

특집: 식품산업에서의 벤조피렌 저감화 방안

식품 중 다환방향족탄화수소 생성에 영향을 미치는 요인

신한승[†] · 김민지

동국대학교 식품생명공학과

Factors that Affect the Formation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Foods

Han-Seung Shin[†] and Min-Ji Kim

Dept. of Food Science and Biotechnology, Dongguk University, Seoul 100-715, Korea

서론

식품의 기호성 및 안전성을 향상시키기 위해 인류는 예로부터 불을 이용하여 식품을 조리 가공하였다. 그러나 식품의 조리 가공 중의 가열처리가 인체에 유해한 성분을 생성시킨다는 점에서 양면성을 가져 안전성 분야에서 관심이 커지고 있다.

다환방향족탄화수소(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)는 2개 이상의 벤젠고리를 가진 유기화합물로서 동종 화합물로 100가지가 넘는다. PAHs는 내분비계장애물질이면서 발암가능물질로 잔류기간이 길고 독성도 강하여 Codex 및 JECFA(Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives)의 위해성 평가를 위한 우선순위 목록에 포함되는 등 세계적으로 관심의 대상으로 분류되고 있다(1,2). 특히 benzo[a]anthracene, chrycene, benzo[a]pyrene(BaP), dibenzo[a,h]anthracene 등은 유전독성과 발암성을 나타내는 것으로

알려져 있으며, US EPA(Environmental Protection Agency)에서는 16종의 PAHs를 유해성 우선물질로 선정하였다(3). 이 중 8종의 구조를 그림 1에 나타내었다.

국제암연구소인 IARC(International Agency of Research on Cancer)는 BaP를 확인된 인체발암물질(carcinogenic to humans)인 group 1, benzo[a]anthracene과 chrycene은 인체 발암가능 물질(possibly carcinogenic to humans)인 group 2B로 등급을 상향 조정하였다. 또한 US EPA에서 발표한 유해성 우선물질인 16종의 PAHs에 대하여 IARC에서 표 1과 같이 발암등급을 발표하였다(4,5).

PAHs의 생성

PAHs의 주요 자연 발생원으로는 원유 유출, 화산 분출, 숲의 화재 등이 있으며 인위적 발생원으로는 화학연료나 유기물의 불완전연소 시 부산물로 발생하는 경우가

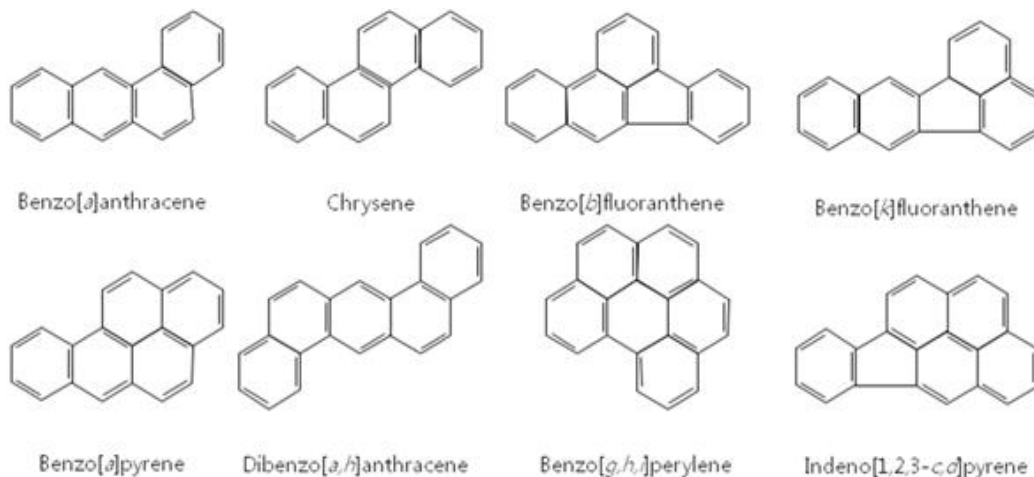


그림 1. US EPA에서 선정한 16종의 PAHs 유해성 우선물질 중 8종의 PAHs

[†]Corresponding author
E-mail: spartan@dongguk.edu, Phone: 02-2260-8590

표 1. IARC에서 발표한 16종의 PAHs의 발암등급

	PAHs	Abbreviation	IARC class
1	Naphthalene	NA	2B
2	Acenaphthylene	ACL	2B
3	Acenaphthene	AC	2B→3
4	Fluorene	FL	3
5	Phenanthrene	PHE	3
6	Anthracene	AN	3
7	Fluoranthene	FA	3
8	Pyrene	PY	3
9	Benzo[a]anthracene	BaA	2A→2B
10	Chrysene	CRY	3→2B
11	Benzo[b]fluoranthene	BbF	2B
12	Benzo[k]fluoranthene	BkF	2B
13	Benzo[a]pyrene	BaP	2A→1
14	Dibenzo[a,h]anthracene	DahA	2A
15	Benzo[g,h,i]perylene	BghiP	3
16	Indeno[1,2,3-c,d]pyrene	IcdP	2B

있으며 이 과정으로 인한 PAHs 오염이 더 심각한 것으로 알려져 있다(6,7). 비흡연자나 특정 직업이 아닌 일반 성인의 경우 주로 식품 섭취를 통해서 PAHs에 노출된다(8). 식품에서는 훈연, 건조, 굽기, 튀기기, 볶기 등의 불을 이용한 조리 가공 과정에서 탄수화물, 지방 및 단백질의 탄화에 의해 생성되며 농산물, 수산물 등 조리 가공하지 않은 식품에도 존재한다(9,10). 생식품 특히 어류, 육류 등은 그들의 대사능력(생물전환력, bio-transformation)으로 인하여 PAHs 오염도가 낮으며 야채, 과일류 등은 대기 입자의 직접 또는 오염토양에서의 재배 등으로 오염된다. 대기오염에 의한 호흡노출 및 가열조리 식품의 경구섭취가 주요 인체노출경로로 알려져 있다(11).

식품이 훈연되면서 PAHs를 생성시키는 데는 여러 가지 요소가 있다. 훈연, 굽기 등의 불을 이용한 조리 가공 과정에서 PAHs가 생성되는 3가지 생성 메커니즘을 고려해볼 수 있다. 첫 번째 생성 메커니즘은 200°C 이상의 온도에서 지방, 단백질 및 탄수화물과 같은 유기물의 열분해에 의한 것으로 500~900°C 범위의 온도에서 PAHs가 생성되며 특히 지방의 열분해에 의해 가장 많은 PAHs가 발생한다. 두 번째 생성 메커니즘은 지방이 직접적으로 열원과 접촉하여 생성되는 것이다. 이 메커니즘은 주로 연기에 의해 식품의 표면에서 휘발성 PAHs가 생성될 수 있다. 세 번째 생성 메커니즘은 굽기 과정에서 불완전 연소에 의해 식품의 표면에 PAHs가 생성되는 것으로 이 과정은 2~3개의 벤젠고리를 가지는 낮은 분자량의 PAHs가 고기를 구울 때 연기에 의하여 생성되거나 훈연 과정에서 발생한 연기가 표면에 흡착되고 전이되어 PAHs를 발생시키는 것으로 보고되고 있다(12).

PAHs의 생성에 영향을 미치는 요인

환경적인 요인의 경우 식품의 원료인 동식물이 재배되거나 서식하는 장소에 따라서도 PAHs 함량이 차이를 나

타낸다. 산업화가 된 지역이나 차가 다니는 도로에서 가까운 곳에서 재배되거나 서식한 동식물일수록 PAHs 함량이 높게 나타난다.

식품의 경우 주로 열을 이용한 조리 가공 시 PAHs가 생성되므로 조리시간, 조리온도, 전구물질 등 PAHs 생성에 영향을 미치는 요인들은 다양하다. 그중 조리온도가 PAHs 생성에 가장 큰 영향을 미치는 요인으로 알려져 있으며 이에 대한 많은 연구가 진행되었다.

2009년 한국식품과학회지의 “참깨의 볶음조건이 참기름 중 polycyclic aromatic hydrocarbons 생성에 미치는 영향”에 따르면 볶는 과정의 온도와 시간에 따라 PAHs 생성량이 1.67 µg/kg에서 4.66 µg/kg으로 증가하였다. 볶는 온도가 증가함에 따라 PAHs의 생성량이 유의적으로 증가하였고 볶는 시간의 증가에 따라서는 유의적 차이를 보이지 않았다(13).

Toth와 Blass(1972)에 의하면 훈연 과정에서 PAHs의 생성 요인 중 온도가 특히 중요하다고 한다. 400~1,000°C 가열온도 범위 내에서 가열온도가 높아질수록 PAHs의 생성량이 비례하여 높아진다는 것을 알 수 있었다(14,15).

Kim 등(1993)의 연구에 의하면 신선한 대두유 가열시 가열 전보다 벤조피렌의 함량이 더 높게 나타났다. 같은 가열온도일 때 가열시간이 길수록, 같은 시간 가열할 때 가열온도가 높을수록 벤조피렌의 오염도가 증가하는 것으로 보고되었다(16).

Kim 등(2004)은 한국인의 모델식에 대한 PAHs의 인체노출량을 평가하였다. 한국의 식습관을 고려하였을 때 국, 찌개 등의 끓인 음식, 고기, 생선 등의 구운 음식, 반찬류의 볶은 음식 등의 불을 이용한 조리 음식이 많았다. 이를 바탕으로 밥, 국류, 구이류, 볶음류와 비조리 식품을 대상으로 연구한 결과 멸치볶음, 계란말이, 햄버거, 숯불쇠고기구이 순으로 PAHs 함량이 높게 보고되었다. 이는 조리과정시 열에 의한 유기물의 불완전연소와 열분해 등에 의해서 식품 내에 PAHs 화합물이 생성되었을 것으로 추정된다. 볶음류와 구이류의 PAHs 오염도가 높은 것으로 보아 직접적으로 열에 많이 노출되는 식품류일수록 PAHs가 많이 생성되는 것으로 사료되어진다(17).

Ciecierska와 Obiedziski(2013)는 제빵 과정 중 PAHs의 생성량을 평가하기 위하여 원료, 반죽, baking 온도를 230~260°C로 나누어 구운 빵에 대하여 실험하였다. 그 결과 반죽에서는 light PAHs(Phen, Anthr, FL, Pyr)만 검출되지만 구워진 빵에서는 heavy PAHs(BaA, Chr, 5-MChr, BbF, BkF, BaP)가 검출되었다. 더 높은 온도에서 구운 빵의 PAHs 함량이 높았으며 겉부분이 속부분보다 더 높은 PAHs 함량이 나타난 것으로 보아 열을 직접적으로 받는 부분에서 PAHs가 많이 생성되는 것을 알 수 있었다(18).

PAHs 저감화 방안

식품 중 PAHs의 함량을 모니터링, 위해평가를 하는 연구에 이어 저감화에 대한 연구도 진행되고 있다. PAHs의 생성 요인들이 다양하여 저감화 방안 개발에 대한 접근 방법이 쉽지 않으며 식품군별로 제조 공정에 따라 가열 온도를 조절하거나 열이 직접적으로 가해지지 않는 가공 방법들의 개발에 대한 연구가 시작되고 있다.

공개특허에 의하면 홍삼 제조 시 증숙 및 건조 과정 중 탄화에 의해 벤조피렌이 생성되며 이는 열풍건조를 통해 저감화시킬 수 있다고 제시되었다. 증숙 온도와 건조 온도를 조절하여 실험한 결과 증숙 온도가 80°C, 100°C, 120°C일 때 모두 벤조피렌의 함량이 0.09 µg/kg 내외로 나타났으며 건조 온도가 50°C일 때 0.08~0.09 µg/kg, 80°C일 때 0.12~0.13 µg/kg, 100°C일 때 0.15~0.16 µg/kg, 120°C에선 0.16~0.17 µg/kg의 벤조피렌 함량을 보여 건조 온도가 높을수록 벤조피렌의 함량이 높게 나타났다. 이를 통해 열풍건조 온도를 조절하여 벤조피렌의 함량을 줄일 수 있다는 결론을 얻었다.

Badry(2010)는 가정에서 닭고기 조리 중 발생하는 PAHs의 함량에 미치는 조리 조건의 영향에 대하여 연구하였다. 조리 조건은 3가지 방법(microwave oven, pan-frying after boiling process, household gas grilling as direct and indirect with gas flame)으로 나누어 실험하였다. 또 조리과정 중 food additives(spices mixture, garlic paste, garlic paste and spices mixture and marinades)를 첨가하여 total PAHs의 생성량을 측정하였다. 실험 결과 thermal processing을 사용한 시료에서 높은 함량의 PAHs가 생성되었으며 특히 direct gas grilling with gas flame의 경우 PAHs의 생성량이 가장 높았다. 그리고 조리 전에 spices mixture 또는 garlic paste, garlic paste and spoces mixture and marinades를 넣었을 경우 PAHs의 생성량이 감소하는 것을 확인할 수 있었고 thermal processing과 additive를 첨가하였을 경우에도 PAHs의 생성 저해효과를 나타내는 것을 확인할 수 있었다(19).

말레이시아의 Centre of Excellence for Food Safety Research(CEFSR)에서는 숯불 그릴 조리 시 PAHs의 생성량 저감화에 대한 연구결과를 2011년 발표하였다. PAHs 저감화를 위하여 전조리(preheating; steam, microwave)와 감싸기(wrapping-aluminium, banana leaf)로 조리하였으며 그 결과 PAHs의 생성량이 감소하는 것을 확인하였다. 소고기의 경우 84°C에서 8분 그릴 조리, 닭고기의 경우 82°C에서 6분 그릴 조리하였을 때 소고기와 닭고기에서 각각 평균 벤조피렌의 생성량이 3.16 ppb, 2.44 ppb로 검출되었다. 같은 조건에서 전조리와 감싸기로 처리한 결과 모두 벤조피렌이 정량한계 이하로 미검출 되었으며 바나나 잎 감싸기 처리 시 소고기 0.49 ppb, 닭고기 1.48 ppb가 검출되어 PAHs 생성량이

감소되는 경향을 확인하였다.

2012년에 발표된 “국내 유통 식용유지 및 식용유지 종류별 제조공정에 따른 벤조피렌 함량” 연구결과에 따르면 추출 원유를 사용한 정제유는 원유자체의 벤조피렌 함량이 낮으며 탈산, 탈색, 탈취 등 공정 시 저감화가 가능하다. 압착 착유된 원료를 사용한 정제유의 경우 벤조피렌이 원료 대비 약 20%가 증가했는데 그 원인은 120°C 이상에서 고온 착유했기 때문인 것으로 나타났으며 이 경우 정제과정에서 약 10%를 감소시킬 수 있었다. 또한 압착유는 로스팅 시에 180~220°C에서 10~15분간 처리한 것이 주요 원인으로 원료 대비 45% 이상의 벤조피렌이 증가하였으며 발생하는 연기를 제거하거나 여과할 경우 PAHs의 저감화가 가능한 것으로 나타났다(20).

결론

인체 유해물질인 PAHs의 식품 중에서의 생성과정과 저감화를 위하여 다양한 연구들이 진행되고 있다. 식품의 조리 가공 과정 중 열에 의해 생성되는 PAHs는 조리시간, 조리온도, 전구물질 등이 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. PAHs가 생성되는 주요 원인 중 높은 조리온도가 크게 영향을 미친다는 것을 알 수 있었고 열원에 직접적으로 접촉할 경우 더 많이 생성되었다. 따라서 조리 과정 중 PAHs 생성을 저감화시키기 위하여 열과 직접적으로 접촉하지 않게 하거나 조리온도를 조절하는 등의 연구가 진행되고 있다. 그러나 국내에서의 식품 중 PAHs 생성의 저감화에 대한 연구가 현재까지는 미비하여 앞으로 다양한 연구가 진행되어야 하며 식품 군별로 제조 공정에 따라 PAHs가 생성될 수 있는 요인들을 공정상에서 조절하여 저감화에 기여할 수 있을 것으로 예상된다.

참고문헌

1. EFSA. 2008. Polycyclic aromatic hydrocarbons in food [1] –Scientific opinion of the panel on contaminants in the food chain. *EFSA J* 724: 1-114.
2. EFSA. 2008. *Findings of the EFSA data collection on polycyclic aromatic hydrocarbons in food*. Parma, Italy.
3. EC. 2006. Commission Regulation (EC) No.1881/2006.
4. IARC. 1987. *IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans*. 42nd ed. Lyon, France.
5. IARC. 2010. *IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans*. 92nd ed. Lyon, France.
6. Farhadian A, Jinap S, Abas F, Sakar ZI. 2009. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in grilled meat. *Food Control* 21: 606-610.
7. Falcó G, Domingo JL, Llobet JM, Teixidó A, Casas C, Müller L. 2003. Polycyclic aromatic hydrocarbons in foods: Human exposure through the diet in Catalonia, Spain. *J Food Protect* 12: 2325-2331.
8. Martorell I, PerellóG, Martí-Cid R, Castell V, Llobet JM, Domingo JL. 2010. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in foods and estimated PAH intake by the population

- of Catalonia, Spain: Temporal trend. *Environ Int* 36: 424-432.
9. Djinovic J, Popovic A, Jira W. 2008. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in different types of smoked meat products from Serbia. *Meat Sci* 80: 449-456.
 10. Dost K, Ídeli C. 2012. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in edible oils and barbecued food by HPLC/UV-Vis detection. *Food Chem* 133: 193-199.
 11. Chung SY, Yettella RR, Kim JS, Kwon K, Kim MC, Min BD. 2011. Effects of grilling and roasting on the levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in beef and pork. *Food Chem* 129: 1420-1426.
 12. Alomirah H, Al-Zenki S, Al-Hooti S, Zaghoul S, Sawaya W, Ahmed N, Kannan K. 2011. Concentrations and dietary exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from grilled and smoked foods. *Food Control* 22: 2028-2035.
 13. Seo I, Nam H, Shin HS. 2009. Influence of polycyclic aromatic hydrocarbons formation in sesame oils with different roasting conditions. *Korean J Food Sci Technol* 41: 355-361.
 14. Martorell I, Perelló G, Martí-Cid R, Castell V, Llobet JM, Domingo JL. 2010. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Swedish smoked meat and fish. *Environ Int* 36: 424-432.
 15. Toth L, Blaas W. 1972. Einfluss der Räuchertechnologie auf den Gehalt von geräucherten Fleischwaren an carcinogenen Kohlenwasserstoffen. II. Einfluss der Glimmtemperatur des Holzes sowie der Kühllug, Wäsche und Filtration des Räucherrauches. *Fleischwirtschaft* 52: 1422-1429.
 16. Kim IS, Ahn MS, Jang DK. 1993. A study on the occurrence of benzo(a)pyrene in fats and oils by heat treatment (I). *Korean J Soc Food Sci* 9: 323-332.
 17. Kim YH, Yoon EK, Lee HM, Park KA, Jun EA, Lee CH, Choi SY, Lim ST, Ze KR, Choi KS. 2004. Exposure assessment for polycyclic aromatic hydrocarbons in the model menu system of Korean. *J Food Hyg Safety* 19: 176-184.
 18. Ciecierska M, Obiedziński MW. 2013. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the bakery chain. *Food Chem* 141: 1-9.
 19. Badry NE. 2010. Effect of household cooking methods and some food additives on polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) formation in chicken meat. *World App Sci J* 9: 963-974.
 20. Sung T, Lee JS, Lee HG. 2012. Benzo(a)pyrene contents in commercial vegetable oils and changes during processing of vegetable oils. *Korean J Food Sci Technol* 44: 269-273.