J. Fd Hyg. Safety 11(1), 1 - 5(1996)

가열에 의한 식육 및 식육제품 중 니트로사민의 생성량 변화

김준환 · 신효선
동국대학교 식품공학과

Change of N-nitrosamine Contents in Meat and Meat Products by Cooking Condition

Jun-Hwan Kim and Hyo-Sun Shin
Department of food Science and Technology, Dongguk University, Seoul 100-715, Korea

ABSTRACT — This study is performed to identify the contents of nitrosamine in meat (beef, pork) and meat product (ham, bacon, sausage) by gas chromatograph-thermal energy analyzer. The author also determined the formation of nitrosamine in these products when they were cooked in frying pan at 210°C for 4 minutes and microwave for 45 and 75 seconds. N-nitrosodimethylamine (NDMA) analysis was impossible in the most products because of their impurieties. On the other hand, N-nitrosopyrrolidine (NPYR) of 0~9.4 μg/kg in meat and 0~15.6 μg/kg in meat products were detected, respectively. When meat and meat products were cooked, generally contents of NDMA and NPYR have a tendency to be increased a little. Meat and meat product being cooked in microwave rather than frying pan, contents of NDMA and NPYR were detected more. Especially, in sausage contained much fish, contents of NDMA was detected more.

Key words □ Nitrosamine, Cooking condition, Meat, Ham, Sausage.

1957년 노르웨이에서 어분으로 제조한 사료를 섭취한 가축들이 급성 간 장해를 일으켜 대량 폐사한 사고가 있었는데, 이것은 어분의 보존제로 첨가한 아질산나트륨에 의하여 생성된 N-nitrosodimethylamine(NDMA)이 원인임이 Ender 등[1]에 의하여 밝혀졌다. 그 후 많은 연구자들에 의하여 니트로사민은 아민류와 아질산염이 반응하여 생성되며, 식품, 의약품, 화장품, 농약, 고무제품, 환경등에 광범위하게 분포되어 있는 것으로 보고되고 있다.

식품에서 니트로사민이 생성될 가능성이 높은 제품은 식육 및 어육제품, 우유 및 우유제품, 맥주 등이다. 특히 식육제품은 보존 및 발색제로서 질산염 및 아질산염이 첨가되므로 니트로사민이 생성될 가능성이 높아 현재까지 많은 연구결과가 보고되었다. 지금까지의 연구결과에 의하면 식육제품에서는 N-nitrosopyrrolidine(NPYR), N-nitrosothiazolidine(NTHZ)이 가장 많이 검출되었고 N-nitrosodimethylamine(NDMA), N-nitrosopiperidine(NPIP), N-nitrosomorpholine(NMOR)이 미량 검출되었다.[2] 식육제품중의 니트로사민은 아질산염의 첨가량,[3] 어육의 혼합비율,[4] 육질과 지방질의 비율,[5,6], 염지액중의 억제제의 존재,[7] 제조방법,[8] 조리방법,[9,10] 식육의 두께,[11] 조리온도 및 시간,[12,13] 수분함량[4,13]에 따라 생성량이 다르다고 보고되었다. 그러나 우리나라에서는 니트로사민 검출기인 thermal energy analyzer(TEA)의 보급율이 낮아 이 분야의 연구가 매우 미흡한 실정이며 특히 니트로사민 생성가능성이 가장 높은 식육제품에 대해서는 거의 보고되지 않았다. 저자는 국내에서 제조된 식육제품 중의 니트로사민 함량과 가열시의 변화를 알기 위하여 식육, 햄 및 소시지류 중의 니트로사민 함량과 이들 제품을 후라이팬과 전자렌지에서 가열한 후의 니트로사민 생성량을 조사하였다.

재료 및 방법

재료

식육은 쇠고기 및 돼지고기를 정육점에서 잘게 썰은 것을 각각 1종씩, 식육제품은 햄 2종, 베이컨 1종, 소시지 3종을 슈퍼마켓에서 구입하여 시료로 사용하였다.

가열방법

시료를 전기후라이팬(금성사제, Model EF-1001 SG)에서 일정온도(약 210°C)로 유지한 다음 한쪽면을 2분간 가열하

Table 1. GC-TEA operating parameter for determination of N-nitrosamines

Gas chromatograph	Thermal energy analyzer
Column: 6ft × 1/8" stainless steel column	Furnace Temp.: 500°C
Packing material: 10% carbowax 20 M+5% KOH	Oxygen flow: 20 *ml*/min
Column Temp.: 170°C	Freezing Temp.: -10°C
Injector Temp.: 200°C	Attenuation; 64~128
Carrier gas flow: 40 *ml*/min	

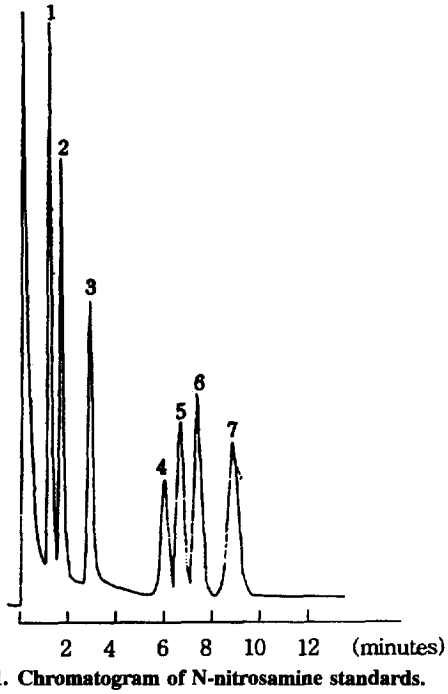

Fig. 1. Chromatogram of N-nitrosamine standards.
1, NDMA; 2, NDEA; 3, NDPA(IS); 4, NDBA; 5, NPIP; 6, NPYR; 7, NMOR.

고 뒤집어서 다시 2분간 가열하였다. 또한 전자렌지(삼성사 제, Model RE 778 BR)에서 타이머를 각각 45, 75초로 조정한 다음 시료를 넣어 가열하였다

니트로사민 분석

니트로사민의 분리정량은 AOAC법[15]에 의하였다. 즉, 마쇄한 시료를 Na_2SO_4, Celite에 혼합하고 내부표준물질로 N-nitrosopropylamine(NDPA)을 가하여 acid celite가 충진된 유리 column(28 mm × 400 mm)에 채우고 pentane:dichloromethane(95:5, v/v)용매로 방해물질을 제거한 후 dichloromethane으로 NDMA및 NPYR을 용리하고, 이를 Kuderna-Danish농축기로 농축한 것을 GC-TEA로 분리,정량하였다. 이때 GC-TEA의 측정조건은 Table 1과 같다.

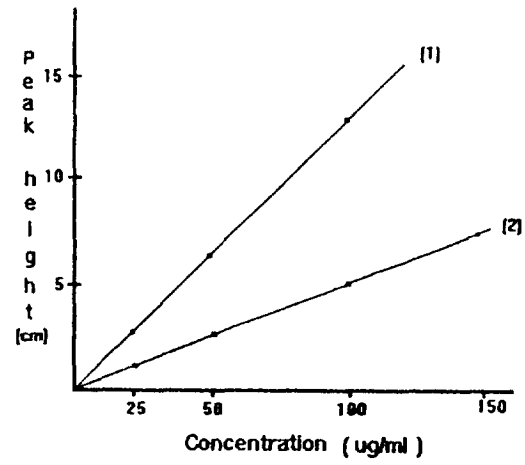

Fig. 2. Calibration curve of NDMA (1) and NPYR (2).

결과 및 고찰

검량선 및 재현성 검토

니트로사민의 혼합표준용액(7종, 미국 Thermo Electron Co.)을 GC-TEA에 주입하여 분리능을 검토한 결과 Fig. 1과 같이 양호하게 분리되었다. NDMA 및 NPYR을 각각 0~150 ng/*ml*로 희석한 표준용액 4 μ*l*를 GC-TEA에 주입하여 얻어진 크로마토그람으로 부터 농도와 피이크 높이와의 상관관계를 구하여 표준액의 피이크 높이를 y축, 농도를 x축으로 하여 검량선을 작성하였을 때 Fig. 2와 같이 양호한 직선성을 보여주었으며 이때 시료 5g을 취하고 검액의 주입량을 8 μ*l*(4 μ*l*)로 하였을 때의 시료중의 최소 검출한계는 NDMA는 0.3(0.6) μg/kg, NPYR은 0.6(1.2) μg/kg이었다.

니트로사민이 검출되지 않은 햄 1종을 후라이팬에서 4분간(일면당 2분) 가열하고 균질화 한 것 5 g 2개에 25 ng/*ml*와 50 ng/*ml*의 NDMA와 NPYR을 각각 1 *ml*씩을 첨가(시료의 측정조건으로 환산하면 5, 10 μg/kg에 상당함)한 다음 시료와 동일하게 조작하여 회수율을 검토한 결과 Table 2에서와 같이 NDMA가 77%, NPYR이 84%로서 회수율이 다소 낮았다. 한편 식육제품의 경우 추출액이 착색된 경우 불순물 피이크가 NDMA 피이크 위치까지 침범하여 측정이 불가능한 경우도 있었다.

Table 2. Recovery data of NDMA and NPYR in meat products (unit : ng)

Sample		Amount added	Amount detected		Recovery (%)		Averge
			1	2	1	2	
Ham	NDMA	25	15.9	24.5	63.6	98.0	76.8
		50	33.2	39.6	66.4	79.2	
	NPYR	25	29.9	23.5	103.6	94.0	83.5
		50	32.9	35.3	65.8	70.6	

Table 3. Contents of NDMA and NPYR in meat and meat products (unit : μg/kg)

Sample		NDMA		NPYR	
		1	2	1	2
Meat	Beef	NA	NA	ND	2.8
	Pork	NA	NA	4.8	9.4
Meat products	Ham(A)	NA	NA	5.6	15.6
	Ham(B)	NA	NA	ND	ND
	Bacon	NA	NA	ND	ND
	Sausage(A)	NA	NA	3.7	5.1
	Sausage(B)	NA	NA	ND	ND
	Sausage(C)	–	–	–	–

NA, not analyzed; ND, Not detected.

식육 및 식육제품중의 니트로사민 함량과 가열시의 변화

식육(쇠고기, 돼지고기) 및 식육제품(햄 2종, 베이컨 1종, 소시지 3종) 시료중의 NDMA 및 NPYR의 함량을 측정한 결과는 Table 3과 같다.

식육 및 식육제품중에서 NDMA는 불순물 피이크의 영향으로 측정이 불가능 하였으며, NPYR는 햄 1종, 베이컨 1종, 소시지 1종에서는 불검출 되었으나 쇠고기, 돼지고기, 햄 1종, 소시지 1종에서 0~15.6 μg/kg 검출되었다.

식육 및 식육제품을 후라이팬과 전자렌지에서 각각 가열하였을 때 NDMA의 생성량의 변화를 측정한 결과는 Table 4와 같다.

대부분의 시료에서 NDMA는 불순물 피이크의 영향으로 측정이 불가능 하였으며, 식육은 전자렌지에서 45초간 가열한 쇠고기에서만 1.2 μg/kg 검출되었으며, 식육제품은 후라이팬에서 가열하였을 경우에는 검출되지 않았으나, 전자렌지에서 가열했을 경우에는 0~7.0 μg/kg 검출되었다. 이 결과는 Miller 등,[10] hotchkiss 등[13]의 연구결과와 비슷하였으나, Fiddler 등[4]과 Canas 등[5]의 연구결과보다는 훨씬 낮은 함량이었다.

Table 4. Change of NDMA contents in meat and meat products by different cooking condition (unit : μg/kg)

Sample \ Cooking condition		Un-cooking		Cooking Condition: Electric frypan 4 min		Electric frypan 45 sec		Microwave oven 75 sec	
		1	2	1	2	1	2	1	2
Meat	Beef	NA	NA	NA	NA	1.2	NA	NA	NA
	Pork	NA	NA	NA	NA	ND	NA	NA	NA
Meat Products	Ham(A)	NA	NA	NA	NA	6.1	NA	NA	ND
	Ham(B)	NA	NA	NA	NA	ND	0.7	NA	ND
	Bacon	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
	Sausage(A)	NA	NA	NA	NA	4.5	NA	NA	1.0
	Sausage(B)	NA	NA	NA	NA	1.8	NA	NA	0.4
	Sausage(C)	–	–	ND	ND	5.9	7.0	NA	4.3

NA, not analyzed; ND, Not Detected.

식육 및 식육제품의 가열조건에 따른 NDMA의 생성량 비교는 대부분의 시료에서 불순물 피이크의 영향으로 측정이 불가능하여 정확한 비교는 불가능하였으나, 본 실험의 결과로 볼때 일반적으로 후라이팬에서 가열하였을 때에는 불검출되었으며 전자렌지에서 가열하였을 경우에도 45초보다는 75초 동안 가열하였을 때가 전반적으로 낮게 검출되었다. 이러한 결과는 니트로사민의 생성량이 가열온도 및 시간과 비례한다는 연구보고들[9,10]과는 상반된 결과이며, 이것은 가열시간의 차이(육안으로 익을때까지와 4분)에 기인하거나 NDMA가 휘발성이 강한 물질임을 고려할 때 초기 가열시에는 생성되었다가 계속 가열하면 휘발하여 제거된 것으로 추정된다.[13] 또한 소시지가 햄과 베이컨보다 일반적으로 높게 검출되었으며, 특히 소시지 C 는 다른 소시지보다 그 함량이 높았는데 이 제품중에는 어육이 47%나 함유되어 있어 그 중에 함유된 trimethylamine oxide(TMAO)가 효소작용에 의해 dimethylamine(DMA)으로 변하여 NDMA의 생성율을 높이는데 관여한 것으로 생각된다.[4]

식육과 식육제품을 후라이팬과 전자렌지에서 각각 가열하였을 때 NPYR의 생성량 변화를 측정한 결과는 Table 5와 같다.

식육제품에서 가장 많이 검출되는 니트로사민은 NPYR이며, 본 연구에서도 Table 5에서와 같이 0~10.1 μg/kg 검출되었으며, 이는 다른 연구보고에 비해서는 1/10~1/3의

Table 5. Change of NPYR content in meat and meat products by different cooking condition (unit : μg/kg)

Sample	Cooking condition	Uncooking		Cooking Condition: Electric frypan 4 min		Electric frypan 45 sec		Microwave oven 75 sec		Microwave oven 75 sec
		1	2	1	2	1	2	1	2	
Meat	Beef	ND	2.8	3.6	ND	ND	5.4	5.9	8.0	
	Pork	4.8	9.4	ND	ND	ND	ND	9.2	10.6	
Meat Products	Ham(A)	5.6	15.6	ND	ND	4.3	3.8	1.8	3.0	
	Ham(B)	ND	ND	ND	ND	3.2	5.1	1.7	3.0	
	Bacon	ND	ND	ND	ND	ND	3.0	4.0	1.8	
	Sausage(A)	3.7	5.1	ND	ND	5.4	ND	4.0	4.7	
	Sausage(B)	ND	ND	ND	ND	1.8	5.4	5.4	2.8	
	Sausage(C)	-	-	7.7	-	10.1	5.0	5.0	8.0	

수준에 불과하였는데 이것은 이들 시료들이 살고기와 지방질중의 함량을 비교하기 위하여 과도하게 가열하거나, 상대적으로 아질산염을 많이 첨가하는 재래식으로 제조된 식육제품 또는 어육함유 제품중에서도 NPYR의 생성이 높은 제품을 선택하였기 때문이다.

한편, 가열조건에 따른 NPYR의 생성량을 비교한 결과 후라이팬에서 가열한 경우에는 쇠고기에서 3.6 μg/kg과 소시지 1종(C)에서 7.7 μg/kg이 검출되었으며, 전자렌지에서 가열한 경우에는 대부분의 시료에서 0~10.6 μg/kg 검출되었다. 이 결과는 후라이팬의 가열온도가 높아 초기에 NPYR이 생성되었다가 휘발된 것으로 추정된다.

식육 및 식육제품은 원료인 식육에서 유래하는 니트로사민의 전구물질인 아민류가 많이 함유되어 있고, 발색제인 아질산염이 인위적으로 첨가되고 있어 니트로사민이 많이 생성될 것으로 추정되었으나, 본 연구결과 가열하지 않은 제품에서도 니트로사민의 함량이 낮았을 뿐만 아니라 가열시에도 니트로사민의 생성량이 미미하였다. 이러한 결과는 이들 제품 중에 니트로사민 억제제인 α-tocopherol, ascorbate, erythorbate 등을 첨가하였기 때문인것으로 추정된다.

우리나라는 미국, 유럽에 비하여 식육제품의 섭취량이 매우 낮고, 또한 니트로사민의 생성량이 비교적 높은 dry cured bacon(미국, 유럽등에서 소규모 제조업소에서 전통적인 방법으로 제조하는 제품으로 일반적으로 아질산염의 첨가량이 많다)을 제조, 판매하지 않으며, 베이컨에서 유출된 유지를 식용으로 사용하지 않고 있어 식육제품을 통한 니트로사민의 섭취량은 아주 낮을 것으로 추정되나 일부 소시지는 어육을 다량 사용하고 있어 NDMA의 생성가능성이 높으므로 이들 제품에 대해서는 앞으로 좀 더 체계적으로 조사연구가 이루어져야 할것이다.

국문요약

GC-TEA로 식육(쇠고기, 돼지고기) 및 식유제품(햄, 버이컨, 소시지) 중의 니트로사민 함량과 이들 제품을 가열조리(후라이팬에서 210℃, 4분간, 전자렌지 45, 75초)하였을때 니트로사민의 생성량을 연구하였다. 대부분의 제품에서 NDMA는 불순물 때문에 함량측정이 불가능한 경우가 많았으나, NPYR는 식육에서 0~9.4 μg/kg, 식육제품에서 0~15.6 μg/kg이 각각 검출되었다. 식육 및 식육제품을 가열하였을 때 NDMA와 NPYR의 함량은 일반적으로 다소 증가하는 경향이 있고, 후라이팬보다는 전자렌지에서 가열하였을 경우 그 생성량이 다소 많았다. 특히, 어육함량이 많은 소시지는 가열조리 중 NDMA의 생성량이 많았다.

참고문헌

1. Ender, F. G., Harve, A., Helgebosted, N. and Ceh, L.: Isolation and identification of hepatoxic factor in herring meat produced from sodium nitrite preserved herring. *Naturwiss,* **52**, 638-638 (1964).
2. Alex, J. V., Joseph, H. H. and Carole, A. B.: N-nitrosamine ingestion from consumer-cooked bacon. *J. Food Sci.* **51**, 754-756 (1986).
3. Sen, N. P., Iyengar, J. F., Donaldson, B. A. and Panalaks, T. J.: The effect of sodium nitrite concentration on the formation of nitrosopyrollidine and dimethylnitrosamine in fried bacon. *J. Agric. Food Chem.,* **22**, 540-541 (1974).
4. Fiddler, W., Pensabene, J. W., Gates, R. A., Hale, M. and Jahncke, M.: N-nitrosodimethylamine formation in cooked frankfurters containing Alaska pollock mince and Surimi. *J. Food Sci.,* **57**, 569-571 (1992).
5. Canas, B. J., Havery, D. C., Joe, F. L. and Fazio T.: Cur-

rent trends in level of volatile N-nitrosamine in fried bacon and fried out bacon fat. *J. AOAC,* **69**, 1020-1021 (1986).

6. Fiddler, W., Pensabene, J. W., Fagan, J. C. Thorone, E. J., Piotrowski, E. G. & Wasserman, A. E.: The role of lean and adipose tissue in the formation of nitrosopyrollidine in fried bacon. *J. Food Sci.*, **39**, 1070-1071 (1974).
7. Gray, J. I., Reddy, S. K., Price, J. F., Mandagere, A. and Wilkens, W. F.: Inhibition of N-nitrosamine in fried bacon. *Food Technolgy,* **36**, 39 (1982).
8. Fiddler, W., Pensabene, J. W., Gates, R. A. and Foster J. M.: Investigations on nitrosopyrrolidine in dry cured bacon. *J. AOAC,* **72**, 19-22 (1989).
9. Pensabene, J. W., Fiddler, W., Gates, R. A., Fagan, J. C. and Wassrman, A. E.: Effect of fring and other cooking conditions on nitrosopyrrolidine formation in bacon. *J. Food Sci.*, **39**, 314 (1974).
10. Miller, B. J., Billedeau, S. M. and Miller, D. W. : Formation of N-nitrosamines in microwaved versus skillet-fried bacon containing nitrite. *Food Chem. Toxic.,* **27**, 295-299 (1989).
11. Theilor, R.F., Aspelund, T.G., Sato, K. and Miller, D. W.: Model system studies on N-nitrosamine formation in cured meats: The effect of slice thickness. *J. Food Sci.*, **46**, 691 (1981).
12. Lee, M. L., Gray, J. I., Pearson, A. M. and Kukuda, Y.: Formation of N-nitrosopyrrolidine in fried bacon: model system studies. *J. Food Sci.*, **48**, 820 (1983).
13. Hotchkiss, J. H., Vecchio, A. J. and Ross, H. D.: N-nitrosamine formation in fried out bacon fat: Evidence for nitrosation by lipid-bound nitrite. *J. Agric. Food Chem.*, **33**, 5-8 (1985).
14. AOAC: *Official Methods of Analysis,* Assoication of official analytical chemists, 15th ed., Washington, D. C., pp. 940-941 (1990).