

특집: 식품산업에서의 벤조피렌 저감화 방안

산업체에서의 식품 중 벤조피렌 관리 현황

김민규

CJ제일제당 품질안전센터

Risk Management of Benzo[a]pyrene in Food Company

Min Gyoo Kim

Quality Safety Center, CJ CheilJedang

서론

벤조피렌은 PAH(Polycyclic Aromatic Hydrocarbon, 다환방향족 탄화수소)의 일종으로 산업화에 따른 유기화합물의 배출량의 증대에 따라 그 발생량이 증대되고 있으며, 식품 중에서 환경오염 이외에도 가열, 훈연과정 등에서 발생되어 잔류하고 있다. 이들 PAH중 일부는 돌연변이원성과 발암성을 가지고 있어 IARC(국제암연구소) Group 1에 분류되어 있고, 각 국에서는 관리기준을 설정하여 규제하고 있으며 우리나라에서도 환경뿐 아니라 식품 중 benzo[a]pyrene의 기준을 설정하여 관리하고 있다.

특히 유럽에서는 벤조피렌 외 PAH 3종에 대하여 추가적으로 관리기준을 설정하는 등 전 세계적으로 벤조피렌 및 PAH에 대한 규제가 강화되고 있는 실정이다.

벤조피렌 잔류가능성이 높은 식품으로는 훈연식품, 유지 등이 있으며 이외에도 농수산물 등 가공, 조리하지 않은 식품에서도 다량 존재하는 것으로 확인되어 있다. 특히 국내 벤조피렌 관련 부적합건의 대부분이 유지류 및 훈연제품이며(2013년, 식약처), 이에 따라 식품의 제조 공정 중에서 벤조피렌을 저감화하는 부분에 대하여 산업계에서도 많은 연구가 이루어지고 있는 실정이다.

CJ제일제당의 식용유지류 매출은 약 3,400억 원 수준으로, 이 중 참기름은 연간 480억 원 수준으로 개별적으로 벤조피렌 관리를 실시하고 있다.

참기름의 생산과정 특성상 압착식 참기름은 볶음과정에서 벤조피렌이 가장 많이 발생하므로 볶음단계 및 냉각 과정에서 벤조피렌이 발생할 수 있는 요인을 제거하기 위한 저감화 작업을 시행하고 있으며, 초임계 참기름은 압착과정이 없는 제조상의 특성상 원료기인 벤조피렌의 효과적인 제어를 위한 최적의 초임계 조건을 수립하여 관리하고 있다. 하지만 이러한 제조상의 관리 외에도 압착 후 공정의 온도 조절 및 여과 시스템의 개선을 통한

저감화로 대부분의 벤조피렌을 제거하여 출고하고 있으며, 제품의 제조과정 이외에도 원료의 입고 및 볶음과정에서 참깨 중 벤조피렌의 농도를 개별적으로 관리하여 원료에서 기인하는 벤조피렌의 농도도 개별적으로 관리하고 있다.

본론

국가별로 국민들이 생각하는 식품안전의 위해요인들은 조금씩 다른데 우리나라는 식품첨가물, 환경호르몬, 잔류농약, 유해미생물 순으로 위험하다고 소비자들이 생각하고 있으며, 미국은 식중독균, 수입식품, 식품 중 화학물질 순으로 되어 있었고 일본은 식중독, 방사능, 중금속 순으로 식품안전을 위협한다고 소비자들이 인식하고 있다(그림 1).

이러한 결과는 과학적인 위해성보다는 일반소비자들이 일상생활을 통하여 쉽게 접하게 되는 위해요인들의 접촉 빈도에 따라 결정되는 사항이지만, 식품 중 화학물질(또는 환경호르몬과 같은 오염물질) 등은 항상 소비자들이 식품안전과 관련하여 관심을 가지는 주요 항목 중의 하나임은 자명한 사실로서 관련기관에서는 이에 대한 제어대책, 규제기준을 설정하여 지속적인 관리를 하고 있는 실정이다.

특히 벤조피렌, 아크릴아마이드와 같이 식품의 가공, 조리 중에 발생하는 위해물질들은 제조공정의 변화에 따라 식품 중 잔류량을 감소시킬 수 있는 물질로서 정부뿐만 아니라 식품제조, 조리업체에서도 지대한 관심을 가지고 저감화를 실시하여 식품에 대한 소비자의 불안감을 해소하여야 할 것이다.

벤조피렌의 특성

벤조피렌은 유기화합물이 고온고압 상태에서 중합을 일으켜 형성이 되며 구운 고기와 같은 식품에서부터 농수산물, 심지어는 담배에서도 발견되고 있는 물질로서 벤조피렌뿐 아니라 방향족 탄화수소 전체에 대한 관심이 날로

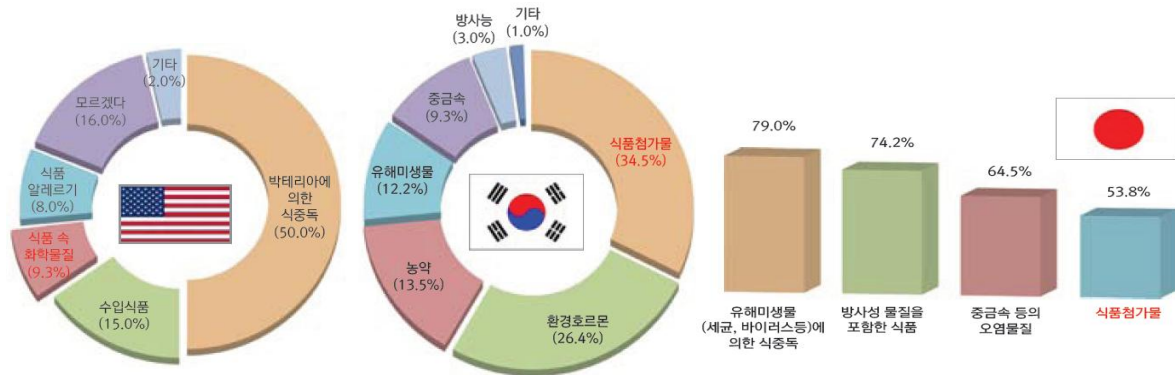


그림 1. 국가별 식품 중 위해요인에 대한 일반 소비자들의 인지도

표 1. 우선적으로 검토되고 있는 PAH 16종 list

| No | MW | Compound | CAS | 비고 |
|----|-----|-------------------------|----------|-------|
| 1 | 128 | Naphthalene | 91-20-3 | |
| 2 | 152 | Acenaphthylene | 208-96-8 | |
| 3 | 154 | Acenaphthene | 83-32-9 | |
| 4 | 166 | Fluorene | 86-73-7 | |
| 5 | 178 | Phenanthrene | 85-01-8 | |
| 6 | 178 | Anthracene | 120-12-7 | |
| 7 | 202 | Fluoranthene | 206-44-0 | |
| 8 | 202 | Pyrene | 129-00-0 | |
| 9 | 228 | Benz[a]anthracene | 56-55-3 | |
| 10 | 228 | Chrysene | 218-01-9 | EU 규격 |
| 11 | 252 | Benzo[b]fluoranthene | 205-99-2 | EU 규격 |
| 12 | 252 | Benzo[k]fluoranthene | 207-08-9 | |
| 13 | 252 | Benzo[a]pyrene | 50-32-8 | EU 규격 |
| 14 | 278 | Dibenz[a,h]anthracene | 53-70-3 | EU 규격 |
| 15 | 276 | Indeno[1,2,3-c,d]pyrene | 193-39-5 | |
| 16 | 276 | Benzo[g,h,i]perylene | 191-24-2 | |

높아져가고 있는 상황이다. 현재 자연계에서는 100여 종의 PAH들이 공기, 토양, 식품, 물 등에 존재하고 있는

것으로 알려져 있으며, 이에 따라 전 세계적으로도 벤조피렌 단일물질에 대한 관리에서 주요 PAH를 대상으로 관리하는 형태로 관리형태가 바뀌고 있는 추세로서 환경 중에서는 주로 표 1과 같이 16종의 PAH를 관리하고 있으며 식품 중에서는 이중 독성계수가 상대적으로 크고 개연성이 깊은 4~8종의 PAH 위주로 관리하고 있다.

특히 최근 EU에서는 벤조피렌을 포함한 4종의 PAH에 대한 기준을 설정하여 PAH류에 대한 관리를 강화하고 있다. 하지만 일부국가에서는 아직도 식품 중 벤조피렌의 규제, 규격만을 우선적으로 설정하고 있거나 식품 중 규격이 설정되어 있지 않는 상태이다.

국가별 식품 중 벤조피렌 규제현황

한국에서는 2007년부터 벤조피렌의 규격이 설정되기 시작하여 2014년 현재 11개 식품유형에 대한 기준이 설정되어 있으나(표 2) 제외국의 규격설정 수준과 비교하여 볼 때 다양한 식품군에 규격이 설정되어 있다. 이러한 부분은 한국인의 식생활 특성을 감안한 것으로 다양한 식품

표 2. 국내외 국가별 벤조피렌 기준규격 설정현황

| 국 내 | 해 외 |
|---|--|
| 국 가 | 기 준 |
| CODEX | 없 음 |
| <ul style="list-style-type: none"> - 식용유지: 2.0 µg/kg 이하 - 숙지황 및 건지황: 5.0 µg/kg 이하 - 훈제어육: 5.0 µg/kg 이하 (다만, 건조제품은 제외) - 훈제건조어육: 10.0 µg/kg 이하 - 어류: 2.0 µg/kg 이하 - 패류: 10.0 µg/kg 이하 - 연체류(패류는 제외) 및 갑각류: 5.0 µg/kg 이하 - 특수용도식품 중 영아용 조제식, 성장기용 조제식, 영·유아용 곡류조제식, 기타영·유아식: 1.0 µg/kg 이하 - 훈제식육제품 및 그 가공품: 5.0 µg/kg 이하 - 흑삼(분말 포함): 2.0 µg/kg 이하 - 흑삼농축액: 4.0 µg/kg 이하 | <ul style="list-style-type: none"> 식용유지 2 ppb, 코코아빈 및 그 제품 5 ppb(지방), 코코넛유 및 그 제품 2 ppb, 훈제육류 및 그 제품 2 ppb*, 훈제어육 및 그 제품 2 ppb*, 훈제청어 및 그 제품 5 ppb, 훈제패류 6 ppb, 곡류가공품 및 영유아용 곡류가공품 1 ppb, 유아용 조제분유 1 ppb, 영유아용 의료용식품 1 ppb |
| | EU |
| | 중 국 |
| | 미 국 |
| | 캐나다 |

군에 벤조피렌의 규격이 설정되어 있는 것은 국민건강을 위하여 바람직한 현상이지만 제외국의 경우 벤조피렌 규격이 유지 중에만 집중되어 있고 동일한 식품군에 대하여서도 제외국의 기준과 동일하거나 강화되어 있어 현지인/한국인의 식이섭취량을 고려한 합리적인 기준규격의 설정은 향후 심도 있게 논의가 필요한 사안이다. 또한 최근 유럽 등에서는 일부 식품 유형에 대하여 벤조피렌뿐만 아니라 PAH 4종으로 규제대상을 확대하고 있는 상황이어서 우리나라도 이를 반영하여 유럽수준으로 해당규제를 확대 적용해야 하는 부분에 대하여 감독기관의 선행적인 검토가 이루어져야 할 필요성이 있다.

식품 중 벤조피렌 잔류현황

주요식품 중 벤조피렌 모니터링 현황: 식약처에서는 매년 벤조피렌을 포함한 PAH에 대한 식품 중 잔류현황조사를 실시하여 지속적인 관리를 실시하고 있으며 유럽 등 해외에서도 이와 유사한 형태의 식품 중 모니터링을 계속 실시하고 있다.

표 3에서 보는 것과 같이 벤조피렌 및 PAH는 관련 식품군 전반에서 검출됨을 알 수 있었으며 검출되는 PAH의 추가되는 물질은 벤조피렌임을 알 수 있었으나 국내 모니터링 시 수산물에서는 PAH들은 검출되었으나 벤조피렌은 검출되지 않았음을 알 수 있었다.

또한 국내 모니터링 결과 시 가장 빈번하게 검출된 제조식품 유형은 식용유지였으며 이 중에서도 참기름이 가장 검출빈도/농도가 높음을 알 수 있었다. 하지만 참기름에서는 8종의 PAH중 벤조피렌만이 검출되어(표 4) 향후 참기름에서는 타 PAH보다는 벤조피렌 중심의 관리가 필요함을 알 수 있었다.

식품 중 벤조피렌 부적합 현황: 국내 유통식품 회수조치 등의 사례(식약처-식품나라 회수정보)를 검토해 볼 때 최근 2년간 벤조피렌으로 인한 부적합은 총 14건으로 이중

참기름은 7건, 가쓰오부시는 7건으로 현재 기준규격 설정된 11개 식품군에서 2개 식품유형에 부적합이 집중되어 있음을 알 수 있었다. 특히 2013년 이후에는 가쓰오부시 중 벤조피렌 검출이슈에 따른 언론보도, 소비자 여론 악화 등으로 인한 이슈의 민감도가 증가하고 이에 따른 중소 업체의 폐업 및 잔여 업체의 철저한 공정관리 및 기술력 개발로 인하여 부적합 건이 더 이상 발생되지 않아 2013년 이후 국내 유통 식품 중 벤조피렌의 부적합은 오직 참기름에서만 발생하였다. 하지만 참기름 부적합건의 전체가 중소기업 제품으로 이들 업체는 압착식 참기름을 제조하고 있으며, 이는 특수한 추가공정이나 저감화 기술이 필요한 제조공정이 아님을 감안할 때 업체의 기술적 경험부족이 벤조피렌 규격이탈의 가장 큰 요인이며 이 부분에 대하여 정부의 관심이 필요하다고 생각되어진다. 다행히 이와 관련하여 식약처에서는 오염물질 저감화 사업단을 발족하고 중소기업 중심으로 공정 중 벤조피렌 저감화 개선작업을 진행하고 있어 향후 국내 유통 식품 중 벤조피렌의 규격이탈 비율은 더 감소할 것이라고 예상된다.

식품 중 벤조피렌 관리기술

가공식품 중 벤조피렌의 발생원인 및 저감화 기술: 앞에서 본 것과 같이 가공식품뿐만 아니라 농수산물 전반에서 벤조피렌이 발생하지만 식품의 제조 시 벤조피렌이 발생하게 되는 대표적인 가공공정은 훈연, 가열(볶음)공정으로 정의할 수 있으며 이러한 공정들은 대부분 제조가공시 시간, 열조건 등을 개선하여 어느 정도 저감화시킬 수 있다. 하지만 이러한 가공조건 변화는 즉각적으로 관능의 손실로 이어지게 되어 맛과 향 등에서 기준제품 대비 경쟁력이 떨어지게 되며, 이러한 부분들을 감안하여 관능과 식품안전의 두 가지 조건을 모두 만족시키는 연구활동이 관련업계에서는 지속적으로 이루어지고 있다. 하지만

표 3. 국내외 식품 중 벤조피렌 및 PAH 모니터링 현황 및 검출 수준

| 국 가 | 식품유형 | PAHs (µg/kg) | B[a]P (µg/kg) | 측정 PAHs 수 | Sample 수 | LOD (µg/kg) | | |
|-----|----------|--------------|--------------------------|------------------|-----------|-------------|----------------------|---------|
| 국내 | 한 국 | 훈제식-어육 수산물 | 2.5(ND~2.3) 0.29~1.88 | 0.9(ND~2.3) - | 8 16 | 210 280 | 0.1~1.0 0.01~0.05 | |
| | | 유 럽 | All Foods | 0.41~27.90 | 0.02~2.39 | 8 | 4065 | 0.3~0.9 |
| 국외 | 호주, 뉴질랜드 | All Foods | 0.16~2.31 | 0.008~0.29 | 20 | 35 | 0.0008~2 | |
| | | 영 국 | All Foods | 4.39~11.05 | 0.04~0.45 | 19 | 2000 | - |
| | | 아일랜드 | All Foods | 0.52~9.02 | 0.01~0.72 | 15 | 120 | - |

표 4. 국내 유통 참기름 중 PAH 및 벤조피렌의 잔류량 조사결과

| 제품유형 | B[a]A | CRY | B[b]F | B[k]F | B[a]P | D[ah]A | B[ghi]P | I[cd]P | Total PAHs | 4PAHs |
|------|-------|-----|-------|-------|--------|--------|---------|--------|------------|--------|
| 참기름1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.5291 | 0 | 0 | 0 | 0.5291 | 0.5291 |
| 참기름2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.0270 | 0 | 0 | 0 | 0.0270 | 0.0270 |
| 참기름3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1.1222 | 0 | 0 | 0 | 1.1222 | 1.1222 |
| 참기름4 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.9198 | 0 | 0 | 0 | 0.9198 | 0.9198 |
| 참기름5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.1614 | 0 | 0 | 0 | 0.1614 | 0.1614 |
| 평 균 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.5519 | 0 | 0 | 0 | 0.5519 | 0.5519 |

이러한 부분은 영세한 중소기업에서 진행하기에는 기술적, 경제적으로 어려운 부분이 많아 영세한 기업에서는 적극적인 개선작업이 이루어지지 못하고 있는 것이 현실이다.

참기름의 제조 공정 및 벤조피렌 주요 발생 요인: 제조식 참기름은 크게 압착식과 초임계 참기름으로 구분되며 압착식은 원료(통참깨, 참깨분)를 물리적 압력을 이용하여 油와 粕으로 분리 후 미세협잡 및 인지질을 제거하여 참기름을 생산하는 방식이고 초임계 참기름은 원료(참깨분)를 초임계 추출방법을 통하여 油와 粕으로 분리 후 미세협잡 및 인지질을 제거하여 생산하는 방법이다(그림 2).

특히 참기름의 벤조피렌 농도를 결정짓는 가장 큰 변수는 원료 참깨의 볶음과정 중에서 벤조피렌 발생을 억제하는 부분인데, 이 부분은 가열 온도, 가열 후 냉각 속도, 시간 등과 관련이 있고 해당공정에서 초기 벤조피렌 발생량이 완제품 중 벤조피렌 잔류량에 직접적으로 영향을 미치고 후공정에서 물리적으로 여과 등을 통하여 벤조피

렌을 제거할 수 있다고 하나, 실제적으로 여과공정 진행에 따른 추가적인 비용의 상승 및 여과 시 향성분 감소로 인한 상품경쟁력이 떨어지는 상황이 발생되므로 볶음공정에서 벤조피렌이 발생되지 않도록 최우선적으로 제조조건을 수립하는 것이 가장 중요하다.

CJ제일제당 벤조피렌 관리 현황: 초임계 참기름의 제조공정은 앞에서 언급된 볶음 참깨분을 바탕으로 추출공정과 숙성 및 여과 2개 공정으로 나누어 참기름의 추출이 진행되며, 초임계 참기름의 특성상 벤조피렌이 공정 중 추가로 발생하는 공정은 없으며 오히려 여과과정 중 벤조피렌이 필터에 흡착되어 감소되고 있다.

그림 3의 원 표시 부분은 제일제당에서 참기름의 생산시 벤조피렌을 분석하는 시점으로 모든 제품이 총 4번의 분석검증을 받게 된다.

특히 여과 전 숙성탱크의 반제품 분석을 통하여 벤조피렌의 농도에 따른 적합한 흡착여과조건을 개별적으로 적용하여 여과를 실시하게 되므로 최소한의 여과공정으로

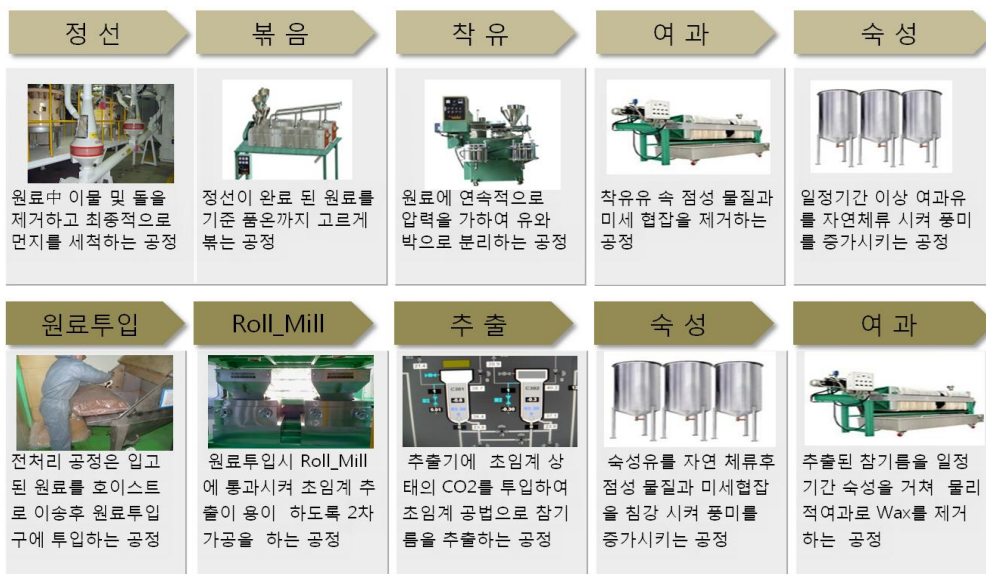


그림 2. 압착식 참기름 제조공정 (위) 및 초임계 참기름 제조공정 (아래) 모식도

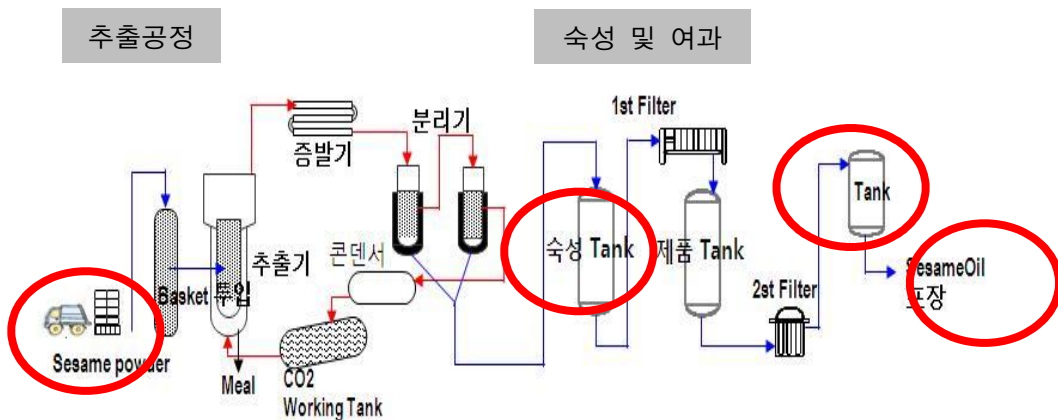


그림 3. 초임계 참기름 제조공정 및 공정 중 벤조피렌분석 시기

벤조피렌의 저감화 및 향 등 관능성분의 최대유지를 실시하고 있다. 이와 더불어 최적의 흡착조건을 찾아내기 위한 흡착조건 개선 및 신규 흡착제의 연구활동은 지속적으로 진행하여 공정 중 발생억제뿐만 아니라 발생된 벤조피렌도 최대한 제거할 수 있도록 연구활동을 진행하고 있다. 특히 각 공정별 주요 4개 지점에서 각각의 한계농도를 설정하여 공정 중 설정농도 이탈 시 즉시 조치하여 완제품은 법적 기준 이내로 나올 수 있도록 철저한 관리를 하고 있다.

하지만 이러한 공정 내 분석법만큼 중요한 것이 벤조피렌 분석역량의 기술적 유지인데 이를 위하여 자사에서는 분석자들의 숙련도 확보를 위한 자체 정도관리, 벤조피렌 분석 사업장간, 실험실간 비교분석도 실시하여 제일제당 내에서는 모두 똑같은 수준의 결과가 나올 수 있도록 분석신뢰도를 향상시켰으며, 최근 벤조피렌의 분석 시 분석 방해성분에 의한 분석오차를 방지하기 위하여 일정농도 이상 검출되는 시료에 대하여서는 식품공전 내 2가지 방법으로 분석 교차검증을 진행할 수 있는 시스템을 구축해 놓아 HPLC분석 후 일정농도 이상 검출 또는 분석결과 의심 시에는 GC/MS로 추가분석을 하는 형태로 자사분석 시스템을 구축하여 벤조피렌의 분석 검증의 완성도를 높여가고 있다.

또한 공정 제품의 자체검증과는 별개로 완제품에 대하여 수시로 외부공인 분석기관의 의뢰검증을 통한 cross check를 실시하고 있다.

결 론

벤조피렌과 PAH는 산업화와 더불어 부득이하게 발생되는 물질이지만 지속적인 연구를 통하여 개선 및 관리를

하게 될 경우 인체에 무해한 수준으로 조정이 가능한 물질이며 이러한 저감화를 위하여 기업체에서는 1) 원료의 철저한 관리, 2) 공정 중 발생가능요인에 대한 개선, 3) 저감화를 위한 지속적인 공정개선 연구, 4) 출고제품의 철저한 관리를 실시하여야 하며, 이와 더불어 정부에서는 1) 벤조피렌 관련규격의 현실화 및 선진화, 2)중소기업에 대한 전문적인 기술지원이 이루어져야 할 것이다.

이러한 전제조건을 가지고 식품제조업체와 유관부서가 힘을 합친다면 앞으로 우리나라에서 유통되는 식품 중에서 벤조피렌으로 문제가 되는 일은 없을 것이며 국민들에게도 안전한 먹거리를 제공할 수 있을 것이다.

참고문헌

1. International Food Information Council. 2011. Food & Health Survey.
2. European Food Safety Authority (EFSA). COMMISSION REGULATION (EU) No 835/2011.
3. 식품의약품안전평가원. 2012. “식품 중 다환방향족탄화수소(PAHs) 실태조사” 최종보고서.
4. 경인지방식품의약품안전청 시험분석센터. 2009. “수산물의 PAHs 모니터링” 최종보고서.
5. 식품의약품안전청. 2008. 가공식품 중 PAHs 모니터링 및 위해평가.
6. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). 2012. Case studies in environmental medicine toxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs).
7. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. 2010. VOLUME 92 Some non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons and some related exposures.
8. 식품의약품안전처. 2013. 식품공전.
9. 식품의약품안전청. 2010. 위해물질총서-벤조피렌.