

HPLC/MS/MS를 이용한 French Fries와 스낵류에서의 Acrylamide 함량 분석 및 생성요인

박건용[†] · 이성득 · 장민수 · 최영희 · 김은희 · 한상운 · 조남준
서울특별시보건환경연구원

Determination and Generation Factor of Acrylamide Content in the French Fries and Snacks by HPLC/MS/MS

Geon-yong Park[†], Sung-deuk Lee, Min-su Chang, Young-hee Choi, Eun-hee Kim, Sang-un Han, and Nam-joon Chough

Seoul Metropolitan Government Research Institute of Public Health and Environment

(Received March 20, 2006/Accepted May 17, 2006)

ABSTRACT – The formed acrylamide in many fried and baked starchy foods is in consequence of its formation during frying and preparation methods. Being acrylamide established to be a toxic substance, the implications to public health from amounts found in food are not clear. So this study was carried out to investigate the contents of acrylamide of French fries and snacks in addition to acrylamide formation in relation to water and lipid in foods. The raw materials of foods used in the experiments were wheat, potato, corn and rice. The preparation of foods was modified in a little to raise the recovery ratio and contents of water and lipid were analyzed to the public food method. The contents of acrylamide were measured by the liquid chromatography tandem mass spectrometry. The average level of acrylamide produced in snacks is 236 ± 322 ppb and potato snacks came out the highest value at 521 ± 403 ppb in 104 snacks. The formation of acrylamide in fried food was found to depends on the composition of raw material not on water and lipid contents in food and not on storage period and temperature.

Key words : acrylamide, french fries, snack, HPLC/MS/MS

식품산업이 발달함에 따라 식품의 맛과 질에 대한 소비자의 요구가 커지고 전반적으로 식품의 종류가 다양해지면서 이에 따른 식품 중의 유해성 물질에 대한 관심도 증폭되고 있다. 2002년 유럽에서 특정식품을 고온 조리할 경우 acrylamide가 높은 수준으로 생성된다는 보고가 있으면서 세계적으로 관심의 대상이 되었다. Acrylamide는 가열과정이 있는 가공식품의 대부분에서 검출되고 있는 것으로 나타났으며 그 유해성에 대해 많은 논란을 일으키고 있다. Acrylamide는 amino acid, sugar, pH 등의 생성관여 인자와 관련하여 가열온도와 시간 등의 조건에 의해 생성되고 있으며, 120~170°C까지의 가열온도에서는 급속도로 증가하나 170°C 이상에서는 구조자체가 분해되어 줄어드는 것으로 밝혀졌다¹⁻⁴⁾. 식품가공 공정에서 glycine, lysine등을 첨가하는 등 이러한 Acrylamide를 적게 생성시키기 위한 연구들도 다방면으로 진행되고 있다⁵⁻⁹⁾. Acrylamide는 인체에는 빠른

시간에 흡수되며 소변을 통하여 배설도 빠른 것으로 알려지면서 인체에 큰 영향은 없는 것으로 발표하고 되었다. 또한 acrylamide는 튀기거나 굽는 조리법이 생겨나면서부터 식품에 존재하는 물질로서 인체에는 어느 정도 면역성이 발달했을 가능성이 있는 것으로 보고되고 있다^{10,11)}. 그러나 이런 보고에도 불구하고 건강에 대한 소비자의 우려는 줄어들지 않고 식품전체에 대한 불신과 함께 팽대해지고 있는 실정이다.

따라서 세계적으로 이런 유해성 물질의 생성을 줄이기 위한 연구가 꾸준히 진행되고 있으며, 그 결과들이 발표되면서 질 좋은 식품생산에 노력을 기울이고 있다. 우리나라도 다방면에서 이런 연구들이 진행되고 있으며 유해성 물질의 저감에 관심이 집중되고 있다. 이에 본 연구는 french fries와 스낵류를 중심으로 실질적인 acrylamide 함량을 측정하고 주변 조건들과의 관계성을 파악하여 안전한 식품생산에 기초 자료를 제공하고자 한다.

[†] Author to whom correspondence should be addressed.

재료 및 방법

실험재료

서울시내에 유통 중인 유처리 스낵과자류 104건을 대상으로 acrylamide를 측정하였으며 시내에서 영업 중인 패스트푸드점에서 French fries 30건을 수집하여 acrylamide와 수분, 조지방을 검사하였다. 사용 장비는 HPLC/MS/MS(Quattro micro API, Micromass, USA)와 원심분리기(6K, Fisher, USA), 속시렛 추출장치(12380, Dondyang, Korea)를 사용하였다. 표준품으로는 acrylamide(Aldrich, USA), $^{13}\text{C}_3$ -Labeled acrylamide(Cambridge isotope lab. inc., USA)를

Table 1. Operating conditions of HPLC/MS/MS

		Condition
HPLC	Column	Xterra MS C18 5 μm
	Mobile phase	0.1%Acetic acid/0.5%MeOH/D.W.
	Flow rate	0.25 ml/min
MS/MS	Model	Quattro micro API
	Capillary voltage	3.5 kV
	Cone voltage	19 V
	Source temp.	130°C
	Desolvation temp.	350°C
	Desolvation gas flow	600 l/hr
	Ion energy 1	0.5
	Ion energy 2	3.0
	Coll energy	10.00
	Dwell	0.500sec
	Parent ion	71.7 m/z
	Daughter ion	54.8 m/z

사용하였으며 cartridge column은 Oasis사의 HLB 6ml SPE와 MCX 1cc SPE를 사용하였다.

실험방법

Acrylamide의 분석 전처리과정은 그림 1에 정리하였는데 기존의 발표된 방법¹⁾으로 실험시 70%정도의 회수율을 나타냈으나 전처리 과정에서 컬럼 유출액을 H_2O 에서 1% formic acid/ H_2O 로 바꾸어 사용함으로써 회수율을 4~5%정도 개선하게 되었다. HPLC/MS/MS의 측정조건은 표 1에 나타내었다. 또한 수분 및 조지방은 식품공전에 있는 방법으로 측정하였다. 별도로 french fries의 acrylamide 함량과 수분, 조지방과의 상관성을 조사하였으며 제품의 보관 온도와 기간에 따른 변화가 함유량에 어느 정도의 영향을 주고 있는지 알아보고자 하는 실험을 하였다.

결과 및 고찰

유통 중인 스낵과자 104건과 french fries 30건에서의 acrylamide 함량 측정과 성분요인과의 관계, 보관기간과 온도에 따른 변화들을 연구한 결과는 다음과 같다.

스낵과자의 acrylamide 함량

스낵과자류 104건에 대해 acrylamide의 함량검사를 실시하여 원료별로 나누어 측정결과를 표 2에 나타내었다. 전체 acrylamide의 평균값은 236 ± 322 ppb로 측정되었으며, 감자 스낵이 521 ± 403 ppb로 가장 높았고 밀, 옥수수, 고구마, 쌀 순으로 그 함량이 측정되었다. 원료별로 그 함량 차이가

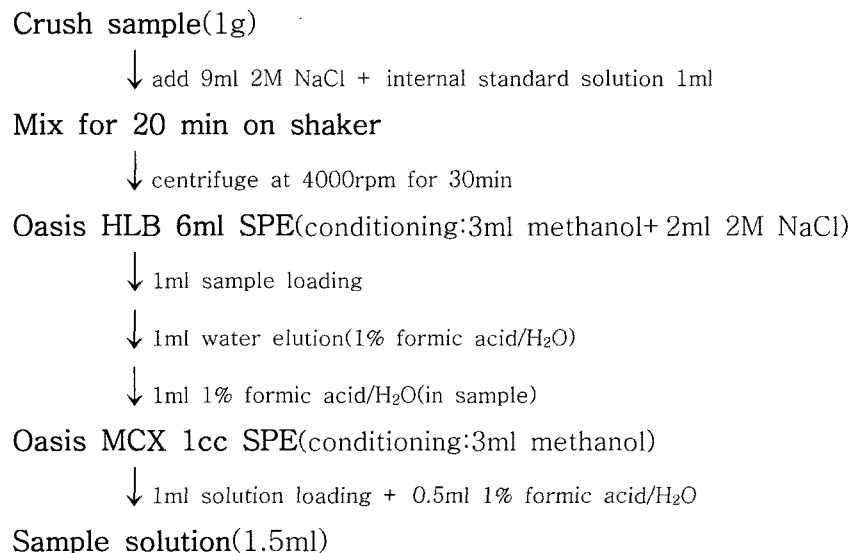


Fig. 1. Scheme for acrylamide analysis.

Table 2. Acrylamide contents of snacks by material

Material	Sample No.	Range (ppb)	Mean ± SD (ppb)
Total	104	N.D.~1,747	272 ± 302
Wheat	52	N.D.~749	187 ± 172
Potato	22	373~1,747	692 ± 337
Corn	21	46~522	155 ± 122
Rice	6	N.D.~21	<10 ± 8
Sweet potato	3	N.D.~70	23 ± 40

크게 나타났으며 같은 원료라도 제품에 따라 함량이 큰 폭의 차를 보였다. 이들 중 감자스낵을 보면 373~1,745 ppb의 범위에서 측정되었으며 그 편차가 ±337을 보이고 있어 제품에 따른 함량 폭이 크게 나타났다. 감자스낵을 국내산(14건)과 수입산(8건)으로 나눠서 acrylamide 함량을 비교한 결과를 그림 2에 나타내었다. 그림에서 보는 것과 같이 평균값이 국내산 775 ppb, 수입산 548 ppb으로 국내산이 약간 높게 측정되었다. 기존에 발표된 감자스낵의 acrylamide 함량을 보면^{8,12-15)} 그 함량이 매우 다양하였으며 본 연구의 결과 값은 적은 쪽에 속하는 것으로 나타났다. 그러나 WHO의 모니터링 데이터베이스에서 제시한 acrylamide 함량 분포¹⁶⁾에는 비슷한 범위로 측정되었다. 이와 같이 제품과 제조회사에 따라 그 함량의 폭이 상당히 넓게 측정되었다는 것은 acrylamide의 생성이 일정한 조건에서도 미세한 요인에 의해 영향을 많이 받는다고 볼 수 있다. 이는 또한 작은 요인들의 개선으로 그 함량을 상당부분 줄일 수 있다는 것을 의미하는 것으로 스낵류 특히 감자스낵의 제조 시 가열온도 및 시간 등 생성 요인들의 개선으로 적정조건을 선정하여 제조한다면 acrylamide의 함량을 상당부분 줄일 수 있을 것으로 생각된다.

French fried의 acrylamide

서울시내에 있는 패스트푸드점의 french fries 30건을 수집

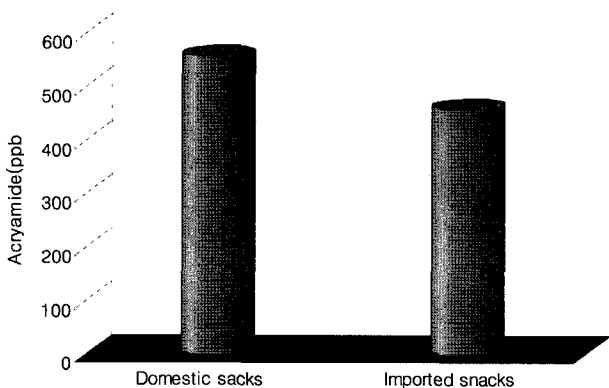


Fig. 2. Comparison of acrylamide content between domestic and imported potato snacks.

하여 acrylamide와 수분, 조지방을 측정하였는데 그 값을 정리하여 표 3에 나타내었다. acrylamide 측정범위는 99~2,270 ppb이었으며 평균값은 441 ppb±408이었다. 이들 값을 각 회사별로 나누어 표 4에 나타내었다. 6개 회사에서의 french fries를 검사하여 산출한 회사별 평균값은 169~1035 ppb의 범위로 이 또한 스낵류와 마찬가지로 광범위한 수치

Table 3. Acrylamide, moisture and fat content of french fries

	Acrylamide (ppb)	Moisture (%)	Fat (%)
1	318	60.0	14.0
2	273	49.7	9.8
3	210	56.5	12.9
4	568	65.2	12.8
5	99	56.6	13.6
6	135	39.1	6.9
7	302	61.8	14.2
8	254	62.7	14.1
9	546	60.5	12.6
10	274	53.6	12.8
11	2,270	73.3	16.7
12	283	56.7	13.3
13	830	64.0	15.1
14	485	48.5	9.3
15	534	65.2	12.9
16	406	65.6	14.6
17	210	63.1	15.8
18	1,046	66.9	12.9
19	278	64.3	16.3
20	125	50.6	9.0
21	757	73.3	17.2
22	237	60.4	14.1
23	353	65.7	3.9
24	271	57.9	12.8
25	226	49.6	9.0
26	227	66.6	17.1
27	591	65.6	15.8
28	506	65.2	16.7
29	346	61.9	13.9
30	266	55.4	11.9
Total	441	60.2	13.1

Table 4. Acrylamide content of french fries by company

Company	Sample No.	Acrylamide(ppb)
A	8	358
B	8	371
C	7	390
D	4	1035
Others	3	169
Total	30	378

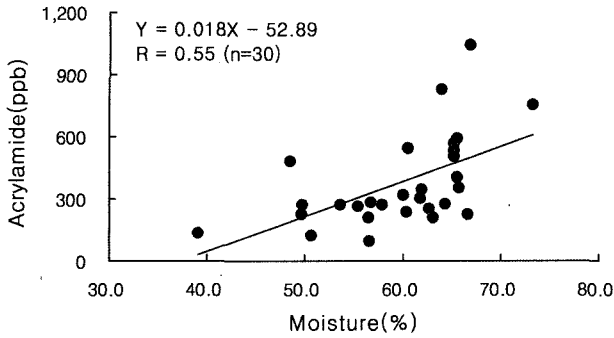


Fig. 3. Relationship between Acrylamide and moisture.

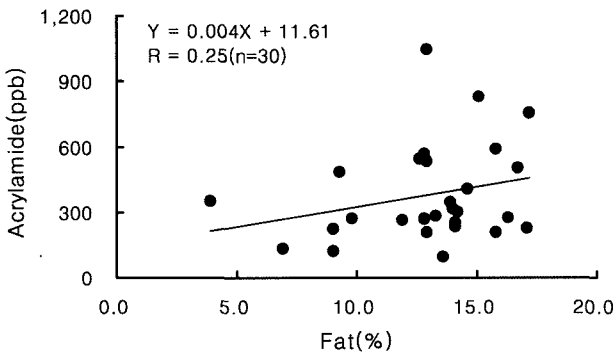


Fig. 4. Relationship between Acrylamide and fat.

로 측정되었다. 회사별 함량을 보면 D회사가 높게 측정되었으며 그 외의 회사들은 비슷한 값들을 보였다. 측정검체 중 11번이 특히 높게 측정되었는데 이 값은 D회사 제품의 높은 평균치에 영향을 주었으나 D회사 제품은 타 회사 제품에 비해 대부분 높은 값을 보이고 있어 제조조건의 차이가 있을 것으로 추정된다. french fries의 수분 및 지방함량과 acrylamide의 상관성을 알아보기 위해 그림 3과 4에 나타내었으며 이로부터 상관관계식을 구하였다.

제품 중 acrylamide가 유독 높게 측정된 11번의 제품은 제외하고 나머지 29건을 대상으로 작성하였다. 이 그림에서 보는 것과 같이 acrylamide와 수분과의 상관계수는 0.55, 상관방정식은 $Y=0.018X - 52.89$ 로 나타났으며 이는 불완전한 상관성의 관계가 있고 지방과의 관계는 상관계수는 0.25, 상관방정식은 $Y=0.004X + 11.61$ 로 이들 사이의 관련성이 거의 없음을 알 수 있었다. 따라서 acrylamide의 생성을 줄이기

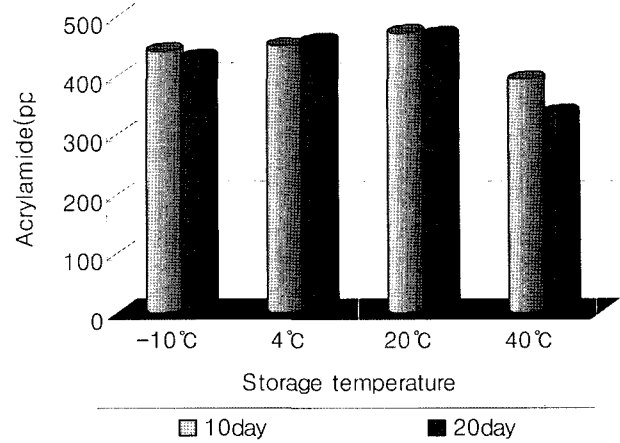


Fig. 5. Change of Acrylamide by storage temperature.

위한 저감방안으로 이미 알려진 가열온도와 가열시간의 적절한 조건^{6,7)}들을 설정하고 다음으로 수분함량에 따른 함량 변화도 고려해야 할 것으로 보이며, 미세한 조건변화가 acrylamide 함량에 영향을 많이 주고 있어 적절한 생산조건의 설정이 중요할 것으로 생각된다. 제품의 저장조건에 따른 함량의 변화를 알아보기 위해 acrylamide 함량이 473 ppb인 제품을 냉동(-10°C), 냉장(4°C), 실온(20°C), 고온(40°C)로 나누어 15일간을 보관한 후 acrylamide를 측정하여 그 결과를 그림 5에 나타내었다. 그림에서 보면 고온(40°C)으로 저장 시 acrylamide 함량이 다소 떨어졌으며 냉장과 냉동보관은 미세한 차이를 나타내었다. 본 연구에서는 20일간의 짧은 시간동안의 변화측정만을 하였으나 3개월간의 저장에 따른 변화가 그리 크지 않다는 연구보고¹⁷⁾를 참고로 해볼 때 제품의 저장시간과 온도에 따른 acrylamide 함량변화는 크지 않음을 알 수 있었다.

이상에서 보는 것과 같이 스낵류와 french fries의 acrylamide는 제품별, 원료별, 회사별로 크게 차이를 나타냈는데, 이는 제조조건의 작은 변화에 의해서도 acrylamide의 생성에 영향을 많이 주고 있는 것으로 추정되며, 또한 제품의 저장기간과 온도는 acrylamide의 변화에 큰 영향이 없는 것으로 나타났다. 따라서 제품 생산 시 적절한 제조조건의 설정으로 효율적인 저감효과를 거둘 수 있을 것으로 생각된다.

국문요약

유통 중인 스낵과자 104건에서 acrylamide 함량조사 결과는 236 ± 322 ppb로 측정되었으며 제품마다 차이가 크게 나타났다. 스낵과자는 그 원료에 따라 함량에 큰 차이를 나타내어 감자, 밀, 옥수수 순으로 측정되었고 감자스낵을

대상으로 국내산과 수입산의 함량을 조사한 결과 국내산이 약간 높게 측정되었다. 또한 패스트푸드점의 french fries 30건을 대상으로 측정한 acrylamide 함량조사 결과는 378 ± 221 ppb이었으며 제조회사별로 함량 차이가 크게 나타났다. French fries의 수분의 양과 acrylamide의 상관계수는 0.55이었고, 지방 함량과의 상관계수는 0.25이었다. 제품의 저장에 따른 변화는 크지 않았으며 생산과정에서의 적절한 제조조건의 설정이 acrylamide의 저감에 중요함을 알 수 있었다.

참고문헌

- Ehling, S. and Shibamoto, T.: Correlation of Acrylamide generation in thermally processed model system of asparagine and glucose with color formation, amounts of pyrazines formed, and antioxidative properties of extracts, *Agricultural and food chemistry*, **53**(4), 813~4819(2005).
- Knol, J.K., van Loon, A.M., Linssen, P.H., Ruck, A.L., van Boekel, A.J.S. and Voragen, G.J.: Toward a kinetic model for Acrylamide formation in a glucose-asparagine reaction system, *Agricultural and food chemistry*, **53**(6), 133~6139 (2005).
- Jung, M.Y., Choi, D.S. and Ju, J.W.: A novel technique for limitation of Acrylamide formation in fried and baked corn chips and in french fries, *Journal of food science*, **68**, 1287~1290(2004).
- Zyzak, D.V., Sandera, R.A., Stojanovic, M., Tallmadge, D.H., Eberhart, B.L., Ewald, D.K., Gruber, D.C., Morsch, T.R., Strothers, M.A., Rizzi, G.P. and Villagran: Acrylamide formation mechanism in heated foods. *Agricultural and food chemistry*, **51**, 4782~4787(2003).
- Erland, B., Agnieszka, K., Svein, H. and Trude, W.: Addition of glycine reduces the content of Acrylamide in cereal and potato products. *Agricultural and food chemistry*, **53**, 3259~3264(2005).
- Kim, C.T., Hwang, E.S. and Lee, H.J.: Reducing Acrylamide in fried snack products by adding amino acids. *Food chemistry and toxicology*, **70**, C334~C358(2005).
- Granda, C., Moreira, R.G. and Tichy, S.E.: Reduction of Acrylamide formation in potato chips by low-temperature vacuum frying, *Journal of food science*, **69**, E405~E411 (2004).
- Grob, K.: Reduction of exposure to Acrylamide, *Journal of AOAC international*, **88**, 253~261(2005).
- Kita, A., Brathen, E., Knutsen, S.H. and Wicklund, T.: Effective ways of decreasing acrylamide content in potato crisps during processing. *Agricultural and food chemistry*, **52**, 7011~7016(2004).
- Slayne, M.A.: Acrylamide: Considerations for risk management, *Journal of AOAC international*, **88**, 227~233(2005).
- Tareke, E., Rydberg, P., Karlsson, P., Eriksson, S. and Tornqvist, M.: Analysis of acrylamide, a carcinogen formed in heated foodstuffs. *Agricultural and food chemistry*, **50**, 4998~5006(2002).
- Rosen, J. and Hellenas, K.E.: Analysis of acrylamide in cooked foods by liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Analyst*, **127**, 880~882(2002).
- Owen, L.M., Castle, L., Kelly, J., Wilson, L. and Lloyd, A.S.: Acrylamide analysis: Assessment of results from six rounds of food analysis performance assessment scheme proficiency testing. *Journal of AOAC international*, **88**, 285~291(2005).
- Maiyani, T.: Acrylamide in foods. *食衛誌*, **43**, J-348~351(2002).
- Takatsuki, S., Nemoto, S., Sasaki, K. and Maitani, T.: Determination of acrylamide in processed foods by LC/MS using column switching. *食衛誌*, **44**, 89~95(2003).
- Lineback, D.: Overview of acrylamide monitoring databases. *Journal of AOAC international*, **88**, 246~252(2005).
- Hoenicke, K. and Gatermann, R.: Studies on the stability of acrylamide in food during storage. *Journal of AOAC international*, **88**, 268~272(2005).