J. Fd Hyg. Safety 17(2), 94–100 (2002)

김치 및 젓갈류의 인공소화시 N-Nitrosamine의 생성

김경란 · 신정혜 · 이수정 · 강현희 · 김형식 · 성낙주†
경상대학교 식품영양학과, 농업생명과학연구원

The Formation of N-Nitrosamine in Kimchi and Salt-fermented Fish Under Simulated Gastric Digestion

Kyung-Ran Kim, Jung-Hye Shin, Soo-Jung Lee, Hyun-HI Kang
Hyung-Sik Kim and Nak-Ju Sung†
Dept. of Food and Nutrition, Institute of Agriculture & Life Science, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

ABSTRACT – This work was performed in order to examine the effect of nitrite, thiocyanate and ascorbic acid on formation of N-nitrosamine(NA) in kimchi, fermented anchovy and shrimp under simulated gastric digestion, *in vitro*. The contents of nitrate were 10.7~24.5 mg/kg in kimchi, 1.5~5.6 mg/kg in fermented anchovy, 1.0~2.0 mg/kg in fermented shrimp and those of nitrite were average 0.3 mg/kg in all analyzed samples. Dimethylamine and trimethylamine contents were 4.9~15.4 mg/kg, 0.6~0.8 mg/kg in kimchi, 3.3~4.0 mg/kg, 1.9~2.8 mg/kg in fermented anchovy, 30.3~177.9 mg/kg, 4.4~21.3 mg/kg in fermented shrimp, respectively. The contents of N-nitrosodimethylamine(NDMA) were in the range of 0.8~6.9 μg/kg in kimchi, 0~1.2 μg/kg in fermented anchovy and 0~0.9 μg/kg in fermented shrimp. After simulated gastric digestion, NDMA was increased about 1.5 times in all sample. In every nitrite added samples, the contents of NDMA were increased by 183.1 times in fermented shrimp and were detected 192.4 μg/kg and 220.9 μg/kg when it was treated with 4 mM and 8 mM of nitrite, respectively. NDMA, when above samples were added 8 mM nitrite and 6.4 mM thiocyanate, was increased about 1.5 times than control samples. The formation of NDMA was inhibited by 49.9~92.4% in all samples added 12.8 mM ascorbic acid compared with the control sample.

Key words □ N-Nitrosamine, Nitrite, Thiocyanate, Ascorbic acid

식품을 비롯하여 우리들의 생활환경에 널리 분포되어 있는 N-nitrosamine(NA)의 일종인 N-nitrosodimethylamine(NDMA)이 1956년 Megee와 Barnes의 동물실험에 의해 간암을 일으킨다는 보고가 있은 이후부터 병리학적 및 생화학적인 측면에서 니트로소 화합물에 관한 연구가 활발하게 이루어지게 되었다[1]. 이러한 일련의 연구결과 약 300여종의 니트로소 화합물 중 90% 이상이 동물에 암을 일으킴이 밝혀지게 되었다[2,3]. NA가 실험동물에 대하여 암을 유발한다는 것이 명확하게 밝혀졌음에도 불구하고 사람에 대하여 암을 일으킨다는 직접적인 증거는 아직도 불충분하지만 사람은 음식물의 섭취 혹은 섭취한 음식물을 통하여 생체내에서 생성되는 니트로소 화합물에 의해 일생을 통해서 최소량이라도 NA에 노출될 수 밖에 없는 실정이다[4].

NA는 각종 아민류와 nitrite, nitrate, nitrous acid 및 nitrite ion과의 상호 반응에 의하여 생성되는데, 아민류는 식품 중에 비교적 널리 분포되어 있으며 특히 어패류에 그 함량이 높고[5,6] 질산염이나 아질산염은 양배추, 상추, 무 및 시금치 등의 채소류에 함량이 높으며[7], 또 질산염은 타액에도 소량이 함유되어 있을 뿐만아니라[8] 일부 지역에서는 식수중에 10 μg/L이상 함유되어 있다는 보고도 있다[9]. 전구체들의 니트로소화는 pH에 의존적이며, 아질산염의 농도의 제곱에 비례하고 아민의 농도에 비례하며 아민의 염기도와는 역의 상관관계가 있다[10].

니트로소화 반응의 억제는 일반적으로 전구체의 일종인 아민과 경쟁적으로 반응하거나 혹은 니트로소화 물질을 빠르게 파괴하거나 또는 그들의 활성을 감소시킴으로서 생활환경이나 식품 중에 최소화하여 완전히 방어한다[11]. 니트로소화 반응의 저해제로는 carotenoids, ascorbic acid 및 α-tocopherol 등의 비타민을 들 수 있고, cysteine, glutathion, methionine과 같은 황화합물, catechol, cinnamic acid, gallic acid, tannin 등과 같은 페놀화합물, alcohol, caffeine,

†Author to whom correspondence should be addressed.

sorbic acid, carbohydrate 등의 miscellaneous compounds 등이 있는데 이들은 각기 농도와 반응조건에 따라 니트로소화를 저해 혹은 촉매시킨다[12-16]. 본 실험에서는 우리나라의 대표적인 발효식품인 배추김치와 젓갈류에 인공타액 및 위액을 혼합하여 *in vitro*상에서 소화시킴에 따라 이들 식품의 섭취 후 체내에서 생성될 수 있는 NA의 량을 예측하며 아질산염, thiocyanate 및 아스코르브산의 농도가 생체내 NA의 생성과 억제에 미치는 영향을 분석하였다.

재료 및 방법

재료

배추김치와 젓갈류는 진주시내 일원의 가정에서 제조된 것과 수퍼마켓에서 시판품을 구입하여 마쇄한 후 −40°C 냉동고에 보관하면서 분석용 시료로 사용하였다.

인공소화용 시료의 조제

25 g의 시료에 인공타액 10 ml를 혼합하여 37°C에서 5분간 유지시키고 이어서 인공위액 40 ml를 가한 후 3N HCl로 pH 2.5로 조정하여 37°C에서 2시간 동안 유지시킨 후 NA 분석용 시료로 사용하였다. 이때 사용한 인공타액 및 위액의 조성은 Table 1과 같다.

아질산염, thiocyante 및 아스코르브산의 첨가가 NA의 생성에 미치는 영향

Table 1. Composition of simulated saliva and gastric juice

Ingredient	Contents
Saliva	
Calcium(mEq/L)	3.1
Chloride(mEq/L)	15.5
Phosphate, inorganic(mEq/L)	4.8
Potassium(mEq/L)	14.1
Sodium(mEq/L)	17.4
Ammonia(mM)	3.5
Glucose(mg/L)	196.0
Urea(mg/L)	88.0
α-Amylase(units/ml)	100.0
Lysozyme(units/L)	670.0
pH	6.7
Gastric juice	
Calcium(mEq/L)	3.6
Potassium(mEq/L)	11.6
Sodium(mEq/L)	49.0
Free HCl(mEq/L)	57.5
Total Chloride(mEq/L)	119.0
Pepsin(units/ml)	36.4
pH	2.0

NA 생성과 관련이 있는 인자의 영향을 분석하기 위하여 시료 25 g에 각각 1, 4, 8 mM의 농도로 아질산염을 가하여 상기와 동일한 방법에 따라 인공소화시켰고, 8 mM의 아질산염과 thiocyanate를 각각 1.6, 3.2, 6.4 mM 농도로 첨가하여 인공소화 시킨 후 NA를 정량하여 아질산염과 thiocyanate의 영향을 분석하였다. 아스코르브산이 NA 생성에 미치는 영향을 분석하기 위하여 아질산염과 thiocyanate를 각각 8 mM과 6.4 mM 농도로 첨가하여 제조한 인공타액에 아스코르브산을 각각 3.2, 6.4 및 12.8 mM의 농도로 첨가하여 상기와 같이 인공소화시켜 NA를 분석하였다.

pH, 질산염·아질산염 및 dimethylamine(DMA)·trimethylamine(TMA)의 정량

pH는 pH meter(ORION, 410A+)로 측정하였으며, 질산염 및 아질산염은 Len Kamn 등[17]의 방법에 따라 정량하였다. DMA 및 TMA는 시료 약 5 g을 정평하여 50 ml의 isopropanol을 가한 후 균질화하여 30분간 방치한 다음 isopropanol로써 100 ml로 만들어 여과한 여액의 일부를 gas chromatography(GC, Hewlett packard 5890 series II)로 분석하였다. 이때 칼럼은 chromosorb 103을 충진한 φ 2 mm × 3 m glass column을 사용하였으며 injection port는 180°C, 칼럼 온도는 130°C, 질소가스의 유속은 분당 40 ml로 하고 FID 검출기를 사용하였으며 온도는 250°C로 하였다. DMA 및 TMA의 함량은 표준물질을 농도별로 동일조건의 GC에 주입하여 얻은 검량선으로부터 정량하였다.

N-Nitrosamine(NA)의 분석

Sung 등[18]의 방법에 따라 약 25g의 시료를 정평하여 내부표준물질로 1.0 ml의 N-nitrosodipropylamine(NDPA, 1.54 μg/kg)을 가하여 증기발생장치에서 증류물이 150 ml가 될때까지 추출하였다. 이 증류물을 dichloromethane(DCM 60 ml)으로 3회 추출한 다음 모두 합해서 60°C의 항온수조에서 Kuderna-Danish 장치를 이용하여 4 ml로 농축시킨 후 질소가스로 1 ml까지 농축하여 gas chromatography-thermal energy analyzer (GC-TEA)를 이용하여 NA를 분석하였다. GC-TEA 분석조건은 10% Carbowax 20M/80~100 chromosorb WHP로 충전한 칼럼을 사용하였고, He 가스의 유속은 분당 25 ml, oven 온도는 140~180°C(5°C/min), injection port의 온도는 110°C, pyrolizer 온도는 550°C, interface 온도는 200°C, 산소 압력은 1.9 torr로 하였다. 7종의 표준물질 혼합액을 동일조건에서 분석하여 머무름 시간의 비교 및 co-injection을 통하여 NA를 분석·동정하였다.

Table 2. The contents of pH, nitrate, nitrite, DMA and TMA in kimchi, fermented anchovy and shrimp

Sample	No. of samples	pH	NO_3(mg/kg)		NO_2(mg/kg)		DMA(mg/kg)		TMA(mg/kg)	
			Range	Average	Range	Average	Range	Average	Range	Average
Kimchi	7	4.1~5.7	10.7~24.5	18.5	0.3~0.5	0.3	4.9~15.4	10.8	0.6~0.8	0.7
Fermented anchovy	6	5.0~5.8	1.5~5.6	3.3	0.2~0.4	0.3	3.3~4.0	3.6	1.9~2.8	2.2
Fermented shrimp	5	6.8~7.4	1.0~2.0	1.6	0.1~0.4	0.3	30.3~177.9	95.6	4.4~21.3	10.2

결과 및 고찰

pH, 질산염 · 아질산염 및 DMA · TMA의 함량

시료의 pH, 질산염 · 아질산염, DMA 및 TMA의 함량은 Table 2와 같다. 질산염은 김치에서 10.7~24.5 mg/kg으로 가장 높은 함량이었고 아질산염은 모든 시료에서 0.1~0.5 mg/kg으로 시료간의 차이가 적었으며 평균함량은 0.3 mg/kg으로 모두 동일하였다.

권[19]은 시판김치 10종의 질산염 및 아질산염을 분석한 결과 김치의 종류에 따라 그 함량 차이가 크며 질산염은 25.0~92.0 mg/kg, 아질산염은 0.25~0.68 mg/kg의 범위라고 보고하였다. 이는 본 실험결과에 비해 다소 높은 함량인데 질산염 및 아질산염의 함량은 질소비료의 사용량, 일조량 및 제초제의 사용여부 등에 따라 달라지고[20], 같은 식물이라도 식물 개체에 따라 함량이 달라지는 것으로 보고되어 있다[21].

DMA 및 TMA의 함량은 새우젓에서 각각 평균 95.6 mg/kg과 10.2 mg/kg으로 다른 시료에 비해 월등히 높았으며 시료간의 함량차도 심하여 DMA의 경우 최저 함량은 30.3 mg/kg인데 반해 최고 177.9 mg/kg이 함유된 시료도 있었다. 반면 멸치젓에서는 DMA와 TMA는 각각 3.6 mg/kg과 2.2 mg/kg으로 그 함량이 낮았으며 시료간의 차이도 적었다.

임 등[22]은 DMA 함량이 멸치젓은 5.05 mg/kg, 새우젓은 2.59 mg/kg으로 멸치젓에서 더 많은 양이 검출되었다고 보고하였고, 명란젓에서는 21.80 mg/kg이 검출되어 젓갈류 중 가장 높은 함량을 보였다고 하였다. 김[23]은 멸치 및 새우젓 숙성 중 DMA의 함량변화에 대하여 멸치젓은 담금 직후 11.8 mg/kg이었던 것이 숙성 110일 후에는 39.9 mg/kg으로 약 3.4배 증가하였으며, 새우젓은 27.5 mg/kg에서 451.2 mg/kg으로 15.2배 증가하였고 멸치젓보다 새우젓에서 DMA 함량이 더 높게 검출되었다고 하였는데 이는 본 실험과 유사한 결과였다.

김치 및 젓갈류 중의 NA 함량

김치 7점, 멸치젓 6점 및 새우젓 5점 중의 NA를 분석한 결과 NDMA 만이 검출되었으며 내부표준물질인 NDPA의 평균 회수율은 89.9% 였다(Table 3). NDMA는 김치에서는 0.8~6.9 μg/kg의 범위였으며, 멸치젓은 총 6점의 시료 중 2점에서는 검출되지 않았고 나머지 시료에서는 흔적량~1.2 μg/kg(평균 0.5 μg/kg), 새우젓은 총 5점 중 1점에서는 검출되지 않았고 흔적량~0.9 μg/kg(평균 0.6 μg/kg)의 범위로 정량되었다.

Table 3. The levels of N-nitrosamine in kimchi, fermented anchovy and shrimp

Samples		Sample source	Levels of NDMA (μg/kg)	Recovery of NDPA(%)
Kimchi	A	Home made	0.8	83.3
	B	Home made	3.6	91.7
	C	Home made	3.6	100.0
	D	Home made	6.9	92.7
	E	Marketing	3.1	75.0
	F	Marketing	4.2	83.3
	G	Marketing	1.1	76.2
Fermented anchovy	A	Home made	<0.5	91.9
	B	Home made	0.7	100.0
	C	Home made	<0.5	98.2
	D	Marketing	1.2	89.2
	E	Marketing	ND*	92.6
	F	Marketing	ND	90.6
Fermented shrimp	A	Marketing	0.8	93.3
	B	Marketing	<0.5	84.4
	C	Marketing	0.7	89.7
	D	Marketing	0.9	96.3
	E	Marketing	ND	98.3

* ND : not detected

김 등[24]은 김치숙성 중 NDMA는 3~45 μg/kg이었고 숙성 80일에 최고값을 보이며 숙성 60, 80 및 90일째 시료에서는 N-Nitrosodiethylamine(NDEA)도 흔적량으로 나타난다고 보고하였으며, 김치숙성 중 NDMA는 숙성 말기에 미량 검출되며 젓갈첨가 김치에서 숙성 6주에 0.044 mg/kg이 검출되었다는 보고[25]도 있다. 이들 실험결과와 본 실험결과와의 NDMA 함량차이는 김치제조용 원료의 생산지와 숙성 기간이 서로 상이하며 특히 김치는 여러 재료를 혼합하여 만들어지기 때문에 이들 재료에 의한 숙성 조건에 따라 관여하

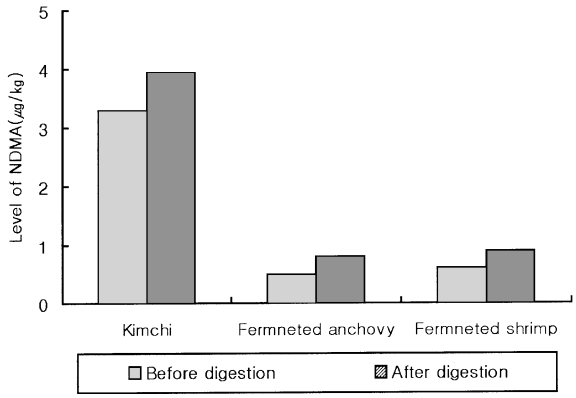

Fig. 1. N-nitrosamine formation in kimchi, fermented anchovy and shrimp under simulated gastric digestion.

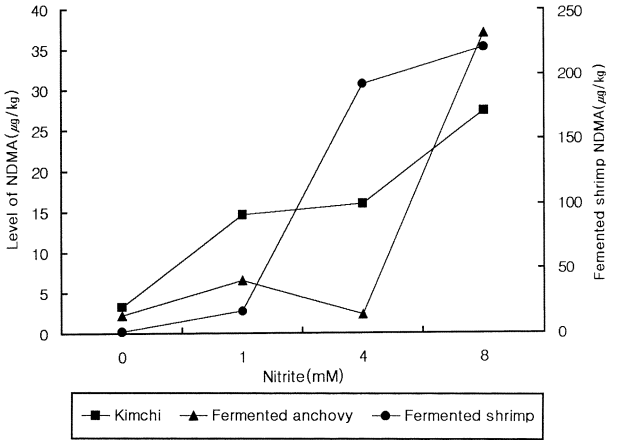

Fig. 2. Effects of nitrite on N-nitrosamine formation in kimchi, fermented anchovy and shrimp under simulated gastric digestion.

는 미생물이 다양하기 때문으로 판단된다.

김[23]은 멸치젓과 새우젓의 NA 함량은 숙성 100일 후까지 흔적량에 불과하였으나 젓갈은 그 자체만으로 섭취하기 보다는 김치류에 첨가하거나 양념 등을 첨가하여 다양한 형태로 섭취하므로 젓갈 이외의 성분과 반응하여 니트로소화반응을 일으킬 가능성이 매우 높다고 하였으며, 젓갈류 중 NA의 생성 가능성에 대하여 성 등[26]은 젓갈 제조시에 첨가하는 식염 중에는 소량의 질산염이 함유되어 있는데, 이것이 숙성 중에 증식한 미생물이 생산하는 환원질소에 의하여 아질산을 생성할 수 있다는 점과 젓갈 중 TMA 및 DMA 함량이 높다는 점 등을 지적하였다.

김치 및 젓갈류의 인공소화시 NA의 생성

Fig. 1은 시료의 인공소화 전후 NDMA 함량을 비교한 것으로 인공소화 후에 NDMA는 김치에서 1.2배, 멸치젓에서 1.6배, 새우젓에서 1.5배가 증가된 것으로 나타나 이들 식품은 섭취 후 인체내에서도 NDMA 생성이 가능하리라 추정된다.

In vitro 상에서의 실험결과를 토대로 사람의 위액내에서 아질산과 아민으로부터 니트로소화가 가능하다는 주장이 제기되었다[27,28]. 이후 Fine 등[29]은 베이컨, 시금치, 토마토, 샌드위치, 맥주 등을 섭취한 후 혈 중 NDMA 및 NDEA의 농도가 높아졌는데 이는 식품속에는 없던 이들 물질이 생체내에서 형성되었기 때문이라 하였고 이를 통해 인체 내에서 니트로소화가 이루어지고 있음을 증명하였다. 또한 Gough 등[30]도 비슷한 실험에서 혈중 NDMA가 증가한다는 것을 확인하였다.

아질산염, thiocyante 및 아스코르브산의 첨가가 NA의 생성에 미치는 영향

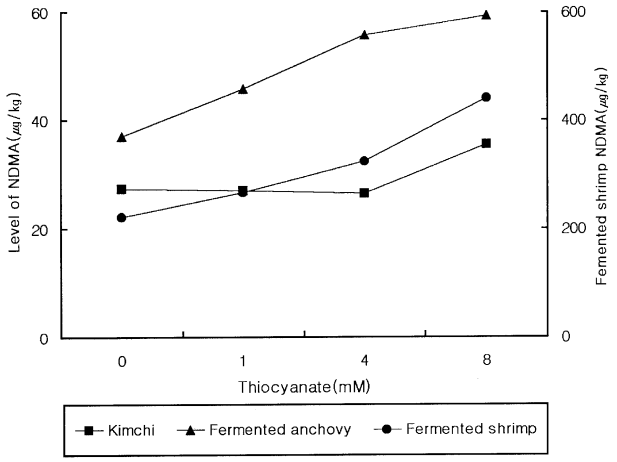

Fig. 3. Effects of thiocyanate on N-nitrosamine formation in kimchi, fermented anchovy and shrimp containing 8 mM nitrite under simulated gastric digestion.

각 시료에 아질산염을 1, 4, 8 mM의 농도로 첨가하여 인공소화시킨 후 NA를 분석한 결과(Fig. 2) 대조구에 비하여 모든 시료에서 아질산염 농도가 높을수록 NDMA의 생성량이 증가하였다. 특히, 새우젓은 아질산염을 첨가하지 않은 경우에 NDMA 함량은 1.2 μg/kg이었으나, 8 mM 첨가시에는 220.9 μg/kg으로 무첨가구에 비해서 무려 183.1배의 증가를 보였으며 새우젓에서 NDMA가 높게 정량된 것은 다른 시료에 비해 시료 중 아민 함량이 더 높아 상대적인 반응기질의 양이 많기 때문으로 생각된다.

Sen 등[31]은 *in vitro* 상에서 NDMA 생성량을 예측하기 위하여 인공위액 조건에서 0.3 mM 아질산염을 사용하였는

데 인공적인 소화작용 후에 NDMA의 증가는 아주 적었다고 하였다. 반면 Weng[32]은 염장생선의 인공소화 실험에서 아질산염을 첨가하지 않았을 때 NDMA는 검출되지 않았으나 3.48~6.96 mM의 농도로 첨가할 결우 3.4~5.5배 증가하였고 아질산염 농도가 1.74와 3.48 mM일 때 염장생선의 양을 5배 증가하면 NDMA의 양은 각각 74%와 41% 증가한다고 하였다.

NDMA 생성에 미치는 thiocyanate의 영향은 Fig. 3과 같다. Thiocyanate 첨가후에 NDMA 함량은 대조구에 비하여 김치 1.3배, 멸치젓 1.6배의 증가를 보였고, 새우젓은 2.0배의 다소 높은 증가율을 보였다.

Tannenbaum 등[33]은 보통 사람의 타액에는 하루에 약 30 mg의 thiocyanate가 분비되고, 흡연자는 비흡연자에 비해 약 3배 이상이 분비되며, 이 물질은 제 2급 아민이나 제 3급 아민의 니트로소화를 촉진시키는 것으로 보고하였고 김[23]은 thiocyanate가 NA의 전구물질이 많은 젓갈류에서 니트로소 화합물의 생성촉진제로 작용함을 보고하였는데 본 실험에서도 같은 결과를 보였다.

8 mM의 아질산염과 6.4 mM의 thiocyanate를 첨가하여 인공소화시킨 것을 대조구로하여 아스코르브산를 3.2, 6.4, 12.8 mM 농도로 첨가해 인공소화시켜 NA의 생성을 검토해 본 결과(Fig. 4) 아스코르브산의 농도가 높을수록 NA의 생성은 억제되었다. 12.8 mM의 아스코르브산을 첨가 했을 때 김치에서는 92.4%의 높은 억제효과를 보였고 멸치젓과 새우젓에서는 대조구에 비해 각각 50%, 84.2%의 억제효과가 있었다.

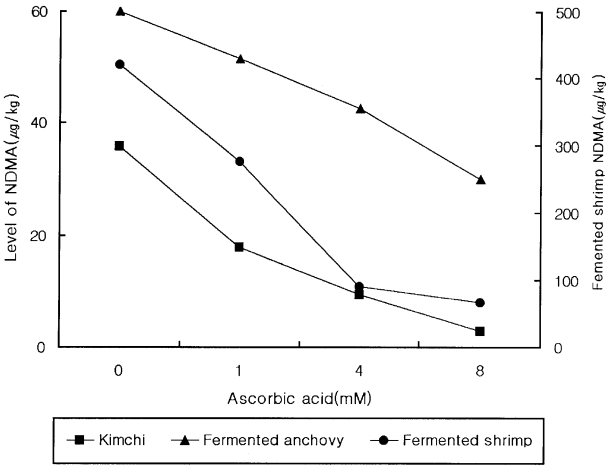

Fig. 4. Effects of ascorbic acid on N-nitrosamine formation in kimchi, fermented anchovy and shrimp containing 8 mM nitrite and 6.4 mM thiocyanate under simulated gastric digestion.

신[34]은 새우젓 첨가 김치에 아스코르브산을 10, 100 및 1,000 mg/kg 첨가한 후 100 mg/kg의 아질산염을 가하여 니트로소화시킨 결과 아질산염만을 첨가하였을 때 NDMA는 243.6 μg/kg이었으나 1000 mg/kg의 아스코르브산 첨가시 89.1 μg/kg으로 약 63.5% 감소한다고 보고하였고, 김[24]은 멸치젓과 새우젓 숙성 중 3,200 mg/kg의 아스코르브산 첨가시 무첨가구에 비해 멸치젓은 90%, 새우젓은 약 93%의 억제효과를 나타내었다고 하였다.

국문요약

본 실험에서는 우리나라에서 널리 애용되고 있는 전통 발효식품인 김치와 젓갈류 중의 NA와 전구물질의 함량을 분석하고 인공타액 및 위액을 혼합하여 *in vitro* 상에서 소화시킴에 따라 이들 식품의 섭취 후 체내에서 생성될 수 있는 NA의 함량을 예측하고자 하였다. 질산염은 김치에서 10.7~24.5 mg/kg, 멸치젓에서 1.5~5.6 mg/kg, 새우젓에서 1.0~2.0 mg/kg 아질산염은 모든 시료에서 평균 0.3 mg/kg이 검출되었다. DMA는 새우젓에서 함량차가 매우 커 30.3~177.9 mg/kg의 범위였고, TMA는 김치에서 0.6~0.8 mg/kg, 멸치젓에서 1.9~2.8 mg/kg, 새우젓에서는 4.4~21.3 mg/kg으로 정량되었다. NA를 분석한 결과 NDMA가 김치에서 0.8~6.9 μg/kg, 멸치젓에서 불검출~1.2 μg/kg, 새우젓에서는 불검출~0.9 μg/kg의 범위로 검출되었고, 인공소화시킨 후에는 모든 시료에서 약 1.5배 증가하였다. 각 시료에 아질산염을 첨가하여 인공소화시킨 경우 모든 시료에서 무첨가군에 비하여 아질산염의 농도에 비례하여 NDMA의 생성량이 증가하였는데, 특히 새우젓에서는 8 mM의 아질산염 첨가시 NDMA는 183배 증가하여 220.9 μg/kg이 검출되었다. 인공타액에 thiocyanate를 1.6, 3.2, 6.4 mM 농도로 가하여 인공소화시킨 결과 무첨가구에 비해 NDMA 생성량은 약 1.5배 증가하였고 아스코르브산을 농도별로 첨가하여 인공소화시킬 경우 NDMA 생성량은 아스코르브산의 농도와 반비례하였고 12.8 mM 첨가시 김치는 92.4% ,멸치젓과 새우젓은 각각 50.0%, 82.46%의 생성억제 효과가 있었다.

감사의 말

이 논문은 보건의료기술 연구개발사업(관리번호 : HMP-99-F-06-001, 식품 중 각종 위해요인의 위해성평가와 관리방안 수립에 관한 연구)의 연구비 지원에 의하여 수행된 결과의 일부이며 이에 감사하는 바입니다.

참고문헌

1. Magee, P. N. and Barnes, J. M. : The production of malignant primary hepatic tumors in the rat by feeding dimethylnitrosamine. Br. J. Cancer, **10**, 114 (1956).
2. Bogovski, P. and Bogovski, S. : Animal species in which N-nitroso compounds induce cancer, Inter. J. Cancer, **27**, 471-474 (1981).
3. Preussmann, R. and Stewart, B. W. : N-nitroso carcinogens. In : Chemical carcinogens, 2nd. Ed. (Searle, C. E. eds.) Acs Monograph 182, Vol. **2**, American Chemical Society, Washigton, DC, pp. 643 (1984).
4. Druckrey, H., Preussmann, R. Ivankovic, S. and Schmahl, D. : Organotropic carcinogenic effects of 69 various N-nitroso compounds on DB rats. Zeitschrift Fur Krebsfoschung, **69**(2), 103-201 (1967).
5. Kawamura, T., Skai, K., Miyajawa, F., Wada, H., Ito, Y. and Tanimura, A. : Studies on nitrosamines in foods. (5) Distribution of secondary amines in foods. J. Food Hyg. Soc., Japan, **12**(5), 394-398 (1971).
6. Singer, G. M. and Lijinsky, W. : Naturally occurring nitrosatable compounds. 1. Secondary amines in foodstuffs. J. Agric. Food Chem., **24**(3), 550-553 (1976).
7. Whete, J. W. : Relative significance of dietary sources of nitrate and nitrite. J. Agric. Food Chem., **23**, 886-891 (1975).
8. Tannenbaum, S. R., Sinskey, A. J. and Weisman, M. : Nitrite in human saliva, Its possible relationship to nitrosamine formation. J. Nat. Cancer, Inst. **53**, 79- 84 (1974).
9. WHO : Health hazards from nitrites in drinking water. WHO Geneva (1985).
10. Archer, M. C. : Occurrence, biological effects and relevance to human cancer. In N-nitroso compounds, (O'neill, I. K., Von Borstel, R. C., Miller, C. T., Long, J. and Bartsch, H. eds.) IARC Sci. Publ. No. 57, International Agency for Research on Cancer. Lyon, pp. 263-274 (1984).
11. Bartch, H., Ohshima, H. and Pignatelli, B., : Inhibitors of endogenous nitrosation, Mechanism and implications in human cancer prevention. Mutation Research, **202**, 307-324 (1988).
12. Dahn, H., Loewe, L. and Bunton, C. A. : ber die oxydation von ascorbins ure durch salpetrige s ure Teil Ⅵ : bersich und diskussion der ergebnisse. Helv. Chem. Acta. **43**, 320 (1960).
13. Challis, B. C. and Bartlett, C. D. : Possible carcinogenic effects of coffee constituents. Nature, **254**, 532 (1975).
14. Walker, E. A., Pignatelli, B. and Casregnaro, M. : Effects of garlic acid on nitrosamine formation. Nature, **258**, 176 (1975).
15. Gray, N. P. and L. R. Dugan, Jr. : Inhibition of N-nitrosamine formation in model food systems. J. Food Sci., **40**, 981 (1975).
16. Jones, K. : The chemistry of nitrogen. In Comprehensive inorganic chemistry, Vol. 2. (J. C. Bailar, Jr., H. J. emeleus, R. Nyholm and A. F. Trotman-Dickenson) Pergamon Press, New York, pp 372-374 (1973).
17. Len Kamn, G., Mckeown, G. and Smith, D. M. : New colorimrtric method for the determination of the nitrate and nitrite content of baby foods. J. A.O.AC., **48**(5), 892-897 (1965).
18. Sung, N. J., Klausner, K. A. and Hotchkiss, J. H. : Influence of nitrate, ascorbic acid and nitrate reductase microorganisms on N-nitrosamine formation during Korean-style soysauce fermentation. Food Additives and Contaminants, **8**(30), 291-298 (1991).
19. 권혁희 : Nitrosamine에 관한 연구. (제 1보)-한국식품(김치류) 및 인타액 중 아질산근, 질산근 등의 함량에 대하여, 한국영양학회지, **7**(4), 21-23 (1974).
20. 김장량, 천석조, 박영호 : 과실 · 채소류의 질산염 및 아질산염 함량, 부산수산대학 연 구보고, **24**, 129 (1984).
21. 신광순, 남궁석 : 채소 및 과실중 질산염과 아질산염의 축적에 관한 연구, 한국영양 학회지, **10**, 111 (1977).
22. 임상국, 윤명호, 권숙담 : 식품중의 Nitrosamine에 관한 연구, 한국영양식량학회지, **5**(3), 169-173 (1973).
23. 김정균 : 멸치 및 새우젓 숙성 중 아질산염과 아스코르브산이 N-nitrosamine의 생성 에 미치는 영향. 경상대학교 이학박사학위논문 (1995).
24. 김수현, 현재석, 오창경, 오명철, 박제석, 강순배 : 멸치젓 첨가 김치숙성 중 제2급, 제3 급 아민 및 제 4급 암모늄화합물의 함량변화와 N-Nitrosamine의 생성, 한국영양식 량학회지, **23**(4), 704-710 (1994).
25. 최선미 : 김치 발효 중 nitrate와 nitrite 함량 변화와 N-nitrosodimethylamine 생성. 부산대학교 대학원 석사학위논문 (1991).
26. 성낙주, 양한철, 이주희 : 발효식품중의 N-nitrosamine에 관한 연구. 제 1보 : 시판젓 갈중의 N-nitrosamine, 경상대논문집, **21**(2), 1-6 (1982).
27. Sen, N. P., Smith, D. C. and Schwinghamer, L. : Formation of N-nitrosamines from secondary amines and nitrite in human and animals gastric juice. Fd Cosmet. Toxicol., **7**, 301-307 (1969).
28. Lan, R. P. and Bailey, M. E. : The effect of pH on dimethylnitrosamine formation in human gastric juice. Fd Cosmet. Toxicol., **11**, 851-854 (1973).
29. Fine, D. H., Ross, R. Rounbehler, D. P., Silvergleid, A. and Song, L. : Formation in vivo of volatile N-nitrosamines in man

after ingestion of cooked bacon and spinach. Nature, **265**, 753-755 (1977).
30. Gough, T. A., Webb, K. S. and Swann, P. F. : An examination of human blood for the presence of volatile nitrosamines. Fd Cosmet. Toxicol., **21**(2), 151-156 (1983).
31. Sen, N. P., Tessier, L., Reaman, W. and Baddoo, P. A. : Volatile and nonvolatile nitrosamines in fish and the effect of deliberate nitrosation under simulated gastric conditions. J. Agric. Food Chem., **33**, 264-268 (1985).
32. Weng, Y. M. : Nitrosamine formation and mutagenicity of chinese-style salted fish treated with nitrite under simulated gastric digestion. The requirements for the Degree of Master of Science of Cornell Univ. (1989).
33. Tannenbaum, S. R., Sinskey, A. J. and Weisman, M. : Nitrite in human saliva. Its possible relationship to nitrosamine formation. J. Nat. Cancer, Inst. **53**, 79-84 (1974).
34. 신정혜 : 배추김치 숙성 중 N-nitrosamine의 생성요인. 경상대학교 석사학위논문 (1997).