

## 焙燒 魚類의 N-nitrosamine 含量

김수현\* · 오명철\*\*

### The Changes of N-Nitrosamine after Broiling of Fishes

Soo-Hyun Kim\* and Myung-Cheol Oh\*\*

#### ABSTRACT

The contents of N-nitrosamines and its precursors such as TMAO-N, TMA-N, DMA-N, nitrite-N and nitrate-N after broiling of sea-bream, Filefish, and Squid upon gas range were investigated. The contents of TMAO-N decreased remarkably in all tested fishes after broiling. TMA-N increased approximately 5 and 4 times in squid and sea-bream, respectively. DMA-N increased in all tested fishes after broiling, and especially showed the highest in squid. Nitrate-N decreased in all tested fishes after broiling, while nitrite-N increased. N-nitrosamines detected in broiled fishes were NDMA and NDEA. The contents of NDMA were in the range of 9.5~14.1  $\mu$ g/kg and NDEA were 1.2~2.5  $\mu$ g/kg.

**Key words** : N-nitrosamine and precursors, Broiling process

#### 1. 서론

癌을 유발시키는 여러 물질 중 인간의 식생활 습관과 밀접한 관계를 갖는 것으로 알려진 N-nitrosamine은 食品加工, 貯藏, 調理 중에 매우 용이하게 발생하는 發癌物質이다. 또한 N-nitrosamine은 우리 주위 생활환경에 널리 분포하고 있고 그 종류도 다양하여 약 120여종에 달하며, 그 중 약 90%가 發癌能을 보이고 있다<sup>1)</sup>. 이러한 N-nitrosamine은 제2급아민과 아질산염의 반응으로 생성되는 것으로 알려져 왔

으나<sup>2,3)</sup>, 그 후 아질산염과 반응하는 것은 제2급아민 뿐만아니라 제1급아민, 제3급아민, 제4급아민 모놀 화합물도 중요한 전구물질이 된다는 사실이 밝혀졌다<sup>4,5)</sup>.

식품 중 N-nitrosamine 함량의 위험수위는 명확하게 알려지고 있지는 않지만 N-nitrosamine 함유식품을 장시간 섭취할 경우 이에 의한 毒작용이 발현되며, 어류나 육류 식품을 조리하거나 열처리 가공할 경우에 더욱 많이 생성되는 것으로 알려져 있다<sup>6,7,8,9)</sup>. 특히 어류를 가스불, 전자렌지 및 연탄불에서 焙燒하였을 때 N-nitrosamine 과 그의 전구물질인 2급아민과 아질산염도 焙燒 후 크게 증가한다고 하였다<sup>10,11,12,13)</sup>.

焙燒시 N-nitrosamine 함량 증가는 전자렌지,

\* 제주대학교 식품공학과  
Dept. of Food Science and Technology  
\*\* 제주대학교 대학원  
Graduate School, Cheju National Univ.

가스불, 석유 연소시 유도된 질소산화물과 같은 화합물이 식품 중에 존재하는 아민과 쉽게 반응하여 nitrosamine을 생성하기 때문이라고 보고하고 있다<sup>14,15)</sup>. 이러한 이유 때문에 Kawabata 등<sup>11)</sup>과 Matsui 등<sup>14)</sup>은 질소산화물이 식품에 혼입되는 것을 막기 위한 한 방법으로서 어류를 알루미늄 호일로 싸서焙燒할 경우 어느 정도 N-nitrosamine 생성을 감소시킬 수 있다고 하였다.

따라서 본 연구에서는 우리 식생활에서 많은 비중을 차지하고 있는 어류 중 오징어, 옥돔 및 말쥐치를 알루미늄 호일로 싸서 가스불에서焙燒하였을 때 발암물질인 N-nitrosamine 함량 변화를 살펴보았다.

## II. 재료 및 방법

### 2.1 實驗材料

본 실험에 사용한 옥돔(*Branchiostegus japonicus*), 말쥐치(*Navodon modestus*) 및 오징어(*Omnatostrephes sloani pacificus*)는 건조된 것을 제주시내 시장에서 구입하여 실험용 시료로 하였다.

각 시료를 알루미늄 호일로 싸 후 석쇠를 사용하여 가스불에서 옥돔은 8분간, 말쥐치는 1분간, 오징어는 2분간焙燒하였다.

### 2.2 실험방법

#### 2.2.1 TMAO-N, TMA-N, 및 DMA-N의 정량

橋本과 岡市の 방법<sup>16)</sup>에 따라 TMA-N을 정량한 후, 환원후의 TMA-N량에서 환원전의 TMA-N량을 빼어 TMAO-N의 양을 산출하였으며, DMA-N의 정량은 河端와 石橋에 의한 개량 Cu-dithiocarbamate에 의한 비색정량법<sup>17)</sup>에 따라 정량하였다.

#### 2.2.2 아질산염 질소 및 질산염 질소의 정량

아질산염 질소( $\text{NO}_2\text{-N}$ )는 石橋 등의 방법<sup>18)</sup>에 따라서 정량하였고, 질산염 질소 ( $\text{NO}_3\text{-N}$ )는 森

등의 방법<sup>19)</sup>으로 정량하였다.

### 2.2.3 N-nitrosamines의 정량

河端 등의 방법<sup>20)</sup>에 따라 추출하였고, 이것을 Table 1의 조건으로 GC-TEA에 의하여 분리 정량하였다.

Table 1 Conditions for GC-TEA analysis of N-nitrosamine

GC	
Type	: Perkinelmer sigma 2B
Column	: $\phi$ 3mm x 2m stainless column
Packing material	: Carbowax 20M 10% on chromosorb W (60-80mesh)
Column temp	: 150°C
Injection temp	: 200°C
Carrier gas	: $\text{N}_2$ , 30ml/min.
TEA	
Type	: TEM <sup>TM</sup> Model 502A Analyzer
Furnace	: 500°C
Cold trap	: -130°C
Vacuum	: 1.8 torr

## III. 결과 및 고찰

### 3.1 TMAO-N, TMA-N 및 DMA-N의 함량 변화

어류의焙燒 후 TMAO-N 및 TMA-N의 함량 변화는 Table 2에 나타내었다.

焙燒 후 TMAO-N 함량은 모든 시료에서 감소하였는데, 그 중 옥돔이 132.6mg/kg으로 약 2배 정도 감소하여 감소폭이 가장 컸다. 이와는 대조적으로 TMA-N 함량은焙燒 전에 비해 상당히 증가하였는데, 오징어인 경우焙燒 전에 28.0mg/kg이었던 것이焙燒 후 150.6mg/kg으로 약 5배 증가하였다. 그러나 말쥐치인 경우 60.9 mg/kg으로 약 2배 정도 감소하였다.

Matsui 등<sup>14)</sup>은 건오징어를焙燒하였을 때 TMAO-N가 7% 감소하였고 TMA-N는 82% 증가함을 보고하였다. 山田 등<sup>21)</sup>은 해산어류를 가열하면 TMAO의 일부가 산소를 잃어서 TMA로 된다고 하였고, 어육을 110-120°C에서

가열하면 TMA 생성과 함께 DMA, 포름알데히드를 생성하는 반응이 진행됨을 확인한 바 있다.<sup>22)</sup> Tokunaga<sup>23)</sup>는 TMAO의 열분해는 어중에 따라 차이는 있지만 백신어보다 적신어가, 보통육보다 혈합육이 분해가 빨라 TMA와 DMA를 많이 생성한다고 보고하였다. 본 연구에서焙燒 후 TMAO-N 함량 감소와 TMA-N 함량 증가는 상기의 보고들과 맥을 같이하는 것으로 판단된다.

**Table 2** The contents of TMA-N, TMAO-N, and DMA-N in fishes after broiling process (mg/kg, dry basis)

Sample	Processing	TMA-N	TMAO-N	DMA-N
Sea-bream	unbroiled	14.83	250.26	1.44
	broiled*	58.31	132.61	1.57
Filefish	unbroiled	101.67	25.54	5.74
	broiled	60.86	22.06	7.20
Squid	unbroiled	28.04	92.38	5.17
	broiled	150.61	78.15	57.22

\* Samples were covered with aluminum foil and broiled upon gas range.

DMA-N의 함량은焙燒 전에 비해焙燒 후 옥돔에서는 별 변화가 없었으나, 말쥐치는 7.2mg/kg으로 약간 증가를 하였으며, 오징어인 경우에는 57.2mg/kg으로焙燒 전에 비하여 약 11배 증가하였다.

Kawamura 등<sup>24,25)</sup>은 식품 중의 2급아민의 분포에 대한 연구에서焙燒 중에 청어는 30.6mg/kg으로 생시료의 2.3배, 고등어는 24.3mg/kg으로 10배, 정어리는 48.6mg/kg으로 8배, 대구는 21.6mg/kg으로 2.6배로 증가하였다고 보고하였으며, Matsui 등<sup>14)</sup>은 건오징어를 알루미늄 호일에 싸서焙燒하였을 경우 54.8mg/kg으로 1.4배 증가하였다고 보고하였다. Ito 등<sup>10)</sup>은 식품을 조리·가공할 때 제 2급아민의 증가하는 이유는 전구물질인 TMAO, betaine, choline 등이 분해되어 TMA와 DMA를 생성한다고 하였다. 본 연구에서도 가열에 의해 TMAO 및 TMA가 분해되어 DMA의 증

가에 영향을 미친 것으로 판단된다.

### 3.2 Nitrate-N 및 Nitrite-N의 변화

어류焙燒 후 질산염 질소 및 아질산염 질소의 함량변화는 Table 3과 같다. 어류의焙燒 전 질산염 질소는 4.4~7.66mg/kg이었고,焙燒 후 2.79~4.39mg/kg으로 감소하였는데 그 중 옥돔이 가장 많은 감소를 보였다. 이와 반면에 아질산염 질소의 함량은焙燒 후 2.17~6.58mg/kg으로 증가하였으며, 이 중 옥돔이 6.58mg/kg으로 가장 많은 함량을 나타내었고, 오징어가 4.3mg/kg으로 약 3배 증가함을 보였다.

**Table 3** The contents of nitrate-N and nitrite-N in fishes after broiling process (mg/kg, dry basis)

Sample	Processing	Nitrate-N	Nitrite-N
Sea-bream	unbroiled	7.66	5.26
	broiled*	4.39	6.58
Filefish	unbroiled	4.40	1.10
	broiled	3.54	2.17
Squid	unbroiled	4.78	1.29
	broiled	2.79	4.30

\* Samples were covered with aluminum foil and broiled upon gas range.

成 등<sup>13)</sup>은 식염을 첨가하여 염장 또는 가공하는 식품에는 질산염 혼입이 불가피하다고 하였고, Matsui 등<sup>14)</sup>은 건오징어를 가스불에서焙燒하였을 때焙燒전 검출되지 않았던 아질산염 질소가焙燒후 1.03mg/kg으로 증가함을 보고하였다.

본 실험에서 어류焙燒 중 질산염 질소는 감소하였고 아질산염 질소의 함량은 증가함을 보였는데 이는 질산염의 일부가焙燒 중 가열에 의해 아질산염으로 환원된 것으로 추정된다.

### 3.3 N-nitrosamine 의 함량변화

어류焙燒 후 N-nitrosamines의 함량변화는 Table 4에 나타내었으며, 각 어류에서 검출된 N-nitroso 화합물은 N-nitrosodimethylamine (NDMA)와 N-nitrosodiethylamine(NDEA)였다(Fig.1).焙燒 전 이들의 함량은 어류에서 NDMA가 8.0~41.6  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , NDEA는 2.0~8.3  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 이었다.

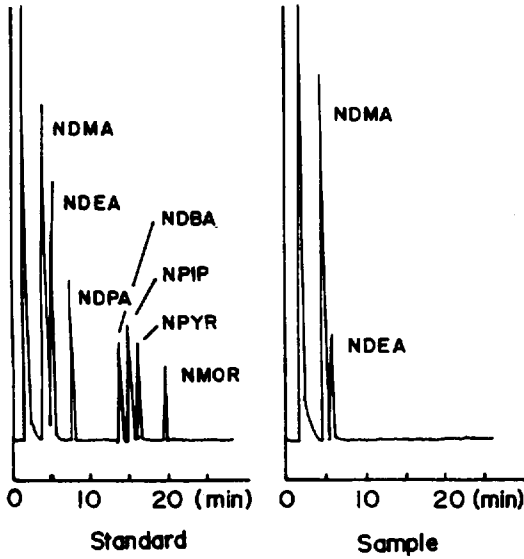


Fig. 1 Gas chromatograms of N-nitrosamines in authentic and broiled fishes with GC-TEA

Matsui 등<sup>12)</sup>은 어류를 알루미늄 호일로 싸서焙燒하였을 때, NDMA 함량은 전갱이는 3.4  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 콩치가 3.7  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 오징어는 14.3  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 청어는 2.5  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 이라 하였다. 成 등<sup>13)</sup>은 굴비를 전자렌지, 연탄불, 후라이팬에서焙燒하였을 때, NDMA는 66.3~101.6  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , NDEA가 9.1~25.4  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 그리고 NDPA는 14.3~29.6  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 이라 하였고, 전자렌지에서焙燒하였을 때 가장 함량이 낮았다고 보고하였다.

Matsui 등<sup>12,15)</sup>은 어육을焙燒하는 동안에 N-nitrosamine이 생성되는 이유는 전자렌지, 가스불, 석유 연소시 유도된 질소산화물(nitrogen oxides)나 ethylnitrite와 같은 화합물이 식품

중의 아민과 쉽게 반응하여 N-nitrosamine을 생성하기 때문이라고 하였고, 또한  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$ 와 같은 nitro화 가스도 아민과 반응하여 N-nitrosamine을 생성 한다고 하였다. Spiegelhalter 등<sup>26)</sup>은 맥주에서의 NDMA생성은 맥아 건조시 고온 가열에 의해 공기로부터 질소산화물을 형성하기 때문이라 하였다. 그리고 식품요리 중 N-nitrosamine 생성에 관한 가열온도와 가열시간과의 관계에서 가열온도가 높을수록 그리고 가열시간이 길수록 N-nitrosamine 함량은 증가한다고 하였다<sup>13, 15)</sup>.

Table 4 The contents of N-nitrosamine in fishes after broiling process ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ , dry basis)

Sample	Processing	NDMA	NDEA
File-fish	unbroiled	10.26	1.96
	broiled*	9.49	1.60
Sea-bream	unbroiled	41.63	8.13
	broiled	14.11	2.51
Squid	unbroiled	8.01	2.20
	broiled	9.77	1.16

\* Samples were covered with aluminum foil and broiled upon gas range.

본 연구에서 생성된 N-nitroso 화합물은 NDMA, NDEA였으며, 成 등<sup>13)</sup>이 굴비焙燒 중 검출한 NDPA는 검출되지 않았다. 상기의 보고들에 의하면 어류를焙燒하면 가스 연소시 생성되는 nitro화 가스가 식품 중의 아민과 반응하여 쉽게 N-nitrosamine을 증가시킬 것으로 추정된다. 그러나 본 실험에서와 같이 어류를 알루미늄 호일로 싸서焙燒한 결과 N-nitrosamine 함량이 감소되었는데, 이것은 가스 연소시 생성되는 질소산화물이 알루미늄 호일로 인해 차단되어 식품 중의 아민과 반응하지 못한 때문인 것으로 판단된다.

이상의 결과를 종합해 볼 때 어류를 배소하여 섭취할 경우 알루미늄 호일로 싸서焙燒하는 것

이 식품위생학적으로 바람직하다고 생각된다.

#### IV. 요약

어류焙燒 후 N-nitrosamine과 그의 전구물질인 TMAO-N, TMA-N, DMA-N, nitrate-N 및 nitrite-N의 함량변화를 조사 하였다.

1. TMAO-N은焙燒 후 어류에서 크게 감소하였으며, TMA-N은焙燒 후 오징어가 5배, 옥돔이 4배 증가함을 보였다.

2. DMA-N은 배소 후 어류에서 모두 증가하였는데, 이중 오징어가 57.2mg/kg으로 가장 많이 증가 하였다.

3. Nitrate-N은焙燒 후 감소함을 보였는데 그 함량은 2.8~7.7mg/kg이었다. Nitrite-N은焙燒 전에 비해 증가 하였는데, 그 함량은 2.2~6.6mg/kg이었다.

4. 어류에서 검출된 N-nitrosamine은 NDMA와 NDEA였다.焙燒 후 어류의 NDMA는 9.5~14.1  $\mu$ g/kg, NDEA는 1.2~2.5  $\mu$ g/kg으로 감소하였다.

#### 참고문헌

- Griciute, L., 1978, Carcinogenicity of N-nitroso compounds and their possible role in the development of human cancer : Environmental carcinogens selected methods of analysis. *IARC Scientific Publication, Lyon*, 16, 3~7.
- Mirvish, S.S., 1970, Kinetics of dimethylamine nitrosation in reaction to nitrosamine carcinogenesis. *J. Natl. Cancer Inst.*, 44, 633~639.
- Sen, N.P., D.C. Smith and L.Schwingener, 1969, Formation of N-nitrosamines from secondary amines and nitrite in human and animal gastric juice. *Fd. Cosmet. Toxicol.*, 7, 301~307.
- Fiddler, W., J.W. Pensabene, R.C. Doerr and A.E. Wassermann, 1972, Formation of N-nitrosodimethylamine from naturally occurring quaternary ammonium compounds and tertiary amines. *Nature*, 236, 307.
- Ishibashi, T., T. Kawabata and M. Matsui, 1984, Nitrosation of some asymmetric tertiary amine and quaternary ammonium compounds with nitrite or nitrogen dioxide gas. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, 50(8), 1425~1429.
- Panalaks, T., J.R. Lyengar, B.A. Donaldson, W.F. Miles and N.P. Sen, 1974, Further survey of cured meat products for volatile N-nitrosamines. *J. AOAC*, 57, 806~812.
- Iyengar, J.R., T. Panalaks, W.F. Miles and N.P. Sen, 1976, A survey of fish products for volatile N-nitrosamines. *J. Sci. Agric.*, 27, 527~530.
- Gough, T.A., M.F. McPhail, K.S. Wedd., B.J. Wood and R.F. Coleman, 1977, An examination of some foodstuffs for the presence of volatile nitrosamines. *J. Sci. Fd. Agric.*, 28, 345~351.
- Huang, D.P., J.H.C. Ho., K.S. Webb., B.J. Wood and T.A. Gough, 1981, Volatile nitrosamines in salt-preserved fish before and after cooking. *Fd. Cosmet. Toxicol.*, 19, 167~171.
- Ito, Y., H. Sakuta, H. Takada. and A. Tanimura, 1971, Studies on nitrosamines in foods(VII). *J. Food Hyg. Soc.*, 12(5), 404~407.
- Kawabata, T, J. Uibu, H. Ohshima, M. Matsui, M. Hamano, H. Tokiwa, 1980, Occurrence, formation and precursors of N-nitroso compounds in the japanese diet. *IARC Scientific Publications* No. 31, 481~491.
- Matsui, M., H. Ohshima, and T. Kawabada, 1980, Increase in the nitrosamine content of several fish products upon broiling. *Bull.*

- Japan Soc. Sci. Fish.*, 46(5), 587~590.
13. 成洛珠, 1985, 굴비 加工中 N-nitrosamine의 生成에 關한 研究. 高麗大學校 大學院 博士學位論文.
  14. Matsui, M., T. Ishibashi, and T. Kawabada, 1984, Precursors of N-nitrosodimethylamine formed in dried squid upon broiling. *Bull. Japan Soc. Sci. Fish.*, 50(1), 155~159.
  15. Matsui, M., T. Ishibashi, and T. Kawabata, 1984, Effect of broiling temperatures on the formation of N-nitrosodimethylamine from dried squid products. *Bull. Japan Soc. Sci. Fish.*, 50(1), 151~154.
  16. 橋本芳郎 · 岡市友利, 1957, トリメチルアミンオキサイドの定量法について-Dyer法の検討. 日水誌, 23(5), 269~272.
  17. 河端俊治 · 石橋 亨, 1974, 亞硝酸根の檢出及び定量: 齋藤恒星 · 内山均 · 梅本滋 · 河端俊治編, 水産生物化學 食品學實驗書, 恒星社厚生閣, 東京, pp. 315~319
  18. 石橋 亨 · 高火田京二 · 田邊弘也 · 河端俊治, 1981, 食品中の微量 亞硝酸の定量法. 日本食品衛生學會誌 第41回 學術發表會, No.39.
  19. 森 一雄 · 山本泰男 · 赤羽義章 · 大藪未知, 1972, 肉製品の鹽漬に關する研究. 日水誌, 38, 1383~1389.
  20. 河端俊治 · 中村昌道 · 松居正己 · 石橋 亨, 1974, 水産加工食品中の N-ニトロサミンに關する研究-II. 食品から N-ニトロサミンとくに N-ジメチルニトロサミンの檢討. 日水誌, 9(4), 223~231.
  21. 山田金次郎, 1968, 魚介類におけるトリメチルアミンオキサイドの分解. 日水誌, 34(6), 541~551.
  22. Hughes, R.B., 1959, Chemical studies on the herring, *Clupea harengus* L. Trimethylamine oxide and volatile amines in fresh, spoiling and cooked herring flesh. *J. Sci. Food Agr.*, 10, 431~436.
  23. Tokunaga, T., 1975, On the thermal decomposition of trimethylamine oxide in muscle of some marine animals. *Bull. Japan Soc. Sci. Fish.*, 41(5), 535~546.
  24. Kawamura, T., K. Sakai, F. Miyazawa, H. Wada, Y. Ito and A. Tanimura, 1971, Studies on nitrosamines in foods (IV). *J. Food Hyg. Soc.*, 12(3), 192~197.
  25. Kawamura, T., K. Sakai, F. Miyazawa, H. Wada, Y. Ito and A. Tanimura, 1971, Studies on nitrosamines in foods(V). *J. Food Hyg. Soc.*, 12(5), 394~398.
  26. Spiegelhalter, B., G. Eisenbrand and R. Preussmann, 1980, Occurrence of volatile nitrosamines in foods: A survey of the west german market. IARC 6th international meeting on nitroso compounds. 467~477.