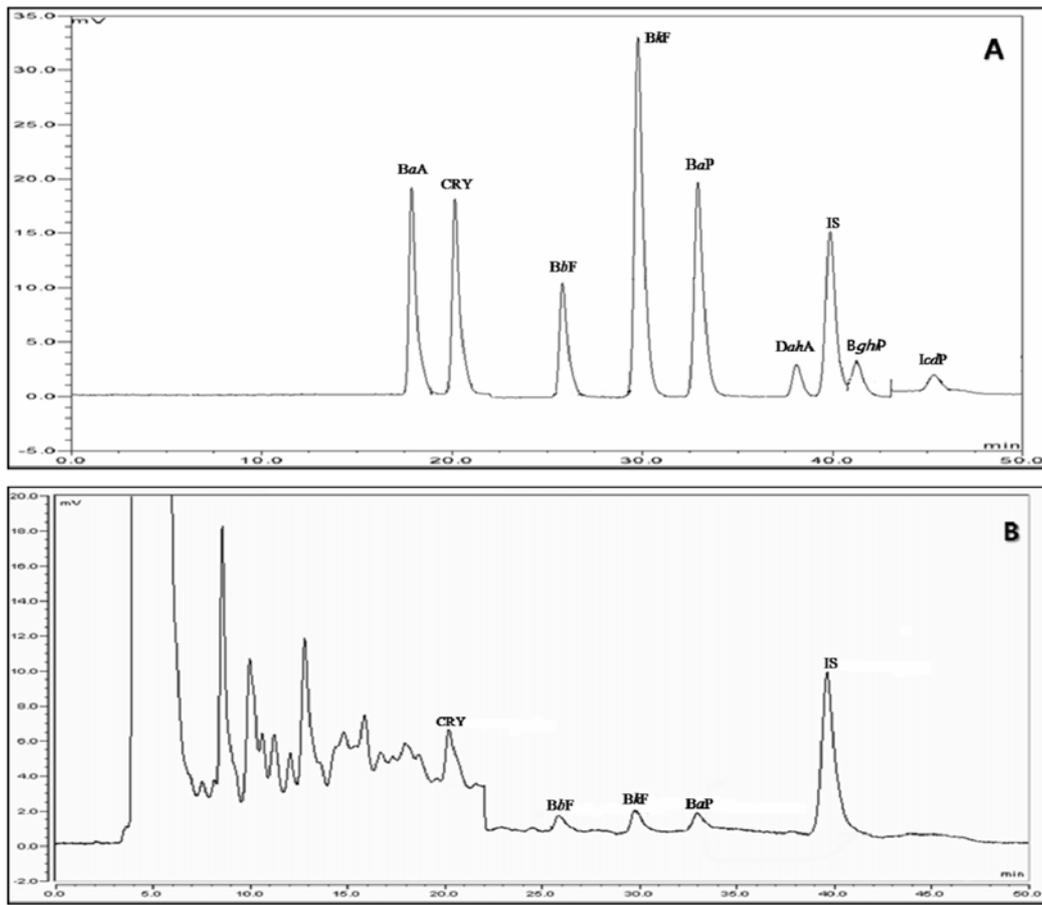


Fig. 1. HPLC/FLD chromatogram of PAHs from standards(A) and samples(B). BaA: benzo[a]anthracene, CRY: chrysene, BbF: benzo[b]fluoranthene, BbF: benzo[k]fluoranthene, BaP: benzo[a]pyrene, DahA: dibenzo[a,h]anthracene, IS(Internal standard): 3-methylcholanthrene, BghiP: benzo[g,h,i]perylene, IcdP: indeno[1,2,3-c,d]pyrene.

PAHs 정성 및 정량 분석

8종류의 PAHs 혼합 표준용액을 acetonitrile에 정용하여 500 µg/kg 농도로 조제하였다. 이를 단계별로 희석하여 0.25, 0.5, 1, 5, 10, 20, 50, 100 µg/kg의 표준용액을 조제하여 HPLC에 주입하였다. HPLC에 주입하여 얻은 크로마토그램의 농도-면적비를 통해 검량선을 작성하여 시료 중 PAHs 함량을 구하였다. 정성 분석은 피크의 머무름 시간을 통해 확인하였으며 피크 면적법을 통해 정량 분석을 하였다.

통계분석

각 조건에서 모든 실험 data는 3회 반복 실험 한 것이며, 결과는 평균과 표준 편차로 나타내었다. 실험군 간의 통계학적인 분석은 Sigma-Stat 2.0(Jandel Co., San Rafael, CA, USA)를 이용하여 one-way analysis of variance(ANOVA)분석을 실시하였으며 유의성 검정은 신뢰구간 $p < 0.05$ 에서 분석하였다.

결과 및 고찰

검량선 작성 및 회수율 측정

내부표준물질로 정성정량 분석한 대상물질인 8종 PAHs에 대한 HPLC/FLD상의 크로마토그램은 Fig. 1과 같았다. 각각의 PAHs에 대한 회수율은 BaA 99.15%, CRY 97.63%, BbF 93.33%, BbF 89.22%, BaP 92.52%, DahA 87.06%, BghiP 97.50%, IcdP

81.19%, ISTD 80.2%로 만족할 수준이었으며, 검출한계(LOD)는 0.012-0.382 µg/kg, 검량한계(LOQ)는 0.042-1.273 µg/kg 수준이었다. 검량선 작성 시 직선성을 나타내는 상관계수(R^2)는 0.997 이상으로 정량 분석에 만족할 수준이었다(Table 1).

가열 온도, 시간에 따른 PAHs 함량 변화

열풍 가열 장치를 이용하여 190°C에서 5, 10, 15, 20, 25분 볶은 참깨를 착유하여 얻은 참기름의 PAHs 함량을 Table 2에 나타내었다. 190°C에서 5분간 가열하였을 때 생성되는 PAHs 함량은 1.67 µg/kg으로 대조군으로 가열하지 않고 제조한 참기름에서 생성된 PAHs 함량인 0.91 µg/kg 보다 증가하였다. 5분 이후 시간에 따른 PAHs 함량은 10분에서 1.76 µg/kg, 15분에서 1.95 µg/kg, 20분에서 1.94 µg/kg, 25분에서 2.43 µg/kg으로 다소 증가하는 경향을 보였으나 일부는 표준편차 내에 존재하여 유의적인 차이가 없었다. 8PAHs 중에서 인체 발암물질인 BaP와 발암 가능 물질인 BaA, CRY는 시간이 지남에 따라 다소 증가하였고, BbF, BbF는 증가량이 뚜렷하게 나타나지 않았다. 또한 상대적으로 검출한계가 높은 DahA, BghiP, IcdP는 가열 시간이 늘어나도 검출되지 않았다.

220°C에서 5, 10, 15, 20, 25분 볶은 참깨를 착유하여 얻은 참기름의 PAHs 함량을 Table 3에 나타내었다. 220°C에서 5분간 가열하였을 때 생성되는 PAHs 함량은 1.72 µg/kg으로 190°C에서 10분간 가열하였을 때와 비슷한 함량을 보였다. 5분 이후 시간에 따른 PAHs 함량은 10분에서 1.88 µg/kg, 15분에서 2.08 µg/kg, 20

Table 1. Limits of detection(LOD), limits of quantification(LOQ) and recovery for PAH analysis.

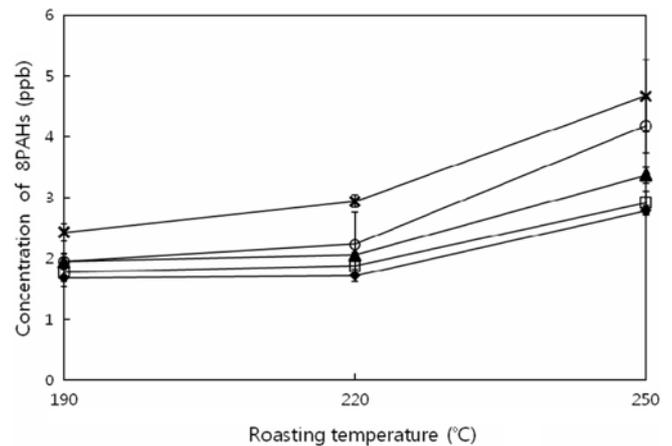
PAHs	Recovery (%)	R ²	LOD (µg/kg)	LOQ (µg/kg)
BaA	99.15	0.999	0.012	0.042
CRY	97.63	0.999	0.021	0.071
BbF	93.33	0.999	0.023	0.078
BkF	89.22	0.999	0.032	0.108
BaP	92.52	0.999	0.024	0.080
DahA	87.06	0.997	0.312	1.052
BghiP	97.50	0.997	0.382	1.273
IcdP	81.19	0.999	0.240	0.802

BaA: benzo[a]anthracene, 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

분에서 2.22 µg/kg, 25분에서 2.93 µg/kg으로 190°C의 동일 시간대 보다 많은 양의 PAHs가 검출되었다. 8PAHs 중 BaP는 시간이 지남에 따라 증가하는 경향을 보이고 있으나 유의적인 차이가 없었고, DahA, BghiP, IcdP는 15분 이후부터 검출되었으나 모두 정량한계 이하였다. 220°C에서 가열하였을 때 PAHs 함량은 190보다 증가하는 경향을 보였으나 시간에 따른 PAHs 함량의 변화는 일부 유의적인 차이가 나타나지 않았다.

250°C에서 5, 10, 15, 20, 25분 볶은 참깨를 착유하여 얻은 참기름의 PAHs 함량을 Table 6에 나타내었다. 250°C에서 5분간 가열하였을 때 생성되는 PAHs 함량은 2.79 µg/kg으로 190°C의 모든 가열 시간보다 많이 검출되었다. 5분 이후 시간에 따른 PAHs 함량은 10분에서 2.93 µg/kg, 15분에서 3.38 µg/kg, 20분에서 4.18 µg/kg, 25분에서 4.66 µg/kg으로 190, 220°C의 동일 시간대 보다 많은 양의 PAHs가 검출되었다. 8PAHs의 대부분이 검출되었으나 이들 중 일부는 정량 한계 이하로 검출되었거나 유의적인 차이가 없는 것으로 판단되었다. 특히 가장 많이 생성된 25분에서 BaP의 함량은 0.21 µg/kg으로 가장 많이 검출되었으나 국내 기준치인 2 µg/kg 이하였다. 250°C에서 가열하였을 때 PAHs 함량은 220°C에서 보다 증가하는 경향을 보였고, 시간이 지남에 따라 PAHs 함량도 유의적으로 증가하였다.

가열 시간 별 PAHs 함량의 변화를 비교해 본 결과, 190°C와 220°C에서 가열 시간이 늘어날수록 PAHs 생성량은 다소 증가하

**Fig. 2. Changes in concentration of 8PAHs during sesame oil roasting with different temperatures and times. -◆-, 5 min; -□-, 10 min; -▲-, 15 min; -○-, 20 min; -×-, 25 min**

였으나 표준편차 내에 존재하여 유의적인 차이가 없었다. 하지만 고온인 250°C에서는 시간이 늘어날수록 PAHs 함량이 몇몇을 제외하고 유의적으로 증가하였다. 이와 같은 결과를 통해 PAHs 생성량은 고온에서 가열했을 때 시간에 영향을 받는다는 것을 추측할 수 있다. Chen 등(27)은 시간에 따른 PAHs 함량의 변화를 알아보기 위해 튀기는 과정 중에 발생하는 PAHs 함량에 대한 실험을 실시하였는데 시간이 늘어남에 따라 PAHs 생성량은 다소 증가하였으나 몇몇의 결과에서는 유의적인 차이가 없어 본 실험과 유사한 결과를 보였다.

온도 별로 PAHs 함량의 변화를 비교해 본 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 일부 유의적인 차이가 없는 결과를 보이기도 했으나 가열 온도가 높아질수록 PAHs 함량은 유의적으로 증가하였다. Kim 등(17)은 가열 온도에 따른 BaP 생성량을 알아보는 실험을 실시하였는데 온도가 높아 질수록 BaP 생성량은 유의적으로 증가하여 본 실험과 유사한 결과를 보였다.

가열 방법에 따른 PAHs 함량 변화

열풍을 이용한 간접가열 방법과 가스 장치를 이용한 직접가열 방법에 따른 PAHs 함량의 변화에 대한 결과는 Table 3, 5에 나타내었다. 열풍장치를 이용하여 220°C에서 5, 10, 15, 20, 25분 볶

Table 2. Concentration of PAHs in sesame oil roasted with hot air heating at 190°C

(unit: µg/kg)

PAHs	Roasting time (min)				
	5	10	15	20	25
BaA	0.91±0.09 ¹⁾	0.93±0.06	1.02±0.07	1.10±0.06	1.14±0.08
CRY	0.45±0.08	0.49±0.09	0.58±0.08	0.47±0.06	0.50±0.06
BbF	0.15±0.01	0.17±0.02	0.15±0.04	0.16±0.05	0.17±0.09
BkF	0.06±0.01	0.06±0.01	0.07±0.01	0.07±0.01	0.09±0.02
BaP	0.10±0.02	0.11±0.01	0.13±0.02	0.14±0.02	0.14±0.01
DahA	ND ²⁾	ND	ND	ND	0.18±0.13*
BghiP	ND	ND	ND	ND	ND
IcdP	ND	ND	ND	ND	0.21±0.15*
Total	1.67±0.14 ^a	1.76±0.15 ^a	1.95±0.12 ^a	1.94±0.13 ^a	2.43±0.14 ^b

^{a,b}Means in the same row bearing different superscripts are significantly different ($p < 0.05$) by Student-Newman-Keuls methods.

¹⁾Values are mean±SD ²⁾ND: Not detected *Below limit of quantification

BaA: benzo[a]anthracene, 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 3. Concentrations of PAHs in sesame oil roasted with hot air heating at 220°C (unit: µg/kg)

PAHs	Roasting time (min)				
	5	10	15	20	25
BaA	0.89±0.07 ¹⁾	0.92±0.07	0.88±0.17	1.08±0.13	1.11±0.09
CRY	0.45±0.06	0.53±0.06	0.47±0.12	0.40±0.07	0.42±0.15
BbF	0.24±0.05	0.24±0.04	0.30±0.08	0.29±0.03	0.24±0.29
BkF	0.04±0.00	0.07±0.01	0.08±0.01	0.05±0.02	0.05±0.01
BaP	0.10±0.01	0.12±0.02	0.15±0.02	0.16±0.02	0.21±0.10
DahA	ND ²⁾	ND	0.10±0.16*	0.05±0.08*	0.13±0.13*
BghiP	ND	ND	0.10±0.17*	0.06±0.09*	0.12±0.12*
IcdP	ND	ND	ND	0.13±0.19*	0.65±0.25*
Total	1.72±0.10 ^a	1.88±0.13 ^a	2.08±0.04 ^a	2.22±0.53 ^a	2.93±0.10 ^b

^{a,b}Means in the same row bearing different superscripts are significantly different ($p<0.05$) by Student-Newman-Keuls methods.

¹⁾Values are mean±SD ²⁾ND: Not detected *Below limit of quantification

BaA: benzo[a]anthracene, 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. Concentrations of PAHs in sesame oil roasted with hot air heating at 250°C (unit: µg/kg)

PAHs	Roasting time (min)				
	5	10	15	20	25
BaA	0.71±0.01 ¹⁾	0.89±0.25	1.24±0.11	1.34±0.12	1.47±0.15
CRY	0.56±0.02	0.52±0.06	0.52±0.13	0.52±0.09	0.62±0.05
BbF	0.28±0.03	0.33±0.17	0.29±0.08	0.51±0.22	0.54±0.17
BkF	0.07±0.01	0.06±0.01	0.05±0.02	0.05±0.02	0.08±0.02
BaP	0.15±0.03	0.13±0.01	0.17±0.03	0.20±0.06	0.21±0.07
DahA	0.09±0.07*	0.15±0.13*	0.14±0.13*	0.20±0.15*	0.25±0.21*
BghiP	ND ²⁾	ND	0.12±0.20*	0.22±0.26*	0.37±0.40*
IcdP	0.93±0.06	0.85±0.14	0.85±0.27	1.14±0.19	1.12±0.22
Total	2.79±0.08 ^a	2.93±0.18 ^a	3.38±0.13 ^b	4.18±0.45 ^c	4.66±0.59 ^c

^{a,c}Means in the same row bearing different superscripts are significantly different ($p<0.05$) by Student-Newman-Keuls methods.

¹⁾Values are mean±SD ²⁾ND: Not detected *Below limit of quantification

BaA: benzo[a]anthracene, 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 5. Concentrations of PAHs in sesame oil from directly with closed type roasted at 220°C (unit: µg/kg)

PAHs	Roasting time (min)			
	5	10	15	20
BaA	0.58±0.02 ¹⁾	0.71±0.04	0.88±0.12	0.84±0.12
CRY	0.46±0.09	0.56±0.02	1.27±0.11	1.43±0.07
BbF	0.09±0.03	0.08±0.01	0.06±0.01	0.13±0.06
BkF	0.01±0.01*	0.04±0.03*	0.05±0.04*	0.02±0.01*
BaP	1.64±0.61	2.31±0.97	3.23±1.03	3.68±1.21
DahA	ND	ND	ND	ND
BghiP	ND	ND	ND	ND
IcdP	ND	ND	ND	0.38±0.08*
Total	2.78±0.11 ^a	3.70±0.04 ^b	5.49±0.09 ^c	6.48±0.33 ^d

^{a,d}Means in the same row bearing different superscripts are significantly different ($p<0.05$) by Student-Newman-Keuls methods.

¹⁾Values are mean±SD ²⁾ND: Not detected *Below limit of quantification

BaA: benzo[a]anthracene, 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

은 후 착유한 참기름에서 PAHs 함량은 1.72, 1.88, 2.08, 2.22, 2.93 µg/kg으로 검출되었고 가스장치를 이용하여 220°C에서 5, 10, 15, 20분 볶은 후 착유한 참기름에서 PAHs 함량은 2.78, 3.70, 5.49, 6.48 µg/kg으로 검출되었다. 직접가열 방식으로 5분간 볶았

을 때 생성되는 PAHs 함량은 2.78 µg/kg으로 간접가열 방식으로 20분간 볶았을 때보다 많이 검출되었다. 또한 5분 이후 시간에 따른 PAHs 함량은 간접가열 방식과는 달리 유의적으로 증가하였고, 간접가열 방식으로 250°C에서 볶았던 조건보다 많이 검출

Table 6. Hunter color values of sesame oil roasted by different times and temperatures

Roasting temperature (°C)	Roasting time (min)	Color		
		L	a	B
Raw		61.63±0.93	-3.35±0.07	30.60±0.76
190 ¹⁾	5	59.79±0.43 ^{ab}	-2.57±0.08 ^b	32.07±0.53 ^b
	10	59.06±0.51 ^{ab}	-2.24±0.16 ^c	30.79±0.63 ^a
	15	59.63±1.18 ^{ab}	-3.07±0.06 ^a	30.36±0.53 ^a
	20	59.02±0.54 ^a	-2.23±0.01 ^c	30.62±0.32 ^a
	25	59.81±0.10 ^b	-2.48±0.04 ^b	30.24±0.38 ^a
220 ¹⁾	5	58.30±1.30 ^c	-2.11±0.15 ^a	29.08±1.76 ^{ab}
	10	58.36±0.09 ^b	-0.14±0.14 ^b	28.54±0.26 ^a
	15	53.92±0.19 ^a	4.90±0.14 ^c	28.38±0.03 ^{ab}
	20	53.32±0.81 ^a	5.26±0.39 ^d	27.95±1.54 ^{ab}
	25	53.47±0.31 ^a	6.01±0.09 ^c	28.65±0.22 ^b
250 ¹⁾	5	58.51±0.39 ^c	-0.15±0.08 ^a	32.61±0.33 ^c
	10	49.05±0.25 ^d	9.47±0.18 ^b	23.02±0.16 ^d
	15	44.87±0.39 ^c	12.68±0.58 ^c	16.94±0.56 ^c
	20	42.79±0.27 ^b	13.10±0.21 ^c	13.57±0.20 ^b
	25	42.14±0.20 ^a	13.17±0.05 ^c	11.82±0.11 ^a
220 ²⁾	5	39.50±0.37 ^d	13.18±0.26 ^d	9.88±0.23 ^d
	10	38.47±0.21 ^c	12.09±0.26 ^c	7.42±0.20 ^c
	15	35.69±0.24 ^b	6.35±0.21 ^b	2.47±0.11 ^b
	20	34.81±0.10 ^a	0.93±0.02 ^a	0.57±0.02 ^a

^{a-c}Means in the same column bearing different superscripts are significantly different ($p<0.05$) by Student-Newman-Keuls methods.

¹⁾Indirect hot air heating ²⁾Direct heating

되었다. 특히 8PAHs 중에서 인체 발암물질인 BaP 함량은 5-20 분 가열했을 때 1.64-3.68 µg/kg이 검출되었으며, 10분 이후 가열 시간에서는 국내 기준치인 2 ppb 이상으로 검출되었다. 이와 같은 결과를 생각해 볼 때 열풍 가열 방식에서는 PAHs가 적게 생성됨을 알 수 있었다. 이는 참깨가 볶아 질 때 표면에 형성된 PAHs 유도체가 열풍에 의해서 떨어져 나갈 가능성이 있으며, 열풍조건 가열방식에서는 참깨의 표면 온도가 직접가열 방식보다 상대적으로 낮아 덜 타게 됨으로써 적게 생성되었으리라 추측할 수 있다. 따라서 열풍을 이용한 가열 방법이 참기름 제조 과정 중 PAHs 저감화에 효율적이라 사료된다.

참기름의 색도 비교

참깨의 볶음조건, 온도, 시간 별 명도(L), 적색도(a), 황색도(b)를 색차계로 측정하여 Table 6에 나타내었다. 명도를 나타내는 L 값은 볶지 않은 참깨에서는 61.63이었던 것이 열풍 가열방법으로 190°C에서 5분간 볶았을 때 59.79가 되었다. 그러나 190°C에서는 볶음시간이 길어짐에도 불구하고 L값은 더 이상 감소하지 않았다. 220°C에서 5분간 볶았을 때 L값은 58.30이었고 시간이 길어짐에 따라 약간의 감소 경향을 나타내어 25분 볶았을 때 53.47을 나타내었다. 250°C에서 L값의 감소량은 증가하여 5분간 볶았을 때의 58.51에서 25분간 볶았을 때 42.14를 나타내었다. 이러한 경향을 보아 190°C 이후 볶음 온도가 높아 질수록, 볶음 시간이 길어질수록 명도가 감소함을 알 수 있었다. 직접가열 방법으로 참깨를 볶은 경우 L값의 변화를 보면 220°C에서 5분간 볶았을 때 39.50을 나타내었고 20분간 볶았을 때 34.81로 감소하는 경향을 나타내었다. 두 가지 가열 방법을 비교한 결과 직접가열 방법에 의해 만들어진 참기름이 열풍가열 방법에 의해 만들어진 참기름 보다 상대적으로 명도가 낮았다.

적색도(a)의 변화를 보면 볶지 않은 참깨의 경우 -3.35였던 것이 열풍 가열 방법으로 190°C에서 5분간 볶은 경우 -2.57로 약간 증가하였으나 시간이 길어짐에 따라 불규칙한 값을 나타내었다. 220°C에서 a값의 변화를 살펴보면 5분 가열하였을 경우 -2.11이었던 것이 25분간 가열하였을 경우 6.01로 증가하였다. 250°C에서의 a값의 증가량은 더욱 커져서 25분간 가열하였을 경우 13.17에 이르렀다. 한편 직접 가열 방법에서의 a값의 변화를 보면 220°C에서 5분간 가열하였을 때 13.18이었던 것이 20분 가열하였을 때 0.93으로 오히려 감소함을 보였다.

황색도(b)의 변화를 보면 볶지 않은 참깨의 경우 30.60이었던 것이 열풍 가열 방법으로 190°C에서 5분간 볶았을 때 32.07로 증가하였다가 이 후 시간이 길어짐에 따라 볶지 않은 참깨와 비슷한 값을 갖게 되어 유의적인 차이가 없었다. 220°C에서도 볶음 시간에 따른 황색도는 유의적인 차이가 없었다. 하지만 250°C에서 5분간 가열하였을 때 b값이 32.61이었던 것이 25분간 가열하였을 때는 11.82로 현저하게 감소 하였다. 이와 같은 감소는 직접 가열 방법에서도 나타나 220°C에서 5분간 가열하였을 때 9.88이었던 것이 25분간 가열하였을 때는 0.57로 현저하게 감소하였다.

볶음 온도에 따른 색도를 비교해 보기 위해 25분 가열시간을 기준으로 비교했을 때 온도가 증가함에 따라 명도(L)와 황색도(b)는 감소하였고, 적색도(a)는 증가하였다. 볶음 시간에 따른 색도는 높은 온도에서 시간이 증가함에 따라 명도(L)와 황색도(b)는 감소하였고, 적색도(a)는 증가하여 유의적인 차이를 보였다. 이러한 결과는 볶음 온도와 시간이 증가함에 따라 갈색화 반응이 일어나 명도, 적색도, 황색도에 영향을 미치는 것으로 판단되었다.

볶음 방법에 따른 색도를 비교하기 위해 상업적으로 판매되고 있는 참기름의 색도를 측정하였다. 그 결과 상업적으로 판매되고 있는 참기름에서 L값은 40.22-49.77, a값은 9.25-12.05, b값은

10.20-25.19로 나타났다. 본 실험을 통해 제조된 참기름과 비교했을 때, 열풍 가열 방법에 의해 만들어진 참기름에서는 250°C에서 10-25분간 볶았을 때 상업적으로 판매되고 있는 참기름과 유사한 색상을 보였으며, 직접 가열 방법에 의해 만들어진 참기름에서는 명도(L), 적색도(a), 황색도(b)값이 모두 낮게 나타나 상업적으로 판매되고 있는 참기름보다 어둡고 탁한 색을 띄어 품질적으로 낮게 평가되었다.

요 약

본 연구는 참기름 제조 과정 중 참깨를 볶는 과정에서 온도와 시간에 따른 PAHs 생성량 변화를 분석하고 볶음방법에 따라 PAHs 생성량의 변화를 알아보려 실시하였다. 분석 표준물질은 돌연변이원성과 발암성이 있는 것으로 알려진 8가지 PAH를 선정하여 HPLC/FLD를 이용하여 정성·정량분석을 하였고, 제조한 참기름의 색도를 비교해보기 위해 색차계를 이용하여 명도(L), 적색도(a), 황색도(b)를 측정하였다. 분석 결과 참깨를 볶는 온도와 시간에 따라 PAHs 함량은 1.67-4.66 µg/kg으로 증가하였다. 가열 온도가 증가할수록 PAHs 생성량은 유의적으로 증가하였다. 가열 시간에 따른 PAHs 함량을 비교해보면, 190, 220°C에서 가열 시간이 늘어날수록 PAHs 생성량은 다소 증가하였으나 유의적인 차이가 없었지만, 고온인 250°C에서는 볶음 시간이 늘어남에 따라 PAHs 생성량은 유의적인 차이를 보였다. 볶음 방법에 따른 PAHs 함량은 간접가열 방식인 열풍을 이용하여 참깨를 볶은 후 착유한 참기름이 직접가열 방식으로 볶은 후 착유한 참기름보다 적게 검출되었다. 참기름의 색도를 비교했을 때 온도와 시간이 증가함에 따라 명도(L)와 황색도(b)는 감소하였고, 적색도(a)는 증가하였다. 볶음 방법 중 열풍가열 조건에서 250°C에서 10-25분 볶은 후 착유한 참기름의 색도가 시중에 판매되고 있는 참기름과의 색도와 비슷한 결과값을 나타냈다. 반면에 직접 가열 조건에서 볶은 참깨를 착유한 참기름의 색도는 시중에 판매되는 참기름 보다 명도(L), 적색도(a), 황색도(b)가 낮아 어둡고 탁한 색을 띄어 품질적인 차이를 보였다. 결론적으로 PAHs 생성량을 고려해 볼 때 참기름 제조에 가장 적당한 볶음 온도와 시간은 낮을수록 좋으나 색도에서 품질적인 차이를 보였다. 이에 따라 본 실험을 통해 색도, 가열온도와 시간, 가열방법을 생각해 볼 때, 열풍 가열방법 250°C에서 10분간 볶은 후 착유하는 참기름 제조방법이 가장 효율적인 가공방법으로 판단되었다.

문 헌

1. Phillips DH. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the diet. *Mutat. Res.* 443: 139-147 (1999)
2. Wenzl T, Simon R, Kleiner J, Anklam E. Analytical methods for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in food and the environment needed for new food legislation in the European Union. *Trends Anal. Chem.* 25: 716-725 (2006)
3. Kazerouni N, Sinha R, Hus CH, Greenberg A, Rothman N. Analysis of 200 food items for benzo[a]pyrene and estimation of its intake in an epidemiologic study. *Food Chem. Toxicol.* 39: 423-436 (2001)
4. Tilgner DJ, Daun H. Polycyclic aromatic hydrocarbons in smoked foods. *Residue Rev.* 27: 19-41 (1969)
5. Gunther FA, Buzzetti F. Occurrence, isolation, and identification of polynuclear hydrocarbons as residues. *Residue Rev.* 23: 90-113 (1965)
6. U.S. EPA. U.S. EPA Method 610. Methods for organic chemical analysis of municipal and industrial wastewater. U.S Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA (1984)
7. European Commission. Commission Regulation No 1881. Setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. *Off. J. Eur. Union* 49: 5-24 (2006)
8. IARC. IARC Monographs in the Evaluation of carcinogenic Risks to Humans. Suppl. 7. International Agency for Research on Cancer, Lyon, France (1987)
9. WHO. Recommendations for the revision of guidelines for predicting dietary intake of pesticide residues. Report of a FAO/WHO consultation. WHO/FNU/FOS/95.11. World Health Organization, Geneva, Switzerland (1995)
10. Douglass JS, Tennant DR. Estimations of dietary intake of food chemicals. pp. 195-218. In: *Food Chemical Risk Analysis*. Tennant DR (ed). Blackie Academic Professional, London, UK (1997)
11. Tasi PJ, Shieh HY, Lee WJ, Lai SO. Health-risk assessment for workers exposed to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a carbon black manufacturing industry. *Sci. Total Environ.* 278: 137-150 (2001)
12. Nisbet, ICT, Lagoy, PK. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Regul. Toxicol. Pharm.* 16: 290-300 (1992)
13. Kluska M. Soil contamination with polycyclic aromatic hydrocarbons in the vicinity of the ring road in siedlce city. *Pol. J. Environ. Stud.* 12: 309-313 (2003)
14. Voutsas D, Terzi H, Muller L, Samara C, Kouimtzi TH. Profile analysis of organic micropollutants in the environment of a coal burning area. *Chemosphere* 55: 595-604 (2004)
15. Chung SY, Sho YS, Park SK, Lee EJ, Suh JH, Choi WJ, Kim JS, Kim MH, Kwon KS, Lee JO, Kim HY, Lee CW. Concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetable oils and fats. *Korean J. Food Sci. Technol.* 36: 668-691 (2004)
16. Hu SJ, Oh NS, Kim SY, Lee HM. Determining of polycyclic aromatic hydrocarbons in domestic vegetables and fruits. *Anal. Sci. Technol.* 19: 415-421 (2006)
17. Kim HY, Song DS. Minimizing Benzo(a)pyrene content in the manufacturing of sesame oil and perilla oil. *Korean J. Food Preserv.* 15: 556-561 (2008)
18. Moret S, Dudine A, Conte LS. Processing effects on the polycyclic aromatic hydrocarbon content of grapeseed oil. *J. Am. Chem. Soc.* 77: 1289-1292 (2000)
19. Teixeira VH, Casal S, Oliveira BPP. PAHs content in sunflower, soybean and virgin olive oil: Evaluation in commercial samples and during refining process. *Food Chem.* 104: 106-112 (2007)
20. Leticia RS, Mercedes SGF, Elena MC, Jesus SG. Effect of toasting procedures on the levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in toasted bread. *Food Chem.* 108: 607-615 (2008)
21. Moret S, Conte, LS. Polycyclic aromatic hydrocarbons in edible fats and oils: occurrence and analytical methods. *J. Chromatogr.* 882: 245-253 (2000)
22. Pulpin A, Toledo M. Benzo[a]pyrene in olive oils on the Brazilian market. *Food Chem.* 55: 185-188 (1996)
23. Speer K, Steeg E, Horstmann P, Kuhn T, Montag A. Determination and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in native vegetable oils, smoked fish products, mussels and oysters, and bream from the river Elbe. *J. High Res. Chromatogr.* 13: 104-111 (1990)
24. Kim HW, Jeong SY, Woo SJ. Studies on the physicochemical characteristics of sesame with roasting temperature. *Korean J. Food Sci. Technol.* 31: 1137-1143 (1999)
25. Ha JH, Kim DH. Changes in the physico-chemical properties of the meals from the defatted sesame seeds at various roasting temperature and time. *Korean J. Food Sci. Technol.* 28: 246-252 (1996)
26. Kang CH, Park JK, Park JU, Chun SS, Lee SC, Ha JU, Hwang YI. Comparative studies on the fatty acid composition of Korean and Chinese sesame oils and adulterated sesame oils with commercial edible oils. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 31: 17-20 (2002)
27. Chen YC, Chen BH. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in fumes from fried chicken legs. *J. Agr. Food Chem.* 51: 4162-4167 (2003)