

고등어 염장중 N-Nitrosamine의 생성 요인

임채영 · 이수정 · 이일숙 · 김정균* · 성낙주[†]

경상대학교 식품영양학과, 농어촌개발연구소

*경상대학교 수산가공학과

The Formation of N-Nitrosamine during Storage of Salted Mackerel, *Scomber japonicus*

Chae-Young Lim, Soo-Jung Lee, Il-Sook Lee, Jeong-Gyun Kim* and Nak-Ju Sung[†]

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

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

Abstract

Salted mackerel(*Scomber japonicus*) is favorite diet in Korea from ancient times. The formation of N-nitrosamine and amines such as VBN, TMAO, TMA and DMA in salted mackerels were investigated when nitrite was added to salting water at the concentration of 0, 100, 500 and 1000mg/kg and influence of cooking method on the formation of N-nitrosamine was also analyzed. The content of VBN in mackerel during the salting increased continuously; after 50 days it was approximately more than 23.8 times as compared with that of raw sample. The TMAO nitrogen decreased while TMA increased in mackerel during the salting, the amounts of TMAO and TMA were 3.7~21.0mg/100g and 15.0~20.4mg/100g in salted mackerel, respectively. The content of DMA nitrogen increased remarkably in mackerel during the salting; DMA in sample salted for 50 days reached about 16.0 times more than that of raw sample. N-Nitrosodimethylamine(NDMA) content of control sample was detected less than 1.0µg/kg, but nitrite addition to salting water at 100, 500 and 1000ppm resulted in NDMA content of 8.1~14.6µg/kg, 24.5~45.5µg/kg and 53.8~77.2µg/kg, respectively. In contrast, cooked counterparts contained 3.3~12.6µg/kg of NDMA. In general, more NDMA were produced during cooking when samples cooked using direct heating methods such as a gas range and a briquet fire than when samples were cooked using indirect heating methods such as an electric range.

Key words: salted mackerel, TMAO, TMA, DMA, NDMA

서 론

적색어류의 대표적인 고등어는 우리나라 연근해에서 많이 어획되며, 보통 선어(鮮魚)상태로 이용되거나 혹은 통조림 및 염장품으로 소비되고 있다. 냉장이나 냉동 및 통조림 기술이 발달되기 이전까지 고등어는 주로 염장품으로 이용되어 왔는데, 이같은 이유는 고등어가 일시적으로 대량 어획되고 또 지방이 많아 쉽게 변질되기 때문에 고안된 가공법이며, 아직도 옛부터 즐겨 먹어온 탓에 상당량의 고등어가 염장품으로 애용되고 있다.

어류에는 N-nitrosamine(NA)의 주요 전구 물질의

하나인 아민류가 상당량 함유되어 있어 아질산염과 반응할 경우 NA를 형성할 가능성이 높다. 어류 중에서도 고등어, 꽁치 및 새우 중에 2급 아민이 많고(1,2), 특히 고등어 중에 존재하는 2급 아민은 니트로화가 용이한 dimethylamine(DMA)이 많은 양 존재한다고 보고되어 있다(3,4). 어류 중에 DMA의 생성 요인에 대한 Amano 등(5)의 보고에 의하면 formaldehyde가 많은 조직이나 기관에 DMA가 존재한다고 하였고, 또 Yamada(6)는 TMAO가 cysteine에 의하여 환원되어 다량의 trimethylamine(TMA)이 생성되는데 이때 약간의 formaldehyde와 DMA가 생성된다는 보고로 보건데 DMA는 TMAO의 환원에 의해 생성된다는 것이 지배적인 학

[†]To whom all correspondence should be addressed

설이다.

해산 식품 중 NA에 관한 연구를 보면 Fong과 Chan (7)은 염전어 중 N-nitrosodimethylamine(NDMA)의 생성 원인을 밝힌 결과 염장시 사용한 시판 소금 중에 존재한 질산염이 염장 및 건조 중 오염된 미생물에 의해 환원되어 아질산염을 생성하고 이것이 어육 중의 DMA와 반응하여 NDMA를 생성한다고 보고하였다. Matsui 등(8)은 염전어의 조리 방법에 따라 NDMA, N-nitrosodiethylamine(NDEA), N-nitrosopyrrolidine(NPYR)의 생성을 비교한 결과 동일한 시료를 가스레인지 및 전자레인지로 구운 결과 가스레인지로 구운 시료가 전자레인지로 구운 시료 보다 이들 화합물의 생성이 현저히 높았고, 또 이것을 알루미늄박으로 포장하여 구울 경우 NA의 함량이 훨씬 낮게 검출되었는데, 이같은 현상은 굽는 과정 중 연료의 연소로 인해 생성된 산화질소 유도체와 어패류 중에 존재하는 아민과 반응하여 높은 함량의 NA 화합물을 생성하기 때문이라고 주장하였다. 이와 유사한 보고로는 어패류를 천연가스나 프로판가스로 구울 때 많은 양의 NA가 생성된다는 Kawabata 등(9)의 연구도 있다.

우리나라 수산가공품 중 NA에 관한 연구로는 이(10)는 시판 젓갈류 중 질산염, 아질산염 및 질산아민의 분석, 성 등(11)은 시판 젓갈류 중 N-nitrosamine(NA), 성과 양(12)이 연구한 굴비 가공 중 NA의 생성에 관한 연구, 이와 성(13)은 조리방법이 수산건제품 중 NA의 생성에 미치는 영향, 그리고 오와 김(14)은 고등어 염장 중 NA의 생성 및 돌연변이성 유발성 등에 관한 보고가 있으나 고등어 염장 중 NA의 생성에 관한 연구는 의외로 적다. 따라서 본 실험에서는 고등어의 염장 중 아질산염의 첨가가 NDMA의 생성에 어떤 영향을 미치며, 또 NDMA의 생성에 직·간접으로 관련된 VBN, TMA, TMAO 및 DMA를 분석하였다. 동시에 조리방법이 이들 화합물의 생성에 어떤 작용을 하는지도 검토하였다.

재료 및 방법

실험재료

실험용 고등어(*Scomber japonicus*, 평균 체장 약 30.8 cm, 평균 체중 약 322.0g)를 진주 중앙시장에서 구입하여 빙장한 상태로 실험실로 운반하여, 내장 및 껍질을 제거하여 fillet으로 만든 후 균질화하여 폴리에틸렌 접주머니로 2중 포장하여 -4°C 냉동고에 저장하여 두고 일정량씩 취하여 생시료 분석용 시료로 하였다.

염장 및 조리

상기와 같이 fillet한 고등어를 3% 식염수에 30분간 침지시켜 피빼기를 한 후, 어체중량에 대하여 제염염을 25% 첨가하여 24시간 염장한 후 Be'20 식염수를 가하여 대조구로 하였고, 아질산염 첨가구는 상기 식염수에 아질산염을 각각 100, 500 및 1000mg/kg 첨가하여 50일간 염장하면서 10, 30 및 50일에 시료를 취하여 생시료와 동일하게 처리한 후 실험에 사용하였다.

조리용 시료는 상기 시료를 전자레인지에서 3분, 연탄불에서 2분 30초, 가스레인지에서는 2분간 구운 것을 균질화시켜 분석용 시료로 사용하였다.

수분, 염도 및 pH의 측정

수분은 상압가열건조법, 염도는 Mohr법, pH는 pH meter로 측정하였다.

휘발성 염기질소(VBN)의 정량

혼합마쇄한 시료 약 3g을 정평하여 conway unit를 사용하는 미량확산법(15)으로 정량하였다.

Trimethylamine oxide(TMAO) 및 trimethylamine(TMA)질소의 정량

山形の 개량한 미량확산법(15)에 따라 정량하였다.

Dimethylamine(DMA)질소의 정량

Kawabata 등(16)에 의한 개량 Cu-dithiocarbamate 법으로 측정하였다.

N-Nitrosamine의 분석

시료의 추출은 Hotchkiss 등(17)의 방법을 개량한 Sung 등(18)의 방법으로 수증기 증류법에 따라 추출하였다. 즉 25g의 시료를 정평하여 증기발생장치에 이용하여 증류물이 150ml가 될 때까지 추출하여 pH 1로 조절하고, dichloromethane(DCM, 50ml×3)으로 추출하여 망초로 탈수시켰다.

DCM 추출물을 모두 합하여 즉시 Kuderna-Danish 장치에서 N₂가스를 흘리면서 1ml로 농축하여 Gas Chromatography(GC, Model 5890A, Hewlett-Packard)-Thermal Energy Analyzer(TEA, Model 543 Thermo Electron Corp.)에 주입시켰다. 이때 GC-TEA의 분석조건은 Table 1과 같고 회수율 시험은 시료에 N-nitrosodipropylamine(NDPA)을 1.0μg/kg 가하여 상기와 동일하게 분석하였다.

Table 1. GC-TEA conditions for analysis of N-nitrosamine in salted and cooked mackerel

Parameters	Conditions
Gas chromatography	Hewlett-Packard Model 5890A
Thermal Energy Analyzer	Thermo Electron Corp., Model 543
Column	10ft×2mm i.d. glass column
Packing material	10% Carbowax 20M/80~100 Chromosorb WHP
Carrier gas & flow rate	He, 25ml/min
Oven Temp.	110~170°C, at 5°C/min
Injection Port Temp.	180°C
Pyrolizer Temp.	550°C
Interface Temp.	200°C
Analyzer pressure	1.9 torr
Chart Speed	0.5cm/min

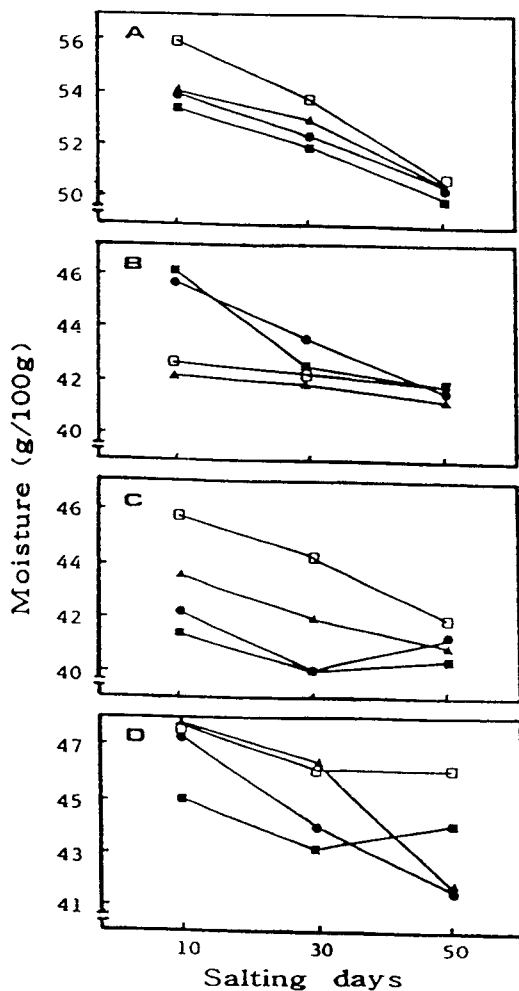


Fig. 1. Changes in moisture of mackerel during its salting and cooking.
 Nitrite concentration: □-□: 0mg/kg, ▲-▲: 100 mg/kg, ●-●: 500mg/kg, ■-■: 1,000mg/kg
 Cooking methods: A; Uncooked, B; Briquet fire, C; Microwave oven, D; Gas range

결과 및 고찰

수분, 염도 및 pH의 변화

고등어 염장 중 수분의 변화는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 아질산염의 농도에 관계없이 염장기간이 경과함에 따라 계속해서 감소하여 염장 50일 후에는 생시료 75.0%에 비해 약 1.5배 감소하였고, 전자레인지, 연탄 및 가스레인지로 조리한 시료에서는 조리법에 관계없이 대조구에 비해 감소하는 경향을 보였는데 이것은 조리과정 중의 탈수에 의한 것으로 추정된다.

염도의 함량은 Table 2에서 보는 바와 같이 수분의 함량과 거의 반비례하는 경향을 나타내어 염장 중 계속해서 약간씩 증가하는 경향을 보였다. 대조구에서는 조리법에 관계없이 염장 10일 후에는 12.1~13.3% 범위,

Table 2. Changes in salt concentration of mackerel during its salting and cooking (g/100g)

Nitrite treatment (mg/kg)	Cooking methods	Salting days		
		10	30	50
0	Uncooked	12.1	12.8	13.0
	Briquet fire	13.2	13.3	13.3
	Microwave oven	13.3	13.5	13.4
	Gas range	12.8	13.1	13.2
100	Uncooked	12.2	12.5	12.9
	Briquet fire	12.7	13.6	13.5
	Microwave oven	13.3	13.4	13.3
	Gas range	13.2	13.3	13.4
500	Uncooked	12.4	12.7	13.1
	Briquet fire	13.4	13.2	13.1
	Microwave oven	12.9	13.3	13.4
	Gas range	13.5	13.4	13.5
1000	Uncooked	12.3	12.5	12.9
	Briquet fire	13.2	13.2	13.3
	Microwave oven	13.4	13.4	13.2
	Gas range	12.6	13.3	13.4

Table 3. Changes in pH of mackerel during its salting and cooking

Nitrite treatment (mg/kg)	Cooking methods	Salting days		
		10	30	50
0	Uncooked	5.5	5.5	5.5
	Briquet fire	5.6	5.3	5.0
	Microwave oven	5.5	5.5	5.5
	Gas range	5.6	5.5	6.0
100	Uncooked	6.0	5.5	5.5
	Briquet fire	6.0	5.3	5.5
	Microwave oven	6.0	5.5	5.5
	Gas range	6.0	5.6	5.5
500	Uncooked	5.5	5.5	5.5
	Briquet fire	5.3	5.3	5.5
	Microwave oven	5.6	5.0	5.5
	Gas range	5.5	5.5	5.5
1000	Uncooked	5.5	5.5	5.5
	Briquet fire	5.5	5.5	5.5
	Microwave oven	5.5	5.5	5.5
	Gas range	5.6	5.5	5.0

염장 50일 후에는 13.0~13.4% 범위로 대차는 없었으나 염장기간이 경과할수록 약간 증가하는 경향을 보였고, 아질산염 첨가구에서도 첨가량에 따른 대차없이 대조구와 비슷한 양상을 보여 염장 10일 후에는 12.2~13.5%, 염장 50일 후에는 12.9~13.5%였다.

고등어 염장 중 pH는 대조구 시료에서는 pH 5.5였으나 조리한 시료에는 pH 5.0~6.0의 범위였다. 그리고 아질산염 첨가구의 pH는 5.0~6.0으로써 조리방법이나 아질산염의 첨가가 pH에 큰 영향을 미치지 않았다(Table 3). Mirvish(19)에 의하면 NDMA생성의 최적 pH가 3.4인데, 본 시료는 pH 5.0~6.0의 범위로 NDMA생성에 적합한 pH는 아니나 약산성인 것으로 보아 NDMA 생성에 다소간의 영향이 있을 것으로 생각된다.

휘발성 염기질소의 변화

고등어 염장 중 휘발성 염기질소의 변화는 Fig. 2에서 보는 바와 같이 생시료 1.2mg/100g에 비해 염장 50일 후에는 28.6mg/100g으로서 약 23.8배 증가하였고, 조리한 시료 역시 조리방법에 관계없이 염장 중 대조구와 비슷한 경향으로 계속해서 증가하는 경향이였다. 아질산염 첨가구의 경우 염장 10일까지는 대조구에 비해 약간 높았으나 염장 30일 및 50일에는 대조구에 비해 약간 낮았다.

식품의 가공 및 저장 중 휘발성 염기질소가 계속해서 증가한다는 보고를 보면, Takahashi(20)는 대부분의 어패류는 어획 후 시간이 경과할수록 휘발성 염기

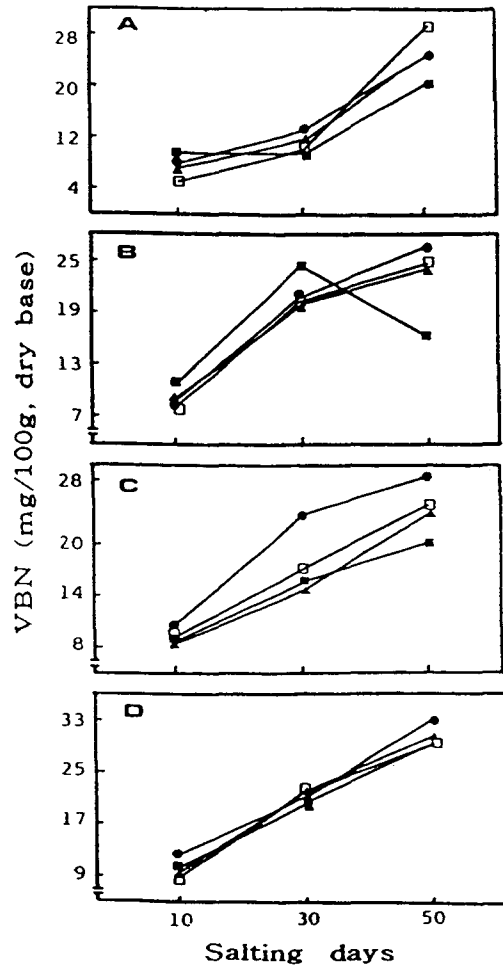


Fig. 2. Changes in VBN of mackerel during its salting and cooking.

Nitrite concentration: □-□: 0mg/kg, ▲-▲: 100 mg/kg, ●-●: 500mg/kg, ■-■: 1,000mg/kg
Cooking methods: A; Uncooked, B; Briquet fire, C; Microwave oven, D; Gas range

질소는 증가한다고 하였고, 오와 김(14)은 고등어 염장 중, 성과 양(12)은 굴비 가공 및 저장 중 휘발성 염기질소가 계속해서 증가한다고 보고하였다.

TMAO 및 TMA 질소의 변화

고등어 염장 중 TMAO 및 TMA 질소의 변화는 Fig. 3와 같다. 생시료 중 TMAO질소는 34.6mg/100g, TMA 질소는 2.2mg/100g였으나, 대조구의 경우 염장 50일 후에는 TMAO 질소가 3.7mg/100g, TMA 질소가 20.4mg/

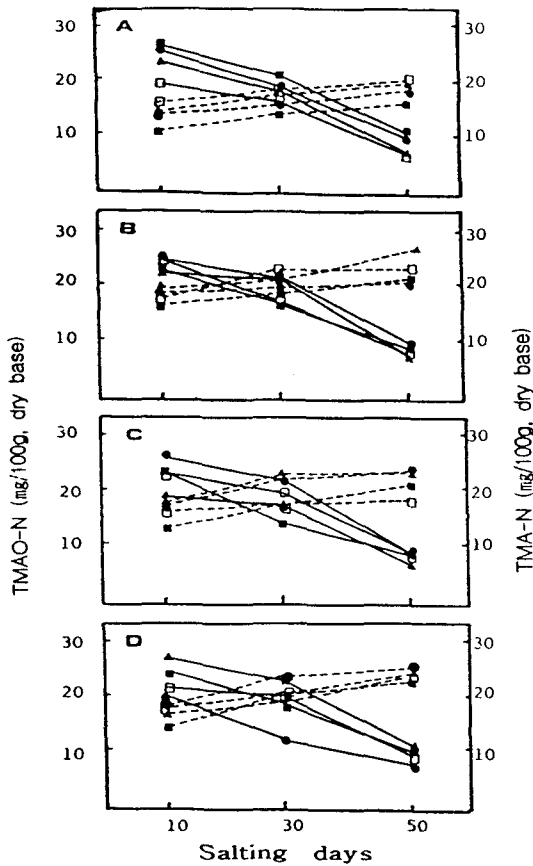


Fig. 3. Changes in TMAO-N, TMA-N of mackerel during its salting and cooking.
 —: TMAO-N, - - -: TMA-N
 Nitrite concentration: □-□: 0mg/kg, ▲-▲: 100 mg/kg, ●-●: 500mg/kg, ■-■: 1,000mg/kg
 Cooking methods: A; Uncooked, B; Briquet fire, C; Microwave over, D; Gas range

100g으로 생시료에 비해 TMAO 질소는 약 9.4배 감소하였으나 TMA 질소는 약 9.3배의 증가를 보여 TMAO와 TMA 질소의 증감이 반비례하는 경향을 보였다. 이 같은 현상은 아질산염 처리구 역시 비슷한 pattern이었으나 이들의 농도를 증가시킬수록 TMAO의 감소와 TMA의 증가 속도가 다소간 억제되는 경향을 보였다.

염장 기간이 경과할수록 TMAO 질소는 감소하고 반면에 TMA 질소가 증가하는 것은 염장 중 어육 중에 존재하는 환원계 효소나 세균의 작용에 의해 TMAO 질소가 환원되어 TMA와 DMA 질소를 생성하기 때문으로 추정되는데 이를 뒷받침할 수 있는 연구결과를 보면, 성과 양(12)은 굴비 가공 중 TMAO 질소가 감소하고 TMA 질소가 증가하는 것은 참조기 근육 중에 존재하는 효소에 의하거나 혹은 가공 중 오염된 세균이 생

산한 환원계 효소에 의한 것으로 추정하였고, Takahashi (20)는 천일 건조 중 오징어근육에서 TMAO 및 TMA 질소의 변화에 대한 실험에서 생시료 중의 TMA 질소가 5.1mg/100g였던 것이 천일 건조 후에는 30.0mg/100g으로 약 5.9배 증가하였고, 반면에 TMAO 질소는 생시료 70.0mg/100g에 비해 건조시료에서는 9.6배나 감소하였는데, 이와 같은 현상은 오징어 근육 중에 존재하는 자가산화효소에 의한 것이라고 하였다. Yamagata 등(21)도 TMAO는 사후 어패류 중에 존재하는 효소나 세균이 분비한 효소에 의해 빠른 속도로 TMA로 환원된다고 하였다. 이와 성(13)의 보고에 따르면 수산물을 건조하는 과정 중 TMAO 질소가 환원되어 TMA와 DMA 질소를 생성하기 때문에 DMA는 신선어에는 거의 존재하지 않으며 수산가공품이라 할지라도 단지 TMAO가 TMA로 될 때 부산물로써 DMA가 생성되기 때문에 4g/kg의 범위에 불과한 것으로 추정하였다.

상기와 같은 결과들로 볼 때 고등어의 경우도 염장 중 TMAO 질소가 환원되면서 TMA와 DMA를 생성하며, 이때 생성된 DMA는 아질산염과 공존할 경우 TMAO 및 TMA와 더불어 NDMA의 중요한 전구물질로 작용할 것으로 추정된다.

안 등(22)과 Kawabata(23)의 연구에 의하면 어류 가공품 중 염장품에서 TMAO 질소의 잔존률이 비교적 높은데, 이것은 식염에 의해 세균의 작용이 억제되어 TMAO의 환원이 둔화된 결과라 하였다. 본 실험에서 아질산염의 첨가량이 높을수록 TMAO환원 속도가 느린 것은 상기의 결과와 유사하며, 이는 아질산염이 세균의 증식에 다소간 억제역할을 한 것으로 추정된다.

조리방법에 따라 TMAO 및 TMA 질소의 함량에는 큰 변화를 보이지 않았는데 이것은 수산건제품을 여러 가지 방법으로 조리한 결과 TMAO 및 TMA 질소의 증감폭이 명확하지 않다는 이와 성(13)의 보고와 유사한 결과였다.

DMA질소의 변화

DMA질소의 변화는 Fig. 4와 같이 염장 중 급격히 증가하는 경향을 보여 염장 50일 후에는 12.8mg/kg으로 생시료 0.8mg/kg에 비해 약 16.0배나 증가하였다.

조리방법에 따른 DMA 질소의 변화를 보면 염장 50일 후 가스레인지로 구울 경우 19.3mg/kg으로 DMA 질소의 증가량이 가장 높았고, 다음이 연탄으로 구운 시료에서 17.5mg/kg이었으며, 전자레인지로 구운 시료에서는 16.7mg/kg으로 가장 낮은 함량이었으나 어느 것이나 조리전 시료에 비해 조리한 시료에서 DMA 질소가 현저히 증가하는 경향을 보였다.

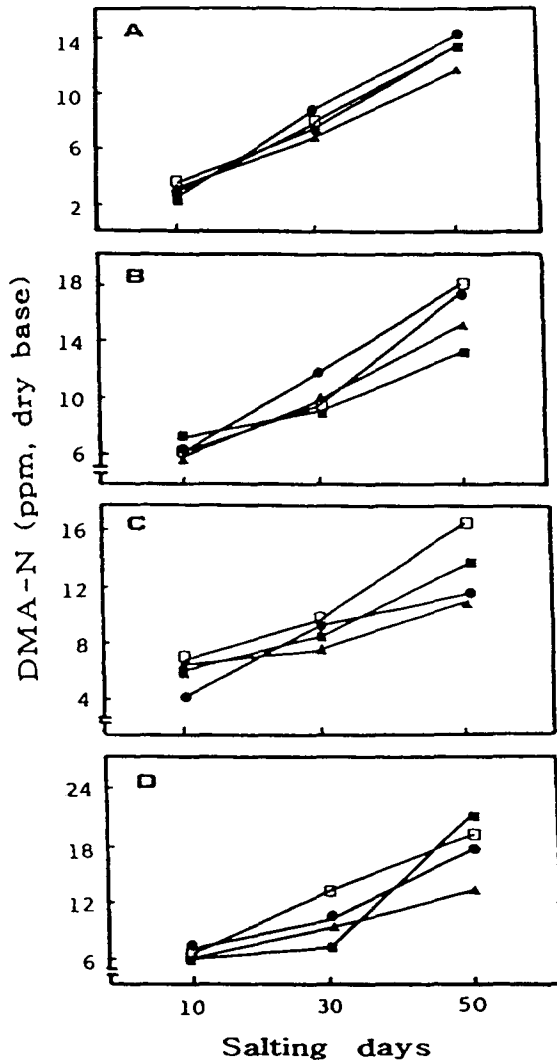


Fig. 4. Changes in DMA-N of mackerel during its salting and cooking.

Nitrite concentration: □—□: 0mg/kg, ▲—▲: 100 mg/kg, ●—●: 500mg/kg, ■—■: 1,000mg/kg
 Cooking methods: A: Uncooked, B: Briquet fire, C: Microwave over, D: Gas range

류 등(24)의 연구에 따르면 고등어의 생시료에서는 DMA 질소가 0.3mg/kg에 불과하였으나 배소한 시료에서는 1.9mg/kg으로 배소 중 약 6.3배 증가하였고, 통조림 시료에서는 2.9mg/kg으로 약 9.7배 증가하였다고 보고하였다. Kawamura 등(1)의 보고 역시 고등어를 배소하거나 통조림 할 경우 DMA 질소가 현저히 증가한다고 하였다.

아질산염 첨가구의 경우 조리 방법에 관계없이 DMA 질소의 함량이 다소 낮은 값을 보였는데, 이는 TMAO

의 분해속도가 느린 것이 주된 원인이라 추정된다.

N-Nitrosamine의 변화

고등어 염장 중 NDMA의 변화는 Table 4에서 보는 바와 같이 생시료에서는 전혀 검출되지 않았고, 염장시료에서는 염장일수에 관계없이 1.0 μ g/kg이하였다. 그러나 아질산염 첨가구에서는 아질산염의 농도가 높을수록, 염장일수가 경과 할수록 NDMA의 함량이 계속해서 증가하는 경향을 보였고 NDMA 외에 다른 NA는 전혀 검출되지 않았다.

고등어를 10일간 염장할 경우 100mg/kg의 아질산염을 처리한 시료(8.1 μ g/kg, NDMA)에 비해 500mg/kg의 아질산염을 처리한 시료에서는 약 3.0배, 1000mg/kg의 아질산염을 처리한 시료에서는 약 6.6배의 증가를 보였으며, 30 및 50일간 염장한 시료에서도 상기와 비슷한 pattern을 보였다. 또 100mg/kg의 아질산염을 처리하여 10일간 염장한 시료(8.1 μ g/kg, NDMA)에 비해 50일간 염장한 시료에서는 약 6.5 μ g/kg, 500mg/kg의 아질산염을 처리한 시료에서는 약 21.0 μ g/kg, 그리고 1000mg/kg의 아질산염을 처리한 시료에서는 약 23.4 μ g/kg의 증가를 보였다.

상기 결과로 추정해 보건데 아질산염의 농도가 높을수록 NDMA의 생성이 증가되었는데 이같은 현상은 고등어 염장 중 아질산염 질소가 NDMA의 생성에 중요한 전구물질이라는 것을 판단할 수 있었다.

오와 김(14)은 염장 고등어에 아질산염을 인위적으로 첨가할 경우 염장품 자체에서 생성되는 NDMA량의 약 500배 이상이 검출되는 것으로 보아 아질산염의 주요 공급원이 되는 야채 등과 함께 염장 고등어를 섭취할 경우 생체내 위산의 작용으로 인해 더 많은 NDMA가 생성될 수 있어 발암성 물질에 노출될 가능성이 있다고 고찰하였다.

염장 고등어육 중 NA의 생성 요인을 추정해 보면, 고등어는 아무리 신선한 상태라 할지라도 통상 성분인 TMAO와 같은 아민류가 풍부하여 이것이 염장 중 환원되어 TMA를 생성할 뿐만 아니라 이때 탈탄산 작용이 일어나면 DMA를 생성하기 때문에 대체로 NA 전구 물질의 하나인 아민류의 함량이 높다는 것과(Fig. 3, 4), 또 탈탄산 작용에 의해 DMA가 생성될 때 니트로화 반응의 강력한 촉매제인 formaldehyde가 미량 생성되기 때문인 것으로 추정된다. 또 다른 전구체인 아질산염은 전술한 바와 같이 염장시 첨가한 시판 소금 중에 함유된 질산염이 염장과정 중 오염된 *Staphylococcus* 등과 같은 미생물에 의해 아질산염으로 환원된다는 점과, 염장 고등어 시료의 pH가 5.0~6.0의 범위로 최적

Table 4. Changes in NDMA of mackerel during its salting and cooking ($\mu\text{g}/\text{kg}$, dry base)

Nitrite treatment (mg/kg)	Cooking methods	Salting days		
		10	30	50
0	Uncooked	<1.0	<1.0	<1.0
	Briquet fire	4.0(2.3)	8.1(4.7)	10.3(6.0)
	Microwave oven	3.3(1.8)	6.8(3.8)	6.4(3.7)
	Gas range	5.2(2.7)	11.5(6.2)	12.6(6.8)
100	Uncooked	8.1(3.7)	9.8(4.6)	14.6(7.2)
	Briquet fire	11.1(6.4)	18.6(10.8)	24.5(14.4)
	Microwave oven	9.6(5.4)	12.4(7.2)	17.3(10.2)
	Gas range	18.8(9.8)	18.8(10.1)	28.3(16.5)
500	Uncooked	24.5(11.3)	27.3(13.0)	45.5(22.5)
	Briquet fire	51.0(27.7)	52.0(29.4)	57.0(33.3)
	Microwave oven	34.7(20.0)	43.3(25.6)	49.7(29.2)
	Gas range	44.3(23.3)	57.7(32.3)	64.3(37.6)
1000	Uncooked	53.8(25.0)	65.9(31.7)	77.2(38.6)
	Briquet fire	85.2(45.9)	84.5(48.7)	88.7(51.7)
	Microwave oven	57.9(33.9)	74.5(44.6)	82.6(49.2)
	Gas range	75.7(41.7)	93.8(53.4)	92.9(52.0)

pH 3.4에는 미치지 못하지만 약산성을 띄고 있다는 점이 중요한 요인 중의 하나라고 생각된다.

조리 방법이 NA생성에 어떤 영향을 미치는가를 실험한 바 Table 4에서 보는 바와 같이 상당히 흥미 있는 결과를 얻었다. 대조구의 경우 염장 일수에 관계없이 NDMA가 $1.0\mu\text{g}/\text{kg}$ 이하로 미량 검출되었으나 이것을 연탄불로 구울 경우 $4.0\sim 10.3\mu\text{g}/\text{kg}$, 전자레인지에서 구울 경우 $3.3\sim 6.8\mu\text{g}/\text{kg}$ 그리고 가스레인지로 구울 경우 $5.2\sim 12.6\mu\text{g}/\text{kg}$ 의 증가를 보였으며, NDMA의 생성은 가스, 연탄 및 전자레인지 순으로 높았다. 이같은 결과는 연료가 연소되는 과정 중에 생성된 산화질소 유도체가 염장 고등어육 중에 존재하는 아민류와 반응하기 때문이라 추정되는데, 이와 유사한 연구로는 Matsui 등(8)의 보고를 들 수 있다.

아질산염 처리구 역시 대조구와 비슷한 경향을 보였는데 $100\text{mg}/\text{kg}$ 의 아질산염을 처리한 시료를 가스레인지에서 구울 경우 대조구($8.1\sim 14.6\mu\text{g}/\text{kg}$)에 비해 약 $9.0\sim 13.7\mu\text{g}/\text{kg}$, 연탄불로 구울 경우 약 $3.0\sim 9.9\mu\text{g}/\text{kg}$, 그리고 전자레인지에서 구울 경우 $1.5\sim 2.7\mu\text{g}/\text{kg}$ 의 증가를 보였고, $500\text{mg}/\text{kg}$ 의 아질산염 처리구에서는 대조구($24.5\sim 45.5\mu\text{g}/\text{kg}$)에 비해 가스레인지로 구울 경우 $18.8\sim 30.4\mu\text{g}/\text{kg}$, 연탄불로 구울 경우 $11.5\sim 26.5\mu\text{g}/\text{kg}$, 그리고 전자레인지로 구울 경우 $4.2\sim 16.0\mu\text{g}/\text{kg}$ 의 증가를 보였다. $1000\text{mg}/\text{kg}$ 의 아질산염 처리구 역시 대조구($53.8\sim 77.2\mu\text{g}/\text{kg}$)에 비해 가스레인지로 구울 경우 $15.7\sim 27.9\mu\text{g}/\text{kg}$, 연탄불로 구울 경우 $11.5\sim 31.4\mu\text{g}/\text{kg}$, 그리고 전자레인지로 구울 경우 $4.1\sim 8.6\mu\text{g}/\text{kg}$ 의 증가를 보였다.

아질산염 첨가구 시료를 연탄불로 구울 경우 대조구에 비해 최고 $31.4\mu\text{g}/\text{kg}$, 가스레인지로 구울 경우 $30.4\mu\text{g}/\text{kg}$ 의 높은 증가를 보이는 반면에 전자레인지로 구울 경우에는 최고 $16.0\mu\text{g}/\text{kg}$ 의 증가에 불과하였다. 이같은 현상은 상기에서 언급한 것처럼 염장 고등어를 직화로 구울 경우 산화질소 유도체에 의한 오염이 전자레인지로 굽는 것 보다 훨씬 더 높기 때문인 것으로 판단된다.

이와 성(13)의 연구에서 조리방법을 달리 할 경우 수산 건제품 중 NA 생성에 미치는 영향을 살펴 본 결과 연탄불이나 가스레인지 등의 직화보다는 전자레인지 등의 간접적인 열원으로 구울 경우 NDMA의 생성을 낮추는데 보다 효과적이라는 보고는 본 실험 결과와 일치하는 경향이었다.

Wassermann 등(25)은 동일한 시료의 베이컨을 일반 가정에서 조리케 한 후 NA를 분석한 결과 한가지 시료를 제외한 나머지 모든 시료에서 NDMA 및 N-nitrosopyrrolidine(NPYR)이 검출되었고, 조리방법에 따라 큰 함량차를 나타내었는데(NDMA $3\sim 39\mu\text{g}/\text{kg}$, NPYR $3\sim 14\mu\text{g}/\text{kg}$), 그 이유는 일반적으로 가열시간이 길어질수록 가열 온도가 높을수록 NA가 증가한다고 하였다. 성과 양(12)의 연구 결과에서도 이와 유사한 내용을 찾아 볼 수 있었다. 즉, 연탄불로 굽는 것 보다는 frying pan이 frying pan 보다는 전자레인지로 굽는 것이 NA 생성을 줄이는데 효과적이라고 지적하였다.

본 실험에서는 전자레인지에서 3분, 연탄불에서 2분 30초, 가스레인지에서 2분 정도로 구웠으나 가열시간이 가장 짧은 가스레인지로 구운 시료에서 NDMA

가 가장 높게 검출되었다. 이처럼 전자레인지와 같이 긴 시간 가열하였음에도 불구하고 가스레인지나 연탄불로 짧은 시간 구운 시료 보다 낮은 함량의 NDMA가 검출된 것은 상기 보고와는 불일치하는 결과이다. 이와 같은 현상은 언급한 바와 같이 비록 가열시간은 짧으나 직화로 구울 경우 산화질소 유도체에 의한 오염 가능성이 더 높기 때문이라 추정된다.

결과적으로 염장 고등어에는 NDMA 생성의 주요 전구체의 하나인 TMAO, TMA 및 DMA 등이 풍부하기 때문에 아질산염 등에 의해 오염될 경우 이들 아민이 쉽게 니트로화되어 NA를 생성하며, 또 불완전연소에 의해 생성된 산화질소 유도체와의 접촉에 의해서도 NDMA를 생성하므로 가능한 한 직화를 이용하는 조리 방법을 피하는 것이 NA생성을 최소화할 수 있다는 결론을 얻었다.

요 약

우리나라의 대표적인 염장 가공품인 고등어를 염장하는 과정에서 아질산염을 100, 500 및 100mg/kg첨가할 경우 VBN, TMAO, TMA 및 DMA와 같은 아민류와 N-nitrosamine(NA)의 생성, NA의 생성과 아질산염과의 관계 등을 구명코저 고등어 염장 중 NA의 함량 변화를 GC-TEA로 분석하였고, 동시에 조리방법이 NA의 생성에 어떤 영향을 미치는가를 실험하였다. 고등어 염장 중 휘발성 염기 질소는 염장 중 계속해서 증가하여 염장 50일 후에는 생시료에 비해 약 23.8배의 증가를 보였다. TMAO 질소는 3.7~21.0mg%, TMA 질소는 15.0~20.4mg%범위였으며, 염장 및 조리과정 중 대부분의 시료에서 TMAO 질소는 약간 감소하는 반면에 TMA 질소는 계속해서 증가하는 경향이였다. DMA 질소는 염장 중 급증하는 경향을 보여 염장 50일 후에는 생시료에 비해 약 16.0배 증가하였다. 아질산염의 첨가가 DMA 질소의 생성에는 별다른 영향을 미치지 않았으나 조리과정 중에는 상당량의 증가를 보였다. NDMA는 대조구에서 1.0µg/kg 이하였으나, 100mg/kg의 아질산염 처리구에서는 8.1~14.6µg/kg, 500mg/kg 처리구에서는 24.5~45.5µg/kg, 1000mg/kg 처리구에서는 53.8~77.2µg/kg 범위였으며, 조리시료에서는 3.3~12.6µg/kg의 범위였다. 일반적으로 전자레인지와 같은 간접적인 열원을 사용하여 조리한 경우보다 가스레인지, 연탄불과 같은 직접적인 열원으로 조리한 시료에서 그 증가폭이 가장 높았다.

감사의 글

이 논문은 1993년도 한국학술진흥재단의 대학부설

연구소 연구과제 연구비에 의하여 연구되었음.

문 헌

1. Kawamura, T., Sakai, K., Miyazawa, F., Wada, H., Ito, Y. and Tanimura, A. : Studied on nitrosamines in foods(5). Distribution of secondary amines in foods(2). *J. Food Hyg. Soc. Jpn.*, **12**, 394(1971)
2. Singer, G. M. and Lijinsky, W. : Naturally occurring nitrosatable compounds. I. Secondary amines in foodstuffs. *J. Agric. Food Chem.*, **24**, 550(1976a)
3. Ito, Y., Sakata, H., Takada, H. and Tanimura, A. : Studies on nitrosamines in food(7). Increment of secondary amines in foods by cooking or processing. *J. Food Hyg. Soc. Jpn.*, **12**, 404(1971)
4. 김광호, 오영복 : 해산류 중의 제 2급 아민 분포에 관한 연구. *한국영양학회지*, **11**, 17(1978)
5. 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)
6. Yamada, K. : Post-mortem breakdown of trimethylamine oxide in fishes and marine invertebrates. *Bull. Jpn. Soc. Sci. Fish.*, **34**, 541(1968)
7. Fong, Y. Y. and Chan, W. C. : Dimethylamine in Chinese marine salt fish. *Fd. Cosmet. Toxicol.*, **11**, 841(1973)
8. Matsui, M., Ohshima, H. and Kawabata, T. : Increase in the nitrosamine content of several fish products upon broiling. *Bull. Jpn. Soc. Sci. Fish.*, **46**, 587(1980)
9. Kawabata, T., Uibi, J., Matsui, M., Hamano, M. and Tokiwa, H. : Occurrence, formation and precursors of N-nitroso compounds in Japanese diet. In "N-nitroso compounds". International Agency for Research on Cancer. *Sci. Pub. Lyon*, **31**, 481(1980)
10. 이재성 : 멸치젓의 질산염, 아질산염 및 질산아민의 분석. *한국식품과학회지*, **14**, 184(1982)
11. 성낙주, 양한철, 이주희 : 발효식품중의 N-nitrosamine에 관한 연구. 제1보 시판 젓갈 중의 N-nitrosamine. *경상대학교 논문집*, **21**, 145(1982)
12. 성낙주, 양한철 : 굴비 가공 중 N-Nitrosamine의 생성에 관한 연구. *고려대학교대학원 박사학위 논문*(1986)
13. 이수정, 성낙주 : 조리방법이 수산건제품중의 N-nitrosamine의 생성에 미치는 영향. *경상대학교 대학원 석사학위 논문*(1994)
14. 오창경, 김수현 : 고등어 염장중 N-nitrosamine생성 및 N-nitrosodimethylamine의 돌연변이 유발성. *제주대학교대학원 석사학위 논문*(1988)
15. 山形誌 : 水産生物化學 食品學實驗書. 恒生社厚生閣版. 東京都, p.291(1974)
16. Kawabata, T., Ishibashi, T. and Nakamura, M. : Studies on secondary amine in foods(I). Modified Cu-dithiocarbamate colorimetric method for determination of secondary amines. *J. Food Hyg. Soc. Jpn.*, **14**, 31(1973)
17. Hotchkiss, J. H., Barbour, J. F. and Scanlan, R. A. : Analysis of malted barley for N-nitrosodimethylamine. *J. Agric. Food Chem.*, **28**, 678(1980)
18. Sung, N. J., Kevin, A. K. 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)
19. Mirvish, S. S. : Kinetics of dimethylamine nitrosation in reaction to nitrosamine carcinogenesis. *J. Natl. Cancer Inst.*, **44**, 633(1970)
 20. Takahashi, T. : Distribution of trimethylamine oxide in the piscine and molluscan muscle. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, **41**, 91(1935)
 21. Yamagata, M., Horimoto, K. and Nagaok, C. : On the distribution of trimethylamine oxide in the muscle of yellowfin tuna. *Bull. Jpn. Soc. Sci. Fish.*, **34**, 344 (1968)
 22. 안철우, 최수안, 박영호 : 적색육 어류의 저장 및 가공중의 amine류의 변화(I) 고등어, 전어, 정어리 염장 및 건제품의 DMA와 TMA함량. *한국수산과학회지*, **12**, 245 (1979)
 23. Kawabata, T. : Studies on the trimethylamine oxide reductase-1. Reduction of trimethylamine oxide in the dark muscle of pelagic migrating fish under aseptic condition. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, **19**, 505(1953)
 24. 류병호, 이종철, 이응호 : 어육 열처리 가공중의 dimethylamine(DMA)의 변화. *한국수산과학회지*, **7**, 115(1974)
 25. Wasserman, A. E., Pensaben, J. W. and Piotrowski, E. G. : Nitrosamine formation in home-cooked bacon. *J. Food Sci.*, **43**, 276(1978)

(1996년 10월 20일 접수)