

肉類의 焙燒 方法에 따른 N-nitrosamine 含量에 關한 研究

김수현* · 오명철** · 오창경**

The Changes of N-Nitrosamine Content in Meats by Broiling Process

Soo-Hyun Kim*, Myung-Cheol Oh** and Chang-Kyung 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 beef-ribs, pork-ribs and chicken upon gas range and charcoal fire were investigated. The contents of TMAO-N, TMA-N and DMA-N no changed in all tested meats before and after broiling, and were in the range of N.D~0.77mg/kg, N.D~2.57mg/kg and 0.02~0.60mg/kg, respectively. Nitrate-N decreased and Nitrite-N increased after broiling, and the contents were in the range of 4.0~6.7mg/kg and 0.7~3.2mg/kg, respectively. N-nitrosamines detected NDMA and NDEA in the broiled meats, and the contents were in the range of 5.9~20.9 μ g/kg and 0~3.0 μ g/kg respectively.

Key words : N-nitrosamine and precursors, Broiling process

1. 서론

경제적인 여유와 생활수준의 향상으로 인한 외식문화의 발달과 함께 육식위주의 식생활로 변하고 있고 또한 미식가들이 늘어남에 따라 육류 소비량이 크게 늘고 있다. 이러한 육류 위주의 식생활은 각종 성인병을 유발할 뿐만 아니라 암 발생 위험이 높다고 할 수 있다. 특히 우리의 식생활과 밀접한 관계를 갖고 있는 발암물질 중 N-nitrosamine은 食品加工, 貯藏, 調理 중에

매우 용이하게 발생하는 發癌物質로서 육제품을 조리하거나 열처리 가공할 경우에 더욱 많이 생성되는 것으로 알려져 있다^{1,2)}. 이러한 N-nitrosamine의 발암성에 대해서는 Magee와 Barnes³⁾가 N-nitrodimethylamine(NDMA)을 쥐에 투여, 간장에 腫瘍이 발생함을 보고하여 發癌성이 확인된 이후 여러 연구자들에 의해 N-nitrosamine에 대한 동물실험 결과 약 90% 이상이 암을 유발한다고 보고되고 있다⁴⁾. N-nitrosamine은 아민류와 아질산염이 반응하여 생성하는데^{5,6)}, 전구물질인 아민류는 일상 식품, 특히 어류의 구성물질 또는 생체내 대사산물⁷⁾로 존재하며 아질산염은 물이나 야채류^{8,9)}에

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

다량 함유되어 있고, 젓갈류¹⁰⁾ 및 인간의 타액^{11,12)}속에서도 검출되고 있다. 또한 질산염은 미생물학적 작용에 의하여 환원되어 아질산염을 생성하므로 아질산염의 잠재적 급원이 될 수 있고¹³⁾, 성인이 하루 섭취하는 식품중에 질산염은 142.10mg/day 함유되어 있으며⁹⁾, 질산함유 음료수와胃癌과의 관계에서 질산농도가 높을수록胃癌 환자가 많다고 보고되고 있다¹⁴⁾. 또한 아질산염은 색소고정, 식감증진, *Clostridium botulinum*의 생육억제 등을 위하여 어육가공품 및 육가공품 등에 식품첨가물로 사용이 허가되어¹⁵⁾, 아민류와 상호반응으로 N-nitrosamine을 형성시킬 기회가 많다고 볼 수 있겠다

풍요로운 식생활로 식품섭취의 다양화와 서구화로 육류 섭취량의 증가와 함께 이들을 燻燒하여 섭취하는 것을 주위에서 손쉽게 접할 수 있다. 그러나 여러 연구자들은 식품, 특히 어류를 燻燒할 경우 N-nitrosamine 증가한다는 보고가 있어^{16,17)}, 육류를 燻燒하였을 때도 발암물질인 N-nitrosamine 이 검출된 가능성이 아주 높다고 할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 소갈비, 돼지갈비 및 통닭을 알루미늄 호일로 싸서 가스불과 숯불 등 燻燒방법을 달리하였을 때 N-nitrosamine 함량을 검토하였다.

II. 재료 및 방법

2.1 實驗材料

본 실험에 사용한 소갈비, 돼지갈비 및 통닭을 제주 시내 식당에서 구입하여 실험용 시료로 하였다.

각 시료를 알루미늄호일로 싸 후 석쇠를 사용하여 가스불에서 소갈비는 3분간, 돼지갈비는 4분간, 그리고 통닭은 30분간 燻燒하였으며, 숯불에서는 소갈비와 돼지갈비는 8분간, 통닭은 30분간 燻燒하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 TMAO-N, TMA-N 및 DMA-N의 정량

橋本과 岡市の 방법¹⁸⁾에 따라 TMA-N를 정량한 후, 환원후의 TMA-N량에서 환원전의 TMA-N량을 빼어 TMAO-N의 양을 산출하였다. DMA-N의 정량은 河端와 石橋에 의한 개량 Cu-dithiocarbamate에 의한 비색정량법¹⁹⁾에 따라 정량하였다.

2.2.2 아질산염질소 및 질산염 질소의 정량

아질산염 질소(NO₂-N)는 石橋 등의 방법²⁰⁾에 따라서 정량하였고, 질산염 질소(NO₃-N)는 森 등의 방법²¹⁾으로 정량하였다.

2.2.3 N-nitrosamines의 정량

河端 등의 방법²²⁾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	: ϕ 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	: N ₂ 30ml/min.
TEA	
Type	: TEM TM 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

육류의 燻燒 후 TMAO-N, TMA-N 및 DMA-N의 함량 변화는 Table 2에 나타내었다.

TMAO-N는 1mg/kg 미만으로 소량이었고, 燻燒 후 소갈비는 감소한 반면에 돼지갈비와 닭

고기는 약간 증가하는 경향을 보였다. TMA-N 함량은 배소 후 증가하였는데 이들 함량은 1.65~2.57mg/kg이었다. 焙燒방법을 달리한 가스불과 숯불에서는 큰 차이는 없었다. 그러나

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

Sample	Processing	TMA-N	TMAO-N	DMA-N
Beef-ribs	unbroiled	1.54	0.77	0.26
	broiled ¹⁾	2.15	0.07	0.18
	charcoal broiled ²⁾	1.65	0.41	0.21
Pork-ribs	unbroiled	1.08	0.36	0.36
	broiled	2.37	0.43	0.22
	charcoal broiled	2.57	0.76	0.26
Chicken	unbroiled	N.D ³⁾	N.D	0.60
	charcoal broiled	1.22	0.73	0.24
	charcoal broiled (without Al-foil)	2.34	0.23	0.02

- 1) Samples were covered with aluminum foil and broiled upon gas range.
- 2) Samples were covered with aluminum foil and broiled upon charcoal.
- 3) Not detected

焙燒 후 제3급아민인 TMA-N와 TMAO-N가 증가하는 경향을 보였는데, Fiddler 등²³⁾과 Ito 등²⁴⁾은 제4급암모늄 화합물인 betaine, choline 등이 열에 의해 제3급아민으로 분해된다고 보고하였고, Turkki²⁵⁾는 육류의 choline 함량을 조사하여 돼지 어깨살에 0.86~1.05mg/g, 구운 소갈비에서 0.82mg/g, 닭간에 3.42mg/g이라 하였다. 따라서 이러한 사실들로부터 본 연구에서 焙燒 후 제3급아민의 생성은 제4급암모늄 화합물인 choline이 열에 의해 분해되어 제3급아민을 생성한 것으로 추정된다.

DMA-N 함량은 0.02~0.6mg/kg으로 소량 검출되었으며 焙燒 전후에 걸쳐 뚜렷한 함량 변화는 없었다. Kawamura 등^{26,27)}은 焙燒 후 돼지고기 및 소고기의 DMA-N 함량은 각각 0.5mg/kg, 0.27mg/kg이었다고 보고하였다.

3.2 Nitrate-N 및 Nitrite-N 의 변화

육류 焙燒 후 질산염 질소 및 아질산염 질소의 함량변화는 Table 3과 같다. 焙燒 전의 질산염 질소는 5.38~6.33mg/kg이었고, 焙燒 후 가스불과 숯불에서 모두 감소하는 경향을 보인 반면, 아질산염 질소의 함량은 焙燒 후 0.7~3.18mg/kg으로 증가하는 경향을 보였다. 성 등²⁸⁾

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

Sample	Processing	Nitrate-N	Nitrite-N
Beef-ribs	unbroiled	6.33	0.90
	broiled ¹⁾	4.40	3.18
	charcoal broiled ²⁾	4.92	0.70
Pork-ribs	unbroiled	8.66	1.08
	broiled	5.17	2.16
	charcoal broiled	6.68	1.54
Chicken	unbroiled	5.38	1.28
	charcoal broiled	3.95	1.97
	charcoal broiled (without Al-foil)	4.34	2.39

- 1) Samples were covered with aluminum foil and broiled upon gas range.
- 2) Samples were covered with aluminum foil and broiled upon charcoal.

은 어류 건조시 가스나 연탄불 연소시 생성되는 질소산화물의 영향으로 아질산 함량이 증가한다고 하였다. 본 실험에서 육류 焙燒 후 질산염 질소는 감소하였고 아질산염 질소의 함량은 증가함을 보였는데 이는 질산염의 일부가 焙燒 증가열에 의해 아질산염으로 환원된 것으로 추정된다. 또한 숯불보다 가스불에서 더 많은 함량을 나타내었는데 이것은 시료에 따른 焙燒시간과 焙燒중 탈수현상에 의한 차이 때문이라고 추측된다.

3.3 N-nitrosamine의 함량변화

焙燒 후 육류에서 검출된 N-nitroso 화합물은 N-nitrosodimethylamine(NDMA)와 N-nitroso-

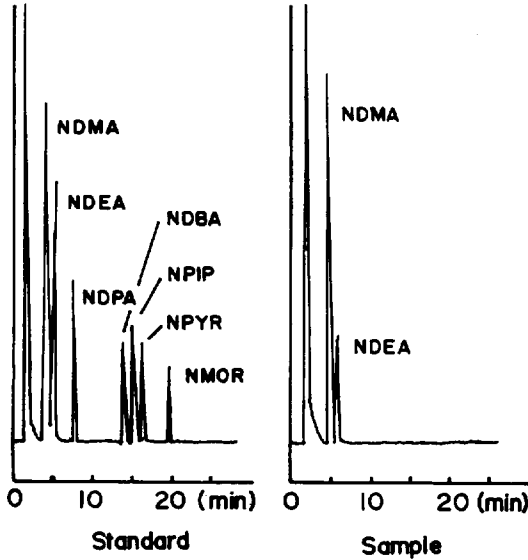


Fig. 1 Gas chromatograms of N-nitrosamines in authentic and broiled meats with GC-TEA

diethylamine(NDEA)이었으며(Fig.1), 焙燒 후 N-nitrosamines의 함량변화는 Table 4에 나타내었다. 焙燒 전 육류는 NDMA가 20.2~26.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$, NDEA는 3.0~3.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 이었으나, 이들을 알루미늄 호일로 싸서 가스불과 숯불에서 焙燒하였을 때 N-nitrosamine 함량은 약 4배까지 감소하였는데 소갈비에서 가장 많은 감소를 보였다.

Matsui 등^{17,29)}은 식품을 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, 그리고 N_2O_3 , N_2O_4 와 같은 nitro화 가스도 아민과 반응하여 N-nitrosamine을 생성한다고 하였으며, 또한 식품요리 중 N-nitrosamine 생성에 관한 가열온도와 가열시간과의 관계에서 가열온도가 높을수록 그리고 가열시간이 길수록 N-nitrosamine 함량은 증가한다고 하였다.

본 연구에서는 배소시간이 긴 숯불보다는 가

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

Sample	Processing	NDMA	NDEA
Beef-ribs	unbroiled	26.67	3.33
	broiled ¹⁾	7.72	1.26
	charcoal broiled ²⁾	9.49	1.44
Pork-ribs	unbroiled	20.22	3.35
	broiled	20.90	3.02
	charcoal broiled	14.59	N.D. ³⁾
Chicken	unbroiled	21.92	3.0
	charcoal broiled	5.87	1.22
	charcoal broiled (without Al-foil)	14.05	1.87

- 1) Samples were covered with aluminum foil and broiled upon gas range.
- 2) Samples were covered with aluminum foil and broiled upon charcoal.
- 3) Not detected.

열온도가 높은 가스렌지에서 N-nitrosamine 함량이 더 높게 나타났다. 이러한 결과로 보아 고온 가열에 의한 반응성이 높은 질소산화물 생성이 N-nitrosamine 형성에 영향을 끼친 것으로 생각된다. 또한 가스렌지, 연탄불 및 숯불 등 연소시 유도되는 질소산화물이 식품에 혼입되는 것을 막기 위하여 알루미늄 호일과 같은 것으로 싸서 식품을 배소하여 섭취 하는것이 바람직하다고 사료된다.

IV. 요약

소갈비, 돼지갈비 및 통닭을 가스렌지와 숯불로 焙燒한 후 배소 전후의 N-nitrosamine과 그의 전구물질인 TMAO, TMA, DMA, nitrate 및 nitrite의 함량을 측정하였다.

TMAO-N, TMA-N 및 DMA-N은 배소 전후 모든 시험구에서 뚜렷한 변화가 없었으며, 그 함량은 각각 N.D~0.76 mg/kg, N.D~2.57mg/kg 및 0.02~0.60mg/kg 범위였다.

배소 후 nitrate-N는 감소하였고, nitrite-N는

증가하였으며, 그 함량은 각각 4.0~6.7mg/kg 및 0.7~3.2mg/kg 범위였다.

N-nitrosamine은 배소 후에 NDMA가 5.9~20.9 $\mu\text{g/kg}$, NDEA가 0~3.0 $\mu\text{g/kg}$ 으로 검출되었다.

참고문헌

1. 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.
2. 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.
3. Magee, P.N. and J.M. Barnes, 1956. The production of malignant primary hepatic tumours in the rat by feeding dimethylnitrosamine. *Br. J. Cancer.*, 10, 11~122.
4. Preussmann, R. and G. Eisenbrand, 1984. N-nitroso carcinogens in the environment. American Chemical Society, Washington, D. C., 829~837
5. Mirvish, S.S., 1970. Kinetics of dimethylamine nitrosation in reaction to nitrosamine carcinogenesis. *J. Natl. Cancer Inst.*, 44, 633~639.
6. Sen, N.P., D.C. Smith and L.Schwinger, 1969. Formation of N-nitrosamines from secondary amines and nitrite in human and animal gastric juice. *Fd. Cosmet. Toxicol.*, 7, 301~307.
7. 石館守三, 1979. 生活環境と發がん -大氣・水・食品- 朝倉書店, pp 13~15.
8. 文範洙 金福成 李載寬 禹相奎, 1973. 식품중의 nitrosamine에 관한 연구 (第1報) 1. 식품중의 窒酸鹽 및 亞窒酸鹽의 含量. 國立保健研究院報, 10, 277~283.
9. White, J.W., 1976. Relative significance of dietary sources of nitrate and nitrite. *J. Agr. Food Chem.*, 24, 202.
10. 李應昊, 金世權, 錢重均, 鄭淑鉉, 申庸準, 金洙賢, 金敬三, 1982. 시판 젓갈류와 채소류중의 질산염 및 아질산염 含量. 韓水誌, 15(2), 147~153.
11. Ishiwata, H., A. Tanemura and M. Ishidata, 1975. *In vitro* and *in vivo* formation of dimethylnitrosamine by bacteria isolate from human saliva. *J. Food Hyg. Soc.*, 16(4), 234~239.
12. Tannenbaum, S.R., M. Weisman and D. Fett, 1976. The effect on nitrate intake on nitrite formation human saliva. *Fd. Cosmet. Toxicol.*, 14, 549~552.
13. 禹順子, 1985. 食品中の 아질산鹽과 N-Nitrosamine에 關한 考察. 대한가정학회지, 23(3), 85~101.
14. Juhasz, L., M.J. Hill, G. Nagy, 1980. Possible relationship between nitrate in drinking water and incidence of stomach cancer. IARC 6th International meeting on N-nitroso compounds, 619~623.
15. Knight, T.M., D. Foreman, S. Al-Dabbagh and R. Doll, 1987. Estimation of dietary intake of nitrite and nitrate in Great Britain. *Fd. Chem. Toxicol.* 25(4), 277~285.
16. 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.
17. 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.
18. 橋本芳郎・岡市友利, 1957. トリメチルアミンオサイドの定量法について-Dyer法の検討. 日本水誌, 23(5), 269~272.
19. 河端俊治・石橋亨, 1974. 亞硝酸根의 檢出

- 及び定量 : 齋藤恒星・内山均・梅本滋・河端俊治編, 水産生物化学 食品学实验书, 恒星社厚生阁, 東京, pp. 315~319
20. 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.
21. 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.
22. 河端俊治・中村昌道・松居正巳・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.
23. 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.
24. Ito, Y., H. Sakuta, H. Takada. and A. Tanimura, 1971. Studies on nitrosamines in foods(VII). *J. Food Hyg. Soc.*, 12(5), 404~407.
25. Turkki, P.R., 1978. CRC Handbook Series in Nutrition and Food : Nutrition Disorders III. CRC Press, Inc., pp. 45~53.
26. 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.
27. 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.
28. 성낙주, 강신권, 이수정, 김성희, 1994. 수산 건제품중 발암성 N-NITROSAMINE의 생성 요인. 韓水誌, 27(3), 247~258.
29. 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.
30. 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.