

## 연체류, 갑각류 및 패류 중 *N*-Nitrosamine 함량

오명철 · 오창경 · 양태석 · 김봉오<sup>\*</sup> · 오혁수<sup>¶</sup> · 김수현<sup>\*\*</sup>

제주산업정보대학 관광호텔조리과, <sup>\*</sup>안산공과대학 호텔조리과,  
<sup>\*\*</sup>제주대학교 식품생명공학과

## The Content of *N*-nitrosamine in Mollusk, Crustacea and Shellfish

Myung-Cheol Oh, Chang-Kyung Oh, Tai-Suk Yang, Bong-Oh Kim<sup>\*</sup>,  
Hyuk-Soo Oh<sup>¶</sup> and Soo-Hyun Kim<sup>\*\*</sup>

*Dept. of Food Bio Engineering, Cheju National University, Cheju, Korea*

*\*Dept. of Tourism Hotel Culinary Art, Jeju College of Technology, Cheju, Korea*

*\*\*Dept. of Hotel Culinary Arts, Ansan College of Technology, Kyunggi, Ansan City, Korea*

### ABSTRACT

This study analyzed the levels of *N*-nitrosamine(NA) and its precursors such as nitrite, nitrate, dimethylamine and trimethylamine in 10 samples of mollusk fish, 4 samples of crustacea fish and 11 samples of shellfish from fish distributed in a local markets. Mollusk fishes had nitrite concentrations ranging from non-detectable(ND) to 9.4 mg/kg, crustacea fishes ND to 8.8 mg/kg, and shellfishes ND to 4.3 mg/kg. Nitrates in mollusk fishes ranged from ND to 19.3 mg/kg, crustacea fishes 4.1 to 79.9 mg/kg, and shellfishes 1.5 to 61.9 mg/kg. DMA concentrations were 11.2 to 551.4 mg/100g in mollusk fishes, 44.4 to 79.9 mg/100g in crustacea fishes, and 1.3 to 5.9 mg/100g in shellfishes. TMA concentrations in mollusk fishes, crustacea fishes, and shellfishes were 10.3~292.4 mg/100g, 35.5~90.3 mg/100g, and 2.3~17.1 mg/100g respectively. Only *N*-nitrosodimethylamine (NDMA) was detected for NA in fish distributed in local markets. NDMA concentrations ranged from ND to 41.4  $\mu$ g/kg in mollusk fishes, 3.0 to 47.3  $\mu$ g/kg in crustacea fishes, and 1.7 to 12.1  $\mu$ g/kg in shellfishes.

**Key words:** mollusk fish, crustacea fish, shellfish, nitrite, DMA, TMA, *N*-nitrosamine.

### I. 서 론

암을 유발하는 여러 물질 중 식생활과 밀접한 관계를 갖는 니트로자민(*N*-nitroso-

mine)은 강력한 발암물질로서 그 종류가 현재 300여종 알려지고 있으며 ppb 수준으로도 동물실험계에 90% 이상이 각종 암을 일으킨다(Preussmann & Eisenbrand 1984). *N-Nitrosamine*의 발암성에 대해서는 1956년 Magee와 Barnes가 NDMA를 사료에 혼합시켜 쥐에 장기간 투여하여 간세포에 암이 발생하였다는 보고(Magee & Barnes 1956)가 있은 후 NDMA를 포함한 *N-nitrosamine*들은 아민류와 아질산염이 반응하여 *N-nitrosamine*을 생성하는 것으로 밝혀지고 있는데(Archer et al 1971, Fiddler et al 1972, Lijinsky & Singer 1974, Ishibashi et al 1984), 아민(Amine)류는 수산 식품에 널리 분포되어 있는 화합물이고(Singer & Lijinsky 1976, Singer & Lijinsky 1974), 아질산염은 천연적으로 몇몇 식품에 미량으로 존재하고 있으며(Scanlan & Reyes 1985), 육색 보존, 염지육의 향미 유지 및 *Clostridium botulinum*의 성장 억제를 목적으로 가공 육제품에 첨가되고 있음은 물론, 인간의 타액에서 적지 않게 발견되고 있다(Cassens 1995, Walker 1990, Tannenbaum et al 1976). 그리고 최근 더욱 문제가 되는 것은 생활 오수, 축산 폐수, 질산성 비료의 과다 사용 등의 환경 오염으로 과채류에 질산염 함량이 더욱 높아지고 있어, 이들이 인체에 섭취되었을 때 간장에 있는 세균에 의해 아질산으로 환원된다는 사실이다.

국내에서 *N-nitrosamine*에 대한 연구의 필요성을 갖게 된 것은 김 등(1984)의 김치에서 *N-nitrosamine* 생성에 대한 보고로서, 이때부터 발효 식품과 수산식품 중심의 연구가 이루어졌다. 현재까지 발표된 문헌을 살펴보면 김치류(김 등 1994), 것갈류(김 등 1990, 김 등 1998), 수산건 제품(성 등 1994), 간장(성 등 1988), 주류(성 등 1996) 등이 있다. 그러나 분석 방법의 복잡성과 이를 미량으로 분석할 수 있는 GC-TEA 장비 부족으로 국내에서의 연구는 선진국에 비하여 크게 뒤떨어진 실정이다.

어패류에는 *N-nitrosamine*의 전구 물질이 다량으로 함유되어 있기 때문(Kawamura et al 1971a, Kawamura et al 1971b, 김과 오 1978)에 위생적인 문제를 초래할 가능성 이 많다. 따라서 본 연구에서는 국내에서 유통되고 있는 어패류 중 연체류, 갑각류 및 패류를 중심으로 *N-nitrosamine*과 그의 전구물질인 아질산염, 질산염, DMA 및 TMA 함량을 분석하여 위생학적 기초 자료를 제공하고자 하였다.

## II. 재료 및 방법

### 1. 실험 재료

국내 유통어류 중 연체류 5종 10점, 갑각류 3종 4점 그리고 패류 11종의 시료를 구입하여 불가식 부분을 제거하고 잘게 저밀어서 막서로 완전히 마쇄한 다음 균질화 시킨 후 아질산염, 질산염, 제 2급(DMA), 제 3급아민(TMA) 및 *N-nitrosamine*의 분석용 시료로 하였다.

## 2. 아질산염과 질산염의 정량

오 등(1996)의 방법에 따라 ion chromatograph 법으로 정량하였다. 즉 100 mL 비커에 시료 5 g을 취하고 약 60 mL의 증류수를 가하여 80°C 수욕 상에서 15분간 추출한 다음 15 mM 황산은( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ) 10 mL를 가하여 증류수로 100 mL 정용한 다음 1시간 동안 방치시켰다. 이것을 원심 분리하여 침전물을 제거한 다음 0.22  $\mu\text{m}$  micro filter 여과한 후 IC로 분석하였으며 이때 IC 분석 조건은 <Table 1>과 같다.

<Table 1> Conditions of ion chromatograph for nitrite and nitrate in fish

Ion chromatograph	DIONEX - 100
Column	IonPac AS4A-SC 4 mm
Detector	Conductivity detector
Eluent	1.5 mM $\text{Na}_2\text{CO}_3$ / 2.5 mM $\text{NaHCO}_3$
Suppressor régenerant	25 mN $\text{H}_2\text{SO}_4$
Flow rate	1.7 mL/min, $\text{N}_2$
Sample injection	25 $\mu\text{L}$

## 3. DMA 및 TMA의 정량

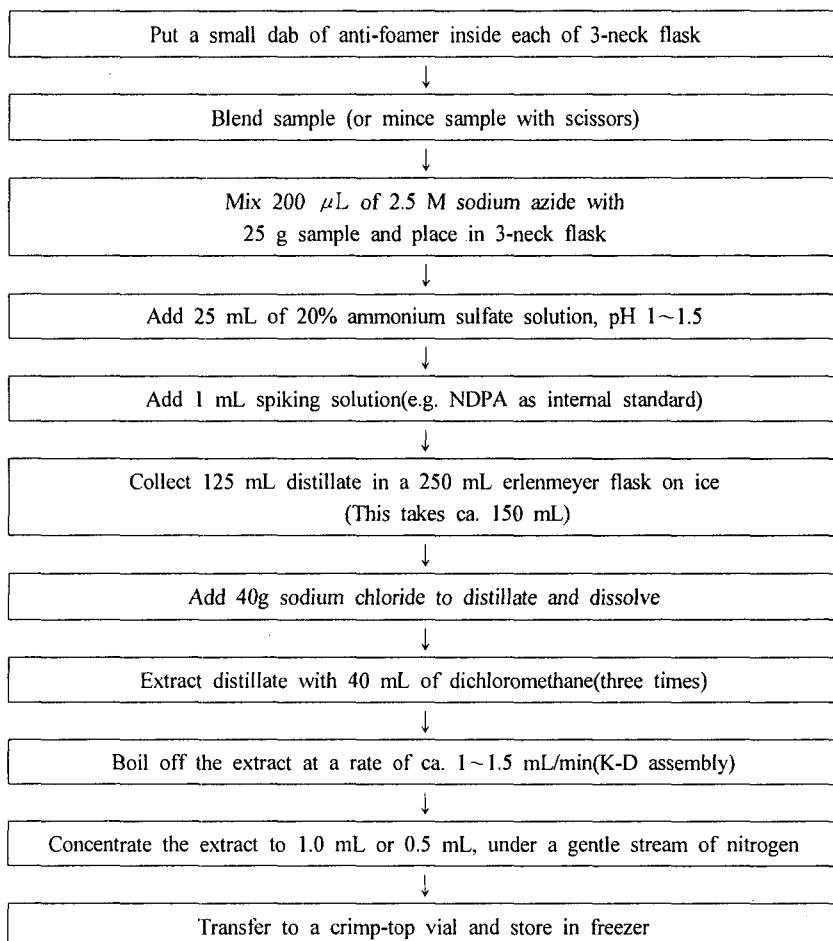
Baba의 방법(1978)을 개선한 오 등(1997)의 방법에 의하여 정량하였다. 즉 시료 5 g을 100 mL 비커에 취하고 약 50 mL의 이소프로필알코올(isopropanol)을 가하여 10분간 균질화 하여 30 분간 방치한 다음 여기에 이소프로필알코올을 가하여 100 mL로 정용하였다. 이것을 여과지(Toyo, No. 5A)로 여과한 후 GC 분석용 시료로 하였으며 GC 분석 조건은 <Table 2>와 같다.

<Table 2> Conditions for GC analysis of DMA and TMA

GC Type	PYE UNICAM series 304 chromatograph
Column	$\phi 3$ mm $\times$ 2 m glass column
Packing material	Chromosorb 103 (60~80 mesh)
Column temp.	130°C
Injection temp.	180°C
Detector and temp.	FID, 250°C
Flow rate	Nitrogen : 40 mL/min, Hydrogen : 40 mL/min and Air : 200 mL/min

#### 4. N-Nitrosamine(NA)의 정량

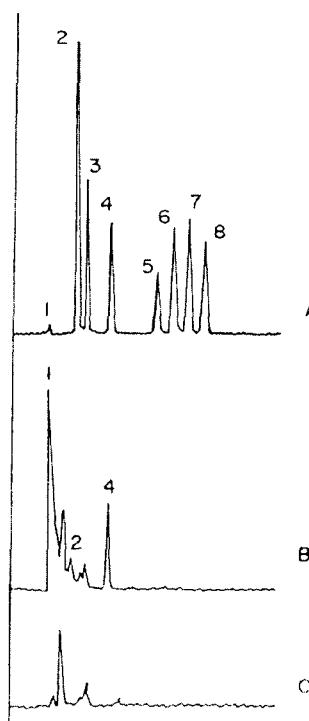
Hotchkiss 등(1981)의 방법에 따라 수증기 증류법(Fig. 1)으로 추출한 후 Gas Chromatography(GC, Model 5890A, Hewlett Packard)-Thermal Energy Analyzer(TEA, Model 543, Thermo Electron Corp.)로 NA를 분석하였으며, 칼럼은 10% Carbowax 20M/80~100 chromosorb WHP로 충전한 10 ft × 2 mm(i.d.) 유리칼럼을 이용하였고, GC-TEA 조건은 He 가스의 유속 20 mL/min, 주입기 온도 180°C, 오븐온도 140~170 °C, pyrolyzer 온도 550°C, interface 온도는 200°C, 압력은 1.9 torr로 하였다(Table 3). 상기의 조건으로 7종의 NA 표준물질을 분리·분석하였고, UV 조사로 NA를 확인하였다(Fig. 2).



<Fig. 1> Procedure for extraction of volatile N-nitrosamine by Hotchkiss et al.'s method.

&lt;Table 3&gt; GC-TEA conditions for analysis of N-nitrosamine

Items	Conditions
Instrument	GC, Hewlett-Packard Model 5890 A TEA, Thermo Electron Corp., Model 543
Column	10ft × 2 mm i.d. glass column
Packing material	10% Carbowax 20 M/80~100 chromosorb WHP
Flow rate & carrier gas	He, 20 mL/min
Oven temp.	140~170°C, at 5°C/min
Injection temp.	180°C
Pyrolyzer temp.	550°C
Interface temp.	200°C
Analyzer pressure	1.9torr
Chart speed	0.5 cm/min



&lt;Fig. 2&gt; GC-TEA chromatograms for standard nitrosamines(A), fish sample(B), and fish sample irradiated by UV light for 3.5hr(C).

1. Slovent; 2. NDMA; 3. NDEA; 4. NDPA; 5. NDBA; 6. NPIP; 7. NPYR; 8. NMOR.

### III. 결과 및 고찰

#### 1. 연체류 중의 NDMA 및 그 전구물질 함량

연체류 중에서 국내에서 유통되고 있는 5종 10개 시료에 대한 아질산염, 질산염, DMA, TMA 및 NDMA 함량을 분석한 결과는 <Table 4>에 나타내었다.

아질산염 함량은 불검출~16 mg/kg으로서, 생시료보다는 건조 시료에서 함량이 높게 나타났다. 오징어인 경우 생시료에서 아질산염이 전혀 검출되지 않았으나, 건조 오징어와 오징어포에서 각각 7.9 mg/kg 및 9.4 mg/kg 검출되었다. 또한 건조 한치는 2.7 mg/kg, 건조 문어가 9.2 mg/kg이었다. 이와 반면에 오징어, 냉동 오징어 그리고 해삼에서는 아질산염이 검출되지 않았다. 질산염 함량은 불검출~19.3 mg/kg이었으며 이 중 건조 한치에서 가장 높았고, 건조 문어에서도 19 mg/kg 검출되었다. 또한 생시료보다는 건조 시료에서 높은 함량을 보여 아질산염과 비슷한 경향을 나타내었다.

성 등(1994)은 건조 오징어의 아질산염 질소의 함량은 1.0~7.7 mg/kg, 질산염 질소는 2.2~12.4 mg/kg, 김과 오(Kim & Oh 1995)는 건조 오징어의 아질산염과 질산염 질소의 함량은 각각 1.29 mg/kg과 4.78 mg/kg라고 보고하였다. 오징어를 구우면 아질산염 함량은 더욱 증가하며(Matsui et al 1984), 오징어젓의 아질산염 및 질산염 함량은 각각 1.04 mg/kg과 1.42 mg/kg라고 보고한 바 있다(김 등 1996). 건조 문어에서는 각각 0.2 mg/kg과 0.7~1.2 mg/kg이라고 보고하였다(이 1994). 한편, 수산 건제품의 아질산염 및 질산염 함량은 동일 어종 간에 함량 차가 매우 큰데, 특히 오징어를 건조시킬 때 건조 방법에 따라 그 함량이 차이가 크다(성 등 1997).

DMA 함량은 오징어에서 11.9~191.5 mg/100g, 한치가 46.5~551.4 mg/100g, 문어에서 37.2~126.6 mg/100g, 낙지에서 11.2~25.2 mg/100g, 해삼에서 17.4 mg/100g이었다. 오징어의 DMA 함량은 어획 장소에 따라 차이가 있는데, 아르헨티나산 오징어는 1,882 mg/kg, 일본산 오징어가 2,043 mg/kg, 뉴질랜드산 오징어인 경우 1,225 mg/kg, 그리고 대만산 오징어는 956 mg/kg이라고 보고하였다(Lin 1990). 성 등(1994)은 건조 오징어와 건조 문어에서 각각 11.3~13.7 mg/kg과 17.9~18.4 mg/kg이라 보고하였다. TMA 함량은 10.3~292.4 mg/100g이었으며 이중 건조 한치에서 가장 높았다. 오징어 중에서는 건오징어가 141.64 mg/100g으로 그 함량이 높았으며, 문어에서 81.66 mg/100g, 냉동 낙지에서 24.04 mg/100g이었다. 성 등(1994)은 건조 오징어와 건조 문어의 TMA 질소 함량은 각각 12.8~14.7 mg%와 13.9~15.1 mg%이라고 보고하였다.

연체류 중의 NA를 분석한 결과 NDMA만 검출되었으며, 이들의 NDMA 함량은 불검출~41.4  $\mu\text{g}/\text{kg}$  범위이었으며, 이 중 문어가 가장 높게 나타났다. 오징어 중에서는 냉동 오징어에서 20  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 가장 높게 검출되었으며, 해삼에서는 검출되지

않았다.

성 등(1994)은 건조 오징어의 NDMA 함량은 3.5~53.2  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 건조 문어 4.4~18.3  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 이라고 보고하였으며, Matsui 등(1984)은 건조 오징어를 배소하였을 때 112~364  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 상당량 증가한다고 보고하였다. 또한 건조 오징어 가공 시 건조 방법에 따라 NDMA의 함량이 크게 달라 재래식 방법으로 건조할 경우 천일 건조에 비해 11~12배, 열풍 건조에 비해 3~4배 높게 검출되었으며, 이 같은 현상은 재래식 건조법인 경우 연탄불을 이용하기 때문에 연소시 생성된 산화질소 유도체가 주원인이라 하였다(성 등 1997).

〈Table 4〉 The contents of nitrite, nitrate, DMA, TMA and NDMA in mollusk fish<sup>1</sup>  
(dry weight basis)

Sample		Nitrite (mg/kg)	Nitrate (mg/kg)	DMA (mg/100g)	TMA (mg/100g)	NDMA ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
Squid <i>Illex illecebrosus</i>	Fresh	ND <sup>2</sup>	5.4	11.9	16.8	13.1
	Frozen	ND	5.7	32.5	35.6	20.0
	Dried	7.9	1.2	191.5	141.6	6.4
	Dried strip	9.4	2.1	82.8	39.0	2.9
Spear squid <i>Loligo bleekeri</i> Keferstein	Fresh	1.9	1.5	47.5	41.7	14.5
	Dried	2.7	19.3	551.4	292.4	5.6
Common octopus <i>Octopus dofleini</i> dofleini	Fresh	8.4	2.4	126.6	81.7	41.4
	Dried	9.2	19.0	37.2	22.3	14.8
Whip-arm octopus <i>Octopus vulgaris</i>	Fresh	2.5	0.9	11.2	18.7	22.2
Sea-cucumber <i>Stichopus japonicus</i>	Fresh	ND	ND	17.4	10.3	ND

<sup>1</sup> Mean of triplicate experiments; <sup>2</sup> ND, not detected.

## 2. 갑각류 중의 NDMA 및 그 전구물질 함량

갑각류 중에서 국내에 유통되고 있는 3종 4점 시료에 대한 아질산염, 질산염, DMA, TMA 및 NDMA 함량을 분석한 결과는 〈Table 5〉와 같다. 아질산염 함량은 불검출~8.8 mg/kg으로서 이 중 꽃게에서 가장 높게 정량되었고, 다음으로 건조 새우가 7.09 mg/kg으로 검출되었다. 그러나 부채새우에서는 아질산염이 전혀 검출되지

않았다. 질산염 함량은 2.4~79.9 mg/kg이었으며, 이 중 부채새우에서 가장 높게 나타났다. 이수정(1990)은 건조 새우의 아질산염과 질산염 질소 함량은 각각 0.1~1.1 mg/kg과 0.5~2.3 mg/kg, 새우젓인 경우는 각각 0.7~1.4 mg/kg과 0.5~1.2 mg/kg이라고 보고하였다(김정균 1995).

DMA 함량은 44.4~116.7 mg/100g으로서 이 중 부채새우에서 가장 높게 나타났으며, TMA 함량은 35.48~90.26 mg/100g으로서 이 중 부채새우에서 가장 높았다. 성 등(1994)은 건조 새우의 DMA와 TMA 질소 함량은 각각 2.2~3.2 mg/kg과 23.4~25.7 mg%, Wootton 등(1989)은 건조 새우의 DMA와 TMA 함량은 각각 207 mg/kg과 51 mg/kg, Lin(1990)은 새우의 DMA 함량은 178 mg/kg이라고 보고하였다.

갑각류 시료 중 NA를 분석한 결과 NDMA만 검출되었으며, NDMA의 함량은 3.0~47.3 μg/kg으로, 이 중 냉동 꽂개에서 가장 높게 검출되었다. 성 등(1994)은 건조 새우의 NDMA는 15.4~17.9 μg/kg이었다 하였으며, Song과 Hu(1988)는 중국 건새우에서 5.4~131.5 μg/kg 검출하였다. 또한 김(1995)은 새우젓에서 4.5 μg/kg 검출된다고 보고하였다.

〈Table 5〉 The contents of nitrite, nitrate, DMA, TMA and NDMA in crustacea fish<sup>1</sup>  
(dry weight basis)

Sample		Nitrite (mg/kg)	Nitrate (mg/kg)	DMA (mg/100g)	TMA (mg/100g)	NDMA (μg/kg)
Shrimp <i>Trachypenaeus curvirostris</i>	Fresh	2.1	4.1	44.4	35.5	3.9
	Dried	7.1	4.4	62.9	65.9	3.0
Sand crayfish <i>Ibacus ciliatus</i>	Fresh	ND <sup>2</sup>	79.9	116.7	90.3	5.2
Blue crab <i>Portunus trituberculatus</i>	Frozen	8.8	5.2	51.3	51.0	47.3

<sup>1</sup> Mean of triplicate experiments, <sup>2</sup> ND, not detected.

### 3. 패류 중의 NDMA 및 그 전구물질 함량

패류 중에서 국내 유통되고 있는 11종에 대한 아질산염, 질산염, DMA, TMA 및 NDMA 함량을 분석 결과는 〈Table 6〉에 나타내었다. 아질산염 함량은 불검출~4.3 mg/kg으로서, 이 중 모시조개에서 가장 높았다. 그러나 바지락, 피조개, 꼬막, 홍합, 큰구슬우렁이, 바다방석고등 그리고 오븐자기에서는 아질산염이 전혀 검출되지 않았다. 질산염 함량은 1.5~61.9 mg/kg이었으며, 이 중 바다방석고등에서 가장 높게 나타났다. 또 큰구슬우렁이는 44.8 mg/kg, 오븐자기에서 54.6 mg/kg으로 다른 패류에

비하여 비교적 높게 검출되었다. 이를 패류는 젖갈류로 많이 이용되는데 패류 젖갈류의 아질산염과 질산염 함량은 조개젓이 각각 0.22 mg/kg과 0.57 mg/kg, 굴젓에서 각각 0.57 mg/kg과 0.38 mg/kg, 소라젓에서는 각각 0.12 mg/kg 및 0.43 mg/kg이라고 보고하였다(윤과 이 1974).

DMA 함량은 1.3~5.86 mg/100g으로서 이 중 큰구슬 우렁이에서 높게 나타났으나 나머지 패류들은 3 mg/100g 이하로 어류들에 비하여 그 함량이 낮았다. TMA 함량은 2.3~17.1 mg/100g이었으며 이 중 큰구슬 우렁이에서 가장 높게 나타났고 다음으로 바다방석고등(13.3 mg/100g)의 순이었고 나머지 패류들은 10 mg/100g 이하로 검출되었다. 문 등(1973)에 의하면 패류의 DMA 질소 함량은 홍합에서 3.57 mg/kg,

〈Table 6〉 The contents of nitrite, nitrate, DMA, TMA AND NDMA in shellfish<sup>1</sup>  
(dry weight basis)

Sample		Nitrite ( mg/kg)	Nitrate ( mg/kg)	DMA ( mg/100g)	TMA ( mg/100g)	NDMA ( µg/kg)
Little neck clam <i>Tapes philippinarum</i>	Fresh	ND <sup>2</sup>	4.4	2.7	6.1	2.2
Corb shell <i>Cyclina sinensis</i>	Fresh	4.3	4.0	1.6	5.2	2.2
Ark shell <i>Scapharca subcrenata</i>	Fresh	ND	6.9	1.9	2.7	2.8
Granulated ark shell <i>Tegillarca grasoni</i>	Fresh	ND	7.3	1.9	2.3	1.7
Cockle <i>Mytilus crassitesta</i>	Fresh	ND	6.4	1.3	6.4	4.3
Hard-shelled mussel <i>Meretrix lusoria</i>	Fresh	1.0	5.2	2.8	5.6	2.2
Top shell <i>Turbo cornutus</i>	Fresh	1.5	1.5	1.6	2.5	12.1
Purplish northern neptune <i>Neptunea frater elegantula</i>	Fresh	2.3	6.4	1.7	9.5	2.8
Moon snail(sand shell) <i>Neverita</i>	Fresh	ND	44.8	5.9	17.1	4.4
Top shell <i>Omphalius pfeifferi capenteri</i>	Fresh	ND	61.9	3.0	13.3	3.4
Ear shell <i>Sulculus diversicolor aquatilis</i>	Fresh	ND	54.6	2.9	7.7	3.6

<sup>1</sup> Mean of triplicate experiments; <sup>2</sup> ND, not detected.

피조개에서 2.26 mg/kg, 재치조개에서 1.24 mg/kg, 굴에서 1.14 mg/kg, 모시조개에서 1.72 mg/kg, 바지락에서 1.48 mg/kg이라고 보고하였다.

패류 11종에 대하여 NA를 분석한 결과 NDMA만 검출되었으며, NDMA의 함량은 1.7~12.1  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 이었다. 이 중 바다방석고등에서 가장 높게 검출되었다. 조개류 중의 NDMA 함량은 바지락에서 2.2  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 모시조개에서 2.2  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 꼬막에서 1.7  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 홍합에서 4.3  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 대합에서 2.2  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 의 함량을 보였다. 소라 및 고등류는 소라에서 3.4  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 큰구슬 우렁이에서 4.4  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 굽은띠매물고등에서 2.8  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 이었다. 또한 오븐자기의 NDMA 함량은 3.6  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 이었다.

패류 중의 NDMA 함량은 다른 국내 유통 어류에 비해 낮은 경향을 보였다. 그러나 NA 전구물질들의 함량이 낮음에도 불구하고 NDMA가 검출되고 있는 것에 주목할 만하다. 이 같은 현상은 서식지 자연 환경에 의한 오염으로 추측된다. 즉, 개펄이나 모래 또는 해안가의 농수 및 공업 용수의 유입에 따른 질소 화합물의 축적에 의한 오염 등에 의해 쉽게 *N-nitrosamine*에 노출되는 것으로 추측된다. 성 등(1997)에 의하면 신선한 어패류에서 NDMA가 검출되는 이유는 농작물에서의 질소 비료 과다 사용, 산업에 이용된 화학 약품 등에 의한 질소 유도체가 하천으로 유입되어 해수 중의 아질산성 질소와 질산성 질소의 농도를 높이고 이러한 환경에서 서식한 어패류의 내장이나 근육 중의 질산염과 아질산염 축적과 배육 중의 아민류와의 반응에 의해서 NDMA가 생성되는 것으로 추정하고 있다.

#### IV. 요약 및 결론

국내에서 유통되고 있는 연체류 10점, 갑각류 4점, 패류 11점에 대한 *N-nitrosamine*(NA)과 그의 전구물질인 아질산염, 질산염, Dimethylamine(DMA) 및 trimethylamine(TMA)를 분석하였다.

연체류 중의 아질산염 함량은 불검출~9.4 mg/kg, 갑각류에서 불검출~8.8 mg/kg, 그리고 패류는 불검출~4.3 mg/kg이었다. 질산염 함량은 연체류가 불검출~19.3 mg/kg, 갑각류는 4.1~79.9 mg/kg, 그리고 패류에서 1.5~61.9 mg/kg 함량을 보였다. 연체류의 DMA 함량은 11.2~551.4 mg/100g이었으며, 갑각류의 함량은 44.4~79.9 mg/100g, 그리고 패류에서는 1.3~5.9 mg/100g이었다. TMA 함량은 연체류가 10.3~292.4 mg/100g, 갑각류는 35.5~90.3 mg/100g 그리고 패류는 2.3~17.1 mg/100g의 함량을 보였다. 본 연구에 사용된 국내 유통 어류 중에서 NA는 *N-nitrosodimethylamine*(NDMA)만 검출되었으며 그 함량은 연체류가 불검출~41.4  $\mu\text{g}/\text{kg}$  범위이었으며, 갑각류가 3.0~47.3  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 패류는 1.7~12.1  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 이었다.

이상의 결과로부터 어패류(연체류, 갑각류 및 패류) 중의 아질산염, 질산염, DMA, TMA 및 NDMA 함량은 어종에 따라 각각 다르고, 또한 생시료보다는 건조 시료에

서 이들 함량이 높은 경향을 보였다. 이같은 현상은 어류를 건조시킬 경우 상대적으로 수분이 증발되어 어육 성분이 농축되고, 또 건조 중 어육 성분의 화학적인 반응에 의한 것이라고 추정된다. 또한 대부분의 어패류에서 NDMA가 검출되고 있으며 이들 함량은 어종에 따라 차이는 있지만, 이를 가공하거나 조리시 그 함량은 더 증가될 것으로 추정되기 때문에 이를 가공하거나 조리시 NDMA 생성을 억제시키는 방법에 대한 많은 연구가 요구된다.

### 참고문헌

1. Preussmann R, Eisenbrand G (1984) : *N-Nitroso carcinogens in the environment*. In "Chemical Carcinogens" Searle, C.E.(ed.), 2nd Ed., American Chemical Society. Washington, D.C., pp.829-868.
2. Magee PN, Barnes JM (1956) : The production of malignant primary hepatic tumors in the rat by feeding dimethylnitrosamine. *Br. J. Cancer* 10:114-122.
3. Archer MC, Clark SD, Thilly JE, Tannenbaum SR (1971) : Environmental nitroso compounds : Reaction of nitrite with creatine and creatinine. *Science* 174:1341-1343.
4. Fiddler W, Pensabene JW, Doerr CR, Wasserman AE (1972) : Formation of *N*-nitrosodimethylamine from naturally occurring quaternary ammonium compounds and tertiary amines. *Nature* 236:307-308.
5. Lijinsky W, Singer M (1974) : Formation of *N*-nitrosamine from tertiary amines and nitric acid. In "Nitroso compounds in the environment". Pogovsk, P. and Walker, E.A.(eds.), IARC Scientific Publication 14:111-116.
6. Ishibashi T, Kawabata T, Matsui M (1984) : Nitrosation of some asymmetric tertiary amine and quaternary ammonium compounds with nitrite or nitrogen dioxide gas. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.* 50:1425-1429.
7. Singer GM, Lijinsky W (1976) : Naturally occurring nitrosatable compounds. I. Secondary amines in foodstuffs. *J. Agric. Food Chem.* 24:550-552.
8. Singer GM, Lijinsky W (1976) : Naturally occurring nitrosatable amines. II. Secondary amines in tobacco and cigarette smoke condensate. *J. Agric. Food Chem.* 24:553-555.
9. Scanlan RA, Reyes FG (1985) : An update on analytical techniques for *N*-nitrosamine. *Food Technology* 39:95-99.
10. Cassens RC (1995) : Use of sodium nitrite in cured meats today. *Food Technology* 6:72-78.

11. Walker R (1990) : Nitrates, nitrites and *N*-nitrosocompounds: a review of the occurrence in food and diet and the toxicological implications. *Food Add. Contam.* 7:717-768.
12. Tannenbaum SR, Weisman M, Fett D (1976) : The effect of nitrate intake on nitrite formation in human saliva. *Food. Cosmet. Toxicol.* 14:549-553.
13. 김수현, 이응호, 河端俊治, 石橋 亭, 遠藤降和, 松居正己 (1984) : 김치 숙성 중 *N*-nitrosamine의 생성요인에 관한 연구. *한국영양식량학회지* 13(3):292-306.
14. 김수현, 현재석, 오창경, 오명철, 박제석, 강순배 (1994) : 멸치젓 첨가 김치숙성 중 제2급, 3급아민 및 제4급 암모늄화합물의 변화와 *N*-nitrosamine의 생성. *한국영양식량학회지* 23:704-710.
15. 김수현, 강순배, 이응호 (1990) : 자리젓 숙성 중 *N*-Nitrosamine 생성에 관한 연구. *한국영양식량학회지* 19:65-72.
16. 김정균, 이수정, 성낙주 (1998) : 멸치젓 숙성중 아질산염과 아스코르бин산이 *N*-nitrosamine 생성에 미치는 영향. *한국식품영양과학회지* 26:606-610.
17. 성낙주, 강신권, 이수정, 김성희 (1994) : 수산건제품 중 발암성 *N*-Nitrosamine의 생성요인. *한국수산학회지* 27:247-251.
18. 성낙주, 황외자, 이응호 (1988) : 한국 재래식 간장의 니트로소 화합물에 관한 연구. *한국영양식량학회지* 17:125-131.
19. Sung NJ, Shin JH, Lee SJ (1996) : *N*-Nitrosamine in Korean beer. *J. Food Sci. Nutr.* 1:6-9.
20. Kawamura T, Sakai K, Myazawa F, Wada H, Ito Y, Tanimura A (1971) : Studies on nitrosamines in food(IV). Distribution of secondary amines in foods. *J. Food Hyg. Soc. Japan.* 12:192-197.
21. Kawamura T, Sakai K, Myazawa F, Wada H, Ito Y, Tanimura A (1971) : Studies on nitrosamines in food(V). Distribution of secondary amines in foods(2). *J. Food Hyg. Soc. Japan.* 12:394-398.
22. 김광호, 오영복 (1978) : 해산류 중의 제2급 아민 분포에 관한 연구. *한국영양학회지* 11:17-20.
23. Oh MC, Oh CK, Kim SH (1996) : Rapid analytical method of nitrate and nitrite in fish by ion chromatography. *J. Food Sci. Nutr.* 1(1):1-5.
24. Baba T, Saito M, Fukui Y, Taniguchi S, Owada K, Mizunoya Y (1978) : Direct determination of trace dimethylamine by gas chromatography. *Food Hyg. Soc. Japan.* 19:530-535.
25. Oh MC, Oh CK, Kim SH, Kim SH (1997) : Analysis of dimethylamine and

- trimethylamine in fishes by gas chromatography. *J. Food Sci. Nutr.* 2:197-201.
26. Hotchkiss JH, Haverty DC, Fazio T (1981) : Rapid method for estimation of N-nitrosodimethylamine in malt beverages. *J. AOAC.* 64:929-932.
27. 김수현, 오명철 (1995) : 어류 배소중 N-Nitrosamine의 변화. 제주대학교 산업기술 연구소논문집 6:15-20.
28. Matsui M, Ishibashi T, Kawabata T (1984) : Precursors of N-nitrosodimethylamine formed in dried squid upon broiling. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.* 50:155-159.
29. 김성수, 오창경, 오명철, 송대진, 김수현 (1996) : 오징어젓 숙성 중 N-Nitrosamine 의 생성에 관한 연구. 제주대학교 산업기술연구소논문집 7:13-21.
30. 이수정 (1994) : 조리방법이 수산간제품 중 N-nitrosamine의 생성에 미치는 영향. 경상대학교 대학원 석사학위 논문.
31. 성낙주, 이수정, 신정혜, 김정균 (1997) : 오징어의 건조방법이 N-Nitrosamine의 생성에 미치는 영향. 한국식품영양과학회지 26:614-619.
32. Lin JK (1990) : Nitrosamines as potential environmental carcinogens in man. *Clin. Biochem.* 23:67-71.
33. 김정균. (1995) : 멸치 및 새우젓 숙성 중 아질산염과 아스코르бин산이 N-nitrosamine의 생성에 미치는 영향. 경상대학교 대학원 박사학위논문.
34. Wootton M, Silalahi J, BH Wills R (1989) : Amine levels in some asian food products. *J. Sci. Food Agric.* 49:503-506.
35. Song PJ, Hu JF (1988) : N-Nitrosamines in chinese foods. *Food Chem. Toxic.* 26:205-208.
36. 윤혜정, 이혜원 (1974):한국산 젓갈에 대한 연구(IV):젓갈중에 제2급아민과 아질 산염에 대하여. 한국생활과학연구원 논총 13:159-167.
37. 문범수, 김복성, 김준환, 우상규, 김문환, 장영주 (1973):식품 중 Nitrosamine에 관한 연구(III):식품 중의 Diemthylamine의 함량. 국립보건원보 12:167-172.
38. 성낙주, 이수정, 신정혜, 김정균 (1997):명태의 건조 중 N-Nitrosamine 생성. 한국 수산학회지 30:753-758.

---

2005년 10월 11일 접수

2005년 12월 16일 게재확정