

碩士學位論文

魚類 및 肉類 焙燒 中 N-nitrosamine 含量 變化에 관한 研究

濟州大學校 大學院

食品工學科



1991年 12月

魚類 및 肉類 焙燒 中 N-nitrosamine 含量 變化에 관한 研究

指導教授 宋 大 鎭

吳 明 哲

이 論文을 工學 碩士學位 論文으로 提出함.

1991年 12月

吳明哲의 工學 碩士學位 論文을 認准함.

審査委員長 _____

委 員 _____

委 員 _____

濟州大學校 大學院

1991年 12月

Studies on Change of N-nitrosamine Content in Fishes
and Meats During Broiling Process

Myeong-Cheol Oh

(Supervised by Professor Dae-Jin Song)

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENTS FOR THE DEGREE OF
MASTER OF ENGINEERING IN FOOD SCIENCE AND
TECHNOLOGY

DEPARTMENT OF FOOD SCIENCE AND TECHNOLOGY
GRADUATE SCHOOL
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

1991. 12

목 차

Abbreviation	1
Summary	2
I. 緒 論	3
II. 材料 및 方法	8
1. 實驗材料	8
2. 實驗方法	9
1) 수분 측정	9
2) TMAO-N와 TMA-N의 정량	9
4) DMA-N의 정량	10
2) 아질산염질소 및 질산염질소의 정량	11
5) N-nitrosamine 의 정량	13
III. 結果 및 考察	16
1. 수분 함량의 변화	16
2. TMAO-N와 TMA-N의 변화	17

3. DMA-N의 변화	19
4. 아질산염질소 및 질산염질소의 변화	21
5. N-nitrosamine의 변화	24
IV. 要 約	28
V. 參考文獻	29



Abbreviation

DMA : Dimethylamine

GC-TEA : Gas chromatography-thermal energy analyzer

K-D : Kuderna - Danish

NDBA : N-nitrosodibutylamine

NDEA : N-nitrosodiethylamine

NDMA : N-nitrosodimethylamine

NMOR : N-nitrosomorpholine

NPYR : N-nitrosopyrrolidine

NPIP : N-nitrosopiperidine

NDPA : N-nitrosodipropylamine

TCA : Trichloroacetic acid

TMA : Trimethylamine

TMAO : Trimethylamine oxide

Summary

The changes in contents of N-nitrosamines and its precursors such as TMA, TMAO, DMA, nitrite and nitrate were determined during broiling fishes and meats on gas range or charcoal. The following results were obtained.

1. The TMAO-N contents decreased remarkably in fishes while little changes were detected in pork and beef-ribs and, TMA-N contents increased approximately 5 times and 4 times in squid and sea-bream, respectively.
2. The DMA-N contents in fishes increased with the highest content of 57.2 mg/kg in squid while little changes were observed in meats.
3. The nitrate-N contents in both fishes and meats decreased and their contents were in the range of 2.8~7.7mg/kg and 4.0~6.7mg/kg respectively, while the nitrite-N contents in fishes and meats increased and the contents were in the range of 2.2~6.6mg/kg and 0.7~3.2mg/kg, respectively.
4. N-nitrosamines in fishes and meats were NDEA and NDMA.

In broiled fishes, the NDMA contents were in the range of 9.5~14.1 μ g/kg, and the NDEA contents 1.2~2.5 μ g/kg while in broiled meats the NDMA contents were in the ranges of 5.9~20.9 μ g/kg, and the NDEA contents 0~3.0 μ g/kg.

I. 緒 論

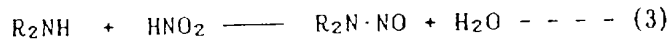
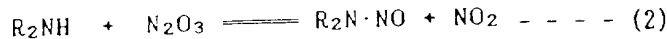
우리의 생활에서 癌을 유발시키는 여러물질중 인간의 식생활 습관과 밀접한 관계를 갖는 것으로 알려진 N-nitroso 화합물인 nitrosamine 과 nitrosamide 는 食品加工, 貯藏, 調理중에 매우 용이하게 발생하는 화학성 發癌物質이다.

N-nitrosamine은 1863년에 처음 발견된후 1937년 Freund가 포유동물에 NDMA를 부여한 결과 肝손상 작용이 있다는 보고를 계기로 그 독성에 관한 연구가 시작되었다. 그 후 많은 연구자들에 의해 쥐에게 癌을 유발시킬 수 있다는 것이 입증되었는데, Magee와 Barnes(1956)는 N-nitrodimethylamine(NDMA)을 쥐에 부여, 간장에 腫瘍이 발생함을 보고하여 최초로 發癌性이 확인되었다. 이러한 nitroso 화합물들은 우리 생활환경 주위에서 널리 분포하고 있고, 그 종류도 다양하여 약 120여종에 달하며 그 중 약 80%가 發癌能을 보인다고 한다(Druckrey 등, 1967 ; Griciute, 1978).

發癌性 N-nitrosamine에 대한 연구가 활기를 띠게 된 것은 1957년 노르웨이에서 발생한 산양과 밍크 등의 가축에서 발생한 대규모 폐사사건의 원인이 청어를 원료로 한 어분속의 dimethylamine (DMA)과 어분에 보존료로 첨가한 아질산염이 상호반응하여 생성된 NDMA가 본체 이었다는 것이 Ender 등(1964)에 의하여 밝혀지면서 부터이며, Karabatsos와 Taller(1964)에 의해 그 구조가 밝혀졌다.

이를 계기로 식품중에 N-nitrosamine 존재 가능성이 부각 되었고, 또한 인간의 發癌性에 있어서 N-nitrosamine의 역할에 관한 연구를 자극 하였다. Mirvish (1970)는 방사선 동위원소로 표식시킨 아민을 이용한 실험에서 DMA와 아질산염이 반응하여 NDMA를 생성할 때의 최적 pH는 3.4이며, NDMA 생성속도는 DMA 농도에

비례하고 아질산염 농도의 제곱에 비례한다는 Kalatazis와 Ridd(1966)의 실험결과를 재확인 하였다(Fig. 1).



$$\text{rate} = K (\text{total amine})(\text{nitrite})^2$$

(R_2NH : DMA, $\text{R}_2\text{N}\cdot\text{NO}$: NDMA)

Fig. 1. Reaction of nitrosation and equation of reaction rate

잠정적 發癌性 N-nitrosamine이 인간에게로 유입될 기회는 肉製品(Fiddler 등, 1971 ; Sen 등, 1972 ; Hotchkiss 등, 1985), 담배연기(Rhoades 등, 1972 ; Brunneemann 등, 1985), 화장품(Fan 등, 1977), 그리고 의약품(Castegnaro 등, 1981) 등 환경적 매체를 통해서 이고, 또는 인간의 胃臟에서 아질산, 질산염과 2급, 3급아민과 같은 전구물질들이 공존하게 되면 이것은 胃液산성 조건에서 매우 활발하게 형성되기도 한다. 검출된 N-nitrosamine은 NDMA, N-nitrosodiethylamine(NDEA), N-nitrosopyrrolidine(NPYR)과 N-nitrosopiperidine(NPIP)이고 그 검출된 양은 아주 다양하지만 보통 1~10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 범위내이다(Griciute, 1978). 이러한 N-nitrosamine은 2급아민과 아질산염이 반응하여 생성 된다고 알려져 왔으나(Keefer 와 Roller, 1973 ; Mirvish, 1970 ; Sen 등, 1969), 그 후 아질산염과 반응하는 것은 2급아민 뿐만 아니라 1급아민, 3급아민, 4급암모늄 화합물도 중요한 전구물질이 된다는 사실이 밝혀졌다(Kawabata, 1953 ; Archer 등, 1971 ;

Fiddler 등, 1972 ; Lijinsky 와 Singer, 1974 ; 國崎 등, 1977 ; Ishibashi 등, 1984).

N-nitrosamine의 전구물질인 아민류는 해산어패류에 많이 함유되어 있으며 해산동물에서의 제2급 아민 DMA의 생성기구는 확실히 밝혀져 있지는 않으나, 포름알데히드가 많은 조직 및 기관에 DMA가 많으며(Amano 와 Yamada, 1964), 어류를 빙결온도에서 장기 저장 할 경우 DMA는 계속해서 생성, 증가한다고 보고하고 있다(Spinelli 와 Koury, 1979). 제3급 아민인 trimethylamine oxide(TMAO)는 담수어보다 해산어에 다량 존재하고(Hughes, 1959 ; Grontnger, 1959 ; Dyer, 1952), 적신어에서는 보통육보다 혈합육에, 백신어에는 보통육에 많다(德永, 1970). 또한 해산어패류의 삼투압조절에 중요인자이며 어획 후 TMAO는 근육 중에 존재하는 환원효소에 의해 빠른속도로 trimethylamine(TMA)로 환원되며 이때 소량의 DMA와 포름알데히드도 생성된다고 하였다(Yamagata 등, 1968). 제4급 암모늄화합물인 betaine은 연체류와 갑각류 등의 근육 중에(遠藤, 1963), choline은 식품내에 인지질, phosphatidyl choline의 형태로 존재하며 이것은 lipase 작용에 의해 choline 으로, 다시 betaine으로 산화되고(Lehninger, 1982 ; Jonston 등, 1983) 더 나아가 3급아민으로 분해된다고 하였다(Fiddler 등, 1972).

아민류외에 N-nitrosamine의 중요 전구물질인 아질산염 과 질산염은 물이나 야채류에 다량 함유되어 있고(文 등, 1973 ; White, 1976 ; 李 등, 1982), 젓갈류(文 등, 1973 ; 李 등, 1982 ; 金 등, 1990) 및 인간의 타액속에서도 검출되고 있다(Ishiwata 등, 1975 ; Tannenbaum 등, 1976 ; Ko, 1979). 야채중의 아질산염 농도는 매우 다양하며 기후, 토양, 품종 등 인자에 따라 다르다. 또한 질산염은 미생물학적 작용에 의하여 환원되어 아질산염을 생성 하므로 아질산염의 잠재적 급원이 될 수 있다는 보고도 있다(禹, 1985). 그리고 성인이 하루

섭취하는 식품중에 질산염은 142.10 mg/day 함유되어 있으며(White, 1975) 질산 함유 음료수와 胃癌과의 관계에서 질산농도가 높을수록 胃癌 환자가 많다고 보고 하였다(Juhasz, 1980). 또한 질산 및 아질산염은 색소고정, 식감증진, *clostridium botulinum*의 생육억제 등을 위하여 어육가공품 및 육가공품 등에 식품첨가물로 사용이 허가되고 있어 아민류와 상호반응으로 N-nitrosamine을 형성시킬 기회가 많다고 볼 수 있겠다.

국내의 N-nitrosamine에 관한 연구를 살펴보면 주로 염장품 및 염건어 중심으로 이루어져, 成 등(1982)의 5종 시판젓갈의 N-nitrosamine 함량, 金 등(1984)의 김치 숙성중 N-nitrosamine 생성요인에 관한 연구, 成 등(1985)의 굴비 가공 중 N-nitrosamine의 생성에 관한 연구, 金 등(1985)의 채래 간장젓 숙성중 식염농도와 nitrate 함량에 따른 nitrosamine 관련물질의 변화에 관한 연구, 安 (1988)의 천연식품 성분에 의한 發癌性 N-nitrosamine 생성 억제작용에 관한 연구, 吳 (1988)의 고등어 염장중 N-nitrosamine 생성 및 N-nitrosodimethylamine의 돌연변이 유발성에 관한 연구, 金 등(1990)의 자리젓 중 N-nitrosamine의 생성에 관한 연구, 金 (1991)의 오징어젓 숙성중 N-nitrosamine에 관한 연구가 있으나 이것은 외국의 많은 연구에 비해 적은 실정이다.

식품중 N-nitrosamine 함량의 위험수위는 명확히 알려지고 있지는 않지만 오랜 기간 함유식품을 섭취할 경우 이것에 대한 毒작용이 발현되며, 어류나 육류 식품을 조리하거나 얼처리 가공할 경우에 더욱 많이 생성 되는 것으로 알려져 있다(Panalaks 등, 1974 ; Iyengar 등, 1976 ; Gough 등, 1977 ; Sen 등, 1979 ; Huang 등, 1981).

우리들은 옛부터 어류를 건조시켜 구워 먹었으며, 최근 식생활의 향상과 서구화로 牛肉, 豚肉 및 鷄肉 섭취량의 증가와 함께 이들을 배소하여 섭취하는 습관

도 크게 증가하였다. 그러나 어류를 焙燒와 같은 가공방법에 의해 發癌物質 및 그의 전구물질이 생성 촉진되었음을 보고하고 있는데, Matsui 등(1980)은 20종의 어류를 가스불과 전자렌지에서 焙燒하였을 때 N-nitrosamine이 크게 증가함을 보고하였으며, Kawabata 등(1980)도 염건어 7종을 가스불과 전자렌지에서 焙燒하였을 때 이들 함량이 증가함을 보고하였고, 成 등(1985)은 굴비를 전자렌지, 연탄불, 후라이 팬에서 焙燒하였을 때 NDMA가 66.3~101.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$, NDEA는 9.1~25.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 그리고 NDPA는 14.3~29.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 焙燒 전에 비해 증가한다고 하였으며, 焙燒 방법 중 가장 적은 함량을 나타낸 것은 전자렌지에서 焙燒하였을 때라고 보고하였다. 또한 그의 전구물질인 2급아민과 아질산염도 焙燒 후 크게 증가하였다는 보고도 있다(Ito 등, 1971 ; Kawamura 등, 1971 ; 柳 등, 1974 ; Matsui 등, 1984 b). 焙燒시 N-nitrosamine 함량 증가는 전자렌지, 가스불, 석유 연소시 유도된 nitrogen oxides(NO_x)와 같은 화합물이 식품 중 아민과 쉽게 반응하여 nitrosamine을 생성하기 때문이라고 보고하였다(Matsui 등, 1980, 1984 a). 이러한 이유 때문에 Kawabata 등(1980)과 Matsui 등(1980)은 NO_x 화합물이 식품에 혼입되는 혼입되는것을 막기위한 한 방법으로서 어류를 알루미늄 호일로 싸서 焙燒 할 경우 어느정도 N-nitrosamine 생성을 감소시킬 수 있다고 하였다.

따라서 본 연구에서는 어류인 오징어, 옥돔, 말쥐치와 육류인 소갈비, 돼지갈비, 계육을 알루미늄 호일로 싸서 焙燒 할 경우 그리고 가스불과 숯불등 焙燒 방법을 달리 하였을 때 N-nitrosamine 함량 변화를 검토코자 하였다.

II. 材料 및 方法

1. 實驗材料

본 실험에 사용한 시료는 1990년 12월 20~30일경에 육류중 닭(chicken), 돼지 갈비(pork-rib) 와 소갈비(beef-rib)는 조미한것을 제주시내 식당에서, 어류인 옥돔(Sea-bream, *Branchiostegus japonicus*), 오징어(Squid, *Omnatostrephes sloani pacificus*) 와 말취치(File fish, *Navodon modestus*)는 건조된것을 제주시 동문시장에서 구입하여 실험용 시료로 하였다.

각 시료를 알루미늄호일로 싸서 석쇠를 사용하여 어류는 가스불에서, 육류는 가스불 및 숯불에서 焙燒하였고, 시료와 焙燒시간은 Table 1 에 나타내었다.

Table 1. Broiling method of fishes and meats

Sample	Time (min)		
	Gas range	Charcoal	
Fishes ¹⁾ (dried)	Filefish	1	
	Sea-bream	8	
	Squid	2	
Meats ²⁾ (seasoned)	Pork-ribs	4	8
	Beef-ribs	3	8
	Chicken (non seasoned)	30	30

1) Samples were covered with aluminum foil before broiling with gas range.

2) Samples were covered with aluminum foil before broiling with gas range and charcoal.

2. 실험방법

1) 수분 정량

수분은 상압가열건조법으로 정량 하였다.

2) TMAO-N 와 TMA-N 의 정량

Dyer 법(1945)을 개량한 橋本과 岡市(1957)의 방법에 따라서 정량하였다.
즉 TMA-N은 혼합마쇄한 시료 약 10g을 4% 삼염화아세트산 용액으로서 추출하고 이 액 5ml를 20ml들이 마개있는 시험관에 취하였다. 여기에 10% 포르말린 1ml, 무수톨루엔 10ml, 25% KOH 2ml를 가하여 혼합하고 30°C에서 10분간 방치시킨 다

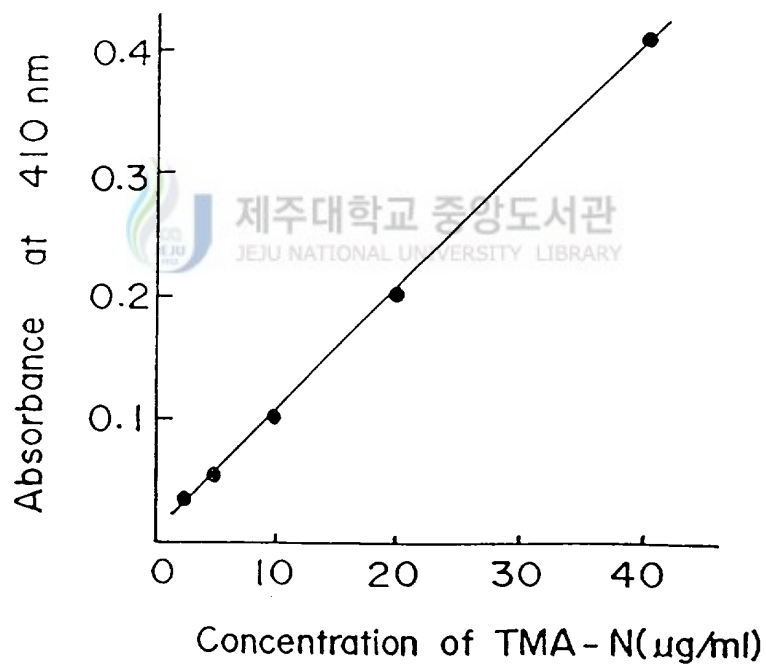


Fig. 2. Calibration curve for TMA-N determination.

음 1분간 격하게 흔들었다. 이것을 상온에서 5 분이상 정치시킨 후, 상층의 볼루엔층만을 0.5g의 무수황산나트륨이 들어있는 시험관에 옮긴 후 가볍게 흔들었다. 이 무수볼루엔을 0.02% 피크린산 함유 볼루엔용액 5ml와 혼합하여 410nm에서 흡광도를 측정하여 TMA량을 계산하였다. 검량선은 추출액 대신 30% TMA 1.41ml를 4%삼염화아세트산으로서 10로 한 다음 이것을 10, 20, 30, 40 μ g/ml의 농도로 시액을 조제한 후 그 중 5ml를 취해 같은 조작을 하여 작성 하였다(Fig.2).

TMAO-N은 위의 추출액 2ml를 마개있는 시험관에 취하고 흐르는 물에서 냉각한 다음 상기의 방법에 따라 TMA를 정량한 후에, 환원후의 TMA량에서 환원전의 TMA량을 빼어서 TMAO의 양을 산출 하였다.

3) Dimethylamine(DMA)-N 의 정량

河端 와 石橋(1974)에 의한 개량 Cu-dithiocarbamate에 의한 비색정량법에 따라 정량하였다. 즉 혼합마쇄한 시료 약 10g을 100ml 정용플라스크에 증류수 75ml와 함께 넣은 후 균질화하고 15분간 방치한 다음 20% 삼염화아세트산용액 10ml를 첨가하고 증류수로서 100ml로하여 잘 흔들어서 15분간 방치한 후 東洋濾紙 No.5A로 여과하여 시료액으로 하였다. 이와같이 하여 추출한 시료액 5ml를 50ml들이 분액깔대기에 취한 후 5% CS₂ 함유 CHCl₃ 混液 10ml, 40%수산화 나트륨과 암모니아수를 1:1(v/v)로 혼합하여 만든 알칼리시약을 0.2ml 넣고 2분간 격하게 흔든 다음 20% 구연산과 암모니아수를 3:2(v/v)로 혼합한 다음 0.4g의 황산구리.5수화물을 용해하여 만든 銅시약 1ml를 가하여 1분간 격하게 흔들었다. 그 다음 30%아세트산용액 1ml를 가하여 수 초간 흔들고 액이 분리될 때 까지 정치한다. 하층부(CHCl₃)를 시험관에 취하여 약 0.4g의 無水황산나트륨으로 탈수한 후 435nm에서 흡광도를 측정하였다. 검량선은 추출액 대신 50%DMA 0.64ml를

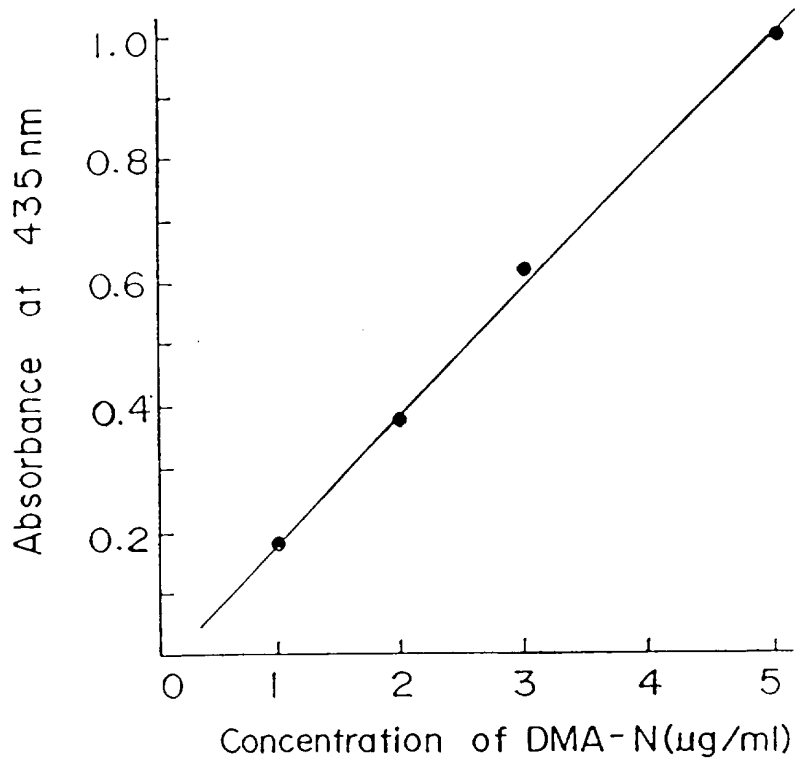


Fig. 3. Calibration curve for DMA-N determination.

20% 삼염화아세트산용액으로써 10로 한 다음 이것을 1, 2, 3, 4, 5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 의 농도로 시액을 제조한 후 그 중 5ml를 취해 같은 조작을 하여 작성하였으며 그때의 검량선은 Fig.3과 같다.

4) 아질산염질소 및 질산염 질소의 정량

아질산염 질소(NO_2 -N)는 河端과 石橋(1974)의 방법을 미향함유시료에 적합하도록 개량한 石橋 등(1981)의 방법에 따라서 정량하였다. 그 정량 조작 및 검량선은 Fig.4 및 Fig.5에 나타내었다.

질산염 질소(NO_3 -N)는 Kamm 등(1965)의 방법을 개량한 森 등(1972)의 방법으

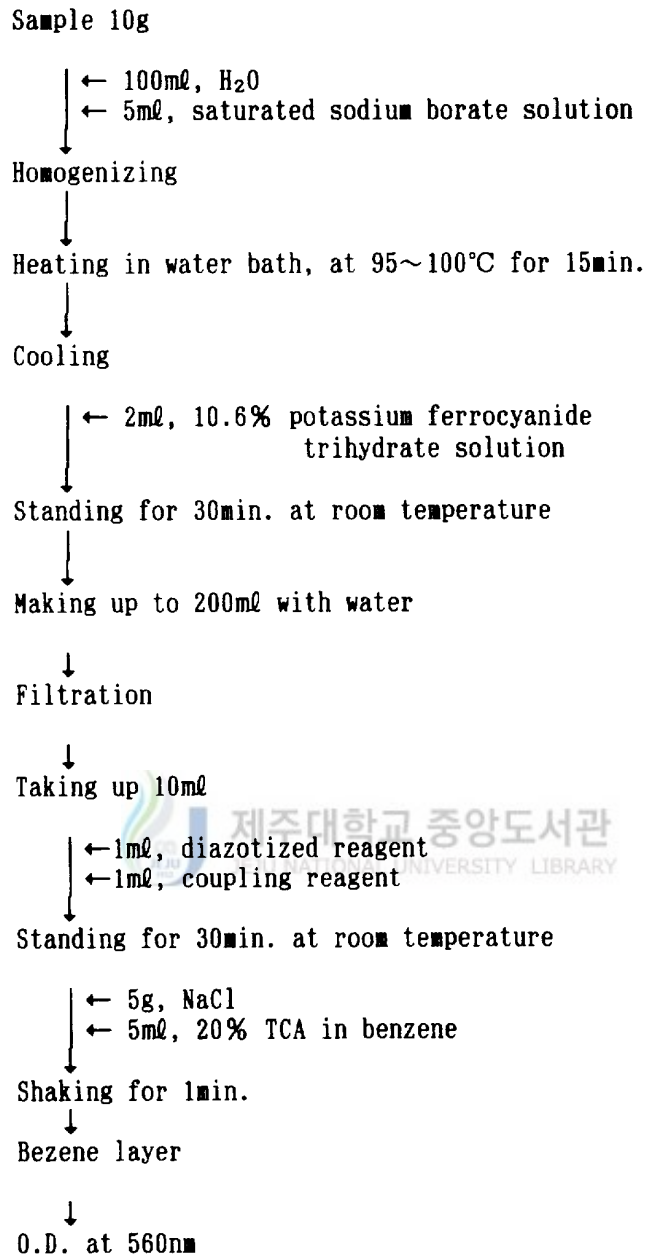


Fig.4. Determination procedure of nitrite-N in broiled fishes and meats.

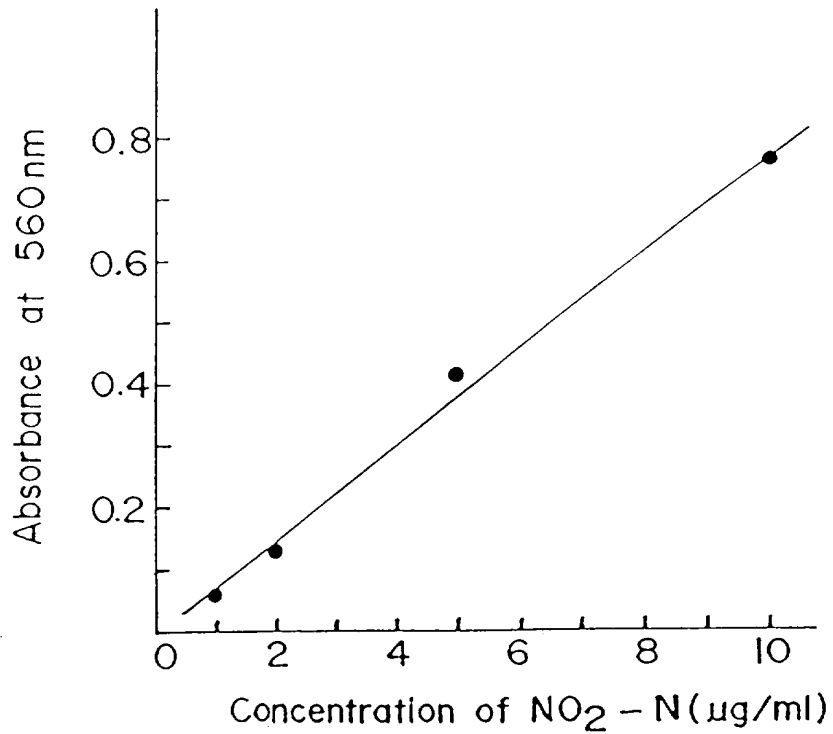


Fig. 5. Calibration curve for Nitrite-N determination.



로서, 혼합 마쇄한 시료 5g에 증류수 200ml를 가하여 호모게나이저로 균질화한 후 열탕 중에서 추출하고 카드뮴 환원칼럼에 통과시켜 아질산염으로 환원시킨 후 이 시료액을 위의 아질산염 질소의 정량법에 따라서 정량하였다.

5) N-nitrosamines의 정량

Howard 등(1970)의 방법을 개량한 河端 등(1974)의 방법에 따라서 Fig.6와 같이 추출하였고, 이것을 Table 2의 조건으로 GC-TEA에 의하여 분석 정량하였다.

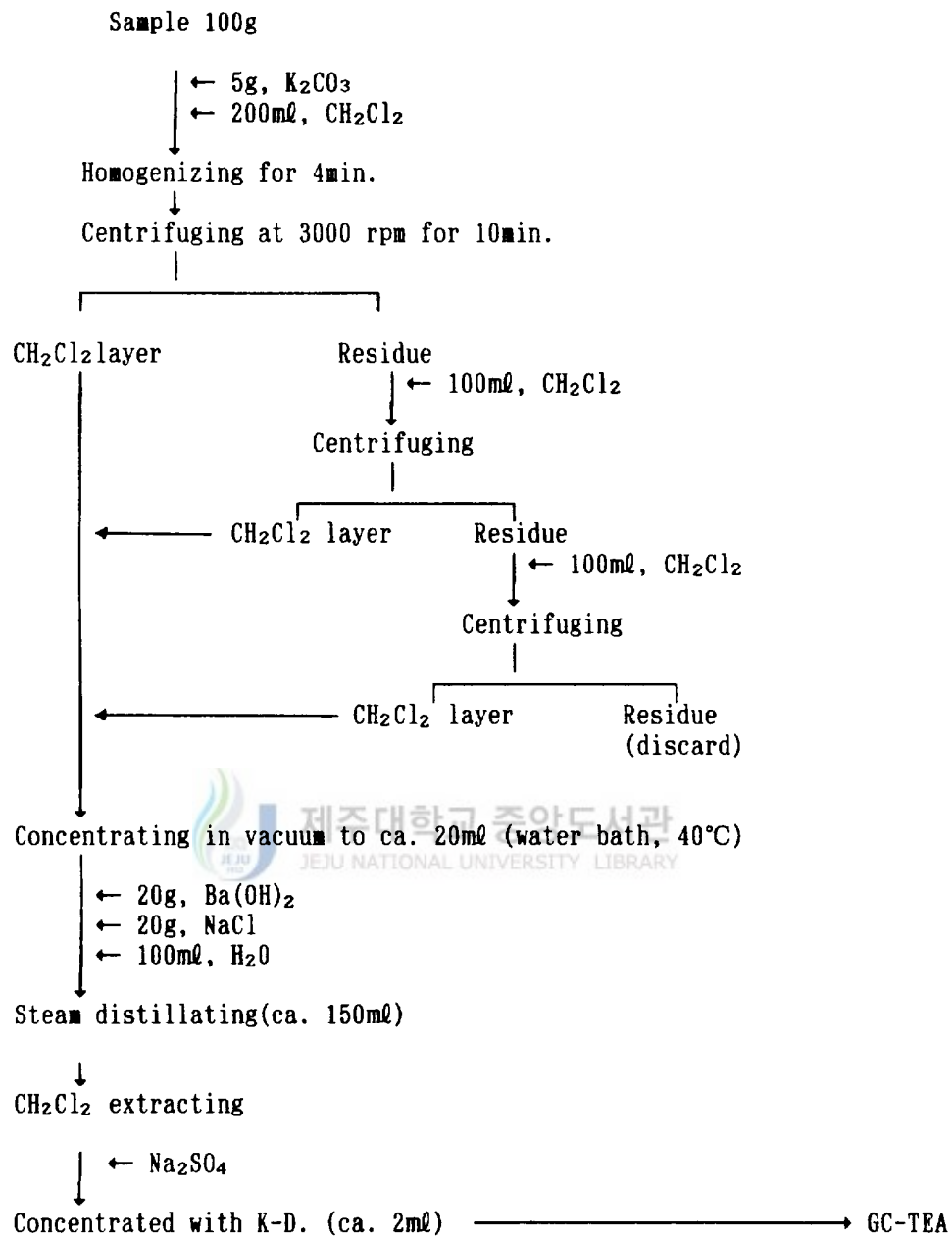


Fig.6. Schematic diagram for the preparation of test solution for GC-TEA analysis of mixed N-nitrosamines in broiled fishes and meats.

Table 2. Conditions for GC-TEA analysis of N-nitrosamine

GC

Type : Perkinelmer sigma 2B
Column : \varnothing 3mm \times 2m stainless column
Packing material : Carbowax 20M 10% on chromosorb W. (60~80mesh)
Column temp. : 150°C
Injection temp. : 200°C
Carrier gas : N₂ , 30ml/min.

TEA

Type : TEM™ Model 502A Analyzer
Furnace : 500°C
Cold trap : -130°C
Vacuum : 1.8 torr

Ⅲ. 結果 및 考察

1. 수분의 변화

焙燒 중 각 식품에 대한 수분함량의 변화는 Table 3.에 나타내었다. 焙燒 전 어류는 말쥐치가 18.2%, 옥돔이 79.5%로 나타났으며, 육류는 소갈비가 61.0%로 가장 낮았다. 焙燒 후 이들의 수분함량은 모두 감소하였는데 숯불에서 보다 가스불에서 더 많이 감소하였다.

Table 3. Changes of moisture contents during broiling process

Sample	Processing	Content (%)
Filefish	unbroiled	18.2
	broiled ¹⁾	12.5
Sea-bream	unbroiled	79.1
	broiled	68.1
Squid	unbroiled	22.6
	broiled	14.0
Chicken	unbroiled	66.7
	charcoal broiled ²⁾	59.1
	charcoal broiled (without Al-foil) ³⁾	57.2
Pork-ribs	unbroiled	72.3
	broiled	53.6
	charcoal broiled	61.1
Beef-ribs	unbroiled	61.0
	broiled	44.3
	charcoal broiled	51.5

1) Samples were covered with aluminum foil before broiling with gas range.

2) Samples were covered with aluminum foil before broiling with charcoal.

3) Sample were broiled with charcoal.

2. TMAO-N 및 TMA-N의 함량변화

어류 및 육류 焙燒 中 TMAO-N 및 TMA-N의 함량 변화는 Table 4 및 Table 5와 같다.

어류에서의 TMAO-N 함량은 焙燒 후 모두 감소 하였는데 옥돔이 132.61mg/kg으로서 약 2배정도 감소함으로서 감소폭이 가장 컸다. 이와 반면에 TMA-N 함량은 焙燒 전에 비해 상당히 증가하였는데, 오징어인 경우 焙燒 전 28.0mg/kg이었던 것이 焙燒 후 150.6mg/kg으로 약 5배 증가함을 보였다. 그러나 말쥐치인 경우는 60.86mg/kg으로 약 2배정도 감소 하였다.

Matsui 등(1984 b)은 건오징어를 焙燒 하였을 때 TMAO-N는 7%감소하였고 TMA-N는 82%증가함을 보고하였다. 山田 등(1968)은 해산어게류를 가열하면 TMAO의 일부가 산소를 잃어서 TMA로 된다고 하였고, 어육을 110~120°C에서 가열하면

Table 4. Changes of TMA-N, TMAO-N contents of fishes during broiling process (mg/kg, dry basis)

Sample	Processing	TMA-N	TMAO-N
Sea-bream	unbroiled	14.83	250.26
	broiled *	58.31	132.61
Filefish	unbroiled	101.67	25.54
	broiled	60.86	22.06
Squid	unbroiled	28.04	92.38
	broiled	150.61	78.15

* Samples were covered with aluminum foil and broiled with gas range.

Table 5. Changes of TMA-N, TMAO-N contents in meats during broiling process (mg/kg, dry basis)

Sample	Processing	TMA-N	TMAO-N
Beef-ribs	unbroiled	1.54	0.77
	broiled ¹⁾	2.15	0.07
	charcoal broiled ²⁾	1.65	0.41
Pork-ribs	unbroiled	1.08	0.36
	broiled	2.37	0.43
	charcoal broiled	2.57	0.76
Chicken	unbroiled	N.D ³⁾	N.D
	charcoal broiled	1.22	0.73
	charcoal broiled (without Al-foil)	2.34	0.23

1) Samples were covered with aluminum foil and broiled with gas range.

2) Samples were covered with aluminum foil and broiled with charcoal.

3) Not detected

TMA생성과 함께 DMA, 포름알데히드를 생성하는 반응이 진행됨을 확인한 보고도 있다(Hughes, 1959). Tokunaga (1975)는 TMAO의 열분해는 어종에 따라 차이는 있지만 백신어보다 적신어가, 보통육보다 혈합육이 분해가 빨라 TMA 및 DMA를 많이 생성한다고 하였으며 육종의 미오글로빈, 헤모글로빈 등의 heme 단백질이 TMAO의 열분해에 미치는 영향이 크며 고농도의 heme 백질용존 시 특히 TMA가 많이 생성된다고 보고 하였다. 大塚 등(1968)은 TMAO와 TMA의 함량변화는 서로 반비례적인 역상관관계를 나타낸다고 하였고, Yamagata 등(1968)도 TMAO는 식품자체의 효소에 의해 빠른속도로 TMA로 환원된다고 보고하였다.

본 실험에서 焙燒 중의 TMAO-N 함량 감소와 TMA-N 함량 증가는 상기의 보고들과 같이 焙燒 중 육종의 TMAO가 열에 분해되어 TMA 및 DMA를 생성한 것으로 판단된다. 육류에서도 TMAO-N 는 소량 함유되어 있었는데 焙燒 후 소갈비는 감소한 반면에 돼지갈비와 닭고기는 0.43~0.76mg/kg, 0.23~0.73mg/kg으로 증가하였다. TMA-N 함량은 1.65~2.57mg/kg으로 焙燒방법을 달리한 가스불과 숯불에서는 큰 차이는 없었다. 그러나 육류에서 焙燒 후 TMA 및 TMAO, 즉 3급아민이 증가하는 경향을 보였는데, Fiddler 등(1972)과 Ito 등(1971)은 4급암모늄 화합물인 betaine, choline 등이 열에 의해 3급아민으로 분해된다고 보고하였고, Turkki(1978)는 육류의 choline 함량을 조사하여 돼지 어깨살에 0.86~1.05mg/g, 구운 소갈비에서 0.82mg/g, 닭간에 3.42mg/g 정도로 함량이 높다고 하였다. 따라서 焙燒 후 3급아민의 생성은 4급암모늄 화합물인 choline이 열에 의해 분해되어 3급아민을 생성한 것으로 추정된다.

3. DMA-N의 변화

어류 및 육류의 焙燒 중 DMA-N 함량변화는 Table 6 및 Table 7 과 같다.

어류의 DMA-N 함량은 焙燒 전에 비해 焙燒 후 말쥐치, 옥돔, 오징어 모두 증가하였는데, 이 중 오징어가 57.22mg/kg으로 焙燒 전에 비하여 약 11배 증가하였다. 육류의 DMA-N 함량은 焙燒 전 후, 가스불과 숯불에서 뚜렷한 변화가 없었다(Table 7).

DMA는 육류 중에 소량 함유되어 있는것에 비해 해산어류에 다량으로 광범위하게 분포되어 있으며, 대체로 함량이 많은 어종은 명태육에서 20.29mg/kg, 오징어육에 5.75mg/kg, 대구의 혈합육에서 2.7~6.8mg%로 보고되어 있고(金, 1978: Tokunaga, 1975), 安 등(1979)은 고등어를 0°C에 5일 저장시 생시료의 7배,

25°C에서 5일 저장시 25배 증가한다고 보고하고 있다. Kawamura 등(1971 a, b)은 식품 중의 2급아민의 분포에서 焙燒 중에 청어는 30.6mg/kg으로 생시료의 2.3배, 고등어는 24.3mg/kg으로 10배, 정어리는 48.6mg/kg으로 8배, 대구는 21.6mg/kg으로 2.6배, 돼지고기는 0.5mg/kg으로 2.9배, 소고기는 0.27mg/kg으로 3배 증가함을 보고하였으며, Matsui 등(1984 b)은 건오징어를 알루미늄 호일에 싸서 焙燒 하였을 경우 54.8mg/kg으로 1.4배 증가한다고 하였다. Ito 등(1971)은 식품요리 또는 가공에서 2급아민의 증가는 전구물질인 TMAO, betaine, choline이 있어 焙燒 중에 분해되어 TMA와 DMA를 생성한다고 했으며, 沸点(7°C)이 낮기 때문에 가열시간이 길면 TMAO가 분해되어 DMA를 생성하는데 그 일부는 휘산함으로 인하여 DMA가 감소한다고 하였다.

본 실험에서 焙燒 중 DMA-N 함량이 증가한 이유는 상술한 바와같이 가열에 의

Table 6. Changes of DMA-N contents in fishes during broiling process (mg/kg, dry basis)

Sample	Processing	DMA-N
Sea-bream	unbroiled	1.44
	broiled *	1.57
Filefish	unbroiled	5.74
	broiled	7.20
Squid	unbroiled	5.17
	broiled	57.22

* Samples were covered with aluminum foil and broiled with gas range.

Table 7. Changes of DMA-N contents in meats during broiling process
(mg/kg, dry basis)

Sample	Processing	DMA-N
Beef-ribs	unbroiled	0.26
	broiled ¹⁾	0.18
	charcoal broiled ²⁾	0.21
Pork-ribs	unbroiled	0.36
	broiled	0.22
	charcoal broiled	0.26
Chicken	unbroiled	0.60
	charcoal broiled	0.24
	charcoal broiled (without Al- foil)	0.02

1) Samples were covered with aluminum foil and broiled with gas range.

2) Samples were covered with aluminum foil and broiled with charcoal.

한 TMAO 및 TMA가 분해되어 DMA에 증가에 영향을 미친것으로 판단된다.

4. Nitrate-N 및 Nitrite-N 의 변화

어류 및 육류 焙燒 중 질산염 질소 및 아질산염 질소의 함량변화는 Table 8 및 Table 9 와 같다. 어류의 焙燒 전 질산염 질소는 4.40~7.66mg/kg이었고 焙燒 후 2.79~4.39mg/kg으로 감소하였는데 옥돔이 4.39mg/kg으로 焙燒 전에 비하여 약 1.7배 감소하였다.

아질산염 질소는 焙燒 후 2.17~6.58mg/kg으로 증가하였으며, 이 중 오징어가

4.3mg/kg으로 약 3배 증가를 보였다. 육류인 경우 질산염 질소는 焙燒 전 5.38~6.33mg/kg이었고, 焙燒 후 가스불과 숯불에서 모두 감소하는 경향을 보였으며, 아질산염 질소는 焙燒 후 0.70~3.18mg/kg으로 증가하는 경향을 보였다.

成 등(1985)은 식염을 첨가하여 염장 또는 가공하는 식품에는 질산염 혼입이 불가피하다고 하였고, 시판식염 10개 시료 중의 아질산염 질소와 질산염 질소를 분석한 결과 각각 불검출~3.4mg/kg, 1.0~31.7mg/kg의 범위라고 하였다. Fong과 Chan (1977)은 5종의 시판 염장어 중 질산염 질소는 6~40mg/kg, 아질산염 질소는 1~4mg/kg 이라 하였고, 李 등(1982)은 시판젓갈류의 질산염 질소함량은 0.74~13.81mg/kg 이고 아질산염 질소는 소량 검출되었으며 질산염 및 아질산염-N의 함량은 종류에 따라 차이가 많다고 하였다. 또한 Matsui 등(1984 b)은 건오징어를 가스불에서 焙燒하였을 때 焙燒 전 검출되지 않았던 아질산염 질소가 焙燒 후



Table 8. Changes of nitrate-N and nitrite-N contents in fishes during broiling process (mg/kg, dry basis)

Sample	Processing	Nitrate-N	Nitrite-N
Sea-bream	unbroiled	7.66	5.26
	broiled *	4.39	6.58
Filefish	unbroiled	4.40	1.10
	broiled	3.54	2.17
Squid	unbroiled	4.78	1.29
	broiled	2.79	4.30

* Samples were covered with aluminum foil and broiled with gas range.

Table 9. Changes of nitrate-N and nitrite-N contents in meats during broiling process (mg/kg, dry basis)

Sample	Processing	Nitrate-N	Nitrite-N
Beef-ribs	unbroiled	6.33	0.90
	broiled ¹⁾	4.40	3.18
	charcoal broiled ²⁾	4.92	0.70
Pork-ribs	unbroiled	8.66	1.08
	broiled	5.17	2.16
	charcoal broiled	6.68	1.54
Chicken	unbroiled	5.38	1.28
	charcoal broiled	3.95	1.97
	charcoal broiled (without Al-foil)	4.34	2.39

1) Samples were covered with aluminum foil and broiled with gas range.

2) Samples were covered with aluminum foil and broiled with charcoal.

1.03mg/kg으로 크게 증가함을 보고하였다.

본 실험에서 어류 및 육류 焙燒 중 질산염 질소는 감소하였고 아질산염 질소의 함량은 증가함을 보였는데 이는 질산염의 일부가 焙燒 중 가열에 의해 아질산염으로 환원된 것으로 추정된다. 육류에서 아질산염 질소의 함량은 숯불에서 보다 가스불에서 더 많은 함량을 나타내었는데 이것은 시료에 따른 焙燒시간과 焙燒 중 탈수현상에 의한 차이 때문이라고 추측된다

5. N-nitrosamine 의 함량변화

어류 및 육류 焙燒 중 N-nitrosamines의 함량변화는 Table 10 및 Table 11 과 같다.

각 식품에서 검출된 N-nitroso 화합물은 NDMA와 NDEA이었다(Fig.7). 焙燒 전 이들의 함량은 어류에서 NDMA가 8.0~41.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$, NDEA는 2.0~8.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 이었고 육류는 NDMA가 20.2~26.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$, NDEA는 3.0~3.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 을 나타내었다. 이들을 알루미늄 호일로 싸서 가스불과 숯불에서 焙燒하였을 때 N-nitrosamine 함량은 어류에서 3배 육류에서는 약 4배까지 감소하는 것을 볼 수 있었다. 그리고 숯불과 가스불을 비교했을 때 큰 차이는 없었지만 숯불에서 좀 더 낮은 함량을 보였다.

Matsui 등(1980)은 어류를 알루미늄 호일로 싸서 焙燒하였을 때 NDMA함량은 전갱이는 3.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 꽁치가 3.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 오징어는 14.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 청어는 2.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 이라

Table 10. Changes of N-nitrosamine contents in fishes during broiling process ($\mu\text{g}/\text{kg}$, dry basis)

Sample	Processing	NDMA	NDEA
File-fish	unbroiled	10.26	1.96
	broiled *	9.49	1.60
Sea-bream	unbroiled	41.63	8.13
	broiled	14.11	2.51
Squid	unbroiled	8.01	2.20
	broiled	9.77	1.16

* Samples were covered with aluminum foil and broiled with gas range.

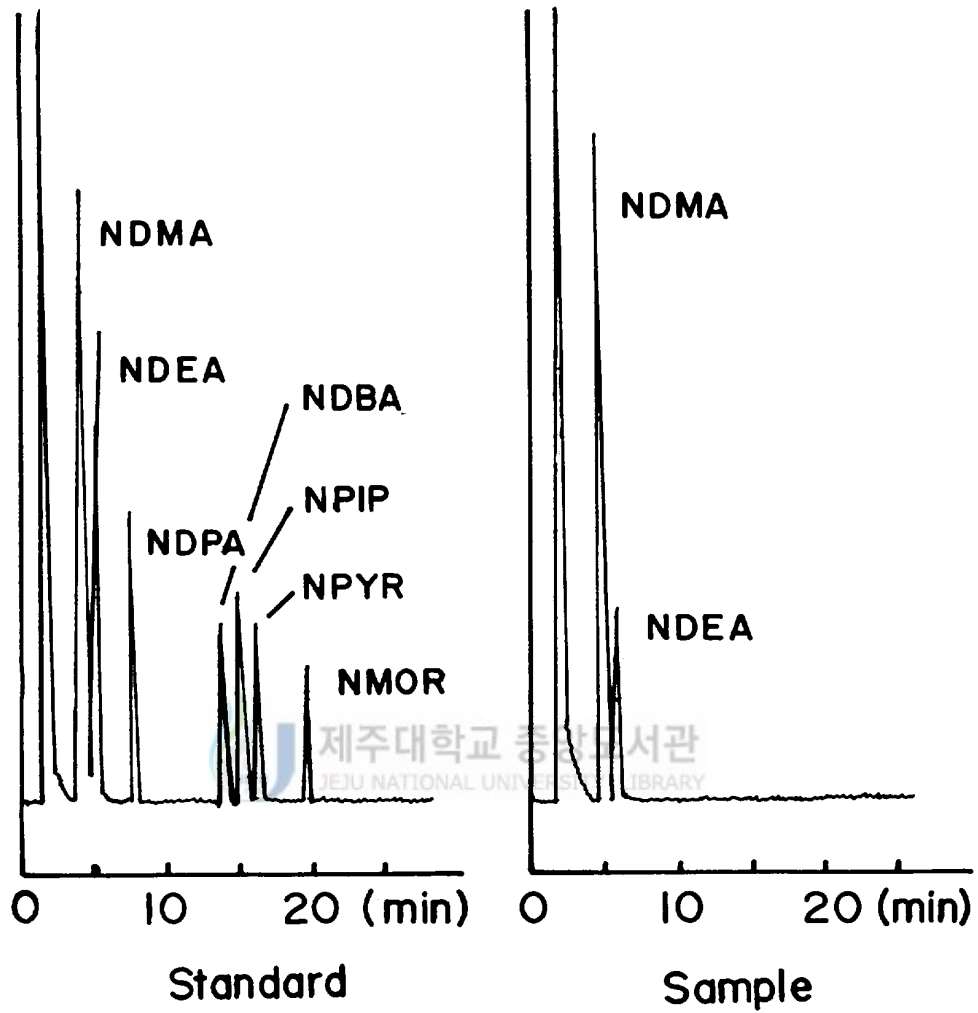


Fig. 7. Gas chromatograms of N-nitrosamines in authentic and broiled fishes, meats with GC-TEA.

Table 11. Changes of N-nitrosamine contents in meats during broiling process ($\mu\text{g}/\text{kg}$, dry basis)

Sample	Processing	NDMA	NDEA
Beef-ribs	unbroiled	26.67	3.33
	broiled ¹⁾	7.72	1.26
	charcoal broiled ²⁾	9.49	1.44
Pork-ribs	unbroiled	20.22	3.35
	broiled	20.90	3.02
	charcoal broiled	14.59	N.D ³⁾
Chicken	unbroiled	21.92	3.0
	charcoal broiled	5.87	1.22
	charcoal broiled (without Al-foil)	14.05	1.87

1) Samples were covered with aluminum foil and broiled with gas range.

2) Samples were covered with aluminum foil and broiled with charcoal.

3) Not detected.

하였다. 成 등(1985)은 굴비를 전자렌지, 연탄불, 후라이 팬에서 焙燒하였을 때, NDMA는 66.3~101.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$, NDEA가 9.1~25.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 그리고 NDPA는 14.3~29.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 이라 하였고, 焙燒방법 중 가장 적은 함량을 나타낸것은 전자렌지에서 焙燒하였을 때라고 보고하였다. Matsui 등 (1980, 1984 a)은 어육을 焙燒하는 동안에 N-nitrosamine이 생성되는 이유는 전자렌지, 가스불, 석유 연소시 유도된 NOx(nitrogen oxides)나 ethylnitrite 와 같은 화합물이 식품 중의 amine과 쉽게 반응하여 N-nitrosamine을 생성하기 때문이라고 하였고, 또한 N₂O₃, N₂O₄ 와 같은 nitro화 가스도 amine과 반응하여 N-nitrosamine을 생성 한다고 하였다.

Spiegelhalder 등(1980)은 맥주에서의 NDMA생성은 맥아 건조시 높은 가열에 의해

공기로 부터 NOx를 형성하기 때문이라 하였다. 그리고 식품요리 중 N-nitrosamine 생성에 관한 가열온도와 가열시간과의 관계에서 가열온도가 높을수록 그리고 가열시간이 길수록 N-nitrosamine 함량은 증가한다고 보고하고 있다(Matsui 등, 1984 a ; 成 등, 1985)

본 실험에서 생성된 N-nitroso 화합물은 NDMA, NDEA이었고, 육제품에서 많이 검출되는 NPYR, 成 등(1985)이 굴비 焙燒 중 검출한 NDPA는 검출되지 않았다.

상술된 보고들에 의하면 어류를 焙燒하면 가스 연소시 생성되는 nitro화 가스가 식품 중의 아민과 반응하여 쉽게 N-nitrosamine을 증가시킬 것으로 추정된다. 그러나 본 실험에서와 같이 어류 및 육류를 알루미늄 호일로 싸서 焙燒한 결과 N-nitrosamine 함량이 감소되었는데, 이것은 가스 연소시 생성되는 NOx 화합물이 알루미늄 호일로 인해 차단되어 식품 중의 아민과 반응하지 못한 때문인 것으로 판단된다. 그러나 육류에서 焙燒 전 낮은 amine 함량에도 불구하고 많은 양의 N-nitrosamine이 검출되었는데 그 이유는 정확히 밝히지는 못했으나, 이는 시료 제조시 불순물 혼입 혹은 기타 다른 원인물질이 있으리라 추측되며 이에 대한 더 많은 검토와 연구가 있어야 하겠다.

이상의 결과를 종합해 볼때 알루미늄 호일로 싸서 焙燒할 경우 어느 정도의 N-nitrosamine의 함량을 감소시킬수 있었고, 시료마다 어느 정도의 차이는 있었으나 가스불과 숯불에서 별 차이는 없었다.

IV. 要約

어류와 육류의 焙燒 中 N-nitrosamine과 그의 전구물질인 TMAO, TMA, DMA, nitrate 및 nitrite의 함량변화를 조사 하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. TMAO-N은 焙燒 후 어류에서 크게 감소하였으며, 육류에서는 뚜렷한 변화가 없었다. TMA-N은 焙燒 후 오징어가 5배, 옥돔이 4배 증가함을 보였다. 육류에서는 焙燒 전 후에 걸쳐 뚜렷한 변화는 없었다.
2. DMA-N은 배소 후 어류에서 모두 증가 하였는데 이중 오징어가 57.2mg/kg으로 가장 많이 증가 하였다. 육류에서는 焙燒 전 후 뚜렷한 변화가 없었다.
3. Nitrate-N은 어류 및 육류에서 焙燒 후 감소함을 보였는데 그 함량은 2.8~mg/kg 및 4.0~6.7mg/kg이었다.
Nitrite-N은 어류 및 육류에서 焙燒 전에 비해 증가 하였는데, 그 함량은 2.2~6.6mg/kg 및 0.7~3.2mg/kg이었다.
4. 어류 및 육류에서 검출된 N-nitrosamine은 NDEA와 NDMA이었다.
焙燒 후 어류의 NDMA는 9.5~14.1µg/kg, NDEA는 1.2~2.5µg/kg, 육류는 NDMA가 5.9~20.9µg/kg, NDEA 가 0.0~3.0µg/kg으로 어류 및 육류에서 모두 감소하였다.

V. 參考文獻

- Amano, K. and K. Yamada, 1964, A biological formation of formaldehyde in the muscle tissue of gadoid fish. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, 30, 430-435.
- 安芳遠, 1988, 天然食品成分에 의한 發癌性 니트로사민 生成抑制作用. 釜山水產大學 大學院 碩士學位論文.
- 安哲佑·崔守安·朴榮浩, 1979, 赤色肉 魚類의 貯藏 및 加工中の amine類의 變化. (1) 고등어, 전어, 정어리 貯藏 및 乾製品의 DMA와 TMA 含量. *韓水誌*, 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.
- Brunnemann, K.D., L. Genoble and D. Hoffmann, 1985, N-nitrosamines in chewing tobacco : An international comparison. *J. Agric. Food Chem.*, 33(6), 1178-1181.
- Castegnaro, B., B. Pignatelli. and E.A. Wallker, 1981, Analysis of volatile N-nitrosamines in commercial drugs. *Fd. Cosmet. Toxicol.*, 19, 489-491.
- Drukery, H., R. Preussermann, S. Ivankovis and D. Schmahl, 1967, Organotrope carcinogene wirkungen bei 65 verschiedenen N-nitroso-verbindungen a BD-Ratten. *Z. Krebsforsch*, 69, 103-201.

- 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 VI. Trimethylamine oxide content of fish and marine invertebrates. *J. Fish Res. Bd. Canada*, 8(5), 314-324.
- Ender, F., G. Harve, A. Helgebostad, N. Koppang, R. Madson and L.Ceh, 1964, Isolation and identification of a hepatotoxic factor in herring meal produced from sodium nitrite preserved herring. *Die Naturwissenschaften*, 24, 637-638.
- 遠藤金次・藤田眞夫・清水 亘, 1963, 水産動物肉に関する研究-XX. イカ肉中の遊離アミノ酸, トリメキルアミノキサイドおよびベタインについて. *日本水誌*, 29, 366-370.
- Fan, T.Y., U. Goff, L. Song, D.H. Fine, G.P. Arsenault and K. Biemann, 1977, N-nitrosodimethylamine in cosmetics lotions and shampoos. *Fd. Cosmet. Toxicol.*, 15, 423 - 430.
- Fiddler, W., J.W. Pensabene, R.C. Doerr and A.E. Wassermann, 1972, Formation of N-nitrosodimethylamine from naturally occurring quaternary ammonium compounds and tertiary amines. *Nature*, 236, 307.
- Fiddler, W., R.C. Doerr, J.R. Ertel and A.E. Wassermann, 1971, Gas-liquid chromatographic determination of N-nitrosodimethylamine in ham. *J. AOAC*, 54(5), 1160-1163.
- Fong, Y.Y. and W.C. Chan, 1977, Nitrate, nitrite, dimethylnitrosamine and N-nitrosopyrrolidine in some chinese food products. *Fd. Cosmet.*

- Toxicol.*, 15, 143- 149.
- Fruend, H.A., 1937, Clinical manifestations and studies in parenchymatous hepatities. *Ann. Intern. Med.*, 10, 1144-1155.
- Gough, T.A., M.F. McPhail, K.S. Wedd., B.J. Wood and R.F. Coleman, 1977, An examination of some foodstuffs for the presence of volatile nitrosamines. *J. Sci. Fd. Agric.*, 28, 345-351.
- Griciute, L., 1978, Carcinogenicity of N-nitroso compounds and their possible role in the development of human cancer : Environmental carcinogens selected methods of analysis. *IARC. Lyon. Scientific Publication*, 16, 3 - 7.
- Grontnger, H.S., 1959, The occurrence and significance of trimethylamine oxides in marine animals. Special scientific report - fisheries. U.S.Fish and Service No.333, 22.
- 橋本芳郎・岡市友利, 1957, トリメチルアミンオキシドの定量法について- Dyer法の検討. *日本誌*, 23(5), 269-272.
- Hotchkiss, J.H., A.J. Vecchio and H.D. Ross, 1985, N-nitrosamine formation in fried-out bacon fat : Evidence for nitrosation by lipid-bound nitrite. *J. Agric. Food Chem.*, 33, 5 - 8.
- 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.
- Huang, D.P., J.H.C. Ho., K.S. Webb., B.J. Wood and T.A. Gough, 1981, Vola-

- tile nitrosamines in salt-preserved fish before and after cooking. *Fd. Cosmet. Toxicol.*, 19, 167-171.
- Hughes, R.B., 1959, Chemical studies on the herring, *Clupea harengus* I. Trimethylamine oxide and volatile amines in fresh, spoiling and cooked herring flesh. *J. Sci. Food Agr.*, 10, 431-436.
- 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.
- 石橋 亨・高火田京二・田邊弘也・河端俊治, 1981, 食品中の微量 亞硝酸の定量法. 日本食品衛生學會誌 第41回 學術發表會, No.39.
- Ishiwata, H., A. Tanemura and M. Ishidata, 1975, *In vitro and in vivo* formation of dimethylnitrosamine by bacteria isolate from human saliva. *J. Food Hyg. Soc.*, 16(4), 234-239.
- Ito, Y., H. Sakuta, H. Takada. and A. Tanimura, 1971, Studies on nitrosamines in foods(VI). *J. Food Hyg. Soc.*, 12(5), 404-407.
- Iyengar, J.R., T. Panalaks, W.F. Miles and N.P. Sen, 1976, A survey of fish products for volatile N-nitrosamines. *J. Sci. Agric.*, 27, 527-530.
- Johnston, J.J., H.A. Ghanbari, W.B. Wheeler and J.R. Kirk, 1983, Lipid composition of brown shrimp. *J. Food Sci.*, 48, 33-36.
- Juhasz, L., M.J. Hill, G. Nagy, 1980, Possible relationship between nitrate in drinking water and incidence of stomach cancer. IARC 6th International meeting on N-nitroso compounds, 619-623.

- Kalatzis, E. and J.H. Ridd, 1966, Nitrosation, diazotisation, and deamination XII. The kinetics of N-nitrosation of N-methylaniline. *J. Chem. Soc.*, 529-534.
- 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
- Karabatsos, G.J. and R.A. Taller, 1964, Structural studies by nuclear magnetic resonance IX. Configuration of N-nitrosamines. *J. Chem. Soc.*, 20, 4373-4378.
- Kawabata, T., 1953, Studies on the trimethylamine oxide reductase-1. Reduction of trimethylamine oxide in the dark muscle of pelagic migrating fish under asptic condition. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, 19, 505-512.
- 河端俊治・石橋 亨, 1974, 第2級アミンの検出と定量 : 齋藤恒星 内山均 梅本滋
河端俊治編, 水産生物化学 食品学实验书, 恒星社厚生阁, 東京, pp. 306-309.
- 河端俊治・石橋 亨, 1974, 亞硝酸根の検出及び定量 : 齋藤恒星 内山均 梅本滋
河端俊治編, 水産生物化学 食品学实验书, 恒星社厚生阁, 東京, pp. 315-319
- 河端俊治・中村昌道・松居正己・石橋 亨, 1974, 水産加工食品中の 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, J. Uibu, H. Ohshima, M. Matsui, M. Hamano, H. Tokiwa, 1980,

- Occurrence, formation and precursors of N-nitroso compounds in the Japanese diet. *IARC Scientific Publications* No. 31, 481-491.
- Kawamura, T., K. Sakai, F. Miyazawa, H. Wada, Y. Ito and A. Tanimura, 1971 a, Studies on nitrosamines in foods (IV). *J. Food Hyg. Soc.*, 12(3), 192-197.
- Kawamura, T., K. Sakai, F. Miyazawa, H. Wada, Y. Ito and A. Tanimura, 1971 b, Studies on nitrosamines in foods(V). *J. Food Hyg. Soc.*, 12(5), 394-398.
- Keefer, L.K. and P.P. Roller, 1973, N-nitrosation by nitrite ion neutral and basic medium. *Science*, 181, 1245-1247.
- 金美成·高武錫·權泰英, 1985, 在來 간장뎃 熟成中 食鹽濃度와 nitrate含量에 따른 nitrosamine 關聯物質의 變化. *한국식품과학회지*, 13(3), 291-306.
- 金章亮, 1978, 食品中の 第二及 amine에 關한 研究(I). 魚肉中の dimethylamine 의 含量. *韓水誌*, 11(1), 9-12.
- 金洙賢·康淳拜·李應昊, 1990, 자리젓중 N-nitrosamine 生成에 관한 연구. *韓國營養食糧學會誌*, 19(1), 65-72.
- 金洙賢·李應昊·河端俊治·石橋 亨·遠藤隆和·松居正己, 1984, 김치 熟成中 N-nitrosamine의 生性要因에 관한 研究. *韓國營養食糧學會誌*, 13(3), 291-306.
- 金成洙, 1990, 오징어젓 熟成 중 N-nitrosamine의 生成에 관한 研究. *濟州大學 校 大學院 碩士學位論文*.

- Ko, Y.S., 1979, Studies on relation of nitrate and nitrite contents in Korean foods and human saliva. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 11(3), 147-152.
- 國崎直道·松浦宏之·林 誠, 1977, Trimethylamine-N-oxide と食品衛生學的 研究. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, 43(11), 1287-1292.
- 李應昊·金世權·錢重均·鄭淑鉉·車庸準·金洙賢·金敬三, 1982, 시판 젓갈류와 채소류중의 질산염 및 아질산염含量. *韓水誌*, 15(2), 147-153.
- Lehninger, A.L., 1982, Principles of biochemistry. Worth Publishers, Inc., New York, p. 384.
- Lijinsky, W. and M. Singer, 1974, Formation of N-nitrosamine from tertiary amines and nitrus acid. In " Nitroso compounds in the environment" Ed. by Pogovsk, P. and E.A. Walker. Lyon, *IARC. Scientific Publication No. 14*, pp. 111- 116.
- Magee, P.N. and J.M. Barnes, 1956, The production of malignant primary hepatic tumours in the rat by feeding dimetylnitrosamine. *Br. J. Cancer*, 10, 114-122.
- Matsui, M., H. Ohshima, and T. Kawabada, 1980, Increase in the Nitrosamine content of several fish products upon broiling. *Bull. Japan Soc. Sci. Fish.*, 46(5), 587-590.
- Matsui, M., T. Ishibashi, and T. Kawabata, 1984 a, Effect of Broiling Temperatures on the formation of N-nitrosodimethylamine from dried squid products. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, 50(1), 151-154.
- Matsui, M., T. Ishibashi, and T. Kawabada, 1984 b, Precursors of N-nitroso-

- dimethylamine formed in dried squid upon broiling. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, 50(1), 155-159.
- 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·赤羽義章·大藪未知, 1972, 肉製品の鹽漬に關する研究. *日本水誌*, 38, 1383-1389.
- 文範珠·金福成·李載寬·禹相奎, 1973, 식품중의 nitrosamine에 관한 연구 (第1報) 1. 食品中の 窒酸鹽 및 亞窒酸鹽의 含量. *國立保健研究院報*, 10, 277-283.
- 吳昌環, 1988, 고등어 鹽藏 中 N-nitrosamine 生性 및 N-nitrosodimethylamine의 突然變異 誘發性. 濟州大學校 大學院 碩士學位論文.
- 大塚 滋·富永哲諺·岡田父子·加藤育代, 1968, 水産物貯藏中のトリメチアミノオキサイド含量の變化と鮮度判定法. *東洋食品工業短大研報*, 8, 313-320.
- Panalaks, T., J.R. Lyengar, B.A. Donaldson, W.F. Miles and N.P. Sen, 1974, Further survey of cured meat products for volatile N-nitrosamines. *J. AOAC*, 57, 806-812.
- 朴榮浩·崔守安·安哲佑·梁永基, 1981, 赤色肉 魚類의 貯藏 및 加工中の amine 類의 變化. 2. 콩치, 삼치 鹽藏 및 DMA와 TMA 含量. *韓水誌*, 14(1), 7-14.
- Rhoades, J.W. and D.E. Johnson, 1972, N-diethylnitrosamine in Tobacco smoke condensate. *Nature*, 235, 307-308.
- 柳炳浩·李宗哲·李應昊, 1974, 魚肉 熱處理 加工中の dimethylamine의 變化. *韓水誌*, 7(3), 115-120.

- Sen, N.P., 1972, The evidence for the presence of dimethylnitrosamine in meat products. *Fd. Cosmet. Toxicol.*, 10, 219-223.
- Sen, N.P., D.C. Smith and L.Schwinger, 1969, Formation of N-nitrosamines from secondary amines and nitrite in human and animal gastric juice. *Fd. Cosmet. Toxicol.*, 7, 301-307.
- Spiegelhalder, B., G. Eisenbrand and R. Preussmann, 1980, Occurrence of volatile nitrosamines in foods : A survey of the west german market. IARC 6th international meeting on nitroso compounds. 467-477.
- Spinelli, J. and B. Koury, 1979, Nonenzymic formation of dimethylamine in dried fishery products. *J. Agric. Food Chem.*, 27(5), 1104-1108.
- 成洛珠, 1985, 굴비 加工中 N-nitrosamine의 生成에 關한 研究. 高麗大學校 大學院 博士學位論文.
- 成洛珠·梁漢喆·李周熹, 1982, 醃製食品中 N-nitrosamine에 關한 研究. 第1報 : 市販 젓갈중의 N-nitrosamine. 慶尙大 論文集 (理工系篇), 21(2), 145-150.
- Tannenbaum, S.R., M. Weisman and D. Fett, 1976, The effect on nitrate intake on nitrite formation human saliva. *Fd. Cosmet. Toxicol.*, 14, 549-552.
- 徳永俊夫, 1970, 魚類血合肉のトリメチルアミンオキサイドなうびにその分解 I. 普通肉と血合肉におけるTMAO, DMAの含量. 日本誌, 36(5), 502 - 509.
- Tokunaga, T., 1975, On the thermal decomposition of trimethylamine oxide in muscle of some marine animals. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, 41(5

-), 535-546.
- Turkki, P.R., 1978, CRC Handbook Series in Nutrition and Food : Nutritional Disorders III. CRC Press, Inc., pp. 45-53.
- White, J.W., 1976, Relative significance of dietary sources of nitrate and nitrite. *J. Agr. Food Chem.*, 24, 202.
- 山田金次郎, 1968, 魚介類におけるトリメチルアミンオキシドの分解. 日水誌, 34(6), 541-551.
- Yamagata, M., Horimoto, S. and C. Nagaoka, 1968, On the distribution of trimethylamine oxide in the muscle of yellow fin tuna. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish*, 34(4), 344-350.
- 禹順子, 1985, 食品中の 아질산鹽과 N-Nitrosamine에 관한 考察. 대한가정학회지, 23(3), 85-101.



謝 辭

본 논문이 완성되기까지 성심껏 지도하여 주신 宋大鎭 교수님, 姜永周 교수님, 河璣煥 교수님, 金在河 교수님, 高榮煥 교수님들께 진심으로 감사를 드리오며, 항상 격려와 조언을 주셨고 현재 미국 코넬 대학에서 연수중인 金洙賢 교수님께도 깊은 감사를 드립니다.

또한 주위에서 물심양면으로 도움을 준 康東燮 선생님, 金昌龍 선생님, 金孝宣 선배님, 金忠熙 후배, 그리고 논문이 나오기 까지 함께 고생한 食品化學 實驗室 후배들과 실험에 큰 도움을 주신 國立保健院의 金準煥 과장님과 손문기 연구원께도 깊은 감사를 드립니다.

끝으로 학업을 마칠 수 있도록 도와주신 부모님, 누님, 형님, 동생과 저를 격려하여 주신 모든분들과 이 기쁨을 함께 나누고 싶습니다.