

---

博士學位論文

어패류 중 *N*-nitrosamine과 그 전구물질의  
분석법 개선 및 응용

濟州大學校 大學院

食品工學科



제주대학교 중앙도서관  
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

吳 明 哲

1997年 12月

# 어패류 중 *N*-nitrosamine과 그 전구물질의 분석법 개선 및 응용

指導教授 金 洙 賢

吳 明 哲

이 論文을 工學博士學位 論文으로 提出함

1997年 12月

吳明哲의 工學博士學位 論文을 認准함

 제주대학교 중앙도서관  
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

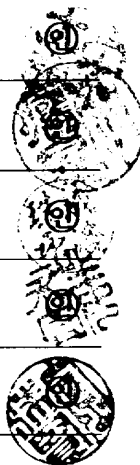
審査委員長 宋 大 鎮

委 員 李 應 昊

委 員 成 洛 珠

委 員 姜 永 周

委 員 金 洙 賢



濟州大學校 大學院

1997年 12月

---

**Modification of Analysis and Application  
for *N*-nitrosamine and Its Precursors  
in Fish and shellfish**

**Myung-Cheol Oh**

**(Supervised by Professor Soo-Hyun Kim)**



**A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT  
OF THE REQUIREMENTS FOR THE DEGREE OF DOCTOR  
OF ENGINEERING**

**DEPARTMENT OF FOOD SCIENCE AND ENGINEERING  
GRADUATE SCHOOL  
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY**

**DECEMBER 1997**

# 목 차

Summary .....	1
I. 서 론 .....	3
II. 연구사 .....	7
1. <i>N</i> -nitrosamine 분석법 .....	7
2. 식품중의 <i>N</i> -nitrosamine .....	9
3. <i>N</i> -nitrosamine 섭취량 .....	11
4. 국내의 <i>N</i> -nitrosamine 연구 .....	12
5. 아질산염에 대한 노출 .....	14
6. 아질산염 및 질산염 분석법 .....	16
7. 아민류 분석법 .....	18
III. 재료 및 방법 .....	21
1. <i>N</i> -nitrosamine 및 그 전구물질의 분석법 .....	21
1) 시료의 조제 .....	21
2) 아질산염과 질산염 분석법의 개선 .....	21
(1) 비색법에 의한 아질산염과 질산염 정량 .....	21
(2) Ion Chromatograph 법에 의한 아질산염과 질산염 분석법 개발 .....	21
3) DMA 및 TMA 분석법 개선 .....	24
(1) 비색법에 의한 DMA 추출 정량 .....	24
(2) 비색법에 의한 TMA 추출 정량 .....	24
(3) GC법에 의한 DMA 및 TMA 분석법의 개선 .....	26
① Baba 등의 방법에 의한 분석 .....	26

② Baba 등의 방법 개선	27
3) N-nitrosamine의 정량	27
2. 국내 유통 어패류 중 N-nitrosamine 분석	31
1) 재료 및 시료조제	31
2) 질산·아질산염의 정량	31
3) Dimethylamine(DMA) 및 Trimethylamine(TMA)의 정량	31
4) N-nitrosamine의 정량	31
IV. 결과 및 고찰	32
1. N-nitrosamine 및 그 전구물질의 분석법	32
1) Ion-chromatograph 법에 의한 아질산염과 질산염분석법 개발	32
(1) 추출용매 검색	32
(2) Cl <sup>-</sup> 과 PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> 의 영향	32
(3) Eluent 조성이 아질산염 및 질산염 분리능에 미치는 영향	35
2) 비색정량법과 Ion Chromatograph법의 비교	39
(1) 아질산·질산염의 회수율	39
(2) 어류의 아질산염 및 질산염 함량	41
3) DMA와 TMA의 분석법 개선	43
(1) Baba 등의 방법 개선	43
① 시료추출 방법	43
② Baba법과의 비교	43
(2) 비색법과의 회수율 비교	48

(3) 어류중 DMA와 TMA의 함량 .....	50
4) <i>N</i> -nitrosamine 추출법의 비교 .....	52
(1) <i>N</i> -nitrosamine의 회수율 .....	52
2. 국내유통 어패류 중 <i>N</i> -nitrosamine 및 그 전구물질의 분석 .....	55
1) 아질산염, 질산염, DMA 및 TMA 함량 .....	55
(1) 연체류 중의 아질산염, 질산염, DMA 및 TMA 함량 .....	55
(2) 돔 및 조기류 중의 아질산염, 질산염, DMA 및 TMA 함량 .....	57
(3) 적신어류 중의 아질산염, 질산염, DMA 및 TMA 함량 .....	59
(4) 백신어류 중의 아질산염, 질산염, DMA 및 TMA 함량 .....	62
(5) 명태 및 대구 중의 아질산염, 질산염, DMA 및 TMA 함량 .....	66
(6) 갑각류 중의 아질산염, 질산염, DMA 및 TMA 함량 .....	68
(7) 패류 중의 아질산염, 질산염, DMA 및 TMA 함량 .....	69
2) <i>N</i> -nitrosodimethylamine(NA) 분석 .....	73
(1) 연체류 중의 NA .....	73
(2) 돔 및 조기류 중의 NA .....	75
(3) 적신어류 중 NA .....	77
(4) 백신어류 중 NA .....	79
(5) 명태 및 대구 중의 NA .....	82
(6) 갑각류 중의 NA .....	84
(7) 패류 중의 NA .....	85
V. 요약 .....	89
참고문헌 .....	91

## Summary

For rapid analysis of *N*-nitrosamine and its precursors such as nitrite, nitrate, dimethylamine(DMA) and trimethylamine(TMA) in fish and shellfish, simultaneous determination methods of amines, nitrite and nitrate were modified by gas chromatography(GC) and ion chromatography(IC). Analysis method of *N*-nitrosamine in fish were compared with Kawabata *et al.* and Hotchkiss *et al.* methods. Using the modified methods, the contents of *N*-nitrosamine and its precursors in 98 samples out of 65 species of fish and shellfish from domestic market were analyzed.

1. The contents of nitrite and nitrate in squids(*Illex illecebrosus* and *Sepiella maindroni*), cod(*Gadus macrocephalus*) and plaice(*Paralichthys olivaceus*) were analyzed by IC and ordinary colorimetric method. The degrees of recovery for nitrite were 89~98.7% by IC and 98.4~103.7% by colorimetric method, while those for nitrate were 94.1~99.8% by IC and 67.7~102.2% by colorimetric method. No nitrite was detected in fishes and nitrate was in the ranges of 0.9~1.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$  by IC, while the contents of nitrite and nitrate by colorimetric method were not detected(ND) to 0.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$  and 0.3~0.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ , respectively. IC method which allowed efficient recoveries could be used to extract nitrite and nitrate simultaneously and also turned out to be more simple and accurate than colorimetric method.

2. To develop a rapid analytical method of DMA and TMA in fishes, Baba *et al.*'s(1978) GC method was modified. DMA and TMA in squids(*Illex*

*ilicebrosus* and *Sepiell maindroni*), cod(*Gadus macrocephalus*) and plaice (*Paralichthys olivaceus*) were determined by GC method. This method was compared with colorimetric method. The degrees of recovery for DMA in fish were 86.8~102.5% by GC and 74.2~94.5% by colorimetric method, while those for TMA were 93.0~101.1% and 62.9~117.5% by GC and colorimetric method, respectively. The contents of DMA and TMA in fish by GC were 29.7~325.3mg/kg and 145.6~356.0mg/kg, respectively, and those by colorimetric method were 20.0~251.2mg/kg and 139.1~304.3mg/kg, respectively. Analysis of DMA and TMA in fishes by GC after the solvent extraction was more efficient in recovery, simpler and faster than colorimetric method.

3. *N*-Nitrosamine in fish were analyzed by the methods of Kawabata *et al.*'s(1974) and Hotchkiss *et al.*'s'(1981). The analysis for *N*-nitrosamine by Hotchkiss *et al.*'s method was showed more efficient recovery and higher confidence than Kawabata *et al.*'s and could be appropriately applied to fishes.

4. The contents of *N*-nitrosamine and its precursors in 98 samples out of 65 species of fish and shellfish from domestic market were determined by modified methods. The contents of nitrite and nitrate were ND~18.7mg/kg and ND~79.9mg/kg, respectively. And those of DMA and TMA were ND~551.4mg/100g and 2.01~525.9mg/100g, respectively. The only *N*-Nitrosamine detected was *N*-nitrosodimethylamine(NDMA), and its content was ND~143.0  $\mu$ g/kg in analyzed samples.



## I. 서 론

최근 세계 경제구도의 급속한 변화로 수·출입이 자유화됨에 따라 지구촌 각지의 수산물도 다양하게 대량 수입되고 있는 실정이다. 이와 함께 저개발국의 저렴하고 비위생적인 어패류의 범람이 예상되고 있다.

우리나라는 WTO 체제하에서 경제협력개발기구(OECD)에 가입으로 인한 수·출입 품목확대로 어패류 및 그 가공품 수입량이 증가되고 있다. 수입 어류 중 냉동품이 90%에 달하고 있으며, 명태, 대구, 가자미가 주종을 이루고 있다. 한편 어류 수출을 신장시키기 위하여 규격검사 제도를 완화하고 미국에 어패류 9개 품목, 유럽연합에 어류 통조림 2개 품목 그리고 일본에 어류 2개 품목 등 총 13개 품목에서 대해서만 의무검사를 실시하고 있고 나머지 어패류에 대해서는 규격검사 없이 수출되고 있어서(수산물검사연보, 1996), 이들에 대한 안전성 대책을 충분히 마련치 못할 경우 앞날의 수산물 수출 전략에 문제점으로 야기될 것이 크게 우려된다.

우리국민 1인당 어패류 소비량은 연간 40kg 수준으로 매우 높은 편인데, 단백질 총소비량 중 약 45%를 어류에서 공급받고 있으며(손 등, 1996), 최근 국민 개개인이 건강에 대한 관심의 고조로 어류에 대한 수요가 증가되고 있는 실정이다. 그러나 대부분의 수입어류 품목은 중국, 필리핀 등 후발개도국으로부터 들어오고 있는 단순 가공품으로서 국내산에 비하여 품질이 조악하고 안전성이 낮아(김과 이, 1994) 위생적인 문제를 초래할 가능성이 높다. 또한 어류에는 강력한 발암물질인 *N*-nitrosamine과 이의 전구물질들이 다양하게 분포되어 있다. 이로 인하여 현재 많은 국가에서는 국민보건 위생 관리에 만전을 기하기 위하여 식품 위해요소 중점관리(HACCP) 제도를 실

시하여 수입 어류뿐만 아니라 자국에서 유통되고 있는 모든 어류 및 그 가공품에 이르기까지 범주를 넓혀서 수산물검사 기능을 강화하고 있으며, 우리나라에서도 이에 대한 필요성이 대두되고 있다.

*N*-nitrosamine은 수산물 이용 중에 생성될 우려가 매우 큰 유전 독성 물질로서 현세는 물론 차세대의 위생관리를 위하여 이의 대책을 위한 연구는 아무리 강조되어도 지나치지 않다 하겠다. 현대 문명사회의 발달과 함께 발견되는 수많은 발암물질들 중에서도 *N*-nitrosamine이 더욱 주목받는 있는데 그 이유를 요약하면 다음과 같다.

첫째 다른 발암물질에 비하여 발암성이 강력하여 극미량으로도 인체 내에 암을 유발할 수 있다는 점(Lijinsky, 1987), 둘째 그의 전구물질들은 우리들이 생명을 유지하기 위하여 항상 섭취하고 있는 어류나 과채류 식품에 광범위하게 분포되어 있다는 점(Cassens, 1995; Kawabata 등, 1979; Maga, 1978; Singer와 Lijinsky, 1976a), 셋째 대부분의 발암성 물질은 어떠한 특정 장기나 기관에만 발암작용을 나타내는 데 반하여 니트로스아민은 간, 폐, 인후, 식도, 방광, 신장, 위, 난소 등 신체의 각 부위에 암을 유발시킨다는 사실 때문이다(Lijinsky, 1984; Lijinsky, 1987).

*N*-Nitrosamine에 대한 발암성이 밝혀진 이후 300종에 달하는 *N*-nitroso 화합물들이 발견되었다. 이 중 *N*-nitrosamine이 206종이고 nitrosamide가 86종으로서 이들은 각각 85%와 92%가 암유발물질로 알려지고 있다 (Preussmann, 1984a; Walker, 1990). *N*-Nitrosamine은 대사활성화를 통해서 돌연변이를 유발시켜 발암을 일으키나 nitrosamide는 대사활성화 없이 곧바로 돌연변이 또는 암을 일으킨다(Walker, 1990).

*N*-Nitrosamine이 인간에게 노출될 기회는 외인성과 내인성 요인으로 나눌 수 있다. 외인성 요인은 식품, 담배, 화장품, 공기, 의약품 등의 생활환경

에 의한 것과 고무산업, 가죽공업, 금속, 광산, 농약, 화학, 합성세제, 어류가공장 등과 같은 직업적 환경에 의한 것 등이다. 내인성 요인은 섭취된 아질산염, 질산 섭취 후 타액에 의해 생성된 아질산, 산화질소 가스 등 그리고 아민류 등을 들 수 있다(Preussmann, 1984b). 이러한 *N*-nitrosamine은 아민류(제1급, 제2급, 제3급 아민 및 제4급 암모늄 화합물)와 아질산염이 상호반응에 의하여 생성되는 것으로 밝혀지고 있다(Archer 등, 1971; Fiddler 등, 1972; Lijinsky와 Singer, 1974; Ishibashi 등, 1984).

*N*-Nitrosamine의 위험성이나 식품에서의 분포 정도를 고려해 볼 때, 어류와 그 가공품에서 이 화합물들의 관리 및 예방 체계를 확립해야 하며, 이를 위해서 신속 정확한 위생검사기술 개발로 선진국으로 가는 발판을 마련해야 할 때라고 생각한다.

한편 *N*-nitrosamine의 전구물질들은 대부분 물 추출하여 비색정량 하였기 때문에 많은 시간과 많은 절차를 필요로 하고 있다. 이를 개선하기 위하여 질산염과 아질산염 그리고 dimethylamine(DMA)과 trimethylamine(TMA)을 동시에 추출·분석할 수 있는 방법으로서의 개선이 필요하다고 생각되었다. 또한, *N*-nitrosamine 분석법은 식품에 따라 여러 가지 방법들이 적용되고 있으나(Fine, 1975; Hotchkiss 등, 1980; Hotchkiss 등, 1981; 河端 등, 1974; Scalan과 Reyes, 1985; Sen 등, 1981; Sung 등, 1991), 어류분석에 많이 이용되어 온 河端 등(1974)의 방법은 추출과정의 복잡성 및 유해용매 사용 등으로 수·출입 어류에 보다 안전하고 신속 간편하면서 재현성 좋은 방법으로서의 정립이 필요한 때라고 판단된다.

따라서 본 연구에서는 국내에서 유통되고 있는 각종 어패류와 그 가공품에 함유되어 있거나 잔류할 가능성이 높은 *N*-nitrosamine과 그의 전구물질의 분석에 신속하게 대처할 수 있는 방안을 모색하기 위하여 기존의 분석법

을 개선하여 ion chromatography(IC)에 의한 아질산염과 질산염의 신속정량법, gas chromatography(GC)에 의한 DMA와 TMA의 신속분석법 및 어패류에 적절하게 이용할 수 있는 *N*-nitrosamine 정량법을 연구하였다. 또한 이들 개선된 방법을 사용하여 국내유통 어패류 65종 98개 시료에 대하여 *N*-nitrosamine과 그 전구물질들을 분석하였다.



## II. 연구사

### 1. *N*-Nitrosamine 분석법

Magee와 Barness(1956)에 의해서 NDMA의 발암성이 발표된 이래, 식품에서 *N*-nitroso 화합물의 생성과 인간의 암발생과의 관계에 대한 많은 연구가 있었다(Arecher 등, 1982; Lijinsky, 1984; Preussmann, 1984b; Preussmann와 Eisenbrand, 1984; Ohshima 등, 1982). 이로 인해 여러 식품에서 이들 화합물의 검출 및 정량을 위한 감도 높은 방법들의 개발을 촉진시켰다(Fine, 1975; Hotchkiss 등, 1980; Hotchkiss 등, 1981; Scalan과 Reyes, 1985; Sen 등, 1981).

*N*-Nitrosamine에 대한 연구는 식품뿐만 아니라, 담배(Bhide 등, 1981; Brunemann 등, 1985), 화장품(Fan 등, 1977), 의약품(Carstegnaro 등, 1981), 토양과 대기(Fine 등, 1977), 자동차 배기가스(Fine 등, 1980) 및 농약(Bontoyan 등, 1979) 등으로 확장되었고, 생체 내에서의 생합성(Ohshima 등, 1982)에 이르기까지 다양하게 연구되었다.

*N*-Nitrosamine 분석은 필수적으로 각종 시료로부터 추출하여 정량되어야 하기 때문에 각 과정마다 적절한 분석방법이 요구된다(Hotchkiss, 1981). 식품에서의 *N*-nitrosamine 동정 및 정량은 일반적으로 크로마토그래피법에 기초하여 이루어지고 있다. 실리카겔 흡습제를 이용한 thin-layer chromatography(TLC)법은 간단하지만 *N*-nitrosamine의 손실을 초래하여 많은 문제를 갖고 있다.(Sen 등, 1969).

Gas chromatography(GC)법은 *N*-nitrosamine 분석에 가장 적합한 방법으로서 여러 종류의 *N*-nitrosamine의 분석에 이용되었다. 여기에 사용된 컬럼은 glass column, stainless steel column, support-coated open tubular

(SCOT) column 등이 있다. 칼럼 충전제는 carbowax가 널리 사용되고 있으며 이외에 15% FFAP, Carbowax 20M-terephthalic acid, Ucon 550-KOH, OV-101, Chromosorb 101, Chromosorb 103, 10% Carbowax-20M Chromosorb WHP 등이 사용되어지고 있다(Hotchkiss, 1981).

또한 보다 나은 *N*-nitrosamine 검출을 위해 GC에 mass spectrometry (GC-MS)를 연결하여 *N*-nitrosamine 분석방법을 개선하였다(Fazio 등, 1971; Telling 등, 1971). 그러나 휘발성 *N*-nitrosamine을 확인하기 위하여 질량분석기를 사용하면 정량상의 장점도 있으나 검출 한계성이 있다고 하였다(Hotchkiss, 1981).

Hotchkiss 등(1980)은 식품에서 *N*-nitrosamine을 추출한 후 이를 GC-thermal energy analyzer(GC-TEA)에 의해서 동정, 정량하여 GC-MS에 의해서 확인한 결과, 여러 식품에서 1~10 $\mu$ g/kg 농도의 *N*-nitrosodimethylamine(NDMA)과 *N*-nitrosopropylamine(NPYR)을 검출하였다. 이러한 방법을 토대로 식품에서 미량의 *N*-nitrosamine을 분석하였으며, 특히 GC로 분리하고 TEA로 검출하면 1 ppb 또는 그 이하의 수준까지 정량이 가능하다고 하였다(Sen 등, 1981). TEA의 장점은 *N*-nitroso 화합물과 특이적으로 반응하여 높은 감도를 가진다는 것이다(Fine, 1975; Hotchkiss, 1981).

휘발성 *N*-nitrosamine 추출법은 Howard 등(1970), 河端 등(1974), Hotchkiss 등(1981) 및 Sung 등(1991)에 의한 방법들이 있지만, Howard 등(1970)과 河端 등(1974)의 방법은 추출과정의 복잡성 및 유해용매 과다 사용으로 인한 인체의 유해성 문제로 인하여 Hotchkiss 등(1981)법이 널리 사용되고 있다. Hotchkiss 등(1981)의 방법은 주로 수증기 증류에 의해서 추출되어 유도화 과정없이 바로 GC로 분석할 수 있으며, 또한 개개의 화합물에 대해 각각의 정제과정을 걸치지 않고 한분획에서 여러 종류의 휘발성

*N*-nitrosamine들을 분리해 낼 수 있다는 것이 특징이다(Hotchikiss 등, 1981).

최근에는 식품산업에 널리 응용되고 있는 초임계유체추출법으로 *N*-nitrosamine을 추출하여 GC-TEA로 정량 함으로서 추출시간을 단축시키고 추출효율을 높일 수 있음을 시사하였다(Pensabene 등, 1995). 초임계유체추출법은 시료로부터 성분의 분리를 신속하게 하는 방법으로서, 초임계유체의 극성 또는 비극성 특성은 추출 시스템의 압력과 온도의 변화로 다양하게 조절할 수 있으며 여기에 사용되는 이산화탄소는 초임계상태로 독성이 적고 용매에 비해 비용이 싸다는 특성을 가지고 있다.

Prokopczyk 등(1992)이 담배와 담배 껍에서 이산화탄소와 메탄올을 사용한 초임계유체추출법으로 니코틴 유도 *N*-nitrosamine을 분석하였으며, Maxwell 등(1993)은 이산화탄소만을 사용하여 소시지의 *N*-nitrosamine을 분석하여 84~104%의 회수율을 얻었으며, Pensabene 등(1995)은 햄의 포장 비닐(elastic rubber neting)에서 96.1~102.6%의 회수율을 얻었다. 또한 Prokopczyk 등(1995)은 담배에서 8종의 특정 *N*-nitrosamine을 분석 정량하였다. 이와 같이 초임계유체추출법을 *N*-nitrosamine 추출에 응용하면 용매 추출에 비하여 추출조작이 간편하고 추출수율이 높으며 유기용매 사용이 적어 실용적이라 할 수 있겠지만 초임계유체추출장치의 고가로 인해 분석자의 부담을 줄 우려가 있다.

## 2. 식품 중의 *N*-nitrosamine

식품 중에 *N*-nitrosamine 존재에 대해 관심을 갖게 된 동기는 Ender 등(1964)이 1957년 노르웨이에서 발생한 산양과 밍크 등의 가축 폐사사건을 계기로 그 원인이 청어를 원료로 한 어분에 dimethylamine과 보존료로 첨

가한 아질산염이 상호반응에 의해서 생성된 NDMA가 원인물질로 밝혀지면 서부터 이다. 이후 많은 연구자들에 의해 각종 식품에서 *N*-nitrosamine을 분석하였다. 식품에서 가장 많이 검출되고 있는 *N*-nitrosamine은 NDMA, *N*-nitrosodiethylamine(NDEA), *N*-nitrosopyrrolidine(NPYR) 및 *N*-nitroso-piperidine(NPIP)이다(Walker, 1990).

식품에서의 NDMA 함량은 육제품 중 튀긴 베이컨이 혼적량 $\sim 4.4\mu\text{g}/\text{kg}$ (Sen, 1979), 훈연 베이컨은 불검출 $\sim 1.3\mu\text{g}/\text{kg}$ (Mavelle 등, 1991), 육제품(소시지 및 햄류)에서 불검출 $\sim 7.4\mu\text{g}/\text{kg}$ (Song과 Hu, 1988), 소시지류는 불검출 $\sim 84\mu\text{g}/\text{kg}$ (Walker, 1990), 염지돈육은  $0.08\sim 0.28\mu\text{g}/\text{kg}$ (Mavelle 등, 1991)이라 하였다. 어류 및 그 가공품 중에서는 염장어류가  $2.5\sim 3.9\mu\text{g}/\text{kg}$ (Kawabata 등, 1979), 훈연어류  $0.1\sim 4.9\mu\text{g}/\text{kg}$ (Osterdahl, 1988), 어류 가공품에서 불검출 $\sim 131.5\mu\text{g}/\text{kg}$ (Song과 Hu, 1988), 수산건제품은 불검출 $\sim 86\mu\text{g}/\text{kg}$ (성 등, 1994), 젓갈류에서는 불검출 $\sim 7.7\mu\text{g}/\text{kg}$ (김, 1995; 김 등, 1990)이라 하였다. 채소류 가공품에서는 염지채소가 불검출 $\sim 15\mu\text{g}/\text{kg}$ (Kawabata 등, 1979; Song과 Hu, 1988)이며, 김치류에서 불검출 $\sim 39.5\mu\text{g}/\text{kg}$ (김 등, 1984; 신, 1997) 검출되고 있다. 유제품 및 치즈에서 불검출 $\sim 20\mu\text{g}/\text{kg}$ (Preussmann 등, 1979; Song과 Hu, 1988; Spiegelhalder 등, 1980; Walker, 1990), 조미료 중에도 불검출 $\sim 3.6\mu\text{g}/\text{kg}$ 이 함유되어 있다(Song과 Hu, 1988). 맥주는 불검출 $\sim 68\mu\text{g}/\text{kg}$ (Preussmann 등, 1979; Scanlan 등, 1990; Sen 등, 1996; Spiegelhalder 등, 1980; Sung 등, 1996)이며 위스키에서  $1.2\mu\text{g}/\text{kg}$ (Osterdahl, 1988) 검출되었다.

이밖에 커피, 곡류, 코코아 및 초코렛에서는  $0.5\mu\text{g}/\text{kg}$  이하라 보고하였으며(Osterdahl, 1988), 담배에서 불검출 $\sim 85.1\mu\text{g}/\text{kg}$ 이라 하였다(Brunnemann 등, 1985).

NDEA는 주로 육제품과 염지채소류에 검출되고 있는데, 튀긴 베이컨 및



훈연 베이컨은 불검출~6.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Mavelle 등, 1991; Sen 등, 1979), 소시지 및 햄류에서 불검출~25 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Mavelle 등, 1991; Song과 Hu, 1988; Walker, 1990), 치즈는 불검출~1.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 이라 하였으며(Walker, 1990), 염지 채소류에서 불검출~1.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Song과 Hu, 1988) 검출되었다.

NPIP는 유제품 및 소시지에서 불검출~60 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Mavelle 등, 1991; Song과 Hu, 1988), 훈연베이컨 및 햄류는 불검출~0.97 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Mavelle 등, 1991; Walker, 1990)이 함유되어 있다.

NPYR은 육류와 육제품에서 불검출~45 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Preussmann 등, 1979), 햄류에서 불검출~14 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Mavelle 등, 1991; Song과 Hu, 1988), 소시지 및 훈연소시지에서 불검출~105 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Mavelle 등, 1991; Walker, 1990), 튀긴 베이컨에서 1.7~21.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Sen 등, 1979), 유제품 및 조미료에서 불검출~10.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Song과 Hu, 1988) 함유되어 있다. 또한 염지채소에서 불검출~32 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Kawabata 등, 1979; Song과 Hu, 1988), 염장어류에서 불검출~1.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Kawabata 등, 1979), 그리고 담배에서 불검출~93.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Brunnemann 등, 1985)이라 하였다.

### 3. *N*-Nitrosamine 섭취량

식품에서 가장 많이 발견되는 *N*-nitrosamine은 NDMA, NDEA, NPYR 및 NPIP이며 대부분 가공어류나 육제품에서 많이 생성된다(Tricker와 Preussmann, 1991). Mavelle 등(1991)은 동프랑스에서 258종의 식품과 53종의 음료에 대한 *N*-nitrosamine을 조사한 결과, 이중 85%가 NDMA이었으며, NDMA 함량 대부분이 0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$  이하라 하였다. *N*-Nitrosamine 섭취는 0.25 $\mu\text{g}/\text{person}/\text{day}$ 이고 이중 가공 육제품이 0.06 $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 훈연과 염지어류에서 0.052 $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 알콜음료(특히 맥주와 와인)에서 0.026 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 을 차지하고 있다

(Cornee, 1992). Tricker와 Preusmann(1991)은 서독인의 *N*-nitrosamine의 1일 섭취량은 남자는  $0.3\mu\text{g}/\text{kg}$ , 여자는  $0.2\mu\text{g}/\text{kg}$ 이며, 주요 급원은 육제품이고 10년전  $0.74\mu\text{g}/\text{kg}$ 에 비하여 1/3정도 감소하였다고 하였다. Osterdahl(1988)은 스웨덴인의 1일 평균 *N*-nitrosamine 섭취량은  $0.29\mu\text{g}/\text{person}/\text{day}$ 이며 육류와 맥주음료 제품이 94%이상을 차지한다고 하였으며, 이중 NDMA의 섭취량은  $0.12\mu\text{g}/\text{person}/\text{day}$ 라 하였다. 네덜란드인의 NDMA 섭취량은  $0.3\mu\text{g}/\text{person}/\text{day}$ 이며 이중 맥주가 71%를 차지한다고 하였다(Stephany와 Schuller, 1980). 영국은 NDMA를  $0.53\sim 0.6\mu\text{g}/\text{day}$  섭취한다고 하였다고 하였으며, 이중 육제품과 맥주가 81%를 차지한다고 하였다(Gough 등, 1978). 미국의 경우 NDMA는  $0.3\sim 0.97\mu\text{g}/\text{day}$ 이고 주요 급원은 맥주라 하였고, NPYR은  $0.5\mu\text{g}/\text{day}$ 로 주요 급원이 조리한 베이컨과 소시지라 하였다(Walker, 1990). 또한 우리 식습관과 비슷한 일본인의 섭취량은  $0.5\sim 1.8\mu\text{g}/\text{day}$ 이며, 어류식품과 맥주에서 91% 이상을 차지한다고 하였다(Maki 등, 1980; Satoho 등, 1985).

이처럼 각 나라마다 *N*-nitrosamine의 섭취량이 다른 것은 나라마다의 전통적인 식습관과 섭취하는 식품이 다르기 때문이다. 식품중 *N*-nitrosamine 함량의 위험수위는 명확하게 알려지고 있지 않지만 오랜 기간 함유식품을 섭취할 경우, 이것에 대한 독작용 또는 돌연변이를 일으키는 물질로 작용하여 만성 중독의 원인이 되어 차세대에서는 돌이킬 수 없는 유전독성으로 나타나고 있음은 오래전부터 잘알려진 사실이다.

#### 4. 국내의 *N*-nitrosamine 연구

국내의 *N*-nitrosamine에 대한 연구는 Magee와 Barness(1956)에 의해서 NDMA의 발암성이 발표된 후 약 20년이 지난 1970년대초 부터이

다. 그 당시 국제적으로 *N*-nitrosamine에 대한 연구가 가장 활발하게 진행되었지만 국내에서는 경제적으로 분석장비의 도입이 힘들어 일부 연구자들에 의해 전구물질을 중심으로 연구가 진행되었다. 전구물질 중 아민류에 관한 연구로는 어류(김과 오, 1978; 임 등, 1973), 어류의 염장 및 염건품(안 등, 1979; 박 등, 1981), 재래식 간장 및 장류(문 등, 1975; 양과 권, 1979), 젓갈류(이, 1982; 문 등, 1973; 변 등, 1976; 임 등, 1973; 유 등, 1974; 윤과 이, 1974), 조개류(문 등, 1975), 김치(임 등, 1973) 등으로 주로 어류 및 발효식품에 비중을 두었다. 질산염과 아질산염에 관한 연구로는 곡류와 두류(문 등, 1973), 과채류(문 등, 1973; 이 등, 1982), 젓갈류 등(문 등, 1973; 이 등, 1982; 임 등, 1973), 김치(임 등, 1973) 및 인간의 타액(고, 1979) 등이 있다.

국내에서 *N*-nitrosamine에 대한 연구의 필요성을 갖게 된 것은 김 등(1984)의 김치에서의 *N*-nitrosamine 생성에 대한 보고로서, 이때부터 발효식품과 수산식품 중심의 연구가 이루어 졌다. 현재까지의 발표된 문헌을 살펴보면 시판발효식품(김과 하, 1985), 김치(박과 전, 1993; 김 등, 1994), 굴비(성, 1985), 자리젓(김 등, 1990), 오징어젓(김, 1990), 멸치젓 및 새우젓(김, 1995), 염장고등어(김과 오, 1993; 임, 1994), 수산건제품(성 등, 1994), 구운 어류(이, 1994; 오, 1991) 구운 육류(오, 1991), 재래식 간장(성 등, 1988), 잎담배 및 담배연기(이, 1992), 맥주(Sung 등, 1996) 등이 있다. 하지만 분석방법의 복잡성과 이를 미량 분석할 수 있는 GC-TEA 장비 부족으로 국내에서의 연구는 선진국에 비하여 크게 뒤떨어진 실정이다.

따라서 *N*-nitrosamine에 대한 문제의 심각성을 인식하여 이에 대한 많은 관심과 연구를 통해 식품위생상의 적절한 규제조치 및 이들 문제를 해결함으로써 국민 보건위생을 향상시킬 필요가 있다.

## 5. 아질산염에 대한 노출

아질산염과 질산염은 methaemoglobinemia 생성과 제2급 및 3급 아민과 반응하여 *N*-nitrosamine을 생성하는 중요한 전구물질로서 우리가 섭취하는 식품에 함유되어 있다. 더욱이 육가공식품의 색소고정, 식감증진, *Clostridium botulinum*의 생육억제 등을 위하여 여러 나라에서 식품첨가물로 많이 사용되고 있는데, 미국에서는 그 사용을 규제하고 있으며, 현재 아질산염만이 가공육에 사용이 허용되고 있다(Cassen, 1995; Wolff와 Wasserman, 1972). 아질산염 허용량은 최대 156ppm(7.09g/100lb)이지만 실제적으로는 120ppm 안팎이며 FAO/WHO에서 규정한 질산염과 아질산염의 1일 섭취 허용량(acceptable daily intake, ADI)은 60kg의 성인을 기준으로 각각 220mg과 8mg이다(Cassen, 1995).

질산염 및 아질산염은 거의 모든 식품에서 검출되고 있는데 그들 함량은 채소류에서 각각 16~9040mg/kg 및 불검출~6.0mg/kg이며, 육제품에서는 각각 19~1295 및 0~96mg/kg, 곡류 및 그 가공품은 평균 4~12mg/kg, 과일에는 10mg/kg 이하의 질산염 함량을 함유하고 있으나, 바나나, 토마토, 딸기인 경우 150mg/kg 정도의 질산염을 함유하고 있으며, 이들의 아질산염은 1mg/kg 이하라 하였다(Walker, 1990). 또한 아질산염은 채소, 곡류, 육류 및 그 가공품들을 저장하거나 조리에 의해서도 그 함량이 증가한다(Matsui 등, 1984; Kawabata 등, 1979; Walker, 1990).

식품을 통한 세계 여러 나라의 질산염과 아질산염 섭취량을 살펴보면, 프랑스인이 평균적으로 하루에 121mg의 질산염을 섭취하고 있는데 이중 채소는 85%, 가공육이 5%, 곡류가 5%를 차지하고 있다. 아질산염은 1.88mg을 섭취하고 있는데, 채소에서 43%, 가공육에서 28%, 곡류에서 16%라 하였다(Cornee 등, 1992). 영국인이 식품으로부터 질산염 섭취량은 95mg/day이며

채소가 90%이상을 차지하고 또한 아질산염은 1.4mg/day으로 육가공품이 65%을 차지한다고 하였다(Knight 등, 1987). 네덜란드인의 질산염과 아질산염 섭취량은 각각 52mg/day와 0.7mg/day이라 하였다(Ellen 등, 1990). 또한 독일에서 68mg/day와 2.6mg/day, 노르웨이에서 43mg/day와 1.8mg/day, 그리고 미국은 96mg/day와 0.8mg/day이라 하였다(Walker, 1990). 또한 아질산염은 인간의 타액에서도 검출되고 있는데, 일본인의 아질산염 섭취량은 31.5 mg/day이며 이 중 95%인 30mg이 타액에서 검출되고 있으며, 채소류와 육제품을 통해서 1.5mg/day이라 하였다(Kawabata 등, 1979). 한국인의 야채류 섭취후 타액중의 아질산염 함량은 13.7~25.3ppm 이라 하였다(고, 1979). 이처럼 타액에서 아질산염 함량이 높게 나타나는 원인은 질산염이 다량 함유된 식품 즉, 채소류 섭취후의 생체내 작용에 의해서 인간 타액중의 아질산염 함량이 증가되기 때문이다(Kawabata 등, 1979; 고, 1979; Tannenbaum 등, 1976).

질산염은 자체 독성은 거의 없으나 이들을 다량 함유하고 있는 식품을 섭취했을 때 체내 미생물의 작용에 의해 아질산염이 생성되며(Leach 등, 1987; Tannenbaum과 Young, 1980), 채소류의 질산염 중 일부는 토양세균에 의해 환원되어 아질산염을 생성시킨다. 이러한 질산염은 채소류에 다량 함유되어 있는데, 채소의 종류, 토양 및 일조량에 따라 함량이 차이가 있으며, 영양결핍, 물의 부족, 비료나 농약 등 화학적 처리에 의해 그 함량이 증가하는 것으로 알려지고 있다(Wolff와 Wasserman, 1972). 또한 과일이나 물에서도 검출된다. 질산 함유 음료수와 위암과의 관계에서 질산농도가 높을수록 위암환자가 많이 발생한다고 하였다(Juhasz, 1980). 이밖에 흡연에 의해서도 하루에 4mg의 질산염을 섭취하게 된다(Walker, 1990). 이들이 인체에 섭취되었을 때 장내에 있는 세균에 의해 아질산염으로 환원된다.

따라서 식품에서 질산염의 주요 급원은 채소류로서 극단적인 채식위주의 식사는 피하는 것이 좋으며, 최근 더욱 문제가 되는 것은 생활 오수, 축산 폐수, 질산성 비료의 과다 사용 등의 환경오염으로 과채류에 질산염 함량이 더욱 높아지고 있다. 이와같이 아질산염과 질산염은 주위 환경과 식품을 통해 심각한 문제를 일으키고 있다(Bosch 등, 1995).

## 6. 아질산염과 질산염 분석

아질산염은 청색증(methemoglobinemia)과 저산소증(anemic hypoxia)을 유발시킬수 있으며(Lippsmeyer 등, 1990; Wolff와 Wasserman, 1972), 제2급 및 3급 아민과 반응하여 *N*-nitrosamine을 생성하는 중요한 전구물질이다. 이는 우리가 섭취하는 식품에 함유되어 있으며, 더욱이 육가공식품외 색소 고정, 식감증진, *Clostridium botulinum*의 생육억제 등을 위하여 식품첨가물로 많이 사용되고 있고, 또한 최근 더욱 문제가 되는 것은 생활 오수, 축산 폐수, 질산성 비료의 과다 사용 등의 환경오염으로 과채류에 질산염 함량이 더욱 높아지고 있어, 이들이 인체에 섭취되었을 때 장내에 있는 세균에 의해 아질산염으로 환원된다는 사실이다. 이와같이 아질산염과 질산염은 주위 환경과 식품을 통해 심각한 문제를 일으키고 있기 때문에(Bosch 등, 1995; Cassens, 1995), 아질산염과 질산염 검출에 보다 정확한 방법이 요구된다. 이들을 정량하는 방법에 관해서는 많은 연구 보고가 있으나, 대부분이 비색 정량법에 의해 측정하고 있다. 이 방법은 제한된 감도, 유해시약 사용 및 실험방법의 복잡성 때문에 많은 개선이 요구되고 있다(Lippsmeyer 등, 1990). 대부분의 비색법에 의한 아질산염 정량은 높은 함량의 아질산염을 함유하는 시료에 대해서는 적용이 가능하지만, 감도가 낮기 때문에 아질산염 함량이 낮은 식품에 적용하기에는 곤란하다는 문제점이 있다(Dull과 Hotchkiss,

1984). 또한 질산염 정량은 대부분 카드뮴 칼럼을 사용하여 질산염을 아질산염으로 환원시켜 sulfanilic acid에 의하여 디아조화한 후 *N*-(1-naphthyl) ethylenediamine을 chromophore형 coupling으로 측정하여 아질산염의 비환원된 양과 환원된 양의 차이로 계산하고 있으며(森 등, 1972; Ishibashi와 Kawabata, 1982), polyphosphates, ascorbate 등과 같은 방해물질 때문에 정량방법에 문제가 있다(Ross와 Hotchkiss, 1985).

분석기기의 발달에 따라 HPLC(Leuenberger 등, 1980)나 GC-TEA(Dull과 Hotchkiss, 1984)를 이용하여 아질산염 또는 질산염을 정량하는 방법이 개발되어 그 나름대로의 장점을 갖고는 있으나, 시료 추출 방법이 복잡하고 아질산염과 질산염을 동시에 분석하기가 곤란하다(Lippsmeyer 등, 1990).

최근 유기물과 무기물의 측정에 conductivity detector를 사용하는 ion chromatography(IC) 분석법은 많은 연구자들에 의해 분석감도, 분리능, 용리액, electrostatic separation와 칼럼에서의 변화 등에 대한 많은 개선이 있었지만, 저농도의 질산염과 아질산염을 검출하는데에는 어려움이 뒤따른다(Bosch 등, 1995; Lippsmeyer 등, 1990). Kim과 Conca(1990)는 ion exclusion chromatography-electrochemical detection(IEC-ED)로 가공육의 아질산염만을 분석하여 좋은 회수율을 얻었다고 보고하였다. 그러나 어류에는 단백질, 지방, 인산염, 염소이온 등의 여러 방해물질(Bosch 등, 1995; Kim과 Conca, 1990)들이 상존하고 있기 때문에, 이 방법을 이용하여 어류 식품에 함유되어 있는 아질산염과 질산염 동시 분석한 연구는 아직 찾아 볼 수 없다. 식품에서 아질산염과 질산염은 항상 공존하며 상호 함량변화에 밀접한 상관관계가 있기 때문에 이들을 동시에 정량하는 방법의 확립이 절실히 요구된다.

## 7. 아민류 분석

강력한 발암물질로 알려져 있는 *N*-nitrosamine은 아질산염과 amine류의 반응으로 합성될 수 있음을 입증된 이래 amine류의 생성에 관한 많은 연구들이 이루어지고 있다. 제2급 amine은 본래 생물계에서 흔하게 존재하는 화합물이 아니고 대부분은 제3급 amine과 제4급 암모늄 화합물로 동·식물 조직에서 생성되고 있다. 이러한 DMA는 아질산염과 공존하였을 때 NDMA를 생성할 수 있는 직접적인 전구물질로서 pH 3.4에서 반응속도가 최대가 되어 DMA의 농도에 비례하여 NDMA를 형성할 수 있다(Mirvish, 1970).

DMA는 해산어류를 비롯한 일반 식품에 널리 분포되어 있으며 저급지방족 amine 중에서도 DMA는 특히 발암성이 강한 NDMA의 전구물질로서 주목받고 있다. 또한 어류의 부패과정에서 그 함량이 증가한다는 사실이 밝혀지면서부터 식품에서 문제시되어 왔으며(Ito 등, 1971; Singer 와 Lijinsky, 1976), 어패류를 근간으로 하는 식품 중의 DMA의 측정 결과들이 보고되어 있다(Kawamura 등, 1971a, b; Tokunaga, 1980). 국내에서도 어류와 그 가공품(김과 오, 1978; 성 등, 1994; 임 등, 1973; 윤과 이, 1974), 젓갈류(김 등, 1990; 김, 1995; 김과 하, 1985; 변 등, 1976; 임 등, 1973), 간장과 된장(문 등, 1975; 성 등, 1988; 양과 권, 1979), 김치(김, 1984; 신, 1997; 윤과 이, 1974), 구운육류와 어류(오, 1991; 이, 1994) 등에 대한 보고가 있다. 또한 어류를 빙결온도에서 장기 저장할 경우에도 DMA가 계속 생성되어 증가하는 것으로 알려지고 있다(Spinelli와 Koury, 1979).

제3급 amine은 치환될 수 없는 질소를 갖고 있기 때문에 이러한 질소와 다른 화학물질이 서로 반응할 수 없는 것으로 생각되었으나, 여러 연구에 의하면 pH 3~6에서 아질산염과 온후하게 반응하여 *N*-nitrosamine을 형성할 수 있는 것으로 밝혀지고 있다(Ender와 Che, 1971; Oshima와



Kawabata, 1978; Smith와 Leoppky, 1967). 제3급 amine인 TMAO와 TMA는 담수어보다는 해산어에 다량 존재하며 계절, 서식 환경에 따라 차이가 크나 종에 따른 명확한 차이가 없는 것으로 알려지고 있다(Dyer, 1952; Tokunaka, 1980). 徳永(1970)은 적신어의 경우 보통육보다 혈합육에, 백신어의 경우 보통육에 TMAO 함량이 높다고 하였다. 이러한 TMAO는 어패류의 사후 저장 중에 육 중에 존재하는 효소나 세균이 분비하는 환원효소에 의해 TMA로 환원되고 이것이 다시 DMA로 되기 때문에 TMAO가 감소하고 TMA와 DMA가 증가한다(Tomioka 등, 1974; Amano와 Yamada, 1964; Tokunaka, 1980). 또한 TMAO는 가열에 의해 산소를 잃어 TMA, DMA 및 formaldehyde를 생성한다(山田, 1968; Tokunaka, 1980). TMAO의 열분해는 어종에 따라 차이는 있지만 백색육 어류보다 적색육 어류가, 보통육보다 혈합육이 그리고 육 중에 미오글로빈, 헤모글로빈과 같은 heme 단백질이 많을 때 빠르게 진행된다(Tokunaka, 1980).

식품에서 제2급 아민 및 제3급 아민의 정성 및 정량법에 관한 많은 연구 보고가 있으나, 이들의 대부분은 비색정량법으로 측정되고 있다. 비색정량법은 제한된 감도, 유해시약 사용 및 실험방법이 복잡성 때문에 개선해야 할 점이 많은 것으로 알려지고 있다(Lippsmeyer 등, 1990). 대표적인 DMA 측정법으로는 Cu-dithiocarbamate법(Kawabata 등, 1973) 또는 GC에 의한 방법(Baba 등, 1978; Fiddler 등, 1991) 등이 있으며, TMA 측정법은 비색정량법(Dyer, 1945; 橋本와 岡市, 1957)과 GC 분석법(Baba 등, 1978; Fiddler 등, 1991)으로 대별되고 있다. 비색법은 대부분 조작이 복잡하여 DMA나 TMA만을 분리, 정량하기가 곤란하고, 오히려 amine의 총량, 즉 휘발성 및 비휘발성 amine이 정량되는 경우가 많다(Baba 등, 1978). GC에 의한 휘발성 amine의 분석은 시료 반응의 손실, ghosting 현상 및 지방족 amine과

chromatographic 담체나 흡착제간의 흡착효과 때문에 peak의 tailing 현상에 의해 장애를 받고 있다(Fiddler 등, 1991). 또한 DMA와 TMA를 일련의 유도체로 한 후 GC에 의해 정량하는 방법은 감도가 좋고 기타의 amine과의 분리 정량이 가능하지만 전처리가 복잡하다. 이들 어려움은 KOH와 같은 강염기 물질을 첨가하여 column 충전제의 활성을 없애거나 carrier gas에 암모니아를 첨가함으로써 현저히 개선될 수 있었다(Fiddler 등, 1991). 그러나 GC법은 그의 사용과 관련한 문제점들이 있음에도 불구하고 DMA와 TMA를 직접 동시 분석하기 위한 일반적인 수단으로 이용되고 있다 (Fiddler 등, 1991).



### III. 재료 및 방법

#### 1. *N*-nitrosamine 및 그 전구물질의 분석법

##### 1) 시료의 조제

오징어와 대구는 내장을 제거한 후, 그리고 생넙치는 껍질을 한 후 육을 취하여 각각 균질화 시켜 질산염, 아질산염, 아민류 및 *N*-nitrosamine의 분석용 시료로 하였다.

##### 2) 아질산염과 질산염의 분석법 개선

###### (1) 비색법에 의한 아질산염과 질산염의 정량

비색법에 의한 아질산염의 정량은 Ishibashi와 Kawabata(1982)의 방법에 따라 Fig. 1과 같이, 그리고 질산염은 森 등(1972)의 방법에 따라 혼합마쇄한 시료 5g에 증류수 100ml를 가하여 균질화한 후 열탕(80℃, 15분)에서 추출하여 카드뮴 환원 칼럼에 통과시켜 아질산염으로 환원시켰다. 이 시료 용액을 Fig. 1과 같이 정량 하였다. 검량선은 아질산염과 질산염 표준용액을 물로 희석하여 최종 농도가 각각 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.6, 0.8 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 이 되도록 조정 한 후 분광광도계(Shimadzu, UV-1201)로 흡광도를 측정하여 아질산염 및 질산염의 관계 곡선을 작성하였다(Fig. 2).

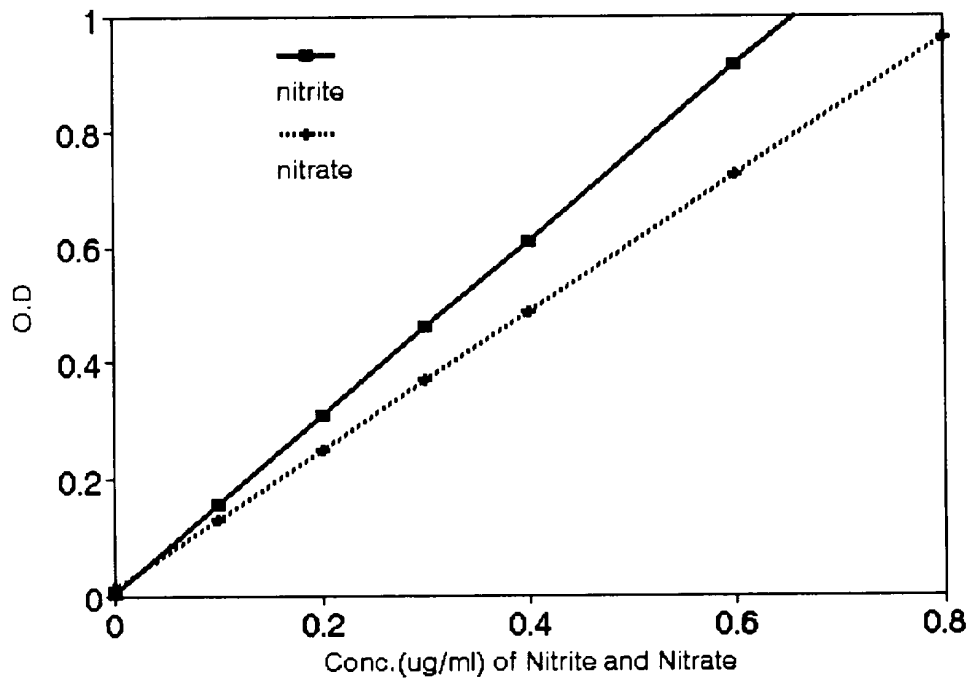
###### (2) Ion-Chromatograph(IC) 법에 의한 아질산염과 질산염의 분석법

질산염과 아질산염을 Kamm 등의 방법(1965), Ishibashi와 Kawabata(1982), Bosch(1995)의 방법에 따라 전자는 물로 후자는 200mM 붕산염( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ )으로 추출하였다. 이 추출 액을 0.22 $\mu\text{m}$  membrane filter (Corning Co., USA)로 여과한 후 IC로 용리액 조성을 달리 하면서 분석하였으며 이때 IC조건은 Table 1과 같다.

---

Sample  
| ← 50ml, water  
| ← 5ml, saturated sodium borate solution  
Homogenize in a mechanical blender  
|  
Heat for 15 min in water bath(80°C)  
| ← 2ml, 10.6% potassium ferrocyanide trihydrate solution  
| ← 2ml, 22.0% zinc acetate solution  
Allow to stand at room temperature for 30 min  
|  
Make up to 100ml with water  
|  
Filtrate  
|  
Take up 10ml  
| ← 1ml, diazotized reagent  
| ← 1ml, coupling reagent  
Shake for 1 min  
|  
Stand for 30min in dark room  
| ← 5g, sodium chloride  
| ← 5.0ml, 20% trichloro acetic acid-benzene  
Shake for 1 min  
|  
Benzene layer  
|  
O.D at 560nm

**Fig. 1.** Schematic procedures for colorimetric determination of nitrite.



**Fig. 2. Calibration curve for determination of nitrite and nitrate by colorimetry.**  
 Correlation coefficient : nitrite, 0.9998; nitrate, 0.9999

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

Ion Chromatograph	DIONEX - 100
Column	IonPac AS4A-SC 4mm
Detector	Conductivity detector
Eluent	1.5mM Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / 2.5mM NaHCO <sub>3</sub>
Suppressor regenerant	25mM H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Flow rate	1.7ml/min, N <sub>2</sub>
Sample Injection	25μl

### 3) DMA 및 TMA의 분석

#### (1) 비색법에 의한 DMA의 정량

Kawabata 등(1973)에 의해 개량된 Cu-dithiocarbamate법에 따라 비색 정량 하였다. 즉, 혼합 마쇄한 시료 10g를 100ml 정용플라스크에 넣고 증류수 75ml를 가하여 균질화한 다음 15분간 방치하였다. 여기에 20% 삼염화초산 용액 10ml를 가하고 증류수로 100ml로 만들어 15분간 방치한 후 여과(Toyo, No. 5A)하여 시료 용액으로 하였다. 상기 추출액 5ml를 50ml 분액깔데기에 취한 후 5% CS<sub>2</sub>-chloroform 혼액 10ml, 40% 수산화나트륨-암모니아 용액(1:1, v/v) 0.2ml를 차례로 가하여 혼합한 다음 동시약 1ml를 가하여 1분간 격렬하게 흔들었다. 여기에 30% 초산 용액 1ml를 가하고 수초간 진탕하여 액이 분리될 때까지 정치한 다음 하층부를 시험관에 취하여 약 0.5g의 무수 황산나트륨을 가하여 탈수한 후 435nm에서 흡광도를 측정하였다. 검량선은 추출액 대신 50% DMA 용액 2ml를 0.1N 염산에 녹여 1000ml로 만들어 표준 원액(1000 $\mu$ g/kg)으로 하였으며, 이를 다시 10ml 취하여 4% 삼염화초산 용액에 녹여 100ml로 하여 표준 용액(100 $\mu$ g/kg)으로 하였다. 이를 1, 2, 3, 4, 5 $\mu$ g/ml의 농도로 조제하여 각각 5ml를 취하여 상기와 같은 과정을 거쳐 흡광도와 DMA 관계곡선을 작성하였다(Fig. 3). 회수율은 시료에 표준 용액(10ppm) 1ml를 넣은 것과 넣지 않은 것을 상기 방법에 따라 추출 정량 하여 산출하였다.

#### (2) 비색법에 의한 TMA의 정량

Dyer 법(1945)을 개량한 橋本과 岡市の 방법(1957)의 방법에 따라 비색 정량하였다. 즉, 혼합 마쇄한 시료 5g를 4% 삼염화초산 용액으로 추출하고

이 액 5ml를 시험관에 취하여 여기에 10% 포르말린 1ml, 톨루엔 10ml, 25% 수산화칼륨 2ml를 가한 후 잘 혼합하여 30℃에서 10분간 방치한 다음 1분간 격렬하게 흔들었다. 이것을 상온에 5분 이상 정치한 후 상층을 무수황산나트륨 0.5g을 함유하는 시험관에 옮겨 탈수하였다. 이것을 0.02%의 피크린산을 함유한 톨루엔 용액 5ml와 혼합하여 410nm에서 흡광도를 측정하였다. 검량선은 추출액 대신 30% TMA 용액 3.33ml를 4% 삼염화초산 용액에 녹여 1000ml로 하여 표준 용액(1000 $\mu$ g/ml)으로 하였으며, 이것을 10, 25, 50, 100 $\mu$ g/ml의 농도로 조제하여 각각 5ml 취하여 상기와 같은 과정을 거쳐 분광광도계(Shimadzu, UV-1201)를 사용하여 흡광도와 TMA 관계 곡선을 작성하였다(Fig. 3). 회수율은 시료에 표준 용액 10ppm를 넣은 것과 넣지 않은 것을 상기의 방법에 따라 정량하여 산출하였다.

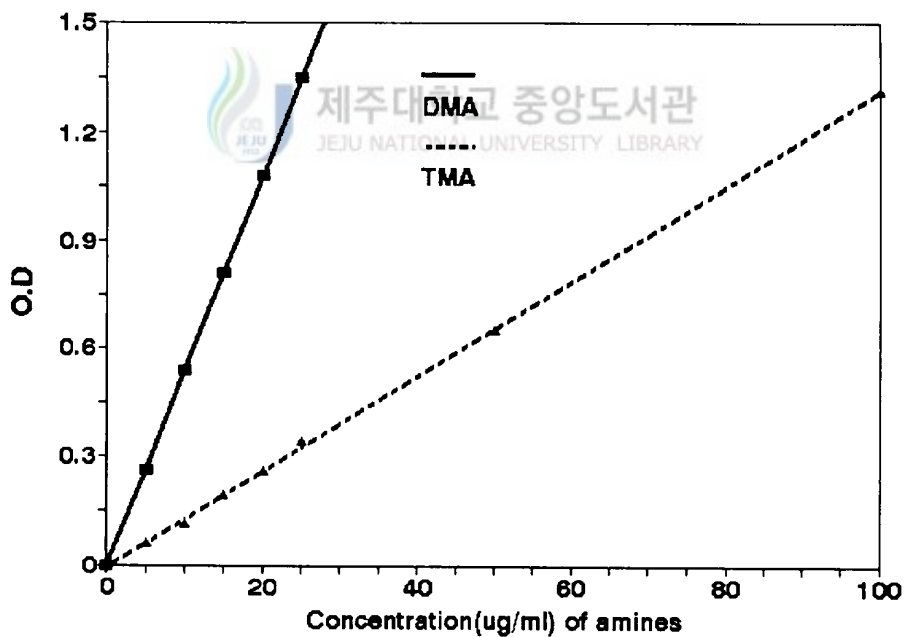


Fig. 3. Calibration curve for DMA and TMA by colorimetry.  
Correlation coefficient : DMA 0.9999; TMA, 0.9998.

### (3) GC에 의한 DMA과 TMA 정량법의 개선

#### ① Baba 등(1978)의 방법에 의한 분석

시료 5g을 200ml 삼각플라스크에 취해서 증류수 100ml를 가해 1시간 동안 환류가열시키고 이를 냉각한 후 여과하였다. 이 여액에 1N HCl 20ml를 넣고 증류수를 가하여 200ml로 만들었다. 이것을 80℃ 수욕상에서 진공 농축기로 완전히 乾固시켰다. 여기에 1N 수산화칼륨-이소프로필알콜 용액 10ml를 가하여 용해시킨 다음 여과하여 GC용 시료로 하였다. 검량선은 DMA 및 TMA 표준 용액을 이소프로필알콜에 녹여 각각 최종 농도가 1, 5, 10, 20 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 이 되도록 조정한 후 직접 GC에 주입시켜 피크 면적과 DMA 및 TMA 농도간의 관계 곡선을 작성하였다(Fig. 4). 회수율은 시료 5g에 DMA 및 TMA 표준액의 최종 농도가 5, 10ppm이 되도록 첨가한 시료구와 비침가구를 상기와 같은 방법으로 정량하여 회수율을 산출하였다. 이때 GC의 분석 조건은 Table 2와 같다.



Table 2. Conditions for GC analysis of DMA and TMA

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



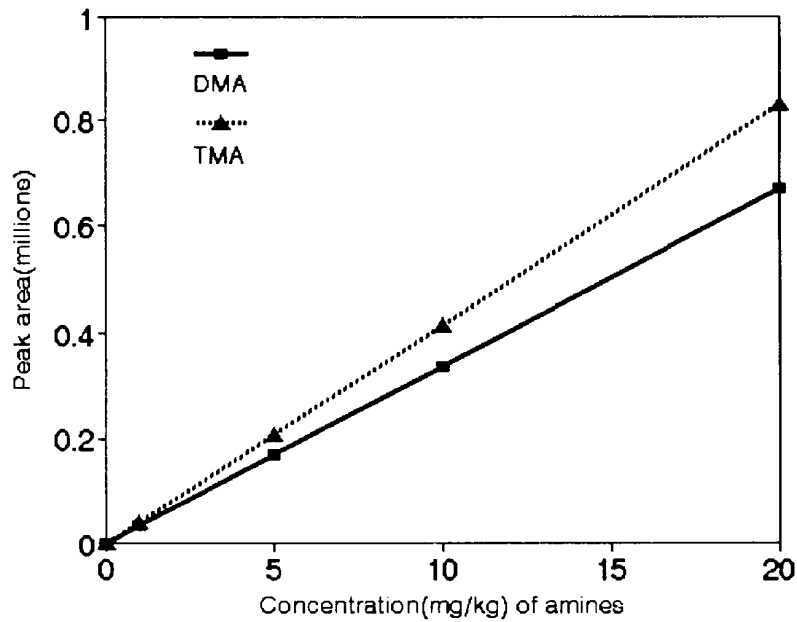


Fig. 4. Calibration curve for DMA and TMA by Baba *et al.*'s method. Correlation coefficient : DMA, 0.9993; TMA, 0.9996.

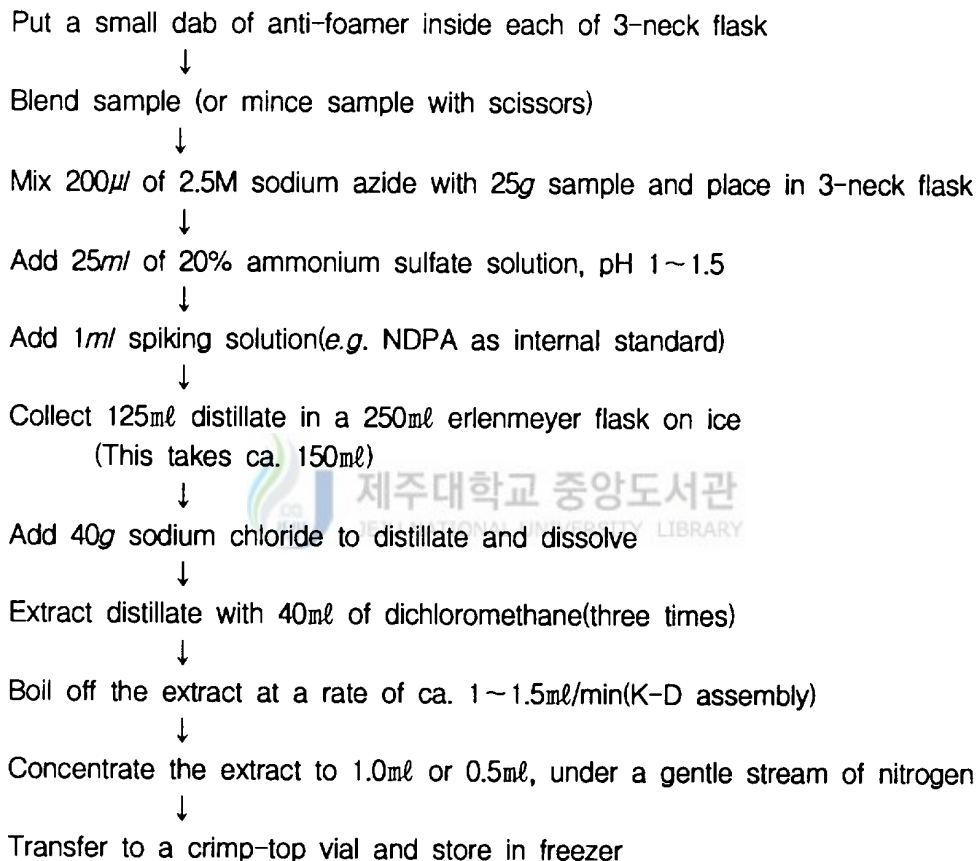
## ② Baba(1978)의 방법 개선

Baba 등(1978)의 GC에 의한 DMA 및 TMA 분석법은 비색정량법에 비해 간편하나 이 방법 역시 시료 추출에 많은 시간이 소요된다는 단점을 갖고 있기 때문에 시료 추출에서 분석까지 신속하고 편리하게 분석할 수 있는 방법이 요구된다. 그래서 상기방법의 최종 추출 용매인 이소프로필 알코올만을 사용하여 시료를 추출하였다.

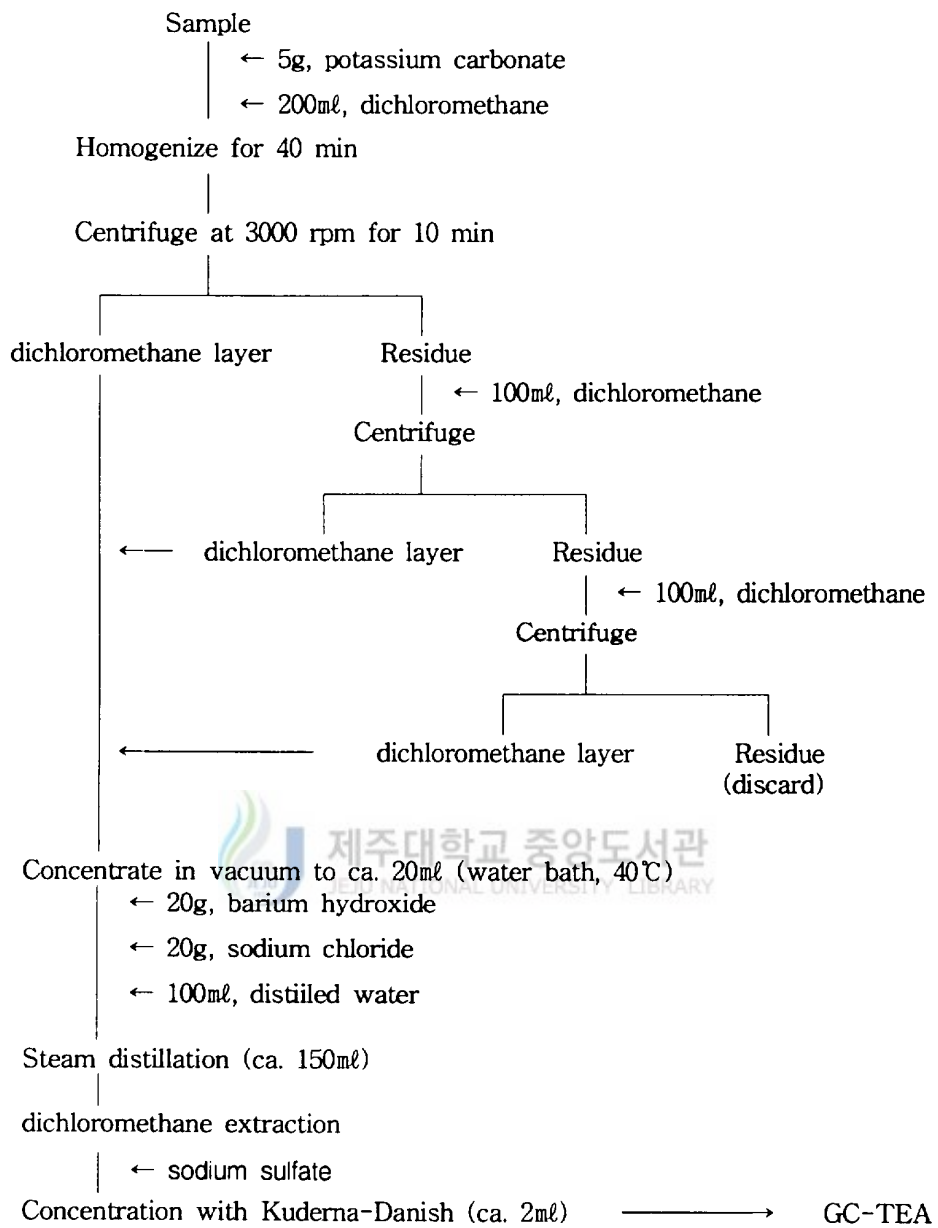
## 3) N-Nitrosamine의 정량

Hotchkiss 등(1981)의 방법(Fig. 5)과 河端 등(1974)의 방법(Fig. 6)에 따

라 시료를 추출한 후 GC-TEA를 이용하여 Table 3과 같은 조건으로 정량하였다. 또한 시료에 *N*-nitrosamine인 NDMA, NDEA 및 *N*-nitrosopylamine(NDPA)을 각각 0.5, 1, 2, 3, 5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 가 되도록 조제하여 검량선을 작성하였으며(Fig. 7), 회수율은 시료에 각각 0.5, 1, 5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 를 첨가하여 상기의 방법으로 추출 정량하여 회수율을 산출하였다.



**Fig. 5.** Procedure for extraction of volatile *N*-nitrosamine by Hotchkiss *et al.*'s method.



**Fig. 6.** Procedure for extraction of volatile *N*-nitrosamine by Kawabata *et al.*'s method.

Table 3. 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 x 2mm i.d. glass column
Packing material	10% Carbowax 20M/80~100 chromosorb WHP
Flow rate & carrier gas	He, 20ml/min
Oven temp.	140~170°C, at 5°C/min
Injection temp.	180°C
Pyrolizer temp.	550°C
Interface temp.	200°C
Analyzer pressure	1.9torr
Chart speed	0.5 cm/min

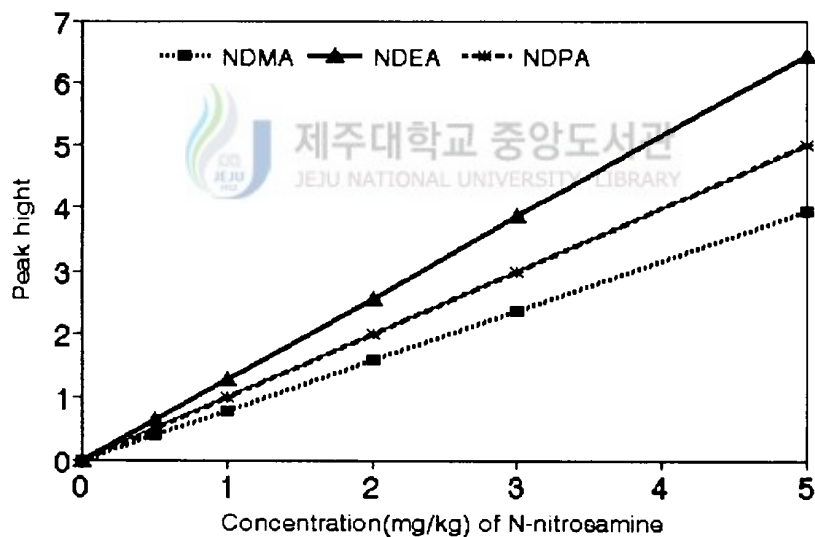


Fig. 7. Calibration curve for NDMA, NDEA and NDPA by GC-TEA  
Correlation coefficient: NDMA 0.9873; NDEA 9987; NDPA 9980

## 2. 국내 유통 어패류중 *N*-nitrosamine 분석

### 1) 재료 및 시료 조제

국내 유통 어류 65종 98점의 시료를 1996년 5월부터 1997년 8월 사이에 구입하여 생시료는 불가식부분과 내장을 제거한 후 잘게 썰어서 믹서로, 그리고 건조 시료는 완전히 다져 균질화 시킨 후 질산염, 아질산염, 제2급, 제3급아민 및 *N*-nitrosamine의 분석용 시료로 하였다.

### 2) 아질산염과 질산염의 정량

Oh 등(1996)의 방법에 따라 ion chromatograph 법으로 정량하였다.

### 3) DMA 및 TMA의 정량

Baba의 방법(1978)을 개선하여 정량하였다.

### 4) *N*-Nitrosamine의 정량

Hotchkiss 등(1981)의 방법에 따라 수증기 증류법으로 추출한 후 GC-TEA로 정량하였다.



## IV. 결과 및 고찰

### 1. *N*-Nitrosamine 및 그 전구물질의 분석법

#### 1) 아질산염과 질산염 분석법의 개발

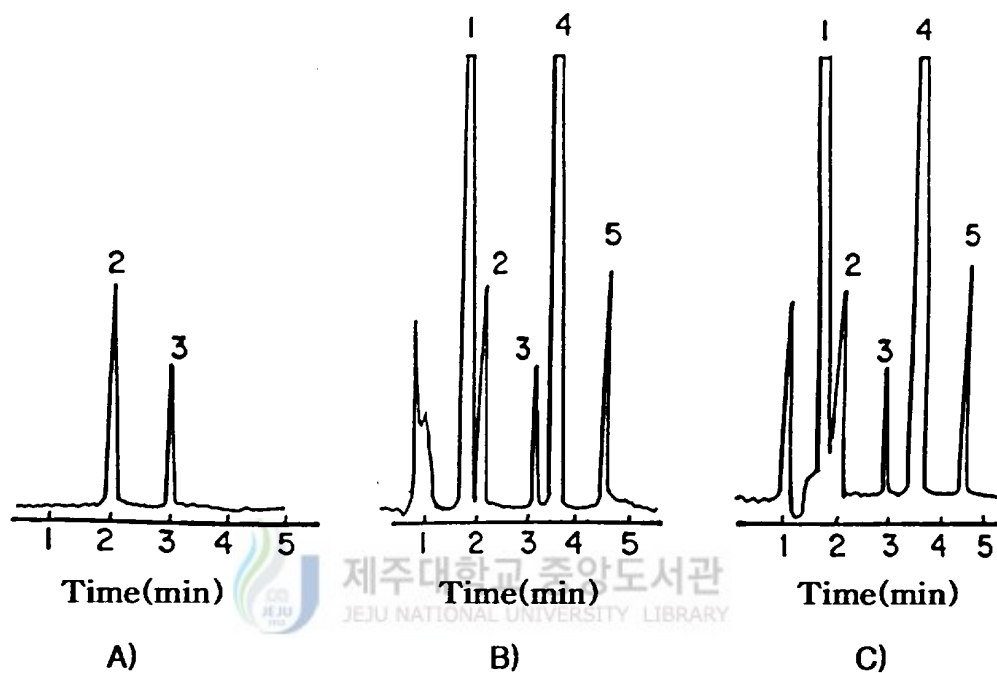
##### (1) 추출 용매 검색

어류에서 아질산염과 질산염을 Kamm 등의 방법(1965)에 따라 물로, 그리고 Ishibashi와 Kawabata(1982), Bosch(1995)의 방법에 따라 200mM 붕산염( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) 용액으로 추출한 후 IC를 이용하여 분리 분석하였으며, 시료의 IC 크로마토그램을 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8의 B(이하 8B로 표기)에서 보는 바와 같이 물로 추출하였을 때 아질산염(8B-2)과 질산염(8B-3)은 좋은 분리능을 보였다. 결과적으로 어류를 물로 추출하였을 때 아질산염과 질산염의 동시 분리 분석이 가능하였으나 붕산염으로 추출한 경우 용매 피크가 base line 밑으로 내려갈 뿐만 아니라(8C) 아질산염(8C-2)의 피크가 염소이온 피크와 겹쳐서 출현되기 때문에 아질산염의 정량에는 문제가 있는 것으로 판단된다.

상기의 결과로 추정컨대 IC법에 의한 아질산염 및 질산염의 분석은 붕산염 용액보다는 물로 추출하는 것이 바람직하다는 결론을 얻었다.

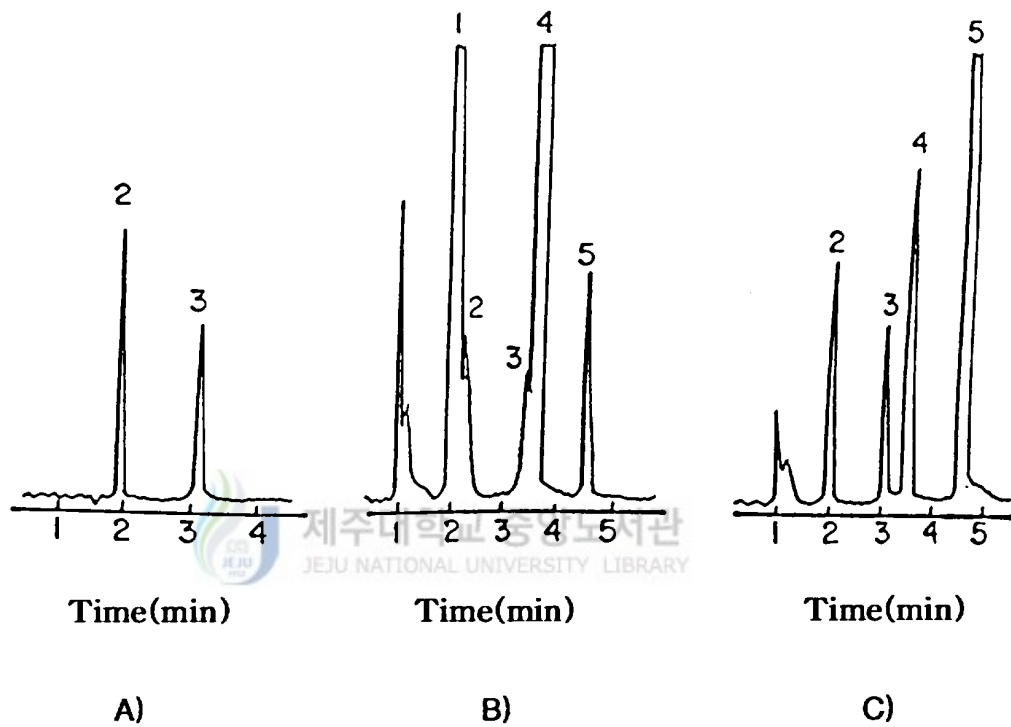
##### (2) $\text{Cl}^-$ 과 $\text{PO}_4^-$ 의 영향

어류에는 아질산염과 질산염 분석을 방해하는 염소나 인산 이온과 같은 방해 물질이 다량 함유되어 있기 때문에 IC법에 의하여 아질산염과 질산염을 분석하는 경우 이들 이온들과의 분리 방안이 주요 과제라 할 수 있다. 즉 아질산염은 염소 이온과 질산염은 인산 이온과 거의 비슷한 retention time(RT)을 갖기 때문에(Fig. 9), IC 크로마토그램상에서 이들 물질간의 분



**Fig. 8.** IC chromatograms of nitrite and nitrate in fish with different extracting solution.

A), Standard solution( $10\mu\text{g}/\text{ml}$ ); B), extracted water; C), extracted 20mM sodium borax  
 1,  $\text{Cl}^-$  ; 2,  $\text{NO}_2^-$  ; 3,  $\text{NO}_3^-$  ; 4,  $\text{PO}_4^-$  ; 5,  $\text{SO}_4^-$



**Fig. 9.** IC chromatograms of nitrite and nitrate with and without  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  in fish.

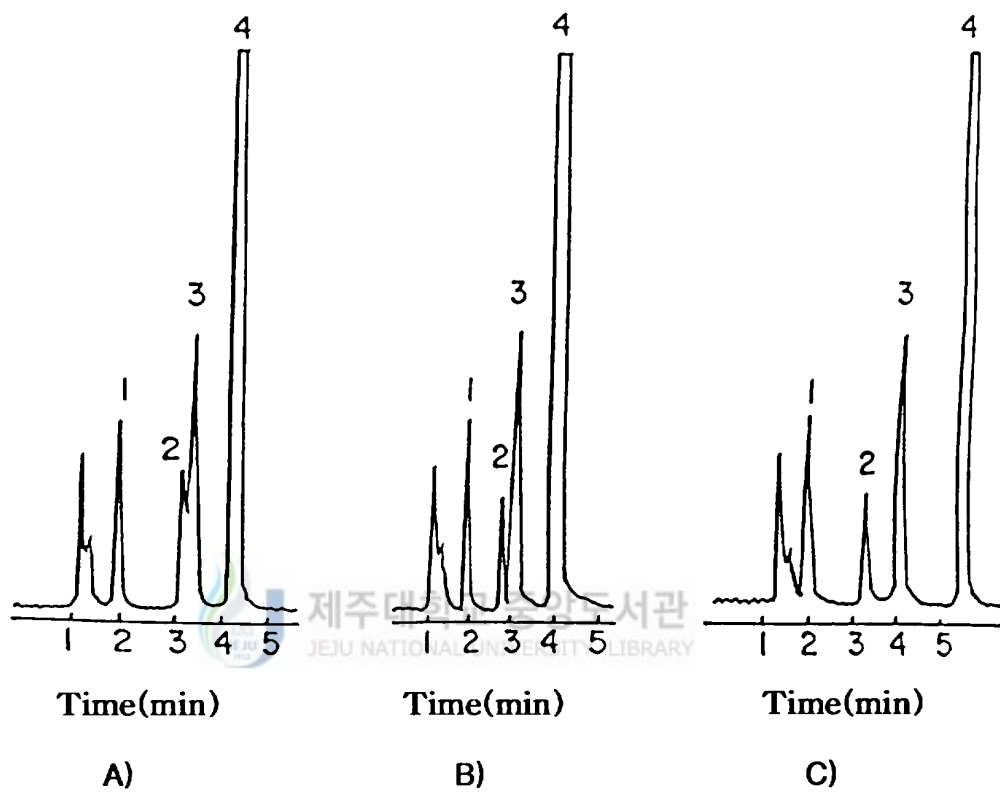
A), Standard solution( $10\mu\text{g}/\text{mL}$ ); B), without  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ; C), with  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$   
 1,  $\text{Cl}^-$  ; 2,  $\text{NO}_2^-$  ; 3,  $\text{NO}_3^-$  ; 4,  $\text{PO}_4^-$  ; 5,  $\text{SO}_4^-$



리능 문제를 해결하여야 상기물질의 분석이 가능하다. Lippsmeyer 등(1990)에 의하면 현재 많이 이용되고 있는 AOAC법 가공육중의 아질산염을 추출할 경우 ascorbic acid, erythorbic acid와 같은 방해물질이 문제가 되고, 또 식품에 염소이온이 많이 존재할 경우에는 아질산 이온과 질산 이온의 분석이 어려워진다고 하였다. 이러한 이유 때문에 그는 염소이온을 침전, 제거의 수단으로 은염을 첨가하였다. 그러나 이것은 식품 중의 브롬, 황산, 인산 등의 음이온 분석에 방해를 준다는 보고가 있다(Lippsmeyer 등, 1990). Posner와 Scholffman(1986)은  $Cl^-$  및  $PO_4^-$ 를 제거하기 위해  $Ag_2SO_4$ 를 사용하여 좋은 효과를 얻었다. 따라서 어류 중의 염소와 인산 이온을 제거하기 위하여  $Ag_2SO_4$ 을 사용하였으며, 이에 대한 IC 크로마토그램을 Fig. 9에 나타내었다.  $Ag_2SO_4$ 을 첨가할 경우 염소이온과 인산이온이 제거되어 시료를 IC로 주입하기 직전의 여과 조작이 쉬웠으며, 아질산염(9C-2)과 질산염(9C-3)의 분리능에 매우 효과적이었다. 그러나 염소이온은  $Ag_2SO_4$  첨가로 거의 제거된 반면에 인산이온은 상당량 잔존해 있기 때문에 인산이온이 많은 식품을 적용할 경우에는  $Ag_2SO_4$ 을 더 첨가 할 필요가 있게되며, 다량 첨가시에는 황산이온이 증가로 인하여 머무름 시간(RT) 길어지고, 칼럼 안정화에 많은 시간이 소요되기 때문에 신속정량에 장애가 될 우려가 있다.

### (3) Eluent 조성이 아질산염과 질산염 분리능에 미치는 영향

아질산염과 질산염을 분리·분석하는 경우 용리액 조성비가 이들의 분리능에 영향이 크다. 이러한 문제를 해결함은 물론 아질산염과 질산염을 동시에 분리·분석할 수 있는 최적 용리액의 조성비를 찾기 위하여 Table 4와 같이  $Na_2CO_3$ 과  $NaHCO_3$  농도를 적절하게 조정하여 아질산염과 질산염을 분리한 결과 Fig. 10과 같이 얻을 수 있었다.



**Fig. 10. IC chromatograms of nitrite and nitrate by eluent composition.**

A), 1.8mM  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  : 1.7mM  $\text{NaHCO}_3$  ; B), 2.5mM  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  : 1.5mM  $\text{NaHCO}_3$

C), 1.5mM  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  : 2.5mM  $\text{NaHCO}_3$

1,  $\text{Cl}^-$  ; 2,  $\text{NO}_2^-$  ; 3,  $\text{NO}_3^-$  ; 4,  $\text{PO}_4^-$  ; 5,  $\text{SO}_4^-$

Table 4와 Fig. 10에서 보는 바와 같이, 일반 음이온 분석에 사용되는 용리액 조성비인 1.8mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>과 1.7mM NaHCO<sub>3</sub>(A eluent)로 하였을 때, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>이 PO<sub>4</sub><sup>-</sup>과의 분리가 좋지 않아 질산염의 분석에 적용할 수 없었다 (Fig. 10A). 따라서 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>와 PO<sub>4</sub><sup>-</sup>과의 분리를 위해 용리액 조성을 2.5mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>과 1.5mM NaHCO<sub>3</sub>(B eluent)로 달리하여 분석한 결과 아질산염과 질산염의 분리가 비교적 양호하였다(Fig. 10B). 그러나 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>과 PO<sub>4</sub><sup>-</sup> 피크가 인접해 있어 보다 나은 분리를 위해 용리액 조성을 1.5mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>과 2.5mM NaHCO<sub>3</sub>(C eluent)로 달리하여 아질산염과 질산염을 분리·분석한 결과, 이들 피크와 방해 물질 피크간의 분리가 더욱 효과적이었다(Fig. 10C). 이러한 용리액조성에서 아질산염과 질산염을 동시에 분석할 수 있었으며, 또한 좋은 분리능을 얻을 수 있었다. 아질산염 피크의 분리능은 실험된 모든 용리액에서 우수한 반면, 질산염은 A와 B 용리액을 사용하는 경우에는 인산 이온과의 분리 효과가 좋지 못하였으나 C의 용리액 사용시에는 분리가 양호하였다. 따라서 아질산염과 질산염을 동시에 분리·분석할 수 있는 최적 용리액의 조성은 1.5mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>과 2.5mM NaHCO<sub>3</sub>라는 결론을 얻었다.

Table 4. Effect of peak isolation by the composition of sodium carbonate and sodium bicarbonate

Eluent	Composition		Effect of peak isolation	
	Sodium carbonate	Sodium bicarbonate	Nitrite	Nitrate
A	1.8M	1.7M	Excellent	Fused between nitrate and phosphate
B	2.5M	1.5M	Excellent	Good, but fused between nitrate and phosphate
C	1.5M	2.5M	Excellent	Excellent

이러한 결과로부터 Fig. 11과 같이 실험 방법을 제안할 수 있었으며, 검량선은 아질산염과 질산염을 물을 용매로 하여 각각 1, 5, 10, 15, 20 $\mu\text{g}/\text{ml}$  농도의 용액을 조제한 후 0.22 $\mu\text{m}$  microfilter로 여과하고 직접 IC에 주입하여 작성하였다(Fig. 12). 이때 아질산염과 질산염 검량선의 상관계수는 각각 0.9991과 0.9983이었다.



Fig. 11. Schematic procedures for determination of nitrite and nitrate by Ion Chromatograph.

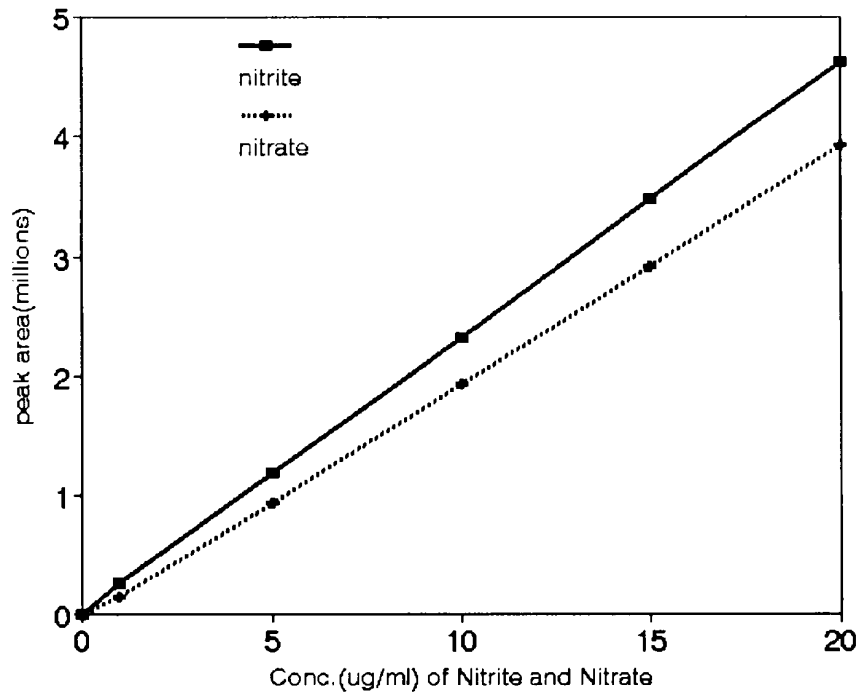


Fig. 12. Calibration curve for nitrite and nitrate by ion chromatography.

Correlation coefficient : nitrite, 0.9991; nitrate, 0.9983

## 2) 비색정량법과 IC법의 비교

### (1) 아질산염과 질산염의 회수율

시료에서 아질산과 질산염을 추출하는 경우 목적하는 물질의 추출되는 정도나 유출여부 등을 확인하기 위하여 제주산 및 대서양산 오징어, 대구 및 넙치를 대상으로 이들 물질에 대한 회수율을 측정하였다. 회수율은 시료에 아질산염과 질산염의 최종 농도가 10ppm과 20ppm이 되도록 첨가한 후, 아질산염과 질산염 추출 방법에 따라 추출하여 비첨가구와 첨가구의 아질산염과 질산염 함량을 비색정량법 및 IC 정량법으로 측정하였다. 비색정량법과 IC 분석법에 의한 이들의 회수율은 Table 5와 같다.

Table 5. Recovery percentage(%) of nitrite and nitrate in fishes by IC and colorimetric methods<sup>1)</sup>

Samples	IC <sup>2)</sup>		Colorimetry <sup>3)</sup>	
	Nitrite	Nitrate	Nitrite	Nitrate
Squid(cheju)	98.7(2.73)	94.1(2.27)	103.7(2.92)	67.7(4.36)
Squid(atlantic)	97.2(2.67)	94.6(2.38)	98.4(3.43)	102.2(3.12)
Cod	98.6(2.35)	99.8(2.70)	99.8(2.86)	69.5(3.93)
Plaice	89.0(3.95)	94.8(3.46)	98.5(3.04)	73.7(4.32)
Detection limit ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	10.0	10.0	10.0	20.0

<sup>1)</sup> Mean of triplicate experiments; <sup>2)</sup> add 10mg/kg of std. soln.

<sup>3)</sup> add 0.5mg/kg of std. soln; ( ), Standard deviation

어류 중 아질산염과 질산염의 회수율은 IC법으로 분석한 결과, 각각 89~98.7%와 94.1~99.8%이었고, 비색법에서는 각각 98.4~103.7%와 67.7~102.2%이었다. 아질산염의 회수율은 비색법에서 다소 높았으나, IC법에 의한 회수율도 시험된 모든 시료에서 거의 90% 이상으로서 두 방법 모두 우수한 결과를 보였다. 질산염은 IC법을 사용한 모든 시료에서 94% 이상으로 높은 회수율을 나타내었으나 비색법에서는 대서양 오징어를 제외하고는 약 70%의 회수율을 보여 IC법에 비하여 회수율이 상당히 낮았다. 이러한 결과는 비색법에서 질산염을 추출하는 경우 복잡한 실험 과정을 거치기 때문에 실험과정 중 손실이 많은 반면 IC법은 짧은 시간에 아질산염과 질산염을 동시에 추출하여 분리·분석할 수 있기 때문이라 생각된다. 한편 IC법에 의한 아질산염과 질산염의 검출 한계는  $10\mu\text{g}/\text{kg}$ 이었으며, 비색법에서는 각각  $10.0\mu\text{g}/\text{kg}$ 과  $20.0\mu\text{g}/\text{kg}$  이었다.

이상의 결과로부터 IC 방법은 어육에 함유된 아질산염 및 질산염을 짧은 시간에 동시 정량할 수 있으며, 추출 방법과 정량이 간편하였다. 이에 비해 비색법은 분석 시간이 길 뿐만 아니라 이들 두 물질을 동시에 정량하는 것이 불가능하였다.

## (2) 어류의 아질산염과 질산염 함량

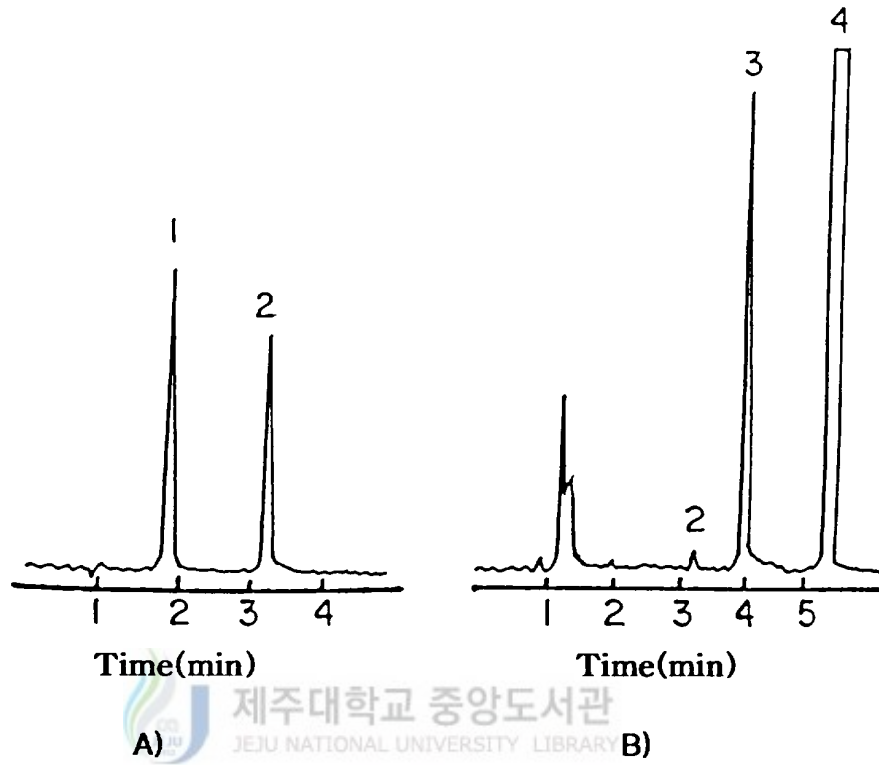
개선된 IC법의 적용 범위를 밝히고져, 제주산과 대서양산 오징어, 대구 및 넙치로 부터 기존의 비색정량법과 IC법을 사용하여 추출, 분석한 결과는 Table 6, 이때의 대표적인 크로마토그램은 Fig. 13과 같다. Table 6에서 보는 바와 같이 상기 시료에서 아질산염은 IC법과 비색법 모두에서 불검출이거나 미량으로 검출되었다. 그러나 질산염은 IC법에서는 0.89~1.23mg/kg, 비색법에서는 0.3~0.42mg/kg으로서, 시험된 모든 시료에서 IC법을 사용한 경우가 모두 그 함량이 높았는데 이같은 결과는 두 방법에서의 회수율차이에 기인한 것으로 판단된다.



Table 6. The contents of nitrite and nitrate in fishes by ion chromatographic and colorimetric methods

Sample	Contents (mg/kg)			
	I C		Colorimetry	
	Nitrite	Nitrate	Nitrite	Nitrate
Squid(cheju)	ND*	0.89	0.02	0.37
Squid(atlantic)	ND	0.93	0.08	0.42
Cod	ND	1.08	ND	0.33
Plaice	ND	1.23	ND	0.30

\* ND, not detected



**Fig. 13. IC chromatograms of nitrite and nitrate in fish(Squid)**

A), Standard solution(10μg/mL); B), fish

1, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>; 2, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>; 3, PO<sub>4</sub><sup>-</sup>; 4, SO<sub>4</sub><sup>-</sup>



비색정량법과 IC 분석법을 이용하여 어류 중 아질산염과 질산염을 분석한 결과, 비색정량법은 추출 과정이 복잡하고, 고가의 발색 시약과 유해성 화학 물질을 사용하기 때문에 위생상의 문제가 있을 뿐만 아니라, 아질산염과 질산염을 각각 분석하여야 하기 때문에 시간낭비가 많고, 또 시료추출의 복잡성 때문에 회수율도 좋지 않았다. 이와 반면에 IC 분석법은 추출 과정이 단순하여 신속 정량할 수 있고, 회수율과 재현성이 높음은 물론 아질산염과 질산염을 동시에 분석할 수 있는 장점을 들 수 있다.

이상의 결과로 추정컨데 IC에 의한 아질산염 및 질산염 분석은 기존의 비색정량법에 비해 간편하고 신속하게 분석할 수 있기 때문에 어패류와 더불어 다른 여러식품에도 많이 적용되리라 판단된다.

### 3) Dimethylamine(DMA)과 Trimethylamine(TMA) 분석법의 개선

#### (1) Baba(1978) 등의 방법 개선

##### ① 시료 추출 방법

시료 5g를 100ml 비이커에 약 50ml의 이소프로필알코올을 가하고 10분간 균질화하여 30분간 방치하였다. 여기에 다시 이소프로필알코올을 가하여 100ml로 만들었다. 이것을 여과지(Toyo, No 5A)로 여과한 후 GC분석용 시료로 하였다. 검량선은 DMA 및 TMA 표준용액을 이소프로필알코올에 녹여 각각 1, 5, 10, 20, 50, 100 $\mu$ g/ml의 농도가 되도록 조제한 후 GC에 주입하여 농도와 피크면적 관계곡선을 작성하였다(Fig. 14). 또한 시료 5g에 최종 농도가 5 및 10ppm이 되도록 DMA 및 TMA 표준액 첨가구와 비첨가구를 상기와 같이 추출·정량하여 회수율을 산출하였다.

##### ② Baba법과의 비교

Baba 등의 방법(1978)과 개량된 방법에 따라 대구에서 DMA 및 TMA

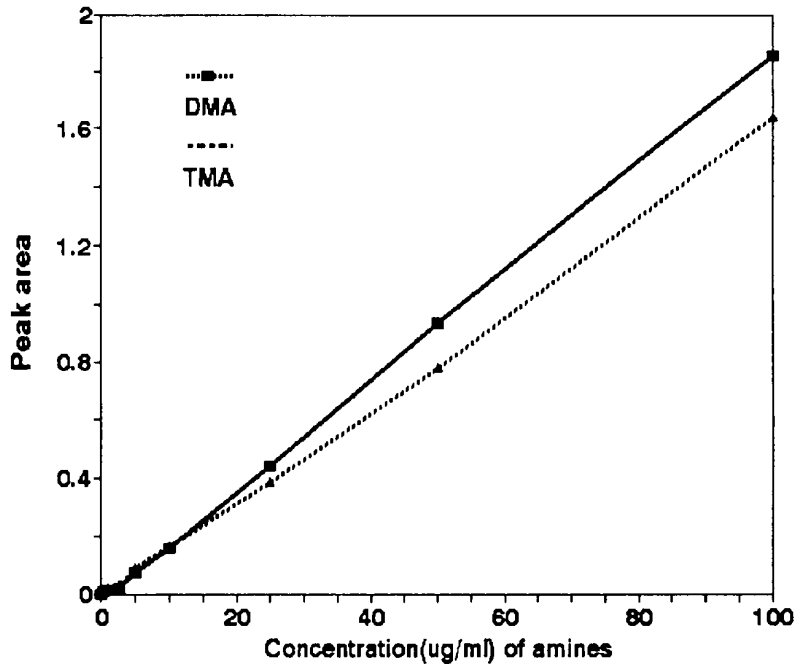


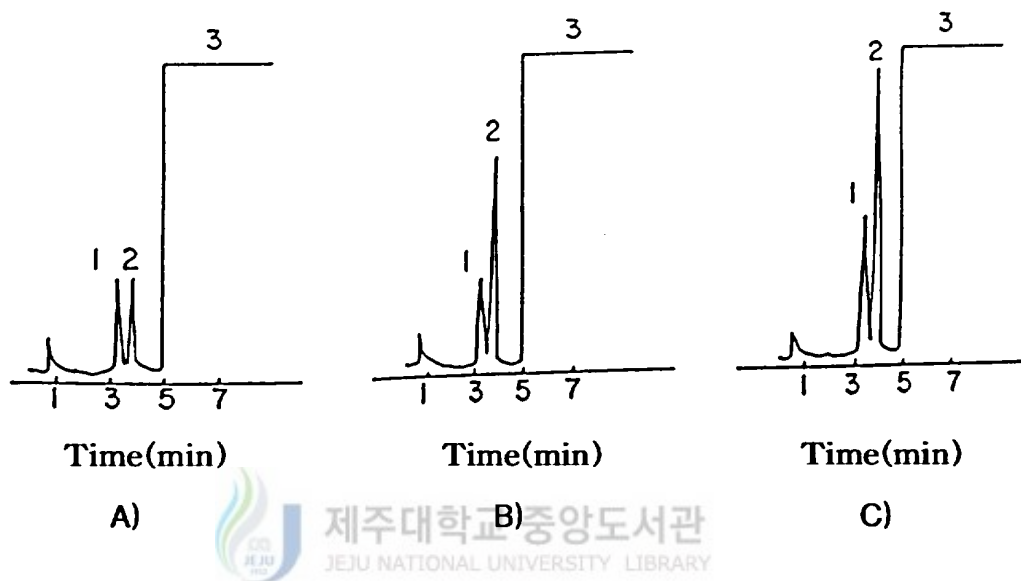
Fig. 14. Calibration curve for DMA and TMA by GC.  
Correlation coefficient : DMA, 0.9998; TMA, 0.9996.



를 추출하여 GC로 분리한 크로마토그램은 Fig. 15와 16과 같다. Fig. 15에서 보는 바와 같이 Baba 등의 분석법은 시료 추출시 염산과 수산화칼륨을 사용하기 때문에 base line이 불안정하게 나타났으나, 이소프로필알코올만으로 추출하였을 때는 안정된 크로마토그램을 보였다(Fig. 16).

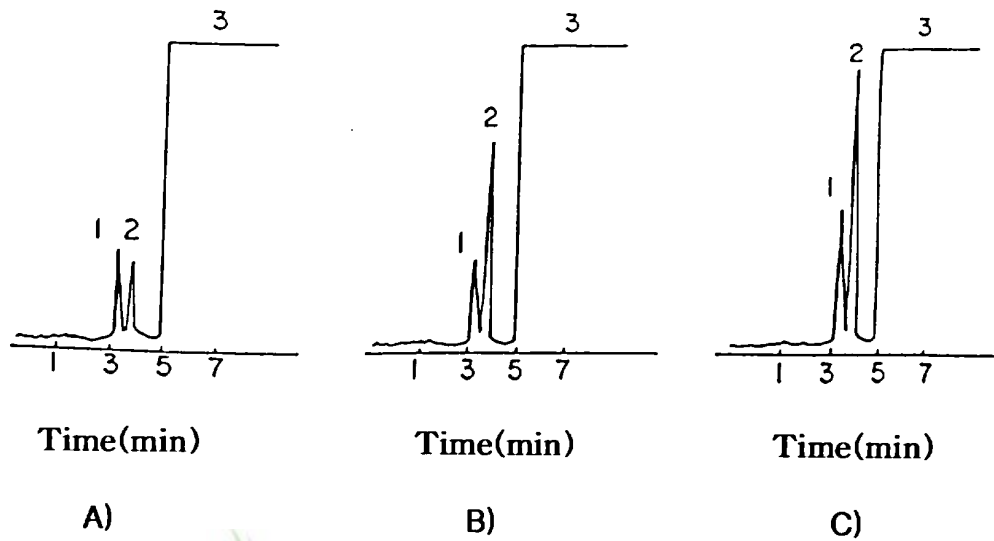
두 방법간의 DMA와 TMA 추출정도의 차이를 살펴보기 위하여, 대구육에 대하여 DMA와 TMA를 5, 10 $\mu$ g/ml 되도록 첨가한 후 이들을 추출하여 회수율과 함량을 산출한 결과를 Table 7에 나타내었다.

Table 7에서 보는 바와 같이 대구의 DMA와 TMA 함량은 Baba 등의 방법인 경우 각각 32.8mg/kg과 142.2mg/kg이었으며, 이소프로필알코올만을 사



**Fig. 15. GC chromatograms of dimethylamine and trimethylamine by Baba *et al.*'s method**

A), Standard solution( $10\mu\text{g}/\text{mL}$ ); B), sample; C), sample + standard solution  
 1. dimethylamine; 2, trimethylamine; 3. solvent





**제주대학교 중앙도서관**  
 JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY  
**Fig. 16. GC chromatograms of dimethylamine and trimethylamine by modification of Baba *et al.*'s method**  
 A), Standard solution( $10\mu\text{g}/\text{mL}$ ); B), sample; C), sample + standard solution  
 1. dimethylamine; 2, trimethylamine; 3. solvent

Table 7. Recovery of DMA and TMA in cod by Baba *et al.*'s and modified GC method<sup>1</sup>

Analytical method	Standard solution (ug/ml)	Detection(mg/kg)		Recovery(%)	
		DMA	TMA	DMA	TMA
Baba <i>et al.</i>	0	32.8	142.2		
	5	33.8	148.8	89.4(5.98) <sup>2</sup>	101.1(2.63)
	10	34.5	154.0	80.6(5.73)	101.2(3.04)
Modified	0	36.4	145.6		
	5	38.4	152.2	99.0(2.78)	98.5(1.82)
	10	40.3	149.4	86.8(2.60)	96.0(1.92)

<sup>1</sup> Mean of triplicate experiments.

<sup>2</sup> Coefficient variation(%) =  $\frac{S}{\bar{X}} \times 100$  where S, standard deviation;  $\bar{X}$ , mean

용하여 추출한 경우에는 각각 36.4mg/kg과 145.6mg/kg으로서, 두 방법간의 함량 차이는 거의 없었으나, 이소프로필알코올만을 사용하는 경우가 약간 더 높은 함량을 보였다.

한편 DMA와 TMA의 회수율은 Baba 등의 방법에서 각각 80.6~89.4%와 101%이었고, 이소프로필알코올만으로 추출할 경우에는 각각 86.8~99.0%와 96~98.5%으로서 두 방법 모두 비슷한 회수율을 나타내어 추출 과정 중에 이들 물질에 대한 손실이 거의 없었다.

두 방법에 대한 신뢰도를 확인하기 위하여 변이계수(coefficient of variation)를 환산하였으며 그 결과 Baba 등의 방법에 의한 DMA 및 TMA의 변이계수는 6.9% 및 2.8%이었으며, 이소프로필알코올만을 사용한 경우

에는 각각 3.0% 및 1.9%로서 Baba 등의 방법 보다 신뢰성이 더 높았다.

이상의 결과로부터 어류 중에 함유되어 있는 DMA와 TMA 추출 분석은 산-알카리처리 후 이소프로필알코올로 추출하는 Baba 등의 방법보다는 Baba 등의 방법에 최종 용매로 사용되는 이소프로필알코올만으로 추출하였을 때가 회수율, 신뢰도 및 분석시간 등의 여러 면에서 더 효과적이었다. 따라서 본 개선법은 어류 및 그 관련 제품은 물론 기타 식품으로의 적용을 확대할 수 있으리라 생각된다. 그러나 식품은 생산지나 품종에 따라 조직 및 구성요소가 다르기 때문에 어류 이외의 식품에 적용하기 위해서는 더 많은 검증이 필요하다고 생각된다.

## (2) 비색법과의 회수율 비교

개량된 GC법과 비색법에 따라 제주산과 대서양산 오징어, 대구 및 넙치에서 DMA와 TMA를 추출하여 회수율을 산출한 결과는 Table 8과 같다. 비색법에 의한 DMA와 TMA의 회수율은 62.9~117.5%의 범위로 시료간에 대차를 보였는데 이같은 현상은 각 어류간의 육질구성이 서로 다르기 때문이라 생각된다. 그러나 개량된 GC법에서는 거의 모든 시료가 90% 이상의 회수율을 보여 어종에 따른 차이는 크지 않았다. 그리고 DMA와 TMA의 검출 한계는 GC법에서  $0.5\mu\text{g}/\text{ml}$  이었으며, 비색법에서는 각각  $1.0\mu\text{g}/\text{ml}$ 와  $10.0\mu\text{g}/\text{ml}$  이었다. 이와같은 결과로 GC 개량법은 분석법이 비색법 보다 단순하기 때문에 어류와 같이 조직이나 육질구성상 다양한 시료에서는 실험오차 및 편차가 줄여지는 것으로 판단되었다.

비색법과 개선된 GC법을 어류에 적용한 결과에 대한 신뢰도를 확인하기 위하여 변이계수(coefficient of variation)를 환산한 결과, DMA와 TMA의 변이계수는 분석된 모든 시료에서 개선된 GC법이 비색법에 비하여 효과적이라는 결론을 얻었다. 즉 어류에서 비색법에 의한 DMA의 변이계수는 3.01

Table 8. Recovery of DMA and TMA in fishes by colorimetric and GC methods<sup>1</sup>

Sample	Standard solution ( $\mu\text{g}/\text{m}\ell$ )	Recovery (%)			
		Colorimetry		GC	
		DMA	TMA	DMA	TMA
Squid (Pacific)	5	— <sup>2</sup>	—	94.5(4.78)	100.6(3.81)
	10	117.5(6.75) <sup>3</sup>	78.5(4.56)	97.3(4.90)	100.2(3.93)
Squid (Cheju)	5	—	—	101.3(1.01)	95.3(1.46)
	10	96.3(3.01)	91.0(6.78)	102.5(1.03)	96.2(1.58)
Cod	5	—	—	92.2(2.93)	101.1(1.87)
	10	82.6(4.09)	94.2(6.97)	86.8(3.15)	96.0(2.11)
Plaice	5	—	—	99.0(3.13)	98.5(2.08)
	10	62.9(4.80)	81.0(3.11)	94.5(3.27)	93.0(2.22)
Detection limit ( $\mu\text{g}/\text{m}\ell$ )		1.0	10.0	0.5	0.5

<sup>1</sup> Mean of triplicate experiments.

<sup>2</sup> —, Not analysis.

<sup>3</sup> Coefficient variation(%) =  $\frac{S}{\bar{X}} \times 100$  where S, standard deviation;  $\bar{X}$ , mean

~6.75%인 반면, 개선된 GC분석법에서는 1.01~4.9%이었다. TMA의 변이계수는 비색법이 3.11~6.98%인 반면에 개선된 GC법은 1.46~3.93%이었다.

이상의 결과로부터 개량된 GC법은 DMA와 TMA를 단시간내에 동시에 분석할 수 있어 시간이 절약될 뿐만 아니라 회수율도 좋았다. 그러나 GC법은 GC의 base line를 안정화시키는데 많은 시간이 소요되기 때문에 이소프로필알코올의 대체 용매 또는 Chromsorb 103의 담체를 대신할 수 있는 대체품 개발이 절실히 요구된다고 할 수 있겠다.

### (3) 어류 중 DMA와 TMA의 함량

비색법과 개선된 GC법을 사용하여 오징어(제주산, 대서양산), 대구, 넙치로부터 DMA와 TMA를 추출하여 정량한 결과는 Table 10과 같다.

DMA와 TMA 함량은 전반적으로 개선된 GC법으로 분석한 경우가 비색법에 비하여 약간 높게 나타났으나, 이들 두 방법간의 함량 차이는 거의 없었다. 어종에 따른 함량 차이는 매우 크게 나타나서, 대서양산 오징어가 제주산에 비하여 DMA와 TMA 함량이 각각 2.3~2.7배와 1.2~1.7배 높았다. 이는 원양어업에 따른 저장 기간의 차이에 기인하여 대서양 오징어의 동결수송 중 자가소화가 더 진행되었기 때문인 것으로 생각된다. 또한 삼투압 조절을 위해 어류에 다량 존재하고 있는 TMAO는 사후 어류자체에 존재하는 세균의 작용이나 효소적, 비효소적 및 pH 변화 등에 의하여 빠른 속도로 TMA로 환원된 결과로 생각된다(Tokunaga, 1980). 그리고 어류에는 TMAO로부터 TMA, DMA 및 formaldehyde 등의 생성을 촉진시키는  $Fe^{2+}$ , cysteine, taurine, hemoglobin 및 myoglobin과 같은 성분을 함유하고 있어서(Spinelli와 Koury, 1979; Tokunaga, 1980), 이들의 생성이 촉진된 것으로 판단된다.

한편, 대구와 양식 넙치의 DMA 함량은 오징어에 비하여 낮았다. 대구의 경우 냉동으로 인하여 자가소화에 의하여, 그리고 넙치인 경우 양식장의 것을 바로 분석 하였기 때문에 자가소화가 덜 진행되었던 것으로 판단된다.

Lin(1990)에 의하면 아르헨티나산 오징어 중의 DMA는 1882mg/kg, 일본산은 2043mg/kg, 뉴질랜드산이 1225mg/kg, 대만산 오징어가 956mg/kg이라 하였으며, 대구와 넙치에서는 8.1mg/kg와 0.1mg/kg(Kawamura 등, 1971a), 계란과 유제품에는 0.05~34.65mg/kg(Kawamura 등, 1971b), 채소류에서는 1.4~14mg/kg 검출되었다(Neurath 등, 1977). Kawamura 등(1971a)은 신선한 어



Table 10. The contents of DMA and TMA in fishes by colorimetric and GC methods<sup>1</sup>

Sample	Analytical method			
	Colorimetry		GC	
	DMA	TMA	DMA	TMA
Squid (Pacific)	251.2	304.3	325.3	356.0
Squid (Cheju)	110.0	143.5	119.4	168.1
Cod	34.7	139.1	36.4	145.6
Plaice	20.0	217.4	29.7	253.9

<sup>1</sup> Mean of triplicate experiments.

패류를 굽거나 염장하면 제2급 아민이 증가되며, 또 가공중에서 증가하여 염장 오징어의 경우 86.8mg/kg, 염장 연어에서 12.1mg/kg이었다고 보고한 바 있다.

위와 같이 비색정량법과 GC 분석법을 이용하여 DMA, TMA를 분석한 결과, 비색정량법은 추출과정이 복잡하고 재현성과 회수율이 낮고, 유독 화학물질과 유기용매를 사용함으로써 위생상의 문제가 있을 것으로 생각되며, DMA와 TMA를 따로 분석해야 하는 반면에 개선된 GC 분석법은 단순히 isopropanol만을 사용하기 때문에 추출 과정이 단순하고 회수율과 재현성이 높음은 물론 DMA와 TMA를 동시에 분석할 수 있는 장점이 있다고 하겠다. 이상의 결과로부터 GC 분석법은 비색정량법에 비하여 간편하고, 회수율과 재현성이 높으며, 추출에 따른 오차가 적고 또 DMA와 TMA를 동시에 분석할 수 있어 앞으로 활용도가 높을 것으로 기대된다.

#### 4) *N*-Nitrosamine 추출법의 비교

##### (1) *N*-Nitrosamine의 회수율

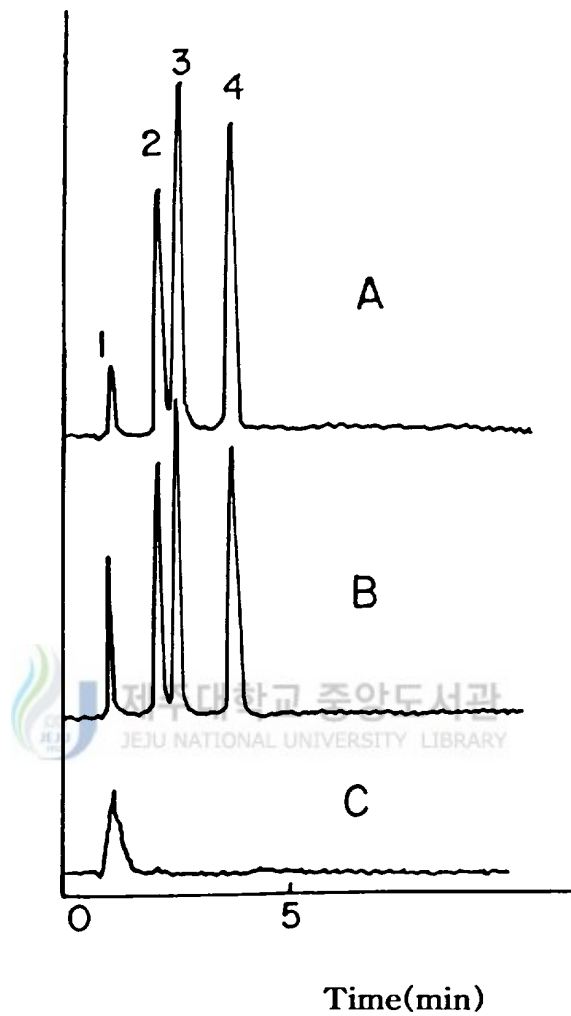
河端 등(1974)의 방법과 Hotchkiss(1981)법으로 대구에서 *N*-nitrosamine을 추출하여 GC-TEA로 분리·분석하여 이들의 함량과 회수율을 산출한 결과는 Table 11에 나타내었으며, *N*-nitrosamine의 크로마토그램은 Fig. 17과 같다. 시료로 사용된 대구에서 두 방법 모두 *N*-nitrosamine이 검출되지 않았으며, 河端 등의 방법에 의한 *N*-nitrosamine의 회수율은 NDMA가 76~92.2%, NDEA 81~83.8%, NDPA는 68~87.2% 이었다. Hotchkiss 등의 방법에 의한 회수율은 NDMA가 92~106.5%, NDEA 86~91.4%, NDPA는 78~90.8%로 河端 등(1974)의 방법 비하여 높은 회수율을 보였다. 이것은 두

Table 11. Recovery of *N*-nitrosamine in cod by Kawabata *et al.*'s and Hotchkiss *et al.*'s method<sup>1</sup>

Analytical method	Standard conc. ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )	Detection(mg/kg)			Recovery(%)		
		NDMA	NDEA	NDPA	NDMA	NDEA	NDPA
Kawabata <i>et al.</i>	0.5	0.38	0.41	0.34	76.0(4.6) <sup>2</sup>	82.0(4.6)	68.0(5.2)
	1	0.79	0.81	0.75	79.0(4.1)	81.0(4.4)	75.0(5.0)
	5	4.61	4.19	4.36	92.2(3.7)	83.8(4.1)	87.2(4.9)
Hotchkiss <i>et al.</i>	0.5	0.47	0.44	0.42	94.0(2.4)	88.0(2.6)	84.0(5.4)
	1	0.92	0.86	0.88	92.0(2.3)	86.0(2.8)	88.0(5.1)
	5	5.32	4.57	4.54	106.4(2.5)	91.4(2.4)	90.8(4.8)

<sup>1</sup> Mean of triplicate experiments.

<sup>2</sup> Coefficient variation(%) =  $\frac{S}{\bar{X}} \times 100$  where S, standard deviation;  $\bar{X}$ , mean



*Fig. 17.* GC-TEA chromatograms for standard nitrosamine(A), 5ug/ml spiked sample(B), and fish sample(c).

1, Solvent; 2, NDMA; 3, NDEA; 4, NDPA

방법간의 추출 방법이 서로 다르기 때문이며, 河端 등의 방법은 시료추출시 여러 단계를 거쳐 수증기 증류하는 반면에 Hotchkiss 등의 방법은 시료를 곧바로 수증기 증류하여 추출하기 때문에 절차상 간편으로 손실을 줄일수 있었던 것으로 판단된다.

두 방법간의 신뢰도를 확인하기 위하여 변이계수(C.V)를 계산한 결과, 河端 등의 방법에 의한 *N*-nitrosamine의 변이계수는 NDMA가 3.7~4.6%, NDEA는 4.1~4.6%, NDPA는 4.9~5.2%이었다. 반면에 Hotchkiss 등의 방법에서는 NDMA가 2.3~2.5%, NDEA는 2.4~2.8%, NDPA는 4.8~5.4%이었다.

이상의 결과로부터 *N*-nitrosamine 추출 방법은 Hotchkiss 등의 방법이 河端 등의 방법에 비해 비교적 추출방법이 간단하고 회수율 및 신뢰도가 우수하기 때문에 어류를 대상으로 한 *N*-nitrosamine 추출법은 Hotchkiss 등의 방법으로 추출하여 GC-TEA로 분석하는 것이 좋다고 판단된다.

따라서 본 연구에서 개선된 방법들을 통하여 각종 어류에 대하여 신속하게 이들 물질들을 정량할 수 있기 때문에 이 분야와 관련된 연구와 *N*-nitrosamine 관리체계에 많은 도움이 되리라 판단된다.

## 2. 국내유통 어패류 중 *N*-nitrosamine 및 그 전구물질의 분석

### 1) 아질산염, 질산염, dimethylamine 및 trimethylamine 함량

#### (1) 연체류 중의 아질산염, 질산염, DMA 및 TMA 함량

연체류 중에서 국내에서 유통되고 있는 5종 12개 시료에 대한 아질산염, 질산염, DMA 및 TMA 함량을 분석한 결과는 Table 12와 같다.

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

성 등(1994)은 건조 오징어의 아질산염 질소의 함량은 <1.0~7.7mg/kg, 질산염 질소는 2.2~12.4mg/kg, 오(1991)는 건조 오징어의 아질산염과 질산염 질소의 함량은 각각 1.29mg/kg과 4.78mg/kg라고 보고하였다. 오징어를 구우면 아질산염 함량은 더욱 증가하며(Matsui 등, 1984), 오징어젓의 아질산염 및 질산염 함량은 각각 1.04mg/kg과 1.42mg/kg라고 보고한 바 있다(김, 1990). 건조 문어에서는 각각 0.2mg/kg와 0.7~1.2mg/kg라고 보고하였다(이, 1994). 한편, 수산 건제품의 아질산염 및 질산염 함량은 동일어종간에 함량 차가 매우 큰데, 특히 오징어를 건조시킬 때 건조 방법에 따라 그 함량이 차이가 크다(성 등, 1994; 1997).

DMA 함량은 오징어에서 11.9~191.5mg/100g, 한치가 46.5~551.4mg/100g,

Table 12. The contents of nitrite, nitrate, DMA and TMA in mollusk fish  
(dry weight basis)

Sample	Nitrite (mg/kg)	Nitrate (mg/kg)	DMA (mg/100g)	TMA (mg/100g)	
Squid <i>Illex illecebrosus</i>	fresh	ND <sup>2</sup>	5.4	11.9	16.8
	frozen	ND	5.7	32.5	35.6
	dried	7.9	1.2	191.5	141.6
	dried strip	9.4	2.1	82.8	39.0
Spear squid <i>Loligo bleekeri Kefzerstein</i>	fresh	1.9	1.5	47.5	41.7
	dried	2.7	19.3	551.4	292.4
Common octopus <i>Octopus dofleini dofleini</i>	fresh	8.4	2.4	126.6	81.7
	dried	9.2	19.0	37.2	22.3
Whip-arm octopus <i>Octopus vulgaris</i>	fresh	2.5	0.9	11.2	18.7
	frozen(China)	3.0	2.1	25.2	24.0
Sea-cucumber <i>Stichopus japonicus</i>	fresh	ND	ND	17.4	10.3
	dried(Philippine)	16.0	12.8	1.0	37.4

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

문어에서 37.2~126.6mg/100g, 낙지에서 11.2~25.2mg/100g, 해삼과 건조 해삼은 각각 17.4mg/100g와 1.0mg/100g이었다. 오징어의 DMA 함량은 어획장소에 따라 차이가 있는데, 아르헨티나산 오징어는 1,882mg/kg, 일본산 오징어가 2,043mg/kg, 뉴질랜드산 오징어인 경우 1,225mg/kg, 그리고 대만산 오징어

는 956mg/kg라고 보고하였다(Lin, 1990). 성 등(1994)은 건조 오징어와 건조 문어에서 각각 11.3~13.7mg/kg과 17.9~18.4mg/kg이라 보고하였다. TMA 함량은 10.3~292.4mg/100g이었으며 이 중 건조 한치에서 가장 높았다. 오징어 중에서는 건오징어가 141.64mg/100g으로 그 함량이 높았으며, 문어에서 81.66mg/100g, 냉동 낙지에서 24.04mg/100g, 그리고 건조 해삼은 37.44mg/100g이었다. 성 등(1994)은 건조 오징어와 건조 문어의 TMA 질소 함량은 각각 12.8~14.7mg%와 13.9~15.1mg%이라고 보고하였다.

이상의 결과로부터 연체류 중의 아질산염, 질산염, DMA 및 TMA 함량은 어종에 따라 함량이 각각 다르고, 동일 어종간이라도 어획 시기 및 장소에 따라 차이가 있음을 알 수 있었다. 또한 생시료 보다는 건조 시료에서 이들 함량이 높은 경향을 보였다. 이같은 현상은 어류를 건조시킬 경우 상대적으로 수분이 증발되어 어육성분이 농축되고, 또 건조 중 어육 성분의 화학적인 반응에 의한 것이라고 고찰되고 있다(Matsui 등, 1984; 성 등, 1994).



## (2) 돔과 조기 중의 아질산염, 질산염, DMA 및 TMA 함량

돔(4종 6점), 조기 및 부세에 대한 아질산염, 질산염, DMA 및 TMA 함량을 분석한 결과는 Table 13과 같다. 아질산염 함량은 불검출~7.4mg/kg으로서 이 중 건조 참돔에서 가장 높게 나타났으며, 건조 조기는 4.8mg/kg이었다. 그러나 건조 꽃돔, 자리, 부세 및 조기에서는 아질산염이 전혀 검출되지 않았다. 질산염 함량은 1.2~41.1mg/kg이었으며, 자리돔에서 가장 높았다. 그리고 건조 옥돔에서는 23.86mg/kg, 건조 꽃돔에서 3.83mg/kg이 검출되었다.

오(1991)는 건조 옥돔의 아질산염과 질산염 질소함량은 각각 5.26mg/kg과 7.66mg/kg이라 하였다. 임 등(1973)은 조기의 질산염과 아질산염 함량은 1.2

Table 13. The contents of nitrite, nitrate, DMA and TMA in sea bream and yellow croaker

		(dry weight basis)			
Sample		Nitrite (mg/kg)	Nitrate (mg/kg)	DMA (mg/100g)	TMA (mg/100g)
Blanquillo <i>Branchiostegus japonicus</i>	fresh	4.2	13.0	69.8	91.6
	dried	3.6	23.9	188.4	90.1
Genuin porgy <i>Chrysophrys major</i>	fresh	5.5	13.0	107.9	49.0
	dried	7.4	3.8	97.2	43.8
Cherry porgy <i>Sacura margaritacea</i>	dried	ND <sup>2</sup>	15.2	150.2	63.6
Damsel fish <i>Chromis natatus</i>	fresh	ND	41.1	128.4	52.7
Yellow croaker <i>Pseudosciaena polyactis</i>	fresh	ND	7.4	219.9	104.7
	dried	4.8	1.2	76.0	496.2
Large yellow croaker <i>Pseudosciaena crocea</i>	fresh	ND	1.5	169.2	88.3

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

mg/kg, 성 등(1994)은 건조 조기의 아질산염과 질산염 질소함량은 각각 3.6 mg/kg과 6.1mg/kg이었고, 건조 옥돔에서는 각각 1.0mg/kg이하라 보고하였다. 김 등(1990)은 자리와 자리돔의 질산염 질소함량은 각각 4.0mg/kg과 2.8mg/kg 검출하였다.

DMA 함량은 69.58~219.9mg/100g으로서, 이 중 조기에서 가장 높게 나타났다. 돔류 중에서는 건조 옥돔에서 188.4mg/100g으로 가장 높은 함량을 보였으며, 참돔에서 107.88mg/100g, 건조 꽃돔에서 150.22mg/100g, 자리돔에



서는 128.4mg/100g이었다. 그리고 부세에서 169.2mg/100g 검출되었다. TMA 함량은 43.8~469.2mg/100g으로서, 이 중 건조 조기에서 가장 높았고, 조기 104.7mg/100g이었다. 또한 돔류인 경우, 옥돔에서 91.6mg/100g, 참돔에서 49mg/100g, 그리고 자리돔에서 52.6mg/100g이었다. 성 등(1994)은 건조 옥돔의 DMA와 TMA 질소함량은 각각 10.4mg/kg과 40.1mg%, 건조 조기에서는 각각 17.6mg/kg과 31.2mg%, 참조기의 DMA 함량은 1.79mg/kg(김과 오, 1973), 셋돔과 조기에서 각각 136mg/kg와 201mg/kg이라고 보고하였다(Lin, 1990). 참조기를 가공해서 만든 굴비의 DMA와 TMA 질소함량은 각각 50mg/kg과 40.6mg% 이라고 성 등(1985)이 보고한 바 있다.

이상의 같이 조기 및 돔류에서 DMA와 TMA가 높게 검출되고 있기 때문에 그만큼 *N*-nitrosamine 생성될 가능성이 높을 것으로 판단된다.

### (3) 적색육 어류 중의 아질산염, 질산염, DMA 및 TMA 함량

적색육 어류 중에서 국내 유통되는 8종 14개 시료에 대한 아질산염, 질산염, DMA 및 TMA 함량을 분석한 결과는 Table 14와 같다. 아질산염 함량은 불검출~7.6mg/kg으로서 생시료 보다는 건조 시료에서 높은 경향을 보였으며, 이 중 건조 꽁치에서 가장 높았다. 그러나 고등어, 노르웨이산 냉동 고등어, 멸치, 냉동 꽁치, 학꽁치, 방어 그리고 상어에서는 아질산염이 전혀 검출되지 않았다. 질산염 함량은 불검출~75.5mg/kg이었으며, 이 중 방어포에서 가장 높았고 상어에서는 26.1mg/kg, 멸치에서 23.2mg/kg으로 다른어종에 비해 비교적 높게 검출되었다. 고등어, 전갱이 그리고 꽁치에서의 질산염 함량은 시료나 냉동품 보다 건제품에서 높은 경향을 나타내었다. 임 등(1973)은 고등어의 아질산염 함량은 1.7mg/kg, 전갱이에서 2.15mg/kg라고 보고하였으며, 건상어의 아질산염과 질산염 질소함량은 각각 2.1mg/kg과 3.7mg/kg,

Table 14. The contents of nitrite, nitrate, DMA and TMA in red-flesh fish (dry weight basis)

Sample		Nitrite (mg/kg)	Nitrate (mg/kg)	DMA (mg/100g)	TMA (mg/100g)
Horse mackerel <i>Trachurus japonicus</i>	fresh	0.2	0.6	10.4	19.9
	dried	3.5	1.9	11.6	12.3
Mackerel <i>Scomber japonicus</i>	fresh	ND <sup>2</sup>	3.9	5.5	10.7
	dried	5.3	7.4	4.1	6.6
	frozen(Norway)	ND	3.8	28.6	24.9
Anchovy <i>Engraulis japonica</i>	fresh	ND	23.2	27.2	12.8
	dried	3.0	10.2	21.9	16.5
Atka mackerel <i>Pleurogrammus azonus</i>	frozen	0.3	5.8	164.9	69.6
	frozen(Russia)	0.6	5.2	36.6	30.7
Pacific saury <i>Cololabis saira</i>	frozen	ND	3.8	47.1	31.8
	dried	7.6	5.8	29.4	70.9
Snipefish <i>Hemirhamphus sajori</i>	fresh	ND	17.8	42.4	29.7
Yellow tail <i>Seriola quinqueradiata</i>	fresh	ND	6.5	49.7	28.9
Shark <i>Squalus fernandius</i>	fresh	ND	26.1	336.3	127.0

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

건조 멸치에서는 1.0mg/kg이하라고 보고한 바 있다(성 등, 1994)

적색육 어류 중의 DMA 함량은 4.0~336.3mg/100g이었으며, 이 중 상어에서 가장 높았다. 또한 냉동 임연수어도 164.9mg/100g으로 다른 어류에 비해 높게 나타내었다. TMA 함량은 6.6~127.0mg/100g으로서, 이 중 상어에서 가장 높았으며, 또한 전갱어에서 12.3~19.9mg/100g, 고등어에서 10.7~24.9mg/100g, 멸치에서 12.8~24.5mg/100g, 꽁치류에서 29.7~70.9mg/100g, 그리고 방어에서 28.9mg/100g이었다. 성 등(1994)은 건조 멸치의 DMA 질소함량은 5.0mg/kg, TMA는 18.5mg%, 염장멸치의 DMA와 TMA 함량은 각각 55mg/kg과 97mg/kg이라고 보고하였다(Wootton 등, 1989). 안 등(1979)은 건멸치에서 DMA와 TMA함량은 각각 323mg/kg과 239mg/kg, 고등어에서는 각각 0.49mg/kg과 3.03mg/kg, 전어에서 각각 0.09mg/kg과 0.5mg/kg, 정어리에서 각각 0.4mg/kg와 0.96mg/kg이라고 보고하였다. 또한 박 등(1981)은 꽁치에서 각각 0.84mg/100g와 0.44mg/100g에 불과하였으나 상어 지느러미의 DMA 함량은 895mg/kg, 꽁치에서 106mg/kg, 건멸치에서 133mg/kg, 그리고 건얼룩상어에서 391mg/kg으로 비교적 높은 함량을 보였다(Lin, 1990).

적색육 어류를 저장할 때 저장온도가 높을수록 DMA와 TMA 함량은 증가하고, 또한 이들을 염장하여 저장하거나 열풍건조 또는 천일 건조시키면 그 함량이 증가한다고 하였고(안 등, 1979; 박 등, 1981). 또 이들을 조리할 경우에도 역시 증가하는 경향을 보인다고 보고되어 있다(Kawamura, 1971a,b).

이상의 결과로부터 적색육 어류의 아질산염과 질산염 함량은 생시료나 냉동품보다는 건제품에서 높은 경향을 보였는데, 이같은 현상은 건조 방법에 따른 건조시 주위환경에 의한 산화 질소 화합물의 영향, 또는 건조전 식염 첨가량에 의한 영향이라고 판단된다. 또한 DMA 및 TMA 함량은 건제

품보다는 생시료나 냉동품에서 그 함량이 높았는데, 이는 어류의 삼투압 조절 인자인 TMAO가 사후 저장시 자가소화에 의해서 또는 비효소적 영향에 의해서 DMA 및 TMA 함량을 증가시킨 것으로 추정된다.

#### (4) 백색육 어류 중 아질산염, 질산염, DMA 및 TMA 함량

백색육 어류 중에서 국내 유통되고 있는 30종 39점 시료에 대한 아질산염, 질산염, DMA 및 TMA 함량을 분석한 결과는 Table 15에서 보는 바와 같이 아질산염 함량은 불검출~18.7mg/kg으로서 이 중 건조 붕장어에서 가장 높게 나타났다. 쥐치는 건조 쥐치 보다는 쥐치포에서 더 높은 함량으로 정량되었고, 건조 서대에서 7.6mg/kg, 우럭에서 7.6mg/kg, 날매통이에서 9.9 mg/kg, 장갱이에서 11.2mg/kg, 냉동삼치에서 11.8mg/kg, 그리고 까치복에서 8.2mg/kg 검출되었다. 그러나 가자미, 병어, 벤자리, 적어, 볼락, 민어, 아귀 및 건모래무지에서는 아질산염이 전혀 검출되지 않았다. 질산염 함량은 4.3~75.9mg/kg이었으며 이 중 뱀장어에서 가장 높게 나타내었고 다음으로 농어 47.7mg/kg, 달고기 46mg/kg의 순으로 많았다. 백색육 어류의 질산염 함량은 적색육 어류와 마찬가지로 생시료 보다는 건조 시료에서 높은 경향을 나타내었다.

DMA 함량은 1.3~331.9mg/100g으로서 이 중 적어에서 가장 높았으며, 또한 생가자미에서 213.1mg/100g, 장갱이에서 200.6mg/100g 건갈치에서 205.8 mg/100g으로 다른 어종에 비하여 비교적 높은 함량을 보였다. 그리고 우럭, 볼락, 날매통이, 준치, 달고기, 독가시치, 민어, 농어, 양태, 모래무지, 갈치 및 건붕장어에서도 100mg/100g 이상의 함량을 보였으나, 미꾸라지와 뱀장어에서는 낮게 검출되었다. TMA 함량은 2.0~525.9mg/100g범위로서 이 중 적어와 가오리에서 비교적 높은 함량을 보였고, 그리고 가자미, 건병어, 우럭,

Table 15. The contents of nitrite, nitrate, DMA and TMA in ordinary fish  
(dry weight basis)

Sample		Nitrite (mg/kg)	Nitrate (mg/kg)	DMA (mg/100g)	TMA (mg/100g)
Flounder <i>Limanda aspera</i>	fresh	ND <sup>2</sup>	16.5	213.1	108.0
	frozen(Russia)	0.6	5.2	44.6	36.8
File fish <i>Stephanolepis cirrhifer</i>	fresh	4.2	13.0	52.9	52.0
	dried	3.6	23.9	16.3	36.6
	fillet	7.4	21.7	6.2	3.3
Sole <i>Areliscus joyneri</i>	dried	9.0	7.6	92.2	47.2
Harvest fish <i>Pampus argenteus</i>	fresh	ND	6.5	120.2	99.4
	dried	6.3	8.7	30.1	149.5
Chicken grunt <i>Parapristipoma trilineatum</i>	fresh	ND	28.1	139.9	62.7
Slender <i>Ilisha elongata</i>	frozen	4.2	13.0	150.2	179.2
Conger eel <i>Conger myriaster</i>	fresh	5.5	19.7	83.0	137.9
	dried	18.7	27.8	160.8	74.1
Japanese eel <i>Anguilla japonica</i>	fresh	1.0	75.9	8.0	6.0
Loach <i>Misgurnus anguillicaudatus</i>	fresh	4.9	15.2	1.3	2.0
Ray <i>Dasyatis zugei</i>	fresh	4.9	15.6	37.2	293.3

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

Table 15. Continued<sup>1</sup>

Sample		(dry weight basis)			
		Nitrite (mg/kg)	Nitrate (mg/kg)	DMA (mg/100g)	TMA (mg/100g)
Target dory <i>Zeus japonicus</i>	fresh	ND <sup>2</sup>	46.0	135.0	46.5
Dusky spinefoot <i>Siganus fuscescens</i>	fresh	3.3	6.2	141.3	68.2
Long shanny <i>Stichæus grigorjewi</i>	fresh	11.2	12.3	200.6	93.5
Croaker <i>Nibea imbricatus</i>	fresh	ND	14.6	181.7	79.8
Japan seabass <i>Lateolabrax japonicus</i>	fresh	6.9	47.7	126.8	56.2
Common mullet <i>Mugil cephalus</i>	fresh	6.4	53.1	46.1	28.3
Striped puffer <i>Fugu xanthopterus</i>	fresh	8.2	19.0	86.2	46.2
Angler <i>Loppiomus setigerus</i>	fresh	ND	11.4	38.5	139.2
Bar-tailed flathead <i>Platycephalus indicus</i>	fresh	7.4	13.0	149.3	66.8
Pike gudgeon <i>Pseudogobio esocinus</i>	frozen	6.7	12.6	149.4	86.5
	dried	ND	19.0	13.3	48.4
Hair tall <i>Trichiurus lepturus</i>	fresh	1.4	4.3	148.6	72.0
	salt-dried	1.5	9.3	205.8	80.8
Pacific ocean perch	frozen	ND <sup>2</sup>	22.8	331.9	525.7

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

Table 15. Continued<sup>1</sup>

		(dry weight basis)			
Sample		Nitrite (mg/kg)	Nitrate (mg/kg)	DMA (mg/100g)	TMA (mg/100)
Armorclad rockfish <i>Sebastes hubbsi</i>	fresh	7.6	17.4	197.9	100.7
Rock fish <i>Sebastes inermis</i>	fresh	ND <sup>2</sup>	7.6	157.5	83.8
Lizard fish <i>Saurida elongata</i>	fresh	9.9	26.1	141.9	35.2
Japanese spanish mackerel <i>Scomberomorus niphonius</i>	fresh	ND	11.4	123.9	60.8
	frozen	11.8	17.4	108.0	49.5
	dried	0.5	13.0	70.5	33.6
Goog salmon <i>Sphyrna pinguis</i>	fresh	8.2	15.2	126.7	74.7
Sand smelt <i>Sillago sihama</i>	frozen	3.0	6.7	23.9	24.5
Icefish	dried strip	ND	74.5	ND	12.4
Roe of flying fish	seasoned	4.9	7.6	9.8	4.8

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

준치, 아귀 및 붕장어 등에서 100mg/100g 이상의 함량을 보였다. 김과 오 (1978)는 민어의 DMA 질소함량은 0.64mg/kg, 갈치에서 1.67mg/kg, 가자미에서 1.61mg/kg, 미꾸라지에서 0.32mg/kg, 병어에서 1.23mg/kg, 붕장어에서 0.57 mg/kg, 흥어에서 1.19mg/kg, 그리고 임연수어는 1.92mg/kg라고 보고하였다. Lin(1990)은 가리비에서 552mg/kg, 황새치에서 320mg/kg 그리고 건조 농어에서는 258mg/kg이라고 보고하였으며, Maga(1978)는 농어에서 180mg/kg 검출

하였다.

이상의 결과로부터 국내에서 유통되고 있는 백색육 어류 중의 아질산염, 질산염, DMA 및 TMA 함량은 적색육 어류에 비하여 높은 경향을 보였는데, 특히 DMA와 TMA 함량이 매우 높게 정량 되었다. 또한 대부분의 백색육 어류들은 건조 시료보다는 생시료에서 높은 경향을 보여 신선한 어류임에도 불구하고 자체적으로 많은 함량을 함유하고 있기 때문에 이들을 수송, 가공, 저장 및 조리과정 중 혹은 섭취 후 인체내에서 *N*-nitrosamine의 생성에 주된 전구물질로 작용할 수 있으리라 추정된다.

#### (5) 명태 및 대구 중의 아질산염, 질산염, DMA 및 TMA 함량

명태류 6개시료 대구2개 시료에 대한 아질산염, 질산염, DMA 및 TMA 함량을 분석한 결과는 Table 16과 같다. 명태 및 대구 중의 아질산염 함량은 0.3~4.1mg/kg으로서 대구포에서 가장 높게 나타났다. 명태류 중에서는 건조 노가리에서 2.2mg/kg으로 다른 시료구에 비하여 높았으나, 다른 어종에 비하여 낮아 대부분이 아질산염 함량은 2.0mg/kg 이하였다. 질산염 함량은 0.4~3.1mg/kg이었으며 이 중 냉동 명태에서 가장 높게 보였으나, 대부분이 아질산염 함량과 같이 낮게 검출되었다. 이(1994)는 건조 명태의 아질산염과 질산염 질소함량은 각각 1.1~2.7mg/kg과 1.2~6.2mg/kg이라 하였고, 성 등(1994)은 냉동건조 명태의 아질산염과 질산염 질소함량은 각각 <1.0~5.7 mg/kg과 <1.0~16.3mg/kg이라고 보고하였다.

명태 및 대구 중의 DMA 함량은 11.0~312.3mg/100g으로서 이 중 냉동 명태에서 가장 높았으며, 건조 명태에서 130mg/100g, 건조 노가리에서 142.8 mg/100g으로 비교적 높게 정량 되었다. 그러나 대구와 대구포에서 각각 47.7 mg/100g와 11.0mg/100g으로 명태류에 그 함량이 낮았다.



Table 16. The contents of nitrite, nitrate, DMA and TMA in Alaska pollack and cod<sup>1</sup>

Sample		(dry weight basis)			
		Nitrite (mg/kg)	Nitrate (mg/kg)	DMA (mg/100g)	TMA (mg/100g)
Alaska pollack <i>Theragra chalcogramma</i>	frozen	1.9	3.1	312.3	122.4
	dried	0.3	1.8	130.0	62.7
	frozen dried	0.5	1.3	70.6	20.3
	immature, dried	2.2	2.1	142.8	45.5
	dried strip	0.3	0.5	15.7	67.6
	roe, frozen(Japan)	1.6	0.6	54.8	15.4
Cod <i>Gadus macrocephalus</i>	frozen(Russia)	0.7	0.4	47.7	47.8
	dried strip	4.1	1.9	11.0	80.5

<sup>1</sup> Mean of triplicate experiments.

TMA 함량은 15.4~122.4mg/100g이었으며, 이 중 냉동 명태에서 가장 높았고, 다음으로 대구포(80.5mg/100g)의 순이었다.

Maga(1978)는 대구의 DMA 함량은 738mg/kg, 냉동 대구는 740mg/kg (Singer와 Lijinsky, 1976) 그리고 건조 대구인 경우는 1,105mg/kg(Lin, 1990)으로 보고되었다. 성 등(1994)은 냉동 명태의 DMA와 TMA 질소함량은 각각 22.9~24.3mg/kg과 15.4~17.7mg/100g이라고 보고하였다.

상기의 결과로 보건대 DMA 및 TMA 등 아민의 함량이 높은 시료는 냉동 명태와 건조 노가리 등이었고, 아질산염 및 질산염이 비교적 낮게 검출된 시료는 명태와 조기류 등이었다.

(6) 갑각류 중의 아질산염, 질산염, DMA 및 TMA 함량

갑각류 중에서 국내에 유통되고 있는 3종 5점 시료에 대한 아질산염, 질산염, DMA 및 TMA 함량을 분석한 결과는 Table 17과 같다. 아질산염 함량은 불검출~8.8mg/kg으로서 이 중 꽃게에서 가장 높게 정량 되었고, 다음으로 건조 새우가 7.09mg/kg으로 검출되었다. 그러나 부채새우에서는 아질산염이 전혀 검출되지 않았다. 질산염 함량은 2.4~79.9mg/kg이었으며, 이 중 부채새우에서 가장 높게 나타났다. 이(1994)는 건조 새우의 아질산염과 질산염 질소함량은 각각 0.1~1.1mg/kg과 0.5~2.3mg/kg, 새우젓인 경우는 각각 0.7~1.4mg/kg과 0.5~1.2mg/kg이라고 보고하였다(김, 1995).

DMA함량은 44.4~116.7mg/100g으로서 이 중 부채새우에서 가장 높게 나타났다으며, 수입 아르헨티나산 냉동새우가 국내산 새우보다 높게 검출되었

Table 17. The contents of nitrite, nitrate, DMA and TMA in shrimp and blue crab<sup>1</sup>

Sample		(dry weight basis)			
		Nitrite (mg/kg)	Nitrate (mg/kg)	DMA (mg/100g)	TMA (mg/100g)
Shrimp <i>Trachypenaeus curvirostris</i>	fresh	2.1	4.1	44.4	35.5
	frozen(Argentina)	0.2	2.4	71.8	70.6
	dried	7.1	4.4	62.9	65.9
Sand crayfish <i>Ibacus ciliatus</i>	fresh	ND <sup>2</sup>	79.9	116.7	90.3
Blue crab <i>Portunus trituberculatus</i>	frozen	8.8	5.2	51.3	51.0

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

다. TMA 함량은 35.48~90.26mg/100g으로서 이 중 부채새우에서 가장 높았으며, 또한 아르헨티나산 냉동새우에서도 70.62mg/100g으로 생새우에 비해 2배정도 높은 함량을 보였다.

성 등(1994)은 건조 새우의 DMA와 TMA 질소 함량은 각각 2.2~3.2 mg/kg과 23.4~25.7mg%, Wootton 등(1989)은 건조 새우의 DMA와 TMA 함량은 각각 207mg/kg과 51mg/kg, Lin(1990)은 새우의 DMA 함량은 178mg/kg 이라고 보고하였다.

이상과 같이 갑각류의 아질산염, 질산염, DMA 및 TMA을 살펴 본 결과 백색육 어류나 적색육 어류만큼의 높은 함량을 나타내지는 않았으나 갑각류 역시 *N*-nitrosamine 전구물질들이 검출되었다.

#### (7) 패류 중의 아질산염, 질산염, DMA 및 TMA 함량

패류 중에서 국내 유통되고 있는 11종에 대한 아질산염, 질산염, DMA 및 TMA 함량을 분석결과는 Table 18과 같다. 아질산염 함량은 불검출~4.3mg/kg으로서, 이 중 모시조개에서 가장 높았다. 그러나 바지락, 피조개, 꼬막, 홍합, 큰구슬우렁이, 바다방석고둥 그리고 오분자기에서는 아질산염이 전혀 검출되지 않았다. 질산염함량은 1.5~61.9mg/kg이었으며, 이 중 바다방석고둥에서 가장 높게 나타났다. 또 큰구슬우렁이는 44.8mg/kg, 오분자기에서 54.6mg/kg으로 다른 패류에 비하여 비교적 높게 검출되었다.

패류를 이용한 것갈류의 아질산염과 질산염 질소함량은 조개젓이 각각 0.22mg/kg과 0.57mg/kg, 굴젓에서 각각 0.57mg/kg과 0.38mg/kg, 소라젓에서는 각각 0.12mg/kg 및 0.43mg/kg이라고 보고하였다(윤과 이, 1974)

DMA 함량은 1.3~5.86mg/100g으로서 이 중 큰구슬우렁이에서 높게 나타났다. 그러나 나머지 패류들은 3mg/100g 이하로 다른 어류들에 비하여 그 함량이

낮았다. TMA 함량은 2.3~17.1mg/100g이었으며 이 중 큰구슬우렁이에서 가장 높게 나타났고 다음으로 바다방석고둥(13.3mg/100g)의 순이었고 나머지 패류들은 10mg/100g 이하로 검출되었다.

Table 18. The contents of nitrite, nitrate, DMA and TMA in shellfish<sup>1</sup>  
(dry weight basis)

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

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

문 등(1975)에 의하면 패류의 DMA 질소함량은 홍합에서 3.57mg/kg, 피조개에서 2.26mg/kg, 재치조개에서 1.24mg/kg, 굴에서 1.14mg/kg, 모시조개에서 1.72mg/kg, 바지락에서 1.48mg/kg이라고 보고하였다.

상기의 결과와 같이 패류에 대한 아질산염, 질산염, DMA 및 TMA 함량을 분석한결과 이들 함량은 다른 어류에 비하여 낮게 검출되었다.

어패류외 육제품중의 아질산염과 질산염 함량은 베이컨에서 각각 29.8mg/kg과 70mg/kg, 소시지에서 각각 5.7mg/kg과 10mg/kg, 햄에서 각각 5.7mg/kg과 20mg/kg이라고 Knight 등(1987)이 보고하였다. 또한, Walker(1990)은 육제품에서 검출되는 아질산염 및 질산염 함량은 각각 불검출~96mg/kg과 19~1295mg/kg 범위라고 보고하였다.

채소류 중에는 아질산염의 급원인 질산염이 다량 함유되어 있는데 당근에서 253mg/kg, 시금치에서 2730mg/kg, 피망에서 237mg/kg, 무에서 1840mg/kg, 양배추에서 600mg/kg, 배추에서 350mg/kg, 상추에서 2931mg/kg, 셀러리에서 2340mg/kg, 양파에서 235mg/kg, 케일에서 1096mg/kg, 아질산염 함량은 0.16~28.7mg/kg(Kawabata 등, 1979; Knight 등, 1987; Walker, 1990)으로 보고되어 있는데, 이처럼 함량 차가 심한 것은 채소류의 종류, 토양 및 일조량의 차이 혹은 영양결핍, 물의 부족, 비료 및 농약 등의 사용이 주된 요인으로 보고되어 있다(Wolff와 Wasserman, 1972).

어패류 이외의 식품에서의 DMA 함량은 양배추에서 2mg/kg, 셀러드에서 7.2mg/kg, 양파피클에서 3.2mg/kg, 빵에서 3.1mg/kg, 커피에서 3~6mg/kg, 보리에서 1.6mg/kg, 호프에서 1.4mg/kg, 맥아에서 0.5mg/kg(Neurath 등, 1977), 간장에서 5.04mg/kg, 된장 5.29mg/kg(문 등, 1975)으로서 비교적 발효식품에서 높게 검출되었고, 담배에서 1.8 $\mu$ g/cigarette 검출된다고(Singer 와 Lijinsky, 1976b) 보고한 바 있다. 이같이 *N*-nitrosamine의 전구물질인 DMA 역시 각

중 식품에서 비교적 폭넓게 검출되고 있다.

이상과 같이 어패류 65종 98개 시료에 대한 *N*-nitrosamine 전구물질들을 분석한 결과, 아질산염과 질산염 함량은 생시료, 동결품, 건제품에 따라 함량 차이가 있었지만 각종 어패류에서 검출되고 있다. 어패류 중의 아질산염은 건조하거나 조리 중에 그 함량이 증가하는 것으로 알려지고 있으며 이는 대기중 또는 연소시 발생하는 산화질소화합물에 기인하는 것으로 추정된다. 또한 어패류에는 자체적으로 다량의 아민류가 함유되어 있는데, 이는 어류 중의 삼투압 조절에 중요한 작용을 하는 물질인 TMAO가 사후 자체에 존재하는 세균의 작용이나 효소적, 비효소적 및 pH 변화 등에 의하여 빠른 속도로 TMA로 환원된다(Tokunaga, 1980). 그리고 어류에는 TMAO로부터 TMA, DMA, formaldehyde 등의 생성을 촉진 시키는  $Fe^{2+}$ , cysteine, taurine, hemoglobin 및 myoglobin과 같은 물질을 함유하고 있다(Spinelli와 Koury, 1979; Tokunaga, 1980). 따라서 어패류를 가공하거나 저장시에도 이들 함량의 증가가 예상되기 때문에 그만큼 *N*-nitrosamine의 생성 가능성이 높아질 것이라고 생각된다.

## 2) *N*-nitrosamine(NA)의 분석

국내 유통 어패류 중 65종 98개 시료에 대한 NA을 분석한 결과 *N*-nitrosodimethylamine(NDMA)만이 검출되었으며, GC-TEA로 분리·분석하였을 때의 크로마토그램은 Fig. 18과 같다.

### (1) 연체류 중의 NA

연체류 5종 12점 시료 중의 NA를 분석한 결과 NDMA만 검출되었으며 그 결과는 Table 19와 같다. 이들의 NDMA함량은 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, 중국산 냉동 낙지는 22.57 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 이었다. 한편 국내산 해삼에서는 NDMA가 검출되지 않았지만, 수입된 필리핀산 건조 해삼에서 3.69 $\mu\text{g}/\text{kg}$  검출되었다.

성 등(1994)은 건조 오징어의 NDMA함량은 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 배소 하였을 때 112~364 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 상당량 증가한다고 보고하였다. 또한 건조 오징어 가공시 건조 방법에 따라 NDMA의 함량이 크게 달라 재래식 방법으로 건조할 경우 천일건조에 비해 11~12배, 열풍건조에 비해 3~4배 높게 검출되었으며, 이같은 현상은 재래식 건조법인 경우 연탄불을 이용하기 때문에 연소시 생성된 산화질소 유도체가 주원인이라 하였다(성 등, 1997a).

이상의 결과로부터 연체류 중에서 NDMA가 검출되고 있으며 이들 함량은 어종에 따라 함량 차이가 크며, 이를 가공하거나 조리시 그 함량은 더 증가될 것으로 추정된다. 따라서 이를 가공하거나 조리시 NDMA 생성을 억제시키는 방법에 대한 많은 연구가 요구된다.

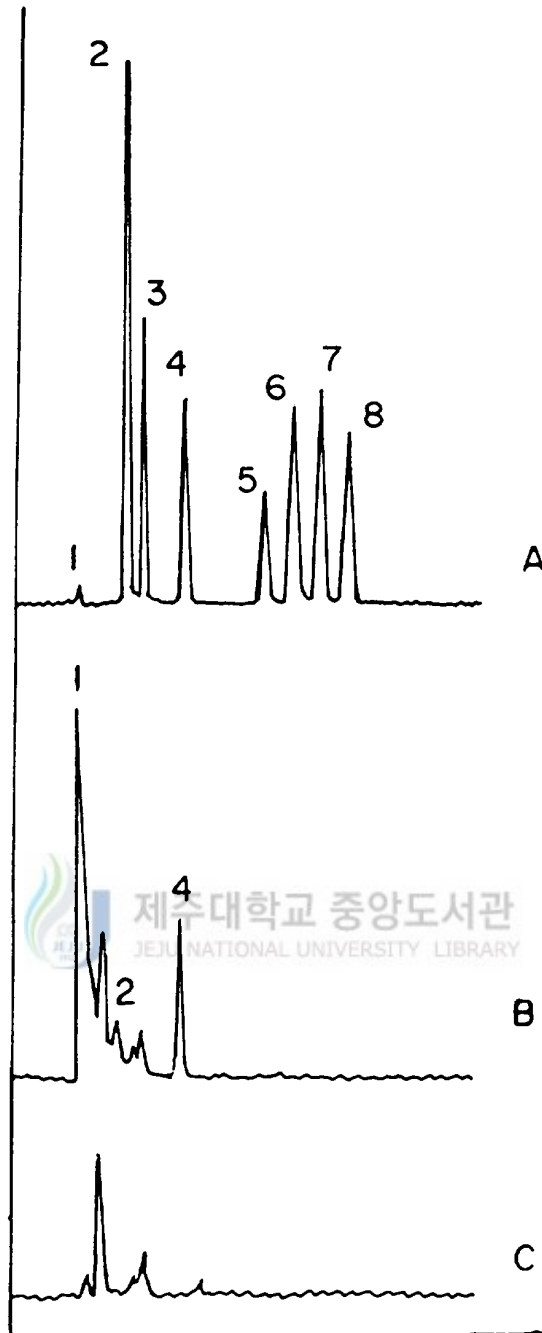


Fig. 18. GC-TEA chromatograms for standard nitrosamines(A), fish sample(B), and fish sample irradiated by UV light for 3.5hr(c).

1, solvent; 2, NDMA; 3, NDEA; 4, NDPA; 5, NDPA; 6, NPIP;  
7, NPYR; 8, NMOR



Table 19. The content of *N*-nitrosodimethylamine in mollusk fish<sup>1</sup>  
( $\mu\text{g}/\text{kg}$ , dry weight basis)

Sample	Content	
Squid <i>Illex illecebrosus</i>	fresh	13.1
	frozen	20.0
	dried	6.4
	dried strip	2.9
Spear squid <i>Loligo bleekeri</i> Keferstein	fresh	14.5
	dried	5.6
Common octopus <i>Octopus dofleini</i>	fresh	41.4
	dried	14.8
Common octopus <i>Octopus vulgaris</i>	fresh	22.2
	frozen(China)	22.6
Sea-cucumber <i>Stichopus japonicus</i>	fresh	ND <sup>2</sup>
	dried(Philippine)	3.7

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

## (2) 돔 및 조기류 중의 NA

돔 4종 6개시료, 조기류 중 NA를 분석한 결과 NDMA만 검출되었으며 그 결과는 Table 20과 같다. NDMA 함량은 4.7~73.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$  범위이었으며, 이 중 부세에서 가장 높게 나타났고, 돔 중에서는 참돔이 62.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 건조 옥돔에서 58.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 건조 꽃돔에서 55.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 건조 참돔에서 56.19 $\mu\text{g}/\text{kg}$  검출되었으며,

Table 20. The content of *N*-nitrosodimethylamine in sea bream and yellow croaker<sup>1</sup>

Sample		Content
Blanquillo <i>Branchiostegus japonicus</i>	fresh	4.7
	dried	58.6
Genuin porgy <i>Chrysophrys major</i>	fresh	62.4
	dried	56.2
Cherry porgy <i>Sacura margaritacea</i>	dried	55.0
Damsel fish <i>Chromis natatus</i>	fresh	10.2
Yellow croaker <i>Pseudosciaena polyactis</i>	fresh	40.9
	dried	27.5
Large yellow croaker <i>Pseudosciaena crocea</i>	fresh	73.7

<sup>1</sup> Mean of triplicate experiments.

또한 조기에서 40.94 $\mu\text{g}/\text{kg}$  검출되었다.

성 등(1994)은 건조 옥돔인 경우 3.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 염건조기는 45.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 김과 오(1978)는 참조기에서 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 이라고 보고하였다. 성(1985)은 참조기를 원료로 해서 가공된 굴비에서 NDMA, NDEA 및 NDPA를 검출하였고, 이들 함량은 10.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 2.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$  그리고 7.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로, 이들 함량은 저장중 계속 증가한다고 하였다.

이상의 결과로부터 돔 및 조기류에서 NDMA가 검출되고 있으며, 이들 함량은 건조 방법, 저장조건 또는 유통장소에 따라 함량 차이가 있기 때문에 어

류를 가공하거나 유통과정 중에 NA의 생성을 최소화하기 위해서는 적절한 가공 방법의 정립이 모색되어야 할 것으로 생각된다.

### (3) 적색육 어류 중의 NA

적색육 어류 8종 14개 시료 중 NA를 분석한 결과 NDMA만 검출되었으며 그 결과는 Table 21과 같다. NDMA 함량은 2.1~56.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 이었으며 이 중 냉동 임연수어에서 가장 높게 나타났고 생시료에 비해 건조시료에서 비교적 높은 경향을 보여 건조 전갱이에서 35.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 건조 꽁치에서 36.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 정량되었다.

김과 오(1978)는 고등어의 NDMA 함량은 12 $\mu\text{g}/\text{kg}$ , Osterdahl(1988)은 훈연 고등어에서 0.4~4.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 이라고 보고하였다. 또한 고등어 염장시 염장 초기에 검출되지 않았던 NDMA가 염장 중 계속 증가하여 염장 60일 후에는 2.73 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 이었다(김과 오, 1993). Matsui 등(1980)은 건조 전갱이에서 1.0~4.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 의 NDMA가 검출된다고 하였으며, 또한 염건 전갱이는 1.0~4.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 였으나 이를 배소할 경우 6.0~9.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 증가한다고 하였다(Kawabata 등, 1979). 성 등(1994)은 전상어 및 전멸치에서 각각 19.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$  및 1.2~1.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 김(1995)은 멸치젓에서 4.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$  검출된다고 보고하였다.

본 실험에서 적색육 어류 중의 NDMA 함량은 신선한 것보다는 냉동품이나 건제품에서 그 함량이 높았다. 이러한 결과는 어류를 가공하거나 저장시 NA 전구물질들의 영향에 의해서 그 함량이 좌우된다고 추정된다. 왜냐하면 어류를 냉동 또는 냉장 저장시 그의 전구물질들이 증가한다 사실(Amano와 Yamada, 1964; Spinelli와 Koury, 1979; Tomioka 등, 1974)과 또한 가열에 의해서도 전구물질들이 증가(山田, 1968; Matsui 등, 1984; Tokunaka, 1980)하기 때문이다.

Table 21. The content of *N*-nitrosodimethylamine in red-flesh fish<sup>1</sup>  
( $\mu\text{g}/\text{kg}$ , dry weight basis)

Sample	Content
Horse mackerel <i>Trachurus japonicus</i>	fresh 3.9
	dried 35.0
Mackerel <i>Scomber japonicus</i>	fresh 2.4
	dried 2.2
	frozen(Norway) 2.1
Atka mackerel <i>Pleurogrammus azonus</i>	frozen 56.5
	frozen(Russia) 13.1
Anchovy <i>Engraulis japonica</i>	fresh 7.7
	dried 11.2
Pacific saury <i>Cololabis saira</i>	fresh 21.6
	dried 36.7
Snipefish <i>Hemirhamphus sajori</i>	fresh 3.7
Yellow tail <i>Seriola quinqueradiata</i>	fresh 9.4
Shark <i>Squalus fernandius</i>	fresh 19.9

<sup>1</sup> Mean of triplicate experiments.

#### (4) 백색육 어류 중의 NA

백색육 어류 30종 39개 시료에서도 NDMA만 검출되었으며 그 결과는 Table 22와 같다. NDMA의 함량은 불검출~143 $\mu\text{g}/\text{kg}$  범위이었으며 이중 준치에서 가장 높게 나타났다. 또한 러시아산 냉동 가자미에서 102.24 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 검출되어 다른 백색육 어류에 비하여 비교적 높은 함량을 보였다. 그리고 쥐치에서 51.63 $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 건조 서대에서 73.37 $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 우럭에서 91.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 불락에서 85.38 $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 승어에서 65.17 $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 아귀에서 65 $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 양태에서 73.26 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 이었다. 그러나 까치복에서는 검출되지 않았다.

Lyengar 등(1976)은 백색육 어류 중의 NDMA 함량은 넙치가 18 $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 가리비에서 11 $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 가자미에서 8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 이라 하였다. 또한 김과 오(1978)는 국내산 민어에서 7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 갈치에서 12 $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 미꾸라지에서 4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 병어에서 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 붕장어에서 9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 이 검출된다고 보고하였다.

본 연구에서의 백색육 어류 중의 NDMA 함량은 불검출~143.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로서, 이들 함량은 어종에 따라 큰 차이를 보이고 있는데, 특히 러시아산 냉동 가자미에서 102.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 국내산 9.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 에 비해 아주 높은 함량을 보였으며, 또한 냉동 준치, 냉동 모래무지, 냉동 삼치에서 생시료나 건조 시료보다 높은 경향을 보였다. 이같은 현상은 서식환경에 의한 NA 오염으로 인해 냉동 저장 이전에 그 함량이 높았거나 또는 냉동 저장 중 그 전구물질인 DMA 또는 TMA의 증가에 영향을 받은 것으로 추정된다.

Table 22. The content of *N*-nitrosodimethylamine in ordinary fish<sup>1</sup>  
( $\mu\text{g}/\text{kg}$ , dry weight basis)

Sample	content
Flounder <i>Limanda aspera</i>	fresh 9.0
	frozen(Russia) 102.2
Sole <i>Areliscus joyneri</i>	dried 73.4
File fish <i>Stephanolepis cirrhifer</i>	fresh 51.6
	dried 18.0
	fillet dried 16.8
Harvest fish <i>Pampus argenteus</i>	fresh 37.5
	dried 12.6
Chicken grunt <i>Parapristipoma trilineatum</i>	fresh 3.1
Armorclad rockfish <i>Sebastes hubbsi</i>	fresh 91.2
Pacific ocean perch	fresh 14.7
Slender <i>Ilisha elongata</i>	frozen 143.0
Ray <i>Dasyatis zugei</i>	fresh 23.2
Rock fish <i>Sebastes inermis</i>	fresh 85.4
Lizard fish <i>Saurida elongata</i>	fresh 47.9
Target dory <i>Zeus japonicus</i>	fresh 27.8
Dusky spinefoot <i>Siganus fuscescens</i>	fresh 37.4

<sup>1</sup> Mean of triplicate experiments.

Table 22. Continued<sup>1</sup>

Sample		( $\mu\text{g}/\text{kg}$ , dry weight basis)
		Content
Long shanny <i>Stichaeus grigorjewi</i>	fresh	35.0
Croaker <i>Nibea imbricatus</i>	fresh	42.8
Japan seabass <i>Lateolabrax japonicus</i>	fresh	38.2
Common mullet <i>Mugil cephalus</i>	fresh	65.2
Striped puffer <i>Fugu xanthopterus</i>	fresh	ND <sup>2</sup>
Angler <i>Loppiomus setigerus</i>	fresh	65.0
Bar-tailed flathead <i>Platycephalus indicus</i>	fresh	73.3
Pike gudgeon <i>Pseudogobio esocinus</i>	fresh	36.5
	dried	15.3
Goog salmon <i>Sphyaena pinguis</i>	fresh	23.2
Hair tall <i>Trichiurus lepturus</i>	fresh	15.6
	salt-dried	26.0
Japanese spanish mackerel <i>Scomberomorus niphonius</i>	fresh	39.9
	frozen	59.1
	dried	45.9

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

Table 22. Continued<sup>1</sup>

		( $\mu\text{g}/\text{kg}$ , dry weight basis)
Sample		Content
Sand smelt <i>Sillago sihama</i>	frozen	45.9
Icefish, dried strip	dried strip	11.3
Conger eel <i>Conger myriaster</i>	fresh	28.6
	dried	21.9
Japanese eel <i>Anguilla japonica</i>	fresh	2.0
Loach <i>Misgurnus anguillicaudatus</i>	fresh	2.9
Roe of flying fish	seasoned	52.2

<sup>1</sup> Mean of triplicate experiments.



#### (5) 명태 및 대구 중의 NA NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

명태 6개 시료 및 대구 2개 시료에서도 NDMA만 검출되었으며 그 함량은 Table 23과 같다. 명태의 NDMA함량은  $3.8\sim 33.3\mu\text{g}/\text{kg}$ 이었으며, 이 중 동건 명태가 가장 높게 나타났고, 젓갈로 많이 이용되는 명란(일본산)인 경우  $24.2\mu\text{g}/\text{kg}$ 의 함량을 보였다. 한편, 대구는 러시아산 냉동대구가  $30.6\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 대구 포  $1.4\mu\text{g}/\text{kg}$ 에 비하여 높게 나타났다.

김과 오(1978)는 명태의 NDMA 함량은  $22.3\mu\text{g}/\text{kg}$ , 건명태는  $8.2\sim 55.5\mu\text{g}/\text{kg}$ (성 등, 1994)이라고 보고하였다. 또한 명태 건조시 건조방법에 따라 NDMA 함량이 증가하는 것으로 알려지고 있는데 천일건조시  $25.1\mu\text{g}/\text{kg}$ , 열풍 건조에서  $43.5\mu\text{g}/\text{kg}$ , 그리고 동결건조 때에는  $12.2\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 명태 생시료(2.8



Table 23. The content of *N*-nitrosodimethylamine in alaska pollack and cod<sup>1</sup> ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ , dry weight basis)

Sample	Content	
Alaska pollack <i>Theragra chalcogramma</i>	frozen	20.8
	dried	14.9
	frozen dried	33.3
	immature, dried	12.5
	dried strip	3.8
	roe, frozen(Japan)	24.2
Cod <i>Gadus macrocephalus</i>	frozen(Russia)	30.6
	dried strip	1.4

<sup>1</sup> Mean of triplicate experiments.

$\mu\text{g}/\text{kg}$ )에 비해 그 함량이 증가한다고 하였는데 그 이유는 열풍건조 중 가열된 공기에 의한 산화질소의 오염, 천일건조 중에는 효소의 작용에 의한 그 전구 물질의 증가가 주된 원인이라 하였다(성 등, 1997b). Lyengar 등(1976)은 대구에서 NDMA는  $10\mu\text{g}/\text{kg}$ 이라 하였다.

본 연구에서 명태에서의 NDMA 함량은 상기 연구자들과 비슷한 함량을 보였으며 명태를 냉동 저장 하거나 가공 또는 건조시 그 함량이 증가할 가능성이 높기 때문에 취급시 세심한 주의가 요구된다.

(6) 갑각류 중의 NA

갑각류 3종 5개 시료 중 NA를 분석한 결과 NDMA만 검출되었고 그 결과는 Table 24와 같다. NDMA의 함량은 3.0~47.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 이었으며, 이 중 냉동 꽃게에서 가장 높게 검출되었다. 새우 중에서는 아르헨티나산 냉동 새우가 35.3  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 국내산 3.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 에 비하여 높은 함량을 보였다.

성 등(1994)은 건조 새우의 NDMA는 15.4~17.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 이라 하였으며, Song과 Hu(1988)는 중국 건새우에서 5.4~131.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$  검출하였다. 또한 김(1995)은 새우젓에서 4.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$  검출된다고 보고하였다.

본 실험에서 건조 새우의 NDMA 함량은 상기의 결과에 비해 적게 검출되었으나, 아르헨티나산 냉동 새우에서 높게 검출되는 것에 관심을 가질 만하다. 현재(1996년도 기준) 냉동 새우의 수입량은 계속 증가 추세에 있으며 주로 후발개도국인 태국, 필리핀 및 중국에서 그 수입량이 늘고 있고(수산물검사년보,

Table 24. The content of *N*-nitrosodimethylamine in crustacea fish<sup>1</sup>  
( $\mu\text{g}/\text{kg}$ , dry weight basis)

Sample	Content	
Shrimp <i>Trachypenaeus curvirostris</i>	fresh	3.9
	frozen(Argentina)	35.3
	dried	3.0
Sand crayfish <i>Ibacus ciliatus</i>	fresh	5.2
Blue crab <i>Portunus trituberculatus</i>	frozen	47.3

<sup>1</sup> Mean of triplicate experiments.

1996; 농수축산신문, 1996. 1. 9일자), 또한 중국 건새우에서 높은 량의 NDMA 검출되었다는 보고가 있기 때문에 이들로부터 NA 오염에 대한 당국의 관심이 필요하다고 판단된다.

#### (7) 패류 중의 NA

패류 11종에 대하여 NA를 분석한 결과 NDMA만 검출되었으며 그 함량은 Table 25와 같다. 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 $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 큰구슬우렁이에서 4.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 굵은띠매물고등에서 2.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 이었다. 또한 오분자기의 NDMA 함량은 3.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 이었다.

패류 중의 NDMA 함량은 다른 국내유통 어류에 비해 낮은 경향을 보였다. 그러나 NA 전구물질들의 함량이 낮음에도 불구하고 NDMA가 검출되고 있는 것에 주목할만 하다. 이같은 현상은 서식지 자연 환경에 의한 오염으로 추측된다. 즉, 뿔이나 모래 또는 해안가의 농수 및 공업용수의 유입에 따른 질소화합물의 축적에 의한 오염 등에 의해 쉽게 *N*-nitrosamine에 노출되는 것으로 추측된다. 성 등(1997b)에 의하면 신선한 어패류에서 NDMA가 검출되는 이유는 농작물에서의 질소비료 과다사용, 산업에 이용된 화학약품 등에 의한 질소 유도체가 하천으로 유입되어 해수 중의 아질산성 질소와 질산성 질소의 농도를 높이고 이러한 환경에서 서식한 어패류의 내장이나 근육 중의 질산염과 아질산염 축적과 배육중의 아민류와의 반응에 의해서 NDMA가 생성되는 것으로 추정하고 있다.

이상과 같이 어패류 65종 98개 시료에 대한 NDMA 함량은 불검출~143

Table 25. The content of *N*-nitrosodimethylamine in shellfish<sup>1</sup>  
( $\mu\text{g}/\text{kg}$ , dry weight basis)

Sample		Content
Little neck clam <i>Ruditapes philippinarum</i>	fresh	2.2
Corb shell <i>Cyclina sinensis</i>	fresh	2.2
Ark shell <i>Scapharca subcrenata</i>	fresh	2.8
Granulated ark shell <i>Tegillarca granosa</i>	fresh	1.7
Cockle <i>Mytilus coruscus</i>	fresh	4.3
Hard-shelled mussel <i>Meretrix lamarckii</i>	fresh	2.2
Top shell <i>Batillus cornutus</i>	fresh	3.4
Top shell <i>Omphalius pfeifferi capenteri</i>	fresh	12.1
ear shell <i>Sulculus diversicolor aquatilis</i>	fresh	3.6
Moon snail <i>Neverita</i>	fresh	4.4
Purplish northern neptune <i>Neptunea frater elegantula</i>	fresh	2.8

<sup>1</sup> Mean of triplicate experiments.

$\mu\text{g}/\text{kg}$ 이었으며, 이들 함량은 시료마다 상당한 함량차를 보였다. 어패류에서 검출되고 있는 NA는 NDMA 뿐이며, 이들 함량은 동양인이 섭취하고 있는 연건어류에서의  $40\sim 9000\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 타식품에 비해 높게 검출된다고 하였는데 (Walker, 1990), 중국 어류 가공품의 NDMA 함량은 불검출 $\sim 131.5\mu\text{g}/\text{kg}$ 이며, 특히 건새우에서  $5.4\sim 131.5\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 높게 검출된다고 보고 되어 있다(Song

과 Hu, 1988). 국내 수산 건제품의 NDMA 함량은 불검출~86 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (성 등, 1994), 젓갈류는 불검출~7.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (김, 1995; 김 등, 1990), 일본산 염장어류에서는 2.5~3.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Kawabata 등, 1979)이라고 보고하였다.

이와같이 어패류 및 그 가공품에서 주로 NDMA가 다량 검출되고 있는 원인은 어패류에서 NA 전구물질인 아민류, 아질산염과 질산염이 검출되고 있으며 또한 각 나라의 식습관이나 기호도에 따라 이를 가공하거나 저장시 식염을 첨가하고 있어 식염속에 함유되어 있는 질산염 또는 아질산염이 어류중의 아민류와 반응하여 NDMA를 생성시키는 것으로 추정된다.

따라서 본 연구에서 개선된 방법들을 어패류 중의 NA 및 그 전구물질의 분석에 적용시켜 본 결과 기존의 방법들에 비해 시료 추출의 편리성 및 분석시간이 짧아 많은 어패류를 신속하게 정량할수 있다는 것이 특징이다. 즉 아질산염과 질산염의 정량은 주로 비색법에 의하여 분석되어 왔으나 이 방법은 아질산염과 질산염을 각각 분석함으로써 분석시간이 길고 시료 추출 과정이나 발색단계의 복잡성 그리고 유해시약 사용으로 인체의 유해성을 초래할 우려가 있다. 그러나 개선된 IC법은 아질산염과 질산염을 동시 분리·분석이 가능하며 추출과정이 단순하고 분석시간이 짧아 신속정량 할 수 있다.

DMA와 TMA 분석은 주로 비색법에 의존하였는데 이 방법은 실험과정의 복잡성과 유해시약 사용, 동시정량 불가능 등으로 분석에 많은 어려움을 초래하였다. 또한 GC에 의한 Baba 등(1978)의 방법과 Fiddler 등(1991)의 방법은 DMA와 TMA를 동시 정량할 수 있다는 장점은 있으나 이들 방법 역시 시료의 추출 과정이 복잡하다는 단점이 있다. 즉 Baba 등의 방법은 시료 추출을 위해서 1시간 동안 환류가열, 여과, 산처리 후 진공농축, 알카리 처리 후 시료를 추출하기 때문에 추출과정이 복잡하며, 또한 DMA와 TMA에 대한 GC크로마토그램의 불안정한 baseline을 보였다. Fiddler 등(1991)의 방법은 시료에

산처리 후 균질화, 원심분리, 산처리, 알카리 처리, 가스 발생을 위해 밀봉 가열 등 시료 전처리 과정이 너무 복잡하다는 단점을 갖고 있다. 따라서 개선된 GC법은 이소프로필알코올만으로 시료를 추출하기 때문에 단시간에 많은 시료들을 처리할 수 있어 기존의 방법들에 비해 신속하게 DMA와 TMA를 분석할 수 있다는 것이 장점이다.

우리나라 수산물 1인당 소비량은 년 40kg 수준으로 매우 높은 편이고 국민1인당 단백질 소비량에 있어서 약 45%가 어류에 의해 공급되고 있으며(손등, 1996), 국내적으로 국민들의 건강에 대한 관심 고조로 어류에 대한 수요증가를 예상할 수 있고, 또한 경제협력개발기구(OECD) 가입으로 자본·투자 자유화와 수산물 수입 자유화가 더욱 촉진되고 있다. 따라서 국내에서 유통되고 있는 국내산 및 수입산 어패류 및 그 가공품에 대해 HACCP제도를 적용시켜 수산물검사 기능을 강화시킬 필요가 있다. 또한 대부분의 어패류에서 NA이 검출되고 있기 때문에 각종 어패류에 적극 대처하기 위해서는 NA 및 그 전구물질들을 신속하게 분석할 수 있는 방법이 요구되기 때문에 본 연구에서 수행한 분석 방법의 개선은 NA의 관리체계를 위하여 적극 활용될 것으로 판단된다.

## 요약

어패류 중의 *N*-nitrosamine(NA)과 그 전구물질인 아질산염, 질산염, dimethylamine(DMA) 그리고 trimethylamine(TMA)을 신속히 정량하기 위하여 아질산염과 질산염은 ion chromatography(IC), DMA와 TMA는 gas chromatography(GC)를 각각 사용한 동시 측정방법을 시도하였고, 또한 NA를 정량하기 위해 河端 등(1974)의 방법과 Hotchkiss 등(1981)의 방법을 비교분석하였다. 상기의 방법에 따라 국내 유통 어패류 65종 98개 시료에 함유된 NA과 그 전구물질들의 함량을 분석하였다.

1. 오징어(*Ilex illecebrosus* 와 *Sepiell maindroni*), 대구(*Gadus macrocephalus*) 그리고 넙치(*Paralichthys olivaceus*) 중의 아질산염과 질산염을 IC법과 기존의 비색법을 비교 실험한 결과, 아질산염의 회수율은 IC법에서 89~98.7%, 비색법에서 98.4~103.7%이었으며, 질산염의 회수율은 IC법에서 94.1~99.8%, 비색법에서 67.7~102.2%이었다. IC법에 의한 각 어류의 아질산염 함량은 검출되지 않았고, 질산염 함량은 0.9~1.2mg/kg 이었으며, 비색법에 의한 아질산염 및 질산염 함량은 각각 불검출~0.1mg/kg과 0.3~0.4mg/kg이었다. 결론적으로 IC법은 회수율이 높을뿐만 아니라 동시 추출 분석이 가능하여 비색법에 비하여 간편하고 정확하였다.

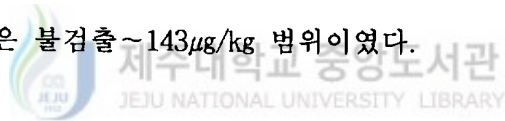
2. 어류 중 DMA 및 TMA를 정량하기 위하여 Baba 등(1978)의 GC법을 개선하였다. 오징어(*Ilex illecebrosus*와 *Sepiell maindroni*), 대구(*Gadus macrocephalus*) 그리고 넙치(*Paralichthys olivaceus*) 중의 DMA 및 TMA를 GC법으로 정량하여 비색법과 비교하였다. DMA의 회수율은 GC법에서 86.8~102.5%, 비색법에서 74.2~94.5%이었으며, TMA의 회수율은 GC법에서 93.0~

101.1%, 비색법에서 62.9~117.5%이었다. DMA와 TMA 함량은 GC법에서 각각 29.7~325.3mg/kg과 145.6~356.0mg/kg이었으며, 비색법에서 20.0~251.2mg/kg과 139.1~304.3mg/kg이었다. 이소프로필알코올로 추출한 후 GC법에 따른 DMA와 TMA 분석은 비색정량법에 비하여 회수율이 양호하며, 신속하고 간편하였다.

3. 어류 중의 NA을 Kawabata 등(1974)의 방법과 Hotchkiss 등(1981)의 방법으로 각각 분석하였다. Hotchkiss 등의 방법이 Kawabata 등의 방법에 비하여 높은 회수율과 신뢰도를 나타내었다.

4. 본 연구에서 개선된 방법에 따라 국내 유통 어패류 65종 98개 시료 중의 NA과 그 전구물질들의 함량을 분석하였다.

아질산염 및 질산염 함량은 각각 불검출~18.7mg/kg, 불검출~79.9mg/kg 범위이었다. DMA와 TMA 함량은 각각 불검출~551.4mg/100g와 2.0~525.9 mg/100g 범위이었다. 그리고 NA은 *N*-nitrosodimethylamine(NDMA) 만 검출되었으며, 그 함량은 불검출~143 $\mu$ g/kg 범위이었다.





## 참 고 문 헌

- Amano, K. and K. Yamada, 1964. A biological formation of formaldehyde in the muscle tissue of godoid fish. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, 30, 430~435.
- 안철우, 최수안, 박영호, 1979. 적색육 어류의 저장 및 가공 중의 amine류의 변화. (I) 고등어, 정어리 염장 및 건조품의 DMA와 TMA 함량, 한국수산학회지, 12(4), 245~253.
- Archer, M.C., S.D. Clark, J.E. Thilly and S.R. Tannenbaum, 1971. Environmental nitroso compounds : Reaction of nitrite with creatine and creatinine. *Science*, 174, 1341~1343.
- Archer, M.C., L. Lee and W.R. Bruce, 1982. Reactive intermediates from nitrosamines. *In: Biological reactive intermediates*, R. Snyder, D.V. Parke, J.J. Kocsis, D.J. Jollow, C.G. Gibson and C.M. Witmer(eds.), Plenum press, New York, pp. 1027~1035.
- Baba, T., M. Saito, Y. Fukui, S. Taniguchi, K. Owada and Y. Mizunoya, 1978. Direct determination of trace dimethylamine by gas chromatography. *Food Hyg. Soc. Japan.*, 19(6), 530~535.
- Bhide, S.V., A.I. Partap, N.M. Shivapurkar, A.T. Sipahimalani and M.S. Chadha, 1981. Detection of nitrosamines in a commonly used chewing tobacco. *Food. Cosmet. Toxicol.*, 19, 481~483.
- Bontoyan, W.R., M.W. Law and D.P. Wright, Jr., 1979. Nitrosamines in agricultural and home use pesticides. *J. Agric. Food Chem.*, 27(3), 631~635.

- Bosch N., M.G. Mata, M.J. Penuela and T.R. Galan, 1995. Determination of nitrite levels in refrigerated and frozen spinach by ion chromatography. *J. Chromatogr. A.*, 706, 221~228.
- Brunnemann, K.D., L. Genoble and D. Hoffmann, 1985. *N*-nitrosamines in chewing tobacco : An international comparison. *J. Agric. Food Chem.*, 33, 1178~1181.
- Cassens, R.C., 1995. Use of sodium nitrite in cured meats today. *Food Technology*, 6, 72~80.
- Castegnaro, M., B. Pignatelli and E.A. Walker, 1981. Analysis of volatile *N*-nitrosamines in commercial drugs. *Food. Cosmet. Toxicol.*, 19, 489~491.
- Cornee, J., D. Lairon, J.Velema, M. Guyader and P. Berthezene, 1992. An estimate of nitrate, nitrite, and *N*-nitrosodimethylamine concentrations in French food products or food groups. *Sci. des Aliments*, 12, 155~162.
- Dull B.J. and J.H. Hotchkiss, 1984. A rapid method for estimating nitrate in biological samples using gas chromatography with a flame-ionization detector or a thermal energy analyzer. *Food Chem. Toxic.*, 22(2), 105~108.
- Dyer, W.J., 1945. Amines in fish muscle. I. Colorimetric determination of TMA as salt. *J. Fish. Res. Bd. Canada*, 6(5), 351~358.
- Dyer, W.J., 1952. Amines in fish muscle. IV. Trimethylamine oxide content of fish and marine invertebrates. *J. Fish. Res. Bd. Canada*, 8(5), 314~324.
- Ellen, G., E. Egmond, J.W. Van Loon, E.T. Sahertian and K. Tolsma, 1990. Dietary intakes of some essential and nonessential trace elements, nitrate, nitrite and *N*-nitrosamine, by Dutch adults: Estimated via a 24-hour

- duplicate portion study. *Food Add. Contam.*, 7, 207~221.
- Ender, F. and L. Che, 1971. Conditions and chemical reaction mechanisms by which nitrosamines may be formed in biological products with reference to their possible occurrence in food products. *Z. Lebensmittel-Untersuch. u. Forsch.*, Band 145, Heft 3, pp. 132~142.
- Ender, F., G. Harve, A. Helgebostad, N. Koppang, R. Madsen and L. Che, 1964. Isolation and identification of hepatotoxic factor in herring meat produced from nitrite preserved herring. *Naturwissenschaften*, 51, 637.
- Fan, T.Y., U. Goff. L. Song, D.H. Fine, G.P. Arsenault and K. Biemann, 1977. *N*-nitrosodimethylamine in cosmetics lotions and shampoos. *Food Cosmet. Toxicol.*, 15, 423~430.
- Fazio, T., J. Damico, J.W. Howard, R.H. White and J.O. Watts, 1971. Gas chromatographic determination and mass spectrometric confirmation of *N*-nitrosodimethylamine in smoke-processed marine fish. *J. Agric. Food Chem.*, 19, 250~253.
- Fiddler, W., R.C. Doerr and R.T. Gates, 1991. Gas chromatographic method for determination of dimethylamine, trimethylamine, and trimethylamine oxide in fish-meat frankfurters. *J. AOAC*, 74(2), 400~403.
- Fiddler, W., J.W. Pensabene, C.R. Doerr and A.E. Wasserman, 1972. Formation of *N*-nitrosodimethylamine from naturally occurring quarternary ammonium compounds and tertiary amines, *Nature*, 236, 307~308.
- Fine, D.H., J. Reisch and D.P. Rounbehler, 1980. Nitrosamines in new automobiles. *In: N-nitroso compounds: Analysis, formation and occurrence.* E.A. Walker, M. Castengnaro, L. Griçute, M. Borzsonyi(eds.), *IARC*

- Scientific Publications*, No 31, pp. 541~551.
- Fine, D.H. and D.P. Rounbehler, 1975. Trace analysis of volatile *N*-nitroso compounds by combined gas chromatography and thermal energy analysis. *J. Chromatogr.*, 109, 271~279.
- Fine, D.H., D.P. Rounbehler, A. Rounbehler, A. Silvergleid, E. Sawicki, K. Krost and G.A. DeMarrais, 1977. Determination of dimethylnitrosamine in air, water, and soil by thermal energy analysis: Measurements in Baltimore, Md. *Environmental Science & Technology*, 11, 581~584.
- Gough, T.A., K.S. Webb and R.F. Coleman, 1978. Estimation of the volatile nitrosamine content of UK food. *Nature, London* 272, 161~163.
- 橋本芳郎, 岡市友利, 1957. トリメチルアミンオキシライドの定量法について -Dyer法の検討. *日本水産學會誌*, 23(5), 269~272.
- Hotchkiss, J.H., 1981. Review of analytical methods for *N*-nitrosamines. *J. AOAC*, 64, 1037~1054.
- Hotchkiss, J.H., D.C. Havery and T. Fazio, 1981. Rapid method for estimation of *N*-nitrosodimethylamine in malt beverages. *J. AOAC*. 64(4), 929~932.
- Hotchkiss, J.H., L.M. Libbey, J.F. Barbour and R.A. Scanlan, 1980. Combination of GC-TEA and a GC-MS data system for the  $\mu\text{g}/\text{kg}$  estimation and confirmation of volatile *N*-nitrosamine in foods. *In: IARC 6th Meeting on analysis and information of N-nitroso compounds*, IARC, Budapest Hungary, pp. 361~373.
- Hotchkiss, J.H., L.M. Libbey and R.A. Scanlan, 1980. Confirmation of low  $\mu\text{g}/\text{kg}$  amounts of volatile *N*-nitrosamines in foods by low resolution mass spectrometry. *J. AOAC*, 63(1), 74~79.

- Howard, K.W., T. Fazio and J.O. Watts, 1970. Extraction and gas chromatographic determination of *N*-nitrosodimethylamine in smoked fish : Application to smoked nitrite treated chub. *J. AOAC*, 53(2), 269~274.
- Ishibashi, T. and T. Kawabata, 1982. New colorimetric method for the determination of nitrite in foods. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, 48(9), 1299~1302.
- 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.
- Ito, Y., H. Sakada and A. Tanimura, 1971. Studies on nitrosamines in foods. VII. Increment of secondary amines in foods by cooking or processing. *Food Hyg. Soc. Japan.*, 12(5), 404~407.
- Juhasz, L., M.J. Hill and G. Nagy, 1980. Possible relationship between nitrate in drinking water and incidence of stomach cancer. *In: IARC 6th International meeting on N-nitroso compounds*, IARC, Budapest Hungary, pp. 619~623.
- 정문기, 1996. 한국어도감. 일지사.
- Kamm, L., G.C. Mckeown and D.M. Smith, 1965. New colorimetric method for the determination of the nitrate and nitrite content of baby foods. *J.AOAC*, 48, 892~899.
- 강제원, 김인배, 심재형, 유성규, 박병하, 허형택, 박영호, 이응호, 1987. 수산 동식물명사전, 현대해양출판국, 사전출판편찬위원회.
- Kawabata, T., T. Ishibashi and M. Nakaoka, 1973. Studies on secondary

- amines in foods( I ). Modified Cu-dithiocarbamate colorimetric method for the determination of secondary amines. *J. Food Hyg. Soc. Japan.*, 14(1), 31~36.
- 河端俊治, 中村昌道, 松居正己, 石橋 亭, 1974. 水産食品加工中のN-ニトロサミンに関する研究-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検討. *日水誌*, 9(4), 223~231.
- Kawabata, T., H. Oshima, J. Uibu, M. Nakamura, M. Matsui and M. Hamano, 1979. Occurrence, formation, and precursors of N-nitroso compound in Japanese diet. In: *Naturally occurring carcinogens-mutagens and modulators of carcinogenesis*, E.C. Miller(eds.), Japan Sci. Press, Tokyo/univ. Park Press, Baltimore, pp. 195~209.
- Kawamura, T., K. Sakai, F. Myazawa, H. Wada, Y. Ito and A. Tanimura, 1971a. Studies on nitrosamines in food(IV). Distribution of secondary amines in foods. *J. Food Hyg. Soc. Japan.*, 12(3), 192~197.
- Kawamura, T., K. Sakai, F. Myazawa, H. Wada, Y. Ito and A. Tanimura, 1971b. Studies on nitrosamines in food(V). Distribution of secondary amines in foods(2). *J. Food Hyg. Soc. Japan.*, 12(6), 394~398.
- Kim H.J. and K.R. Conca, 1990. Determination of nitrite in cured meats by ion-chromatography with electrochemical detection. *J. AOAC*, 73(4), 561~564.
- 김정균, 1995. 멸치 및 새우젓 숙성중 아질산염과 아스코르빈산이 N-nitrosamine의 생성에 미치는 영향. 경상대학교 대학원, 박사학위논문.
- 김정옥, 이규환, 1994. 수입식품의 품질조사연구(1) 중국산을 중심으로. *한국식품과학회지*, 23(2), 328~332.

- 김광호, 오영복, 1978. 해산류중의 제2급 아민 분포에 관한 연구. 한국영양학회지, 11(1), 17~20.
- 金洙賢, 河璣桓, 1985. 市販 醱酵食品에서 *N*-nitrosamine의 生成可能性에 關한 研究. 濟州大學校論文輯, 제20집, 133~139.
- 김수현, 현재석, 오창경, 오명철, 박제석, 강순배, 1994. 멸치젓 첨가 김치 숙성중 제2급, 3급 아민 및 제4급 암모늄화합물의 변화와 *N*-nitrosamine의 생성. 한국영양식량학회지, 23(4), 704~710.
- 김수현, 강순배, 이응호. 1990. 자리젓중 *N*-nitrosamine 생성에 관한 연구. 한국영양식량학회지, 19(1), 65~72.
- 金洙賢, 李應昊, 河端俊治, 石橋 亭, 遠藤 隆和, 松居 正己, 1984. 김치 孰成中 *N*-nitrosamine의 生成要因에 關한 研究. 韓國營養食糧學會誌, 13(3), 292~306.
- 金洙賢, 吳昌璟, 1993. 고등어 염장중 *N*-nitrosodimethylamine 生成 및 그의 前驅物質들의 변화. 제주대학교논문집, 제36집, 309~320.
- 金成洙, 1990. 오징어젓 숙성중 *N*-nitrosamine의 생성에 관한 연구. 제주대학교 대학원 석사학위논문.
- Knight, K.M., D. Forman, S.A. Al-Dabaagh and R. Doll, 1987. Estimation of dietary intake of nitrate and nitrite in Great Britain. *Food Chem. Toxicol.*, 5, 277~285.
- 고영수. 1979. 한국 식품과 인 타액중의 질산염 및 아질산염의 함량관계에 관한 연구. 한국식품과학회지, 11, 147~152.
- Leach, S.A., A.R. Cook, B.C. Challis, M.J. Hill and M.H. Thompson, 1987. Bacterially mediated *N*-nitrosation reactions and endogenous formation of *N*-nitroso compounds. In: *N-nitroso compounds to human cancer*, B.

- Bartsch, I. O'Neill, R. Schulte-Hermann(eds.), *IARC Scientific Publication*, No 84, pp. 396~403.
- 이재성, 1982. 멸치젓의 질산염, 아질산염 및 질산아민의 분석. *한국식품과학회지*, 14(2), 184~186.
- 이문수, 1992. TSNA 생성과 GC-TEA에 의한 VNA와 TSNA의 동시분석 연구. *한남대학교 대학원 박사학위논문*
- 이수정, 1994. 조리방법이 수산건제품 중 *N*-nitrosamine의 생성에 미치는 영향. *경상대학교 대학원 석사학위 논문*.
- 이용호, 김세권, 전중균, 정숙현, 차용준, 김수현, 김경삼, 1982. 시판 젓갈류와 채소류중의 질산염 및 아질산염 함량. *한국수산학회지*, 15(2), 147~153.
- Leuenberger, U., R. Gauch, K. Rieder and E. Baumartner, 1980. Determination of nitrate and bromide in foodstuffs by high-performance liquid chromatography. *J. Chromatogr.*, 202, 461~468.
- Lijinsky, W., 1984. Species differences in nitrosamine carcinogenesis. *J. Cancer Res. Clin. Oncol.*, 108, 46~55.
- Lijinsky, W., 1987. Structure-activity relations in carcinogenesis by *N*-nitroso compounds. *Cancer and Metastasis Reviews*, 6, pp. 301~356.
- Lijinsky, W. and M. Singer, 1974. Formation of *N*-nitrosamine from tertiary amines and nitrus acid. *In: Nitroso compounds in the environment*. P. Pogovsk and E.A. Walker(eds.), *IARC Scientific Publication*, No 14, pp. 111~116.
- Lin, J.K., 1990. Nitrosamines as potential environmental carcinogens in man. *Clin. Biochem.*, 23(2), 67~71.




- Lippsmeyer B.C., M.L. Tracy and G. Moller, 1990. Ion-exchange liquid chromatographic determination of nitrite and nitrate in biological fluids. *J. AOAC*, 73(3), 457-462.
- Lyengar, J.R., T. Panalaks, W.F. Miles and N. P. Sen, 1976. A survey of fish products for volatile *N*-nitrosamines. *J. Sci. Food Agric*, 27, 527-530.
- Maga, J.A., 1978. Amines in foods. CRC Critical Reviews in Food Science and Nutrition, December, pp. 373-403.
- Magee, P.N. and J.M. Barnes, 1956. The production of malignant primary hepatic tumors in the rat by feeding dimethylnitrosamine. *Br. J. Cancer*, 10, 114-122.
- Maki, T., Y. Tamura, Y. Shimamura and Y. Naoi, 1980. Estimate of the volatile nitrosamine content of Japanese food. *Bull. Environm. Contam. Toxicol.*, 25, 257-261.
- Matsui, M., H. Oshimba and T. Kawabata, 1980. Increase in the nitrosamine content of several fish products upon broiling. *Bull. Japan. Sco. Sci. Fish.*, 46(5), 587-590.
- Matsui, M., T. Ishibashi and T. Kawabata, 1984. Precursors of *N*-nitrosodimethylamine formed in dried squid upon broiling. *Bull. Japan. Sco. Sci. Fish.*, 50(1), 155-159.
- Mavelle, T., B. Bouchikhi and G. Debry, 1991. The occurrence of volatile *N*-nitroamines in French foodstuffs. *Food Chem.* 42, 321-338.
- Maxwell, R.J., J.W. Pensabene and W. Fiddler, 1993. Multiresidue recovery at ppb of 10 nitrosamines from frankfurters by supercritical fluid extraction. *J. chromatogr. Sci.*, 31(6), 212-214.

- Mirvish, S.S., 1970. Kinetics of dimethylamine nitrosation in reaction to nitrosamine carcinogenesis. *J. Natl. Cancer Inst.*, 44, 633~639.
- 森一雄, 山本泰男, 赤義羽章, 大藪未知, 1972. 肉製品の鹽漬に関する研究. 日本水産學會志, 38, 1383~1389.
- 문범수, 김복성, 김준환, 이상규, 김문환, 장영주, 1975. 食品中の Nitrosamine 에 관한 研究(제3보). 食品 중의 Dimethylamine의 함량. 국립보건연구원보, 12, 167~172.
- 문범수, 김복성, 이재관, 이상규, 1973. 食品中の Nitrosamine에 관한 研究(제1보). 食品의 질산염 및 亞질산염의 함량. 국립보건연구원보, 10, 277~283.
- Neurath, G.B., M. Dunger, F.G. Pien, D. Ambrosius and O. Schreiber, 1977. Primary and secondary amines in the human environmental. *Food. Cosmet. Toxicol.*, 15, 275~282.
- 농수축산신문, 1996. 수산물 수입개방 영향. 1월 9일.
- 오명철, 1991. 배소 어류 및 육류중 N-nitrosamine 함량 변화에 관한 연구. 제주대학교 대학원 석사학위논문.
- Oh, M.C., C.K. Oh and S.H. Kim, 1996. Rapid analytical method of nitrate and nitrite in fish by ion chromatography. *J. Food Sci. Nutr.*, 1(1), 1~5.
- Oshima, H., J.C. Bereziatec and H. Bartsch, 1982. Measurement of endogenous nitrosation in humans by monitoring urinary and faecal extraction of N-nitrosamino acids. In: *N-nitroso compounds: Occurrence and biological effects*, H. Bartsch, I.K. O'Neill, M. Castegnaro, M. Okada and W. Davis(eds.), *IARC Scientific Publication*, No 41, pp. 397~411.
- Oshima, H. and T. Kawabata, 1978. Mechanism of N-nitrosodimethylamine

- formation from trimethylamine and trimethylamine oxide. *In: N-nitroso compounds in the environment*, E.A. Walker, M. Castegnaro, L. Gričute, R.E. Lyle, W. Davis(eds.), *IARC Scientific Publication*, No 19, pp.143~153.
- Osterdahl, B.G., 1988. Volatile nitrosamines in foods on the Swedish market and estimation of their daily intake. *Food Add. Contam.*, 5(4), 587~595.
- 박건영, 전영수, 1993. 김치발효중 질산염, 아질산염 및 니트로소아민 生成에 관한研究. *韓國飲食文化研究院 論叢*, 제4집, pp. 332~352.
- 박영호, 최수안, 안철우, 양영기, 1981. 적색육 어류의 저장 및 가공중의 amine류의 변화. *한국수산학회지*, 14(1), 7~14.
- Pensabene J.W., W. Fiddler, R.J. Maxwell, A.R. Lightfield, and J.W. Hampson, 1995. Supercritical fluid extraction of *N*-nitrosamines in hams processed in elastic bubble nettings. *J. AOAC*, 78(3), 744~748.
- Posner R.D and A. Scholffman, 1986. Altering the dynamic range of IC columns by prior chemical treatment of the amples. *Ion chromatographic analysis of environmental pollutants*, 2, 51~58.
- Preussmann, R., 1984a. Carcinogenic *N*-Nitroso Compounds and their Environmental significance. *Naturwissenschaften*, 71, 25~30.
- Preussmann, R., 1984b. Occurrence and exposure to *N*-nitroso compounds and precursors. *In: N-nitroso compounds: Occurrence, biological effects and relevance to human cancer*, O'Neill, J.K., R.C. Von Borstel, C.T. Miller, J. Long & H. Bartsch(eds.), *IARC Scientific Publication*, No 57, pp. 3~15.
- Preussmann, R. and G. Eisenbrand, 1984. *N*-nitroso carcinogens in the environment chemical carcinogens, 2nd Edition, Vol. 2, C.E. Serale(ed.),

- American Chemical Society, Washington, D.C., pp. 829~868.
- Preussmann, R., B. Spiegelhalter, G., Eisenbrand and C. Janzowski, 1979. *N*-nitroso compounds in food. *In: Naturally occurring carcinogens-mutagens and modulators of carcinogenesis*, E.C. Miller(ed.), Japan Sci. Press, Tokyo/univ. Park Press, Baltimore, pp. 185~194.
- Prokopczyk B., D. Hoffmann, J.E. Cox, M. Djordjevic and K.D. Brunnemann, 1992. Supercritical fluid extraction in determination of tobacco-specific *N*-nitrosamines in smokeless tobacco. *Chem. Res. Toxicol.*, 5, 336~340.
- Prokopczyk B., M. Wu, J.E. Cox, S. Amin, D. Desai, A.M. Idris and D. Hoffmann, 1995. Improved methodology for the quantitative assessment of tobacco-specific *N*-nitrosamines in tobacco by supercritical fluid. *J. Agric. Food Chem.*, 43, 916~922.
- 卞在亨, 鄭甫泳, 黃金小, 1976. 멸치젓갈 숙성중의 dimethylamine의 생성. 한국수산학회지, 9(4), 223~231.
- Ross H. and J.H. Hotchkiss, 1985. Determination of nitrate in dried foods by gas chromatography-thermal energy analyzer. *J. AOAC*, 68, 41~43.
- 유병호, 이종철, 이응호, 1974. 어육 열처리 가공중의 dimethylamine의 변화, 한국수산학회지, 7(3), 115~120.
- Satoh, A., H. Kikawa, Y. Suzuki and T. Kawamura, 1985. Daily intake of *N*-nitroso compounds in foodstuffs. *J. Food Hyg. Soc. Japan.*, 26(2), 184~188.
- Scanlan, R.A., J.F. Barbour and C.I. Chappel, 1990. A survey of *N*-nitrosodimethylamine in U.S. and Canadian beers. *J. Agric. Food Chem.*, 38, 442~443.

- Scanlan, R.A. and F.G. Reyes, 1985. An update on analytical techniques for *N*-nitrosamine, *Food Technology*, 39(1), 95~99.
- Sen, N.P., S. Seaman, C. Bergeron and R. Brousseau, 1996. Trends in the levels of *N*-nitrosodimethylamine in Canadian and imported beers. *J. Agric. Food Chem.*, 44, 1498~1501.
- Sen, N.P., S. Seaman and M. Bickis, 1981. Gas-liquid chromatographic-thermal energy analyzer determination of *N*-nitrosodimethylamine in beer at low parts per billion level. *J. AOAC*, 64(4), 933~938.
- Sen, N.P., S. Seaman and W.F. Miles, 1979. Volatile nitrosamines in various cured meat products: Effect of cooking and recent trends. *J. Agric. Food Chem.*, 27(6), 1354~1357.
- Sen, N.P., D.C. Smith, L. Schwinghamer and J.J. Marleau, 1969. Diethylnitrosamine and other *N*-nitrosamines in foods. *J. AOAC*, 52(1), 47~52.
- 신정혜, 1997. 배추김치 숙성 중 *N*-nitrosamine 생성요인. 경상대학교 대학원 석사학위논문.  제주대학교 중앙도서관  
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY
- Singer, G.M. and Lijinsky, W., 1976a. Naturally occurring nitrosatable compounds. I. Secondary amines in foodstuffs. *J. Agric. Food Chem.*, 24(3), 550~555.
- Singer, G.M. and W. Lijinsky, 1976b. Naturally occurring nitrosatable amines. II. Secondary amines in tobacco and cigarette smoke condensate. *J. Agric. Food Chem.*, 24(3), 553~555.
- Smith, P.A.S. and R.N. Loeppky, 1967. Nitrosative cleavage of tertiary amines. *J. Am. Chem. Soc.*, 89(5), 1147~1157.
- 손지호, 신성교, 조은일, 이석모, 1996. 한국 수산업의 Emergy 분석. 한국수

- 산학회지, 29(5), 689~700.
- Song, P.J. and J.F. Hu, 1988. *N*-nitrosamines in chinese foods. *Food Chem. Toxic.*, 26(3), 205~208.
- 수산물검사연보, 1996. 56호, 국립수산물검사소.
- Spiegelhalder, B., G. Eisenbrand and R. Preussmann, 1980. Volatile nitrosamine in food. *Oncology*, 37, 211~216.
- Spinelli, J. and B.J. Koury, 1979. Nonenzymatic formation of dimethylamine in dried fishery products. *J. Agric Food Chem.*, 27(5), 1104~1108.
- Stephany, R.W. and P.L., Schuller, 1980. Daily dietary intakes of nitrate, nitrite and volatile *N*-nitrosamines in the Netherlands using the replicate sampling technique. *Oncology*, 37, 203~210.
- 성낙주, 1985. 굴비가공중 *N*-nitrosamine의 생성에 관한 연구. 고려대학교 대학원 박사학위논문.
- 성낙주, 황외자, 이용호, 1988. 한국재래식 간장의 니트로소 화합물에 관한 연구. 한국영양학회지, 17(2), 125~135.
- 성낙주 · 강신권 · 이수정 · 김성희, 1994. 수산건제품 중 발암성 *N*-nitrosamine의 생성요인. 한국수산학회지, 27(3), 247~258.
- Sung, N.J., K.A. Klausner and J.H. Hotchkiss, 1991. Influence of nitrate, ascorbic acid, and nitrate reductase microorganisms on *N*-nitrosamine formation during Korean-style soysauce fermentation. *Food Add. Contam.*, 8(3), 291~298.
- 성낙주, 이수정, 신정혜, 김정균, 1997a. 오징어의 건조방법이 *N*-nitrosamine의 생성에 미치는 영향. 한국식품영양과학회지, 26(4), 614~619.
- 성낙주, 이수정, 신정혜, 김정균, 1997b. 명태의 건조중 *N*-nitrosamine의 생



제주대학교 중앙도서관  
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

- 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(6), 717~768.
- Wolff, I.A. and A.E. Wasserman, 1972. Nitrites, nitrates, and nitrosamines. *Science*, 177(4043), 15~19.
- Wootton, M., J. Silalahi and R. BH Wills, 1989. Amine levels in some asian food products. *J. Sci. Food Agric.*, 49, 503~506.
- 山田金次郎, 1968. 魚介類におけるトリメチルアミノオキシライドの分解. 日本水産學會誌, 34(6), 541~551.
- 양희천, 권태영, 1979. 장류에 있어서 2급 amine의 형성, 제2보. 재래식 간장 숙성 중 2급 amine의 동태. 한국식품과학회지, 11(1), 32~41.
- 임창국, 이명희, 권숙표, 1973. 식품 중의 nitrosamine에 관한 연구. 제1보. 일상식품 중의 제2급 아민과 아질산염의 분포. 한국식품과학회지, 5(3), 169~173.
- 임채영, 1994. 고등어 염장중 *N*-nitroso 화합물의 생성에 대한 아질산염의 영향. 경상대학교 대학원 석사학위논문.
- 윤혜정, 이혜원, 1974. 한국산 젓갈에 대한 연구(제 IV보). 젓갈중에 제2급 아민과 아질산염에 대하여. 한국생활과학연구원 논총, 제13집, 159~167.



## 謝辭

이 자리에 설 수 있도록 넓은 마음으로 저를 지도해 주신 김수현 교수님께 깊은 감사를 드립니다. 항상 많은 관심과 온정으로 지도하여 주신 송대진 교수님, 김재하 교수님, 강영주 교수님, 하진환 교수님, 고영환 교수님, 임상빈 교수님, 그리고 본 논문이 완성될 수 있도록 많은 조언을 주신 부경대학교 이용호 교수님께도 깊은 감사를 드립니다. 바쁘신 와중에도 본 논문을 가다듬어 주시고 GC-TEA기기를 사용할 수 있도록 많은 배려와 도움을 주신 경상대학교 성낙주 교수님께 깊은 감사를 드리며, 또한 경상대학교 식품영양학과 식품위생학 실험실의 이수정, 신정혜 선생님 그리고 대학원생들에게도 감사드립니다.

본 논문을 위해 연구비를 지원하여 주신 보건복지부 관계자 여러분께 감사드리오며, 저와 함께 많은 시간을 보내며 많은 조언을 해주신 오창경 박사님과 식품생화학실험실의 학부생, 정완석 선배님을 비롯한 식품공학과 대학원 선·후배 여러분께도 고마움을 표합니다.

불안과 조바심으로 가슴 태우시던 아버지님, 어머니님, 누님, 형님, 그리고 동생에게 감사드리며, 또한 언제나 응원군이 되어 주신 장인, 장모님께 감사드립니다. 그리고 항상 이해하고 함께 걱정을 해주던 절실한 여러 친구들에게도 고마움을 전합니다.

끝으로 오늘이 있기까지 헌신적으로 내조해 준 사랑하는 아내와 건강하게 자라 준 소정, 진우에게 이 자그마한 결실을 드립니다.

1997년 12월

吳明哲 拜