### Microwaving을 이용한 참기름의 Benzo(a)pyrene 저감화

#### 오성천<sup>†</sup>

<sup>†</sup>대원대학교 제약식품계열 (2012년 6월 7일 접수 ; 2012년 6월 21일 수정 ; 2012년 6월 25일 채택)

# Benzo(a)pyrene Reduction in Sesame Oil Using Microwaving Method

#### Sung-Cheon Oh<sup>†</sup>

<sup>†</sup>Dept. of Food & Pharmacy, Daewon University College, Jecheon 390-702, Korea (Received June 7, 2012; Revised June 21, 2012; Accepted June 25, 2012)

요약: 참기름은 고소한 고유의 향미와 우수한 산화안정성으로 인하여 예로부터 우리 민족이 즐겨온식용유 및 조미료의 일종으로 인식되어 왔다. 그러나 참기름은 다른 식용유지와 달리 화학적 정제공정을 거치지 않는 압착식용유로 이의 제조공정 중 볶음-압착공정에서 발암물질인 benzo(a)pyrene[B(a)P]이 다량 생성되는 것으로 알려져 사회적인 문제를 야기 시키고 있는 실정이다. 참기름에서 B(a)P가 검출되는 이유는 원료 참깨에 근본적으로 소량이 함유되어 있었으며, 볶음·공정에서 가장 많은 양이 생성되었고, 압착공정에서도 일부 생성되었다. 이에 본 연구에서는 참깨를 볶는 과정에서 기존의 볶음·기를 이용한 방법에 비해 가정용 전자레인지를 이용한 microwaving 볶음을 적용해 본 결과 확연한 차이를 발견 하였다. 상대적으로 microwaving 볶음은 5~10분이 적합하였으며, 참기름 제품에서의 B(a)P 함량은 0.53~0.79 μg/kg으로 볶음기를 이용한 직화법에 비하여 그 함유량이 1/2 이하의 수준을 나타내었다. 이상에서 살펴 본 바와 같이 참깨의 볶음조건에 따라 참기름에서의 B(a)P 함량은 약 2배 이상의 차이를 나타내어 microwaving을 이용한 참깨의 볶음-착유공정이 참기름에서의 B(a)P 생성량 극소화에 절대적인 영향을 미치는 것으로 파악되었다.

주제어: benzo(a)pyrene, 마이크로파, 참기름, 볶음공정.

**Abstract**: Sesame oil has superior oxidation stability and unique roasting flavor. Accordingly, this has been used for edible oil as well as a seasoning material for a long time in Korea. But sesame oil is a simple pressed oil, unrefined. During manufacturing process of roasting-expression, benzo(a)pyrene[B(a)P] formed as a strong carcinogenic substance causes a social problem. Detection of B(a)P in sesame oil was due to residual content in raw-sesame seeds and formation in roasting-expressing process. Especially, maximal forming process was roasting. Accordingly, in this study applied the traditional roasting method by roaster and microwaving method as a new type. Best roasting time by microwaving was for  $5\sim10$  min, B(a)P content in sesame oil was  $0.53\sim0.79$   $\mu$ g/kg. These B(a)P contents showed 1/2 level than direct roasting method by roaster. As a result, B(a)P

<sup>&</sup>lt;sup>†</sup>주저자 (E-mail: osc5000@mail.daewon.ac.kr)

2 오성천 韓國油化學會誌

contents in sesame oil appeared the difference of more than 2 times according to roasting condition of sesame seed. For minimizing of B(a)P content in sesame oil is demanded roasting of sesame by microwaving than direct roasting by roaster.

Keywords: benzo(a)pyrene, microwaving, sesame oil, roasting process.

#### 1. 서 론

참기름은 고소한 고유의 향미와 우수한 산화안 정성으로 인하여 예로부터 우리 민족이 즐겨온 식용유 및 조미료의 일종으로 인식되어 왔다. 제 조공정 중 직화 처리를 행하는 참기름은 볶음공 정에서 부분적으로 고온에 노출되고 발생하는 연 기와 직접적인 접촉이 가능한 등의 원인들로 인 하여 일반정제유에 비하여 benzo(a)pyrene [B(a)P]의 발생우려가 크기 때문에 그 잠재 유해 성으로 인한 안정성 확보의 중요성이 대두되고 있다 다환방향족탄화수소(polycyclicaromatichydrocarbons, PAHs) 는 200여종의 유도체화합 물들이 알려져 있다[1,2]. 이들 PAHs는 내분비계 장애물질로 환경에 존재할 뿐만 아니라 식품의 가공 공정 중에서도 생성되는 것으로 알려져 관 심의 대상 이 되고 있다[3].

참기름과 들기름에서 B(a)P의 생성경로 및 감소화를 위한 연구결과를 보면, 참깨, 들깨의 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/kg이 함유되어 있었다. 이들을 밀폐형 공정에서 220℃에서 20분간 볶은 후에는 각각 1.87~2.47 μg/kg 및 2.12~2.43 μg/kg의 B(a)P가 검출되었고, 이를 역시 밀폐형 공정에서 압착하여 얻어진 기름 중에서는 각각 3.68μg/kg 및 4.64 μg/kg이 검출되었다. 그러나 동일한 공정을 개방형으로 수행할 경우에는 각각 0.63μg/kg 및 0.56 μg/kg이 검출되어 획기적인 저감화 방안을 확립한 바 있다.

볶음방법에 따른 PAHs 함량은 간접가열 방식인 열풍을 이용하여 참깨를 볶은 후 착유하는 참기름 제조방법 볶은 은 후 착유한 참기름이 직접가열 방식으로 볶은 후 착유한 참기름보다 적게검출되었다고 판정하였다[4].

이에 본 연구에서는 국내산 참깨를 이용하여 그 동안 행한 바 없는 참깨의 복음과정에 microwaving을 적용하여 B(a)P이 감소된 안전 한 참기름을 얻고자 한다.

#### 2. 실 험

#### 2.1. 시료

본 실험에서 사용한 참깨는 강원도 원주지역에서 재배된 국내산 참깨를 직접 구매하여 사용하였다. 분석에 사용한 시약은 전량 특급 HPLC용이었으며, B(a)P 표준품은 benzo(a)pyrene standard(Wako Pure Chemical Ind.,Ltd.)를 구입하여 냉장보관 하며 사용하였다.

#### 2.2. 참깨의 전처리

본 연구에서 새롭게 도입한 microwaving법은 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 참깨를 세척한 후 물기를 제거한 참깨 100g을 유리제품의 용기에 담아 뚜껑을 덮어 볶은 후 볶은 참깨의 수분함량이 1.5±0.1% 범위가 될 때를 기준으로 설정하였다. 여기서 용기의 뚜껑을 덮은 것은 참깨가 볶이는 과정에서 심하게 튀어 용기 바깥으로 튀는 현상을 방지하기 위한 목적이었다. 이 때, 사용한 전자레인지(Mr. Chef, RE-2750, Samsung)는 일반가정용을 사용하였다.

#### 2.3. 참깨로부터 B(a)P함량 측정용 시료의 조제

참깨에 함유되어 있는 B(a)P 함량측정을 위한 시료의 전 처리는 분쇄한 참깨 각 50g에 ethylether 500mL를 가하고 12시간 동안 일체의 열처리 없이 기름 성분을 추출하였다. Ethylether는 기름혼합물을 진공 감압 농축하여 얻어진 기름성분을 시료로 사용하였다.

#### 2.4. 이화학적 특성의 분석

참깨의 수분함량은 AOAC법[5], 기름함량은 ethyl ether를 추출용매로 한 Soxhlet법[6-9], 참기름의 산가는 AOCS법[10]에 의하여 측정하였으며, 색상[11]은 Lovibond tintometer

(Tintometer Co., Ltd., Type E, England)에서 1" cell을 이용하여 황색, 적색, 청색, 중성색의 조합 색 으로 측정하여 표시하였다.



Fig. 1. Manufacturing process of sesame oil by microwaving method.

#### 2.5. 분석시료의 추출 및 정제

참기름 시료 10 g을 정량하고 n-hexane 100 녹여 분액깔때기에 옮기고 N.Ndimethylformamide-water(9:1, v/v) 50 mL을 넣 어 심하게 흔들어 섞은 후 정치하여 N.Ndimethylformamide-water층을 다른 분액깔때기 n-Hexane 옮겼다. 층에 N.Ndimethylformamide-water 25 mL씩을 넣고 위와 같이 2회 반복하여 N.N-dimethylforma-midewater 층을 위의 분액깔때기에 합하였다.

이층을 1% sodiumsulfate용액 100 mL로 희석 한 후 n-Hexane 50 mL을 넣고 심하게 흔들어 섞 은 후 정치하여 n-hexane 층을 분액깔때기에 옮 겼다. N,N-dimethylformamide-water층에 n-hexane 35 mL씩을 넣고 위와 같이 2회 반복 하여 n-hexane 층을 위의 분액깔때기에 합하였 다. 여기에 물 40 mL씩을 넣고 심하게 흔들어 섞 은 후 정치하여 물 층을 버리는 조작을 2회 반복 하였다. n-Hexane 층을 무수황산나트륨을 넣은 1PS여과지로 여과하였다. 다시 n-hexane 20mL 로 분액깔때기를 씻고 이 액으로 여과지의 잔류 물을 씻는 조작을 2회 반복하여 여과하였다. 여액 을 합쳐 40℃이하의 수욕 상에서 감압하여 약 2mL로 농축하였다.

활성화시킨 Sep-Pak Florisil carteridge에 시 험용액을 1 mL/min의 속도로 가하였다. 이어서 n-hexane 10 mL와 n-hexane/dichloromethane (3:1, v/v) 8mL로 용출시켜 전량을 40℃이하의 수욕 상에서 질소 가스 하에 거의 날려 보낸 후 잔사를 acetonitrile에 녹여 전량을 10 mL로 하여 이를 0.45μm의 membrane filter로 여과한 것을 시 험 용액으로 하였다.

#### 2.6. Benzo(a)pyrene 함량의 정량

시료용액 50 씨를 형광검출기가 내장된 HPLC(Agilent Technologies, 1200 Series, 주입하고, Germany)에 acetonitril-water (80:20, w/w) 혼합용매를 이동상으로 하여 1.0 mL/min의 속도로 검출기 파장 294 nm, 형광 파장 404 nm에서 분석하였다. 이 때, B(a)P의양을 산출 하기 위한 표준곡선은 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 작성하였으며, 계산은 아래의 식으로 하였다.

Benzo(a)pyrene( $\mu$ g/kg)

= 표준 용액의 농도(ng/mL)×PA/PS×1/S

PS: 표준용액의봉우리면적 PA: 시험용액의봉우리면적

S : 시료채취량(g)

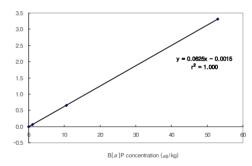


Fig. 2. Standard curve of benzo(a)pyrene by HPLC.

#### 2.7. 통계처리

본 연구에서 얻어진 데이터는 SPSS package for Windows 을 이용하여 분석하였다. 상호간에 일부의 편차가 발생하여 모두 5회 반복 실험을 행한 후 그 범위를 평균 표준편차로써 나타내었

4 오성천 韓國油化學會誌

#### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 참깨의 일반특성

국내산인 원료 참깨에 함유되어 있는 수분, 조지방 및 B(a)P 함량의 측정결과는 Table 1에 나타낸 바와 같다. 즉, 수분함량은 6.35%였으며, 조지방 함량은 47.59%로 일반적인 수입산 참깨의조지방 함량에 비하여 낮은 수준이었다. 한편, B(a)P 함량은  $0.18~\mu g/k$ g로 평균적인 수준을 나타내었다.

#### 3.2. Microwaving 시간 차이에 따른 참깨의 수분 및 B(*a*)P 함량 변화

참깨를 전자레인지를 이용하여 microwaving 처리한 참깨의 수분함량과 B(a)P함량 변화는 Table 2 및 Fig. 3에 나타낸 바와 같다. 즉, 5, 10, 15분간 microwaving한 후의 수분함량은 각각 2.46, 1.87, 1.43%로 위에서 밝힌 바와 같은 수분 함량은 1.5% 내외의 적정조건을 고려할 때는 15분 처리한 것이 가장 적합한 것으로 밝혀졌다. 5, 10, 15분간 microwaving한 후의 B(a)P 함량은 각각 0.48, 0.58, 0.61  $\mu g/kg$ 으로 Table 3에서 나타낸 볶음기를 이용하여 볶은 참깨에 함유되어 있는 B(a)P 함량에 비하여 1/2 이하의 수준을 나타내었다. 또한, 볶음기에서는 볶음온도 및 볶음시간에 따라 비례적으로 B(a)P 함량이 증가한 반면 microwaving 처리에서는 상대적으로 1.5% 장기폭이 둔화되는 등의 확연한 차이를 나타내었다.

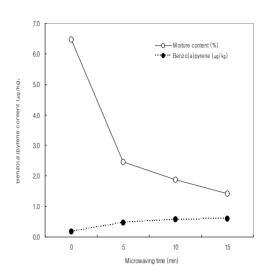


Fig. 3. Relationship between moisture and benzo(a)pyrene content according to microwaving time.

Hu 등[12-13]은기존의 연구결과에 의하면, 참기름 착유에 가장 적합한 볶은 참깨의 수분함량은 1.5% 내외로 이 때, 참기름의 이화학적 특성 및 참기름 수율이 가장 높은 것으로 밝혀진 바 있다. 이러한 결과는 expeller를 이용한 채유과정에서 거의 동일한 특성을 나타내어 옥수수배아를 이용한 착유과정에서도 거의 동일한 결과를 보고한 바 있다. 이러한 기준에 따라 판정할 때 가장

Table 1. Physicochemical Characteristics of Sesame Seed

Moisture content (%)	Oil content (%)	Benzo(a)pyrene (μg/kg)
6.35±0.27	47.59±0.75	0.18±0.03

Table 2. Moisture and Benzo(a)pyrene Content in Raw and Roasted Sesame Obtained by Microwaving (%, μg/kg)

Microwaving time (min)	Moisture content (%)	Benzo( <i>a</i> )pyrene(µg/kg)
0	6.35±0.27	0.18±0.03
5	$2.46 \pm 0.04$	$0.48 \pm 0.04$
10	$1.87 \pm 0.05$	$0.58 \pm 0.05$
15	1.43±0.03	$0.61 \pm 0.03$

적합한 볶음조건은 220℃에서 20~25분 볶은 경 우와 250℃에서 20~25분 볶는 것이 가장 적합한 것으로 밝혀졌다.

#### 3.3. Microwaving 시간 차이에 따른 참기름의 B(a)P 함량 변화

Microwaving 착유기를 이용하여 얻어진 참기 름의 B(a)P 함량은 Table 3 및 Fig. 4에 나타낸 바와 같다. 즉, 5, 10, 15분간 microwaving 한 후 얻어진 참기름의 B(a)P 함량은 각각 0.53, 0.79, 0.96µg/kg으로 Table 5에서 나타낸 볶음기를 이 용하여 볶은 참기름에 함유되어 있는 B(a)P 함량 에 비하여 1/2 이하로 안전한 수준을 나타내었다. 이러한 결과는 앞의 Table 2에서 살펴본 바와 같 이 착유공정 보다도 볶음공정이후 볶은참깨에 함 유되어 있던 상대적으로 낮은 B(a)P 함량과 정비 례하는 결과로 참기름 제조공정에서의 B(a)P 생 은 착유공정 보다 볶음공정이 절대적인 영향을 미치는 것으로 파악되었다.

이상에서 살펴 본 바와 같이 참깨의 볶음조건 에 따라 참기름에서의 B(a)P 함량은 약 2배 이상 의 차이를 나타내어 볶음기를 이용한 직화법에 의한 볶음 보다는 microwaving을 이용한 참깨의 볶음-착유공정이 참기름에서의 B(a)P 생성량 극 소화에 절대적인 영향을 미치는 것으로 파악되었 다. 단지, 이 microwaving법을 적용할 경우 산업 적인 대량 생산체제에는 일부 설비 및 설치비용 상의 문제점이 발생할 가능성도 있을 것으로 판 단된다.

Shubik 등[14] 은 benzopyrene은 그 구조에 따 라 여러 종으로 분류할 수 있으나 이중에서도 benzo(a)pyrene은 특히 발암성이 강한 것으로 과 거부터 밝혀져 있다.

따라서, 참기름 뿐 만이 아니라 모든 식품에서 이의 저감화를 위한 다각적인 노력이 절실히 요 구되는 사항으로 식품의 제조·가공 공정에서 각 별한 주의를 요하는 사항 중의 하나이다.

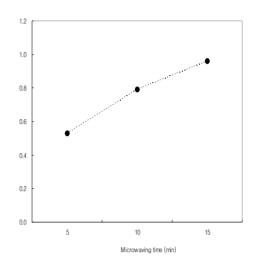


Fig. 4. Benzo(a)pyrene content in sesame oils obtained from roasted sesame by microwaving (μg/kg)

#### 3.4. Microwaving 시간 차이에 따른 산가 변화

microwaving 착유기를 이용하여 얻어진 참기 름의 산가는 Table 4에서 나타낸 바와 같이 5, 10, 15분간 microwaving한 후 얻어진 참기름의 산가 는 각각 1.254, 1.375, 1.392였다. 이러한 결과는 볶음기-착유기를 이용하여 얻어진 참기름의 산 가에 비하여 다소 낮은 경향을 보였으나 B(a)P 함량과 같은 큰 차이는 보이지 않았다. 이러한 결 과들로 볼 때 현행 식품공전[15] 산가 규격기준 4.0 이하는 모두 만족하는 수준이었다.

Table 3. Benzo(a)pyrene Content in Sesame Oils Obtained from Roasted Sesame by Microwaving (μg/kg)

Microwaving time (min)	Benzo(a)pyrene(µg/kg)
5	0.53±0.02
10	$0.79 \pm 0.03$
15	0.96±0.03

6 오성천 韓國油化學會誌

Table 4. Changes of Acid Value of Sesame
Oil According to Microwaving
Condition

Microwaving time (min)	Acid value
15	1.254±0.022
20	1.375±0.031
25	1.392±0.014

## 3.5. Microwaving 시간 차이에 따른 Lovibond color 변화

microwaving 착유기를 이용하여 얻어진 참기름의 Lovibond color는 Table 5에서 나타낸 바와같다. 즉, 5, 10, 15분간 microwaving한 후 얻어진참기름의 Lovibond color는 각각 25.0/8.9/1.5/0.2, 28.0/10.2/0.9/0, 28.0/10.9/0.5/0이었다.

Table 5. Changes of Lovibond Color of Sesame
Oil according to Microwaving
Condition

Microwaving time (min)	Lovubond color (1" cell, yellow/red/blue/neutral)
15	25.0/8.9/1.5/0.2
20	28.0/10.2/0.9/0
25	28.0/10.9/0.5/0

이러한 결과를 놓고 볼 때, 참깨를 15분간 microwaving한 처리군에서 neutral color가 측정되었다. 이는 참기름의 법적 규격 및 위생상의 문제점은 전혀 없으나 소비자가 식품의 선택기준으로 중요시 하는 항목 중의 하나인 외관상 문제점으로 지적될 수 있어 이 이상의 열처리가 필요할 것으로 판단된다.

#### 3.6. Microwaving 시간 차이와 수율의 상관관계

지금까지 살펴 본 참기름의 B(a)P 함량, 각종 이화학적 특성과 함께 실제 생산공정에서 중요한 인자로 작용하는 참깨로부터 microwaving 착유 기를 이용하여 얻어진 참기름의 수율은 Table 6 에서 나타낸 바와 같이 5, 10, 15분간

microwaving한 후 얻어진 참기름의 수율은 각각 41.86, 43.58, 43.63%로 과다한 열처리에 의한 수율 감소현상은 나타나지 않았으며 과도한 열처리에 의하여 일부의 기름성분이 탄화되어 연기로 날아가는 등의 역효과에 의한 현상인 것으로 사료된다.

Table 6. Yield of Acid Value of Sesame Oil from Sesame Seed according to Microwaving Condition (%)

Microwaving time (min)	Yield (%)
15	41.86±1.39
20	43.58±0.74
25	43.63±0.95

#### 4. 결 론

참기름은 고소한 고유의 향미와 우수한 산화안 정성으로 인하여 예로부터 우리 민족이 즐겨온 식용유 및 조미료의 일종으로 인식되어 왔다. 그 러나 참기름은 다른 식용유지와 달리 화학적 정 제공정을 거치지 않는 압착식용유로 이의 제조공 정 중 볶음-압착공정에서 발암물질인 benzo(a) pyrene[B(a)P]이 다량 생성되는 것으로 알려져 사회적인 문제를 야기 시키고 있는 실정이다. 이 에 본 연구에서는 참깨를 볶는 과정에서 기존의 볶음기를 이용한 방법에 비해 가정용 전자레인지 를 이용한 microwaving 볶음을 적용해 본 결과 확연한 차이를 발견 하였다. 상대적으로 microwaving 볶음은 5~10분이 적합하였으며, 참 기름 제품에서의 B(a)P 함량은 0.53~0.79 μg/kg 으로 볶음기를 이용한 직화법에 비하여 그 함유 량이 1/2 이하의 수준을 나타내었다. 참기름에서 B(a)P가 검출되는 이유는 원료 참깨에 근본적으 로 소량이 함유되어 있었으며, 볶음공정에서 가 장 많은 양이 생성되었고, 압착공정에서도 일부 생성되었다. 이상에서 살펴 본 바와 같이 참깨의 볶음조건에 따라 참기름에서의 B(a)P 함량은 약 2배 이상의 차이를 나타내어 microwaving을 이 용한 참깨의 볶음-착유공정이 참기름에서의 B(a)P 생성량 극소화에 절대적인 영향을 미치는 것으로 파악되었다.

#### 참고문헌

- 1. FA. Gunther and F. Buzzetti Occurrence, Isolation and Identification of Polynuclear Hydrocarbons as Residues. Residue Rew. **23**, 90(1965).
- 2. DJ. Tilgner and H. Daun H. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Smoked Foods. Residue Rew. 27, 19(1969).
- DH. Phillips, Polycy Clic Aromatic Hydrocarbons in the Diet. Mutat. Res. 443, 139(1999).
- 4. I. W. Seo, H. J. Nam and H. S. Shin, Influence of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Formation in Sesame Oils with Differentroasting Conditions, Korean J. Food SCI. Tech, 41, 355 (2009).
- 5. Association of Official Analytical Chemists. Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists. 3<sup>rd</sup> ed. (1980).
- 6. S. J. Lee and B, B, Choi, "Food analysis", Power Book Publishing Co, 159 (2012).
- 7. S. C. Oh, "Food analysis", Hyoil Publishing Co., 96 (1999).

- 8. K. B. Lee, M. S. Ko, and J. B. Yang, "Food Analysis", Yuhan Publishing Co., 160. (2006).
- 9. K. S. Chae, "Food Analysis", Jigu Publishing Co., 261, (1998).
- 10. American Oil Chemists' Society. Official Method and Recommended Practice of AOCS. 4<sup>th</sup> ed. (1989).
- 11. S. J. Ma, "Food Analysis Method", Hak Mun Publishing Co, 542 (1995).
- 12. S. J. Hu, N. S. Oh, S. Y, and Kim, H. M. Determining of the Polycyclic Lee, Hydrocarbons in Domestic Aromatic Vegetables and Fruits. Anal Sci Technol. **19**, 415 (2006).
- 13. S. Moret, A .Dudine and L. S. Conte, Processing Effects on the Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Content Grapeseed Oil. J. Am. Chem. Soc. 77, 1289 (2000).
- 14. P. Shubik and JL. Hartwell, Survey of Compounds which have been Tested for Carcinogenic Activity. Publ. No. 149, US Public Health Service, (1957).
- 15. Korea Food Reserch Institute, Korea Food Standards Codex (2009).