

연구노트**국내 가열식품군의 아크릴아마이드 예비 모니터링**

박재영 · 김혜영 · 이종옥¹ · 정소영¹ · 소유섭¹ · 김창민¹ · 오상석*

이화여자대학교 식품영양학과, ¹식품의약품안전청

Preliminary Acrylamide Monitoring of Domestic Heat-Treated Food Products

Jae Young Park, Hye-Young Kim, Jong Ok Lee¹, So Young Chung¹,
 Yu-Sub So¹, Chang-Min Kim¹ and Sangsuk Oh*

Department of Food and Nutritional Sciences, Ewha Womens University
¹Korea Food and Drug Administration

Acrylamide is considered as potential carcinogen and genotoxicant. Swedish National Food Administration reported that acrylamide was detected in heat treated starch rich food products. Acrylamide formation during food processing was confirmed by researchers of other countries including UK, Norway, Japan, Switzerland, and United States. It is noticed that the formation of acrylamide in potato products was greater than other food products. It may be due to high concentration of asparagine and glucose in potato products comparing to those of other food products. Interaction between asparagine and glucose during heat treatment resulted in acrylamide formation via Maillard reaction. Analytical method (LC-MS/MS) adopted by FDA was performed to monitor acrylamide concentrations in domestic food products. Acrylamide quantitation in several food categories, such as raw materials, boiled foods, fried foods, hardtacks, breads, breakfast cereals, potato chips, french fries, biscuits, and others, were carried out.

Key words: acrylamide, heat treated food, starch rich food, monitoring

서 론

2002년 4월, 스웨덴 국립식품청 SNFA(Swedish National Food Administration)에서 감자튀김, 감자칩 등 고온에서 가열 처리한 식품에서 발암의심물질인 아크릴아마이드가 검출된다는 분석결과를 발표하였다⁽¹⁻⁵⁾. 이 후 영국, 노르웨이, 스위스, 독일, 미국, 일본, 캐나다 등에서도 자국 내 식품에서 아크릴아마이드가 검출된다는 분석결과를 발표되면서 아크릴아마이드에 대한 관심은 더욱 높아지고 있는데⁽⁶⁻¹²⁾, 국제암연구기관인 IARC(International Agency for Research on Cancer)에서는 이 물질을 2A 그룹, 즉 “사람에게 발암가능성이 있음”이라고 분류하였다. 그러나, 사람에 대한 발암유발 연구결과는 확인되지 않고 있으며, 동물에 대해 나타나는 효과가 사람에게도 동일하게 나타나는지의 연구 결과도 없다. 아크릴아마이드의 생성 메카니즘에 관한 연구는 아스파라긴 등

의 아미노산과 포도당 등의 환원당이 가열 처리시 반응하면서 생성되는 메카니즘이 보고되었다⁽¹³⁻¹⁵⁾.

본 연구에서는 식품중의 아크릴아마이드가 전세계적인 문제로 국제적인 협조가 필요함을 인식하여, 우리나라에서 소비되는 식품중의 아크릴아마이드의 1차적인 모니터링을 하고자 하였다. 이를 위하여 미국 FDA(Food and Drug Administration)에서 추천하는 아크릴아마이드 분석방법인 LC-MS/MS (Liquid chromatography-tandem mass spectrometry)분석법⁽⁸⁾으로 10개의 식품군을 대상으로 아크릴아마이드를 분석하였다.

재료 및 방법**모니터링 시료**

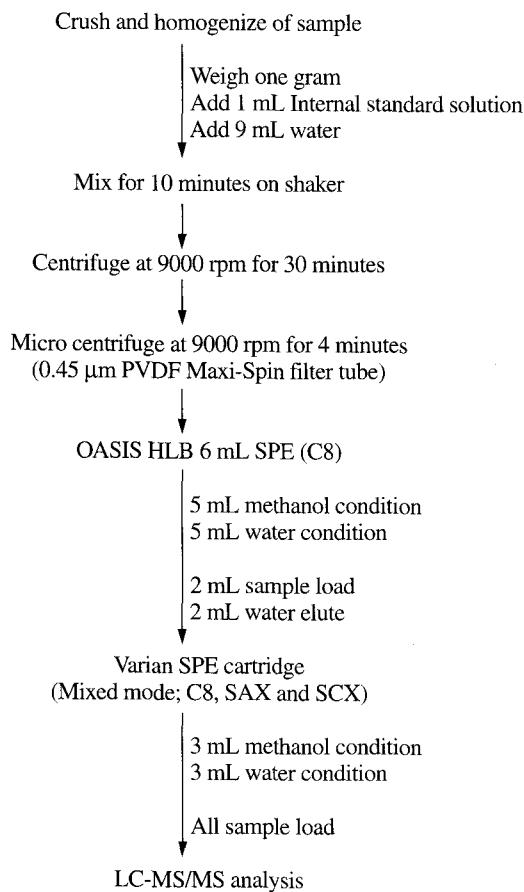
본 실험에 사용한 시료는 10개의 식품군, 55개의 시료를 그랜드마트(신촌점, 서울)와 현대백화점(신촌점, 서울), 패스트푸드점(서울)에서 구입하여 분석하였다. 포장 시료는 4±2°C에서 냉장 보관하여 분석하였고, 후렌치후라이는 구입 후 3시간 이내에 분석하였다.

기기 및 시약

아크릴아마이드의 분석은 Aqua C₁₈(2×250 mm, Phenom-

*Corresponding author : Sangsuk Oh, Department of Food and Nutritional Sciences, Ewha Womens University, Seoul 120-750, Korea

Tel: 82-2-3277-3558
 Fax: 82-2-3277-2862
 E-mail: ssoh71@yahoo.com

**Fig. 1. Extraction of acrylamide in food sample (FDA, 2002).**

onex, Torrance)컬럼이 장착된 API 3000(Applied Biosystems, CA, USA) LC-MS/MS를 사용하였고 Shaking incubator(KMC-8480SF, Vision scientific Co., Korea), High speed refrigerated centrifuge(SUPRA 22K, Hanil Science Industrial, Korea), Micro centrifuge(Marathon Micro High Speed Centrifuge, Fisher Scientific, USA)를 사용하였다. 표준물질은 Acrylamide(Sigma Chemical Company, St. Louis)를 구입하여 사용하였고, 내부표준물질은 $^{13}\text{C}_3$ -Labeled acrylamide(Cambridge Isotope Laboratory, Andover)을 구입하여 4±2°C에 냉장 보관하여 사용하였다.

분석방법

국내식품 모니터링을 위한 실험 샘플 준비는 Fig. 1과 같았는데, 샘플 100 g을 HMF-560(Hanil Science, Korea) 막서기로 균질화한 후, 50 mL Polypropylene Copolymer Centrifuge Ware(Nalgene, USA)에 1 g을 취하였다. 내부표준물질인 $^{13}\text{C}_3$ -labeled acrylamide(200 ng/mL in 0.1% Formic acid) 1 mL에 샘플(1 g)과 9 mL 중류수를 넣어 Shaking incubator(Vision scientific Co., Korea)에 180 rpm으로 10분동안 shaking한 후, 15°C에서 30분동안 원심분리(9000 rpm, Hanil Science Industrial, Korea)하였다. 원심분리 후, 지방층과 샘플층의 중간액 5 mL을 0.45 μm PVDF Maxi-spin filter tube(Alltech Associates, USA)에 옮겨 Micro centrifuge(Fisher Scientific,

Table 1. LC-MS/MS experimental condition (FDA, 2002)

Mobile phase composition	Aqueous 0.1% acetic acid 0.5% methanol
Column flow rate	200 μL/min
Post-column flow	50 μL/min
	1% acetic acid in 2-propanol
Injection volume	20 μL
Column temperature	26°C
Acrylamide elution time	6.5 minutes
Ionization time	Positive ion electrospray
Probe temperature	240°C
Source temperature	120°C
Collision gas pressure	1 Torr
Collision energy	19 volts
MS/MS experiment	multiple reaction ion monitoring ± 0.25 amu window
Ions monitored	Acrylamide (m/z 72, 55, 27) Internal standard (m/z 75, 58, 29)

Table 2. Results of the LC-MS/MS analyses for standard curve

Sample name	Analyte concentration (ng/mL)	Calculated concentration (ng/mL)
Acrylamide 0.5	0.50	0.503
Acrylamide 5	5.00	5.13
Acrylamide 25	25.0	23.5
Acrylamide 50	50.0	51.3
Blank	0.00	N/A

USA), 9000 rpm으로 4분 동안 원심분리하였다. 5 mL methanol과 5 mL 중류수로 활성화시킨 OASIS HLB SPE(200 mg packing, Waters Corporation, USA) cartridge에 PVDF Maxi-spin filter tube에서 여과된 샘플 중 2 mL과 중류수 2 mL을 여과하였다. 3 mL methanol과 3 mL water로 활성화시킨 Varian SPE cartridge(200 mg packing, Varian Inc., USA)에 전 단계 OASIS SPE cartridge로 여과된 모든 샘플을 여과시켜, LC-MS/MS 분석샘플로 사용하였다. LC-MS/MS의 측정조건은 Table 1과 같다.

정량은 LC-MS/MS 분석결과의 calculated concentration에 회석배율을 계산하여 정량하였다. 검량선 작성을 위하여 HPLC grade methanol에 0.5 ppb, 5 ppb, 25 ppb, 50 ppb로 standard solution을 첨가하여 LC-MS/MS로 분석하여 확인하였다. 시료 분석결과는 1회 분석 검출량이며, 30 ppb 이하의 검출량은 <30 ppb로 표기하였다.

결과 및 고찰

검량선

Standard solution을 0.5 ppb, 5 ppb, 25 ppb, 50 ppb의 농도로 LC-MS/MS 분석한 결과(Table 2) 유의성 R은 0.9992이다 (Fig. 2).

아크릴아마이드 함량

원료식품, 삶은 식품, 튀김 식품, 건빵, 빵, 시리얼, 감자칩,

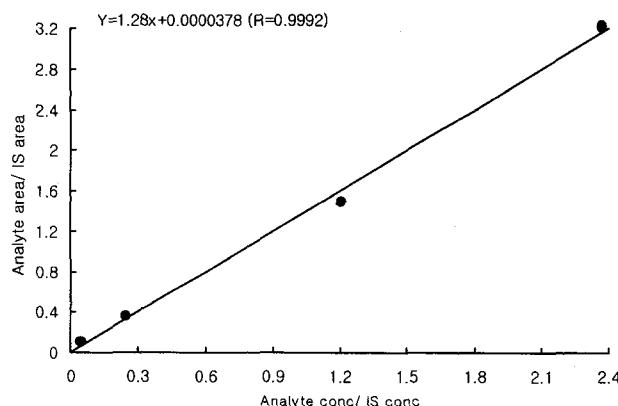


Fig. 2. Standard curve.

비스킷, 후렌치 후라이, 기타 등을 포함한 55개의 식품제품의 아크릴아마이드 분석결과는 Table 3과 같다. 생감자를 분석하였을 때 아크릴아마이드는 5개 샘플 모두 검출되지 않았다. 이는 아크릴아마이드가 조리과정 중에 생성되기 때문

에 원료식품에서는 검출되지 않은 것으로 사료된다. 흰밥에서도 아크릴아마이드가 검출되지 않았는데 100°C 이하의 온도에서 가열처리를 받아 아크릴아마이드가 생성되지 않은 것으로 사료된다. 도넛을 분석하였을 때 아크릴아마이드가 <30 ppb, 36 ppb 검출되었다. 도넛은 원료가 밀가루이며, 튀김 시도넛 내부온도는 100°C를 넘지 않으며, oil 접촉면만 온도가 상승할 것으로 판단된다. 또한 도넛표면에서 수분증발이 일어날 경우, 증발열에 의하여 표면온도상승이 억제될 가능성이 있으므로 아크릴아마이드의 생성이 지연될 가능성이 있는 것으로 사료된다. 고온에서 가열 처리한 식품이 모두 아크릴아마이드가 많이 생성된다고 단언하기는 어려우며, 원료 및 가열 조건에 따라 아크릴아마이드 생성은 다를 수 있을 것으로 판단된다. 건빵을 분석하였을 때 아크릴아마이드는 854 ppb, 1081 ppb 검출되었다. 건빵은 국내에서 많이 섭취되고 있는 식품임을 고려해, 현재 한 종류의 샘플만을 예비 실험했으므로 여러 회사의 제품에 대한 분석을 실시해 좀 더 정확한 아크릴아마이드 분석결과를 제시할 수 있어야 할 것으로 판단된다. 식빵의 아크릴아마이드 분석 결과는 <30 ppb

Table 3. Acrylamide concentration in domestic heat-treated food products

Sample	Acrylamide concentration (ppb)	Sample	Acrylamide concentration (ppb)
Raw materials		Breakfast cereals	
Potato 1 (raw)	ND	Cereal 1	51
Potato 2 (raw)	ND	Cereal 2	59
Potato 3 (raw)	ND	Cereal 3	283
Potato 4 (raw)	ND	Cereal 4	69
Potato 5 (raw)	ND		
Boiled foods		Potato chips	
Rice 1	ND	Potato chip 1	1709
Rice 2	ND	Potato chip 2	970
Rice 3	ND	Potato snack 1	768
Rice 4	ND	Potato snack 2	598
Rice 5	ND	Potato snack 3	878
Rice 6	ND		
Rice 7	ND	Biscuits	
Fried foods		Biscuits 1	228
Donut 1	<30	Biscuits 2	241
Donut 2	36	Snack 1	119
Hardtacks		Snack 2	115
Hardtack 1	854		
Hardtack 2	1081	French fries	
Breads		French fries 1	878
Bread 1	<30	French fries 2	533
Bread 2	<30	French fries 3	341
Bread 3	<30	French fries 4	1553
Bread 4	<30	French fries 5	916
Bread 5	<30	French fries 6	893
Bread 6	<30	French fries 7	517
Bread 7	<30	French fries 8	620
Bread 8	<30	French fries 9	1864
Bread 9	<30	French fries 10	1896
Bread 10	<30	French fries 11	836
		French fries 12	916
		Other	
		Coffee 1	220
		Coffee 2	160
		Chocolate 1	47
		Chocolate 2	63

이었다. 식빵도 도넛의 분석결과와 비슷한 결과를 보였는데, 이는 식빵의 원료가 밀가루이며, 오븐가열 시 식빵 내부의 온도가 높게 상승하지 않기 때문에 아크릴아마이드 생성이 적은 것으로 판단된다. 시중에서 구입한 시리얼의 아크릴아마이드는 51~283 ppb 검출되었다. 같은 회사의 제품도 아크릴아마이드 검출양이 일정하지 않은 것은, 원료나 조리방법의 미세한 조건차이에 의하여 아크릴아마이드의 생성이 영향을 받을 수 있는 것으로 사료된다. 감자칩과 감자스낵을 분석하였을 때 아크릴아마이드는 598~1709 ppb 검출되었다. 국내 감자칩의 아크릴아마이드의 분석결과를 볼 때, 감자칩은 970~1709 ppb[1]지만 감자스낵은 598~878 ppb이다. 감자칩은 고온의 기름에서 튀기는 제조법을 이용하고, 감자스낵은 고온에서 굽는 제조 방법을 이용한다. 감자의 아미노산을 분석하였을 때 아스파라긴의 농도가 가장 높으며⁽¹⁵⁾ 아스파라긴과 포도당의 Maillard Reaction이 주된 아크릴아마이드 생성메카니즘⁽¹³⁻¹⁴⁾의 하나로 판단된다. 시중의 비스킷을 분석하였을 때 아크릴아마이드는 115~241 ppb 검출되었다. 비스킷 분석결과는 외국의 분석결과와 비슷하였다. 시중에서 판매되는 후렌치 후라이를 분석하였을 때 아크릴아마이드 함량은 341~1896 ppb였으며 브랜드별로 큰 차이를 보였다. 아크릴아마이드의 함량분포가 가장 다양하게 나타나는 식품은 후렌치 후라이다. 국내 제품은 적게는 341 ppb, 많게는 1896 ppb까지 검출되었다. 이는 아크릴아마이드가 감자를 원료로 하여 고온에서 가열 처리한 식품에서 다량 생성될 수 있다는 연구결과를 뒷받침하며, 같은 회사의 제품에서도 서로 다른 검출치를 나타내고 있다. 이러한 결과는 후렌치 후라이의 원료 및 가열온도, 가열시간에 따라 아크릴아마이드의 생성이 다른 것으로 추측되며, 후렌치 후라이에 공정에 대한 지속적이고 체계적인 연구와 원료 전처리에 대한 연구가 필요할 것으로 사료된다. 커피의 아크릴아마이드 분석결과는 160~220 ppb이며, 초코릿은 47~63 ppb였다. 커피의 경우, 감자등을 원료로 하여 만든 식품을 고온에서 가열 처리했을 경우 아크릴아마이드가 생성된다는 메카니즘외에도 다른 생성메카니즘의 가능성을 연구해야 할 것으로 판단된다.

요 약

2002년 4월 스웨덴의 국립식품청인 SNFA(Swedish National Food Administration)에서 벌암의심 물질인 아크릴아마이드가 식품에서 검출되었다고 보고하였다⁽¹⁻⁵⁾. 그 후 영국, 노르웨이, 스위스, 독일, 미국, 일본, 캐나다 등에서 가열 처리된 식품 중 아크릴아마이드 생성을 확인하였다. 이에 본 연구에서는 미국 FDA에서 추천하는 Liquid chromatography-tandem mass spectrometry(LC-MS/MS) 방법을 이용하여 국내 식품의 아크릴아마이드 검출양을 모니터링하였다. 모니터링 결과, 원료식품인 생감자와, 쌀을 원료로 하여 가열한 밥에서는 아크릴아마이드가 검출되지 않았으며, 도넛은 <30, 36 ppb 검출되었다. 전빵은 854, 1081 ppb 식빵에서는 <30 ppb, 시리얼은 51~283 ppb 검출되었다. 감자칩과 감자스낵은 598~1709 ppb,

비스킷은 115~241 ppb, 후렌치 후라이는 341~1896 ppb 검출되었다. 커피는 160~220 ppb, 초코릿은 47~63 ppb 검출되었다.

감사의 글

본 연구는 2002년도 식품의약품안전청에서 시행한 용역연구개발사업의 연구비 지원으로 수행된 연구과제로서 이에 깊이 감사드립니다.

문 헌

- SNFA. Acrylamide in foodstuffs, consumption and intake. Swedish National Food Administration. <http://www.slv.se/engdefault.asp> (2002)
- SNFA. Acrylamide is formed during the preparation of food and occurs in many foodstuffs. Swedish National Food Administration. <http://www.slv.se/engdefault.asp> (2002)
- SNFA. Analytical methodology and survey results for acrylamide in foods. Swedish National Food Administration. <http://www.slv.se/engdefault.asp> (2002)
- SNFA. Summary-Acrylamide in heat-processed foods. Swedish National Food Administration. <http://www.slv.se/engdefault.asp> (2002)
- Törnqvist, M., Tareke, E., Rydberg, P., Karlsson, P. and Eriksson, S. Analysis of acrylamide, a carcinogen formed in heated foodstuffs. *J. Agric. Food Chem.* 50: 4998-5006 (2002)
- Becalski, A., Lau, B.P.-Y., Lewis, D. and Seaman, S.W. Acrylamide in foods: occurrence, sources, and modeling. *J. Agric. Food Chem.* 51: 802-808 (2003)
- FDA. Acrylamide Infonet. U.S. Department of health and human services, U. S. Food and Drug Administration Center for Food Safety and Applied Nutrition Office of Plant & Dairy Foods & Beverages. <http://www.cfsan.fda.gov/~lrd/pestadd.html#acrylamide> (2002)
- FDA. Detection and quantitation of acrylamide in foods. U.S. Department of Health and Human Services, U.S. Food and Drug Administration Center for Food Safety and Applied Nutrition Office of Plant & Dairy Foods & Beverages. <http://www.cfsan.fda.gov/~lrd/pestadd.html#acrylamide> (2002)
- FDA. Exploratory data on acrylamide in foods. U.S. Department of Health and Human Services, U.S. Food and Drug Administration Center for Food Safety and Applied Nutrition. <http://www.cfsan.fda.gov/~lrd/pestadd.html#acrylamide> (2002)
- FSA. Paper and board packaging; Not likely to be a source of acrylamide in food. Food Standards Agency. <http://www.food.gov.uk> (2002)
- NFRI. Analysis of acrylamide in processed foods in Japan. National Food Research Institute. <http://aa.iacfc.affrc.go.jp> (2002)
- Rosen, J. and Hellenas, K.-E. Analysis of acrylamide in cooked foods by liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Analyst* 127: 880-882 (2002)
- Mottram, D.S., Wedzicha, B.L. and DodsOn, A.T. Acrylamide is formed in the maillard reaction. *Nature* 419: 448-449 (2002)
- Stadler, R.H., Blank, I., Varga, N., Robert, F., Hau, J., Guy, A.P., Robert, M.-C. and Riediker, S. Acrylamide from maillard reaction products. *Nature* 419: 449 (2002)
- Martin, F.L. and Ames, J.M. Formation of strecker aldehydes and pyrazines in a fried potato model system. *J. Agric. Food Chem.* 49: 3885-3892 (2001)