

## 멸치젓의 질산염, 아질산염 및 질산아민의 분석

이 재 성

영남대학교 식품가공학과  
(1981년 11월 20일 수리)

### Determination of Volatile Nitrosamines from Fermented Anchovy Sauce

Jae-Sung Lee

Department of Food Science and Technology, Yeungnam University

(Received November 20, 1981)

#### Abstract

An attempt to detect and determine volatile nitrosamines from fermented anchovy sauce was made by use of GC-TEA. Nitrates and nitrites content were also determined by standard AOAC method. The results showed that only very low level of dimethylnitrosamine (less than 1 ppb) was detected. The nitrates and nitrites content were also very low.

#### 서 론

1954년<sup>(1)</sup> 및 1956년<sup>(2)</sup> Barnes 등에 의하여 실험동물에 DMN(dimethylamine)을 투여 하였을 때 간암을 유발한다는 보고가 있은후 질산아민(nitrosamines)의 유독성에 관한 연구가 본격화 되었다. 그후 Ender<sup>(3)</sup> 등이 아질산나트륨(sodium nitrite)를 사용하여 저장한 정어리 사료를 먹인 잉크와 기타 반추동물에 심한 간질환을 유발한다는 사실을 보고하고 이들 유독성 정어리를 사료로 부터 DMN을 분리, 동정하게 됨으로서 식품중에서도 질산아민이 생성될 가능성이 확실시되었다. 특히 1965년 이후 본격적으로 시도된 식품으로부터의 질산아민 검출에 대한 연구결과 여러 식품으로부터 수종의 질산아민이 정량분석 되었는데 이중에는 치즈나 수산가공품과 같이 아질산 나트륨을 첨가하지 않은 식품에서도 질산아민이 소량이나마 검출되었다<sup>(4)</sup>.

이와 동시에 질산아민의 분석법에 관한 연구도 활발하여 휘발성 질산아민의 분석법에 있어서는 GC-MS에 의한 동정 및 정량 이외에 새로운 형태의 검출기인 TEA (thermal energy analyzer)의 개발로 인하여 북

잡하던 정제, 분리과정이 대단히 쉬워졌다. Fine<sup>(5)</sup> 등에 의하여 개발된 TEA는 N-nitroso화합물에 대한 특정 검출기로서 그 원리는 -N-N=O 그룹에서 두 질소간의 화학결합을 고온에서 분단 시킨후 생성된 NO를 오존에 의하여 들뜬상태의 NO<sub>2</sub>\*로 轉移시킨다. 들뜬상태의 NO<sub>2</sub>\*는 적외선에 가까운 특유의 파장을 방출하면서 급속히 바닥상태로 轉移 하는데 이때에 방출되는 파장이 檢出됨으로써 N-nitroso화합물의 정량분석이 가능한 것이다. GC-TEA의 장점은 높은 感度 이외에 GC-MS에서 요구되는 高度의 精製과정을 생략할 수 있다는 점이다.

한국식품중의 질산아민에 관한 연구는 질산염 및 아질산염의 함량에 관한 연구<sup>(6,7)</sup>와 디메틸아민(dimethylamine)의 함량에 관한 연구 등이 있으나<sup>(8)</sup> 직접 질산아민의 분석 결과는 드문 실정이다. 본 시험에서는 한국 고유의 식품중 그 성분조성으로 보아 비교적 질산아민의 생성 가능성이 높다고 보아지는 멸치젓에 대한 휘발성 질산아민의 분석을 GC-TEA를 이용하여 시도하였다. 멸치젓의 낮은 pH(pH 5.0)와 발효중에 단백질의 분해로 생성되는 높은 함량의 각종 아민, 그리고 바닷물에 자연적으로 함유된 질산염 및 아질산염 등의

사실이 멸치젓에 질산아민이 생성될 수 있다고 판단하게 된 要素이다.

### 재료 및 방법

멸치젓 세가지 시료중에서 두가지(시료A 및 B)는 시판 멸치젓을 대구 서문시장에서 구입하였고 나머지 한가지(시료 C)는 마산에서 구입한 멸치로 부터 재래식 방법에 의하여 제조하였다. 분석에서는 가열하지 않은 시료 자체의 분석과 90°C에서 5분간 가열후의 시료 분석을 병행하였다.

**GC-TEA 조건** Hewlett Packard Model 5750G GC를 사용하였다. Carbowax 20M을 충전한 外徑 1/8", 길이 4m의 스테인리스강 칼럼에 運搬기체(carrier gas) argon을 流速 25 ml/min로 통과시켰으며 오븐온도와 시료 주입구의 온도는 각각 160°C 및 200°C였다.

Thermo Electron TEA Model 502A를 사용하였으며 오븐온도 및 콜드트랩(cold trap)의 온도는 각각 475°C 및 -1599°C였다.

표준질산아민용액 Dimethylnitrosamine, diethylnitrosamine, dipropylnitrosamine, nitrosopyrrolidine, nitrosopiperidine 및 nitrosomorpholine 등 6가지 질산아민 1 ppm을 함유한 표준용액을 사용하였다.

**질산아민 분석법** 시료 50g을 증류플라스크에 취하여 BaCl<sub>2</sub> 20g을 가하고 수산화나트륨으로 pH 9로 맞추는 다음 글리세롤 25 ml를 첨가한후 액체질소를 사용하여 동결시켰다. 다음 시스템 전체를 減壓시켜 감압상태에서 물증탕을 이용하여 증류시키고 증류액은 액체질소에 잠겨 있는 受器에서 즉시 동결되게 하였다. 증류액에 황산을 加하여 pH 1로 산성화한 다음 dichloromethane으로 3회 추출하였다(各 20 ml). 추출액을 합하여 分溜 칼럼을 사용하여 2 ml로 농축한 다음 더 작은 증발 플라스크로 옮겼다. 여기에 n-헥산 0.4 ml를 가하여 50°C 물증탕에서 총 부피가 0.5 ml정도가 되도록 농축한 다음 GC-TEA에 注入하였다. 내부 표준액으로 nitrosodipropylamine을 사용하였다. 아질산염 및 질산염은 AOAC표준법에 의거하였다.

### 결과 및 고찰

Table 1에 정리된 분석결과와 같이 가열하지 않은 시료에서 DMN이 검출 되었으나 그 함량이 대단히 낮았고 90°C에서 5분간 가열후 어느 정도 증가 하였지만 역시 대단히 낮은 수준이었다. Alliston 등<sup>(4)</sup>이나 Crosby 등<sup>(5)</sup>은 질산염을 첨가하지 않은 수산가공품에서 세 가지 질산아민(DMN, DEN, nitrosopyrrolidine)의 함량

을 1~6 ppb 범위에서 검출한 것과 비교하면 의외의 결과라고 생각된다. 그러나 이 결과는, 시료중에 질산 및 아질산염의 함량이 대단히 낮은 때문이라고 설명할 수 있을 것 같다. 모든 생선에 같은 함량의 질산 및 질산염이 함유되어 있다고 볼 수는 없으며 생선의 종류 및 서식해변의 오염정도에 따라 함량의 변화가 있을 수 있기 때문이다.

그러나 한편으로는 시료의 숫자가 충분하지 못하므로 지금으로서는 성급히 결론을 내릴 수 없다고 판단되며 더욱 많은 시료를 보다 넓은 지역에서 수거하여 분석할 것은 물론 멸치젓 자체 뿐만 아니라 멸치물 원료로 사용하는 김치에서도 질산아민의 생성 가능성을 배제할 수 없으므로 앞으로 관심있는 연구가 수행되어야 하리라고 믿는다. 특히 高<sup>(7)</sup> 등의 보고에 의하면 배추 등의 질산염의 농도가 2500 ppm이라는 놀랄만큼 높은 수치를 보이고 있으므로 멸치젓이나 새우젓을 즐겨 사용하는 우리나라 김치에서는 발효 후반기에 산도가 높아짐에 따라 질산아민의 생성 가능성이 높아질 수 있을 것이다.

끝으로 잊지 말아야 할 사실은 질산아민의 前驅體를 각각 따로 섭취할 경우 인체내에서 질산아민이 생성될 가능성이 있다는 사실이다. 즉 아민과 질산염 및 아질산염의 함량이 높은 식품을 따로 섭취할 경우 산도가 높은 위액에서 질산아민의 생성반응이 촉진될 수 있다는 사실이 보고된 바 있고<sup>(8)</sup> 현재 이점에 대하여 활발한 연구가 진행되고 있다.

특히 Cairns<sup>(9)</sup>의 연구에서는 지금까지 발암의 주된 원인으로 지목되었던 유전인자의 영향보다 환경인자의 영향이 발암의 주된 원인이라고 주장하고 있다. 이와 같은 시점에서 우리는 우리 주위 환경으로부터 발암의 원인이 되는 요인을 하나하나 밝혀서 제거함으로써 이 질병으로 인한 희생을 감소시켜 나가야 되리라고 믿는다.

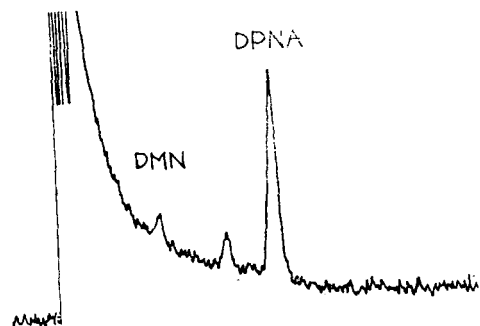
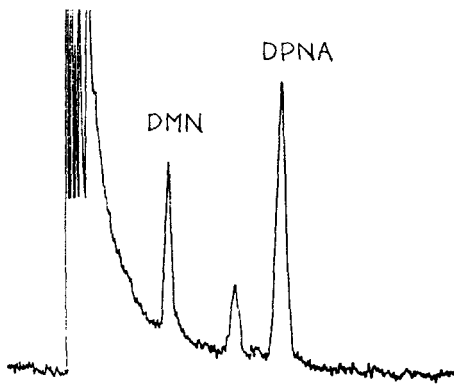


Fig. 1. Gas chromatogram of fermented anchovy sauce before heating

**Table 1. DMN, NO<sub>3</sub> and NO<sub>2</sub> contents of fermented anchovy sauce**

Sample	DMN (ppb)		NO <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>
	Before heating	After heating		
A	0.1	0.9	<1 ppm	1 ppm
B	0.1	—	<1 ppm	<1 ppm
C	0.1	—	<1 ppm	<1 ppm



**Fig. 2. Gas chromatogram of heated fermented anchovy sauce**

사 의

저자는 네덜란드 CIVO 연구소의 Dr. Groenen에게 그의 친절한 도움에 대하여 감사한다.

문 헌

1. Barnes, J. M. and Magee, P. N.: *Br. J. Ind. Med.*, **11**, 167 (1954)
2. Magee, P. N. and Barnes, J. M.: *Br. J. Cancer*, **10**, 114 (1956)
3. Ender, F., Harve, G. N., Madsen, R., Ceh, L. and Helgebostad, A.: *Z. Tierphysiol. Tiernaehr Futtermittelkd*, **22**, 181 (1967)
4. Scanlan, R. A.: *N-nitrosamines in foods*, CRC Critical Reviews in Food Technology, April (1975)
5. Fine, D. H., Ruffeh, F., Lieb, D. and Rounbehl, D. P.: *Anal. Chem.*, **47**, 1188 (1973)
6. 文範洙, 金福成, 禹相奎: 국립보건연구원보, **11**, 181 (1974)
7. 高英秀: 한국식품과학회지, **11**, 141 (1979)
8. Misliwy, T. S., Wick, E. L., Archer, M. C., Shank, R. C. and Newberne, P. M.: **30**, 279 (1974)
9. Cairns, J.: *Scienti. Am.*, **233**, 64 (1975)