

프렌치 프라이와 가공식품의 아크릴아마이드 함량

식품분석팀

최영희 · 김태랑 · 김남훈 · 김은희 · 배청호 · 조남준 · 김민영

Analysis of Acrylamide Contents in French Fries and Food Products

Food Analysis Team

**Young-hee Choi, Tae-rang Kim, Nam-hoon Kim, Eun-hee Kim,
Chung-ho Bae, Nam-joon Chough and Min-young Kim**

Abstract

This study used LC/MS/MS to quantitate acrylamide content in French fries and other food products. French fries samples were prepared in the laboratory using 30 different potatoes(0.8×0.8×4.3 cm) under the same cooking conditions(180°C, 3 min). According to the results, the French fry samples had acrylamide concentrations ranging from < 10 to 413 µg/kg. The French fries prepared in the laboratory had lower acrylamide levels than those from fast food shops. Among the other food products, potato snacks had the highest acrylamide concentrations at 160~992 µg/kg. The acrylamide contents in samples of instant coffee, coffee beans, biscuits, hardtack, cereal and other snacks were 129~273 µg/kg, 80~248 µg/kg, < 10~395 µg/kg, 165~250 µg/kg, <10~287 µg/kg and < 10~357 µg/kg, respectively.

Key words : acrylamide, LC/MS/MS, French fries, potato snack

서 론

아크릴아마이드는 분자량 70.08의 무색의 백색 결정으로 물에 잘 녹으며 폴리머를 형성하는 물질로서 종이, 섬유 및 화장품 제조시 응집제 등 산업계뿐만 아니라 단백질 등 분리를 위한 전기영동에 필요한 젤을 만드는 시약으로 실험실에서도 사용

되고 있다(1). 또한 2002년 4월 스웨덴의 SNFA (Swedish National Food Administration)의 발표에 의하면 전분함량이 높은 식품을 고온 처리하는 과정에서 아크릴아마이드가 생성된다고 한다(2~3). 실험동물을 이용한 아크릴아마이드의 독성평가에 의하면, 장기간 동안 아크릴아마이드를 쥐에 다량 투여시 암을 유발시켜 실험동물의 발암

증거는 충분하지만 인체 발암 증거가 제한적이고 부정확하여 국제암연구기관 IARC(International Agency for Research on Cancer)에서는 인체에 대해 발암 가능성이 있는(probably carcinogenic to human) 2A group으로 분류하고 있다(4~5). 따라서 식품의 제조가공 중에서 생성되는 저수준에서는 일반 국민에게 위해를 줄 가능성은 현재 명확하지 않다고 할 수 있다. 그러나 아크릴아마이드는 탄수화물 함량이 높고 단백질 함량이 낮은 식품군을 조리하거나, 가공식품을 고온(120℃ 이상)의 열처리 공정에 노출시켰을 때 생성되므로 식품 중 검출 수준, 인체 영향 등이 국제적으로 이슈화가 되고 있다.

EC의 위해평가 자료에 의하면 평균 섭취자의 노출량 범위가 0.2~0.4 $\mu\text{g}/\text{kg}\text{-bw}/\text{day}$ 이며, FAO/WHO의 경우 0.3~0.8 $\mu\text{g}/\text{kg}\text{-bw}/\text{day}$ 의 범위를 갖고, JECFA(Joint FAO/WHO Export Committee on Food Additives)의 경우 1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}\text{-bw}/\text{day}$ 으로 정의하고 있다. 반면 우리나라의 경우 식품의약품안전청 식이노출평가에 의하면 아크릴아마이드 평균 식이 노출량은 체중 55kg을 기준으로 1인 1일당 0.15 $\mu\text{g}/\text{kg}\text{-bw}/\text{day}$ 으로 추정되어 외국과 비교시 우리나라 국민의 아크릴아마이드 노출량은 크게 우려될 만한 수준이 아닌 것으로 보고되었다.

아크릴아마이드 형성 메커니즘 및 형성요인에 대한 연구는 최근에 진행되고 있다. Donald 등(6)은 모델 시스템 하에서 아스파라긴과 포도당을 가열하였을 때, 120℃ 이상의 온도에서 아크릴아마이드가 형성되기 시작하여 160~180℃에서 가장 많은 양이 생성되었고 200℃이상의 고온일 경우 생성량은 다시 감소되었다고 보고하였으며, 아크릴아마이드 형성 메커니즘이 아미노-카보닐반응에 의한 것이라고 하였다. 이외에 아크릴아마이드 생성에 영향을 미치는 요인은 열처리 과정의 시간, pH, 식품 저장 조건이 포함된다. 김(7)에 의하면 후렌치 후라이의 경우 가열온도 및 가열시간이 증가할수록 아크릴아마이드 생성량이 증가되었고, pH의 경우 산성 buffer에 침지한 후렌치 후라이에서의 아크릴아마이드 생성량이 알칼리 용액에 침지한 후렌치 후라이에서의 아크릴아마

이드 생성량보다 적었다. 또한 감자의 냉장 저장 기간이 길어질수록 아크릴아마이드 생성량이 증가되는 반면, 상온보관일 경우 5주까지는 소량 감소하다가 그 이후 다시 약간 증가하는 것으로 보고되었다(7).

아크릴아마이드 저감화 방법으로 식품가공 공정에서 글라이신, 라이신 등의 식품첨가물을 가하여 아크릴아마이드를 적게 생성시키기 위한 연구들도 다방면으로 진행되고 있다(8~12).

본 연구에서는 감자를 이용하여 프렌치프라이를 제조한 후 아크릴아마이드의 생성량을 조사하고, 유통 판매되고 있는 가공식품에 대한 아크릴아마이드 잔류실태도 파악하여 이를 통해 아크릴아마이드 함량 데이터베이스 구축에 이바지하고자 한다.

재료 및 방법

1. 실험재료

서울시내에 유통 중인 감자 30건을 대형마트 및 재래시장에서 구입하여 튀김기를 이용하여 후렌치 후라이를 제조한 후 아크릴아마이드의 생성량을 조사하였고, 그 외 유통가공식품 중 감자스낵 8건, 비스킷 23건, 건빵 5건, 시리얼 8건, 감자스낵을 제외한 스낵류 18건, 인스턴트커피 5건, 원두커피 6건을 대상으로 아크릴아마이드를 측정하였다.

2. 시약, 시액 및 기기

메탄올, formic acid는 Tedia 에서 HPLC급으로 구매하였고, 표준품 아크릴아마이드(Aldrich, USA)를 사용하였다. SPE용 카트리지의 경우 C₁₈(octadecyl silica)이 200 mg(용량 6 mL) 충전되어 있는 Oasis HLB는 Waters Co.(Milford, MA, USA)에서 구매하였으며, SAX와 SCX가 200 mg(용량 3 mL) 충전되어있는 혼합 카트리지인 Bond Elut Accucat는 Varian Co.(Harbor City, CA, USA)에서 구매하였다.

사용장비는 HPLC/MS/MS(Quattro micro API, Micromass, USA)와 원심분리기(TOMY MX-300), 튀김기(DeLonghi)를 사용하였다.

3. 실험방법

후렌치 후라이의 경우, 감자 30건을 탈피한 후 0.8×0.8×4.3 cm의 동일한 크기로 절단하여 감자 샘플을 만들어 튀김기를 이용하여 동일한 튀김조건(콩기름, 180℃, 3 min)에서 후렌치 후라이를 제조하여 냉동한 후 균질화하여 시료로 사용하였다. 그 외 유통가공식품 72건도 믹서기를 이용하여 균질화한 후 시료로 사용하였다. 균질화된 시료 4 g을 50 mL 폴리프로필렌 코니컬 튜브에 넣고, 증류수 36 ml를 가한 후 잘 혼합하여 진탕기에 20분 동안 추출한 후 원심분리기를 이용하여 10,000 rpm으로 30분 동안 원심분리하였다. 이후 메탄올 3.5 mL와 물 3.5 mL로 활성화시킨 Oasis HLB SPE 카트리지에 여액 1.5 mL를 넣어 통과시킨 후 물 0.5 mL를 흘려버리고 0.1% formic acid/H₂O 1.5 mL로 용출시켰다. 메탄올 2.5 mL와 물 2.5 mL로 활성화시킨 Bond Elut-Accucat SPE 카트리지에 용출액 1.5 mL를 넣은 후 처음 0.5 mL를 버리고 이후 얻어진 1 mL를 시험용액으로 하였다(그림 1)(13). HPLC/MS/MS의 측정조건은 표 1에 나타내었다.

시료 분석결과는 1회 분석 검출량이며, 정량한계가 10 µg/kg(13)이므로 10 µg/kg 이하의 검출량은 <10 µg/kg로 표기하였다.

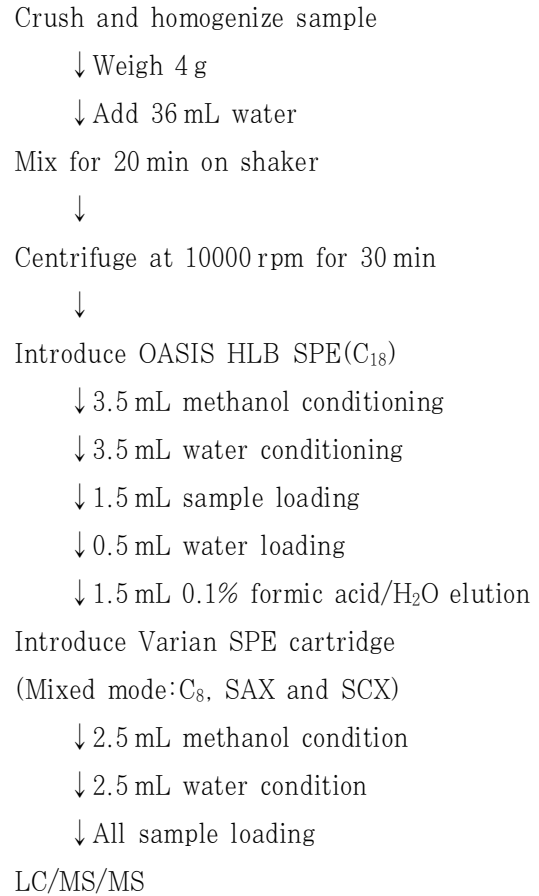


Fig. 1. Scheme for sample extraction.

Table 1. Operating conditions of HPLC/MS/MS

	Parameter	Condition
HPLC	Column	Xterra MS C ₁₈ 5 µm
	Mobile phase	0.1% formic acid/ 0.5% MeOH/D.W
	Flow rate	0.5 mL/min
MS/MS	Model	Quattro micro API
	Ionization mode	Positive ion electrospray
	Capillary voltage	3.5 kV
	Cone voltage	20 V
	Source temp.	120 °C
	Desolvation temp.	350 °C
	Desolvation gas flow	600 L/hr
	Cone gas flow	0.0 L/hr
	Ion energy 1	0.2
	Ion energy 2	2.0
	Collision energy	11
	Dwell	0.5 sec
	Parent ion	71.7 m/z
Daughter ion	54.8 m/z	

결과 및 고찰

1. 검량선

HPLC grade water에 아크릴아마이드를 10~600 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 농도가 되도록 제조한 후 LC/MS/MS로 분석하여 검량선을 작성하였고(그림 2), 표준용액의 스펙트럼은 그림 3과 같았다.

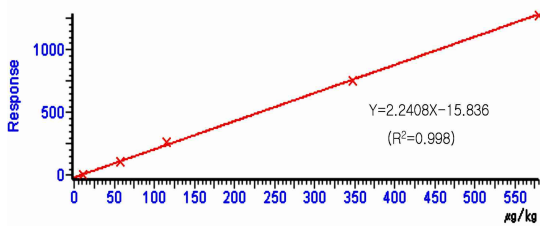


Fig. 2. A standard curve of acrylamide.

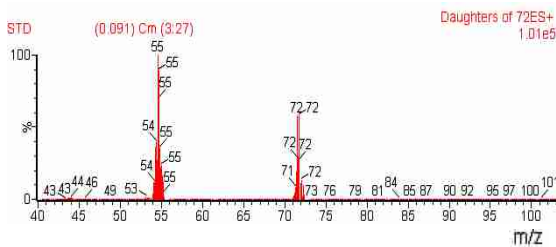


Fig. 3. Typical mass spectra of acrylamide.

2. 후렌치 후라이의 아크릴아마이드 함량

감자 30건으로 직접 후렌치 후라이를 제조하여 아크릴아마이드 생성량을 분석한 결과 아래 표 2와 같이 아크릴아마이드 생성량이 $10\sim 413\ \mu\text{g}/\text{kg}$이었다.

김(7)등에 의하면 가열온도, 가열시간, presoaking 처리, 침지액 pH처리, 감자의 저장 온도 및 기간에 따라 아크릴아마이드 생성량에 유의적 차이가 있다고 발표한 바 있으며, 또한 박(14)등의 경우, 후렌치 후라이를 제조하는 회사별로 분석한 결과 특정 회사의 후렌치 후라이에서 높은 아크릴아마이드 생성량을 나타내었다고 보고하였다.

본 연구에서 동일한 가열온도 180 $^{\circ}\text{C}$, 가열시간 3 min으로 후렌치 후라이를 제조하였으나 감자의 재배지, 저장조건 및 감자의 구성성분의 차이로 광범위한 아크릴아마이드 생성량을 나타낸 것으로 사료된다. Donald(6)등의 결과를 보면 모델시스

Table 2. Acrylamide contents of French fries

Sample No.	Acrylamide($\mu\text{g}/\text{kg}$)
1	41
2	170
3	88
4	107
5	99
6	121
7	36
8	145
9	37
10	260
11	119
12	74
13	230
14	75
15	108
16	57
17	39
18	64
19	58
20	37
21	197
22	413
23	45
24	63
25	26
26	47
27	23
28	37
29	<math><10</math>
30	<math><10</math>
Range	<math><10\sim 413</math>
Mean \pm SD	94 \pm 88

템 하에서 아크릴아마이드는 환원당과 아미노산에 의한 Maillard reaction의 산물로 생성된다고 보고한 바 있으며 특히 아미노산 중 asparagine이 glucose와 반응하였을 때 아크릴아마이드 생성량이 가장 높았다고 하였다. Brierley 등(16)은 감자는 수확 직후에 asparagine 함량이 2.07 \pm 0.24 mg/g(fresh weight)인데 반하여 25주간 5, 10 $^{\circ}\text{C}$

각각의 온도에서 저장한 감자의 asparagine 함량은 7.27 ± 1.10 mg/g(fresh weight), 9.31 ± 1.36 mg/g(fresh weight)으로 증가되었다고 보고 하였고, Marquez 등(17)의 연구에 의하면 3°C에서 저장한 감자의 환원당의 함량은 저온저장시 환원당량이 저장초반에 비해 55%까지 증가하였고, Nourian 등(18)에 의하면 저장기간을 늘이기 위해 냉장 보관을 하면 감자 전분이 환원당으로 전환됨으로써 환원당량이 급속히 증가한다고 보고하였다.

이는 본 연구결과 생감자를 가지고 제조한 French fries에서의 아크릴아마이드 생성량 $<10 \sim 413$ μ g/kg이 패스트푸드점에서 제조한 french fries에서 생성된 $99 \sim 2,270$ μ g/kg(14)과 $141 \sim 1059$ μ g/kg(15)보다 낮은 수치를 나타냄을 뒷받침해 주고 있다. 또한 시중에 유통되고 있는 감자마다 저장조건과 구성성분 등의 차이로 동일조건으로 French fries를 제조하였음에도 불구하고 아크릴아마이드 생성량의 차이를 나타낼 수 있음을 입증해주고 있다.

3. 가공식품 중의 아크릴아마이드 함량

가공식품 중 감자스낵류 8건, 비스킷 23건, 건빵 5건, 시리얼 8건, 감자스낵을 제외한 스낵류 18건, 인스턴트 커피 5건, 원두커피 6건을 대상으로 아크릴아마이드 함량을 측정하였다. 감자스낵류의 경우 아크릴아마이드 함량이 $160 \sim 992$ μ g/kg으로 검출되었고 이는 2004년 박 등(15)의 연구결과 $373 \sim 1,747$ μ g/kg, 2005년 박 등(14)의 연구결과 $278 \sim 3,277$ μ g/kg보다 낮은 값을 나타내었으나, 다른 식품유형과 비교했을 때 가장 높은 검출량을 나타내었다.

비스킷류는 $<10 \sim 395$ μ g/kg, 건빵류는 $165 \sim 250$ μ g/kg, 시리얼류는 $<10 \sim 287$ μ g/kg, 감자스낵을 제외한 스낵류는 $<10 \sim 357$ μ g/kg의 아크릴아마이드가 검출되었으며, 이는 박 등(15)의 연구결과와 유사한 수준이었으나, 커피의 경우 인스턴트 커피류는 $129 \sim 273$ μ g/kg, 원두커피류는 $80 \sim 248$ μ g/kg으로 아크릴아마이드 함량이 유사하였으나, 박 등(15)의 연구결과 커피류 $359 \sim 1,026$ μ g/kg 보다는 낮은 수치를 나타내었다(표 3).

Table 3. Acrylamide contents of potato snacks, biscuits, hardtacks, cereal, other snacks, instant coffee and coffee bean.

Sample	No. of samples	Acrylamide(μ g/kg)	
		Range	Mean \pm SD
Potato Snack	8	160~992	605 \pm 360
Biscuit	23	<10~395	110 \pm 99
Hardtack	5	165~250	110 \pm 99
Cereal	8	<10~287	102 \pm 91
Other Snack	18	<10~357	142 \pm 119
Instant coffee	5	129~273	181 \pm 54
Coffee bean	6	80~248	163 \pm 67

결론

감자 30건으로 직접 후렌치 후라이를 제조하여 아크릴아마이드 생성량을 분석한 결과 그 생성량은 $<10 \sim 413$ μ g/kg로 분석되었고 이는 패스트푸드점에서 판매되고 있는 후렌치 후라이에 비해 낮은 값을 나타내었다. 시중에 유통되고 있는 감자스낵류는 $160 \sim 992$ μ g/kg으로 2004년(15), 2005년(14)에 비해 낮게 검출되었고, 인스턴트 커피류는 $129 \sim 273$ μ g/kg, 원두커피류는 $80 \sim 248$ μ g/kg으로 2004년 연구결과(15)에 비해 낮은 수치를 나타내었다. 비스킷류는 $<10 \sim 395$ μ g/kg, 건빵류는 $165 \sim 250$ μ g/kg, 시리얼류는 $<10 \sim 287$ μ g/kg, 감자스낵을 제외한 기타 스낵류는 $<10 \sim 357$ μ g/kg의 아크릴아마이드가 측정되어 2004년 연구결과(15)와 유사한 수준이었다.

참고 문헌

1. Taeymans D, Wood J, Ashby P, Blank I, Studer A, Stadler RH, Gonde P : CRC Review. Food Sci. Nutri., 44(5):323~347, 2004.

2. Sharp D, Lancet, 361(2003).
3. Tareke E, Rydgerg P, Kaylsson P, Eriksson S and Tornqvist M : Analysis of acrylamide a carcinogen formed in heated foodstuffs. J. of Agri. Food Chem., 50: 4998~5006, 2002.
4. IARC, 60, 389, 1994.
5. Report of a Joint FAO/WHO Consultation (ISBN 92 2 156218 8), 2002.
6. Mottram S, Wedzicha L and Dodson T : Acrylamide is formed in the Maillard reaction. Nature, 419: 448~449, 2002.
7. 김혜영 : 국내 가열식품군의 아크릴아마이드 모니터링 및 생성조건에 대한 연구, 이화여자대학교 대학원 2003학년도 석사학위 청구논문.
8. Erland B, Agnieszka K, Svein H and Trude W : Addition of glycine reduces the content of acrylamide in cereal and potato products. Agri. Food Chem., 536:3259~3264, 2005.
9. Kim CT, Hwang ES and Lee HJ : Reducing acrylamide in fried snack products by adding amino acids. Food Chemistry and Toxicology. 70:C334~C358, 2005.
10. Granda C, Moreira RG and Tichy SE : Reduction of acrylamide formation in potato chips by low-temperature vacuum frying. J. of Food Sci., 69:405~411, 2004.
11. Grob K : Reduction of exposure to acrylamide. J. of AOAC International. 88:253~261, 2005.
12. Kita A, Brathen E, Knutsen SH and Wicklund T : Effective ways of decreasing acrylamide content in potato crisps during processing. Agri. Food Chem., 52:7011~7016, 2004.
13. 식품공전(식품의약품안전청 고시 제 2007-10호)
14. 박건용, 이성득, 장민수, 최영희, 김은희, 한상운, 조남준 : HPLC/MS/MS를 이용한 French Freis와 스낵류에서의 Acrylamide 함량 분석. 서울특별시보건환경연구원보, 41: 12~18, 2005.
15. 박재영, 김청태, 김혜영, 김은희, 이미선, 정소영, 소유섭, 이종욱, 오상석 : 국내생산식품의 아크릴아마이드 함량분석. 한국식품과학회지, 36(6):872~878, 2004.
16. Brierley ER, Bonner PLR and Cobb AH : Aspects of amino acid metabolism in stored potato tubers(cv. Pentland Dell). Plant Sci., 127:17~24, 1997.
17. Marquez G and Anon MC : Influence of reducing sugars and amino acids in the color development of fried potatoes. J. of Food Sci., 51:157~160, 1986.
18. Nourian F, Ramaswamy HS, Kusnhalappa AC : Kinetics of quality change associated with potatoes stored at different temperatures. Lebensm.-Wiss. Technol., 36:49~65, 2003.