



## 저작자표시-비영리-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

劉 銀 娥 教授指導  
博士學位 請求論文

GC-tandem mass spectrometry를  
이용한 분쇄원두커피 및 식용유지중  
polycyclic aromatic hydrocarbons  
분석법 연구

2010

誠信女子大學校 大學院  
化 學 科  
鄭 素 玲

GC-tandem mass spectrometry를  
이용한 분쇄원두커피 및 식용유지중  
polycyclic aromatic hydrocarbons  
분석법 연구

劉 銀 娥 教授指導

이 論文을 博士學位論文으로 提出함

2010年 5月

誠信女子大學校 大學院  
化 學 科  
鄭 素 玲

# 認 准 書

鄭素玲의 博士學位 論文으로 認准함

審査委員 \_\_\_\_\_ 印

審査委員 \_\_\_\_\_ 印

審査委員 \_\_\_\_\_ 印

審査委員 \_\_\_\_\_ 印

審査委員 \_\_\_\_\_ 印

誠信女子大學校 大學院

## 논문개요

최근 환경오염의 심화로 새로운 오염물질들이 인간의 건강을 위협하는 가운데 연료의 배출이나 흡연, 식품의 가공과정이나 조리과정 중 생성되는 발암물질로 알려진 polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs)에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 인간에게 있어 이 PAHs는 흡연자의 경우 흡연으로, 비흡연자의 경우는 식품을 통해 노출되는 경로가 가장 큰 것으로 알려져 있다. 현재 지구상에는 수백종의 PAHs가 존재하고 있으나 EU에서는 동물에 서의 생체실험결과를 바탕으로 PAHs 중 benzo(a)anthracene, benzo(b)fluoranthene, benzo(j)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene, benzo(g,h,i)perylene, benzo(a)pyrene, chrysene, cyclopenta(c,d)pyrene, dibenzo(a,h)anthracene, dibenzo(a,e)pyrene, dibenzo(a,h)pyrene, dibenzo(a,i)pyrene, dibenzo(a,l)pyrene, indeno(1,2,3-c,d)pyrene, 5-methylchrysene 15종을 돌연변이를 일으키거나 유전자변형을 일으키는 또는 발암력이 있는 물질로 규정하였다.

본 연구에서는 위의 15종 PAHs를 다중 동시분석에 잇점이 있고 좋은 감도와 선택성을 보이는 GC-tandem mass spectrometry를 사용하여 분석하였다. 시료는 PAHs의 생성가능성이 높은 시료임에도 국내에서 연구보고가 이루어지지 않은 분쇄원두커피를 대상으로 적합한 전처리방법을 연구하고 이를 실제 시료에 적용하여 함량을 모니터링 함으로써 기준설정이나 위해성 평가의 기초를 마련하고자 하였다. 또한 현재 우리나라에서 benzo(a)pyrene기준이 설정되어 있는 식용유지중 PAHs 분석을 기존의 실험법을 개선하여 실제 시료의 적용가능 여부를 알아보고 이를 바탕으로 실제 시료를 대상으로 모니터링 하여 그 결과를 보고하였다.

내부표준법에 의해 0.5 ~ 20  $\mu\text{g}/\text{kg}$  범위에서 작성한 검량선 직선성의  $R^2$  값은 dibenzo(a,h)pyrene이 0.9763이었으며 나머지 14종의  $R^2 = 0.9941$

~ 0.9999로 양호한 직선성을 나타냈다.

분쇄원두커피의 전처리법은 soxhlet법, 비누화분해 후 액체-액체 추출법, 초음파 후 고체-액체추출법으로 비교 실험하여 가장 적합하다고 판단된 초음파 후 고체-액체 추출법을 선택하여 실험하였고, 식용유지의 전처리는 기존의 연구보고에서 실험법이 간단하면서 회수율과 재현성이 좋은 직접 카트리징정제법을 선택하여 실험하였다.

분쇄원두커피의 초음파 추출 후 고체-액체 추출법의 회수율은 52.6 ~ 93.3%, 상대표준편차는 3.0 ~ 15.2% 였고 검출한계는 0.002 ~ 0.1  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 정량한계는 0.006 ~ 0.2  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 였다.

식용유지의 회수율은 55.1 ~ 105.0%, 상대표준편차가 0.8 ~ 7.5%였고 검출한계는 0.05 ~ 2.5  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 정량한계는 0.15 ~ 5.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 였다.

이 회수율 범위는 PAHs분석방법에서 인정되는 50~120% 범위 이내였고 검출한계는 PAHs분석에서 가장 좋은 감도를 보이는 HPLC-FLD와 비슷한 수준이었다. 또한 15종의 동시분석에서 좋은 분리능을 보였으며 검출이 온의 비율로 정성분석이 가능해 FLD의 한계를 보완하였다.

대상시료에 적합한 전처리 방법을 선택한 후 시중 유통되는 원두커피를 대상으로 15종의 PAHs 함량을 조사하였을 때 46종의 총 PAHs농도는 불검출 ~ 5.988  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 이었고, 평균농도는 1.117  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 로 기존의 다른 연구들에 비해 낮은 수치였다.

유통되는 참기름 14건, 들기름 7건을 분석하였을 때 총 PAHs의 농도는 불검출 ~ 29.627  $\mu\text{g}/\text{kg}$  이었고 평균농도는 4.477  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 이었다. 식용유지 중 기준이 설정되어 있는 benzo(a)pyrene이 기준인 2.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 보다 높게 검출된 시료는 1건이었다.

분쇄원두커피를 커피메이커로 추출하여 PAHs의 이행계수를 계산 한 후 WHO와 U.S.EPA에서 설정한 상대독성계수(TEF)를 근거로 음용되는 원두커피의 인체노출량( $\text{mg}/\text{kg}$  b.w./day)을 구했을때 그 값은  $5.24 \times 10^{-8}$

mg/kg b.w./day였고 , 식용유지를 대상으로 계산한 값은 참기름이  $5.02 \times 10^{-9}$ mg/kg b.w./day 들기름은  $1.11 \times 10^{-9}$ mg/kg b.w./day 이었다.

본 연구에서는 GC-MS/MS를 사용하여 PAHs를 동시분석한 결과 15종의 PAHs와 3종의 내부표준물질이 양호하게 분리되었으며 다른 기기에 비해 우수한 감도를 나타내어 PAHs의 다중동시분석에 있어 매우 유용함을 알 수 있었다.

또한 분쇄원두커피와 식용유지를 대상으로 적합한 전처리방법을 연구하였고, 이를 바탕으로 시료의 PAHs 함량을 모니터링 하여 안전성연구의 토대를 마련하였다. 식용유지의 전처리 방법은 직접 카트리지를 정제법을 사용하여 기존의 방법에 비해 많은 비용과 시간을 절감할 수 있었고 표준인증물질을 대상으로 실험하여 좋은 회수율과 재현성을 검증하였다. 이는 식용유지 중 PAHs분석을 신속하고 정확하게 수행하여 유통제품의 안전성을 확보하는데 매우 유용하리라 생각된다.

# 목 차

## 논문개요

I. 서론	1
II. 재료 및 방법	
1. 재료 및 시약	13
2. 장비	14
3. 기기분석	14
4. 표준용액조제	19
5. 추출	
1) 분쇄원두커피	
① 초음파 고체-액체 추출법	19
② 비누화 후 액체-액체 분배추출법	19
③ Soxhlet추출법	22
2) 참기름 및 들기름	22
6. 정제	26
7. 절대회수율(Absolute recovery) 검토	26
8. 원두커피 추출액으로의 이행계수	26
III. 결과 및 고찰	
1. 원두커피중 PAHs 전처리 방법 연구	
1) 전처리 방법 비교	28
2) 카트리리지정제법 확립	32
3) 초음파 후 고체-액체 추출법 확립	32
2. 절대회수율(Absolute recovery)	39
3. 검량선 작성, 검출한계 및 정량한계	39

4. 시중 유통 원두커피의 PAHs 함량조사 .....	42
5. 식용유지중 PAHs 회수율 및 유통 제품중 함량 조사 .....	45
6. 표준인증물질(CRM)에 의한 검증 .....	49
7. 원두커피 및 식용유지중 PAHs 오염패턴분석 .....	51
8. 인체노출량 평가 .....	55
 IV. 결론 .....	 61
참고문헌	
ABSTRACT	

## List of Figures

Fig. 1.	EI-mass spectra of PAHs used in this study. (A) Cyclopenta(c,d)pyrene, (B) Benzo(a)anthracene, (C) Chrysene, (D) 5-methylchrysene, (E) Benzo(b+j) -fluoranthene, (F) Benzo(k)fluoranthene, (G) Benzo(a)pyrene, (H) Indeno(1,2,3-c,d)pyrene, (I) Dibenzo(a,h)anthracene, (J) Benzo(g,h,i)perylene, (K) Dibenzo(a,l)pyrene, (L) Dibenzo(a,e)pyrene, (M) Dibenzo(a,i)pyrene, (N) Dibenzo(a,h)pyrene. ....	16
Fig. 2.	Extraction diagram of PAHs from ground coffee using ultrasonication and solid-liquid extraction. ....	21
Fig. 3.	Extraction diagram of PAHs from ground coffee using saponification and liquid-liquid extraction. ....	24
Fig. 4.	Flow diagram of PAHs analysis in oils .....	25
Fig. 5.	Total ion chromatogram of 15 PAHs (5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) and 3 internal standards(10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) obtained by GC-MS/MS. ....	29
Fig. 6.	MRM chromatograms of (1) cyclopenta(c,d)pyrene, (2) benzo(a)anthracene, chrysene, (3) chrysene-D <sub>12</sub> , (4) 5-methylchrysene and (5) benzo(b+j)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene, benzo(a)pyrene obtained by GC-MS/MS (5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ). ....	30
Fig. 7.	MRM chromatograms of (1) perylene_D <sub>12</sub> , (2) indeno(1,2,3-c,d)pyrene, benzo(g,h,i)perylene, (3) dibenzo(a,h)anthracene (4) indeno(1,2,3-c,d)pyrene-D <sub>12</sub> , and (5) dibenzo(a,l)pyrene, dibenzo(a,e)pyrene, dibenzo(a,i)pyrene, dibenzo(a,h)pyrene obtained by GC-MS/MS (5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ). ....	31
Fig. 8.	Total ion chromatograms of PAHs in ground coffee with various methods ((1)soxhlet extraction, (2)safonification, (3)solid-liquid extraction). ....	33
Fig. 9.	Total ion chromatograms of PAHs extract from ground	

coffee using solid-liquid extraction and florisil addition.	36
Fig. 10. Recoveries of Internal Standards in ground coffee with solid-liquid extraction method according to florisil addition. ....	37
Fig. 11. RSD (%) of retention time according to various extraction methods. ....	38
Fig. 12. RSD (%) of peak height according to various extraction methods. ....	38
Fig. 13. Repartition of the 15 PAHs analyzed in ground coffee according to the number of cycles in their molecules. ....	53
Fig. 14. Repartition of the 15 PAHs analyzed in edible oils according to the number of cycles in their molecules. ....	54

## List of Tables

Table 1. Polycyclic aromatic hydrocarbons considered in international organization .....	3
Table 2. Chemical structure and physicochemical properties of EU SCF priority PAHs .....	4
Table 3. The maximum permissible levels of PAHs according to various countries in edible oil .....	11
Table 4. Analytical conditions of GC/MS .....	15
Table 5. MRM acquisition conditions of PAHs in GC-MS/MS analysis .....	20
Table 6. Analytical conditions of Soxtherm for the analysis of PAHs in ground coffee .....	23
Table 7. Fractional recoveries of 15 PAHs by elution solvents on SDB-L cartridge .....	34
Table 8. Absolute recoveries of 15 PAHs in ground coffee by solid-liquid extraction method (n=3) .....	40
Table 9. Calibration equations, correlation coefficients, LOD ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) and LOQ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) of the proposed method for the determination of PAHs .....	41
Table 10. Contents of 15 PAHs in 46 ground coffee samples .....	43
Table 11. Absolute recoveries of 15 PAHs in edible oil by direct SPE method (n=3) .....	46
Table 12. Contents of 15 PAHs in 26 edible oil samples .....	47
Table 13. PAHs data obtained from analysis of a CRM (BCR 458, coconut oil, n=5) .....	50
Table 14. Toxic Equivalent Factors recommended by WHO and U.S.EPA .....	56
Table 15. PAHs amount of coffee brews (500 ml) from ground coffee (15 g) and transfer coefficients (Ct)(n=3) .....	57

## I. 서 론

Polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs)은 탄소와 수소로만 이루어진 들 또는 그 이상의 방향족 고리가 결합되어 있는 화합물을 말한다. 이 PAHs는 탄화와 같이 자연발생으로 생성되기도 하고 유기화합물의 불완전 연소나 열분해등 다양한 산업활동 과정 중 생성되어 자연 내 수백종의 PAHs들이 존재한다. 사람이 PAHs에 노출되게 되는 경로는 다양하나 흡연자의 경우는 담배를 통해 노출되는 경로가 가장 심각하고 비흡연자의 경우 공기호흡과 식품을 통해 주로 노출되며, 그 이외에는 토양, 음용수등을 통해 노출된다(1~4).

PAHs의 발암성이나 유전적 독성에 대한 수많은 연구들이 IARC (International Agency for Research on Cancer), U.S.EPA (U.S. Environmental Protection Agency), WHO (World Health Organization), IPCS (International Programme on Chemical Safety), EU의 SCF (Scientific Committee on Food)등 국제적인 전문기관에서 이루어졌다 (5~10). U.S.EPA에서는 수백종의 PAHs 가운데 산업폐수 중의 16종에 대해 우선순위를 가지는 분석항목으로 정하고 있고(8) IPCS에서는 독성이 있다고 판단되는 33종을 보고하였다(9). SCF는 위의 33종 PAHs 중 Table 2에 나타낸 benzo(a)anthracene, benzo(b)fluoranthene, benzo(j)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene, benzo(g,h,i)perylene, benzo(a)pyrene, chrysene, cyclopenta(c,d)pyrene, dibenzo(a,h)anthracene, dibenzo(a,e)pyrene, dibenzo(a,h)pyrene, dibenzo(a,i)pyrene, dibenzo(a,l)pyrene, indeno(1,2,3-c,d)pyrene, 5-methylchrysene 15종의 PAHs를 동물에서의 생체실험결과 돌연변이를 일으키거나 유전자변형을 일으키는 또는 발암력이 있는 물질로 규정하였고, 다른 PAHs들의 합이 가지는 발암력이 benzo(a)pyrene이 가지는 발암력의

10배 정도인 것으로 보고하였다. 그리고 이런 물질들에 장기간에 걸쳐 노출되는 것은 건강상 위해하므로 그 양을 규제하도록 하고 있는데 식품으로 하루에 섭취되는 benzo(a)pyrene의 양을 하루 6~8 ng/kg b.w./day 이하로 권고하고 있다(10). Table 1에서는 33종에 대한 CAS No. 와 각 기구에서 주요항목으로 선정한 항목들, 그리고 IARC에서 보고한 발암등급에 대해 표시하였다. Group 1은 인체발암물질(carcinogenic to human), group 2A는 발암가능물질(probably carcinogenic to human), 2B는 발암우려물질(possibly carcinogenic to human), group 3은 인체발암물질로 분류할 수 없는 물질(not classifiable as to its human)을 나타낸다.

한편 Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA)에서는 2005년 benzo(c)fluoranthene이 폐종양과 관련이 있음을 밝혀 SCF에서 정한 15종에 benzo(c)fluoranthene을 추가하였고, benzo(a)pyrene의 BMDL<sub>10</sub><sup>1)</sup> (Limit of Benchmark Dose)값인 100 µg/b.w kg/day를 근거로 Margine of Exposure (MOE)값을 구했을 때 평균값을 25,000으로 나타내었다. 이 MOE = BMDL<sub>10</sub> / 만성1일 인체노출량으로서 이 값이 <10,000이면 ‘관련가능성 있음’, 10,000~100,000이면 ‘낮은 관련가능성 있음’으로 평가한다(11). European Food Safety Authority (EFSA)는 위의 SCF와 JECFA의 위해도 평가자료와 Culp등의 연구자료(12)를 근거로 Table 2에서의 밑줄 친 8종을 발암성과 유전적 돌연변이성에 관해 특히 주의를 기울여야 할 물질로 규정하였다(13).

이 중 benzo(a)pyrene은 IARC에서 인체발암등급 1등급으로 분류한 물질이고 PAHs의 위해성을 평가할 때 쓰이는 상대독성계수 TEF(Toxic Equivalency Factor)가 1인 지표물질로 사용되고 있다. 이에 각국에서는 benzo(a)pyrene을 중심으로 PAHs 양을 규제하고 있다. 우리나라에서는 식용유지에서 benzo(a)pyrene의 기준이 2.0 µg/kg 이하로 설정되어 있고(14),

1)동물실험 결과 용량-반응곡선에서 10% 종양발생용량 최저치의 95% 신뢰구간의 용량

Table1. Polycyclic aromatic hydrocarbons considered in  
international organization

Compound	CAS Registry No.	U.S. EPA	EU SCF	Carcinogenicity (IRAC,1987b)
Acenaphthene	83-32-9	○		3
Acenaphthylene	208-96-8	○		2B
Anthanthrene	191-26-4			3
Anthracene	120-12-7	○		3
Benz(a)anthracene	56-55-3	○	○	2B
Benzo(a)fluorene	238-84-6			3
Benzo(b)fluorene	243-17-4			3
Benzo(b)fluoranthene	205-99-2	○	○	2B
Benzo(g,h,i)fluoranthene	203-12-3			3
Benzo(j)fluoranthene	205-82-3		○	2B
Benzo(k)fluoranthene	207-28-9	○	○	2B
Benzo(g,h,i)perylene	191-24-2	○	○	3
Benzo(c)phenanthrene	195-19-7			2B
Benzo(a)pylene	50-32-8	○	○	1
Benzo(e)pylene	192-97-2			3
Chrysene	218-01-9	○	○	2B
Coronene	191-07-1			3
Cyclopenta(c,d)pyrene	27208-37-3		○	2A
Dibenzo(a,h)anthracene	53-70-3	○	○	2A
Dibenzo(a,e)pyrene	192-65-4		○	3
Dibenzo(a,h)pyrene	189-64-0		○	2B
Dibenzo(a,i)pyrene	189-55-9		○	2B
Dibenzo(a,l)pyrene	191-30-0		○	3
Fluoranthene	206-44-0	○		3
Fluorene	86-73-7	○		3
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	193-39-5	○	○	2B
5-Methylchrysene	3697-24-3		○	2B
1-Methylphenanthrene	832-69-9			3
Naphthalene	91-20-3	○		2B
Perylene	198-55-0			3
Phenanthrene	85-01-8	○		3
Pyrene	129-00-0	○		3
Triphenylene	217-59-4			3

Table 2. Chemical structures and physicochemical properties of EU SCF priority PAHs

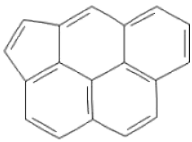
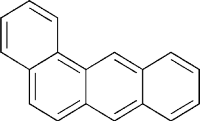
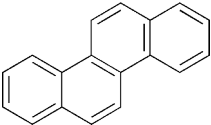

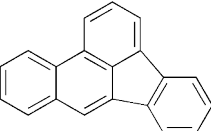
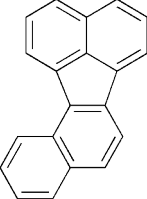
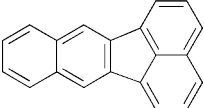
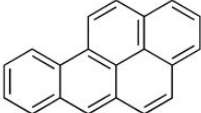
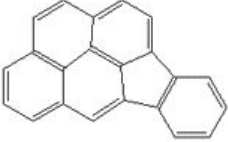
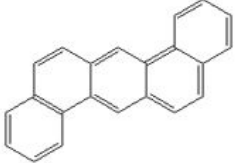

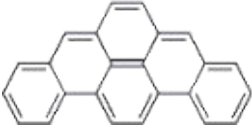
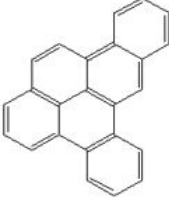
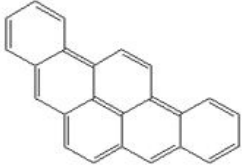
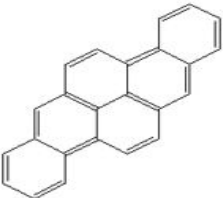
Compounds	Abbreviation	Structure	Molecular formula	Molecular weight
Cyclopenta(c,d)pyrene	CPP		C <sub>18</sub> H <sub>10</sub>	226.28
<u>Benzo(a)anthracene</u>	BaA		C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228.29
<u>Chrysene</u>	CHR		C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228.28
5-Methylchrysene	5-MCH		C <sub>19</sub> H <sub>14</sub>	242.33
<u>Benzo(b)fluoranthene</u>	BbFA		C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252.31
Benzo(j)fluoranthene	BjFA		C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252.31
<u>Benzo(k)fluoranthene</u>	BkFA		C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252.31
<u>Benzo(a)pyrene</u>	BaP		C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252.31

Table 2. Continued

Compounds	Abbreviation	Structure	Molecular formula	Molecular weight
<u>Indeno(1,2,3-c,d)pyrene</u>	IP		C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	276.33
<u>Dibenzo(a,h)anthracene</u>	DBahA		C <sub>22</sub> H <sub>14</sub>	278.35
<u>Benzo(g,h,i)perylene</u>	BghiP		C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	276.33
Dibenzo(a,l)pyrene	DBaIP		C <sub>24</sub> H <sub>14</sub>	302.38
Dibenzo(a,e)pyrene	DBaeP		C <sub>24</sub> H <sub>14</sub>	302.38
Dibenzo(a,i)pyrene	DBaiP		C <sub>24</sub> H <sub>14</sub>	302.38
Dibenzo(a,h)pyrene	DBahP		C <sub>24</sub> H <sub>14</sub>	302.38

EU에서는 식용유지에서 2.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  이하, 혼제식육제품에서 5.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  이하, 영유아식에서는 1.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  이하로 정해져 있다(15). U.S.EPA에서는 먹는물의 허용기준을 0.2  $\mu\text{g}/\text{L}$ 이하로 규제하고 있다(16).

공기 중 PAHs는  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_3$  와 같은 산화가스를 흡착하여 태양광아래에서 광산화과정을 일으키고, 광산화과정은 대기 중 PAHs분해의 가장 주요 요인이어서 UV아래에서 급속히 감소하며 따라서 PAHs 분석은 빛을 차단한 상태에서 갈색 용기를 이용하여 이루어져야 한다. PAHs를 분석하기 위해서는 추출 및 정제과정이 필수적인데, 특히 식품의 경우는 색소, 향, 지방 성분등 분석을 방해하는 물질들을 다양하게 함유하고 있으므로 다양한 추출 및 정제방법 중 분석하고자 하는 식품에 적합한 전처리방법을 선택하여야 한다. 식품 중 PAHs의 추출방법은 육류나 생선등 근육조직 속에 지방을 함유하고 있는 시료나 지방이 많은 시료의 경우는 비누화분해 후 액체-액체 분배추출법(17~19), 식용유지, 음료 등 액상시료에서는 액체-액체 분배추출법(20~22)이 주로 사용되고, 그 외 고체시료는 분쇄 후 유기용매로 초음파 추출하는 고체-액체 추출법(22~23)이 이용되기도 한다. 최근 고체시료에서는 ASE (Accelerated Solvent Extraction)법(24), PLE (Pressurized Liquid Extraction)(25), SFE (Supercritical Fluid Extraction)(26)등도 사용되고 있다. 추출 후 정제에는 GPC (Gel Permeation Chromatography)나(27~28) SPE (Solid Phase Extraction) 이 주로 이용되고 있다. 식품 중 존재하는 PAHs의 양은 매우 미량이므로 액체-액체 분배추출를 통한 농축 과정이 많이 사용되지만 시간이 많이 걸리고, 용매 사용량이 많은 단점이 있으며 ASE나 PLE, GPC의 경우는 자동화된 별도의 기기가 필요하다.

시판되는 카트리지를 이용하여 정제하는 SPE는 별도의 기기가 필요없고 적은 시료양으로 간편하게 정제할 수 있으므로 최근 널리 사용되고 있다. PAHs에 사용되는 카트리는 비교적 극성을 가진 물질인 실리카 겔(29)이나 후로리실(30)을 사용하여 비극성물질인 PAHs를 분리하는 방법과,  $\text{C}_{18}$ 과

같은 비극성칼럼을 이용하여(31) 물과 아세트니트릴 등으로 극성인 방해물질을 제거하고 디클로로메탄등의 비극성용매로 PAHs를 용출하는 방법이 사용된다. 한편 SDB (styrene-divinylbenzene copolymer) 카트리지는 충전물질과 PAHs의  $\pi$ - $\pi$  결합 상호작용으로 결합력이  $C_{18}$  보다 더 강하여(32), 유지의 실험에서 다른 카트리지보다 더 좋은 결과를 나타낸 보고가 있다(33~34). 이 방법은 충전제와 PAHs의 결합력을 이용하여 상대적으로 비극성인 지방등의 방해성분을 헥산이나 이소옥탄등의 용매를 이용하여 세척해 줌으로써 정제한다.

PAHs의 기기분석법은 예전에는 GC-FID (Gas Chromatography-Flame Ionization Detector)(35)나 HPLC-PDA (High Performance Liquid Chromatography- Photo Diode Array detector)(36)를 이용한 연구가 진행되었으나 최근에는 HPLC-FLD (High Performance Liquid Chromatography-Fluorescence Detector)와 GC-MS (Gas Chromatography-Mass Spectrometry)를 이용한 연구가 주류를 이루고 있다. HPLC-FLD는 PAHs이 가지는 벤젠고리의 이중결합으로 형광검출기의 감도가 좋은 장점이 있어 현재 우리나라 식품공전도 HPLC-FLD를 이용한 분석법을 수록하고 있다. 그러나 이 방법은 물질의 확인을 머무름 시간에만 의존해야 하는 단점이 있어 정성분석에 한계를 가지고 있다. 반면 GC-MS는 머무름 시간 이외에도 질량분석 spectrum에 의한 확실한 정성이 가능하고 원하는 이온만을 선택하여 검출하는 SIM (Selective Ion Monitoring) mode를 이용하여 미량까지 정량이 가능하다. 기기의 검출한계는 PAHs에 따라 차이는 있으나 HPLC-FLD의 경우 다른 문헌들에서 0.01~0.5  $\mu\text{g}/\text{kg}$  으로 보고하고 있고(20~23), GC-MS-SIM을 사용할 경우 0.2~10  $\mu\text{g}/\text{kg}$  수준으로 (37~40) 감도가 HPLC-FLD에 미치지 못한다. 따라서 GC-MS-SIM은 시료의 PAHs농도가 높은 환경시료분석에 널리 사용되고 있고, 함량이 상대적으로 매우 낮은 식품분석의 경우는 많은 시료량을 농축

하여 기기에 주입하는 방법이 주로 사용된다. 큰 농축배수를 가지게 되면 시료의 방해성분이 많은 식품시료는 정제과정이 매우 중요하게 되므로 GPC를 사용하거나 시판되는 SPE 대신 큰 용량의 정제칼럼을 조제하여 사용하기도 한다. 그러나 이는 많은 시간 또는 고비용을 초래하게 되어 신속한 전처리를 요구하는 경우에는 적용에 어려움이 있다.

텐덤질량분석법(tandem mass spectrometry, MS/MS)은 일정한  $m/z$ 값을 가지는 이온만 통과시킨 후 한번 더 fragment과정을 거쳐 선택적으로 이온을 검출하는 방법이다. PAHs의 경우는 여러개의 벤젠고리로 이루어진 안정적인 구조로 인해 fragmentation이 쉽게 일어나지 않으므로 각 물질의 분자이온  $[M]^+$ 과  $[M-2]^+$ 가 정량이온으로 사용되고 있다. 이러한 물질의 특성으로 인해 GC-MS-SIM과 비교하여 볼 때 획기적인 PAHs의 절대 감도증가는 기대하기 어려우나 식품시료의 경우 복잡한 시료의 방해성분들이 fragmentation과정을 거치면서 사중극자(quadropole) filter를 한번 더 통과하여 PAHs가 선택적으로 검출되므로 바탕값이 안정되어 낮은 검출한계를 가질 수 있는 장점이 있다. GC-MS나 GC-MS/MS는 사용중 이온소스 오염 등으로 인한 감도저하나 기기적인 오차를 보정하기 위해서는 내부표준물질 사용이 필수적이므로 최근에는 이 내부표준물질로 분석물질과 물리화학적 성질이 가장 비슷한 물질인, 동위원소  $^{13}C$ 나  $^2D$ 로 치환된 이성질체를 사용하여(41~42) 이런 단점들을 보완하고 있다.

또한 GC-MS/MS는 같은 머무름시간을 가지더라도 product ion이 상이하면 multiple reaction monitoring (MRM)에 의해 각각에 대한 정량 정성분석을 할 수 있어 비슷한 머무름 시간을 가지는 여러종의 PAHs 동시분석에 매우 유용할 뿐 아니라 크로마토그램 피크에서 정량이온들의 검출량비(ratio)를 통해 물질의 정성확인이 가능하여 HPLC-FLD가 가지는 한계를 보완할 수 있다. 하지만 기존의 PAHs 연구는 주로 HPLC-FLD나 GC-MS를 이용한 분석이 주를 이루고 있고 아직까지 GC-MS/MS를 이용한 연구는

활발하지 않으며 따라서 이에 적합한 전처리 방법이나 분석조건에 대한 정보가 부족하다.

식품 중 PAHs는 환경오염으로부터 기인할 수 있으며 식품의 조리과정중 생성되기도 한다. 즉 채소 중 존재하는 PAHs는 대기중 존재하는 입자를 흡수하거나 오염된 토양에서 전이된 것으로 고속도로부근에서의 오염이 전원 지역보다 10배 이상 높다는 보고가 있다(43). 그 이외의 오염 원인은 가정에서 일어나는 고온에서의 조리 즉 굽기, 튀기기, 볶기, 훈연 등의 과정에서 발생한다(44~45). 또한 PAHs는 물에 대한 용해도가 낮아 식품 중 지방내에 주로 존재하므로 식품 중 PAHs에 관한 연구는 식용유지나(26,27,33,34) 훈제향을 내기 위한 액상첨가물(30), 가공과정 중 생성가능성이 높은 훈제 식육제품(18,25,28,29)등에서 많이 이루어졌고, 가공과정에 의한 생성량변화에 대한 연구들도 다양하게 보고되고 있다(19,23).

현대인의 기호식품으로 애용되는 커피는 지방함량이 13.5%, 단백질 함량이 4.60%, 탄수화물이 63.7%로(46), 원두를 볶는 과정이 커피의 맛과 색, 향을 좌우하므로 필수적이지만 이 과정 중 원하지 않는 화합물인 PAHs가 생성되기도 한다. 따라서 최근 커피를 볶는 과정에서의 PAHs생성에 관한 연구(47~49)와 그 분석법에 대한 연구들이 이루어지고 있다(50~53). 이 분석방법들은 주로 HPLC-FLD나 GC-MS를 이용한 것으로 soxhlet, 비누화(saponification) 후 액체-액체분배추출법 등을 이용하여 전처리 하였다. GC-MS/MS 분석은 GC-MS에 비해 좋은 감도를 가지는 반면 식품의 전처리과정에서 지방이나 색소 등이 제대로 제거되지 않는 경우 이온소스의 오염이 빠르게 진행되어 분석하는데 어려움이 있어 방해성분을 효과적으로 제거할 수 있는 전처리법 확립이 필수적이다.

참기름이나 들기름은 깨에 함유된 기름을 압착법에 의해 추출한 것으로 다른 식용유와는 달리 종자를 볶는 과정에서 생성되는 aldehydes, ketones, pyrazines, furans, pyroles에 의한 독특한 향기와 천연항산화제

에 의해 산화안전성을 갖는다(54). 이러한 채유 전 참깨를 볶는 과정에서 여러 가지 향기성분과 갈색색소가 형성되며, 기름의 제조과정 시 착유를 위한 가열공정에 의해서 PAHs가 생성될 수 있다(55~56). 이에 우리나라와 EU에서는 benzo(a)pyrene에 대해서만 기준이 설정되어 있으나 다른 여러 나라는 PAHs의 7종 또는 8종에 대해 기준을 설정하고 있다. Table 3에 각 국에서의 유지중의 기준을 표시하였다. 식품공전의 식용유지중 benzo(a)pyrene의 실험방법은 시료를 헥산에 녹인 후 내부표준물질을 첨가하여 N,N-디메틸포름아마이드-물 (9:1)로 추출한 후, 다시 황산나트륨을 넣어 헥산으로 추출하는 액체-액체 분배추출법 (liquid-liquid extraction, LLE)이다. 이 방법은 별도의 기기가 필요없고 시료 중 존재하는 PAHs의 농축효과가 있어 널리 사용되고 있으나 용매사용이 많고 시간이 오래 걸리는 단점이 있다.

따라서 본 실험에서는 EU의 SFC에서 설정한 15종의 PAHs 분석하는데 있어 비슷한 머무름 시간을 가지는 PAHs의 동시분석에 유리하면서 좋은 감도를 가지는 GC-MS/MS를 이용하여 분석하여 그에 대한 정보를 제공하고 실제 시료에 적용하고자 하였다. 대상물질로는 가공과정 중 PAHs 생성 가능성이 높음에도 아직까지 국내에서 연구보고가 이루어지지 않은 분쇄원두커피와 현재 규격이 설정되어 있는 식품인 식용유지 중 참기름과 들기름을 선택하였다. 각 PAHs의 검출한계와 정량한계를 구하고 식품 중 PAHs를 분석하기 위하여 식품에 따른 적합한 전처리 방법을 연구하고자 하였다. 분쇄원두커피는 GC-MS/MS 분석을 위한 최적의 전처리 방법을 찾고자 soxhlet법과 비누화 분해후 액체-액체 분배추출법, 그리고 초음파 후 고체-액체 추출법으로 실험하여 가장 적절한 방법을 선택 후 유통되는 원두커피 중 PAHs 함량을 조사하였다.

유지분석은 기존의 액체-액체 분배추출법 대신 SDB-L 카트리지를 사용하여 직접 추출, 정제하는 방법으로 전처리 하여 분석시간과 용매사용을 줄

Table 3. The maximum permissible levels of PAHs according to various countries in edible oil

Country	Food	Targets	Maximum level ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
Korea	Edible oil	Benzo(a)pyrene	2.0
EU	Oil and fat	Benzo(a)pyrene	2.0
Italy	Olive pomace oil & refined olive pomace oil	Benzo(a)pyrene	2.0 (Each PAHs) 5.0 (Sum of above)
		Benzo(e)pyrene	
		Benzo(a)anthracene	
		Benzo(b)fluoranthene	
		Benzo(k)fluoranthene	
		Dibenzo(g,h,i)pyrene	
Spain	Olive residue oils	Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	2.0 (Each PAHs) 5.0 (Sum of above)
		Benzo(a)pyrene	
		Benzo(e)pyrene	
		Benzo(a)anthracene	
		Benzo(b)fluoranthene	
		Benzo(k)fluoranthene	
Canada	Pomace olive oil	Dibenzo(a,h)anthracene	3 TEQ (Total PAHs)
		Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	
		Benzo(g,h,i)perylene	
		Benzo(a)pyrene	
		Benzo(a)anthracene	
		Chrysene	

이고자 하였다.

실험의 숙련도나 실험방법의 적합성을 검증하기 위해서는 표준인증물질 (Certified Reference Material, CRM)을 사용하여 실험값을 인증된 결과와 비교하는 것이 필수적이다. 본 실험에서는 European Commission Joint Research Center의 Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM)에서 제조된 코코넛오일중 4종 PAHs에 대해 본 실험에서 사용한 직접카트리지 정제법에 의해 분석하여 정량하여 그 표준값과 비교함으로써 식용유지 중 PAHs에 대한 분석법의 적합성여부를 검토하였다.

또한 분쇄원두커피와 식용유지에서의 PAHs 오염패턴을 알아보고 다른 연구결과와 비교하여 오염원인을 추측해보았고 WHO와 U.S.EPA에서 설정한 상대독성계수를 근거로 TEQ값을 환산하여 실제 음용되는 원두커피와 식용유지에서의 PAHs 인체노출량을 계산하였다.

## II. 재료 및 방법

### 1. 재료 및 시약

실험에 사용한 원두커피는 시중에 판매되고 있는 제품 46종을 대상으로 실험하였고, 식용유지류는 시중에 판매되고 있는 참기름 14종과 기존의 본 실험실에서 benzo(a)pyrene 규격검사 시 부적합처리 되었던 2건을 대상으로 하였고 들기름은 시중에 판매되고 있는 들기름 7종과 기존 benzo(a)pyrene 검사에서 부적합처리 되었던 검체 3건을 대상으로 실험하였다. 참기름은 일반 슈퍼마켓에서 판매되고 있는 대기업제품이 5종이었고 나머지는 즉석판매제조업체 제품이었으며 들기름은 슈퍼마켓에서 구입한 대기업제품 3종이었다.

실험에 사용한 시약중 표준물질인 benzo(a)anthracene, benzo(b)fluoranthene, benzo(j)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene, benzo(g,h,i)perylene, benzo(a)pyrene, chrysene, cyclopenta(c,d)pyrene, dibenzo(a,h)anthracene, dibenzo(a,e)pyrene, dibenzo(a,h)pyrene, dibenzo(a,i)pyrene, dibenzo(a,l)pyrene, indeno(1,2,3-c,d)pyrene, 5-methylchrysene은 Dr.Ehrenstorfer (Germany)사의 PAH-Mix 170을 사용하였고, 내부표준물질로 사용된 chrysene-D<sub>12</sub>, perylene-D<sub>12</sub> 는 Supelco(USA)사의 semivolatile internal standard mix (Cat.no. 48902) 를, indeno(1,2,3-c,d)pyrene-D<sub>12</sub>는 Dr.Ehrenstorfer사로부터 구입하여 사용하였다. 초음파추출과 카트리지 정제에 사용된 아세토니트릴, 싸이클로헥산과 이소옥탄은 Fisher Scientific (USA) 제품을 사용하였고, 디클로로메탄은 Wako (Japan)사의 잔류농약분석용을 사용하였다.

표준인증물질 (Certified Reference Material, CRM)로는 BCR 458 [Institute for Reference Materials and Measurements(IRMM)]을 구입하여 확인하였다. 정제에 사용된 카트리지는 Phenomenex (USA)사의

Strata-SDB-L Styrene-Divinylbenzene Polymer (100 $\mu$ m, 260A) (1000 mg, 6 mL)였다. Florisil은 Junsei (Japan)사 제품으로 130 $^{\circ}$ C에서 12시간 동안 활성화시킨후 데시케이터에 보관하여 사용하였다. 비누화에 사용한 수산화칼륨은 Junsei제품이었고 추출시 사용된 *n*-hexane과 에탄올, diethyl ether는 Fisher Scientific로부터 구입하였다. 분석대상물질인 15종의 PAHs의 화학적구조와 성질은 Table 2와 같다.

## 2. 장비

분석에 사용된 GC-MS/MS (Gas Chromatography tandem mass Spectrometer)는 Varian 사 의 450-GC와 4000 Mass Detector, CombiPal autosampler를 사용하였다. 분석에 사용한 컬럼은 Varian사의 VF-5 MS Column (30m, 0.25mmID, 0.25 $\mu$ m df)이었다. 초음파추출에 사용된 장비는 BRANSON사의 8510제품이었고, 원심분리기는 Hanil사의 FLETA5였다. 용매를 제거할 때 사용한 질소농축기는 EYELA MG-2200이었고 감압 농축시에는 BUCHI사의 R-144 Rotavapor를 사용하였다. Soxhlet추출은 Gerhardt사의 자동 soxhlet장치인 Soxtherm(Germany)을 사용하였다. 원두커피 추출에 사용한 커피메이커는 TEFAL사 NEFTIS-SGS였다.

## 3. 기기분석

Table 4의 기기분석조건으로 PAHs 15종의 혼합 표준용액을 먼저 scan mode로 분석하여 각각의 머무름시간 (retention time, RT)과 질량스펙트럼을 확인하였다. 각 PAHs들의 spectrum을 Fig.1에 나타내었다. 그 결과를 바탕으로 전구이온 (precursor ion)(*m/z*)을 설정하여 collision energy(V)를 5~50eV범위에서 5eV 간격으로 달리하여 product ion 스펙트럼을 다시 확인하였다. 그 스펙트럼에서 precursor와 적합한 collision energy, quantitative

Table 4. Analytical conditions of GC/MS

Parameter	Condition
Innet. temp.	280 °C
Transfer line temp.	280 °C
Injection Volume	2 $\mu$ L
Collision cell pressure	1.80 mTorr
Column flow	He, 1.0 mL/min
Column	VF-5 MS (30 m, 0.25 mmID, 0.25 $\mu$ m df)
Oven temp.	150 °C (2) <sup>10 °C</sup> --- 250 °C (10) <sup>10 °C</sup> --- 280 °C (30)

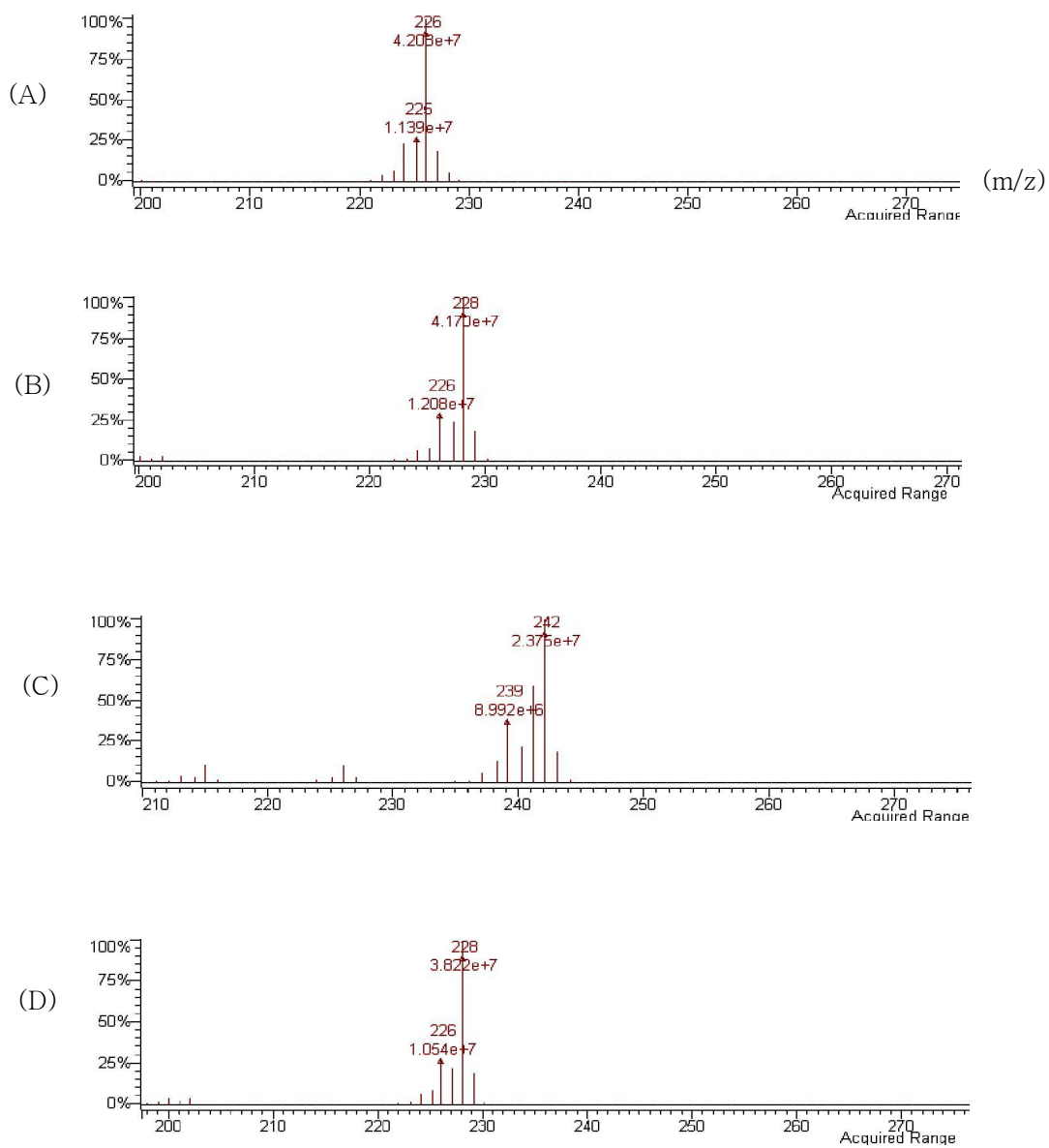


Fig. 1. EI-mass spectra of PAHs used in this study.  
 (A) Cyclopenta(c,d)pyrene, (B) Benzo(a)anthracene, (C) Chrysene  
 (D) 5-methylchrysene.

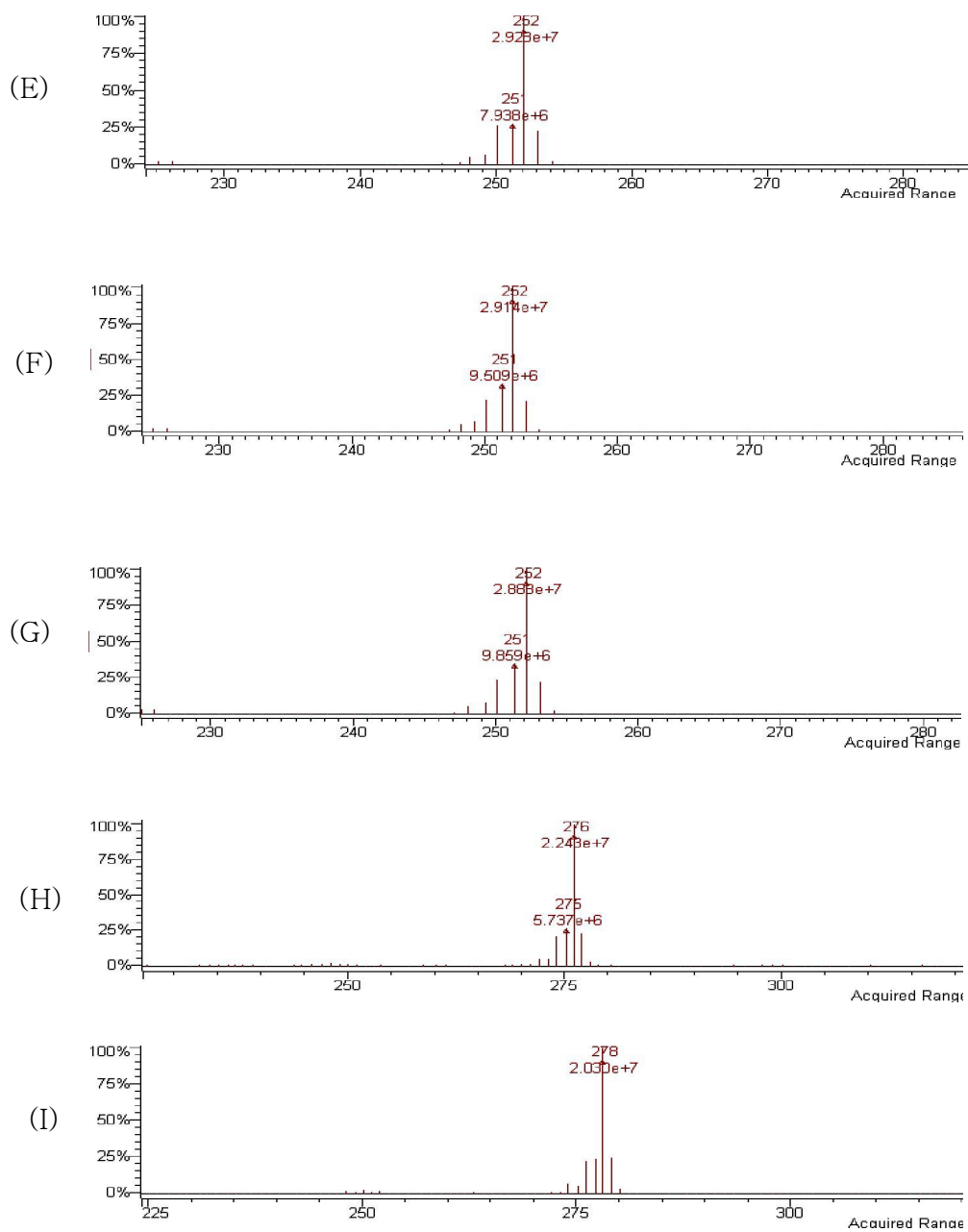


Fig. 1. Continued, (E) Benzo(b+j)fluoranthene, (F) Benzo(k)-fluoranthene, (G) Benzo(a)pyrene, (H) Indeno(1,2,3-c,d)pyrene, (I) Dibenzo(a,h)anthracene.

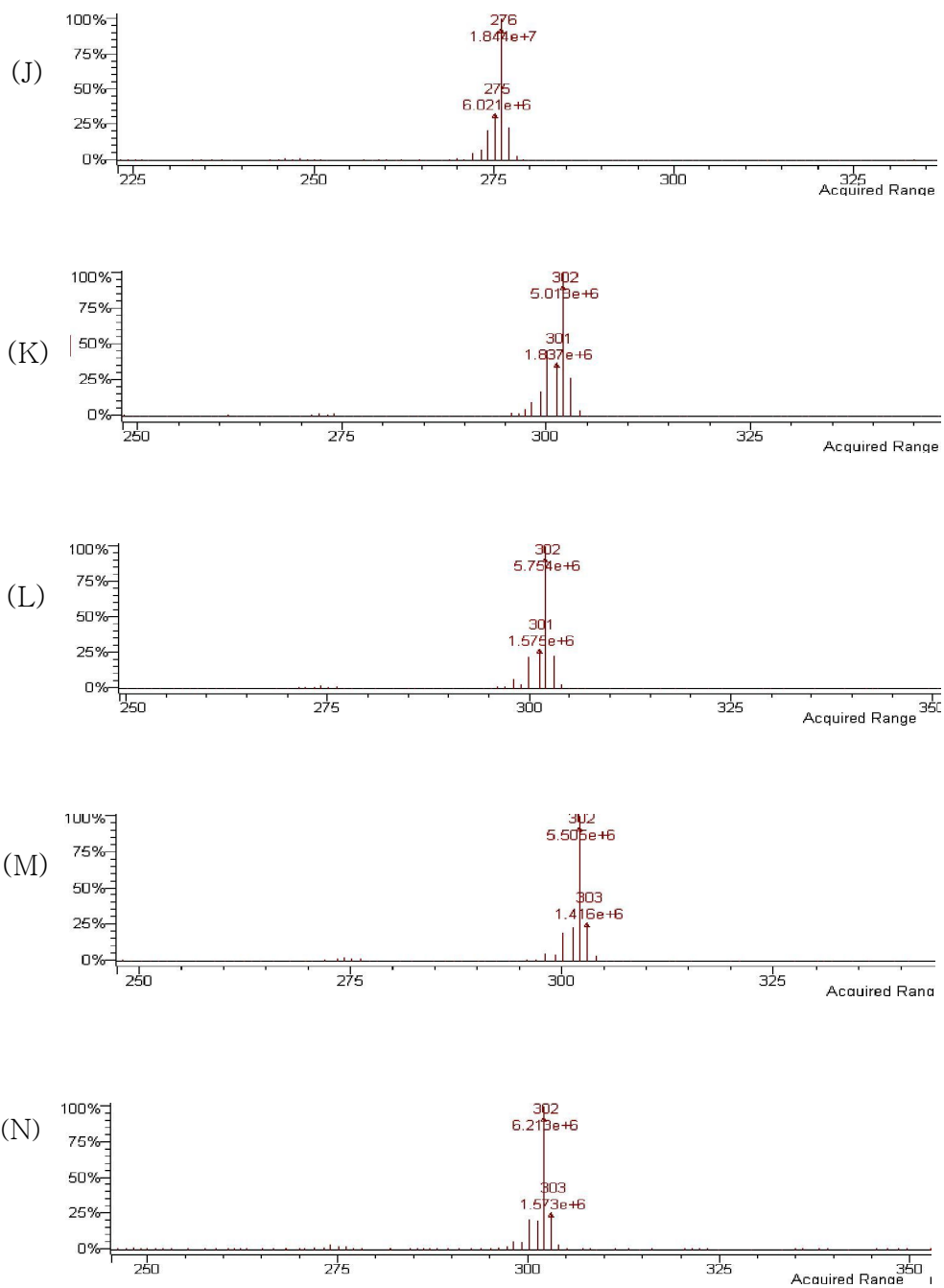


Fig. 1. Continued, (J) Benzo(g,h,i)perylene, (K) Dibenzo(a,l)pyrene, (L) Dibenzo(a,e)pyrene, (M) Dibenzo(a,i)pyrene, (N) Dibenzo(a,h)pyrene.

ion을 설정하여 Table 5와 같이 분석 조건을 설정하였다.

#### 4. 표준용액 조제

표준용액은 10  $\mu\text{g/g}$  수준의 표준물질이 혼합되어 있는 PAH-Mix 170 용액을 디클로로메탄으로 희석하여 100  $\mu\text{g/kg}$  농도로 조제하여 사용하였다. 내부표준물질 용액은 semivolatile internal standard mix (Cat.no. 48902)와 indeno(1,2,3-c,d)pyrene-D<sub>12</sub>를 이용하여 100  $\mu\text{g/kg}$  농도로 혼합용액을 만들었다. 표준용액과 내부표준물질 각각 100  $\mu\text{g/kg}$  용액을 이용하여 내부표준물질이 10  $\mu\text{g/kg}$ 이 함유되어 있는 혼합표준용액을 0.1, 0.5, 1. 5. 10. 20  $\mu\text{g/kg}$ 을 조제하여 검량곡선을 작성하고 내부표준법으로 정량하였다.

#### 5. 추출

##### 1). 분쇄원두커피

###### ① 초음파 후 고체-액체 추출법

커피원두를 분쇄기로 분쇄 후 약 5 g을 cornical tube에 정밀히 취하고 10  $\mu\text{g/kg}$  내부표준물질 1 mL를 첨가하여 증류수 10 mL를 넣어 30분간 방치하였다. 추출용액으로 1:1 이소옥탄/싸이클로헥산 20 mL를 넣고 초음파로 30분간 추출한 후 3000 rpm으로 10분간 원심분리 하였다. 원심분리된 상층액을 취해 커피에서 추출된 색소성분을 제거하기 위하여 후로리실을 첨가하여 다시 원심분리 하였는데 후로리실양에 따른 색소성분의 제거효율과 회수율을 알아보기 위해 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 g로 달리 첨가하여 3000 rpm으로 5분간 원심분리 하였다. 원심분리된 상등액 전량을 SPE정제에 사용하였다. Fig. 2에 분쇄원두커피 중 PAHs의 실험과정을 나타내었다.

###### ② 비누화 후 액체-액체 분배추출법

분쇄한 커피 약 10 g을 정밀하게 달아 1M 수산화칼륨/에탄올 용액 100

Table 5. MRM acquisition conditions of PAHs in GC-MS/MS analysis

Segment	Analyte	RT(min)	Precursor ion >Quantifier (m/z)	Collision Energy (eV)
1	Cyclopenta(c,d)pyrene	15.526	226>224	30
			226>226	5
	Benzo(a)anthracene	15.583	228>226	30
			226>226	5
	Chrysene-D <sub>12</sub>	15.693	240>236	30
			240>240	5
Chrysene	15.739	228>226	30	
		226>226	5	
2	5-Methylchrysene	18.079	242>240	30
			242>242	5
3	Benzo(b+ j)fluoranthene	22.348	252>250	30
			252>252	5
	Benzo(k)fluoranthene	22.501	252>250	30
			252>252	5
	Benzo(a)pyrene	24.238	252>250	30
			252>252	5
Peryne-D <sub>12</sub>	24.643	264>260	30	
		264>264	5	
4	Indeno(1,2,3-c,d)pyrene-D <sub>12</sub>	29.146	288>286	30
			288>288	5
	Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	29.211	276>274	30
			276>276	5
	Dibenzo(a,h)anthracene	29.463	278>276	30
			278>278	5
Benzo(g,h,i)perylene	30.486	276>274	30	
		276>276	5	
5	Dibenzo(a,l)pyrene	38.172	302>300	45
			302>302	10
	Dibenzo(a,e)pyrene	41.361	302>300	45
			302>302	10
	Dibenzo(a,i)pyrene	42.585	302>300	45
			302>302	10
Dibenzo(a,h)pyrene	43.228	302>300	45	
		302>302	10	

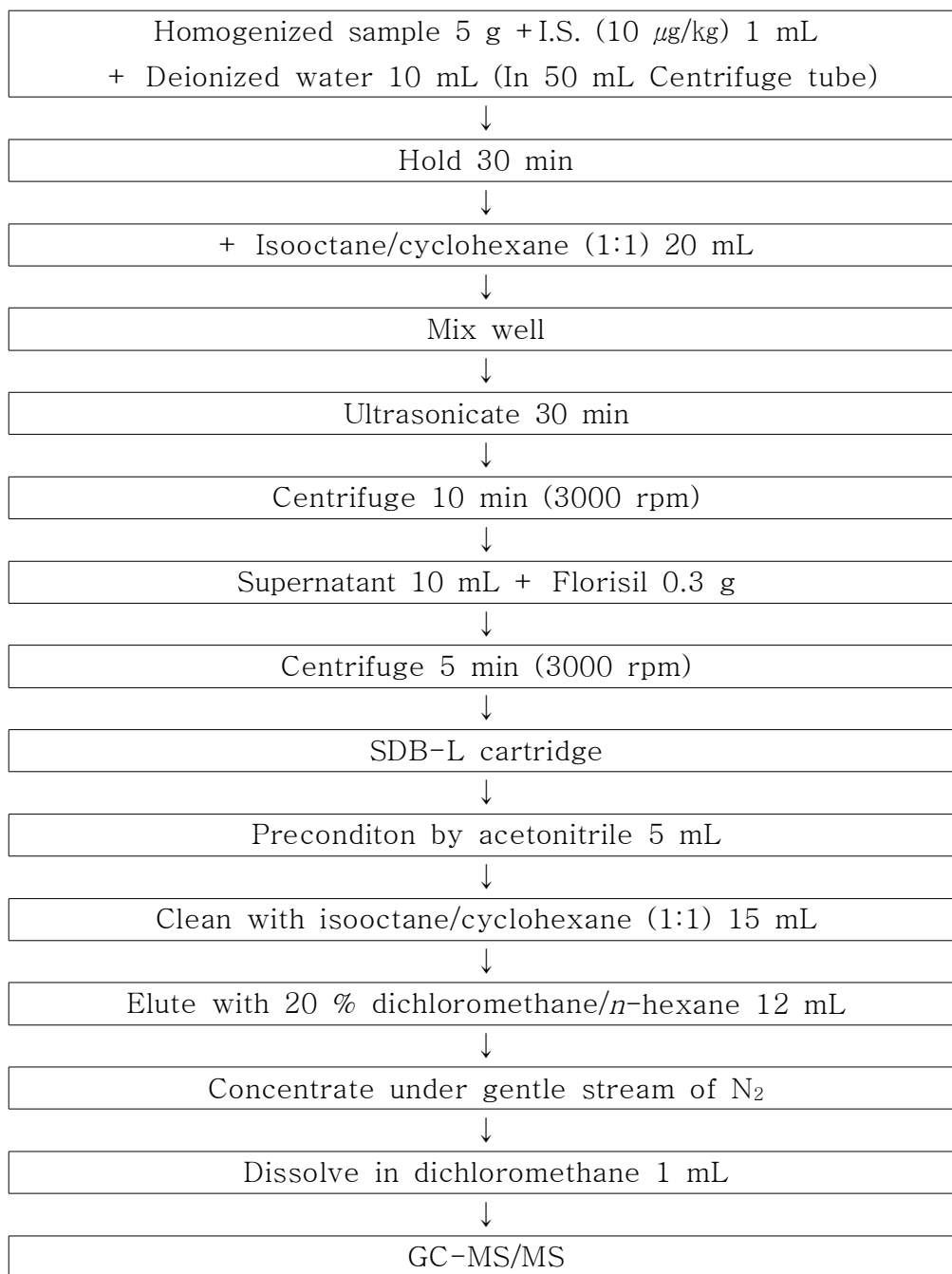


Fig. 2. Extraction diagram of PAHs from ground coffee using ultrasonication and solid-liquid extraction.

mL를 둥근바닥 플라스크에 넣고 10  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 농도의 내부표준물질 1 mL를 첨가한 후 환류냉각장치를 부착시켜 80  $^{\circ}\text{C}$ 에서 3시간동안 비누화 분해시켰다. 분해 후 환류냉각기에서 플라스크를 떼어 냉각시키고 다시 헥산 50 mL를 냉각기관을 통해 넣어주고 에탄올:헥산 (1:1)용액 50 mL를 가해 분액깔대기로 옮겼다. 물 50 mL를 가해 10분간 진탕한 후 물층을 다른 분액깔대기에 옮겨 헥산 50 mL로 다시 10분간 진탕하는 과정을 2회 반복하였다. 헥산층을 모아 물 100 mL로 2회 세척한 후 무수황산나트륨과 1PS 여과지를 이용하여 탈수하고 40  $^{\circ}\text{C}$ 이하에서 감압하여 약 2 mL정도로 농축하여 카트리지로 정제하였다. Fig. 3에 비누화추출과정을 나타내었다.

### ③ Soxhlet 추출법

Soxhlet 추출장치의 원통여지에 커피 약 5 g 을 무게를 정밀히 측정하여 넣고 10  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 농도의 내부표준물질 1 mL를 첨가한 후 디에틸에테르 140 mL를 부어 아래의 Table 6의 조건으로 자동추출 하였다. 추출 후 후드에서 남은 에틸에테르를 제거한 후 남은 지방성분 전량을 카트리지로 정제하였다.

## 2) 참기름 및 들기름

각 시료 1병 전체를 1 L 비이커에 넣고 Magnetic Stirrer를 이용하여 균질화한 후 10 mL 용량플라스크에 약 2 g을 정밀히 넣은 후 100  $\mu\text{g}/\text{kg}$  농도의 내부표준물질을 1 mL 넣었다. 1:1 이소옥탄/싸이클로헥산 정용한 후 1 mL를 SDB-L 카트리지로 정제하였다. Fig 4에 식용유지 중 분석방법을 정리하였다.

Table 6. Analytical conditions of Soxtherm for the analysis of PAHs in ground coffee

Parameter	Temperature(°C)	Time
T-Classification	200	
Extraction Temperature	140	
Reduction Interval		3 min
Reduction Pulse		2 sec
Hot extraction		30 min
Evaporation A		5 x interval
Extraction time		1 h 30 min
Evaporation B		3 x interval
Evaporation C		0 min

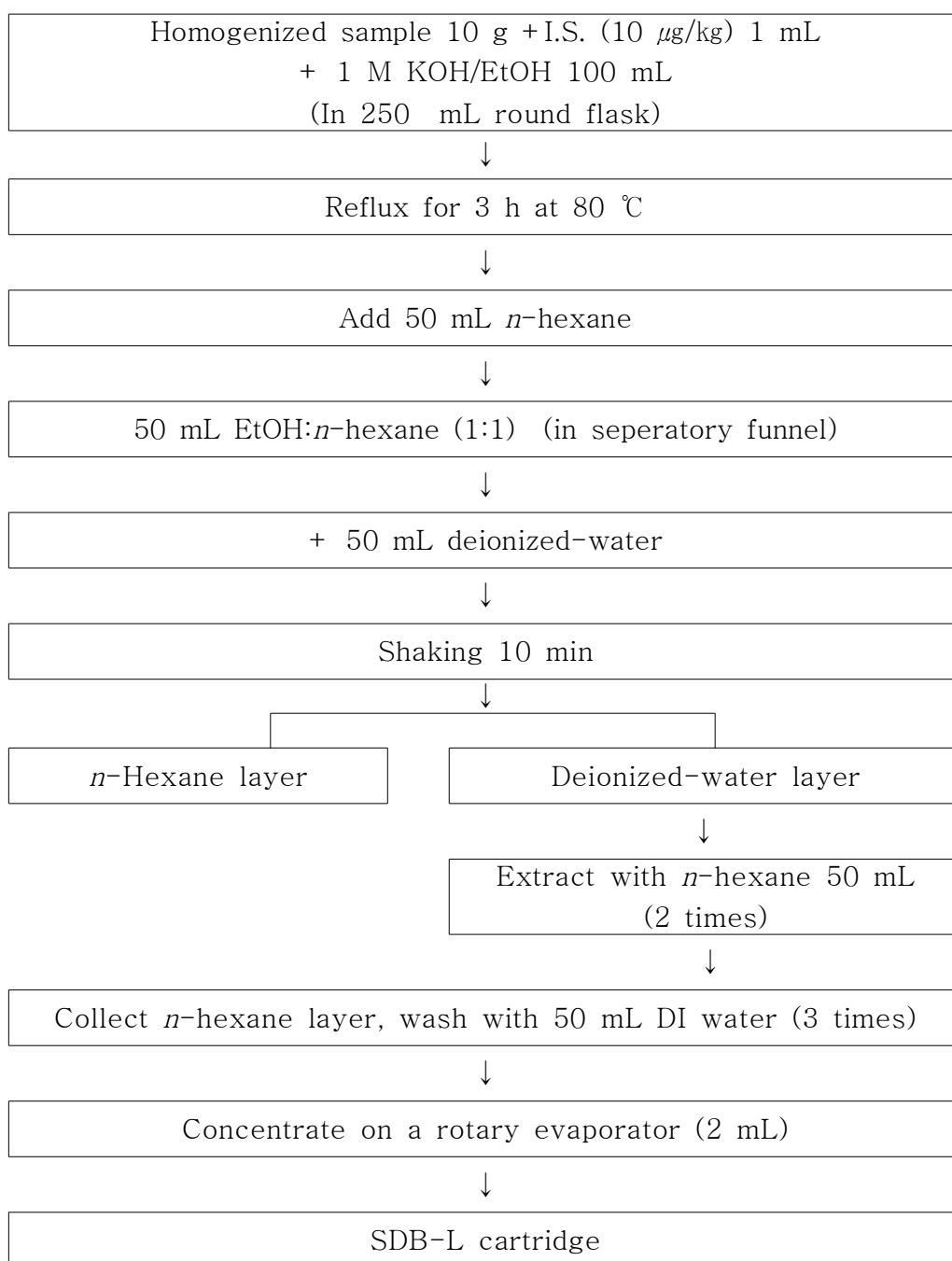


Fig. 3. Extraction diagram of PAHs from ground coffee using saponification and liquid-liquid extraction.

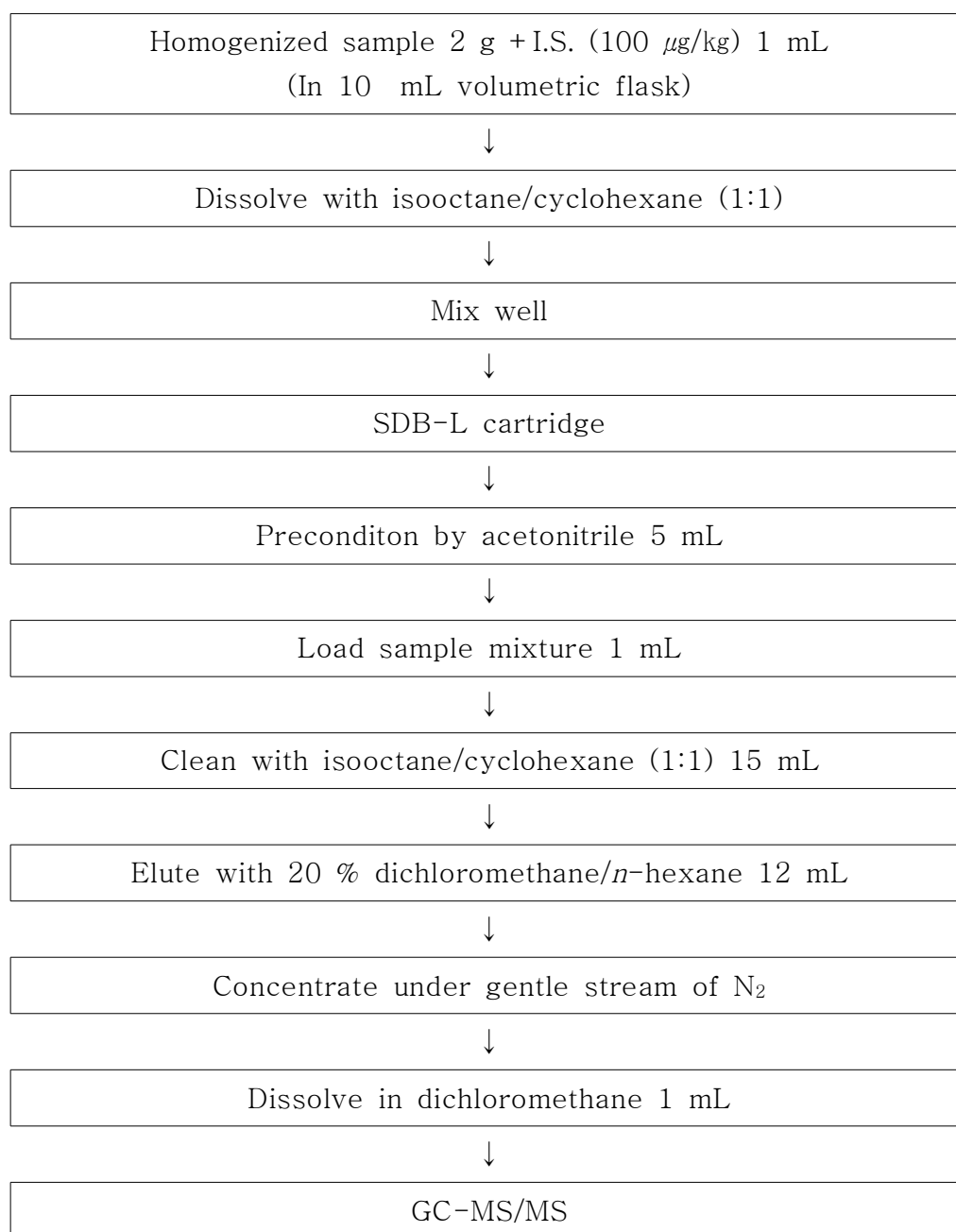


Fig. 4. Flow diagram of PAHs analysis in oils.

## 6. 정제

SDB-L 카트리지정제법은 김(34)의 방법에 따라 실험하였다. 아세트니트릴 5 mL로 활성화 한 후 시료를 loading하고 1:1 이소옥탄/싸이클로헥산 15 mL로 카트리지를 씻어주면서 지방성분을 제거한 후 용출용매에 따른 회수율을 보고자 5% 디클로로메탄 함유 헥산, 10% 디클로로메탄 함유 헥산, 20% 디클로로메탄 함유 헥산, 50% 디클로로메탄 함유 헥산, 100% 디클로로메탄을 각각 10 mL 씩 용출용매로 사용하여 그 결과를 비교하였다. 질소농축기를 사용해 40 °C이하에서 용매를 제거한 후 디클로로메탄 1 mL로 정용하여 GC-MS/MS로 분석하였다.

## 7. 절대회수율(absolute recovery) 검토

분쇄원두커피 중 PAHs 절대회수율은 PAHs가 잔류하지 않은 것으로 확인된 시료 5 g에 표준용액 20  $\mu\text{g}/\text{kg}$  1 mL를 첨가하여 위 Fig. 2와 동일하게 실험하였다.

식용유지 중 PAHs 절대회수율은 10 mL 용량플라스크에 PAHs가 잔류하지 않은 것으로 확인된 참기름에 표준용액 100  $\mu\text{g}/\text{kg}$  2 mL를 첨가 한 후 Fig. 4와 같은 방법으로 실험하였다.

절대회수율은 표준물질과 내부표준물질을 바탕시료에 첨가하여 전처리를 거친 값과 시료전처리를 하지 않은 최종표준물질 피크높이를 비교하여 구하였다. 3회 반복하여 실험하여 평균값과 표준편차를 계산하였다.

## 8. 원두커피 추출액으로의 이행계수

원두커피 46종 분석결과 여러종의 PAHs가 검출된 No.14를 선택하여 실제로 우리가 마시는 커피추출액으로 어느 정도 이행되는지를 알아보기 위해 직접 추출하여 정량하였다. 분쇄원두커피 15 g을 전기커피메이커로 물 500 mL로 추출하여 이 추출액에 내부표준물질 10  $\mu\text{g}/\text{kg}$  1 mL를 첨가한 후 추출액

전량을 *n*-헥산 : 석유에테르 (2:1) 200 mL로 2번 액체-액체 분배하였다. 층 분리가 제대로 이루어지지 않을 경우 에탄올 50 mL를 조심스럽게 첨가하면서 분리하였다. 용매층을 모아 물 200 mL로 세척한 후 용매를 40 °C이하에서 2 mL 이하로 감압농축하여 그 잔류물을 원두커피 실험법에서의 카트리지 정제법과 동일한 방법으로 실험하고 감압농축하여 그 잔류물을 원두커피 실험법에서의 카트리지정제법과 동일한 방법으로 정제하였다. 실험은 3회 반복하여 평균값을 구하였다.

### III. 결과 및 고찰

#### 1. 원두커피중 PAHs 전처리 방법 연구

##### 1) 전처리 방법 비교

Fig.5.과 Fig.6~7.에 PAHs 혼합표준용액의 TIC(Total ion chromatogram)와 각 PAHs 별로 정량이온을 filtering한 MRM 크로마토그램을 나타내었다. 본 실험에서 사용한 기기분석 조건과 컬럼으로는 benzo(b)fluoranthene과 benzo(j)fluoranthene을 분리할 수 없어 두 PAHs의 합으로 나타내었다. 원두커피 중의 PAHs 분석에 있어 가장 적합한 방법을 찾고자 비누화 분해 후 액체-액체 분배추출 방법과 soxhlet추출법 및 초음파 후 고체-액체 추출법으로 실험하여 비교하였다.

결과, 비누화 분해 후 액체-액체 분배추출법과 soxhlet추출법의 경우 GC-MS/MS분석에 있어 시료의 방해물질의 영향으로 인해 커피가 가지는 고유피크와 내부표준물질이 분리되지 않아 정량에 어려움이 있었고, SPE 카트리지가 정제 후에도 방해물질을 완전히 제거하기가 어려웠다. GC-MS/MS 분석시 정제가 제대로 이루어지지 않을 경우 머무름시간의 재현성이 좋지 않았고, 이온소스의 오염으로 인한 감도의 변화도 관찰되었다. 비누화 분해 후 액체-액체 분배추출법과 soxhlet추출 방법으로 전처리한 마이알을 9회 반복해서 기기분석하여 얻은 머무름시간과 피크높이의 재현성을 benzo(a)pyrene과 dibenzo(a,l)pyrene의 피크로 구하였다. 상대표준편차값으로 알아본 결과, soxhlet방법의 경우, 머무름시간의 상대표준편차는 benzo(a)pyrene이 0.31%, dibenzo(a,l)pyrene이 0.54%였고 피크높이의 상대표준편차는 benzo(a)pyrene이 3.28%, dibenzo(a,l)pyrene이 18.36%였다. 비누화 분해 후 액체-액체 분배추출법으로 전처리한 시료의 경우 머무름시간의 상대표준편차는 benzo(a)pyrene이 0.03%, dibenzo(a,l)pyrene이 0.05%였고 피크높이의 편차는 benzo(a)pyrene이 4.04%,

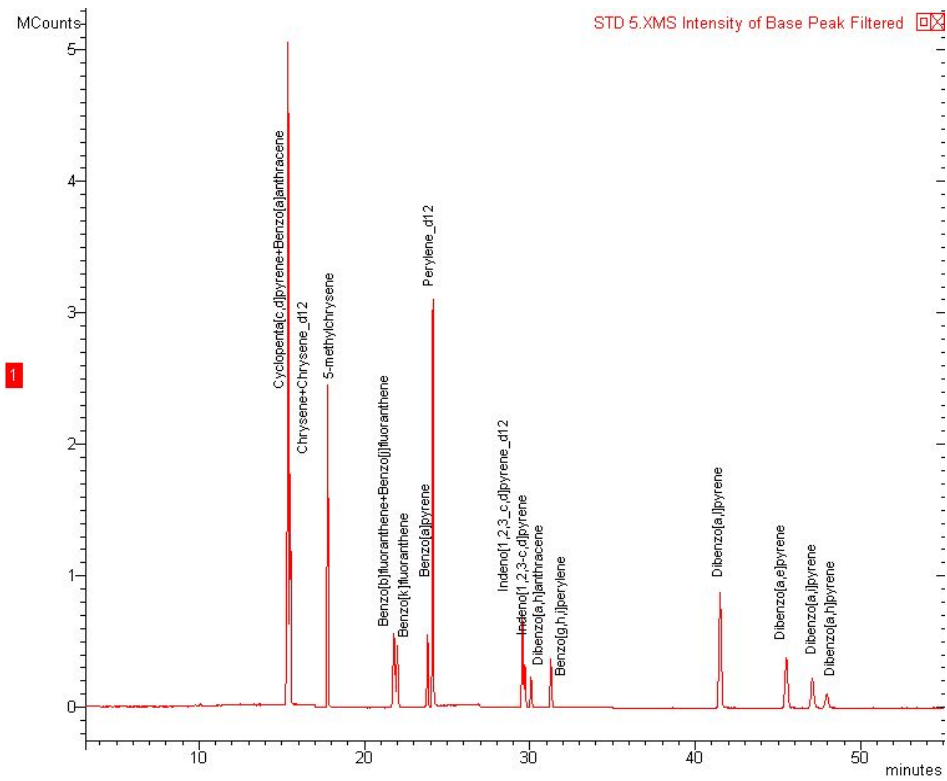


Fig. 5. Total ion chromatogram of 15 PAHs (5  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) and 3 internal standards(10  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) obtained by GC-MS/MS.

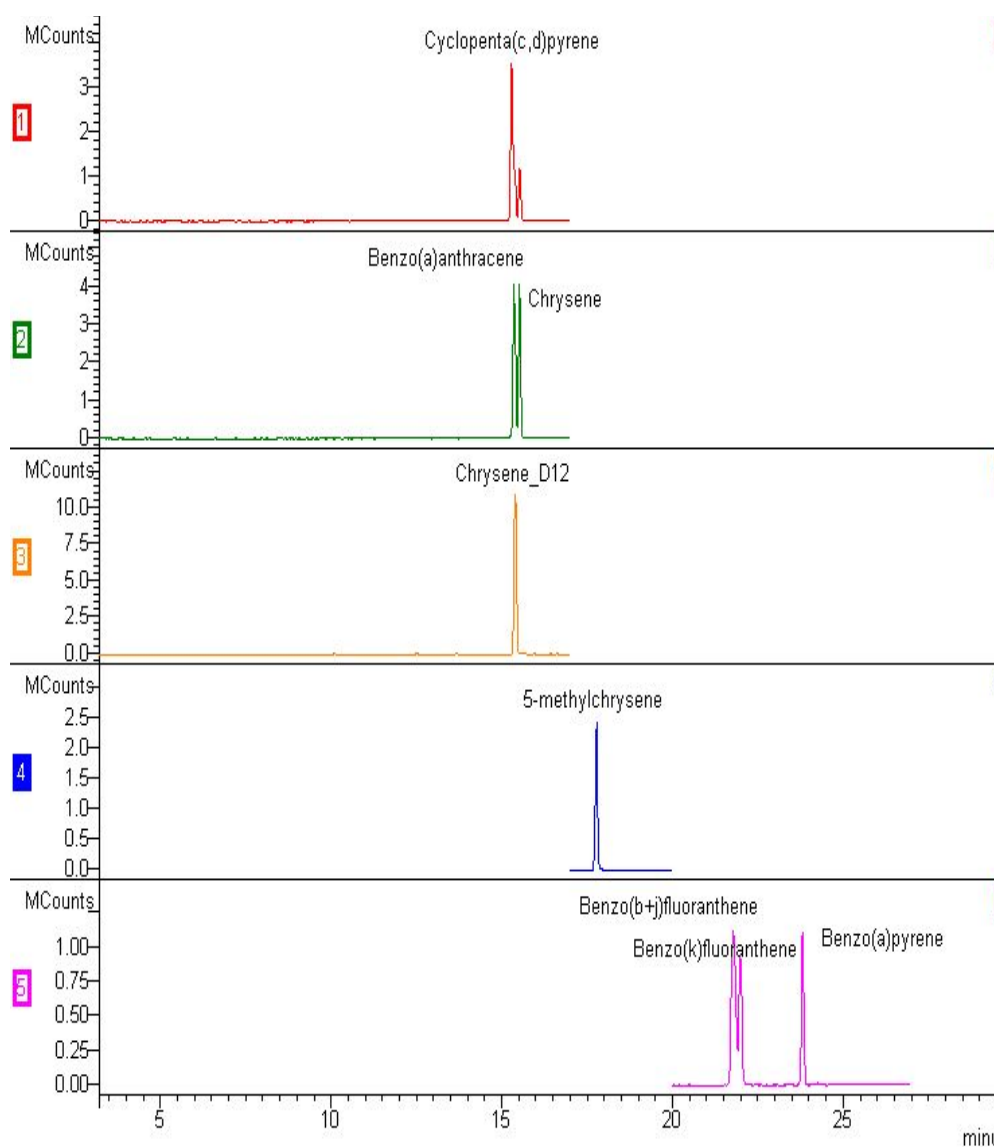


Fig. 6. MRM chromatograms of (1) cyclopenta(c,d)pyrene, (2)benzo(a)anthracene, chrysene, (3) chrysene-D<sub>12</sub> (4) 5-methylchrysene, and (5) benzo(b+ j)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene, benzo(a)pyrene obtained by GC-MS/MS (5  $\mu$ g/kg).

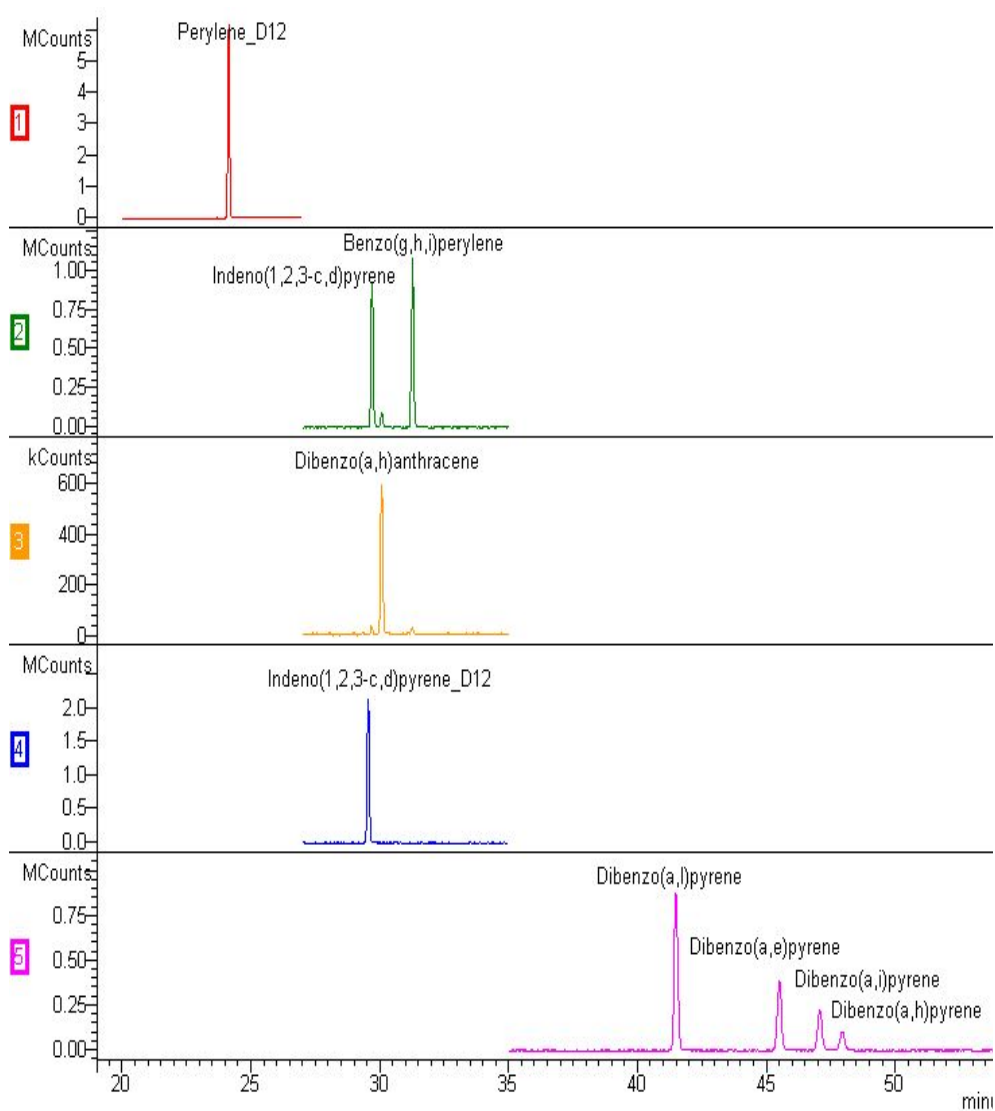


Fig. 7. MRM chromatograms of (1) perylene-D<sub>12</sub> (2) indeno(1,2,3-c,d)pyrene, benzo(g,h,i)perylene, (3) dibenzo(a,h)anthracene, (4) indeno(1,2,3-c,d)pyrene-D<sub>12</sub>, and (5) dibenzo(a,l)pyrene, dibenzo(a,e)pyrene, dibenzo(a,i)pyrene, dibenzo(a,h)pyrene obtained by GC-MS/MS (5  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ).

dibenzo(a,l)pyrene이 10.37%로 dibenzo(a,l)pyrene의 피크높이에 대한 편차값의 경우 일반적인 크로마토그래피에서 인정하는 RSD값 5%를 초과하였다. Fig. 8에 비누화 분해 후 액체-액체 분배추출법과 soxhlet추출법, 그리고 초음파 추출 후 고체-액체 추출법으로 분석한 TIC를 나타내었다. 크로마토그램을 살펴보면 특히 머무름시간이 20분 이전에 많은 방해물질들의 피크가 관찰되는데, 이는 비누화 분해 후 액체-액체 분배추출법과 soxhlet추출법은 높은 온도에서 오랜 시간 가열함으로써 커피고유성분인 향이나 색소등이 많이 추출되어 나오는데서 기인한 것으로 생각된다. 그 결과로 커피에서의 전처리 방법은 초음파 후 고체-액체 추출법이 가장 적합하다고 판단하여 Fig.2의 방법으로 시중 유통되는 커피의 PAHs 함량을 조사하였다.

## 2) 카트리지지정제법 확립

이전의 PAHs 연구(33~34)에서 다른 카트리지와 비교해보았을 때 좋은 결과를 보였던 SDB-L 카트리지를 이용하여 15종의 PAHs를 분석하기 위해 용출용매를 달리하면서 그 결과를 비교하였다. SDB-L 카트리지를 먼저 5 mL 아세토니트릴로 활성화시킨 다음 회수율실험법과 동일하게 실험하였다. 헥산과 디클로로메탄을 혼합하여 용출용매로 사용할 때 디클로로메탄의 함량을 5% , 10%, 20%, 50%, 100% 까지 증가시켜 10 mL씩으로 용출한 결과를 Table 7에 나타내었다. 그 결과를 보면, 디클로로메탄이 20% 함유되었을 때 대부분의 PAHs들이 60 ~ 95%까지 회수되었다. 디클로로메탄의 함량이 높을수록 색소성분이 많이 용출되어 분석에 방해가 되므로 회수율과 유통제품의 함량분석은 20% 디클로로메탄 함유 헥산 12 mL로 용출하여 분석하였다.

## 3) 초음파 후 고체-액체 추출법 확립

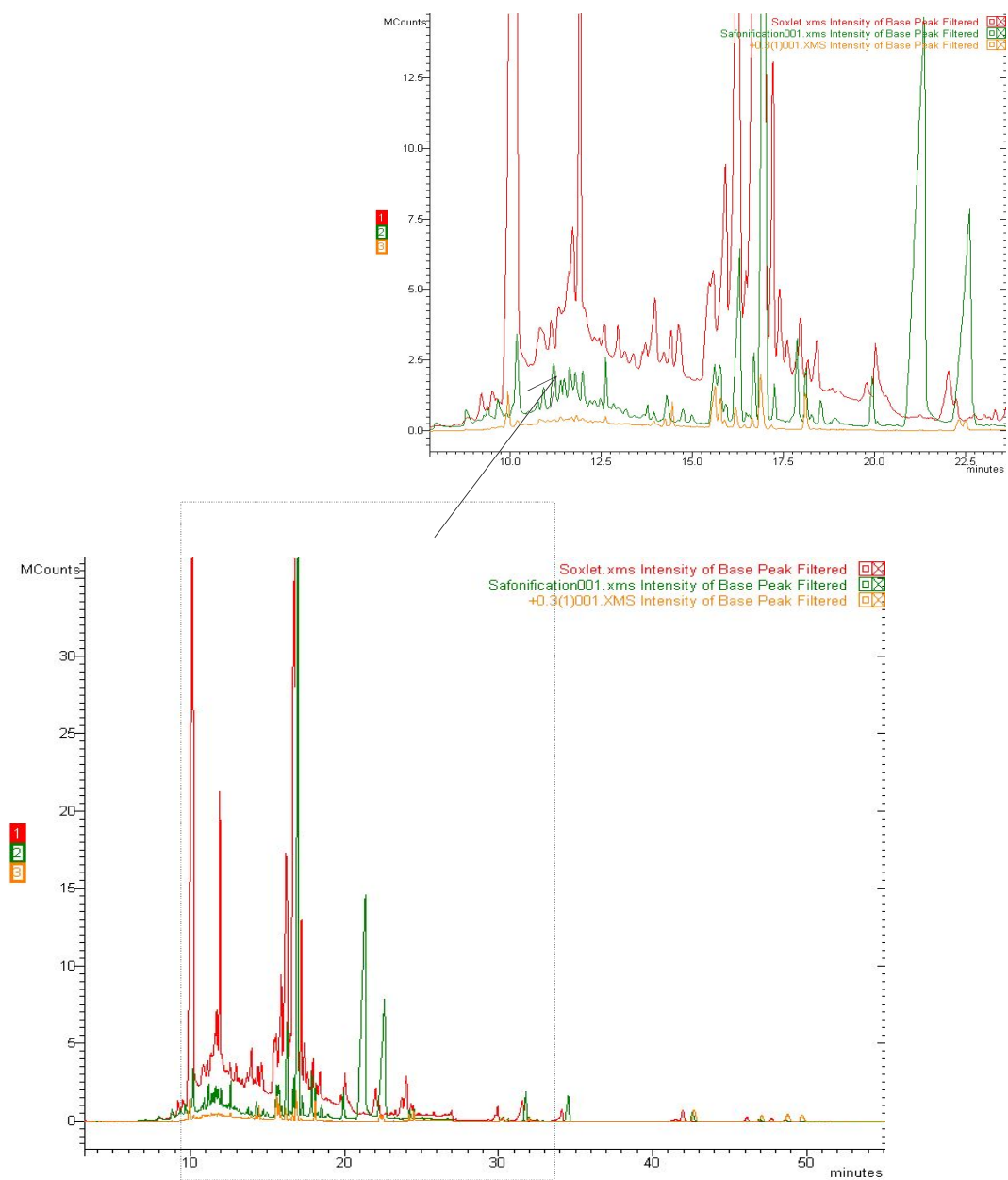


Fig. 8. Total ion chromatograms of PAHs in ground coffee with various methods ((1) soxhlet extraction, (2) saponification and liquid-liquid extraction, (3) solid-liquid extraction).

Table 7. Fractional recoveries of 15PAHs by elution solvents on SDB-L cartridge

Analyte	5% D/H	10% D/H	20% D/H	50% D/H	100% DCM	Total
Cyclopenta(c,d)pyrene	43.3	22.2	0.0	0.0	0.0	<b>65.5</b>
Benzo(a)anthracene	43.0	33.2	0.0	0.0	0.0	<b>76.2</b>
Chrysene_D <sub>12</sub>	38.4	31.3	0.0	0.0	0.0	<b>69.7</b>
Chrysene	53.6	41.6	0.0	0.0	5.4	<b>100.7</b>
5-Methylchrysene	40.6	16.9	0.0	0.0	4.9	<b>62.4</b>
Benzo(b+ j)fluorancene	32.8	44.5	2.2	0.0	6.8	<b>86.3</b>
Benzo(k)fluorancene	29.0	44.4	4.2	1.8	6.1	<b>85.4</b>
Benzo(a)pyrene	23.8	46.2	2.5	0.0	0.0	<b>72.6</b>
Perylen_D <sub>12</sub>	18.5	48.3	10.5	0.0	0.0	<b>77.2</b>
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene_D <sub>12</sub>	18.6	46.5	14.1	0.0	0.0	<b>79.3</b>
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	14.7	44.7	14.2	0.0	6.2	<b>79.8</b>
Dibenzo(a,h)anthracene	14.4	43.2	22.3	2.9	5.8	<b>88.6</b>
Benzo(g,h,i)perylene	15.2	44.2	17.5	0.0	6.3	<b>83.1</b>
Dibenzo(a,l)pyrene	10.0	37.7	13.8	0.0	0.0	<b>61.5</b>
Dibenzo(a,e)pyrene	0.0	25.6	35.2	0.0	0.0	<b>76.7</b>
Dibenzo(a,i)pyrene	0.0	21.6	45.4	5.2	0.0	<b>72.1</b>
Dibenzo(a,h)pyrene	0.0	21.7	52.3	13.6	1.7	<b>89.3</b>

원두커피를 초음파 후 액체-고체 추출법으로 실험했을 때 기기분석 시 방해가 되는 물질 중 색소성분의 제거를 위해 추출액에 후로리실을 첨가하였다. 후로리실 카트리지 정제로는 커피 중 지방의 제거가 제대로 이루어지지 않아 카트리지는 지방정제에 효과가 좋은 SDB-L 카트리지를 사용하고 커피추출액에 분말상태의 활성화 한 후로리실을 첨가하여 원심분리 후 추출액을 카트리지 정제에 사용하였다. 첨가하는 후로리실의 양은 0.1, 0.3, 0.5 및 0.7 g 으로 변화시켜 가면서 정제효율을 비교하였다. 후로리실양에 따른 크로마토그램과 내부표준물질의 회수율을 Fig. 9.과 Fig 10에 나타내었다. 그 결과를 보면 크로마토그램의 바탕값은 후로리실 첨가량이 증가할수록 안정되기는 하나, 0.5 g 이후부터는 회수율이 급격히 떨어지므로 크로마토그램에서 matrix effect를 제거하면서 내부표준물질의 회수율이 60% 이상인 조건으로 실험하고자 후로리실 0.3 g을 첨가하여 색소성분을 제거하였다. Matrix effect에 따른 머무름시간과 피크높이의 재현성에 대한 상대표준편차값을 %로 나타내었다. 위의 soxhlet법과 알카리분해 후 액-액 분배법의 재현성을 볼 때와 마찬가지로 전처리한 시료를 9번 반복 주입하여 benzo(a)pyrene과 dibenzo(a,l)pyrene의 머무름시간과 피크높이에 대한 RSD값을 전처리방법과 후로리실 첨가량에 따른 변화를 알아보하고자 Fig.11 과 Fig.12에 그래프로 나타내었다. 머무름시간에 대한 상대표준편차는 고체-액체 추출법에서는 후로리실양이 증가함에 따라 감소하였고 soxhlet추출법에서 가장 큰 편차를 보였다. 한편 피크높이에 대한 상대표준편차값은 후로리실양이 0.5 g, 0.7 g 일때는 오히려 약간 증가했는데 이는 후로리실이 색소성분을 흡착하면서 Fig.10 에서 보는바와 같이 PAHs의 회수율이 급격히 떨어짐으로 피크높이가 상대적으로 작아짐에 따라 오히려 상대표준편차는 큰값을 나타낸 것으로 보인다.

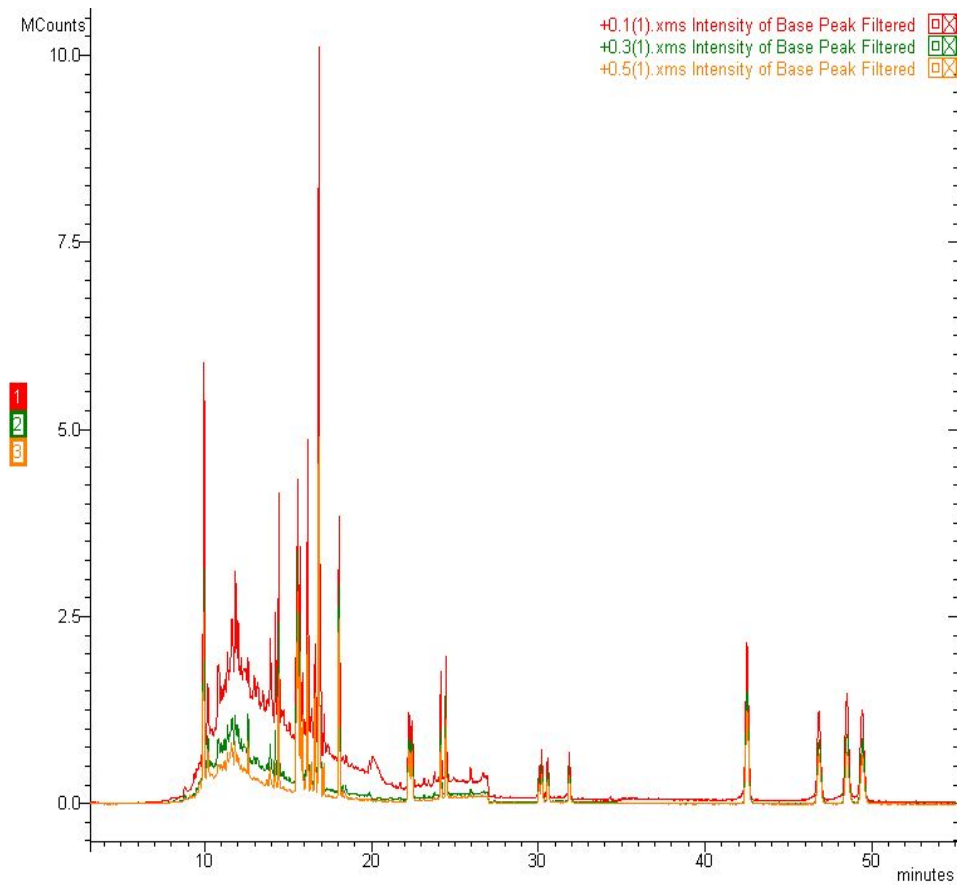


Fig. 9. Total ion chromatograms of PAHs extract from ground coffee using solid-liquid extraction and florisil addition.

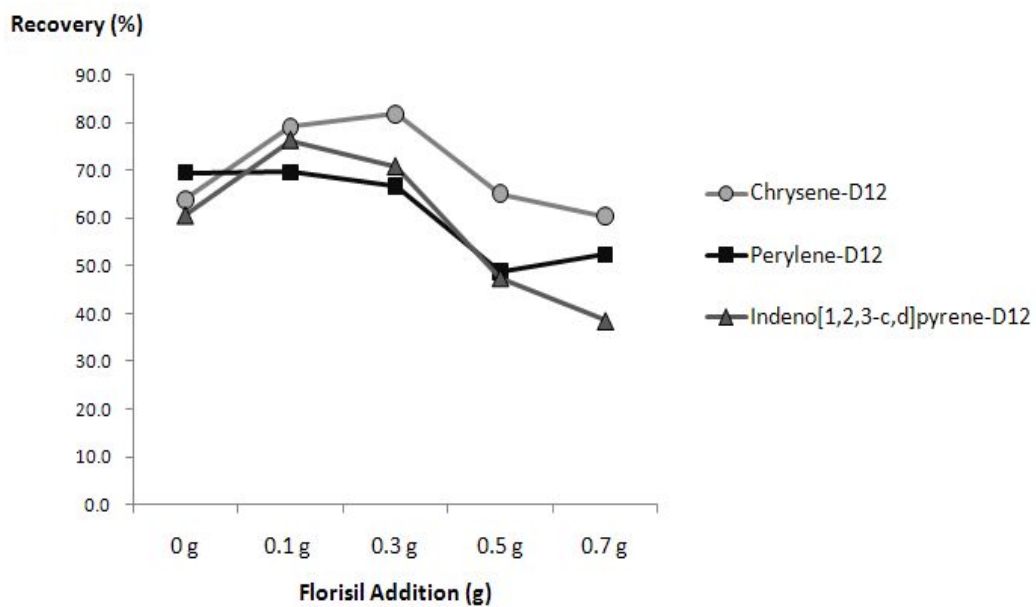


Fig. 10. Recoveries of internal standards in ground coffee with solid-liquid extraction method according to florisil addition.

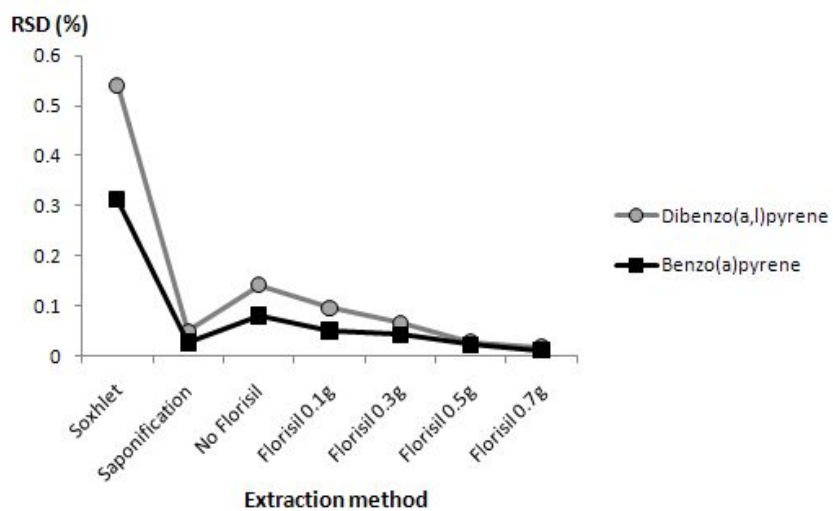


Fig. 11. RSD (%) of retention time according to various extraction methods.

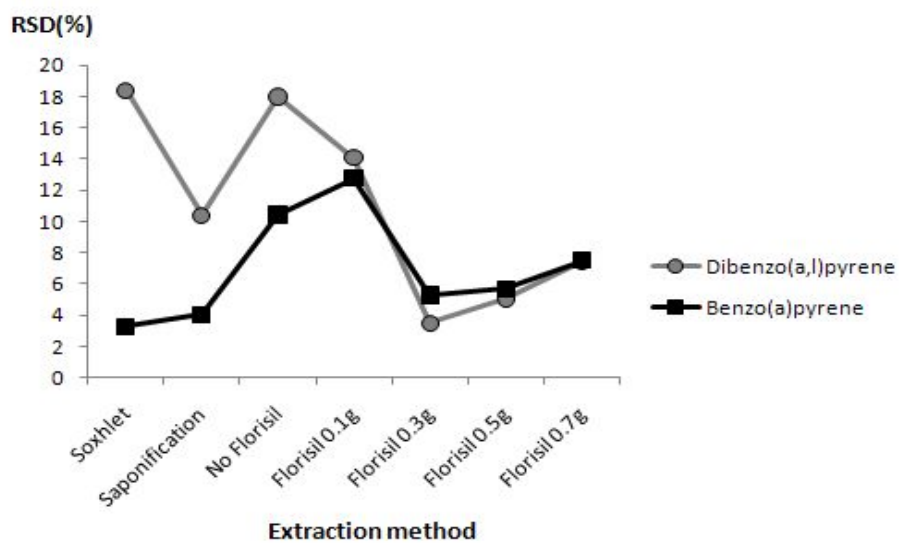


Fig. 12. RSD (%) of peak height according to various extraction methods.

## 2. 절대회수율 (Absolute recovery)

커피중 PAHs의 분석을 초음파 후 고체-액체 추출법으로 전처리 하고 GC-MS/MS로 분석한 회수율은 Table 8에서 보는 바와 같이 52.6 ~ 93.3 % 로서 EU에서(13) 식품 중 PAHs 분석방법으로 인정할 수 있는 회수율 범위인 50~120%에 모두 적합하였다. 회수율 실험시 3회 반복실험으로 구한 상대표준편차는 3.0 ~ 15.2%로 Rupert등(39)의 연구에서 보고한 상대표준편차 값인 0.7 ~ 20% 의 범위와 크게 차이나지 않는 값으로 커피에서의 PAHs 분석에 있어 적합하다고 판단하였다.

## 3. 검량선작성, 검출한계 및 정량한계

Table 4와 5의 조건으로 구한 기기분석 조건으로 내부표준물질이 10  $\mu\text{g}/\text{kg}$  수준으로 포함되어 있는 표준용액 0.5, 1, 5, 10, 20  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 을 주입하여 내부표준법으로 검량선을 작성하였다. 검량선의 직선성과  $R^2$ 값 그리고 본 연구에서 확립한 분쇄원두커피와 식용유지 중 PAHs 분석방법의 검출한계와 검량한계를 Table 9에 나타내었다. 검출한계는  $S/N=3$ 의 농도값으로 구하였고 정량한계는  $S/N=10$ 의 농도값으로 구하였다. 직선성을 나타내는  $R^2$  값은 0.9763 ~ 0.9999로 dibenzo(a,h)pyrene을 제외한 14종의 PAHs들이 0.99이상의 좋은 직선성을 나타내었다.

GC-MS/MS분석 시 PAHs의 기기상의 검출한계는 0.01 ~ 0.5  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 로 기존 연구에서 보고된 HPLC-FLD의 검출한계와 비슷하거나 낮은 수준이었고 GC-MS/SIM에 비해서는 1/10 ~ 1/100 정도의 검출한계로 PAHs 분석에 있어 우수한 감도를 나타냈다.

분쇄원두커피 분석법의 검출한계는 0.002 ~ 0.1  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 정량한계는 0.006 ~ 0.2  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 이었고, 식용유지 분석법의 검출한계는 0.05 ~ 2.5  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 정량한계는 0.15 ~ 5.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  이었다.

Table 8. Absolute recoveries of 15 PAHs in ground coffee by solid-liquid extraction method (n=3)

Analyte	Recovery $\pm$ RSD (%)
Cyclopenta(c,d)pyrene	66.4 $\pm$ 10.7
Benzo(a)anthracene	79.4 $\pm$ 13.9
Chrysene	83.4 $\pm$ 15.2
5-Methylchrysene	64.4 $\pm$ 9.5
Benzo(b+j)fluorancene	93.3 $\pm$ 9.1
Benzo(k)fluorancene	62.8 $\pm$ 4.6
Benzo(a)pyrene	64.4 $\pm$ 5.1
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	62.7 $\pm$ 6.1
Dibenzo(a,h)anthracene	62.6 $\pm$ 3.5
Benzo(g,h,i)perylene	58.2 $\pm$ 3.0
Dibenzo(a,l)pyrene	68.3 $\pm$ 4.6
Dibenzo(a,e)pyrene	57.2 $\pm$ 6.7
Dibenzo(a,i)pyrene	56.6 $\pm$ 12.6
Dibenzo(a,h)pyrene	52.6 $\pm$ 10.4

Table 9. Calibration equations, correlation coefficients, LODs ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) and LOQs ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) of the proposed method for the determination of PAHs<sup>a)</sup>

	Regression curve	R <sup>2</sup>	Method LOD for coffee	Method LOQ for coffee	Method LOD for oil	Method LOQ for oil
Cyclopenta(c,d)pyrene	$y = 0.4489x - 0.0053$	0.9997	0.004	0.01	0.1	0.25
Benzo(a)anthracene	$y = 0.3702x + 9.2067e^{-4}$	0.9999	0.004	0.008	0.1	0.2
Chrysene	$y = 0.6078x + 0.0026$	0.9999	0.002	0.006	0.05	0.15
5-Methylchrysene	$y = 0.9302x - 0.0061$	0.9999	0.003	0.01	0.075	0.25
Benzo(b+j)fluorancene	$y = 0.3660x - 0.0047$	0.9998	0.005	0.016	0.125	0.4
Benzo(k)fluorancene	$y = 0.1813x - 0.0056$	0.9948	0.006	0.02	0.15	0.5
Benzo(a)pyrene	$y = 0.3266x - 0.0053$	0.9996	0.006	0.02	0.15	0.5
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	$y = 0.6656x - 0.0053$	0.9996	0.006	0.02	0.15	0.5
Dibenzo(a,h)anthracene	$y = 0.4235x - 0.0013$	0.9998	0.002	0.06	0.05	1.5
Benzo(g,h,i)perylene	$y = 0.8381x - 9.0420e^{-4}$	0.9994	0.006	0.02	0.15	0.5
Dibenzo(a,l)pyrene	$y = 0.5947x - 0.0081$	0.9998	0.006	0.02	0.15	0.5
Dibenzo(a,e)pyrene	$y = 0.1753x - 2.5354e^{-4}$	0.9988	0.02	0.05	0.5	1.25
Dibenzo(a,i)pyrene	$y = 0.0887x + 9.1589e^{-5}$	0.9941	0.04	0.1	1.0	2.5
Dibenzo(a,h)pyrene	$y = 0.0506x - 0.0013$	0.9763	0.1	0.2	2.5	5.0

a) Instrument linearity range: 0.5 ~ 20  $\mu\text{g}/\text{kg}$ .

#### 4. 시중 유통 원두커피의 PAHs 함량조사

시중에서 유통되고 있는 분쇄원두커피 46건을 대형마트, 백화점에서 구입하여 PAHs 함량을 조사하였다. 그 결과는 Table 10과 같다. 커피 중 PAHs의 농도는 15종의 총 합으로 불검출 ~ 5.988  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 검출되지 않은 커피는 8종으로 전체의 17.4%였고, 1  $\mu\text{g}/\text{kg}$  이하로 검출된 시료는 19건으로 41.3%였다. 46건 원두커피의 총 PAHs의 평균농도는 1.117  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 이었다. 15종 가운데 가장 독성이 높은 benzo(a)pyrene은 불검출 ~ 0.66  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 이었고 평균농도는 0.071  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 이었다. 다른 연구결과와 비교하면 원두와 인스턴트커피에서의 benzo(a)pyrene 함량은 0.01~1.2  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 조사된 바 있고(53), 원두커피는 볶는 온도에 많은 영향을 받아 1  $\mu\text{g}/\text{kg}$  이하로 볶을 때는 12.67  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 총 PAHs양으로 117.33  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 까지도 검출되는 것으로 보고되고 있다(47,48,51). 따라서 위의 결과를 볼 때 본 실험대상으로 사용된 46건의 원두커피의 경우, 볶는 과정 중 생성되는 PAHs의 양은 안전하게 관리되고 있는 것으로 보인다.

Table 10. Contents of 15 PAHs in 46 ground coffee samples

	CPP	BaA	CHR	5-MCH	B(b+j)FA	BkFA	BaP	IP	DBahA	BghiP	DBaP	DBaeP	DBaiP	DBahP	Total
1	0.475	-	0.475	-	-	0.082	-	-	-	-	-	-	-	-	1.032
2	0.714	0.547	0.799	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.060
3	-	-	1.089	-	-	0.153	-	-	-	-	-	-	-	-	1.242
4	0.508	-	0.570	-	-	0.074	0.250	-	-	-	-	-	-	-	1.402
5	0.564	0.556	0.810	-	-	0.111	0.360	-	-	-	-	-	-	-	2.401
6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7	-	-	0.647	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.647
8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9	0.896	0.634	0.862	-	0.308	0.106	0.400	-	-	-	-	-	-	-	3.206
10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
11	-	-	-	-	-	0.045	0.090	-	-	-	-	-	-	-	0.135
12	-	-	-	-	0.135	-	-	-	0.100	-	-	-	0.208	-	0.443
13	-	-	-	-	-	0.042	-	-	-	-	-	-	-	-	0.042
14	1.197	0.557	0.915	-	0.280	0.170	0.421	-	0.084	-	-	-	-	-	3.624
15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.038	-	-	-	0.038
16	0.226	-	0.359	-	0.067	-	-	-	-	-	-	-	0.116	-	0.768
17	0.374	0.377	0.708	-	0.389	0.223	0.430	-	-	-	-	-	-	-	2.501
18	0.338	-	0.317	-	0.076	-	0.096	-	-	-	-	-	-	-	0.827
19	-	-	0.564	-	0.237	0.170	-	-	-	-	-	-	-	-	0.971
20	-	-	0.734	0.21	0.090	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.034
21	1.131	-	0.663	-	0.219	0.109	-	-	-	-	-	-	-	-	2.122
22	0.350	-	0.463	-	0.127	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.940
23	-	-	-	-	0.095	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.095

Table 10. Continued

	CPP	BaA	CHR	5-MCH	B(b+j)FA	BkFA	BaP	IP	DBahA	BghiP	DBalP	DBaeP	DBaiP	DBahP	Total
24	-	-	-	-	0.079	-	-	-	-	0.137	-	-	-	-	0.216
25	-	-	-	-	0.080	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.080
26	-	-	-	-	0.132	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.132
27	1.220	-	-	-	0.201	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.421
28	0.833	-	0.927	-	0.184	0.178	-	-	-	-	-	-	-	-	2.122
29	1.168	0.684	1.157	-	0.358	0.206	0.660	-	-	-	-	-	-	-	4.233
30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
31	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
32	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
33	2.680	1.379	1.564	-	0.173	0.192	-	-	-	-	-	-	-	-	5.988
34	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.108	-	-	-	-	0.108
35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
36	1.759	-	1.170	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.929
37	0.808	-	0.750	-	0.164	0.132	-	-	-	-	-	-	-	-	1.854
38	-	-	-	-	0.104	-	-	0.090	-	-	-	-	-	-	0.194
39	-	-	-	-	0.088	0.095	-	-	-	-	-	-	-	-	0.183
40	0.905	-	1.046	-	0.177	0.153	0.340	-	-	-	-	-	-	-	2.621
41	-	-	-	-	0.041	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.041
42	-	-	-	-	0.106	-	-	0.09	-	-	-	-	-	-	0.196
43	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
44	-	-	-	-	0.099	0.095	-	-	-	-	-	-	-	-	0.194
45	1.725	-	1.032	-	0.238	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.995
46	-	-	-	-	0.193	0.14	-	-	-	-	-	-	-	-	0.333
<b>Average</b>	<b>0.416</b>	<b>0.110</b>	<b>0.410</b>	<b>0.005</b>	<b>0.103</b>	<b>0.058</b>	<b>0.071</b>	<b>0.004</b>	<b>0.004</b>	<b>0.006</b>	<b>0.001</b>	<b>0.000</b>	<b>0.008</b>	<b>0.000</b>	<b>1.117</b>

## 5. 식용유지 중 PAHs 절대회수율 및 유통 제품중 함량 조사

PAHs가 검출되지 않은 시료를 대상으로 절대회수율을 검토하여 Table 11에 나타내었다. 절대회수율은 55.1 ~ 105.0%였고, 상대표준편차는 0.8 ~ 7.5%였다. 본 실험법은 식용유지를 유기용매에 희석하여 일정량을 바로 SDB-L카트리지로 정제하는 방법으로 기존에 사용되던 액체-액체 분배추출 방법보다 많은 시간과 비용을 절약할 수 있었다. 전처리과정에서 농축효과가 없으므로 실험법상의 정량한계는 높아지는 단점이 있으나 PAHs 실험법에서 인정하는 회수율범위를 만족하고 상대표준편차값도 낮아 많은 시료를 빠른 시간내 처리해야 하는 경우 적합한 실험법이다. 이 실험방법을 이용하여 참기름(No.1~16)과 들기름(No.17~26)중 15종 PAHs의 함량을 조사하여 Table 12에 나타내었다. 기존의 부적합 시료가 아닌 유통되고 있는 참기름 14건과 들기름 7건의 총 PAHs 농도는 불검출 ~ 29.627  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 전혀 검출되지 않은 시료는 4건이었다. 23건의 총 PAHs의 평균값은 4.477  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 이었다. 기준이 설정되어 있는 benzo(a)pyrene은 불검출 ~ 2.446  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 검출되지 않은 시료가 17건으로 전체의 85%였고, 최대허용기준인 2.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 을 초과하는 시료는 들기름 1건이었다. Table 12의 값들 중 PAHs 농도가 높은 시료인 No.13, 16, 24, 25, 26은 기존 benzo(a)pyrene 항목 검사에서 부적합 판정을 받았던 시료들로 이들의 PAHs 농도는 24.928 ~ 105.146  $\mu\text{g}/\text{kg}$  였고 benzo(a)pyrene농도는 10.703 ~ 17.537  $\mu\text{g}/\text{kg}$  로 일반 시판 시료보다 훨씬 높은 농도로 검출되었다.

Table 11. Absolute recoveries of 15 PAHs in oil by direct SPE method(n=3)

Analyte	Recovery $\pm$ RSD (%)
Cyclopenta(c,d)pyrene	80.1 $\pm$ 3.8
Benzo(a)anthracene	93.0 $\pm$ 0.8
Chrysene	96.2 $\pm$ 6.3
5-Methylchrysene	71.7 $\pm$ 3.7
Benzo(b+ j)fluorancene	88.0 $\pm$ 3.5
Benzo(k)fluorancene	91.1 $\pm$ 3.2
Benzo(a)pyrene	100.0 $\pm$ 4.2
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	100.1 $\pm$ 3.2
Dibenzo(a,h)anthracene	105.0 $\pm$ 4.2
Benzo(g,h,i)perylene	79.9 $\pm$ 1.6
Dibenzo(a,l)pyrene	84.7 $\pm$ 4.7
Dibenzo(a,e)pyrene	70.4 $\pm$ 4.5
Dibenzo(a,i)pyrene	62.0 $\pm$ 7.5
Dibenzo(a,h)pyrene	55.1 $\pm$ 5.3

Table 12. Contents of 15 PAHs in 26 edible oil samples

	CPP	BaA	CHR	5-MCH	B(b+j)FA	BkFA	BaP	IP	DBahA	BghiP	DBalP	DBaeP	DBaiP	DBahP	Total
1	0.795	1.325	1.529	-	1.115	0.502	-	0.461	-	0.457	-	-	-	-	6.184
2	-	1.177	2.299	-	0.436	0.195	1.085	-	-	0.721	-	-	-	-	5.9130
3	-	0.352	2.134	-	1.280	0.543	-	-	-	0.455	-	-	-	-	4.764
4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.478	-	-	-	-	0.478
6	-	1.329	2.242	-	0.144	0.334	0.801	-	-	0.371	-	-	-	-	5.221
7	-	-	-	-	-	-	-	0.383	-	0.533	-	-	-	-	0.916
8	-	0.325	2.642	-	0.337	-	-	-	-	0.420	-	-	-	-	3.724
9	-	0.833	1.488	-	0.633	0.259	-	-	-	-	-	-	-	-	3.213
10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
11	-	-	2.527	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.527
12	-	0.582	1.361	-	0.226	0.165	-	-	-	-	-	-	-	-	0.391
14	-	1.328	1.429	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.757

Table 12. Continued

	CPP	BaA	CHR	5-MCH	B(b+j)FA	BkFA	BaP	IP	DBahA	BghiP	DBalP	DBaeP	DBaiP	DBahP	Total
15	-	-	-	-	0.366	0.313	-	-	-	-	-	-	-	-	0.679
17	3.030	5.172	5.965	-	2.474	2.513	2.446	3.704	-	4.323	-	-	-	-	29.627
18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
19	0.870	0.986	3.767	0.772	1.828	0.665	-	4.222	-	5.153	-	-	-	-	16.407
20	-	-	1.071	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.071
21	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
22	0.632	-	1.232	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.8640
23	2.232	3.158	7.820	-	2.114	0.253	1.600	4.994	-	4.672	-	-	-	-	26.843
<b>Average</b>	<b>0.266</b>	<b>0.670</b>	<b>1.484</b>	<b>0.039</b>	<b>0.442</b>	<b>0.274</b>	<b>0.217</b>	<b>0.439</b>	<b>0.000</b>	<b>0.646</b>	<b>0.000</b>	<b>0.000</b>	<b>0.000</b>	<b>0.000</b>	<b>4.477</b>
13	-	3.252	6.185	2.226	2.036	0.526	10.703	-	-	-	-	-	-	-	24.928
16	1.244	1.435	8.692	2.926	4.399	0.282	13.566	-	-	17.347	1.556	-	-	-	51.447
24	3.554	6.760	8.878	-	5.360	1.437	16.493	17.300	-	15.402	-	-	-	-	75.184
25	2.881	6.872	8.447	-	5.588	1.373	14.856	15.580	-	14.260	1.334	-	-	-	71.191
26	8.766	19.781	23.450	1.782	1.578	-	17.537	16.870	-	15.379	-	-	-	-	105.14
<b>Average</b>	<b>1.920</b>	<b>4.580</b>	<b>8.050</b>	<b>1.288</b>	<b>4.346</b>	<b>0.904</b>	<b>13.905</b>	<b>8.220</b>	<b>0.000</b>	<b>11.752</b>	<b>0.723</b>	<b>0.000</b>	<b>0.000</b>	<b>0.000</b>	<b>55.688</b>

## 6. 표준인증물질 (CRM)에 의한 검증

실험의 숙련도나 실험방법의 적합성을 검증하기 위해서 표준인증물질을 사용하여 그 결과를 인증값과 비교해 보고자 하였다. 그러나 표준인증물질을 생산하는 연구기관인 IRMM (Institute for Reference Materials and Measurements), FAPAS (Food Analysis Performance Assessment Scheme), NIST(National Institute of Standards and Technology)들을 검색해 본 결과 원두커피와 같은 분말고체식품 시료를 대상으로 하는 인증물질은 찾을 수 없었고 본 실험법에서 사용된 식용유지 중 PAHs 분석방법인 직접 SPE 정제법을 검증하기 위하여 코코넛오일에 benzo(k)fluoranthene, benzo(a)pyrene, indeno(1,2,3-c,d)pyrene, benzo(g,h,i)perylene이 첨가되어 있는 CRM (BCR 458)을 대상으로 실험하였다. 그 결과를 Table 13에 나타내었다. 실험 결과 인증농도의 2.06 ~ 4.60%의 오차값으로 식용유지중 PAHs 분석에 있어 직접-SPE 정제법의 전처리법의 신뢰성을 얻을 수 있었다.

Table 13. PAHs data obtained from analysis of a CRM (BCR 458, coconut oil, n=5)

PAHs	1	2	3	4	5	Average $\pm$ SD ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	Certified value ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	Validation (%)
Chrysene	4.629	4.563	4.922	4.736	4.859	4.74 $\pm$ 0.15	4.9 $\pm$ 0.40	3.27
Benzo(k)fluranthene	1.997	1.635	1.771	1.857	1.750	1.80 $\pm$ 0.13	1.87 $\pm$ 0.18	3.74
Benzo(a)pyrene	1.087	0.939	0.977	1.004	0.828	0.97 $\pm$ 0.09	0.93 $\pm$ 0.09	4.30
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	0.944	0.896	0.970	1.060	0.916	0.96 $\pm$ 0.06	1.00 $\pm$ 0.07	4.00
Benzo(g,h,i)perylene	0.916	0.948	0.95	1.032	0.924	0.95 $\pm$ 0.05	0.97 $\pm$ 0.07	2.06

## 7. 원두커피 및 식용유지중 PAHs 오염패턴분석

분쇄원두커피에서 검출되는 PAHs의 평균농도는 4-ring화합물인 benzo(a)anthracene이 0.110  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , chrysene이 0.410  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 이었고 5-ring화합물인 cyclopenta(c,d)pyrene이 0.416  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , benzo(b+j)fluranthene이 0.103  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , benzo(k)fluranthene이 0.058  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , benzo(a)pyrene이 0.071  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 aromatic hydrocarbon의 수가 4개, 5개인 화합물이었으며 6개로 이루어진 화합물은 거의 존재하지 않았다. 원두커피 중 존재하는 PAHs의 분포를 PAHs가 검출된 시료를 대상으로 aromatic hydrocarbon 개수별로 살펴본 결과 Fig.13과 같았다. 원두커피 추출액에서 PAHs의 오염패턴을 알아본 Santino등의 연구(52)결과에서 보면 검출된 PAHs중 aromatic hydrocarbon의 수가 3개인 화합물과 4개인 화합물이 주로 검출되었고 5개의 고리를 가지는 화합물이 약간 검출되었는데 Santino등은 이에 대해 저분자의 PAHs (3~4ring)에 비해 고분자의 PAHs (5~6ring)이 물에 대한 용해도가 낮으면서 높은 옥탄올계수 ( $\log K_{ow}$ )값을 가지기(59) 때문인 것으로 평가하였다.

기존의 부적합 제품을 제외한 시중유통되는 식용유지 22건 중 검출되는 PAHs는 4-ring 화합물인 benzo(a)anthracene이 평균 0.670  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , chrysene이 1.484  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 이었고 5-ring화합물인 cyclopenta(c,d)pyrene이 0.266  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , benzo(b+j)fluranthene이 0.442  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , benzo(k)fluranthene이 0.274  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , benzo(a)pyrene이 0.217  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 이었다. PAHs가 2종 이상 검출된 시료를 대상으로 비율을 보아 Fig. 14에 나타내었다. 최근 연구(56)에서는 참기름중의 PAHs양은 참깨를 190 °C와 220 °C에서 볶을 때는 가열시간이 늘어나도 크게 변화가 없었으나 250 °C에서는 볶는 시간에 따라 유의적으로 증가하는 것으로 나타났고, 본 연구에서 함량조사결과 거의 검출되지 않은 dibenzopyrene류는 250 °C에서 25분 동안 가열하여도 생성되지 않았으나 가열시간이 길수록, 가열온도가 높을수록

6-ring PAHs들의 농도가 높아지면서 비율이 증가하는 것으로 보고되었다.

참기름과 들기름에서는 원두커피에서보다는 6-ring인 PAHs 비율이 더 높았는데 이 역시 고분자량의 PAHs들이 옥탄올계수가 높고 물에 대한 용해도가 낮은 화학적 성질에서 기인하는 것으로 분쇄 원두커피와 식용유지의 지방함량차이에서 비롯된 것으로 보인다. 참기름보다 들기름에서 6-ring 화합물의 비율이 조금 더 높았는데 이는 참기름이나 들기름 중 PAHs의 특성이라기 보다는 실험대상시료 중 들기름의 PAHs농도가 더 높기 때문으로 생각된다.

PAHs는 고온에서의 연소등에 의해서는 주로 alkyl기가 치환되지 않은 PAH가 생성되고, 낮은 온도에서의 연소나 자연적인 요소에서 발생하는 경우(아스팔트, 산불, 기름유출등)는 alkylated PAH가 다량 생성되는 것으로 알려져 있다. 따라서 환경시료의 경우 PAH/alkylated PAH의 비율이 높으면 고온에서의 연소에 의한 발생으로, 낮으면 지질에서 기인한 것으로 판단하며 Prahl(60)등의 연구에서는 phenanthrene/methylphenanthrene의 비율이 1~2이면 연소에 의한 발생으로, 0.17~0.5이면 지질에서 기인한 것으로 판단하였다. 본 연구결과에서도 15종 PAHs중 alkyl기가 치환된 PAH인 5-methyl chrysene은 커피에서는 한 시료에서만 검출되었고 참기름과 들기름 중에서는 4건이 검출되었으나 chrysene/5-methylchrysene의 비율이 2.78~13.16으로 매우 높아 식품의 고온 조리과정 중 발생하는 PAH임을 확인할 수 있었다.

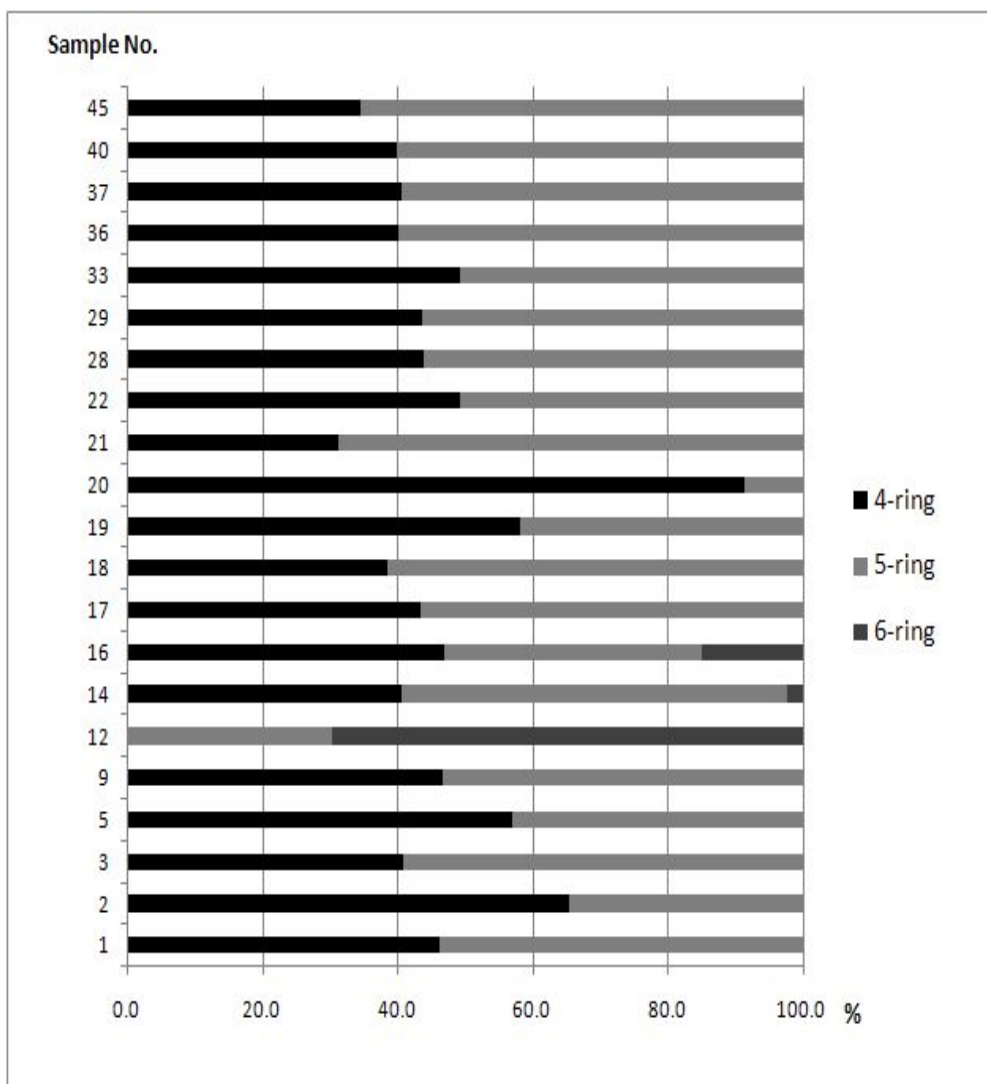


Fig. 13. Repartition of the 15 PAHs analyzed in ground coffee according to the number of cycles in their molecules.

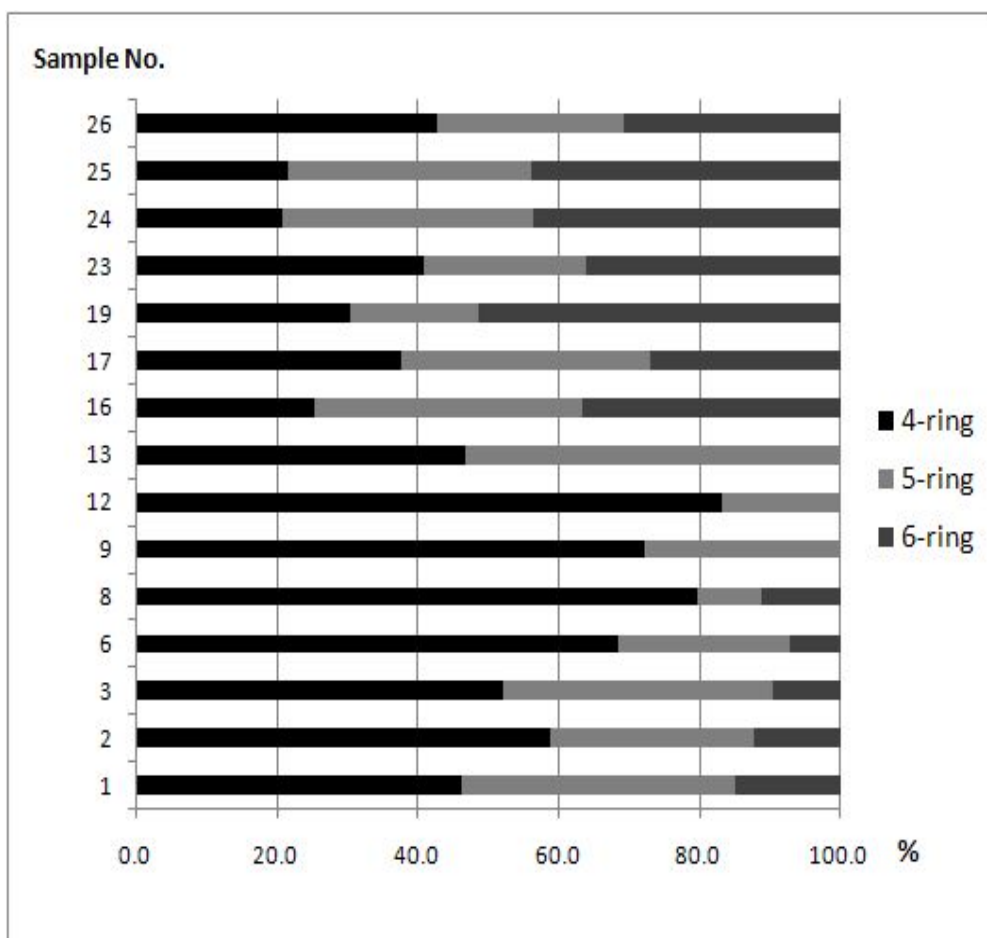


Fig. 14. Repartition of the 15PAHs analyzed in edible oils according to the number of cycles in their molecules.

## 8. 인체노출량 평가

PAHs와 같은 이성체 화합물의 위해성평가는 상대독성계수 TEF (Toxic Equivalency Factor)를 정해 가장 독성이 큰 benzo(a)pyrene을 기준인 TEF=1로 하여 구하고, 식품 중 PAHs 함량에 TEF값을 곱한 TEQ (Toxic Equivalent)값을 이용하여 평가한다. Table 14에 WHO와 U.S.EPA에서 정한 PAHs의 TEF값을 나타내었다.

본 연구에서 함량조사를 실시한 분쇄원두커피와 식용유지의 PAHs 농도를 EPA에서 TEF가 설정되어 있는 8항목에 대해 TEQ값을 계산하고 분쇄원두커피에서 존재하는 PAHs가 우리가 마시는 원두커피로 어느 정도 전이되는지를 측정하기 위하여 농도가 높은 시료를 커피메이커로 추출하여 분석하였다.

결과, 분쇄원두커피의 함량을 TEQ로 환산한 값은 0 ~ 0.797 ngTEQ/g이었고 평균 0.100 ngTEQ/g이었다. 그러나 우리가 실제 섭취하는 PAHs양은 추출한 원두커피 중 함량이므로 실제 마시는 원두커피로의 이행계수가 필요하므로 8종의 EPA PAHs항목이 가장 많이 포함되어 있는 시료 No.14를 대상으로 이행계수를 산출하여 그 결과를 Table 15에 표시하였다.

이 이행계수로 분쇄원두커피 중 PAHs함량을 마시는 원두커피 중 함량으로 환산해 다른 식품에서 기인되는 양과 비교하여 안전성을 검토해보았다. 분쇄원두커피에서 검출된 양에 Table 15의 이행계수를 환산하여 계산한 커피 46건의 평균 TEQ는 0.017 ngTEQ/g 이었다. No. 14커피로 이행계수를 구하지 못한 Benzo(g,h,i)perylene과 Indeno(1,2,3-c,d)pyrene의 오염도는 46건의 커피중 평균 검출농도가 0.006  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 와 0.001  $\mu\text{g}/\text{kg}$  이며 TEF로 환산한 TEQ는 0.00006과 0.0001 ngTEQ/g이므로 무시할 만한 값으로 생각되어 나머지 이행계수를 구한 6종의 PAHs에 대해서만 계산하였다.

식품의약품안전청에서는 PAHs의 위해평가를 위해 식품중의 PAHs 오염도를 2001년~2005년동안 조사 한 결과(58), 축산물이나 축산물가공품의 평균

Table 14. Toxic Equivalent Factors recommended by WHO and U.S.EPA

No.	PAHs	WHO	U.S.EPA
1	Naphthalene	-	0.001
2	Acenaphyhylene	-	0.001
3	Acenaphthene	-	0.001
4	Fluorene	-	0.001
5	Phenanthrene	-	0.001
6	Anthracene	-	0.01
7	Fluoranthene	-	0.001
8	Pyrene	-	0.001
9	Benzo(a)anthracene	0.1	0.1.
10	Chrysene	0.001	0.001
11	Benzo(b)fluoranthene	0.1	0.1
12	Benzo(k)fluoranthene	0.1	0.1
13	Benzo(a)pyrene	1.0	1
14	Dibenzo(a,h)anthracene	1.0	1
15	Benzo(g,h,i)perylene	0.01	0.01
16	Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	0.1	0.1

Table 15. PAHs amount of coffee brews (500 mL) from ground coffee (15 g) and transfer coefficients ( $C_t$ ) (n=3)

PAH	Ground coffee (ng)	Coffee brew (ng)	$C_t$ (%)
Benzo(a)anthracene	8.355	1.521	18.2
Chrysene	13.725	2.525	18.4
Benzo(b)fluoranthene	4.200	2.369	56.4
Benzo(k)fluoranthene	2.550	0.484	19.0
Benzo(a)pyrene	6.315	5.557	8.8
Dibenzo(a,h)anthracene	1.260	0.344	27.3

농도는 1.14  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 식용유지에서는 3.29  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 야채나 과일류에서는 0.19  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 였다. 아울러 이런 오염도를 기초로 해서 인체노출량 ( $\text{mg}/\text{kg b.w./day}$ )을 계산하고, 그 값에 Neal등(61), Rabistein등(62), Brune등(63)의 연구결과로 U.S.EPA에서 제시한 benzo(a)pyrene의 발암력  $7.3 (\text{mg}/\text{kg b.w./day})^{-1}$  을 곱하여 초과발암위해도를 산출하였다.

식품 중 PAHs 발암평가를 위한 인체노출량 ( $\text{mg}/\text{kg b.w./day}$ )

$$= \sum_{i=1}^n \left[ \frac{\text{식품 } i \text{의 오염도 (ngTEQ/g)} \times \text{20~64세 1일 평균식품섭취량 (g/day)}^* \times \text{노출기간 (45년)}}{\text{체중 (60kg)}^{**} \times \text{평균수명(73년)}^{***}} \right]$$

*i* 분석된 식품종류

\* 20 ~ 64세 평균식품섭취량 (국민영양조사보고서, 2001)

\*\* 평균체중 (한국표준과학연구원, 2000)

\*\*\* 한국인 평균 기대수명 (생명표, 1999)

초과발암위해도 = 1일 평균인체노출량 (average daily dose  $\text{mg}/\text{kg b.w./day}$ )  
 $\times$  발암력 ( $\text{mg}/\text{kg b.w./day}$ )<sup>-1</sup>

연구결과(58), 47종의 식품군에 대한 PAHs의 평균인체노출량은  $1.09 \times 10^{-6} \text{ mg}/\text{kg b.w./day}$  이었으며, 초과발암위해도는  $7.96 \times 10^{-6}$  이었는데 이는 우리나라 사람들이 이들 식품을 통해 나타날 수 있는 PAHs에 대한 초과발암위해도가 100만명당 8명정도 수준임을 말하며, 인체발암우려물질의 경우 안전관리 초과발암위해도의 목표치인  $1 \times 10^{-5}$  이하로서 우려되는 수준은

아닌 것으로 보고하고 있다.

또한 위 연구결과의 평균인체노출량인  $1.09 \times 10^{-6}$  mg/kg b.w./day 는 EU(10)에서 권고한 식품으로 하루에 섭취되는 benzo(a)pyrene양 (6~8 ng/kg b.w./day 이하)보다 훨씬 적은 양이므로 모니터링에 포함되지 않은 식품을 고려하더라도 크게 위험한 노출량은 아니라고 본다.

본 연구에서 추출한 원두커피 농도는 우리가 커피전문점에서 마시는 레귤러 커피정도였고, 원두커피의 경우 국민영양조사보고서 (2007년)에 기초한 1일평균식품섭취량의 자료가 없으므로 일반적으로 1회에 마시는 양인 300 mL를 기준하여 계산하였다. 원두커피 추출 시 사용한 커피농도는 15 g을 500 mL로 추출하였으므로 1회 300 mL 마셨다고 가정했을 때 인체노출량(average daily dose, mg/kg b.w./day)를 계산해보면  $5.24 \times 10^{-8}$  mg/kg b.w./day이다( $0.017 \times 300 \times 45/60/73 \times 10^{-6}$ ).

이 양을 위의 식약정보고서에서 보고한 다른 식품에서의 인체노출량과 비교해보면, 숯불돼지고기구이는  $4.35 \times 10^{-7}$ mg/kg b.w./day, 구운닭고기  $1.35 \times 10^{-7}$ mg/kg b.w./day, 햄버거  $2.47 \times 10^{-8}$ mg/kg b.w./day, 콩기름  $1.53 \times 10^{-8}$ mg/kg b.w./day, 마늘  $3.55 \times 10^{-9}$ mg/kg b.w./day 등으로 숯불돼지고기구나 구운 닭고기에서 기인되는 PAHs의 노출량보다는 적었지만 햄버거나 콩기름, 마늘등의 야채류에서 기인되는 값보다는 큰 값이었다. 이는 원두커피 300 mL를 매일 마신다는 가정하에 계산된 값으로, 원두커피는 젊은이들 사이에서 기호식품으로 자리잡고 있으며 소비량도 개인에 따라 편차가 큰 식품이다. 현재 우리나라에서 benzo(a)pyrene의 규격은 식용유지에서  $2.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 설정되어 있고 특수용도식품의 규격을  $1.0 \mu\text{g}/\text{kg}$  이하, 훈제식육제품 및 그 가공품을  $5.0 \mu\text{g}/\text{kg}$  이하로 행정예고 되어있으나 다른 식품에 대해서는 기준이 설정되어 있지 않고 커피에 대해서는 기초자료가 미미한 실정이다. 따라서 앞으로 원두커피의 benzo(a)pyrene 및 발암성이 있는 다른 PAHs에 대해서 지속적으로 잔류량을 모니터링하여야 할 필요성이 있다고 생각한다.

한편 본 실험에서 대상으로 사용한 유통 식용유지류의 평균값으로 계산한 TEQ는 참기름이 0.257 ngTEQ/g, 들기름이 1.085 ngTEQ/g로 평균하루섭취량(g)을 고려하여 인체노출량을 환산해보면 참기름이  $5.02 \times 10^{-9}$ mg/kg b.w./day ( $0.257 \times 1.9 \times 45/60/73 \times 10^{-6}$ ), 들기름은  $1.11 \times 10^{-9}$ mg/kg b.w./day ( $1.085 \times 0.1 \times 45/60/73 \times 10^{-6}$ )이었다. 이 값은 식약청보고에서 나타낸 값인 참기름  $1.77 \times 10^{-8}$ mg/kg b.w./day, 들기름  $6.44 \times 10^{-10}$ mg/kg b.w./day 과는 차이가 있었다. 이는 참기름이나 들기름의 경우, 제조업체가 소규모이므로 제조공정에 따라 오염정도의 편차가 매우 큰 식품으로 대상시료에 따라 실험값의 차이가 큰 데서 기인한 것으로 보인다. 따라서 참기름이나 들기름의 경우, 모니터링 연구에 있어 시료수나 대상시료의 선택이 중요할 것으로 생각된다.

위와 같이 본 연구에서는 원두커피와 식용유지의 위해성을 WHO와 U.S.EPA에서 설정한 TEF값을 근거로 검토해 보았다. 그러나 EU에서는 여러 PAHs들이 동시에 존재할 때, 상대독성계수는 서로 영향을 미치지 않는다는 가정하에 위해성을 단순히 더하게 되는데 실제 실험결과는 여러 PAHs가 같이 존재할때는 예상결과보다 훨씬 높은 독성이 나타내는 것으로 알려진 최근 보고(57)등의 결과를 근거로 PAHs들의 독성을 평가할 때 benzo(a)pyrene을 지표물질로 사용할 것을 권고하지만 TEF값으로 평가하는 것은 무리가 있다고 평가하였다(13).

이처럼 식품 중 PAHs의 위해성에 대한 견해는 연구기관에 따라 다르고 독성에 관한 연구도 세계 여러나라에서 계속 수행되고 있어 아직은 더 많은 연구결과로 평가되어야 할 부분이다. 또한 위해성평가 연구와 더불어 식품 중 PAHs 분석방법의 개발이나 함량 모니터링 연구도 함께 진행되어 PAHs의 안전성 확보에 힘써야 할 것으로 생각한다.

#### IV. 결 론

식품 중 존재하는 PAHs(polycyclic aromatic hydrocarbons)를 분석하기 위해 감도와 선택성이 좋은 GC-MS/MS (Gas Chromatography-tandem mass spectrometry)를 이용하여 15종의 PAHs를 동시분석 하였다. 시료는 분쇄원두커피 46건과 현재 우리나라에서 benzo(a)pyrene기준이 설정되어 있는 식용유지류 중 참기름 16건과 들기름 10건을 대상으로 실험하였다.

커피의 전처리법은 soxhlet법, 비누화분해 후 액체-액체 추출법, 초음파 후 고체-액체추출법으로 비교실험하여 가장 적합하다고 판단된 초음파 후 고체-액체 추출법을 선택하여 실험하였다. 시료의 정제에 사용한 카트리지는 이전의 식용유지 중 연구에서 회수율이 검증된 SDB-L 카트리지를 사용하여 효과적인 지방제거를 할 수 있었고, 커피 중 색소의 제거에는 추출액에 후로리실을 가하여 원심분리하는 방법으로 좋은 결과를 얻었다. 식용유지의 전처리는 기존의 연구보고에서 실험법이 간단하면서 회수율과 재현성이 검증된 방법인 시료를 직접카트리지로 정제하는 방법을 선택하여 실험하였다.

15종의 PAHs를 0.5 ~ 20  $\mu\text{g}/\text{kg}$  범위에서 내부표준법에 의해 검량선을 작성했을 때  $R^2$  값은 0.9763 ~ 0.9999로 dibenzo(a,h)pyrene을 제외한 14종의 PAHs들이 0.99이상의 좋은 직선성을 나타내었다. 본 연구에서 선택한 전처리 방법으로 검출한계와 정량한계를 구했을 때 분쇄원두커피의 검출한계는 0.002 ~ 0.1  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 정량한계는 0.006 ~ 0.2  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 였으며 식용유지에서의 검출한계는 0.05 ~ 2.5  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 정량한계는 0.15 ~ 5.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 로 PAHs분석에 가장 좋은 감도를 나타내는 HPLC-FLD와 PAHs 종류에 따라 비슷하거나 낮은 수준의 검출한계를 나타내었다.

분쇄원두커피를 초음파 후 액체-고체 추출법으로 전처리했을 때의 회수율은 PAHs종에 따라 다르지만 52.6 ~ 93.3%, 상대표준편차는 3.0~15.2

% 였다. 식용유지를 대상으로 한 실험은 회수율이 55.1 ~ 105.0%, 상대표준편차가 0.8 ~ 7.5% 였다.

대상시료에 적합한 전처리 방법을 선택한 후 시중 유통되는 원두커피를 대상으로 15종의 PAHs 함량을 조사하였을 때 46종의 총 PAHs 농도는 불검출 ~ 5.988  $\mu\text{g}/\text{kg}$  이었고, 평균농도는 1.117  $\mu\text{g}/\text{kg}$  로 기존의 다른 연구들에 비해 낮은 수치였다. 유통되는 참기름 14건, 들기름 7건을 분석하였을 때 총 PAHs의 농도는 불검출 ~ 29.627  $\mu\text{g}/\text{kg}$  이었고 평균농도는 4.477  $\mu\text{g}/\text{kg}$  이었다. 식용유지 중 기준이 설정되어 있는 benzo(a)pyrene은 기준인 2.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 보다 높게 검출된 시료는 1건이었다.

또한 식용유지중 PAHs 분석을 기존의 실험법을 개선하여 빠른 시간내에 정확한 결과를 얻고자 하였고 표준인증물질을 사용하여 검증하여 인증값 대비 2.06 ~ 4.30%의 오차로 좋은 결과를 얻었다.

원두커피와 참기름, 들기름 중 존재하는 PAHs중 aromatic hydrocarbon의 수에 따른 분포를 조사해보면 원두커피에는 4-ring과 5-ring인 PAHs가 대부분이었고, 유지류 중에서는 6-ring이 원두커피보다는 많았으나 역시 4-ring과 5-ring이 주 오염물질로 다른 연구와 비슷한 양상을 보였다.

분쇄원두커피를 커피메이커로 추출하여 PAHs의 이행계수를 계산 한 후 WHO와 U.S.EPA에서 설정한 상대독성계수(TEF)를 근거로 음용되는 원두커피의 인체노출량 ( $\text{mg}/\text{kg}$  b.w./day)을 구했을때 그 값은  $5.24 \times 10^{-8}$   $\text{mg}/\text{kg}$  b.w./day였고, 식용유지를 대상으로 계산한 값은 참기름이  $5.02 \times 10^{-9}$   $\text{mg}/\text{kg}$  b.w./day 들기름은  $1.11 \times 10^{-9}$   $\text{mg}/\text{kg}$  b.w./day 이었다.

본 연구에서는 기존의 PAHs분석에 많이 이용되지 않은 GC-MS/MS를 사용하여 PAHs를 동시분석한 결과 15종의 PAHs와 3종의 내부표준물질이 양호하게 분리되었으며 다른 기기에 비해 우수한 감도를 나타내어 PAHs의 다중동시분석에 있어 매우 유용함을 알 수 있었다.

또한 GC-MS/MS를 이용하여 PAHs의 생성가능성이 높은 시료임에도 국

내에서 연구보고가 이루어지지 않은 분쇄원두커피를 대상으로 적합한 전처리방법을 연구하였고, 이를 바탕으로 시료의 PAHs 함량을 모니터링 하여 안전성연구의 토대를 마련할 수 있었다.

식용유지의 전처리 방법은 직접 카트리지 정제법을 사용하여 좋은 회수율과 재현성을 검증하였고 기존의 방법에 비해 많은 비용과 시간을 절감할 수 있었다. 이는 식용유지류의 경우 기준규격이 설정되어 있어 많은 검체를 신속하고 정확하게 분석함으로써 유통제품의 안전성을 확보해야 하므로 본 실험에서 사용한 전처리법은 유지류의 PAHs 분석에 매우 유용한 방법이라 생각된다.

## 참 고 문 헌

1. WHO/IARC(World Health Organization/The International Agency for Research on Cancer) Tobacco Smoking. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Vol.38.International Agency for Research on Cancer, Lyon. 1986.
2. Georg Becher, Alf Bjorseth; Determination of exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons by analysis of human urine, Cancer letters, Vol.17, No 3;301~311;1983.
3. Kay Teschke, Clyde Hertzman, Chris Van Netten, Ernie Lee, Brenda Morrison, Andrea Cornista, Geoff Lau, Apinder Hundal ; Potential exposure of cooks to airborne mutagens and carcinogens, Vol.50, No.2.; 296~308, 1989.
4. Rugen, P.J., Stern, C.D. Lamm,S.H. ; Comparative carcinogenicity of the PAH as a basis for acceptable exposure level (AELs) in drinking water, Regul. Toxicol. Pharmacol.Vol.9., No.3.;273~283, 1989.
5. U.S.EPA(United States, Environmental Protection Agency). Guidance for health risk from exposure to chemical mixtures. U.S Environmental Protection Agency, Fed Reg, 51, 34014.1986.
6. IARC , Certain Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Heterocyclic Compounds. IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, Vol.3, International Agency for Research on Cancer, Lyon. 1973.
7. IARC, WHO, Polynuclear Aromatic Compounds. Part I, Chemical, Environmental and Experimental Data. IARC Monographs on the

Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, Vol.32, International Agency for Research on Cancer, World Health Organization, Lyon. 1984.

8. U.S.EPA (United States, Environmental Protection Agency), Carcinogen Assessment of Coke Oven Emissions. EPA-600/6-82-003F, U.S Environmental Protection Agency, Office of Health and Environmental Assessment, Washington DC.1984b.

9. IPCS, Selected Non-Heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Environmental Health Criteria International Programme on Chemical Safety, 202. 1998.

10. EU (European Commission). Opinion of the Scientific Committee on Food on the risks to human health of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in food, 2002.

[http://ec.europa.eu/food/food/chemicalsafety/contaminants/out153\\_en.pdf](http://ec.europa.eu/food/food/chemicalsafety/contaminants/out153_en.pdf)

11. FAO/WHO (Food and Agriculture Organization of the United Nations/World Health Organization).2005.Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA). Sixty fourth meeting, Rome, 8-17 February 2005. Summary and Conclusions. [http://www.who.int/ipcs/food/jecfa/summaries/summary\\_report\\_64\\_final.pdf](http://www.who.int/ipcs/food/jecfa/summaries/summary_report_64_final.pdf).

12. Culp, S.J., Gaylor, D.W., Sheldon, W.G., Goldstein, L.S. and Beland, F.A.; A comparison of the tumours induced by coal tar and benzo(a)pyrene in a 2-year bioassay, Carcinogenesis, 19;117~124, 1998.

13. EFSA(European Food Safety Authority). Polycyclic Aromatic

Hydrocarbons in Food, Scientific Opinion of the Panel on Contaminations in the Food Chain, The EFSA Journal 724;1~1141, 2008.

14. 한국식품공업협회 : 식품공전, 문영사, 2005.

15. OJEU. Commission Regulation(EC) No 208/2005, Amending Regulation(EC) No 466/2001 as regard polycyclic aromatic hydrocarbons, Official Journal of European Union.

16. United States Environmental Protection Agency. National Primary Drinking Water Standards, 2003, <http://www.epa.gov/safewater>

17. 허수정, 김미혜, 오남수, 하 진, 최광식, 권기성 ; 국내유통 어패류 및 가공품 중 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons함량, 한국식품과학회지, 37,6;866~872, 2005.

18. Ilze Stumpe-Viksna, Vadims Bartkevics, Agnese Kukare, Andris Morozovs ; Polycyclic aromatic hydrocarbons in meat smoked with different types of wood, Food Chemistry, 110;794~797,2008.

19. Santino Orecchio, Vera Papuzza ; Levels, fingerprint and daily intake of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) in bread baked using wood as fuel. Journal of hazardous Materials, 164;876~883, 2009.

20. Daniel Mares Brum, Ricardo J. Casella, Annibal D. Pereira Netto ; Multivariate optimization of a liquid-liquid extraction of the EPA-PAHs from natural contaminated waters prior to determination by liquid chromatography with fluorescence detection, Talanta, 74;1392~1399, 2008.

21. Silva A.V. Tfouni, Natali G. Souza, Milton Bertolani Neto, Ingrid S.D. Loredó, Fernanda M. Leme, Regina P.Z. Furlani ; Polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) in sugarcane juice, Food Chemistry, 116

;391~394, 2009.

22. 정소영, 소유섭, 박성국, 이은주, 서정혁, 최우정, 김정수, 김미혜, 권기성, 이종욱, 김희연, 이철원 ; 식용유지 중 Polycyclic aromatic hydrocarbons 화합물 함량. 한국식품과학회지, 36,4;688~691, 2004.

23. Leticia Rey-Salgueiro, Mercedes Sonia Garcia-Falcon, Elena Martinez-Carballo, Jesus Simal Gandara ; Effects of toasting procedures on the levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in toasted bread, Food Chemistry, 108;607~615, 2008.

24. Lucia Liguori, Karstein Heggstad, Helge T. Hove, Kare Julshamn ; An automated extraction approach for isolation of 24 polyaromatic hydrocarbons(PAHs) from various marine matrixes, Analytica Chimica Acta, 573~574;181~188, 2006.

25. Mette Lund, Lene Duedahl-Olesen, Jan H. Christensen ; Extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from smoked fish using pressurized liquid extraction with integrated fat removal, Talanta, 79;10~15, 2009.

26. M.Zougagh, H.Redigolo, A.Rios, M.Valcarcel ; Screening and confirmation of PAHs in vegetable oil samples by use of supercritical fluid extrction in conjunction with liquid chromatography and fluorimetric detection. Analytica Chimica Acta, 525;265~271, 2004.

27. E.Ballesteros, A.Garcia Sanchez, N.Ramos Martos ; Simultaneous multidetermination of residues of pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in olive and olive-pomace oil by gas chromatography/tandem mass spectrometry, J. of Chromatography A,1111;89~96, 2006.

28. W.Jira, K.Ziegenhals, K.Speer ; Gas chromatography-mass

spectrometry(GC-MS) method for the determination of 16 European priority polycyclic aromatic hydrocarbons in smoked meat products and oils. Food Additives and Contaminants; 704~714, 2008.

29. G.Purasco, S.Moret, L.S.Conte ; Optimisation of microwave assisted extraction (MAE) for polycyclic aromatic hydrocarbons(PAH) determination in smoked meat, Meat science, 81;275~280, 2009.

30. M.Dolores Guillen, Patricia Sopelana, M.Aranzazu Partearroyo ; Study of several aspects of a general method for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in liquid smoke flavourings by gas chromatography-mass spectrometry, Food Additives and Contaminants , 17;27~44, 2000.

31. Jia-Ping Lai, Reinhard Niessner, Dietmar Knopp ; Benzo(a)pyrene imprinted polymers : synthesis, characterization and SPE application in water and coffee sample, Analytical Chimica Acta 522;137~144, 2004.

32. El Harrak, R., Calull, M., Marce, R.M., Borrull, F. ; Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water by solid phase extraction membranes. Int.J.Environ.Anal.Chem. 64;47~57, 1996.

33. Cortesi.N, Fusari. P ; Determinazione degli idrocarburi policiclici aromatici:utilizzo di fasi eluenti la matrice lipidica a minor impatto ambientale. Riv. Ital. Sostanze Grasse 82(LUGLIO/AGOSTO); 167~172, 2005.

34. 김미선 ; 고체상 추출방법을 이용한 참기름 중 벤조피렌의 정량, 단국대학교 석사학위논문, 2009

35. M.John Dennis, Robert C. Massey, David J.McWeeny. ; Comparison of a capillary gas chromatographic and a high performance liquid chromatographic method of analysis for polycyclic aromatic

- hydrocarbons in food, J. of Chromatography A,285;127~133, 1984.
36. T.C.Gerbino, G.Castello, U.Pettinati. ; Prediction of the retention of polynuclear aromatic hydrocarbons in programmed temperature gas chromatography, J. of Chromatography A,634;338~344, 1993.
37. Elana Martinez, Meritxell Gros, Silvia Lacorte, Damia Barcelo. ; Simplified procedure for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, sediments and mussel, J. of Chromatography A.1047;181~188, 2004.
38. A.Meudee, J.Dussauze, M.Jourdin, E.Deslandes, N.Poupart. ; Gas chromatographic-mass spectrometric method for polycyclic aromatic hydrocarbon analysis in plant biota, J. of Chromatography A.1108;240~247, 2006.
39. Rupert Simon, Sonja Palme, Elke Anklam ; Single-laboratory validation of a gas chromatography-mass spectrometry method for quantitation of 15 European priority polycyclic aromatic hydrocarbons in spiked smoke flavourings, J of Chromatography A, 1103;307~313, 2006.
40. 정지윤, 최찬웅, 염태경, 조경희, 박세령, 신호상, 이광호, 이효민 ; 유류 오염지역의 수산물 중 다환방향족탄화수소류(PAHs) 분석 및 위해평가, 분석과학회지. 23, 2;187~195, 2010.
41. Gianfranco Diletti, Giampiero Scortichini, Rossana Scarpone, Giuseppe Gatti, Luigi Torreti, Giacomo Migliorati ; Isotope dilution determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in olive pomace oil by gas chromatography-mass spectrometry, J of Chromatography A, 1062;247~254, 2005.
42. Bruno Veyrand, Aline Brossed, Ludovic Sarcher, Vincent Varlet,

Fabrice Monteau, Philippe Marchand, Francois Andre, Bruno Le Bizec ;Innovation method for determination of 19 polycyclic aromatic hydrocarbons in food and oil samples using gas chromatography coupled to tandem mass spectrometry based on an isotope dillution approach. J of Chromatography A, 1149;333~344, 2007.

43. Larson, B.,and Sahlberg, G., Polycyclic aromatic hydrocarbons in lettuce. Influence of a highway and an aluminum smelter, In Polynuclear Aromatic Hydrocarbons ; Physical and biological chemistry (Cooke, M., Denis, A.J., and Fisher, G.L., Eds. ) Battelle Press, Colombus, Ohio,;417~426, 1982.

44. Guillen,M.D., Sopelana,P., and Partearroyo, M.A.; Food as a source of polycyclic aromatic carcinogens. Rev. Environ. Health, 12;133~146, 1997.

45. Phillips, D.H. ; Polycyclic aromatic hydrocarbons in the Diet. Mutat. Res., 443;139~147, 1999.

46. 식품영양성분데이터베이스 : <http://kisna.kfda.go.kr>

47. Justin Koffi Houessou, Saber Maloug, Anne-sophie Leveque, Corine Delteil, Bertrand Heyd, Valerie Camel ; Effect of Roasting Conditions on the Polycyclic Aromatic Hydrocarbon content in ground arabica coffee and coffee brew, J.Agric.Food Chem., 55;9719~9726, 2007.

48. Justin Koffi Houessou, Daniel Goujot, Bertrand Heyd, Valerie Camel ; Modeling the formation of some polycyclic aromatic hydrocarbons during the roasting of Arabica coffee samples, J. Agric.Food Chem., 56; 3648~3656, 2008.

49. Oosterveld, A., Voragen,A.G.J., Schols,H.A. ; Effect of roasting on the carbohydrate composition of Coffea arabica beans, Carbohydrates

Polymers, 54:183~192, 2003.

50. M.N.Kayali-Sayadi, S.Rubio-Barroso, M.P.Cuesta-Jimenez, L.M.Polo-Diez ; A New method for the determination of selected PAHs in coffee brew samples by HPLC with fluorimetric detection and solid-phase extraction, *J.Liq.Chrom & Rel.Technol.* 22(4);615~627, 1999.

51. Justin Koffi Houessou, Corine Delteil, Valerie Camel ; Investigation of sample treatment steps for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in ground coffee, *J.Agric.Food Chem.*, 54;7413~7421, 2006.

52. Santino Orecchio, Viviana Paradiso Ciotti, Loredana Culotta ; Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coffee brew samples : Analytical method by GC-MS, profile, levels and sources, *Food and chemical Toxicology*, 47;819~826, 2009.

53. Justin Koffi Houessou, Claire Benac, Corine Delteil, Valerie Camel ; Determination of polyaromatic hydrocarbons in coffee brew using solid-phase extraction, *J. Agric.Food Chem.*, 53;871~879, 2005.

54. 김현위, 정소영, 우순자 ; 볶음과정에서 참깨의 물리화학적인 특성변화, *한국식품과학회지*, 21, 5;1137~1143, 1999.

55. 허수정, 우건조, 최동미 ; 올리브유 중 벤조피렌 분석, *분석과학회지*, 20, 2;170~175, 2007.

56. 서일원, 남혜정, 신한승 ; 참깨의 볶음 조건이 참기름 중 polycyclic aromatic hydrocarbons 생성에 미치는 영향, *한국식품과학회지*, 41,4;355~361, 2009.

57. Schneider,K., Roller, R., Kalberlah,F., Schuhmacher-Wolz,U. ;Cancer risk assessment for oral exposure to PAH mixures. *J. Appl. Toxicol.*,

22;73~83, 2002.

58. [http://safefood.kfda.go.kr/safefood/user/db/riskReadDetail.jsp?prev\\_uri=/safefood/user/db/riskList.jsp&board\\_code=28&id=78](http://safefood.kfda.go.kr/safefood/user/db/riskReadDetail.jsp?prev_uri=/safefood/user/db/riskList.jsp&board_code=28&id=78)

59. Elena Martinez, Meritxell Gros, Silvia Lacorte, Damia Barcelo : Simplified procedures for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, sediments and mussels, J of Chromatography A, 1047;181~188, 2004.

60. Prahl. F. G., Carpenter. R. ; The role of zooplankton fecal pellets in the sedimentation of polycyclic aromatic hydrocarbons in Dabob Bay. Washington. Geochimica et Cosmochimica Acta, 43;1959~1972, 1979.

61. Neal J, Rigdon RH. ; Gastric tumours in mice fed benzo(a)pyrene : a quantitative study. Texas Reports on Biology and Medicine, 25;553~557, 1967.

62. Rabstein, L.S., Peters, R.L. and Spahn, G.J.; Spontaneous tumors and pathologic lesions in SWR/J mice, J. Natl. Cancer Inst. 50;751~758 ,1973.

63. Brune, H., Deutsch-Wenzel, R.P., Habs, M., Ivankovic, S. and Schmahl, D.; Investigation of the tumorigenic response to benzo(a)pyrene in aqueous caffeine solution applied orally to Sprague-Dawley rats, J Cancer Res. Clin. Oncol. 102;153~157, 1981.

## ABSTRACT

### GC-tandem mass spectrometry for quantitation of polycyclic aromatic hydrocarbons in ground coffee and edible oils

Soyoung Jung

Department of Chemistry

The Graduate School of Sungshin Women's University

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are well-known chemical compounds, which are found in the environment as pollutants and have been identified as human carcinogens.

The purpose of this study is to develop a rapid analytical method for determining 15 PAHs of EU priority in ground coffee, sesame oil, and perilla oil using GC-tandem mass spectrometry. The linearity of standard mixture of PAHs in the range of 0.5 ~ 20  $\mu\text{g}/\text{kg}$  was satisfactory with correlation coefficients ( $R^2$ ) of 0.9941 ~ 0.9999 except for dibenzo(a,h)pyrene.

In order to evaluate the sample preparation methods, PAHs of ground coffees were analyzed after being extracted using the methods such as saponification -liquid-liquid extraction, soxhlet extraction, and solid-liquid extraction. Among the tested extraction methods, solid-liquid extraction method showed best repeatability and efficient reduction of matrix effect. LODs of solid -liquid extraction method for ground coffees were 0.002~0.1  $\mu\text{g}/\text{kg}$  and LOQs were 0.006~0.2  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . PAHs in edible oils were analyzed using direct SPE

method. LODs of direct SPE method in edible oils were 0.05~2.5  $\mu\text{g}/\text{kg}$  and LOQs were 0.15~5.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ .

The recovery values for ground coffee and oil ranged 52.6~93.3 % and 55.1~ 105.0% respectively.

Validation of this method was measured with the CRM (Institute for Reference Materials and Measurements BCR 458), and the error values ranged 2.06 ~ 4.30% as a result.

46 commercial ground coffee and 14 sesame oils, and 7 perilla oils were analyzed to determine their PAHs contamination levels. The PAHs concentration in ground coffees and edible oils ranged N.D ~ 5.988  $\mu\text{g}/\text{kg}$  and N.D ~ 29.627  $\mu\text{g}/\text{kg}$  respectively. Only one sample had excess benzo(a)pyrene, which was more than 2.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ .

GC-tandem mass spectrometry for 15 PAHs quantitation showed better resolution and lower LODs than GC-MS-SIM and HPLC-FLD. The proposed preparation method can be applied to the analysis of PAHs in ground coffees and edible oils.

This study was conducted with TEFs(Toxic Equivalency Factors), U.S.EPA recommendation to identify dietary risk for PAHs in coffees, sesame oils, and perilla oils. The estimated average daily dose of PAHs was  $5.24 \times 10^{-8}$  mg/kg b.w./day for coffees,  $5.02 \times 10^{-9}$  mg/kg b.w./day for sesame oils, and  $1.11 \times 10^{-9}$  mg/kg b.w./day for perilla oils.