

食品中の Nitrosamine에 관한 研究

第 1 報 일상 식품중의 제 2 급아민과 亞窒酸鹽의 分布

任 昌 國 · 尹 明 熙 · 權 肅 杓

延世大學校 醫科大學 豫防醫學教室

(1973년 7월 6일 수리)

Study on Nitrosamines in Foods

Part 1. The Distribution of Secondary Amines and Nitrites

by

Tchang-kook Yim, Myung-cho Yoon and Sook-pyo Kwon

Department of Preventive Medicine and Public Health

College of Medicine, Yonsei University

(Received July 6, 1973)

Abstract

Secondary amines and nitrites in various daily foods have been known as the precursors of potent carcinogenic nitroso compound produced in the human stomach when they were ingested simultaneously in high concentration.

In this report, the amounts and distribution of secondary amines and nitrites in Korean daily foods, kim-chi, fishes, fish eggs, sausages, canned fish foods and fish sauces (salted fish) were studied.

Nitrite contents were low in most subjected foods except in sausages. Secondary amines showed low contents in kim-chi, fishes, but high in fish sauces, fish eggs and canned fish foods.

The result of this study suggested that the possible formation of carcinogenic nitrosamines during manufacturing, storage and cooking of all Korean foods should be studied.

서 론

1863年⁽¹⁾에 처음으로 발견된 nitrosamine 은 1954年에 Magee et al⁽²⁾이 흰쥐에서 肝癌을 일으켰음을 처음으로 報告함으로써 N-nitroso 化合物의 發癌性이 認定되었다.

1960年 Magee et al⁽³⁾은 dimethylnitrosamine(DMNA)을 2~5 ppm 혼합한 사료로 흰쥐에 肝癌을 일으켰고 肝以外에 腎臟, 肺에서도 癌을 일으킴으로써 nitrosamine

의 發癌臟器의 多樣性을 暗示하였다.

Nitrosamine의 發癌機轉에 對하여는 Magee,⁽⁴⁾ Heath^(5~7), 기타 여러 研究者들^(8~13)에 의해 보고된 바 있어 大部分의 nitrosamine 이 體內에서 diazoalkane ($C_nH_{2n+2}N_2$)으로 변하여 核酸이나 단백질 또는 細胞內 成分을 alkylation 하므로서 發癌作用을 하는 것이라고 믿어지고 있다. 그러나 nitrosamine 류 중 어떤것(N-nitroso dibutyl amine)은 alkylation 에 의하지 아니하고 lactone 과 같은 酸化型 變形體에 의해 直接 發癌에 기여 한다고

* 本 研究結果는 제9회 암연구 발표회(1973년 4월 7일)에서 발표하였다.

주장 되고 있다.⁽¹⁴⁾

Nitrosamine 은 第2級 아민과 아질산의 反應에 의해 生成된다. 따라서 이들 두가지의 전구물질을 섭취하였을 때 胃內에서 nitrosamine 이 될수 있다는 報告⁽¹⁵⁻¹⁶⁾가 있으며 이때에 nitrosamine 合成에 適當한 pH 는 3~4 라고 指適되고 있다.⁽¹⁷⁾

또한 1967年 Asatoor et al⁽¹⁸⁾이 體內에 흡수된 2급아민들이 尿中에 배설되기 前에 腸內에서 微生物에 의해 nitrosamine 이 合成될 가능성을 暗示한 이후 1968年 Sander 는 pH 中性에서 nitrosamine 의 合成을 촉진시키는 4가지 菌株를 밝혀낸 바 있고 1971年 Hawksworth et al⁽¹⁹⁾은 腸內의 *E. Coli*, *Proteus vulgaris* 등의 菌주를 사용하여 pH 6.5 부근에서 2급아민의 nitroso化 反應을 촉진시킴을 確認하였다. 또한 음료수와 식물중에 窒酸鹽의 含量이 높은 北部 chile 地方의 住民들 가운데 높은 胃癌, 肝癌, 食道癌 等的 發生率을 보였다.⁽²⁰⁾

따라서 우리나라의 日常食品中에 亞窒酸鹽과 제 2급 아민류가 存在하는 여부 및 그 存在의 分布를 調査함은 매우 意義있는 일이라 믿어 本 調査를 실시한 바 그 結果를 報告하는 바이다.

재료 및 방법

1. 실험재료

가. 김장 김치

서울지방에서 5종, 제주, 전북, 경기 지방에서 각각 1종 그리고 충남지방에서 4종씩을 각 가정에서 직접 수거하여 실험에 사용하였다.

나. 젓갈류 6종, 생선 9종, 생선통조림 5종, 쓰세이지 8종은 각각 서울 시내 시장에서 임의로 수거하여 실험에 사용하였다.

2. 실험방법

가. pH 측정

Zeromatic pH meter(Beckmann Co.)를 사용하여 測定하였다.

나. 아질산염의 측정

N-(1-naphthyl) ethylenediamine · 2 HCl 법으로 측정하였다.

다. 제 2급아민의 측정

Kawabata 氏에 의해 개량된 Deyer 法⁽²¹⁾에 의해 측정하여 dimethylamine(DMA)量으로 표시하였으며 이때에 檢體는 그 homogenate 를 加熱(80°C)하여 遠心分離(4000 rpm, 10分)하였다.

上記 方法에 의한 檢體中의 亞窒酸鹽과 第2級아민 檢출의 回收率(recovery rate) 시험성적은 Table 1 과 같다.

Table 1. Recovery of nitrite and secondary amine

Samples	Recovery (%)
sec. amine in tissue	71.8±1.4
sec. amine in vegetables	98.9±0.8
Nitrite in tissue	75.3±1.5
Nitrite in vegetables	62.1±1.6

결과 및 고찰

1. 김장김치

서울, 경기, 전북, 충남 및 제주 地方에서 수거한 김장김치 12종을 실험한 결과 아질산염의 함량은 김치국물에서 0.08~0.72 ppm 으로 평균 0.29±0.05 ppm 이었고 김치건데기 중에서는 0.15~1.22 ppm 으로 평균 0.39±0.02 ppm 를 나타내었다. 국물과 건데기의 함량차이는 건데기가 약간 높았으며 국물의 pH 는 4.38±0.05 ppm 이었다. 한편 제 2급 아민의 함량은 국물에서 0.1~2.5 ppm 으로 평균 0.55±0.22 ppm, 건데기에서 0.1~2.7 ppm 으로 평균 0.53±0.22 ppm 을 나타내었다. 국물과 건데기의 함량차이는 거의 없었다.(Table 2)

김치중의 아질산염과 제 2급아민의 함량은 비교적 낮게 나타나 生體內에서의 nitrosamine 生成은 거의 희박할 것 같다. 그러나 대장김치의 대부분은 pH 가 약 4.4 정도로서 아질산염의 함량변화報告⁽²²⁾에서 알 수 있듯이 아질산염의 함량이 낮은 時期였으므로 pH 가 높은 時期에는 더 높은 농도를 나타낼 것이다. 더구나 식물중에 다량 존재하는 질산염의 섭취⁽²³⁾는 곧 아질산염으로 환원되는 과정을 밟기 때문에 김치중의 아질산염이 낮게 나타났다는 결과만으로 안심할 수는 없을 것이다. 더구나 김치중에 존재하는 미생물중에는 Sander⁽¹⁶⁾, Hawksworth 에 의해 報告된 바 있는 nitroso化 bacteria 가 존재하고 있어⁽²⁴⁾ 2급아민의 존재는 반가운 일이 못된다. 한편 김치중의 아질산염 함량이 pH 5.0 에서 최고를 나타내었다가 pH 가 감소하여 pH 3.0 에 가까워 질수록 아질산염의 함량도 감소하여가는 이유는⁽²²⁾ 김치중에 존재하는 2급아민과 함께 그 一部가 nitrosamine 의 合成에 참여할지도 모른다는 의심을 갖게 한다. 따라서 이후 김치중의 2급아민 함량의 經時變化와 nitrosamine 生成여부를 규명 하여야 할 것이다.

2. 젓갈류

김치의 맛을 돋구며 김치의 좋은영양 성분이 일컫어지는 젓갈류 6종을 시장에서 수거하여 실험한 결과 아질산염의 함량은 비교적 낮아 0.66~1.44 ppm 이었다. 그러나 제 2급 아민의 함량은 종류별로 차이가 심하여

Table 2. Nitrites and secondary amines (DMA) in Kim-chi (Dec. 1972~Jan. 1973)

No.	Sampling places	pH	Nitrites(ppm as nitrogen)		Sec. amines(ppm as DMA)	
			soup	vegetable	soup	vegetable
1	Dongkyo-dong, Seoul	4.6	0.08	0.15	0.2	0.2
2	Galhyon-dong, Seoul	4.5	—	0.59	0.1	0.2
3	Sangye-dong, Seoul	4.3	0.37	0.21	0.4	0.4
4	Hwigyong-dong, Seoul	4.5	0.14	0.49	0.5	0.6
5	Yonhee-dong, Seoul	4.3	0.42	1.22	2.5	2.7
6	Cheju-city, Cheju	4.5	0.08	0.26	0.2	0.3
7	Cheonju-city, Cheonbuk	4.2	0.07	0.27	0.3	0.4
8	Chongyang, Chungnam	4.2	0.21	0.16	0.2	0.2
9	//	4.5	0.72	0.28	1.2	1.2
10	//	4.2	0.28	0.29	0.3	0.3
11	//	4.2	0.28	0.25	0.2	0.1
12	Suwon-city (Gyunggi)	4.5	—	0.50	—	0.1
Range		4.2~4.6	0.08~0.72	0.15~1.22	0.1~2.5	0.1~2.7
Mean±S.E		4.38±0.05	0.29±0.05	0.39±0.02	0.55±0.22	0.53±0.22

Table 3. Nitrites and secondary amines in salted fishes

No.	Samples	Nitrites(ppm as nitrogen)	Sec. amines (ppm as DMA)
1	Anchovy, salted	0.66±0.02(0.55~0.81)	5.05±0.00(5.05)
2	Yellow corvina (young), salted	1.03±0.09(0.86~1.27)	10.48±1.31(8.74~13.04)
3	Watasenia, salted	1.44±0.11(1.33~1.55)	4.28±0.35(3.49~4.74)
4	Shrimp, salted	1.44±0.17(1.19~1.82)	2.59±0.00(2.59)
5	Pollack roe, salted	0.85±0.02(0.73~1.00)	21.8±0.64(20.50~23.60)
6	Oyster, fresh	0.78±0.07(0.68~0.91)	trace (ND~trace)

Table 4. Nitrites and secondary amines in fishes

No.	Samples	Nitrites(ppm as nitrogen)	Sec. amines(ppm as DMA)
1	Mackerel	1.70±0.10(1.52~1.89)	0.60±0.01(0.30~1.30)
2	Mackerel pike	0.88±0.10(0.76~1.00)	0.95±0.01(0.70~1.60)
3	Herring	1.81±0.06(1.69~1.93)	3.49±0.35(2.71~4.12)
4	Watasenia	1.28±0.27(1.00~5.82)	2.16±0.30(1.67~2.98)
5	Yellow corvina (small)	1.72±0.54(1.45~2.17)	0.15±0.02(0.13~0.20)
6	Horse mackerel	2.15±0.14(2.02~2.28)	3.40±0.20(3.20~3.60)
7	Pollack, frozen	1.26±0.14(1.02~1.39)	5.60±1.01(4.00~7.50)
8	Yellow corvina	1.20±0.07(1.01~1.52)	0.85±0.02(0.40~1.50)
9	Cuttle fish	0.83±0.06(0.73~0.91)	1.52±0.16(1.30~1.76)

생굴에서는 거의 검출되지 않았지만 명란젓은 최고량을 나타내어 21.80 ± 0.64 ppm 을 나타내었고 많이 사용하는 젓갈류의 일종인 황새기 젓에서 10.48 ± 1.31 ppm 을 나타내었다.(Table 3)

따라서 김장김치중의 2급아민의 검출은 주로 젓갈류에 기인한다고 볼 수 있다.

특히 김치 12종중 제 5번의 김치가 최고량인 2.7 ppm (DMA)을 나타낸 것은 젓갈의 첨가량이 월등히 많았기 때문이었다.(Table 2)

따라서 장기간 저장하였다가 식탁에 오르는 우리나라의 김장김치는 가능한 한 젓갈류의 사용량을 적게함이 위생상 바람직 하다.

Table 5. Nitrites and secondary amines in canned foods

No.	Samples	Nitrites(ppm as nitrogen)	Sec. amines(ppm as DMA)
1	Mackerel, boiled	0.46±0.03(0.38~0.50)	3.30±0.01(3.00~3.40)
2	Mackerel pike, boiled	0.80±0.01(0.63~0.96)	3.40±0.71(2.20~5.30)
3	Herring, boiled	1.45±0.20(1.09~1.82)	19.40±1.46(18.00~22.00)
4	Watasenia, boiled	2.67±0.15(1.82~4.00)	8.67±0.60(8.00~9.84)
5	Common spring	1.75±0.06(1.14~2.36)	ND (ND~trace)

Table 6. Nitrites and secondary amines in sausages

No.	Samples	Ingredients	Mean±S.E. (low~high)	
			Nitrites(ppm as nitrogen)	Sec. amines(ppm as DMA)
1	"M" sausage	pork, fish	5.71±0.27(5.26~6.19)	0.80±0.00(0.80)
2	"C" sausage	pork, fish	3.62±0.15(3.33~3.81)	0.57±0.17(0.4~0.9)
3	"H" sausage	pork, fish	4.64±0.08(3.64~6.19)	0.87±0.52(0.30~1.90)
4	"N" sausage	pork, fish	3.56±0.14(3.40~3.71)	0.95±0.01(0.80~1.10)
5	"Pb" sausage	beef, pork	11.44±0.32(11.12~11.75)	trace
6	"P" pork sausage	pork only	14.32±0.13(13.02~16.93)	0.40±0.00(0.40)
7	"J" pork sausage	pork only	18.70±0.19(18.55~18.84)	0.45±0.05(0.4~0.5)
8	"O" pork sausage	pork, pork-fat	6.79±0.00(6.79)	0.60±0.01(0.50~0.70)
	Range		3.56~18.70	trace~0.95
	Mean±S.E.		8.60±1.98	0.58±0.11

3. 생선류

9 종류의 생선을 시장에서 수거하여 실험한 결과 아질산염은 0.83~2.15 ppm, 제2급 아민은 0.15~5.60 ppm 으로 다같이 함량이 다소 낮았다. 그중에서도 동태에서 가장 많은 2급아민과 다소의 아질산염이 검출되었다. 전반적으로 외국의 실험결과(25)에 비하여 비교적 낮은 결과를 나타내었다.(Table 4)

4. 생선통조림류

5종의 생선통조림을 대상으로 분석한 결과 아질산염은 생선류보다 낮아서 0.46~2.67 ppm 이었으나 2급아민은 혼적~19.40 ppm 으로써 대체로 생선류의 함량보다 높았다. 그중에서 청어 통조림이 가장 높아 아질산염은 평균 1.45±0.20 ppm, 2급아민은 평균 19.40±1.46 ppm 이었다.(Table 5) 대체로 생선에 비해 통조림은 4~10 배의 2급아민함량의 증가를 보인것은 외국의 실험결과(25)와 유사한 경향을 나타내었다.

5. Sausage 류

魚肉加工 sausage 4종, 純豚肉 sausage 3종, 牛肉, 豚肉혼합 sausage 1종 등 도합 8종의 sausage 를 시장에서 임의로 수거하여 실험을 한 결과 아질산염의 함량은 전체적으로 높았으나 2급아민의 함량은 대체로 낮았다. 특히 순돈육 sausage 의 아질산염 함량은 어육가

공(魚肉加工) sausage 의 함량보다 월등히 높아 식품위생법상 잔존허용량에 육박하고 있었다.(Table 6)

1957년 Norway 에서 일어난 가축의 슬림중독 사건은 사료로 사용한 청어(背魚) 중의 아민과 첨가한 아질산염이 열처리한 후 보관하는 동안에 사료중에 nitrosamine 이 생성된 것이 원인이었음이 밝혀진 바 있다.(27~29)

이 사건은 식품중에 2급아민과 아질산염이 동시에 존재하는 식품의 가공, 조리時, 또는 섭취한 후 體內에서 nitrosamine 이 생성될 위험성을 말하여 주는 사건이었다. 더구나 식품첨가물로 허용되고 있는 sausage 중의 아질산염은 sausage 의 원료가 되고 있는 魚肉속의 2급아민과 함께 加工, 또는 調理時 nitrosamine 이 생성될 가능성이 있어 우려되는 바이다.

본 실험의 결과 市販 sausage 중의 아질산염 잔류량이 높고 2급아민이 다소 검출되고 있음은 국민보건상 중요한 문제가 될 수 있다.

식품위생법상 첨가물로 허용되고 있는 질산염 또는 아질산염의 잔존허용량 기준을 낮추는가 아니면 허용하지 않도록 함이 오망된다. 1957년의 사건 이후 Norway 에서는 어육가공식품중의 아질산염 잔존량 기준을 0.02%이하로 하도록 한 바 있다.

요 약

겨울철 김장김치 12 종, 시판 sausage 8 종, 생선 9 종, 젓갈류 6 종, 생선 통조림 5 종 등 40 여종의 식품을 수거하여 nitrosamine의 前驅物質인 제 2 급아민과 아질산염의 식품중 분포를 조사한 바 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 아질산염의 함량은 本 調査對象 食品中 sausage에서 가장 높아 평균 3.56~18.70 ppm이었다. 이것은 發色劑로 첨가가 허용되고 있기 때문이므로 식품 위생법상 아질산염 또는 질산염의 잔존량 허용기준을 재조정함이 요망된다.

2. 제 2 급아민의 식품중 分布는 생선류에서는 평균 0.15~5.60 ppm이었으며 동태가 가장 높았다. 젓갈류에서는 혼적~21.80 ppm으로 명란젓에서 가장 높았다. 생선통조림에서는 혼적~19.40 ppm으로 생선에 비하여 약 4~10 배 증가 하였으며 청어통조림에서 가장 높았다.

한편 김치에서도 2 급아민이 다소 검출되어 평균 0.1~2.7 ppm으로서 이것은 젓갈류의 첨가가 그 원인이므로 젓갈류 첨가량의 조절이 필요하다.

아질산염이 다량 검출되는 sausage에서는 2 급아민의 함량이 다소 낮아 혼적~0.95 ppm이었다.

3. 本 實驗의 結果 강력한 發癌物質인 nitrosamine의 前驅物質인 2 급아민의 식품중 分布 및 식품조리중의 함량변화를 광범위하게 조사할 필요가 있으며 아울러 아질산염의 식품첨가물 허용여부를 재검토 해야 할 것이다.

또한 가공 식품의 제조과정, 저장과정 조리과정에서의 nitrosamine의 合成여부를 究明할 필요가 있다.



本 研究를 위하여 연구비를 지급하여 주신 中央癌研究所 側에 깊은 감사를 드린다.

參 考 文 獻

- 1) 慶田 雅洋, 津郷 右吉 : 食品衛生學 雜誌 10 (2), 59 (1969).
- 2) Magee, P. N. and Barnes, J. M. : *Brit. J. Ind. Med.*, 11, 167 (1954).
- 3) Magee, P. N., Hultin, T., Arrhnius, E. and Löw, H. : *Biochem. J.*, 76, 109.
- 4) Magee, P. N. and Hultin, T. : *Biochem. J.*, 83, 106

- (1962).
- 5) Heath, D. F. and Dutton, A. : *Nature*, 178, 644 (1956).
- 6) Heath, D. F. : *Biochem. J.*, 85, 72 (1962).
- 7) Dutton, A. and Heath, D. F. : *Biochem. J.*, 70 619 (1958).
- 8) Lawley, P. D. and Brookes, P. : *Biochem. J.*, 89, 127 (1963).
- 9) Magee, P. N. : *Biochem. J.*, 100, 724 (1966).
- 10) Swann, D. F. and Magee, P. N. : *Biochem. J.*, 110, 39 (1968).
- 11) Wilhelm, R. C. and Ludlum, D. B. : *Science*, 153, 1403 (1966).
- 12) Druckery, H. : *Z. für Krebsforschung*, 69, 103 (1967); 71, 135, 183 (1968).
- 13) Barnes, J. M. and Magee, P. N. : *Adv. in Cancer Res.*, p.164 (1967).
- 14) Kolar, G. F. : *Br. J. Cancer*, 26, 515 (1972).
- 15) Sen, N. P., Smith, D. C. and Schwinghamer, L. : *Fd. Cosmet. Toxic.*, 2, 301 (1969).
- 16) Sander, J., Schweinsberg, F. and Menz, H. : *Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.*, 349, 1691 (1968).
- 17) Mirvish, S. : *J. Natn. Cancer Inst.*, 44, 633 (1970).
- 18) Asatoor, A. M., Chamberlain, M. J., Emerson, B. T., Johnson, J. R., Levi, A. J. and Milne, M. D. : *Clin. Sci.*, 33, 111 (1967).
- 19) Hawksworth, G. M. and Hill, M. J. : *Biochem. J.*, 113, 520 (1971).
- 20) Zaldivar, R. : *Z. Krebsforsch.* 75, 1 (1970).
- 21) 伊藤馨志男, 作田廣子, 高田廣美, 谷村顯雄 : 食品衛生學雜誌, 12, 399 (1971).
- 22) 任昌國 : 中大藥大學報, 14, 28 (1970).
- 23) Phillips, W. E. J. : *Canadian Inst. of Food Tech. J.*, 1, 98 (1968).
- 24) 權肅杓 : 中央化學研究所報告, 6, 1965.
- 25) 宮原昭二郎 : 日化, 81, 1162 (1960); 谷杓顯雄 : 食品衛生學雜誌, 12, 192, 394 (1971).
- 26) 朴奉相 : 食品衛生法解說, 第3編, 藥事研究社, 서울, p.13 (1970).
- 27) Böhler, N. : 9th Nordic Vrt. Congr., 774; Copenhagen (1962).
- 28) Svenkerud, R. and Koppang, N. : *Proc. XIVth Scand. Congr. Path. & Microbiol.*, 151 (1964).
- 29) Ender, F. : *Naturwiss*, 51, 637 (1964).