

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

—2보. 염건조기의 가공 및 저장중 NA의 변화—

이수정 · 신정혜 · 소명환* · 성낙주

경상대학교 식품영양학과 · 농어촌개발연구소

*부천전문대학 식품영양과

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

2. Changes of NA in Salted and Dried Yellow Corvenia during Its Processing and Storage

Soo-Jung Lee, Jung-Hye Shin, Myung-Hwan So* 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 Food and Nutrition, Bucheon Junior College, Bucheon 421-735, Korea*

Abstract

In 7 kinds of Gulbi purchased from Yosu, Suncheon and Chinju, N-nitrosamine(NA) such as N-nitrosodimethylamine(NDMA), N-nitrosodiethylamine(NDEA) and N-nitrosodipropylamine(NDPA), were detected and their content was 2.8~78.3 μ g/kg, trace and 0~1.4 μ g/kg, respectively.

This experiment was conducted to study the effect of processing conditions on 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. NDMA, NDEA and NDPA were not detected in raw sample, but NDMA content increased in yellow corvenia during its salting(27.6~37.4 μ g/kg), and then drastically decreased in Gulbi stored for 40 days, ranging from 2.8 to 4.3 μ g/kg. Content of above NA was inhibited more effectively in the samples prepared with brine salting method than with the dry salting method during its processing and storage. Especially, NA in the samples prepared with brine salted and dried yellow corvenia using the pure salt was detected in the lower concentrations, and that of NDMA, NDEA and NDPA was 2.8~27.6, trace and ND-2.7 μ g/kg, respectively.

Key words : salted and dried yellow corvenia(Gulbi), NDMA, NDEA, NDPA.

서론

N-nitrosamine(NA)이 발암성 물질이라는 것은 1954년 Magee와 Barnes¹⁾의 연구로부터 시작되었으며, Ender 등²⁾이 1957년 노르웨이에서 발생한 산양과 멧크 등의 가축이 아질산나트륨을 첨가한 어분

을 먹은 후 몰사한 대규모 중독 사건의 원인물질이 N-nitrosodimethylamine(NDMA)이라는 사실을 밝힘에 따라 NA생성에 대한 관심을 가지기에 이르렀다.

수산식품 중에는 NA의 주요 전구물질인 dimethylamine(DMA)을 비롯하여 trimethylamine

(TMA), trimethylamine oxide(TMAO) 및 betaine 등이 풍부하며 질산염이나 아질산염 등 니트로화가 가능한 물질이 존재할 경우 NA를 생성할 가능성은 매우 높다^{3,4}). Fine 등⁵과 Sen 등⁶은 수산식품 및 그 가공품의 N-nitroso 화합물에 관한 연구에서 신선어에서는 NA가 전혀 검출되지 않았으나, 통조림에서는 16종의 시료에서 4종, 동건품에서는 3종중 1종, 염장 및 염건품에서는 18종중 16종에서 NDMA가 흔적량~38 μ g/kg의 범위로 검출된다고 보고하였는데, 이처럼 함량차가 심한 것은 어종, 생산지 및 가공조건 등이 주된 요인이라고 지적하였다. 과거 수십년간 수산식품 중의 NA에 관한 연구결과 주된 NA는 NDMA임이 밝혀졌으나^{7~9}) 어떤 메카니즘에 의해 니트로화되는지는 명확하게 밝혀지지 않은 상태이고, 또 연구자들간에도 NA분석에 따라 함량에 차이를 보이고 있다. 즉 Fong과 Walsh¹⁰는 시판소금으로 염장한 염건품에서 12mg/kg의 NDMA가 검출된다고 보고하였는가 하면 Huang 등¹¹)은 이와 유사한 염건어 중에서 NDMA가 1~35 μ g/kg의 수준으로 정량되었다는 상반된 보고도 있다.

石館¹²)은 다량의 DMA와 아질산염을 함유한 식품을 동시에 섭취할 경우, 위 내에서 NA의 생성 가능성은 매우 높다고 하였다. 또 Yu 등¹³)과 Armstrong과 Eng¹⁴)는 중국의 서부지방에서 주로 섭취되고 있는 염장어는 중국인에게 비인후암의 높은 발병과 밀접한 관련이 있으며, 그 원인물질이 염장어 중에 존재하는 휘발성 NA라고 지적하고 있다. 비록 염장어의 소비가 비인후암 및 기타 다른 형태의 암을 유발시킨다는 것을 명확하게 설명할 수는 없지만^{15,16}) 지금까지 연구된 결과로 보건데 염장어중 발암성 물질로 밝혀진 것은 휘발성 NA밖에 없다. 염장 및 염건품중 NA에 관한 국내 연구로서는 성¹⁷), 김과 오¹⁸), 성 등¹⁹) 및 임 등²⁰)의 연구가 있다.

본 실험은 우리나라 사람들이 예부터 부식으로 즐겨 먹어온 염건조기(굴비)의 식품위생학적인 안전성 검토를 위한 일환으로 현재 소비되고 있는 시판굴비와 참조기를 원료로하여 식염의 종류, 염장방법 및 저장방법 등의 조건을 달리하여 굴비를 가공할 경우 발암성 NA의 생성에 어떤 영향이 있는가를 실험하였다.

재료 및 방법

1. 실험재료

시판 굴비는 여수, 순천 및 진주 지역의 시장에서

유통되고 있는 굴비를 구입한 후 내장 및 껍질을 제거하여 육질부만 취하여 분석용 시료로 사용하였다.

시료는 서해안 근해에서 어획한 참조기(*Pseudosciaena manchurica*, 체장: 19~24cm, 체중: 70~85g)를 진주 중앙시장에서 구입하여 빙장한 상태로 실험실로 운반하여 생시료는 내장 및 껍질을 제거한 후 균질화하여 폴리에틸렌으로 2중 포장하여 -35 $^{\circ}$ C의 냉동고에 저장해 두고 실험용 시료로 사용하였다.

염장용 시료는 마른간법과 물간법으로 하였으며, 마른간법 시료는 참조기를 플라스틱 용기(420 \times 310 \times 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 침지시켜 3일간 염장하였다.

굴비시료는 염장시료를 새끼줄에 매달아 온도 20 \pm 2 $^{\circ}$ C, 습도 55~60%에서 15일간 음건하였으며, 저장용 시료는 굴비시료를 창호지로 2중포장하여 15 \pm 2 $^{\circ}$ C의 저장고에 저장해 두고 각각 20일 및 40일에 시료를 채취하여 생시료와 동일하게 처리한 후 실험에 사용하였다.

2. NA의 분석 및 동정

시료의 추출은 Hotchkiss 등²¹)의 방법을 개량한 Sung 등²²)의 방법으로 수증기 증류법에 따라 추출하였다. 즉 25g의 시료에 N-nitrosodibutylamine(NDBA)을 내부 표준액으로 10 μ g/kg을 가한 후 증기발생장치를 이용하여 증류물이 150ml가 될 때까지 추출하여 pH 1로 조절한 후 dichloromethane(DCM, 60ml \times 3)으로 이행시켜 망초로 탈수시켰다.

상기 DCM 추출물을 모두 합하여 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 칼럼을 이용하였고, He 가스의 유속은 25ml/min, injection port의 온도는 180 $^{\circ}$ C, pyrolyzer 온도는 550 $^{\circ}$ C, interface 온도는 200 $^{\circ}$ C, 압력은 1.9 torr로 하였다.

상기 GC-TEA의 조건하에서 7종의 표준물질[NDMA; 12.5 μ g/ml, NDEA; 11.4 μ g/ml, NDPA; 6.22 μ g/ml, NDBA; 7.16 μ g/ml, N-nitrosopiperidine(NPIP, 8.25 μ g/ml), N-nitroso-

pyrrolidine(NPYR, 6.83 μ g/ml), N-nitrosomorpholine(NMOR, 10.3 μ g/ml)]의 분리 여부를 시험하였고, NA의 동정은 GC-TEA의 chromatogram에서 머무름 시간이 표준물질의 NA와 동일한 peak를 co-injection하였고, 상기 Kuderna-Danish 장치에서 농축한 시료액을 3시간 30분간 UV를 조사한 후 시료 분석시와 동일하게 GC-TEA에 주입시켜 NA를 동정하였다.

결과 및 고찰

1. NA의 검출 및 동정

NA 분석시 10 μ g/kg의 NDBA를 내부 표준용액으로 첨가하여 회수율을 시험한 결과 81.9~101.3%로서 평균 92.7%였다. 표준물질과 굴비 가공중 NA를 분석한 chromatogram은 Fig. 1에서 보는 바와 같이 굴비시료에서는 NDMA외에 NDEA 및 NDPA가 검출되었고 이것을 co-injection시킨 결과 이들의 용출위치가 표준물질과 동일하였다. 또 검출된 NA를 3시간 30분 동안 UV를 조사한 후의 chromatogram은 Fig. 2와 같이 NDMA, NDEA 및 NDPA가 파괴되어 흔적만 보였다. 따라서 GC-TEA

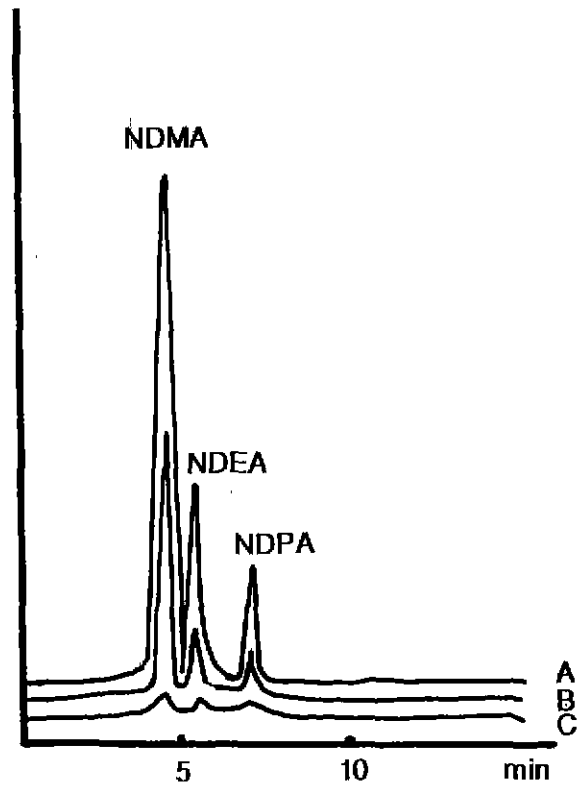


Fig. 2. GC-TEA analysis of dry salted and dried using crude salt.

- A. Authentic NDMA of 12.5 μ g/ml
- B. salted sample for 3 days
- C. UV light irradiated for 3.5 hr. from B.

chromatogram상에 NA로 추정되는 물질을 동정한 결과 굴비에서 용출된 것은 모두 NA임을 확인할 수 있었다.

2. 시판 굴비중 NA의 정량

시판 굴비중 NA분석에 대한 결과는 Table 1과 같다. 분석한 총 7종의 굴비시료에서 NDMA는 2.8~78.3 μ g/kg의 범위였으며, NDEA는 흔적량에 불과하였고 NDPA는 0~1.4 μ g/kg으로 NDMA의 함량에 비해서 아주 적은 함량이었다.

NDMA는 동일 어종인데도 불구하고 시료간에 큰 함량차를 보였다. 이런 현상은 수산식품은 아무리 신선한 상태라 할지라도 통상성분인 betaine, TMAO 및 TMA 등의 아민류가 풍부하므로 이들을 가공할 경우 TMAO는 환원되어 TMA를 생성하고 또 탈탄산 작용에 의해 DMA를 생성하므로 이들 아민류는 아질산염의 존재하에서 쉽게 니트로화되어 발암성 NA를 생성할 수 있기 때문에 수산 염건품중 NA생성은 질산염이나 아질산염의 농도에 의해 결정된다는

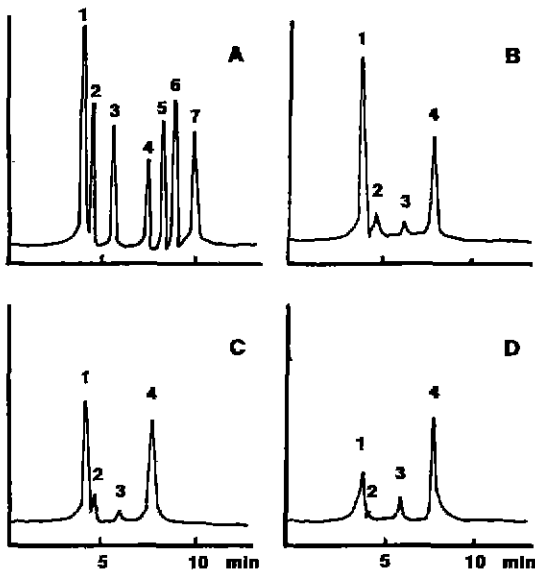


Fig. 1. GC-TEA chromatograms.

- A. Authentic N-nitrosamine(1. NDMA, 2. NDEA, 3. NDPA, 4. NDBA, 5. NPIP, 6. NPYR, 7. NMOR)
- B. Dry salted sample for 3 days with crude salt
- C. Salted and dried sample(Gulbi)
- D. Gulbi stored for 40 days

Table 1. The levels of N-nitrosamine(NA) in marketing Gulbi ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

Sample No.	NDMA	NDEA	NDPA	Recovery of NDPA (%)
I	70.5	trace	1.4	99.7
II	78.3	ND	trace	101.3
III	51.0	trace	0.6	94.2
IV	34.2	ND	trace	81.9
V	2.8	ND	ND	90.7
VI	5.5	ND	ND	86.7
VII	3.3	ND	ND	94.6

ND : not detected

사실을 알 수 있다. 또한 어육은 신선한 상태로 동결 저장되어 미생물의 활성이 억제된 상태일지라도 TMAO 환원효소에 의해 TMAO가 분해되어 TMA를 생성하고 DMA 및 formaldehyde가 생성된다고 보고되어 있다²³⁾.

수산 가공품중 NA 함량이 특히 높은 것으로 염건 품을 들 수 있으며 염건품 중에서도 중국산 염건품에 그 함량이 높았다¹¹⁾. Fong과 Chan²⁴⁾은 염건어중 NA를 분석한 결과 염건청어에 NDMA가 40~1,000 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 황조기 10~200 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 멸치 20~1,100 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 조기 20~30 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 이 검출된다고 하였다. 이외 몇몇 연구자들^{7,25)}은 어류 가공품에 NA가 높은 이유는 염장용 소금 중에 불순물로서 존재하는 질산염의 농도나 혹은 염장과정중 *Staphylococcus* 등과 같이 질산염을 환원시킬 수 있는 미생물의 오염 때문이라 하였다. 성 등²⁶⁾은 신선한 상태의 해산어류에서는 NA가 거의 검출되지 않으나 가공처리된 어육에서 NA가 검출되는 이유는 농작물의 다수확을 위해 사용된 과량의 질소시비와 공업 용수 중의 질소 유도체가 하천으로 유입되어 해수의 질산성 및 아질산성 질소의 농도를 상승시키고 이러한 환경에서 서식한 어패류는 질산염 및 아질산염의 체내 축적이 불가피하며 이들 전구물질이 굴비배육 중의 아민류와 반응

하여 NDMA를 생성한다고 보고한 바 있다. 이외에도 어종, 원료를 수세할 때 사용하는 물, 염장시 사용되는 소금 또는 용기, 건조장의 오염 정도와 건조조건 및 저장실의 조건 등도 질산염 및 아질산염 유입의 중요한 인자라고 생각된다.

3. 굴비 가공중 NA의 변화

염건조기(굴비) 가공중 NDMA, NDEA 및 NDPA의 변화는 Table 2, 3, 4와 같다. 생시료에서는 NA가 전혀 검출되지 않았으나 염장, 건조 및 저장중 NDMA, NDEA 및 NDPA가 검출되었다. Table 2에서 보는 바와 같이 굴비 가공중 NDMA는 계속해서 감소하는 경향을 보여 염장직후 27.6~37.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 의 범위로 물간법에 비해서 마른간법, 정제염에 비해 천일염으로 염장한 시료에서 NDMA의 함량이 다소 높게 나타났다. 15일 건조 후에는 급격하게 감소하여 6.7~11.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 의 범위를 나타내었고, 40일간 저장한 시료에는 2.8~4.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 염장직후에 비해 무려 86.7~90.6%가 감소된 현상을 보였다. 이 같은 결과는 사용한 천일염에 질산염과 같은 NA의 전구물질이 정제염에 비해 높게 함유되어 있기 때문이라 생각된다. Table 3에서 NDEA의 변화는 염장 직후에 흔적량~3.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 NDMA에 비해 훨씬 적은 양이었으나 NDMA처럼 건조 및 저장중 점차 감소하여 저장 40일 이후에는 모든 시료군에서 흔적량이었다.

NDPA는 NDMA 및 NDEA의 함량변화와는 반대경향을 보였다. 즉 염장용 소금의 종류나 방법에 관계없이 염장 3일째에 흔적량~2.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 였던 것이 건조 중에는 불검출~0.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 감소하다가 저장중 다시 증가하는 불규칙적인 증가경향을 보여 저장 40일 이후에는 1.5~4.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 의 범위로 염장직후에 비해 최고 3.1배가 증가되었다(Table 3). 이상의 결과에서 NDMA 및 NDEA가 감소하는 반면에 NDPA만이 가공 및 저장중 증가하는 현상을 보인 것

Table 2. Changes of N-nitrosodimethylamine(NDMA) levels in yellow corvenia during its processing and storage ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

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	37.4	11.1	4.6	4.3
	Pure NaCl	29.7	7.1	3.6	2.8
Brine salting	Crude salt	32.3	9.7	4.5	4.3
	Pure NaCl	27.6	6.7	3.1	2.8

raw sample : Not detected

Table 3. Changes of N-nitrosodiethylamine(NDEA) levels in yellow corvenia during its processing and storage

Salting method	Kind of salting salt	Salting for	Salted and drying for	Storage period(days)	
				20	40
Dry salting	Crude salt	3.0	2.5	2.3	trace
	Pure NaCl	3.1	1.0	trace	trace
Brine salting	Crude salt	trace	1.6	1.7	trace
	Pure NaCl	trace	trace	trace	trace

raw sample : Not detected

Table 4. Changes of N-nitrosodipropylamine(NDPA) levels in yellow corvenia during its processing and storage

Salting method	Kind of salting salt	Salting for	Salted and drying for	Storage period(days)	
				20	40
Dry salting	Crude salt	2.2	0.7	2.4	3.5
	Pure NaCl	1.6	ND	1.4	1.5
Brine salting	Crude salt	1.4	0.6	2.7	4.3
	Pure NaCl	trace	ND	1.2	2.7

raw sample : Not detected

은 dipropylamine(DPA)이 DMA에 비해 니트로화되는 속도가 느리기 때문이라 생각된다.

식품 중에서 검출되는 NA는 주로 NDMA, NDEA, NDBA, NPYR 및 NPIP 등²⁷⁾이며, 특히 어류 가공품에는 NDMA가 주로 검출되나⁶⁾, NPYR 및 NDEA가 검출되었다는 보고도 있다^{28,29)}. 본 실험에서 검출된 NDMA는 원료 중에 존재하는 TMAO가 환원되면서 생성된 DMA와 조기의 서식처 주변의 오염 등으로 인해 시료 중의 질산염이 굴비의 가공 중 환원되어 아질산염을 생성하여 이들 전구물질의 상호 반응으로 NDMA가 생성된 것으로 생각된다. 성 등³⁰⁾은 굴비 가공중 NDEA 및 NDPA가 생성된 것은 조기배육 중에 존재한 triethylamine oxide 및 tripropylamine oxide가 굴비 가공중 분해되면서 diethylamine(DEA) 및 DPA를 생성하였거나 또는 굴비 가공 및 저장중 여러 가지 효소에 의해 유리아미노산이 탈탄산되어 생성된 상기의 아민으로부터 NDEA 및 NDPA가 생성된 것이라 추정하였다. 본 실험결과 역시 상기의 메카니즘이나 혹은 굴비가 백색육 어류중 지방의 함량이 비교적 높기 때문에 특히 콜레스테롤의 기본구조가 되는 tetracycline이 가공 후기에 분해됨에 따라 NDPA의 전구체 역할을 한 것으로 추정된다.

성 등¹⁹⁾은 우리 나라 수산 건제품 중의 NA 생성요

인을 규명하기 위하여 시판 소건품 10종, 조미건제품 1종, 자건품 3종, 염건품 1종, 동건품 1종 및 해조류 2종에 대하여 실험한 결과 NDMA만 검출되었고, 그 농도는 시료간에 대차를 보여 건조 해조류 및 건조해삼에서는 전혀 검출되지 않았으나 건조가오리, 건조명태, 건조오징어, 굴비 및 소건새우 등에서는 2.8~86.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 그외 시료에서는 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 미만의 범위로 검출되어 어중에 따른 차이뿐만 아니라 동일어종 간에도 함량에 큰 차이를 보였는데 이는 건조조건이 NDMA 생성의 주된 요인이라고 보고하였다. Sen 등⁶⁾은 해산식품과 그 가공품중 NA를 분석한 결과 신선어에서는 NA가 검출되지 않았으나 통조림에서는 16종의 시료에서 11종, 염장어에서는 18종 중 16종의 시료에서 NDMA가 검출되었는데 비교적 훈제품과 염장어에서 높게 검출된다고 보고하였다. 굴비 가공중 NA의 생성에 관한 성¹⁷⁾의 연구에 의하면 참조기에서는 NDMA, NDEA 및 NDPA가 전혀 검출되지 않았으나 가공과정중 점차 증가하는 경향을 보여 저장 30일 이후에 NDMA는 27.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$, NDEA는 5.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$, NDPA는 7.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 의 함량으로 염장 직후에 비해 각각 2.7배, 2.1배, 4.5배 증가하였으며, 또 굴비에서 분리한 균으로부터 NA 생성 유무를 실험한 결과 굴비배육중 NA의 주된 요인은 NA의 전구물질인 아민류가 풍부하다는 것과 식염 중에 함

유된 질산염이 *Staphylococcus aureus* 및 *Staphylococcus epidermidis* 등과 같은 세균에 의해 환원되어 아질산염을 생성하고 이것이 제2급 아민과 반응하기 때문이라고 보고하였다. 그러나 비병원성 세균중 *Rhizopus oryzae*, *Streptococcus cremoris*, *Saccharomyces rouxii* 등은 NA의 분해능을 가지고 있으며 특히 *R. oryzae*는 NDPA의 80%, NPIP의 40%, NDEA의 25%, NDMA의 10%를 분해시키며, *Strept. cremoris* 및 *S. rouxii*는 NDPA에 대해서 각각 70%, 50%를 분해시킨다는 상반된 보고도 있다³¹⁾.

본 실험의 결과는 상기 보고와는 증감 패턴이 상이하나 검출된 NA의 종류는 동일하였다. 이 같은 현상은 첫째, 물간법으로 제조한 굴비에 비해 마른간법으로 제조한 굴비시료에서 NA의 함량이 낮은 것은 물간법이 마른간법과는 달리 수분의 재첨가 과정이 있어 과수분에 의해 니트로화가 다소 억제되었거나 혹은 NA가 수용성이라 염장중 NA의 일부가 염장용수로 이행된 결과라 생각된다. Harada³²⁾는 NA의 미생물적 감소라는 보고에서 NDMA와 NDPA의 분해가 각각 20°C 및 30°C 부근에서 잘 일어난다고 하였는데 본 실험의 결과와 비교해 볼 때 건조실의 온도가 20±2°C의 조건이었으므로 염장시 굴비육 중에 다량으로 생성된 NA가 다소간 분해된 것으로 판단된다. 둘째, 저장시 창호지를 이용하여 2겹으로 포장하였기 때문에 저장중 탈수 및 탈지의 영향으로 세균의 생육 패턴에 변화를 주어 NDMA의 생성이 더 이상 진행되지 않았으며, 또 밀폐된 저장실내에서는 환원적 탈니트로화 현상이 우세하여 NA가 일부 분해되고 그 전구물질의 일종인 질산염이 증가된 것으로 판단된다³³⁾. 그러나 저장시료에 비해 염장직후 굴비시료의 알칼리도가 더 높았는데도 불구하고 NA의 생성이 급증한 것은 호염성 세균의 생육에 적절한 수분을 함유하고 있어 니트로화가 쉽게 일어났기 때문이라 생각된다. 셋째, 굴비 가공 및 저장중에 NA가 감소된 또 다른 이유로 휘발성 NA의 특성을 들 수 있는데, NA는 수용성 및 지용성의 양친매성 성질을 지니고 있으므로³⁴⁾ 지질의 산화에도 관련이 있을 것으로 판단된다. 민 등³⁴⁾은 굴비육의 지방은 건조됨에 따라 근육이 수축되면서 지방이 표피쪽으로 이동되는데 이때 지방은 액체 상태로 이동되어지고³⁵⁾ 표피로 이동된 지방의 일부는 표피 밖으로 유출되고 공기와 접촉하여 산화된다고 보고하였는데, 이는 본 실험의 굴비 저장시 창호지 포장에 의해 굴비육 중의 지방이 어체 외부로 유출될 때 지질의 이동과 함께 NA도 다소 이행된 것이라 사료된다. 굴비의 가공 및 저장 중 NA의 생성이

불규칙한 것은 NA생성의 촉매 및 저해인자는 식품중에 함시 공존하므로 전구물질이 다량으로 존재한다고 해서 반드시 NA가 많이 생성된다고 단정할 수도 없을 뿐만 아니라 식품의 성분조성에 따라 여러 가지 반응이 수반되므로 생성된 NA가 분해될 수 있으며, 또 지질이 공존할 경우에는 NA생성에 특이한 현상을 보인다는 것을 알 수 있었다. 본 실험에서 염건조기의 가공 및 저장중 NA의 생성을 밝힌 결과 정제염을 이용하여 물간법으로 제조하는 것이 NA 생성을 최소화시킬 수 있다는 결론을 얻었다.

요 약

N-nitrosamine(NA)은 식품뿐만 아니라 생활환경 중에 널리 분포하고 있는 발암성 물질이라는 점에서 관심이 집중되는 바 우리나라 수산가공품의 대표적 염건품인 굴비의 가공방법이 NA의 생성에 어떤 영향을 미치는가를 실험하였다.

시판굴비 7종에서 NDMA, NDEA 및 NDPA가 동정되었으며, 그 함량은 NDMA가 2.8~78.3µg/kg, NDEA가 흔적량, NDPA가 0~1.4µg/kg의 범위로 검출되었다. 본 실험에서 제조한 염건조기의 가공 및 저장중 생시료에서는 NA가 전혀 검출되지 않았으나 NDMA는 염장 직후에 27.6~37.4µg/kg 범위였다가 건조 및 저장중 점차 감소하여 저장 40일 후에는 2.8~4.3µg/kg이었다. NDEA는 NDMA와 비슷한 경향으로 감소하였다. NDPA는 NDMA, NDEA와 반대경향으로 염장 직후 흔적량~2.2µg/kg이었다가 저장 40일 후에 1.5~4.3µg/kg의 범위였다. 굴비 가공 및 저장시 NA의 생성을 최소화시키기 위해서는 마른간법보다는 물간법이, 천일염을 이용하는 것보다는 정제염으로 염장한 굴비에서 다소 낮게 나타났으며, 정제염을 이용하여 물간법으로 가공하는 것이 가장 효과적이었다.

감사의 말

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

참고문헌

1. Magee, P. N. and Barnes, J. M. : Some toxic properties of dimethylnitrosamine, *Br. J. Ind. Med.*, 11, 167 (1954).

2. Ender, F., Harve, G., Helgebostad, A., Koppang, N., Madsen, R. and Che, L. : Isolation and identification of hepatotoxic factor in herring meat produced from nitrite preserved herring. *Naturwissenschaften*, 51, 637 (1964).
3. Neurath, G. B., Dunger, F. G., Pein, D., Ambtossius, D. and Schreiber, O. : Primary and secondary amine in the human environment, *Fd. Cosmet. Toxicol.*, 15, 275 (1977).
4. 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).
5. Fine, D. H., Ruffeh, F., Lieb, D. and Rounbehler, D. P. : Description of the thermal energy analyzer(TEA) for trace determination of volatile N-nitroso compounds. *Anal. Chem.*, 47, 1188 (1975).
6. Sen, N. P., Tessier, L., Seaman, S. W. and Bad-doo, P. A. : Volatile and nonvolatile nitrosamines in fish and effect of deliberate nitrosation under simulated gastric conditions, *J. Agric. Food Chem.*, 33, 264 (1985).
7. Fazio, T., White, R. and Hoeard, J. W. : Analysis of nitrite-and/or nitrate-processed meats for N-nitrosodimethylamine, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 54, 1157 (1971).
8. Gadbois, D. F., Ravesi, E. M., Lundstrom, R. C. and Maney, R. S. : N-nitrosodimethylamine in cold-smoked sablefish, *J. Agric. Food Chem.*, 23, 665 (1975).
9. Iyengar, J. R., Panalaks, T., Miles, W. F. and Sen, N. P. : Survey of fish products for volatile N-nitrosamines, *J. Sci. Food Agric.*, 27, 527 (1976).
10. Fong, Y. Y. and Walsh, E. O. F. : Carcinogenic nitrosamines in Cantonese salt-dried fish, *Lancet*, 1032 (1971).
11. Huang, D. P., Ho, J. H. C., Gough, T. A. and Webb, K. S. : Volatile nitrosamines in some traditional Southern Chinese food products, *J. Food Safety*, 1, 1 (1977).
12. 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).
13. Yu, M. C., Ho, J. H. C., Lai, S. H. and Henderson, B. T. : Cantonese style salted fish as a cause of Nasopharyngeal carcinoma ; Report of a case control study in Hong Kong, *Cancer Research*, 46, 956 (1986).
14. Armstrong, R. W. and Eng, A. S. C. : Salted fish and Nasopharyngeal carcinoma in Malaysia, *Soc. Sci. Med.*, 17, 1559 (1983).
15. Porier, S., Ohshima, H., Hubert, A., Bourgade, M. C. and Bartsch, H. : Volatile nitrosamine levels in common foods from Tunisia, South China and Greenland, high-risk areas for Nasopharyngeal carcinoma(NPC), *Int. J. Cancer.*, 39, 293 (1987).
16. Tannenbaum, S. R., Bishop, W., Yu, M. C. and Handerson, B. E. : Attempts to isolate N-nitroso compounds from chinese style salted fish, *Natl. Cancer Inst. Monogr.*, 69, 209 (1985).
17. 성낙주 : 글비 가공중 N-nitrosamine의 생성에 관한 연구, 고려대학교 박사학위 청구논문 (1986).
18. 김수현, 오창경 : 고등어 염장중 N-nitrosodimethylamine생성 및 그의 전구물질들의 변화, 제주대학교 논문집, 36, 309 (1993).
19. 성낙주, 강신권, 이수정, 김성희 : 수산 건제품중 발암성 N-nitrosamine의 생성요인, *한국수산학회지*, 27, 247 (1994).
20. 임채영, 이수정, 이일숙, 김정균, 성낙주 : 고등어 염장중 N-nitrosamines의 생성요인, *한국식품영양과학회지*, 26, 45 (1997).
21. Hotchkiss, J. H., Barbour, J. F. and Scanlan, R. A. : Analysis of malted barley for N-nitrosodimethylamine. *J. Agric. Food Chem.*, 28, 678 (1980).
22. Sung, N. J., Klausner, K. A. and Hotchkiss, J. H. : Influence of nitrate, ascorbic acid, and nitrate reductase microorganisms on N-nitrosamine formation during Korean-style soysauce fermentation, *Food Additives and Contaminants*, 8, 291 (1991).
23. Finne, G. : Non-protein Nitrogen compounds in fish and shellfish. In *Advances in seafood biochemistry*(George, J., Flick, J. R. and Martin, R. E., editors), Technomic Press, 393 (1992).
24. Fong, Y. Y. and Chan, W. C. : Dimethylamine in Chinese marine salt fish, *Fd. Cosmet. Toxicol.*, 11, 841 (1973).
25. Crosby, N. T., Forman, J. K., Plframan, J. F. and Sawyer, R. : Estimation of steam-volatile nitrosamines in foods at the $\mu\text{g}/\text{kg}$ level, *Nature*(London), 238, 342 (1972).
26. 성낙주, 이수정, 신정혜, 김정균 : 명태의 건조중 N-nitrosamine의 생성, *한국수산학회지*, 30, 753 (1997).
27. Tricker, A. R. and Preussmann, R. : Carcinogenic N-nitrosamines in the diet: Occurrence, formation, mechanisms and carcinogenic potential, *Mut. Res.*, 259, 277 (1991).
28. Osterdahl, B. G. : Volatile nitrosamines in foods on the Swedish market and estimation of their daily intake, *Food Additives and Contaminants*, 5, 587 (1988).
29. Yamamoto, M., Iwata, R., Ishiwata, H., Yamada, T. and Tanimura, A. : Determination of volatile nitrosamine levels in foods and estimation of their daily intake in Japan, *Food Chem. Toxicol.*, 22, 61 (1984).
30. 성낙주, 이수정, 정미자 : 글비 가공중 N-nitrosamine의 생성, *J. Fd Hyg. Safety*, 12(2), 125 (1997).
31. Harada, K. and Yamada, K. : Microbial degrada-

- tion of Nitrosamines- I. Inducible breakdown of nitrosamines, *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, 45, 925 (1979).
32. Harada, K. : Microbial degradation of Nitrosamines-II. Effect of the conditions of growth and enzymic reaction on the nitrosamine breakdown, *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, 46, 723 (1980).
33. Appel, K. E., Ruhl, C. S. and Hilderbrandt, A. G. : Oxidative dealkylation and reductive denitrosation of nitrosomethylaniline *in vitro*, *Chem.-Biol. Interactions*, 53, 69 (1985).
34. 민옥래, 신말식, 전덕영, 홍윤호 : 글비 제조중 아민류, 포름알데히드 및 지방 분포의 변화, *한국식품과학회지*, 20, 125 (1988).
35. Lee, E. H., Koizumi, C. and Nakamura, S. : Studies on the taste and texture of dehydrated marine foods I. -Microscopic tracing of the migration and distribution of fat in the course of hydration, *J. Tokyo. Uni. Fish.*, 52, 129 (1966).

(1998년 8월 22일 접수)