

魚肉 熱處理 加工中の dimethylamine(DMA)의 變化

柳 炳 浩* · 李 宗 哲** · 李 應 昊*

CHANGES OF DIMETHYLAMINE (DMA) CONTENT IN FISH
MUSCLE DURING HEAT PROCESSING

Byeong-Ho RYU*, Jong-Chul LEE** and Eung-Ho LEE*

Secondary amines are known as one of the precursors of nitrosamines which are potent carcinogenic compounds of man and animals. Nitrosamines are formed when both secondary amines and nitrite are present. The nitrites are occurred naturally in vegetables, fruits and many others, and frequently used in fish product as a color fixative or a preservative.

In this paper, to know the formation of nitrosamines in fish meat, the changes of dimethylamine (DMA) content during the heat treatment such as drying, roasting and fish cake processing are discussed. The results showed that generally DMA increased considerably during heat processing. During drying, DMA in cuttle fish increased 16 times higher, while in Alaska pollack doubled than the fresh. In the roasted mackerel, the DMA content appeared 6 times higher than the fresh, while 9 times higher in canning. In fish cake from yellow corvenia, DMA increased 4 times higher than the fresh. On the contrary diethylamine and diphenylamine were not found in this experiment.

緒 言

各種 食品中에 存在하는 第二級아민은 강한 發癌性 物質인 nitrosamine의 前驅物質로 알려져 있다. 이 nitrosamine은 第二級아민과 亞窒酸鹽이 反應하여 生成된다고 報告하였다(Iwada and Tsuda, 1969). 食品에 있어서 一般的으로 아민은 海産魚類의 通常成分이며, 熟成 또는 變敗過程中에 微生物 또는 酵素作用에 의하여 生成된다. 한편, 窒酸鹽은 微量이지만 飲料水中에도 存在하므로 飲料水를 통하여 極微量이지만 窒酸鹽은 各種 食品中에 供給되게 된다. 植物性 食品은 이 以外에도 土壤에서 吸收된 微量의 窒酸鹽을 含有하며, 動物性 食品은 微量의 窒酸鹽이 飲料水에 의하여 供給되는 以外에 意識적으로 窒酸鹽을 添加하는 수가 있어 問題가 되고 있다.

Magee와 Hultin (1962)은 흰쥐의 飼料에 dimethylnitrosamine (DMNA)을 2~5ppm 混合하여 飼育한 結果 肝, 腎臟, 肺등에 癌이 誘發되었다고 報告하였다. 그리고 海産動物中의 dimethylamine (DMA)의 生成機構는 잘 알려져 있지 않지만 Amano등 (1963)은 formaldehyde(FA)가 많은 各組織 및 器官에는 DMA도 많다고 報告하였으며, Vasisey (1956)는 試驗官內에서 trimethylamine oxide (TMAO)가 cysteine에 의하여, 환원되어 多量의 trimethylamine (TMA)이 生成되는데 이 때 약간 量의 FA와 DMA가 生成된다고 報告하였다 (Yamada, 1968). Kawamura등 (1971)은 食品中 第二級아민의 分布에 대하여, Sakai와 Tanimura (1971)는 食品中에서 檢出된 nitrosamine에 대하여 報告하였다. Yim등(1973)은 各種 市販食品의 DMA含量을 調査報告하였으며 Kim(1973)은 市販 魚類의 DMA含量에 대하여 報告하였다. Ito등(1971)은 고등어, 오징어, 가자미를 焙燒시켰을 때 第二級아민의 增加率은 20분만에 最高에 도달하고, 그 後 점차 감소하였다고 報告하였다.

* 釜山水産大學 食品工學科, Dept. of Food Science and Technology, Pusan Fisheries College

** 釜山市衛生試驗所, Busan Hygenic Laboratory

本實驗에서는 水産食品 加工中에 發癌性이 있는 nitrosamine의 生成可能性에 對한 基礎資料를 얻기 위하여 우선 乾燥, 焙乾, 凍조림, 어묵(kamaboko)등 魚肉熱處理加工中의 nitrosamine의 前驅物質인 DMA의 變化를 實驗하였다.

實驗 方法

1. 材 料

1973年 11月 釜山魚貝類組合에서 購入한 鮮度좋은 高등어 *Scomber japonicus*, 피등어꼴뚜기 *Ommastrephes sloani pacificus*, 참조기 *Pseudosciaena manchurica* 및 冷凍한 명태 *Theragra chalcogramma* 등을 購入하여 試料로 하였다.

2. 乾製品製造

(1) 試料處理

各 試料는 Fig. 1의 (a)와 같이 處理하여 2群으로 나누고, 1群은 生試料로 하고, 나머지 1群은 製品加工用(동조림, 어묵, 焙乾) 試料로 하였다.

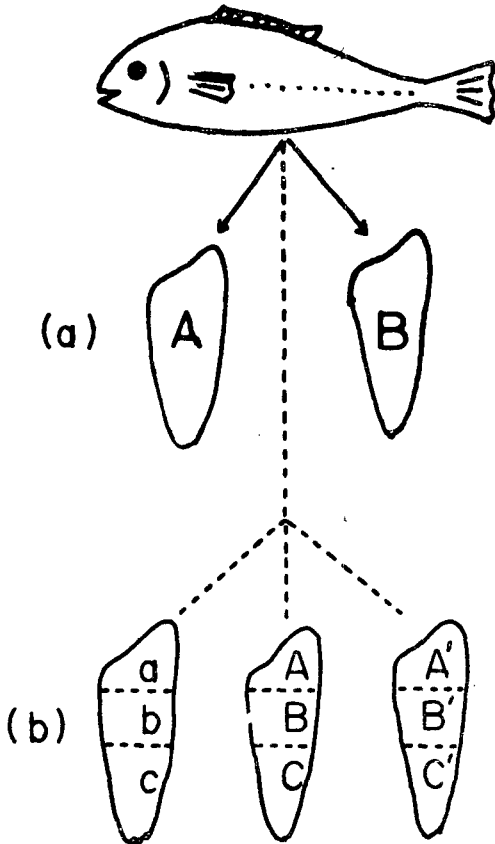


Fig. 1. Treatment of samples.

- (a) A: raw sample B: sample for processing
 (b) { a, B, C': raw sample
 { A, B', c: sample for hot-air dehydration
 { A', b, C: sample for sun drying

한편 乾製品 試料는 個體差를 考慮하여 fillet를 Fig. 1의 (b)와 같이 3群으로 나누어 1群은 生試料, 나머지 1群은 天日乾燥試料 또 1群은 熱風乾燥試料로 하였다.

(2) 乾製品 製造

天日乾燥: Fig. 1과 같이 處理한 試料를 나일론 그물을 간 tray위에 얹어 常溫(15~20℃)에서 3日間 乾燥하였다. 이 때 夜間에는 냉장고(0~5℃)에 保存하였다.

熱風乾燥: cabinet型 熱風乾燥機를 使用하여 熱風溫度 45±2℃, 風速 3m/sec에서 7時間 乾燥하였다.

焙乾: stainless steel pan에 試料를 얹어, 육의 中心溫度가 113℃될 때까지 20分間 焙乾하였다.

어묵(kamaboko) 製造: Kim과 Lee(1972)의 方法에 準하여 試料를 fillet로 한 다음 칼로 肉을 採取하였다. 이육을 다시 칼로 잘게 끊어 2~3℃로 冷却한 水道水를 肉에 對하여 10倍量 加하여 8回 反復 水洗한 다음 網目이 고운 망사주머니에 넣어 壓搾脫水하였다. 脫水한 육은 chopper로 다시 육을 細切한 다음 大型 磁製 막자사발로 고기갈이를 하였다. 고기갈이 操作이 끝난 고기풀은 Fig. 2에서와 같은 stainless製 成型器에 氣泡가 생기지 않게 채워 양쪽 두껍을 달고, 노끈으로 단단하게 묶어서 autoclave를 使用하여 90℃에서 증기로 20分間 加熱한 후 冷却하여 試料 어묵으로 使用하였다.

보일드 동조림 製造: 試料의 頭部 및 內臟을 除去한 후 脫血하기 위하여 數回 水洗한 다음 15~16βé 소금 물에 5分間 浸漬시킨 후 脫水하여 4號缶(안지름 74.1 mm, 높이 113.0mm, 부피 454.4ml)에 充填한 다음 密封하여 104℃에서 45分間 加熱殺菌한 다음 冷却하여

試料통조림으로 하였다.

3. dimethylamine(DMA)의 定量

試料를 一定量 精秤하여 DMA의 抽出溶媒로서 $C_2H_5OH : IN HCl(1 : 1)$ 混合液 50ml를 加하여 約 1分間 homogenizer로 均質化시킨 다음 3000 rpm에서 遠沈하고 沈澱物은 다시 위와 같은 方法으로 2回反復 抽出하여 그 上澄液을 모두 合하였다. 이 上澄液에 10N NaOH 10ml와 消泡劑로서 silicone油 약 2~4방울을 加하여, 수증기 증류하여, IN HCl 10ml에 吸收시켜 50 ml로 하였다. 이 溶液 一定量을 精確하게 取하여 $CS_2 : CHCl_3 (5 : 95)$ 10ml와 40% NaOH: 28% $NH_4OH(1 : 1)$ 0.2ml를 加하여 分液 釜에서 約 2분간 混는다. 다음 여기에 Cu-reagent[20%구연산: 28% $NH_4OH(3 : 2)$ 의 混合液] 50ml에 황산구리 0.4g를 용해시킨 溶液 1ml를 加하고 數秒間 混은 후 다시 30% 亞산 1ml를 加하여 數秒間 混은 다음 靜置하여 chloroform 層만 取하여 無水황산나트륨 0.4g를 加하여 脫水한 후 435nm에서 吸光度를 測定하여 比色定量하였다.

標準物質로는 dimethylamine 鹽酸鹽(和光紙藥社製)을 증류수로 희석하여 앞에서 記述한 바와 같은 方法으로 發色시켜 吸光度를 測定하였으며 檢量曲線은 Fig. 3과 같다.

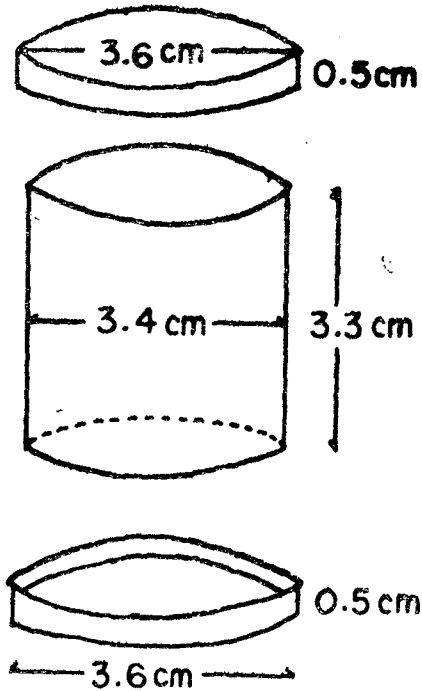


Fig. 2. Molding set of brayed meat.

4. 第二級아민의 同定

(1) 第二級아민의 니트로소화

dimethylamine의 定量法과 同一한 方法으로 抽出한 檢液 30ml를 3ml까지 減壓濃縮하여 2ml를 取하고 60%亞窒酸나트륨 2ml, 冰醋酸 2ml를 加하여 30℃에서 30分間 加溫後 20%슬파민酸 溶液 8ml를 加하고 振盪後 30分間 放置, 30%水酸化나트륨 溶液 13ml, 鹽化나트륨 2g를 加하고 dichloromethane 30ml로 抽出後 dichloromethane層을 無水황산나트륨으로 脫水하여 50~55℃의 水浴에서 0.5ml까지 濃縮하여 薄層크로마토그래피用 檢液으로 하였다.

(2) nitrosamine의 薄層 chromatography (TLC) 실리카겔 G를 使用하여 n-hexane: ether: dichloromethane (4:3:2)混液으로 展開槽에서 展開한 後 30%醋酸을 분무하고 10分間 紫外線(2536Å)을 照射하여 未反應 第二級아민을 分解시키고 ninhydrin試藥을 분무하여 나타나는 斑點을 확인하여 同定하였다.

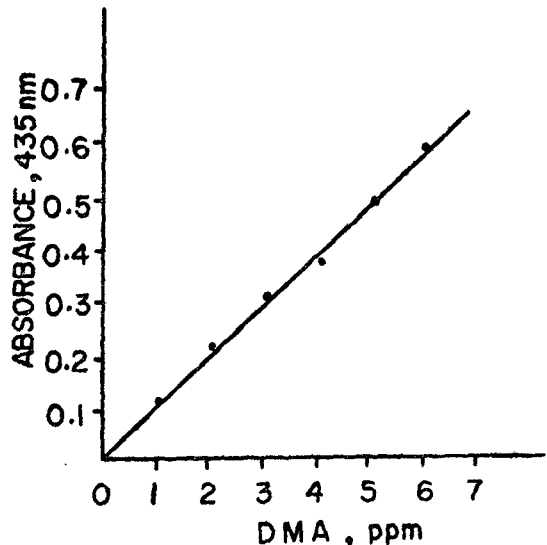


Fig. 3 Calibration curve of dimethylamine.

結果 및 考察

1. 第二級아민의 同定

生試料 및 熱處理 加工中에 第二級아민의 種類를 確認하기 위하여 試料와 標準 dimethylnitrosamine, diethyl-

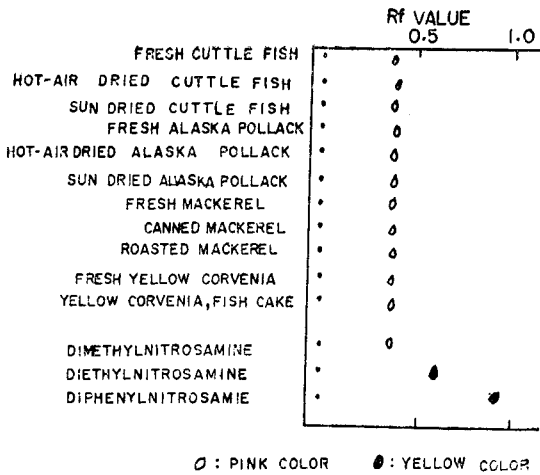


Fig. 4. Thin-layer chromatograms of authentic nitrosamines and nitrosated secondary-amines obtained from samples.

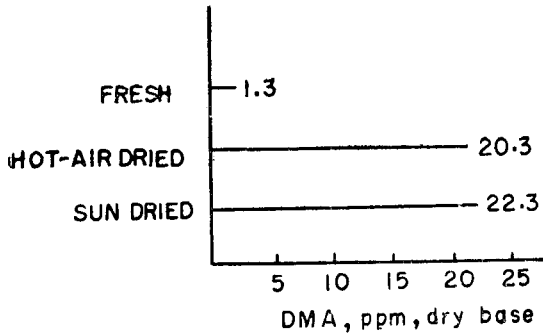


Fig. 5. Changes of DMA content in cuttle fish during drying.

nitrosamine, diphenylnitrosamine을 동시에 TLC로分離한結果 試料에서는 dimethylamine만 檢出되었고, diethylamine, diphenylamine은 檢出되지 않았다(Fig. 4). Ito등(1971)은 연어보일드 통조림, 참치보일드 통조림, 고등어 調味통조림, 乾燥정어리, 연어알등은 DMA만이 檢出되었으며, 굴 통조림에서는 diethylamine 및 diphenylamine만 檢出되었다고報告하였다.

本實驗 結果에서도 고등어 보일드통조림에서는 DMA만 檢出되었으므로 Ito등(1971)의 고등어 調味통조림과 비슷한 結果였다.

2. 熱處理 乾燥中の dimethylamine의 變化

피등어끓뚜기 및 명태 乾燥中の DMA量의 變化: 鮮도가 좋은 피등어끓뚜기와 北洋産 冷凍명태를 試料로 個體差를 고려하여 Fig. 1 b와 같이 3群으로 나누어 1群은 生體試料 나머지 2群中 1群은 天日乾燥, 1群은

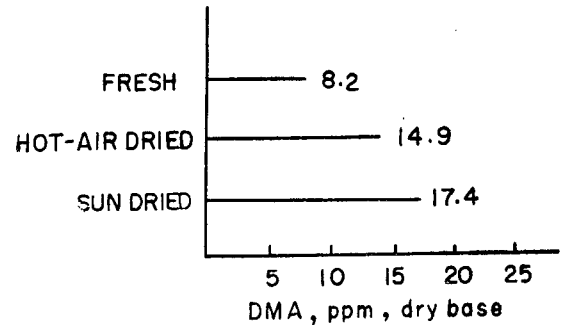


Fig. 6. Changes of DMA content in Alaska pollack during drying.

熱風乾燥 試料로하여, 乾燥中の DMA量의 變化를 測定한 結果는 Fig. 5, 및 Fig. 6과 같다.

Fig. 5 및 Fig. 6에서 보던 피등어끓뚜기와 冷凍명태는 모두 生試料에 比하면 DMA가 월등히 增加하였다는 것을 알 수 있다. 피등어끓뚜기는 天日乾燥中 生試料의 16.6배, 熱風乾燥中 15.1배 그리고 명태는 天日乾燥中 2.1배, 熱風乾燥中 1.8배로 增加하였다. Kawamura 등 (1971)도 오징어 乾燥中 DMA가 현저하게 增加된다고 報告하였다.

고등어 焙乾中の dimethylamine量의 變化: 고등어 乾乾中の DMA變化를 같은 個體를 試料로하여 測定한 結果는 Fig. 7과 같다. Fig. 7에서 보던 乾燥物에 대하여 生試料는 0.3ppm이었고, 焙乾한 것은 1.9 ppm으로서 焙乾中 6.3배 增加하였다, Kawamura등(1971)도 고등어를 焙乾하였을 때 焙乾中에 DMA가 현저하게 增加한다고 報告하였다.

고등어 통조림 加工中の dimethylamine量의 變化: 個體差를 고려하여 fillet로 하여 各 個體에서 한쪽 fillet씩 모아 2群으로 나누어 1群은 生試料, 나머지 1群은 통조림用 試料로 하여 實驗한 結果는 Fig. 7에서 보던 乾燥物에 대하여 生試料는 0.3 ppm, 통조림 試料는 2.9 ppm으로서 통조림 加工 中 9.7배 增加하였다.

Kawamura(1971)등도 역시 통조림 加工中 현저하게 DMA가 增加한다고 報告하였는데, 個體의 差異 및 水分

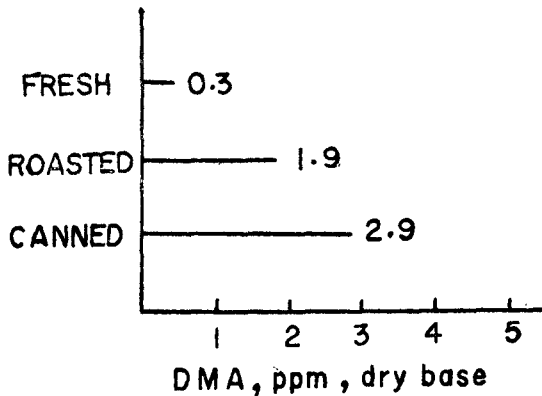


Fig. 7. Changes of DMA content in mackerel during roasting and canning.

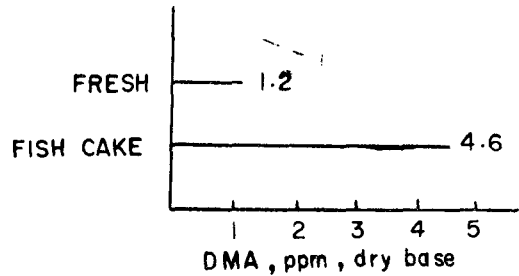


Fig. 8. Changes of DMA content in yellow corvenia during fish cake processing.

含量과의 關係는 고려하지 않았다.

조기 어묵 加工中の dimethylamine 量의 變化: 鮮도가 좋은 조기를 試料로 하여 역시 個体に 따른 含量差異를 고려하여 各 個体を fillet로 만들어 2群으로 나누어, 1群은 生試料用, 나머지 1群은 어묵 加工用 試料로 하였다. 어묵 加工에 있어서는 食鹽以外的 副原料 및 調味料는 使用하지 않았다.

조기 生肉中の DMA 含量은 Fig. 8과 같이 乾質物에 대하여 1.2ppm이었고, 어묵中の DMA 含量은 4.6ppm으로, 어묵 加工中 3.8倍增加하였다.

要 約

熱處理 加工中の 發癌性이 있는 nitrosamine의 前驅物質이 되는 dimethylamine(DMA)의 含量 變化를 實驗하였다.

新鮮한 魚肉中の DMA 含量은 명태가 피등어꼴뚜기, 조기, 고등어 보다 월등하게 많았다.

熱處理 加工中の DMA 量의 變化를 보면 生試料에 比하여 명태는 熱風乾燥中 1.8倍, 天日乾燥中 16.6倍 增加하였다.

고등어는 焙乾中에 6.3倍, 통조림 加工中에는 9.5倍 DMA 含量이 增加하였다. 한편 명태, 피등어꼴뚜기, 조기, 고등어 肉에서는 dimethylamine, diethylamine은 檢出되지 않았다.

謝 辭

本 實驗에 協助하여 주신 釜山市衛生試驗所 李秉圭·金珍源 그리고 釜山水產大學 食品工學科 金洙賢, 하진환, 오후규, 조갑숙에게 謝意를 표한다.

文 獻

- Amano, K., K. Yamada and M. Bito(1963): Contents of formaldehyde and volatile amines in different tissues of gadoid fish. Bull. Japan. Soc. Sci. Fish. 29(9), 860—864.
- Ito, Y., H. Sakata, H. Takada, A. Tanimura (1971): Studies on nitrosamines in food (7). Increment of secondary amines in foods by cooking or processing. J. Food Hyg. Soc. Japan. 12(5), 404—407.
- Iwaida, M. and T. Tsuda(1969): On the nitrosamines in foods. J. Food Hyg. Soc. Japan. 10(2), 59—67.

- Kawamura, T., K. Sakai, F. Miyazawa, H. Wada, Y. Ito and A. Tanimura(1971): Studies on nitrosamines in foods(5). Distribution of secondary amines in foods(2). J. Food Hyg. Soc. Japan. 12(5), 394—398.
- Kim, B. S. and E. H. Lee(1972): Processing of steamed fish cake from carp meat. Bull. Korea. Fish. Soc. 5(3), 97—103.
- Kim, K. H. (1973): Studies on nitrosamines in foods(1): Distribution of secondary amines in raw marine fishes. Bull. K. H. Pharma. Sci. 1, 31—35.
- Magee, P. N. and Hultin(1962): Toxic liver injury and carcinogenesis. Methylation of rat-liver slices by dimethylnitrosamine. Biochem. J. 83, 114—121.
- Sakai, A. and A. Tanimura (1971): Studies on nitrosamines in foods(1). In vitro and in vivo formation of dimethylnitrosamine. J. Food Hyg. Soc. Japan. 12(3), 170—176.
- Yamada, K. (1968): Post-mortem breakdown of trimethylamine oxide in fishes and marine invertebrates. Bull. Japan. Soc. Sci. Fish. 34(6), 541—551.
- Yim, T. K., M. C. Yoon and S. P. Kwon (1973): Studies on nitrosamines in foods. The distribution of secondary amines and nitrates: Korean J. Food. Sci. Technol. 5(3), 169—173.