

수산 건제품중 발암성 N-NITROSAMINE의 생성 요인

성낙주 · 강신권 · 이수정 · 김성희
경상대학교 식품영양학과

The Factors for the Formation of Carcinogenic N-Nitrosamine from Dried Marine Food Products

Nak-Ju SUNG, Shin-Kwon KANG, Soo-Jung LEE and Sung-Hee KIM
*Department of Foods and Nutrition, Gyeongsang National University,
Chinju 660-701, Korea*

A total of 31 commercial dried marine food products, consisting of 14 fishes, 2 shellfishes and 2 seaweeds species were analyzed for their contents of precursors of N-nitrosamine such as dimethylamine(DMA), trimethylamine(TMA), trimethylamine oxide (TMAO), betaine and nitrate and nitrite nitrogen as factors of N-nitrosamine formation.

Carcinogenic N-nitrosamines were extracted by a steam distillation apparatus and were analyzed for their components using a gas chromatography-thermal energy analyzer. N-nitrosodimethylamine(NDMA) was confirmed by a gas chromatography-mass spectrometry.

The contents of betaine nitrogen in samples were in the range of 5.2~373.8mg% and were significantly higher than tertiary amines such as TMA and TMAO. DMA nitrogen in those samples was in the range of trace-31.2 ppm and was high, in the dried shark(31.2 ppm), alaska pollack(22.9~24.3 ppm) and octopus(17.9~18.4 ppm). In dried laver and sea mustard, however, amines were not detected at all.

The levels of nitrate nitrogen in the dried marine samples ranged from zero to 16.8 ppm and were high in the dried stingray(16.8 ppm), alaska pollack(16.3 ppm) and squid(2.2~12.4 ppm), but were less than 1.0 ppm in other samples. The levels of nitrite nitrogen were lower than those of nitrate nitrogen and it was not detected in dried sea cucumber, laver and sea mustard.

Twenty eight of 31 samples contained NDMA(range=1.2~86.0 ppb), which was the only volatile N-nitroso compound found. The NDMA levels of dried stingray(2.8~86.0 ppb), alaska pollack(8.2~55.5 ppb), squid(3.3~53.2 ppb), yellow corvenia(45.9 ppb) and plain dried shrimp(15.4~17.9 ppb) were high. However, it was not detected in dried sea cucumber, laver and sea mustard. Samples, containing high levels of NDMA, also contained high nitrate and nitrite nitrogen. From above results, it can be concluded that nitrate and nitrite were major factors for the formation of NDMA in dried marine food products.

서 론

N-Nitrosamine(NA)은 사람의 생활 환경에 널리 분포되어 있으며 이들의 화학적인 성질도 잘 알려

져 있으나 Magee와 Barnes(1956)가 N-Nitrosodimethylamine (NDMA)이 강력한 발암성 물질이라는 것을 최초로 지적하기 이전까지 이 화합물은 관심밖의 물질이었다. 그러나 최근 NA의 발암작용

에 대한 동물실험 결과 300여종의 N-nitroso 화합물중 약 90% 이상이 암을 유발한다는 연구결과는 주목할 만한 사실이다(Preussman과 Eisenbrand, 1984).

수산식품은 신선한 상태라 할지라도 유리상태의 아미노산, dimethylamine(DMA), trimethylamine(TMA) 및 trimethylamine oxide(TMAO) 등과 같은 아민류가 많아 이들 식품을 가공할 때 아질산염과 같은 니트로화 물질이 존재할 경우 아민과의 상호 반응으로 NA를 생성할 가능성이 높다(Castell 등, 1971; Maga, 1978). 과거 수십년간 수산식품중의 NA에 대하여 연구한 결과 수산식품중의 주된 NA는 NDMA임이 밝혀졌으나(Fazio 등, 1971; Fong과 Chan, 1973; Gadbois 등, 1975; Iyengar 등, 1976; Huang 등, 1977), 그 생성요인은 어떤 유형의 니트로화시약에 의해 니트로화되는지가 명확하게 밝혀지지 않은 상태라 연구자에 따라 NA의 함량에 큰 차이가 있다. 예를 들면 Fong과 Walsh (1971)은 시판소금으로 염장한 염건품에서 12 ppm의 NDMA가 검출되었다고 보고하였는가 하면, Huang 등(1977)은 이와 비슷한 염건어중에서 NDMA가 1-35 ppb 범위로 정량되었다는 모순된 보고가 있다.

Fine 등(1975)과 Sen 등(1985)은 수산식품과 그 가공품의 N-Nitroso 화합물에 대하여 체계적인 연구를 한 결과 신선어에서는 NA가 전혀 검출되지 않았으나, 통조림에서는 16종의 시료에서 4종, 동건품에서는 3종 중 1종, 훈연제품은 16종 중 11종, 염장 및 염건품에서는 18종 중 16종에서 NDMA가 흔적량에서 최고 38 ppb까지 정량되었다고 하였는데 이처럼 함량차가 심한 것은 어종, 생산지 및 가공조건 등이 주된 요인이라고 지적하였다.

우리나라 수산가공품의 NA에 관한 연구를 보면 이(1982)의 시판젓갈류 중의 질산염, 아질산염 및 질산아민의 분석, 성 등(1982)의 시판 젓갈중 N-Nitrosamine, 김 등(1990)의 자리젓 중 N-Nitrosamine의 생성에 관한 연구 등에 불과하다. 특히 수산 식품중에서도 수산건제품의 NA에 관한 연구는 전무한 상태이다. 따라서 본 실험에서는 수산건제품에서 NA의 전구물질인 DMA, TMA, TMAO 및 betaine과 같은 아민류와 질산염 및 아질산염 함량을 분석하였고, 동시에 GC(Gas Chromatography)-TEA(Thermal Energy Analyzer) 및 GC-MS(Mass Spectrometry)를 이용하여 NA를 분석·동정하였다.

재료 및 방법

1. 재 료

건조오징어의 16종의 수산 건제품(건조가오리, 문어, 말취치포, 멸치, 새우, 명태, 홍합, 굴비, 김, 미역, 상어, 바다메기, 옥돔, 밴댕이, 해삼 및 굴)을 삼천포, 충무, 진주 및 부산등지에서 구입하여 실험에 사용하였다.

2. 수분 및 dimethylamine(DMA)의 정량

수분은 상압가열 건조법으로 정량하였고, DMA는 Kawabata 등(1973)에 의한 개량 Cu-dithiocarbamate법으로 정량하였다.

3. Trimethylamine(TMA) 및 trimethylamine oxide(TMAO)의 정량

엑스분의 조제는 혼합마쇄한 시료 5~10g을 정량하여 20% 삼염화초산 40ml를 가하여 homogenizer로 15분간 교반 추출한 후 다시 10% 삼염화초산 40ml를 가하여 상기와 같은 방법으로 재추출한 다음 증류수로써 100ml로 만들어 원심분리하여 얻어진 상층액 60ml를 취하여 분액깔대기에 넣고 동량의 에테르를 가하여 진탕하는 조작을 4회 반복한 후 감압농축하여 증류수로써 25ml로 만들어 TMA, TMAO 및 betaine정량용 시료로 하였으며, TMA 및 TMAO의 정량은 Dyer법(1945)으로 행하였다.

4. Betaine의 정량

TMA 및 TMAO정량용 시료와 동일하게 처리한 엑스분을 취하여 Konosu와 Kasai(1961)의 방법 및 Focht 등(1956)의 방법에 따라 정량하였다.

5. 질산염 및 아질산염의 정량

질산염 및 아질산염은 Kamm 등(1965)의 방법에 따라 정량하였다.

6. N-Nitrosamine(NA)의 분석 및 동정

1) NA의 분석

시료의 추출은 Hotchkiss 등(1980)의 방법을 개량한 Sung 등(1991)의 방법으로 수증기 증류법에 따라 추출하였다. 즉 25g의 시료에 N-Nitrosodipropylamine (NDPA)을 내부 표준액으로 가한 후 증기발생장치를 이용하여 증류물이 150ml가 될 때까지 추출하여 pH 1로 조절한 후, dichloromethane

(DCM, 50ml×3)으로 추출하여 망초로 탈수시켰다.

DCM추출물을 모두 합하여 즉시 Kuderna-Danish장치에서 N₂가스를 흘리면서 1ml로 농축하여 Gas Chromatography(GC, Model 5890A, Hewlett-Packard)-Thermal Energy Analyzer(TEA, Model 543, Thermo Electron Corp)로 NA를 분석하였으며, GC-TEA의 조건은 10% Carbowax 20M/80~100 chromosorb WHP로 충전한 column을 이용하였고, He 가스의 유속은 분당 25ml, injection port의 온도는 110℃, pyrolizer 온도는 550℃, interface 온도는 200℃, cold trap 온도는 -160℃, 압력은 1.9 torr로 하였다.

2) NA의 동정

전술한 바와 같이 시료를 수증기 증류하여 얻은 증류물을 pentane(30ml×3)으로 씻은 후 pentane을 증류수로써(15ml×2) back-wash하여 수층을 합하여 DCM(40ml×3)으로 추출하였다. 이 추출액을 망초로 탈수시켜 Kuderna-Danish 농축관에 옮긴 후 N₂ 가스를 흘려 1ml까지 농축하여 HPLC로 NDMA를 정제하였다(500 μl injection volume; 25 cm×4.6mm CN 10 μm HPLC column; Alltech Associates; mobile phase, DCM, 1.0ml/min). 즉 획분을 30초 간격으로 분획하여 GC-TEA로 NDMA를 분석하고 이것을 함유한 시험관을 포집하여 N₂ 가스를 흘려 50 μl까지 농축시켜 GC-MS분석용 시료로 하였다. Mass Spectra는 Hewlett Packard 5970 GC-Mass Selective Detector(MSD), NDMA의 분리 He 가스를 흘리면서 25m×0.32mm Carbowax 20M capillary column에서 분리하였고, 농축액은 Splitless mode에 2~3 μl 주입하였으며, 주입시 온도 180℃, Purge delay 30초, 오븐 온도 최초 40℃(3.5분)에서 분당 10℃ 상승시켜 100℃에서 10분간 유지하였고, Scanning은 mass범위 m/z 25~100, Scan threshold 100으로 하였다. 그리고 NDMA의 isotopic enrichment는 SIM(selected ion monitoring)에 의해 m/z 30, 31, 74 및 75에서 측정하였다.

결과 및 고찰

1. 아민류의 함량

분석된 수산건제품에서 수분, DMA, TMA, TMAO 및 betaine질소의 함량은 Table 1과 같다. 수분 함량은 건조 해삼이 2.1%로 가장 낮았고 굴비가 40.2%로 가장 높았다.

아민류의 함량은 betaine질소가 다른 아민에 비해 월등히 높았고, 다음으로 TMA 및 TMAO질소였으며 DMA질소는 ppm의 범위였다. 건제품 중 betaine질소의 함량이 높은 것은 TMAO나 TMA질소에 비해 비교적 안정한 화합물이기 때문에 건조과정중 대부분이 농축된 결과라 생각되고, TMAO에 비해 TMA질소가 훨씬 높은 함량을 보이는 것은 건조과정중이나 혹은 저장중 환원계효소 및 세균의 작용에 의해 TMAO가 TMA로 환원되었기 때문이라 판단된다.

김 등(1990)은 자리젓 숙성중 아민류의 변화를 실험한 결과 생시료에서 TMAO질소가 54.3mg/kg였던 것이 숙성 24일, 42일에 각각 10.2, 4.2mg/kg으로 급격하게 감소하여 생시료에 비해 7.7%의 잔존율을 보였으며, 56일 이후에는 검출한계 미만이라 하였다. 반면에 TMA질소는 생시료에 12.0mg/kg였으나 숙성 14일, 18일에 각각 16.1mg/kg, 26.4mg/kg으로 증가가 두드러졌고 40일 부터는 거의 변화가 없다고 보고 하였다. 또 그들은 DMA질소의 변화를 관찰한 결과 생시료에 1.3mg/kg였던 것이 숙성 28일에는 7.8mg/kg으로 급격히 증가를 보이는 반면 그 이후에는 큰 변화가 없다는 것도 지적하였다.

여러 연구자들(Ohshima와 Kawabata, 1978; Yamada, 1968; 이와 성, 1977; 정과 이, 1976)의 연구결과로, 본 실험중 DMA질소의 유래는 건제품의 가공 및 저장중 TMAO가 환원되어 TMA로 되고, 이것이 탈탄산 효소에 의해 DMA를 생성하는 것으로 판단된다. 따라서 시료간의 함량차는 원료중에 함유된 TMAO의 함량과 가공 및 저장조건 등에 의해 좌우된다는 결론을 얻게 되었다. DMA질소는 다른 아민에 비해 쉽게 Nitro화되어 NDMA를 생성할 수 있는 전구물질이라는 점에서 DMA의 존재는 본 실험에서 중요한 의미를 갖는다고 생각된다.

2. 질산염 및 아질산염 질소의 함량

수산 건제품 중 질산염 및 아질산염의 함량은 Table 2와 같다. 총 17종 31개 시료에 대한 이들의 농도는 어종이나 동일종의 시료간에도 함량에 큰 차이를 보이고 있다. 질산염 질소는 건조해삼, 마른김 및 미역에서는 전혀 검출되지 않는 반면에 건조 가오리(1)에서는 16.8 ppm의 높은 함량을 나타내었으며 그의 10 ppm이상으로 비교적 높은 수준으로 정량된 시료는 건조오징어(3), 가오리(3) 및 명태(1), (3)을 들 수 있다.

아질산염 질소 역시 질산염 질소와 비슷한 경향을 보였는데 건조 해삼, 마른김 및 미역에서는 전혀

Table 1. The contents of moisture, DMA, TMA, TMAO and betaine nitrogen in dried marine food products

Dried marine food products		Moisture (%)	DMA-N (ppm)	TMA-N (mg%)	TMAO-N (mg%)	betaine-N (mg%)
Plain dried products	Squid(1)	21.4	12.8	13.3	3.2	231.0
	Squid(2)	20.8	11.3	14.7	3.8	227.4
	Squid(3)	22.1	13.7	12.8	4.1	230.5
	Stingray(1)	25.4	5.4	22.7	7.2	101.2
	Stingray(2)	24.7	6.6	25.4	6.4	111.4
	Stingray(3)	23.2	5.9	23.6	5.8	109.7
	Octopus(1)	18.2	18.4	14.3	2.4	373.8
	Octopus(2)	18.7	17.9	13.9	2.7	357.4
	Octopus(3)	17.9	18.1	15.1	3.1	363.2
	Shrimp(1)	23.1	2.2	23.4	12.0	240.0
	Shrimp(2)	20.4	3.1	25.7	14.2	260.7
	Hard-shelled mussel	20.3	3.2	12.4	3.7	89.9
	Shark	19.4	31.2	57.2	20.7	92.4
	Cubed snailfish	20.2	7.7	10.3	3.2	17.8
	Seasoned dried products	Blanquillo	18.2	10.4	40.1	2.2
Big eyed herring		19.8	9.8	17.9	4.2	29.7
Oyster		18.6	2.7	15.2	2.3	77.8
Filefish(1)		17.6	1.2	16.8	4.5	127.7
Filefish(2)		16.8	2.1	17.2	5.2	131.4
Boiled dried products	Filefish(3)	17.0	1.9	17.0	4.7	120.6
	Anchovy(1)	17.5	5.0	18.5	7.5	24.4
	Anchovy(2)	17.9	4.8	16.9	7.4	23.2
	Shrimp(1)	22.4	1.9	20.3	11.8	237.1
	Shrimp(2)	21.6	2.1	19.7	10.2	229.8
Salted dried products	Sea cucumber	2.1	trace	1.1	trace	5.2
Frozen dried products	Yellow corvenia	40.2	17.6	31.2	17.2	27.6
	Alaska pollack(1)	24.9	24.3	16.6	6.6	196.4
	Alaska pollack(2)	23.4	22.9	15.4	6.5	197.2
Dried seaweed products	Alaska pollack(3)	25.1	23.7	17.7	4.9	200.6
	Laver	12.1	ND	ND	ND	ND
	Sea mustard	15.1	ND	ND	ND	ND

ND: Not detected

수산 건제품종 발암성 N-NITROSAMINE의 생성 요인

Table 2. The levels of nitrate and nitrite nitrogen in dried marine food products

(ppm)

Dried marine food products		NO ₃ -N	NO ₂ -N
Plain dried products	Squid(1)	2.2	<1.0
	Squid(2)	2.7	<1.0
	Squid(3)	12.4	7.7
	Stingray(1)	16.8	9.6
	Stingray(2)	<1.0	<1.0
	Stingray(3)	10.4	3.7
	Octopus(1)	7.2	2.3
	Octopus(2)	<1.0	<1.0
	Octopus(3)	1.8	<1.0
	Shrimp(1)	3.3	<1.0
	Shrimp(2)	3.7	<1.0
	Hard-shelled mussel	<1.0	<1.0
	Shark	3.7	2.1
	Cubed snailfish	4.2	2.8
	Blanquillo	<1.0	<1.0
	Big eyed herring	<1.0	<1.0
Oyster	<1.0	<1.0	
Seasoned dried products	Filefish(1)	2.7	<1.0
	Filefish(2)	3.2	<1.2
	Filefish(3)	<1.0	<1.0
Boiled dried products	Anchovy(1)	<1.0	<1.0
	Anchovy(2)	<1.0	<1.0
	Shrimp(1)	<1.0	<1.0
	Shrimp(2)	<1.0	<1.0
	Sea cucumber	ND	ND
Salted dried products	Yellow corvenia	6.1	3.6
Frozen dried products	Alaska pollack(1)	12.2	3.7
	Alaska pollack(2)	<1.0	<1.0
	Alaska pollack(3)	16.3	5.2
Dried seaweed products	Laver	ND	ND
	Sea mustard	ND	ND

ND: Not detected

검출되지 않았으나 건조가오리(1)에서는 최고 9.6 ppm으로 높게 정량되었으며, 다음이 건조오징어(3)의 순이었다. 그 외 대부분의 시료에서는 1.0 ppm 이하였다.

질산염 및 아질산염질소의 함량을 분석한 결과 동일어종간에도 함량차가 매우 심하다는 특이한 현상을 발견할 수 있었다. 예를 들면 건조 오징어의 경우 시료(3)은 질산염질소가 12.4 ppm, 아질산염질소가 7.7 ppm으로 높았으나, 시료(1), (2)는 질산염질소가 각각 2.2 ppm, 2.7 ppm, 그리고 아질산염질소는 1.0 ppm 미만이었다. 건조가오리 및 건조 문어 역시 건조 오징어와 비슷한 현상을 보이고 있으며, 건조새우의 경우는 자건품의 경우 질산염 및 아질산염질소의 함량이 1.0 ppm 미만이었으나 소건품 시료에서는 질산염질소가 3.3 ppm 이상으로 정량되었다.

식품중에 존재하는 질산염과 아질산염이 강력한 발암성물질인 NA를 생성하는 전구물질이라는 점에서 중요시되는데 일반적으로 사람에게 섭취되는 주요 급원은 과채류, 질산염이나 아질산염으로부터 오염된 물 그리고 육류 및 가공육에 육색의 고정이나 *Clostridium botulinum*에 의한 독소 생성의 방지를 위하여 식품첨가물로서 인공적으로 첨가한 육가공품등을 들 수 있다(Kimoto 등, 1982; Canas 등, 1986; Knight 등, 1987). 이들 3가지 급원 중 질산염에 대한 노출의 90% 이상이 채소류이며(Knight 등, 1987), 질산염은 식용가능한 식물 부위에서 대체로 잎과 줄기조직에 가장 많이 축적되고 다음이 뿌리이며, 특히 함량이 높은 채소는 순무임을 들 수 있는데 건물량으로 질산염 질소가 3% 이상이나 되며, 다음으로 시금치, 근대 및 케일에 약 2% 가량 축적된다고 하였다.

채소류나 염지육 외에 특히 수산식품중 질산염과 아질산염이 높게 검출된 식품으로는 굴소스(질산염 25~85 ppm, 아질산염 20~34 ppm), 건조새우, 새우페이스트, 어류소스 및 건조오징어 등을 들 수 있다(Loren, 1978). 우리나라 식품 중 이들에 관한 연구를 보면 이(1982)는 3종의 멸치젓의 질산염 및 아질산염이 1 ppm 미만이라 하였고, 이등(1982)에 의하면 시판 젓갈류 중 질산염 및 아질산염의 함량은 자리돔젓은 각각 4.60~6.84 ppm, 불검출-0.08 ppm, 새우젓은 3.48~9.44 ppm, 0.06~1.50 ppm, 팔투기젓은 2.13~13.81 ppm, 불검출-0.26 ppm, 멸치젓은 0.74~21.13 ppm, 0.32~4.87 ppm으로서 검체에 따라 차이가 심하며, 실험에 분석된 젓갈류의 경우 질산염의 함량은 0.74~21.81

ppm, 아질산염은 불검출-4.87 ppm 범위라 하였다. 또 문 등(1973)은 새우젓, 조개젓, 황새치젓, 굴젓 및 명란젓의 질산염과 아질산염이 각각 4.2~17.2 ppm, 흔적량-0.8 ppm이라고 보고한 바 있다.

본 실험에서 검출된 질산염 및 아질산염의 유래는 어류의 서식해변의 오염정도와 어종, 건조하기 전에 원료를 수세할 때 사용하는 물 그리고 건조시 건조장의 오염정도 및 건조 조건 등이 중요한 인자라 생각된다. 동일어종간에도 시료에 따라 함량에 큰 차를 나타내는 이유로는 건조 조건이 주된 요인이라 생각된다. 특히 건조오징어, 문어 및 가오리 등에서 함량에 큰 차이를 보이는 것은 건조 중 비가 오거나 날씨가 흐릴 경우 부패할 가능성이 높아 이들을 건조실에서 가스나 연탄불을 피워 놓고 건조 시킬 경우가 많은데, 이때 가스나 연탄이 연소되면서 생성된 질소산화물의 영향으로 자연 건조시킨 시료보다 질산염이나 아질산염의 함량이 높아, 시료간에 큰 함량차를 보이는 것으로 추정된다.

3. N-Nitrosamine의 함량

1) 회수율의 검토 및 NA의 동정

시료 추출시 NDPA를 내부 표준액으로 첨가하여 회수율을 검토한 결과 최고 96.0%에서 최저 81.0%로써 평균 90.2%였다. 이 결과는 Sung 등(1991)의 결과와 비슷한 값이었다.

GC-MS로 NDMA를 동정한 결과의 spectra는 Fig. 1과 같이 NDMA의 parent ion은 m/z 74, diagnostic ion은 m/z 30으로서 표준물질과 일치하였다. GC-TEA의 chromatogram상에 NDMA로 추정되는 물질을 동정한 결과 수산건제품중에 용출된 것이 모두 NDMA임을 확인할 수 있었다.

2) 수산건제품중 N-Nitrosamine의 함량

소건품, 조미건품, 자건품, 염건품, 동건품 및 해조류의 NA함량은 Table 3과 같다.

분석된 NA는 NDMA의 다른 NA는 전혀 검출되지 않았다. NDMA의 함량은 어종에 따라 또 동일어종이라도 시료간에 큰 함량차를 보였다. 즉, 마른 김, 미역 및 건조해삼에는 NDMA가 전혀 검출되지 않는 반면에 건조가오리(1)에서는 86.0 ppb나 정량되었다. 다음으로 함량이 높은 것은 건조가오리(3) 56.6 ppb, 동건명태(3) 55.5 ppb, 오징어(3) 53.2 ppb, 굴비 45.9 ppb, 명태(1) 42.3 ppb의 순이었고, 건조상어, 문어(1), 자건새우(1), (2) 및 말쭉치포(2)는 10.5~19.0 ppb의 범위였으며 그외 건제품은 10 ppb 미만이었다.

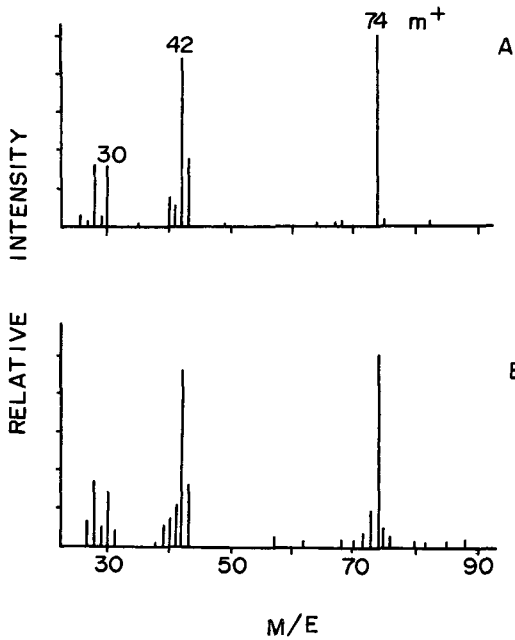


Fig. 1. Mass Spectra of NDMA Standard (A) and NDMA isolated from dried squid(B).

동일어종간 함량에 큰 차를 보이는 것은 건조오징어, 가오리, 문어, 새우 및 명태였으며, 특히 건조가오리의 경우는 시료(1)과 시료(2)와의 함량차가 무려 83.2 *ppb*나 되었다.

본 실험에서 가장 흥미를 갖게 하는 결과는 동일어종인데도 불구하고 NDMA의 함량에 큰 차이를 보이는 요인이 무엇인가를 구명하는 것이었다. 대체로 NDMA가 높게 검출된 시료는 건조 오징어, 문어, 가오리, 명태 및 굴비를 들 수 있는데, 이 시료는 질산염 및 아질산염질소의 함량도 다른 시료에 비해 훨씬 높았다(Table 2). 동일어종이라 할지라도 건조오징어 시료(1), (2)에 비해 시료(3)이, 건조문어 시료(2), (3)에 비해 시료(1), 건조가오리 시료(2)에 비해 시료(1), (3), 자건새우에 비해 소건새우, 동건 명태시료(2)에 비해 (1), (3)시료에 NADA함량이 훨씬 높았는데, 이는 질산염 및 아질산염 함량과 같은 경향이였다.

상기와 같은 현상은 수산식품은 신선한 상태라 할지라도 통상성분인 betaine, TMAO 등의 아민류가 풍부하기 때문에 이것을 건조할 경우 Table 1에서 본 바와 같이 betaine은 수분의 함량이 줄어들면서 농축되어 상대적으로 그 함량이 높아지고, TMAO는 환원되어 TMA를 생성하고 또 탈탄산작

용에 의해 DMA를 생성하기 때문에 수산건제품은 비교적 아민류가 풍부해지며, 이 아민류는 아질산염의 존재하에서 쉽게 니트로소화되어 발암성 NA를 생성할 수 있기 때문에 수산건조식품중 NA생성량은 질산염이나 아질산염의 농도에 의해 결정된다는 사실을 알 수 있었다. 본 실험에서 동일어종인데도 불구하고 함량차가 심한 것은 전술한 바와같이 건조방법상의 문제 때문인 것으로 생각된다. 일반적으로 천일건조중 일기가 불순하거나 우기에는 건조속도가 느리기 때문에 건조실로 옮겨 주로 연탄불을 피워놓고 건조시키는 것을 확인할 수 있었고, 이와 같이 건조한 시료에서 높은 함량의 NDMA가 검출되었다. 물론 건조방법에 원료를 세척할 때 이용하는 물의 오염, 서식처 해수의 오염 및 건조장의 공기오염 등도 중요한 인자라고 생각된다.

Matsui 등(1980)은 시판 수산 건제품 20종을 구입하여 NA의 생성을 실험한 결과 건조 오징어를 제외한 15종의 시료에서 NDMA가 2.4~9.4 *ppb*이었으나 가스로 구울 경우 평균 6.4~26.1 *ppb*로 증가하였고, 5종의 건조 오징어에서는 굽기전 NDMA가 15.4~84.0 *ppb*으로서 평균 46.3 *ppb*이었으나, 구울 경우 130.2 *ppb*였으며, 간장에 절인 붓뚱을 구울 경우 원료에서 검출되지 않았던 N-Nitrosodiethylamine (NDEA)도 미량 검출되었다고 보고하였다. 또한 가스로 구울 때 NDMA의 증가폭은 어종에 따라 다소간 상이하나 된장이나 간장에 절여 수분의 함량이 비교적 높은 시료에서는 NDMA가 약간 증가하는 반면에 염건어나 건조 오징어와 같이 수분의 함량이 낮은 시료에서는 굽기전의 시료에 비해 구운 후의 시료에서 약 1.5~23.8배(평균 4.9배), 특히 건조 오징어는 NDMA 뿐만 아니라 N-nitrosopyrrolidine(NPYR)도 증가하는 경향을 보였다.

또 그들(Matsui 등, 1980)은 여러가지 시료중에서 오징어에 NDMA가 특히 높게 검출된 이유는 건조시 건조 효율을 높이기 위하여 밀폐된 공간에서 기름 버어너를 사용하는데, 이때 연소과정중 생성된 산화질소가 원료중에 있는 DMA, TMA 및 TMAO와 같은 아민류와 반응하여 높은 함량의 NDMA가 생성된다고 하였고, 굽기전 시료에 비해 구운 시료에서 NDMA가 증가하는 것도 역시 연료가 연소되면서 산화질소 유도체를 생성하기 때문이라고 지적하였다.

Sen 등(1985)은 수산물과 그 가공품의 N-Nitroso화합물에 대하여 조사한 결과 연어, 서대, 농어

Table 3. The levels of N-Nitrosodimethylamine(NDMA) in dried marine food products

Dried marine food products		NDMA (ppb)	Recovery of NDPA (%)
Plain dried products	Squid(1)	3.3	89.7
	Squid(2)	5.8	92.3
	Squid(3)	53.2	94.2
	Stingray(1)	86.0	92.7
	Stingray(2)	2.8	93.9
	Stingray(3)	56.6	96.0
	Octopus(1)	18.3	92.4
	Octopus(2)	4.4	93.7
	Octopus(3)	5.2	92.4
	Shrimp(1)	17.9	88.6
	Shrimp(2)	15.4	89.4
	Hard-shelled mussel	5.0	81.9
	Shark	19.0	88.7
	Cubed snailfish	40.3	92.3
	Blanquillo	3.5	90.7
	Big eyed herring	4.2	91.2
	Oyster	1.5	93.4
Seasoned dried products	Filefish(1)	7.2	94.3
	Filefish(2)	10.5	95.6
	Filefish(3)	1.6	89.6
Boiled dried products	Anchovy(1)	1.7	82.3
	Anchovy(2)	1.2	88.4
	Shrimp(1)	2.7	84.5
	Shrimp(1)	1.9	83.4
	Sea cucumber	ND	86.7
Salted dried products	Yellow corvenia	45.9	89.7
Frozen dried products	Alaska pollack(1)	42.3	92.4
	Alaska pollack(2)	8.2	94.6
	Alaska pollack(3)	55.5	81.0
Dried seaweed products	Laver	ND	-
	Sea mustard	ND	-

ND: Not detected

및 대구와 같은 신선어에서는 NA가 전혀 검출되지 않았고, 새우, 참치, 연어, 고등어, 굴 및 정어리 등의 통조림에서는 16종의 시료에서 4종, 대구 및 서대과 같은 동건품에서는 3종의 시료에서 1종, 고등어, 청어, 대구, 연어 훈제품에서는 16종의 시료에서 11종, 청어, 대구 및 가자미 염건품에는 18종의 시료에서 16종이 검출되었으며, 훈제품은 0.3~3.3 *ppb*의 NDMA, 염건품은 0.2~4.2 *ppb*의 NDMA가 검출되었다고 하였다. 그리고 훈연대구와 훈연청어에는 1.9 *ppb*의 NPYR, 훈연가자미에는 0.9 *ppb*의 N-Nitrosothiazolidine (NTHZ)이 검출되었으나, 다른 시료에서는 이들이 전혀 검출되지 않았다고 보고하였다. 또 그들은 사람의 위내에는 타액으로부터 이행된 성분중 아질산과 thiocyanate가 존재한다는 사실에 착안하여 인공위액에 이 두 성분을 첨가하여 여러 가지 유형의 어류가공품과 함께 37℃에서 1시간 배양한 후 NA를 분석한 결과 24종의 시료중 배양전에 비해 NDMA가 2배이상 증가하는 시료는 훈연 대구, 염장 고등어, 염장 청어 및 고등어 통조림 등이며, 감소하는 시료는 염장 대구 및 훈연 청어 등이라고 하였다.

수산 가공품중 NA의 함량이 특히 높은 것은 염건품을 들 수 있고, 염건품 중에서도 중국산 염건품에 그 함량이 높았다(Huang 등, 1977). Fong과 Walsh(1971)는 홍콩의 연안지역에서 잘 발생하는 비인후암과 연관지어 이 지역에서 특히 애용하는 건조멸치, 황조기 및 청어의 NA함량을 조사한 결과 NDMA가 600~900 *ppb*, NDEA가 1,200~21,000 *ppb*나 검출되었다고 하였다. 그후 Fong과 Chan(1973)이 염건어중 NA의 생성요인을 밝히고져 더 깊이 연구한 결과 염건 청어에 NDMA가 40~1,000 *ppb*, 황조기 10~200 *ppb*, 멸치 20~1,100 *ppb*, 조기 20~30 *ppb*가 정량되었고, 또 질산염은 청어에 6~40 *ppm*, 황조기 15~30 *ppm*, 멸치 8~10 *ppm*, 조기 10~20 *ppm*, 아질산염은 황조기에서 최고 4 *ppm*까지 검출됨을 보고하였다. 이 보고서에서 연구자들은 이들 식품을 거의 매일 섭취할 경우 상당한 문제를 야기 할 수 있으며, 이처럼 높은 함량의 NA가 생성된 이유는 염장용 어류의 가공조건에 의해 좌우된다고 하였다.

즉, 그는 다른 연구자들(Fazio 등, 1971; Crosby 등, 1972)이 보고한 어류가공품에 비해 높은 NA함량을 나타내는 이유로 염장용 소금 중에 불순물로서 존재하는 질산염, 염장과정중 *Staphylococcus* 등과 같이 질산염을 환원시킬 수 있는 미생물의 오염 정도 때문이라고 하였다. 실제로 청어와 황조기를

시판 소금과 순수한 NaCl로 염장한 결과 NaCl로 염장할 경우 NDMA의 함량은 약 40배나 감소되었다.

중국의 서부지방에서 많이 이용되고 있는 염장어는 중국인에게 비인후암의 높은 발병과 유관한 것으로 밝혀졌고(Yu 등, 1986; Armstrong과 Eng, 1983; Yu,1981), 그 원인 물질로서는 휘발성 NA가 가장 주목된다고 지적 하고 있다(Huang 등, 1977; Fong과 Walsh, 1971). 비록 염장어의 소비가 비인후암 및 다른 형태의 암을 유발시킨다는 것을 명확하게 설명할 수는 없지만(Porier 등, 1987; Tannenbaum 등, 1985) 지금까지의 연구 결과로 볼 때 염장어 중 발암성 물질로 밝혀진 것은 휘발성 NA밖에 없다. 더우기 인공적으로 만든 위액의 조건하에서 아질산염을 처리한 염장어에서는 NA의 함량이나 돌연변이성이 증가 한다는 것이 밝혀져 있다(Tannenbaum 등, 1985; Wakabayashi 등, 1985; Marguardt 등,1977).

상기 보고와 본 실험결과 등으로 볼 때 NDMA의 함량이 많이 검출된 건조조징어, 가오리 및 명태 등은 우리나라 사람들이 특별히 애용하는 수산 건제품이라는 점에서 이들의 건조방법을 개선해야 한다고 생각된다. 즉 수산 식품을 건조하기 위하여 내장을 제거하고 수세할 때 사용하는 물과 건조장의 오염을 방지해야 하며, 특히 건조실에서 건조시킬 경우 가스나 연탄불을 이용하여 건조시키는 것을 피하고 가열된 증기관을 사용하여 간접적으로 건조시키는 것이 바람직하며, 또 열풍 건조기 등을 사용할 때에도 건조실내의 공기오염을 방지해야만 NA의 생성을 최소화시킬 수 있다는 결론을 얻었다.

요 약

우리나라 수산 건제품중 발암성 N-Nitrosamine (NA)의 생성요인을 구명하기 위하여 시판 되고있는 소건품 10종(17개 시료), 조미건제품 1종(3개 시료), 자건품 3종(5개 시료), 염건품 1종(1개 시료), 동건품 1종(3개 시료) 및 해조류 2종(2개 시료)에 대하여 NA의 전구물질인 아민류, 질산염 및 아질산염을 분석하였고, GC(Gas Chromatography)-TEA(Thermal Energy Analyzer)를 이용하여 NA를 분석 정량하였으며, 또 GC-MS(Mass Spectrometry)로 N-Nitrosodimethylamine (NDMA)을 동정하였다.

수산 건제품의 아민류는 대체로 betaine질소가

다른 아민류에 비해 월등히 높아 건조 문어에서 357.4~373.8mg%로 가장 많았고, 다음으로 건조 새우 및 건조 오징어순이었다. 그러나 건조 해조류에서는 전혀 검출되지 않았다.

TMAO질소는 2.2~20.7mg% 범위였으나, 건조 해삼에서는 흔적량이었으며, 건조 해조류에서는 전혀 검출되지 않았다. TMA질소는 TMAO질소에 비해 대체로 높게 정량되어 건조 상어에서 57.2mg%, 건조 옥돔 40.1mg% 였으며, 그의 건조 해조류와 건조 해삼을 제외한 모든 시료에서 10.0mg% 이상이였다.

분석된 시료중 dimethylamine(DMA) 역시 건조 해조류와 건조 해삼을 제외한 모든 시료에서 검출되었는데 비교적 함량이 높은 시료는 건조 상어(31.2 ppm), 동건 명태(22.9~24.3 ppm) 및 건조 문어(17.9~18.4 ppm) 등이였다.

질산염 질소는 불검출에서 최고 16.8 ppm범위였는데 건조 가오리(16.8 ppm), 동건 명태(16.3 ppm) 및 건조 오징어(2.2~12.4 ppm) 등에서 높은 함량을 보였으나, 그의 시료에서는 1.0 ppm미만이었다. 아질산염 질소는 질산염 질소에 비해 다소 낮은 경향을 보여 건조 해조류 및 건조 해삼에서는 전혀 검출되지 않았으나, 반면에 건조 가오리에서는 최고 9.6 ppm으로 정량되었다.

NDMA의 농도는 시료간에 큰 함량차를 보여 건조 해조류 및 건조 해삼에서는 전혀 검출되지 않았으나, 건조 가오리(2.8~86.0 ppb), 동건 명태(8.2~55.5 ppb), 건조 오징어(3.3~53.2 ppb), 굴비(45.9 ppb) 및 소건 새우(15.4~17.9 ppb) 등에서는 높은 함량을 보였으며 그의 시료에서는 10 ppb미만 이였다. 대체로 NDMA가 높게 검출된 시료에서는 질산염과 아질산염질소의 함량이 높아 이들이 NDMA의 생성에 주된 요인이라는 것을 알 수 있었고, 동일 어종간에도 시료에 따라 함량차가 심한 것도 역시 질산염과 아질산염의 오염 정도에 의한 것으로 판단된다.

사 사

본 연구는 1992년도 교육부 지원 한국 학술 진흥재단의 자유공모과제로 선정되어 수행되었으며, 본 연구를 지원해 준 한국 학술진흥재단에 감사의 뜻을 표합니다.

참 고 문 헌

- Armstrong, R. W. and A. S. C. Eng. 1983. Salted fish and Nasopharyngeal carcinoma in Malaysia. Soc. Sci. Med. 17(20), 1559~1567.
- Canas, B. J., D. C. Havery, F. L. Jae and T. Fazio. 1986. Current trends in levels of volatile N-nitrosamines in fried-out bacon fat. J. Assoc. Off. Anal. Chem. 69, 1020~1032.
- Castell, C. H., B. Smith and W. Neal. 1971. Production of dimethylamine in muscle of several species of Gadoid fish during frozen storage, especially in relation to presence of dark muscle. J. Fishery Res. Board. Canada. 28(1), 1~5.
- Crosby, N. T., J. K. Forman, J. F. Palframan and R. Sawyer. 1972. Estimation of steam-volatile nitrosamines in foods at the g/kg level. Nature (London) 238, 342~343.
- Dyer, W. J. 1945. Amines in fish muscle I. Colorimetric determination of TMA as the picrate salt. J. Fish. Res. Bd. Canada. 6(5), 351~358.
- Fazio, T., R. White and J. W. Howard. 1971. Analysis of nitrite-and/or nitrate-processed meats for N-nitrosodimethylamine, J. Assoc. Off. Anal. Chem. 54, 1157~1178.
- Fine, D. H., F. Rufe, D. Lieb and D. P. Rounbeher. 1975. Description of the thermal energy analyzer(TEA) for trace determination of volatile N-nitroso compounds. Anal. Chem. 47, 1188~1191.
- Focht, R. L., F. H. Schmidt and B. B. Dowling. 1956. Colorimetric determination of betaine in glutamate process and liquor. J. Agric. Food. Chem. 4, 546~548.
- Fong, Y. Y. and W. C. Chan. 1973. Dimethylnitrosamine in Chinese marine salt fish. Fd. Cosmet. Toxicol. 11, 841~845.
- Fong, Y. Y. and E. O. F. Walsh. 1971. Carcinogenic nitrosamines in Cantonese salt-dried fish. Lancet 1032.
- Gadbois, D. F., E. M. Ravesi, R. C. Lundstrom and R. S. Maney. 1975. N-nitrosodimethylamine in cold-smoked sablefish. J. Agric. Food Chem. 23, 665~668.

- Hotchkiss, J. H., J. F. Barbour and R. A. Scanlan. 1980. Analysis of malted barley for N-nitrosodimethylamine. *J. Agric. Food Chem.* 28(3), 678~681.
- Huang, D. P., J. H. C. Ho, T. A. Gough and K. S. Webb. 1977. Volatile nitrosamines in some traditional Southern Chinese food products. *J. Food Safety* 1, 1~16.
- Iyengar, J. R., T. Panalaks, W. F. Miles and N. P. Sen. 1976. Survey of fish products for volatile N-nitrosamines. *J. Sci. Food Agric.* 27, 527~530.
- Kawabata, T., T. Ishibashi and M. Nakamura. 1973. Studies on secondary amine in foods(I). Modified Cu-dithiocarbamate colorimetric method for determination of secondary amines. *J. Food Hyg. Soc. Japan.* 14(1), 31~44.
- Kimoto, W. I., J. W. Pensabene and W. Fiddler. 1982. Isolation and identification of N-nitrosothiazolidine in fried bacon. *J. Agric. Food Chem.* 30, 757~761.
- Knight, T. M., D. Foreman, S. A. Al-Dabbagh and R. Doll. 1987. Estimation of dietary intake of nitrite and nitrate in Great Britain. *Fd. Chem. Toxicol.* 25(4), 277~285.
- Konosu, S. and E. Kasai. 1961. Muscle extracts of aquatic animals*. On the method for determination of betaine and its content of the muscle of some marine animals. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.* 27(2), 194~198.
- Len Kamm, G. G. McKeown. and D. M. Smith. 1965. New colorimetric method for the determination of the nitrate and nitrite content of baby foods. *J. A. O. A. C.* 48(5), 892~897.
- Loren, O. A. 1978. Potential nitrate levels in edible plant parts. In *Nitrogen in the environment, vol. 2. Soil-plant-nitrogen relationships.* Academic press, New York, p. 201~219.
- Maga, J. A. 1978. Simple phenol and phenolic compounds in food flavor. *CRC Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 18, 323~334.
- Magee, P. N. and J. M. Barnes. 1956. The production of malignant primary hepatic tumors in the rat by feeding dimethylnitrosamine. *Br. J. Cancer* 10, 114~122.
- Marguardt, H., F. Rufino and J. H. Weisburger. 1977. On the aetiology of gastric cancer. Mutagenicity of food extracts after incubation with nitrite. *Fd. Cosmet. Toxicol.* 15, 97~100.
- Matsui, M., H. Ohshima and T. Kawabata. 1980. Increase in the Nitrosamine content of several fish products upon broiling. *Bull. Japanese Soc. Sci. Fish.* 46(5), 587~590.
- Ohshima, H and T. Kawabata. 1978. Mechanism of the N-Nitrosodimethylamine formation from trimethylamine and trimethylamine oxide. *Bull. Japanese Soc. Sci. Fish.* 44(1), 77~81.
- Porier, S., H. Ohshima, A. Hubert, M. C. Bourgade and H. Bartsch. 1987. Volatile nitrosamine levels in common foods from Tunisia, South China and Greenland, high-risk areas for Nasopharyngeal carcinoma (NPC). *Int. J. Cancer.* 39, 293~296.
- Preussman, R. and G. Eisenbrand. 1984. N-nitroso carcinogens in the environment. In "Chemical carcinogens" (C. E. Searle, ed.), 2nd Ed., American Chemical Society, Washington, D. C., 829~837.
- Sen, N. P., L. Tessier, W. Seaman and P. A. Bad-don. 1985. Volatile and nonvolatile nitrosamines in fish and effect of deliberate nitrosation under simulated gastric conditions. *J. Agric. Food Chem.* 33, 264~268.
- Sung, N. J., K. A. Klausner and J. H. Hotchkiss. 1991. Influence of nitrate, ascorbic acid, and nitrate reductase microorganisms on N-nitrosamine formation during Korean-style soysauce fermentation. *Food Additives and Contaminants*, 8(3), 291~298.
- Tannenbaum, S. R., W. Bishop, M. C. Yu and B. E. Handerson. 1985. Attempts to isolate N-nitroso compounds from chinese style salted fish. *Natl. Cancer Inst. Monogr.* 69, 209~211.
- Wakabayashi, K., M. Nagao, T. H. Chung, N. Q. Yin, I. Karai, M. Ochiai, T. Tahira and T. Sugimura. 1985. Appearance of stuffs produced in Japan and Southeast Asia on nitrite treatment. *Mutation Research* 158, 119~124.
- Yamada, K. 1968. Post-mortem breakdown of trimethylamine oxide in fish and marine invertebrate. *Bull. Japan. Soc. Fish.* 34, 541~551.
- Yu, M. C., J. H. C. Ho, P. K. Ross and B. E. Han-

- derson. 1981. Nasopharyngeal carcinoma in Chinese-salted fish or inhaled smoke. *Preventive Medicine* 10, 15~24.
- Yu, M. C., J. H. C. Ho, S. H. Lai and B. T. Henderson. 1986. Cantonese style salted fish as a cause of nasopharyngeal carcinoma: Report of a case control study in Hong Kong. *Cancer Research* 46, 956~961.
- 김수현·강순배·이용호. 1990. 자리젓중 N-Nitrosamine 생성에 관한 연구. *한국영양식량학회지* 19(1), 65~72.
- 문범수·김복성·이재관·우상규. 1973. 식품중의 Nitrosamine에 관한 연구(제1보), 1. 식품중의 질산염 및 아질산염의 함량. *국립보건연구원보* 10, 277~283.
- 성낙주·양한철·이주희. 1982. 발효식품중의 N-Nitrosamine에 관한 연구, 제 1보: 시판 젓갈중의 N-Nitrosamine. *경상대학교 논문집* 21(21), 145~150.
- 이용호·김세권·전중균·정숙현·차용준·김수현·김경삼. 1982. 시판젓갈류와 채소류중의 질산염 및 아질산염 함량, *한국수산학회지* 15(2), 147~153.
- 이용호·성낙주. 1977. 꼴뚜기젓의 정미성분. *한국식품과학회지* 9(4), 255~263.
- 이재성. 1982. 멸치젓의 질산염, 아질산염 및 질산아민의 분석, *한국식품과학회지* 14(2), 184~186.
- 정승용·이용호. 1976. 새우젓의 정미성분에 관한 연구. *한국수산학회지* 9(2), 79~110.

1994년 1월 25일 접수

1994년 6월 7일 수리