

염건조기(굴비)의 가공조건이 n-Nitrosamine(NA)의 생성에 미치는 영향

— 1보. 염건조기의 가공·저장중 아민류, 질산염 및 아질산염의 변화 —

이수정 · 신정혜 · 김정균* · 성낙주
경상대학교 식품영양학과 · 농어촌개발연구소
*경상대학교 수산가공학과

The Effect of Processing Conditions of the Salted and Dried Yellow Corvenia(Gulbi) on n-Nitrosamine(NA) Formation during Its Processing

1. Changes of Amines, Nitrate and Nitrite in the Salted and Dried Yellow Corvenia during Its Processing and Storage

Soo-Jung Lee, Jung-Hye Shin, Jeong-Gyun Kim* and Nak-Ju Sung

*Dept. of Food and Nutrition, and The Institute of Agriculture and Fishery Development,
Gyeongsang National University, Chinju 660-701, Korea*

**Dept. of Marine Food Science and Technology, Gyeongsang National University,
Tongyeong 650-160, Korea*

Abstract

The changes of amine, nitrate and nitrite nitrogen in yellow corvenia were studied during its processing and storage in order to clarify the precursors of N-nitrosamine(NA) formation in the salted and dried yellow corvenia(Gulbi), prepared by using the different salting method like dry and brine salting by pure and crude salt. As a result, during the processing and storage of Gulbi, DMA and TMA contents were significantly increased in the yellow corvenia. And after 40 days storage the increase rate showed 25.7~45.7, 3.3~5.6 times higher than those of 0.3, 2.4mg/kg, respectively, in raw sample. Regardless of the processing condition, contents of nitrate were also increased irregularly, while nitrite contents, during its processing and storage, were scarcely changed in the salted and dried yellow corvenia. During the processing and storage of Gulbi, DMA and TMA contents were less produced in brine salted and dried yellow corvenia using crude salt than in sample prepared using pure salt, while the former were more effective than the latter in inhibiting the production of nitrate and nitrite. Therefore, it was revealed that reductions of NA precursors such as DMA, TMA, nitrate and nitrite were more effective in preparing with the brine salting method than with the dry salting method.

Key words : salted and dried yellow corvenia(Gulbi), DMA, TMA, nitrate, nitrite.

서론

최근 식품가공에 있어서 가장 큰 관심 중의 하나는 발암성 물질의 생성 방지에 관한 것이며, 그 중에서도

특히 N-nitrosamine(NA)이 주목되는 이유는 식품, 담배, 공기 및 의약품 등 사람의 생활환경에 널리 분포되어 있기 때문이다. NA에 대한 흥미는 노르웨이에서 아질산나트륨을 첨가한 어분을 먹은 산양과 멧

Corresponding author : Nak-Ju Sung

크가 몰사한 사건이 있는 후 관심이 고조되었으며 이 발견으로 인해 식품 중에서도 미량의 NA가 존재하리라고 추측하게 되었다. 어류에는 NA의 주요 전구물질의 하나인 아민류가 상당량 함유되어 있어 아질산염과 반응할 경우 NA를 생성할 가능성이 높다. 특히 dimethylamine(DMA)은 해산어류를 비롯한 일반 식품에 널리 분포되어 있으며 저급지방족 아민 중에서도 DMA는 특히 발암성이 강한 N-nitrosodimethylamine(NDMA)의 전구물질로 지목되고 있다. Neurath 등¹⁾에 의하면 DMA는 염장청어, 대구알 및 훈연청어에 많고 DMA외에 pyrrolidine, piperidine, methylamine 등의 아민도 함유되어 있다고 보고되어 있다. Armano 등²⁾은 어류중 DMA의 생성 요인에 관한 보고에서 formaldehyde가 많은 조직이나 기관에 DMA가 존재한다고 하였고, 또 trimethylamine oxide(TMAO)가 cysteine에 의하여 환원되어 다량의 trimethylamine(TMA)이 생성되는데 이때 소량의 formaldehyde와 DMA가 생성된다는 보고³⁾로 보아 DMA는 TMAO의 환원에 의해 생성된다는 것이 지배적인 학설이다. Fong과 Chan⁴⁾은 염건어중 NDMA의 생성 원인을 밝힌 결과 염장 시 사용한 시판 소금 중에 존재한 질산염이 염장 및 건조중 오염된 미생물에 의해 환원되어 아질산염을 생성하고 이것이 어육중의 DMA와 반응하여 NDMA를 생성한다고 보고하였고, 石館⁵⁾은 다량의 DMA를 함유한 식품과 아질산염을 함유하는 식품을 동시에 섭취할 경우 식품중 또는 위 내에서 NA의 생성 가능성은 매우 높다고 하였다.

염건조기(굴비)는 참조기를 염장·건조하여 만든 일종의 특수한 염건품으로 풍미가 독특하고 조직감이 우수하여 예부터 우리나라 사람들이 즐겨 먹어왔으며 오늘날까지 그 수요가 증가하고 있는 전통 수산가공품이다. 그러나 아직도 이들의 가공은 가내공업의 범주를 벗어나지 못하고 있는 실정이며 특히 요즈음은 적은 인력으로 많은 양의 염건품을 가공하기 때문에 원료의 청결문제 즉, 수세, 염장 및 건조과정중 위생적인 처리가 원만하지 못하여 아질산염과 같은 전구물질의 오염을 배제하기가 어렵다. 굴비중 NA에 관한 연구로서는 굴비의 가공 및 저장중의 NA에 관한 연구⁶⁾, 굴비 제조중 아민류, 포르말데히드 및 지방분포의 변화⁷⁾, 굴비 가공중 NA의 생성에 관한 연구⁸⁾ 등이 있으나 굴비 제조에 있어서 가공조건을 개선하여 안전성을 검토한 보고는 거의 없다. 따라서 본 실험에서는 굴비를 가공하는데 있어서 사용하는 식염의 종류, 염장방법 및 저장방법 등의 가공조건을 달리

할 때 NA의 전구물질인 아질산염 및 DMA의 생성을 억제할 수 있는 방안을 모색코져 굴비의 가공 및 저장과정중 DMA, TMA, 질산염 및 아질산염의 변화를 실험하였다.

재료 및 방법

1. 실험재료

굴비의 가공은 서해안 근해에서 어획한 참조기(*Pseudosciaena manchurica*, 체장: 19~24cm, 체중: 70~85g)를 진주 중앙시장에서 구입하여 빙장상태로 실험실로 운반하여 생시료는 내장 및 껍질을 제거한 후 균질화하여 폴리에틸렌으로 2중 포장하여 -35℃의 냉동고에 저장해 두고 실험용 시료로 사용하였다.

2. 굴비의 가공

염장용 시료는 마른간법과 물간법으로 하였으며, 마른간법 시료는 참조기를 플라스틱 용기(420×310×175mm)에 넣은 다음 천일염과 정제염을 각각 가하여 공기중에 어체가 노출되지 않도록 표면을 소금으로 2cm 두께로 덮은 후 3일간 염장하였고, 물간법 시료는 상기 염의 포화 식염수에 각각 어체를 침시켜 3일간 염장하였다.

굴비시료는 염장시료를 새끼줄에 매달아 온도 20±2℃, 습도 55~60%에서 15일간 음건하였으며, 저장용 시료는 굴비시료를 창호지로 2중 포장하여 15±2℃의 저장고에 저장해 두고 각각 20일 및 40일에 시료를 채취하여 생시료와 동일하게 처리한 후 실험에 사용하였다.

3. pH, 수분 및 염도의 측정

pH는 시료 10g에 3차 증류수 5ml를 가하여 균질화한 후 pH meter로, 수분은 상압가열 건조법으로 측정하였다. 염도는 시료 5g에 3차 증류수를 가하여 100ml로 정용하여 여과한 후 여액을 10ml 취하여 Mohr법으로 측정하였다.

4. DMA 및 TMA의 정량

시료 3g에 약 30ml의 isopropanol을 가하여 homogenizer에서 10분간 균질화한 후 30분간 방치한 다음 다시 isopropanol을 넣어 50ml로 정용하여 이를 No. 5A 여과지로 여과한 여액을 시료용액으로하여 Table 1과 같은 조건에서 GC(gas chromatography)로 분석하였으며, 이때 시료의 DMA 및 TMA

Table 1. Condition for GC analysis of DMA and TMA

Items	Conditions
GC type	Hewlett Packard 5890 series II
Column	Φ 2mm×3m glass column
Packing materials	Chromosorb 103 (60~80mesh)
Column temp.	130℃
Injector temp.	180℃
Detector and temp.	FID, 250℃
Chart speed	0.5cm/min
Flow rate	Nitrogen : 40ml/min Hydrogen : 40ml/min Air : 200ml/min

함량은 표준물질을 이용하여 얻은 표준 검량선으로부터 정량하였다.

5. 질산염의 정량

Len Kamm 등⁹⁾의 방법을 개량하여 시료 6g에 3차 증류수 40ml를 가하여 균질화한 후 70℃ 항온수조에서 30분간 증탕가열한 다음 15mM Ag_2SO_4 용액 35ml를 넣고 5분간 방치한 후 10% $Ba(OH)_2$ 용액 10ml와 3차 증류수를 가하여 100ml로 정용하였다. 이를 -20℃에서 20분간 급냉시킨 후 원심분리(3000rpm, 20min)한 상층액을 0.22 μ m filter 및 On Guard-Ag cartridge filter를 통과하여 Table 2와 같은 조건하에서 IC(ion chromatography)로 분석하였다.

6. 아질산염의 정량

Len Kamm 등⁹⁾의 방법에 따라 균질화한 시료 5g에 완충용액 5ml, alumina cream 50ml 및 증류수 50ml를 가하여 균질화한 다음 증류수로써 200ml로 정용한 후 No. 5A 여과지로 여과하였다. 이 여액 20ml를 100ml 정용플라스크에 넣고 여기에 완충용액 5ml, 1-naphthylamine 용액 2ml를 차례로 가한 후 증류수로 100ml로 만들어 냉암소에서 2시간 방치

Table 2. Condition of ion chromatography for nitrate in yellow corvenia

Items	Conditions
Ion chromatography	DIONEX - 120
Column	IonPac AS4A-SC 4mm
Detector	Conductivity detector
Eluent	1.7mM Na_2CO_3 / 1.8mM $NaHCO_3$
Flow rate	Nitrogen : 1.7ml/min
Sample injection	50 μ l

한 후 분획깔대기에 옮겨 chloroform(8ml×4)으로 추출하고 여기에 methanol-HCl 용액 10ml를 가한 후, 이를 chloroform으로 50ml로 정용하여 분광광도계(CECIL, UV-2000)를 이용하여 555nm에서 흡광도를 측정하여 표준검량선으로부터 정량하였다.

결과 및 고찰

1. pH, 수분 및 염도의 변화

음건조기(굴비) 가공중 pH의 변화는 생시료에서 pH 6.9였으나 가공 및 저장 중에는 pH 6.3~6.9의 범위로 큰 변화는 없었으나 대체로 저장과정중 약간 산성화 되는 경향을 보였다(Table 3). 수분의 변화는 Table 4와 같이 염장 및 건조중 계속해서 감소하여 염장 3일 후에는 생시료 78.6g/100g에 비해 약 22.9~31.2%가 감소하였고, 15일간 음건한 시료에서 수분의 함량은 39.9~45.6g/100g으로 나타났다. 40일간 저장한 후의 시료는 36.0~42.0g/100g의 범위로 마른간법으로 염장한 경우 생시료에 비해서 약 52.9~54.2%, 물간법인 경우에 약 46.6~49.9%의 감소를 보여 물간법에 비해 마른간법이, 정제염보다 천일염으로 염장한 시료에서 수분의 탈수속도가 다소 빨랐다. 또한 염장, 건조 및 저장중 수분 함량치는 어체의 크기에 의존하는 것으로 생각되는데, 성과 양⁶⁾은 평균체장 31cm, 평균체중 405g의 참조기를 마른간법으로 3일간 염장한 시료의 경우 수분함량의 감소폭이 약 12.4~14.9%라고 했는데, 본 실험의 결과와 비교컨데 어체가 훨씬 크기 때문에 염장 직후의 수분 감소폭이 적었던 것으로 추정되며 이는 어체의 크기에 따라 식염의 침투속도와 탈수속도가 다르며 특히 음건시에는 풍속 및 습도와 밀접한 관계가 있기 때문이라 사료된다.

염도의 함량은 Table 5에 나타낸 바와 같이 수분 함량과는 거의 반비례하는 경향으로 생시료에서 0.6g/100g였던 것이 염장 및 건조중 계속해서 증가하여 염장 3일 후에는 13.3~14.6g/100g, 건조 15일 후에는 14.9~16.7g/100g의 범위를 보였다. 그리고 40일간 저장한 시료에서는 16.6~17.2g/100g으로 물간법보다 마른간법이, 천일염보다 정제염으로 염장한 경우에 염도의 함량이 다소간 높은 것으로 나타났다. 염장방법 및 염의 종류에 따른 염도의 함량치는 전술한 바와 같이 마른간법의 경우 어체와 염이 직접 접촉되기 때문에 수분의 탈수와 동시에 염분의 침투가 급속히 일어나는데 특히 정제염은 순도가 높고 입자가 미세하여 천일염보다 염분의 침투속도가 빠른

Table 3. Changes of pH in yellow corvenia during its processing and storage

Salting method	Kind of salting salt	Salting for 3 days	Salted and drying for 15 days	storage period(days)	
				20	40
Dry salting	Crude salt	6.7	6.3	6.5	6.3
	Pure NaCl	6.7	6.6	6.6	6.6
Brine salting	Crude salt	6.7	6.3	6.4	6.3
	Pure NaCl	6.9	6.6	6.5	6.6

raw sample : 6.9

Table 4. Changes of moisture contents in yellow corvenia during its processing and storage (g/100g)

Salting method	Kind of salting salt	Salting for 3 days	Salted and drying for 15 days	Storage period(days)	
				20	40
Dry salting	Crude salt	54.3	41.9	38.3	36.0
	Pure NaCl	54.1	39.9	38.9	37.0
Brine salting	Crude salt	55.9	44.5	41.9	39.4
	Pure NaCl	60.6	45.6	43.9	42.0

raw sample : 78.6

Table 5. Changes of salt concentration in yellow corvenia during its processing and storage (g/100g)

Salting method	Kind of salting salt	Salting for 3 days	Salted and drying for 15 days	Storage period (days)	
				20	40
Dry salting	Crude salt	13.9	15.4	16.8	17.0
	Pure NaCl	14.6	16.7	17.0	17.2
Brine salting	Crude salt	13.3	14.9	16.2	16.6
	Pure NaCl	14.1	16.4	16.9	17.0

raw sample : 0.6

것으로 생각된다.

2. DMA 및 TMA의 함량 변화

염건조기(굴비) 가공 및 저장중 DMA와 TMA의 함량변화는 Table 6, 7과 같다. DMA의 함량변화는 가공 및 저장중 계속해서 증가하는 경향을 보여 마른 간법으로 3일간 염장한 직후에 7.3~7.8mg/kg, 물 간법으로 염장한 경우에 5.4~7.2mg/kg으로 생시료 0.3mg/kg에 비해 각각 23.5~25.2배, 17.4~

23.2배 증가하였고 이는 15일간 건조한 직후에도 마찬가지로 큰 폭으로 증가하였다. 그러나 저장 중에는 다소 완만한 증가현상을 유지하여 저장 40일 후에 마른간법으로 염장한 시료에서 11.0~13.7mg/kg, 물간법으로 염장한 시료에서 7.7~9.0mg/kg의 범위로 물간법에 비해서 마른간법한 시료에서 DMA의 증가폭이 더 높았다. TMA의 함량변화는 DMA 함량과 유사한 경향으로 염장 및 건조중 급증하여 15일간 건조한 시료에 9.6~15.4mg/kg의 범위를 보였

Table 6. Changes of dimethylamine(DMA) contents in yellow corvenia during its processing and storage (mg/kg)

Salting method	Kind of salting salt	Salting for 3 days	Salted and drying for 15 days	Storage period (days)	
				20	40
Dry salting	Crude salt	7.3	12.2	13.5	13.7
	Pure NaCl	7.8	10.5	10.8	11.0
Brine salting	Crude salt	5.4	7.5	7.6	7.7
	Pure NaCl	7.2	8.7	8.7	9.0

raw sample : 0.3

Table 7. Changes of trimethylamine(TMA) contents in yellow corvenia during its processing and storage (mg/kg)

Salting method	Kind of salting salt	Salting for 3 days	Salted and drying for 15 days	Storage period (days)	
				20	40
Dry salting	Crude salt	6.9	15.4	13.4	13.5
	Pure NaCl	6.8	13.7	12.2	12.3
Brine salting	Crude salt	4.2	9.9	7.2	7.8
	Pure NaCl	5.8	9.6	8.0	9.6

raw sample : 2.4

으며 저장중 7.2~13.4mg/kg의 범위로 다소 감소하다가 저장 40일경에는 다른간법으로 염장한 경우 약 1.8~2.0배, 물간법으로 염장한 경우에는 약 1.7~1.9배 증가되었다.

성과 양⁶⁾은 굴비 가공중 아민류의 변화는 DMA가 생시료에 15.2mg/kg였던 것이 3일간 염장하여 20일간 건조한 후에 54.4mg/kg으로 약 3.6배, TMA는 생시료에 23.8mg/100g였던 것이 50.9mg/100g으로 약 2.1배 증가하였다고 보고하였고, 또 참조기를 5일간 염장한 후 13일간 천일건조한 경우에 DMA는 약 1.2배, TMA는 약 1.3배의 증가를 보인다고 하였다⁸⁾. 민 등⁷⁾은 조절된 건조조건이 자연 건조조건보다 DMA 및 TMA의 증가가 2배나 더 높다고 보고하였는데 이는 조절된 실내조건에서의 일정온도가 TMA 환원효소를 생산하는 미생물의 생육에 더 적합하였거나 TMA의 낮은 끓는점을 고려할 때 통풍이 잘 안되는 실내조건에서는 굴비 근육중의 TMA가 휘발되지 않고 어체에 잔류되어 있으므로 그 양이 많이 나타난 것이라 하였다. 이와 같이 건조시에 DMA 및 TMA 함량이 급증한 것은 TMAOase의 활성이 굴비의 수분함량과 관련이 있을 것으로 사료된다.

수산식품의 가공 및 저장중 TMAO는 감소하는 반면에 TMA나 DMA의 함량이 증가하는 보고는 많다^{10~13)}. 특히 굴비 가공중 DMA 및 TMA가 증가하는 것은 참조기 근육 중에 존재하는 효소나 가공공정중 오염세균이 생산한 환원효소에 의한 것으로 추정된다. Yamagata 등¹⁴⁾은 TMAO가 사후 어패류 중에 존재하는 자가효소나 세균이 분비한 효소에 의해 빠른 속도로 TMA로 환원된다고 하였고, Gill과 Paulson¹⁵⁾은 대구류와 같은 백색어류의 신장에서 탈메틸화 효소를 분리하였는데 이들 효소는 4가지 형태로 존재하며 효소활성의 적정 pH가 pH 5.0~7.5의 범위이고, 또 TMAO의 분해속도는 어린 어류일수록 세포의 파괴가 심할수록 빨라진다고 보고하였다.

Spinelli와 Koury¹⁶⁾는 glutathione, Fe²⁺, flavin, hemoglobin 및 myoglobin 등과 같은 어류의 세포대사물이 TMAO 분해속도를 가속화시킨다고 하였다.

본 실험에서 DMA의 점진적인 증가는 NDMA의 직접적인 전구물질로 작용할 수 있기 때문에 그 의의가 크다고 볼 수 있다. 그러나 성의 보고¹⁷⁾에 의하면 굴비 가공중 NaCl과 DMA 함량변화의 관계를 분석한 결과 NaCl 농도의 증가가 DMA 함량에는 큰 영향을 주지 못하나 염의 농도에 의해 비효염성 세균의 생육이 다소간 억제되기 때문에 저장중 DMA의 급격한 증가는 나타나지 않는다고 하였다. 해산 어패류는 아민류가 다량으로 함유되어 있는데, 이중 삼투압 조절에 관여하는 TMAO가 주된 아민류이며 이는 환원되어 TMA로 되고 이것은 다시 탈메틸화되어 DMA를 생성하는데, 그 생성속도는 사후에 존재하는 미생물의 종류나 효소적, 비효소적 반응 및 pH의 변화 등에 의해 좌우되며 이때 TMA 뿐만 아니라¹³⁾ DMA와 formaldehyde도 생성된다^{3,13)}. 이때 생성된 formaldehyde와 같은 카보닐화합물은 알칼리 조건하에서도 DMA, DEA(diethylamine), DPA(dipropylamine)와 같은 2급 아민의 니트로화 반응을 크게 촉진시키기 때문에 수산식품의 가공중 NA 생성에 중요한 인자로 지목되고 있다.

3. 질산염 및 아질산염의 변화

염건조기(굴비) 가공중 질산염 및 아질산염의 함량변화는 Table 8, 9와 같다. Table 8에서 보는 바와 같이 질산염의 변화는 생시료(3.6mg/kg)에 비해 염장 3일 후에는 5.5~6.2mg/kg으로 증가하였다가 건조 및 저장 중에는 약간 감소하였으며, 저장 40일 후에는 다시 증가되어 5.2~6.5mg/kg이었다. 대체로 다른간법보다는 물간법으로 염장한 시료에서 질산염의 함량이 낮게 정량되었다. 아질산염의 변화는 생시료에서 0.4mg/kg였으나 염장 3일 후에는 0.

Table 8. Changes of nitrate nitrogen contents in yellow corvenia during its processing and storage by ion chromatographic methods (mg/kg)

Salting method	Kind of salting salt	Salting for 3 days	Salted and drying for 15 days	Storage period (days)	
				20	40
Dry salting	Crude salt	6.2	6.1	6.0	6.5
	Pure NaCl	5.5	5.1	5.0	5.2
Brine salting	Crude salt	6.2	5.8	5.1	5.3
	Pure NaCl	5.5	5.3	5.0	5.4

raw sample : 3.6

Table 9. Changes of nitrite nitrogen contents in yellow corvenia during its processing and storage by colorimetric methods (mg/kg)

Salting method	Kind of salting salt	Salting for 3 days	Salted and drying for 15 days	Storage period (days)	
				20	40
Dry salting	Crude salt	0.6	1.7	0.5	0.5
	Pure NaCl	0.7	1.2	0.6	0.5
Brine salting	Crude salt	0.6	0.9	0.6	0.5
	Pure NaCl	0.5	0.9	0.7	0.6

raw sample : 0.4

5~0.7mg/kg, 건조 15일 후에는 0.9~1.7mg/kg의 범위로 최고함량을 보이다가 저장중 점차 감소하는 경향을 보였으며 특히 물간법으로 염장한 시료에서 아질산염의 감소폭이 더 큰 것으로 나타났다. 본 실험에 이용된 생시료에서 검출된 질산염 및 아질산염은 해수로부터 유래된 것이며 염장중 이들의 함량이 증가하는 이유는 식염 중에 함유된 질산염 및 아질산염이 염장중 탈수와 동시에 식염과 함께 침투되었기 때문이라 생각된다. 특히 건조과정 중에 질산염은 감소하고 아질산염이 증가하는 것은 참조기 육 중에 존재하는 환원효소나 질산염 환원세균에 의해 질산염이 환원되었기 때문이라 사료된다. 그러나 저장기간중 아질산염은 계속해서 감소하는 경향을 보였는데 이는 굴비의 저장중 질산염 환원세균의 생육이 다소 억제되었기 때문이라 생각된다. 특히 저장 40일 이후에 질산염 함량이 다시 증가하였는데, 이는 저장중 어류 자체내에 존재하고 있는 효소가 세포간 전달물질에 대해서 단시간내에 NO를 생산한다는 보고¹⁸⁾로 보아 산화질소 합성효소에 의해 생산된 NO의 산화로 부터 생성된 것으로 추정된다.

일반적으로 식염을 첨가하여 가공하는 어패류에서는 질산염의 혼입이 불가피한 것으로 생각되는데, 본 실험에서는 굴비의 염장 전후에 소금의 질산염 및 아질산염 함량을 분석한 결과 염장 직전 소금의 질산염 함량은 1.5~1.8mg/kg, 아질산염 함량은 0.4~0.5mg/kg이었는데 염장이 끝난 후 소금의 질산염 및

아질산염 함량은 각각 1.6mg/kg, 0.4mg/kg이었다. 성¹⁷⁾은 굴비 가공중 질산염 및 아질산염이 상당량 증가하였는데 이들 질산염의 생성 유래를 추적한 결과, 시판소금 중에 존재하는 질산염(1.0~31.7mg/kg)과 아질산염(불검출~3.4mg/kg)이 어육 중으로 이행한 결과이며, 시판소금중 함량차가 심한 것은 해수의 오염, 제염공정 및 시판과정중 불순물의 혼입 등과 밀접한 관련이 있다고 하였다. 또 Fong과 Chan⁴⁾은 중국의 광둥지역에서 만든 시판 염건어중 질산염 함량을 분석한 결과 건조청어에 6~40mg/kg, 황조기에 18~30mg/kg, 염건가다랭이에 30mg/kg으로 검출되었다고 했는데 이는 주로 시판 소금중에 함유된 질산염에 의해 유래된 것이라 하였고, 시판 소금 6종에서 17~40mg/kg의 질산염이 존재한다고 보고하였다.

질산염 및 아질산염은 상추, 무 및 시금치 등과 같은 야채를 위시한 각종 식품에 널리 함유되어 있는 한편, 발색 및 보존효과로 햄이나 소세지 등의 식육제품에 첨가되고 있다¹⁹⁾. 채소류나 염지육 외에 특히 수산 식품중 질산염 및 아질산염에 관한 보고를 보면 성 등²⁰⁾은 질산염 및 아질산염이 건조오징어에 각각 2.2~12.4mg/kg, <1.0~7.7mg/kg, 건조문어에 <1.0~10.4mg/kg, <1.0~2.3mg/kg, 건조가오리는 <1.0~16.8mg/kg, <1.0~9.6mg/kg, 동건명태는 <1.0~16.3mg/kg, <1.0~5.2mg/kg, 염건조기에 각각 6.1mg/kg, 3.6mg/kg으로 존재한다

고 보고하였고, 또 굴비의 가공·저장중 질산염 및 아질산염 함량은 생시료에서 각각 1.2mg/kg, <1.0mg/kg이던 것이 가공 및 저장동안에 3.6~3.9mg/kg, 1.2~2.0mg/kg으로 증가한다고 보고한 바 있다⁸⁾.

상기한 바와 같이 모든 어류에 같은 함량의 질산염이 함유되어 있다고 볼 수는 없으므로 식염을 첨가하여 가공하는 식품에서 주된 오염은 어류의 종류, 질소 비료의 과다로 인한 서식해변의 오염 정도, 염장용 소금중 불순물로 존재하는 질산염이라 추정된다.

요 약

염건조기(굴비)는 참조기를 염장·건조하여 만든 염건품으로 예부터 우리나라 사람들이 즐겨 먹어 왔으며 오늘날까지 그 수요가 증가하고 있는 우리나라 특유의 수산가공품이다. 본 실험은 굴비를 가공하는데 있어서 염의 종류, 염장방법을 달리하여 가공할 때 발암성 NA의 전구물질인 DMA, TMA, nitrate 및 nitrite를 분석함으로써 굴비의 안전성을 위한 기초 자료를 확보코저 하였다.

DMA 및 TMA 함량은 굴비 가공 및 저장중 증가하는 경향을 보였다. DMA는 생시료에서 0.3mg/kg이던 것이 염장 3일 후에는 17.4~25.2배 증가하였고, TMA는 염장 15일후에 9.6~15.4mg/kg의 범위였는데, 대체로 마른간법으로 제조한 시료에서 DMA 및 TMA의 증가폭이 더 큰 것으로 나타났다. 질산염 및 아질산염함량은 생시료에서 각각 3.6, 0.4mg/kg으로 검출되었는데, 가공 및 저장중 점차적으로 감소하는 경향이었으나 질산염함량은 저장 40일 후에 5.2~6.5mg/kg의 범위로 다소 증가되었다. DMA, TMA, 질산염 및 아질산염과 같은 NA전구물질의 생성을 억제시키는 측면에서 볼 때 정제염을 이용하여 물간법으로 염장하는 것이 비교적 효과적이라는 결과를 얻었다.

감사의 말

이 논문은 1997년 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었으므로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Neurath, G. B., Dunger, F. G., Pein, D., Ambtosius, D. and Schreiber, O : Primary and secondary amine in the human environment, *Fd. Cosmet. Toxicol.*, 15, 275 (1977).
2. Amano, K., Yamada, K. and Bito, M. : Contents of formaldehyde and volatile amines in different tissues of gadoid fish, *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, 29, 860 (1963).
3. Yamada, K. : Post-mortem breakdown of trimethylamine oxide in fishes and marine invertebrates, *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, 34, 541 (1968).
4. Fong, Y. Y. and Chan, W. C. : Dimethylamine in Chinese marine salt fish, *Fd. Cosmet. Toxicol.*, 11, 841 (1973).
5. 石館守三 : 食品衛生から見た ニトロソアミン化合物, *日本食品衛生學會誌*, 12, 149 (1971).
6. 성낙주, 양한철 : 굴비의 가공 및 저장중의 N-nitrosamine에 관한 연구. 1. 굴비의 가공 및 저장중 질산염, 아질산염 및 아민류의 변화, *한국수산학회지*, 17, 344 (1984).
7. 민옥래, 신달식, 전덕영, 홍윤호 : 굴비 제조중 아민류, 포름알데하이드 및 지방분포의 변화, *한국식품과학회지*, 20, 125 (1988).
8. 성낙주, 이수정, 정미자 : 굴비 가공중 N-nitrosamine의 생성, *J. Fd. Hyg. Safety*, 12, 125 (1997).
9. Len Kamm, G., McKeown, G. and Smith, D. M. : New colorimetric method for the determination of the nitrate and nitrite content of baby foods, *J. A. O. A. C.*, 48, 892 (1965).
10. 김수현, 강순배, 이용호 : 자리젓중 N-nitrosamine생성에 관한 연구, *한국영양과학회지*, 19, 65 (1990).
11. 하재형, 정보영, 황금소 : 멸치젓갈 숙성중의 dimethylamine의 생성, *한국수산학회지*, 9, 223 (1976).
12. 안철우, 최수안, 박영호 : 적색육 어류의 저장 및 가공중의 Amine류의 변화 (1)고등어·전어·정어리 염장 및 건제품의 DMA와 TMA함량, *한국수산학회지*, 12, 245 (1979).
13. Tokugana, T. : Biochemical and scientific study on trimethylamine oxide and its related substance in marine fishes, *Bull. Tokai. Reg. Fish. Res. Lab.*, 101, 1 (1980).
14. Yamagata, M., Horimoto, K. and Nagaoka, C. : On the distribution of trimethylamine oxide in the muscle of yellow-fin tuna, *Bull. Japan Soc. Sci. Fish.*, 34, 344 (1968).
15. Gill, T. A. and Paulson, A. T. : Localization, characterization and Partial Purification of TMAOase, *Comparative Biochemistry and Physiology*, 71, 49 (1982).
16. Spinelli, J. and Koury, B. J. : Non-enzymic formation of dimethylamine dried fishery products, *J. Agric. Food Chem.*, 27, 1104 (1979).
17. 성낙주 : 굴비 가공중 N-nitrosamine의 생성에 관한 연구, 고려대학교 박사학위 청구논문 (1986).
18. Walker, R. : The metabolism of dietary nitrites and nitrates, *Bioactive Components of Food*, 24, 780 (1996).

19. White, J. W. : Relative significance of dietary sources of nitrate and nitrite, *J. Agric. Food Chem.*, **24**, 202 (1976).
20. 성낙주, 강신권, 이수정, 김성희 : 수산 견제품중 발암성

N-nitrosamine의 생성요인, *한국수산물학회지*, **27**, 247 (1994).

(1998년 8월 22일 접수)