J. Fd Hyg. Safety 12(2), 125 - 131(1997)

굴비 가공중 N-nitrosamine의 생성

성낙주† · 이수정 · 정미자
경상대학교 식품영양학과, 농어촌개발연구소

The Formation of N-nitrosamine in Yellow Corvenia During its Processing

Nak-Ju Sung†, Soo-Jung Lee and Mi-Ja Chung
Dept. of Food and Nutrition, The Institute of Agriculture and Fishery Development, Gyeongsang National University, Chinju, 660-701, Korea

ABSTRACT — Gulbi, salted and dried yellow corvenia, is a favorite diet food in Korea from the ancient times. A Few studies have dealt with sanitary concerns related to its products, while a number of investigators studied its taste compounds. This study attemps to establish the basic data for ensuring the safety of Gulbi. The contents of nitrate and nitrite were detected 1.2 and <0.1 mg/kg in raw sample, but their contents were detected 3.6~3.9 and 1.2~2.0 mg/kg during its processing and storage of Gulbi, respectively. TMAO contents decreased while betaine, TMA, DMA and formaldehyde increased in yellow corvenia during its processing and storage. Recovery from raw, salted, salt-dried and stored sample spiked with 10 μg/kg for NDBA was 83.2~102.7%(average 92.7%). N-nitrosamine such as NDMA, NDEA and NDPA was not detected in raw sample and drastically increased during Gulbi processing and storage. The levels of NDMA, NDEA and NDPA in Gulbi stored for 30 days were about 2.7, 4.5 and 5.3 times higher than those in salted sample, respectively. Regardless of cooking methods, NDMA, NDEA and NDPA levels increased during cooking Gulbi stored for 30 days, and more N-nitrosamine was formed during cooking when sample were cooked using direct heating methods such as a gas and a briquet fire than when sample were cooked using indirect methods such as an microwave oven and a fried pan. Indirect cooking methods was effective to minimize the N-nitrosamine formation such as NDMA, NDEA and NDPA during cooking of Gulbi.

Key words □ N-nitrosamine, Amines, Yellow corvenia.

N-nitrosamine(NA)에 대한 관심이 유발된것은 노르웨이에서 산양과 밍크 등의 가축이 아질산 나트륨을 첨가한 어분을 먹은 후 이들이 몰사한 대규모 중독사건이 발생한 이후부터이다. 이들 가축의 사인은 어분에 존재하는 dimethylamine (DMA)과 방부제로 첨가한 아질산나트륨과의 상호반응에 의해 생성된 N-nitrosodimethylamine(NDMA)이 간괴사를 일으킨 결과라고 판명되었다. 이 보고로 인하여 NA의 독성 및 발암성에 관한 많은 보고가 뒤 따르게 되었고, 또 식품중의 존재 가능성에 관한 연구가 활기를 띄게 되었다.[1]

식품중에서도 질산염이나 아질산염을 보존료로 첨가하는 식육가공품에 관한 연구가 과거 수십년동안 연구의 핵심이었으나[2,3] 그 뒤 수산가공품에도 관심을 갖기에 이르렀다. 왜냐하면 아무리 신선한 상태의 수산식품이라 할지라도 어패류의 경우 trimethylamine(TMA), trimethylamine oxide(TMAO) 및 betaine 등의 아민류가 존재하며[4] 또 이것은 가공하는 중 TMAO가 분해되면서 TMA 뿐만 아니라 dimethylamine(DMA)을 생성하게 되며, 이 때 생성된 DMA는 니트로화 물질과 공존할 경우 곧장 NDMA를 생성할 수 있기 때문이다. 염장생선의 섭취와 암발생과의 관련성에 관한 Yu 등[5]과 Amstrong 등[6]의 보고에 의하면 염장한 생선을 많이 섭취하는 중국인의 경우 비인두암의 발생률이 평범한 식사를 하는 사람에 비해 훨씬 높은데, 이같은 현상은 염장생선 중에 존재하는 NA와 밀접한 관계가 있다고 한다.

† Author to whom correspondence should be addressed.

우리나라 특유의 수산 염건품인 굴비에 관한 식품학적 연구로서는 굴비 제조중 지방의 이동 상태에 관한 연구,[7] 굴비의 microflora,[8] 굴비 제조중 핵산관련 물질의 변화[9] 굴비 가공중 유리아미노산의 변화[10] 및 굴비의 지방산 조성과 malonaldehyde 함량 변화에 관한 연구[11] 등이 있으나 굴비를 위생학적인 측면에서 연구한 보고는 찾아 볼 수 없다. 본 실험에서는 우리나라 국민들이 애용하는 굴비를 가공함에 있어 NA의 생성 요인을 검토코져 Gas Chromatography (GC)-Thermal Energy Analyzer(TEA)를 이용하여 NA를 분석·동정하였고, 또 질산염, 아질산염, TMA, TMAO 및 betaine 등도 분석하였다.

재료 및 방법

재료

전남 흑산도 근해에서 어획한 참조기(*Pseudosciaena manchurica*)를 통영 어판장에서 구입하여 빙장한 상태로 실험실로 운반하여 생시료는 내장 및 껍질을 제거한 후 균질화하여 폴리에틸렌으로 2중 포장하여 -40°C의 냉동고에 저장해 두고 일정량씩 취하여 실험에 사용하였다.

굴비용 시료는 조기의 입, 아가미 및 내장부에 소금을 가하여 플라스틱 용기에 넣은 다음 어체가 공기중에 노출되지 않도록 표면에 소금을 약 3 cm 두께로 덮은 후 5일간 염장한 것을 염장용 시료, 13일간 천일 건조한 것을 굴비시료, 굴비시료를 창호지로 잘 포장하여 15±2°C의 지하실에서 30일간 저장한 것을 저장용 시료로 하였다. 조리용 시료는 30일간 저장한 시료를 Table 1과 같이 조리하여 내장 및 껍질을 제거하였으며, 모든 시료는 5미를 균질화하여 분석용 시료로 사용하였다.

수분, dimethylamine(DMA), 질산염 및 아질산염의 정량

수분은 상압가열 건조법, DMA 질소는 Kawabata 등[12]에 의한 개량 Cu-dithiocarbamate법, 질산염 및 아질산염은 Kamn 등[13]의 방법에 따라 정량하였다.

Table 1. Conditions of cooking method in Gulbi stored for 30 days

Item	Cooking methods
Control	Gulbi stored for 30 days
Microwave oven	Samples were broiled in microwave ranger(750 W) for 4min at 100°C without turning them.
Gas grill	Samples were broiled on a grill for 1.5 min per side (3 min total cooking time) at medium.
Briquet fire	Sample were broiled for 1.5 min per side(3 min total cooking time) on a grill by a briquet fire.
Fried pan	Samples were broiled for 1.5 min per side (3 min total cooking time) on heated fried pan.

Trimethylamine(TMA) 및 trimethylamine oxide (TMAO)의 정량

엑스분의 조제는 혼합마쇄한 시료 5~10 g에 20% 삼염화초산 40 m*l*를 가하여 homogenizer로 15분간 교반 추출한 후 다시 10% 삼염화초산 40 m*l*을 가하여 상기와 같은 방법으로 재추출한 다음 증류수로써 100 m*l*로 만들어 원심분리하여 얻어진 상층액 60 m*l*를 취하여 분액깔때기에 넣고 동량의 에테르를 가하여 진탕하는 조작을 4회 반복한 후 감압농축하여 증류수로써 25 m*l*로 만들어 TMA, TMAO 및 betaine정량용 시료로 하였으며, TMA및 TMAO의 정량은 Dyer법[14]으로 행하였다.

Betaine 및 formaldehyde의 정량

TMA 및 TMAO 정량용 시료와 동일하게 조제한 엑스분을 일정량 취하여 Konosu와 Kasai[15]의 방법 및 Focht 등[16]의 방법에 따라 betaine을 정량하였고, 동일한 엑스분으로부터 Nash의 방법[17]으로 formaldehyde을 정량하였다.

N-Nitrosamine(NA)의 분석 및 동정

시료의 추출은 Hotchkiss 등[18]의 방법을 개량한 Sung 등[19]의 방법으로 수증기 증류법에 따라 추출하였다. 즉 25 g의 시료에 N-Nitrosodibutylamine(NDBA)을 내부 표준액으로 10 μg/kg을 가한 후 증기발생장치를 이용하여 증류물이 150 m*l*가 될 때까지 추출하여 pH 1로 조절한 후, dichloromethane(DCM, 50 m*l*×3)으로 추출하여 망초로 탈수시켰다.

DCM추출물을 모두 합하여 Kuderna-Danish장치에서 N_2 가스를 흘리면서 1 m*l*로 농축하여 Gas Chromatography (GC, Model 5890A, Hewlett Packard)-Thermal Energy Analyzer(TEA, Model 543, Thermo Electron Corp.)로 NA를 분석하였으며, GC-TEA의 조건은 10% Carbowax 20M/80~100 chromosorb WHP로 충전한 칼럼을 이용하였고, He 가스의 유속은 25 m*l*/min, injection port의 온도는 110°C, pyrolizer 온도는 550°C, interface 온도는 200°C, 압력은 1.9 torr로 하였다.

상기 GC-TEA의 조건하에서 7종의 표준물질(NDMA; 12.5 μg/m*l*, NDEA; 11.4 μg/m*l*, NDPA; 6.22 μg/m*l*, NDBA; 7.16 μg/m*l*, NPIP; 8.25 μg/m*l*, NPYR; 6.83 μg/m*l*, NMOR; 10.3 μg/m*l*)의 분리여부를 시험하였고, NDMA의 동정은 co-injection 및 UV조사로 확인하였다. GC-TEA의 chromatogram에서 머무름 시간이 표준물질의 NDMA와 동

일한 peak를 co-injection하였고, 또 Kuderna-Danish장치에서 농축한 시료액을 3시간 30분간 UV조사한 후 시료 분석시와 동일하게 GC-TEA에 주입시켜 peak의 소실유무를 확인하였다.

결과 및 고찰

수분, 질산염 및 아질산염

조기의 수분은 78.1%, 염장시료는 56.7%, 건조시료는 50.2% 그리고 저장시료는 49.7%였다. 굴비 가공중 질산염 및 아질산염 질소의 변화는 Table 2와 같다. 질산염은 생시료에서 1.2 mg/kg 검출되었으나 굴비 가공중 약간 증가하는 경향을 보여 염장직후 3.7 mg/kg였다. 그러나 건조 및 저장 중에는 큰 변화를 보이지 않았다. 아질산염 역시 생시료에서 0.1 mg/kg 이하 였으나 굴비 가공중 약간 증가하여 염장, 건조 및 저장시료에서 1.2~2.0 mg/kg의 범위였다.

수산가공품중 질산염과 아질산염에 관한 보고를 보면 이 등[20]은 7종 10점의 시판 젓갈 중 질산염의 함량은 0.74~21.81 mg/kg, 아질산염은 불검출~4.87 mg/kg의 범위 였으며, 질산염의 함량이 10 mg/kg 이상으로 높게 검출된 시료는 꼴두기젓과 창란젓이라고 보고한바 있다. 또 Fong과 Chan[21]은 중국의 시판염장품중 질산염의 함량을 분석한 결과 7종의 염장 청어에서는 6~40 mg/kg, 3종의 조기에서 18~30 mg/kg, 염장 멸치에서는 8~10 mg/kg, 염장 민어에서는 10~20 mg/kg, 염건 가다랑이에서는 30 mg/kg의 질산염과 1~2 mg/kg의 아질산염이 검출되었다고 보고하였다.

상기한 바와 같이 식염을 첨가하여 가공하는 식품에서는 함량의 차이가 있긴 하나 질산염의 혼입은 불가피한 것인데, 주된 오염은 질소비료의 과다로 인한 해수의 오염과 염장용 소금중에 불순물로 존재하는 질산염이라 생각된다. 그리고 아질산염의 유래는 염장중 질산염의 일부가 호염성 세균 등이 생성한 효소에 의해 환원되어 아질산염을 생성한 것으로 추정된다.

Table 2. Changes in moisture, nitrate and nitrite contents of yellow corvenia during its processing and storage (mg/kg)

	Raw	Salting for 5 days	Salting and sun drying for 13 days	Storage for 30 days
moisture(%)	78.1	56.7	50.2	49.7
Nitrate	1.2	3.7	3.6	3.9
Nitrite	<0.1	1.2	1.2	2.0

Data were the average of three independent experiments.

아민류

아민류의 변화는 Table 3과 같다. 굴비 가공중 아민류의 증감 pattern은 상당히 흥미있는 결과를 보였다. 즉, TMAO 질소는 가공 및 저장 중 계속해서 감소하는 경향을 보여 30일간 저장한 굴비 시료중의 TMAO가 생시료의 약 절반에 가까웠으나 betaine, TMA, DMA 및 formaldehyde는 계속해서 증가하는 경향을 보였다. TMA질소는 생시료 2.5 mg%에 비해 30일간 저장한 굴비시료에서는 약 24.8배, DMA질소는 약 4.9배 그리고 formaldehyde는 약 3.7배의 증가를 보였다. 이같은 현상은 TMAO가 환원되어 TMA를 생성하고, 동시에 DMA와 formaldehyde를 생성하기 때문인 것으로 생각된다.

수산식품의 가공 및 저장중 TMAO질소가 감소하는 대신에 TMA나 DMA질소 등이 증가한다는 보고는 많다. 김 등[22]은 자리젓 숙성중 TMAO가 생시료에서 54.3 mg/kg였던 것이 42일간 숙성한 후에는 4.2 mg/kg으로 급격하게 감소하는 반면에 TMA질소는 숙성 18일 후에 26.4 mg/kg으로 생시료 12.0 mg/kg에 비해 약 2.2배, 그리고 DMA질소는 생시료 1.3 mg/kg 였던 것이 28일 후에는 7.8 mg/kg으로 급격히 증가한다고 보고하였고, 이외에 하 등[23], 안 등[24] 및 Tokunaga[25] 등의 보고가 있다.

본 실험에서 DMA질소의 증가는 NDMA의 직접적인 전구물질로 작용할 수 있기 때문에 중요한 의미를 갖는다고 생각된다. DMA의 생성 모체는 TMAO로부터 TMA로 되고, 이것이 다시 분해되어 DMA를 생성한다는 주장과 TMAO가 환원되면서 TMA를 주로 생성하나 부산물로서 DMA와 formaldehyde를 생성한다는 보고가 있다.[25-29] Formaldehyde의 존재는 대구류 및 명태를 저장할 경우 계속해서 증가한다는 Amano와 Yamada[30]의 보고가 있는데, 이 물질은 제 2급 아민과 아질산염과의 반응을 촉진시키기 때문에 굴비 가공중 NA의 생성에 중요한 인자로 지목된다.

Table 3. Changes in amines contents of yellow corvenia during its processing and storage (mg%, dry base)

Amine	Raw	Salting for 5 days	Salting and sun drying for 13 days	Storage for 30 days
Betaine	20.7	25.4	30.2	41.6
TMAO	45.4	32.7	25.5	23.2
TMA	2.5	38.4	49.8	62.1
DMA*	8.1	26.7	32.4	39.6
Formaldehyde	2.8	4.1	6.7	10.4

*mg/kg, Data were the average of three independent experiments.

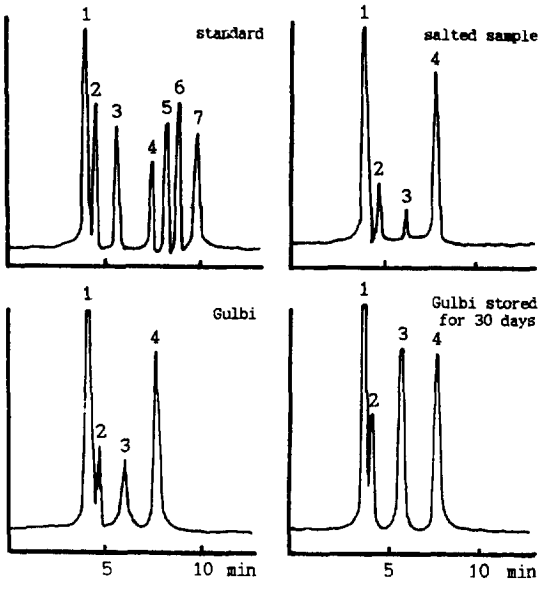

Fig. 1. GC-TEA chromatograms of N-nitrosamine (1. NDMA, 2. NDEA, 3. NDPA, 4. NDBA, 5. NPIP, 6. NPYR, 7. NMOR).

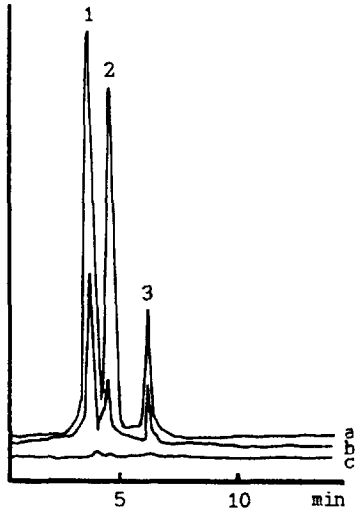

Fig. 2. GC-TEA analysis of Gulbi stored for 30 days.
a. Standard N-nitrosamine, b. Gulbi stored for 30 days, c. UV light irradiated for 3.5 hr from b.
1. NDMA, 2. NDEA, 3. NDPA.

N-nitrosamine(NA)의 변화

NA분석시 10 μg/kg의 N-nitrosodibutylamine(NDBA)을 내부표준액으로 첨가하여 회수률을 시험한 결과 83.2~102.7%로서 평균 92.7%였다. 표준물질과 굴비 가공중 NA를 분석한 chromatogram은 Fig. 1에서 보는 바와 같이 굴비시료에서는 NDMA외에 NDEA(N-nitrosodiethylamine) 및 NDPA (N-nitrosodipropylamine)이 검출되었고, 이것을 co-injection 시킨 결과 이들의 용출 위치가 표준물질과 동일하였고, UV를 조사한 후의 chromatogram은 Fig. 2와 같이 NDMA, NDEA 및 NDPA의 peak가 소실되어 흔적만 남았다.

Table 4. Changes in N-nitrosamine (NA) levels of yellow corvenia during its processing and storage

(μg/kg)

NA	Raw	Salting for 5 days	Salting and sun drying for 13 days	Storage for 30 days
NDMA[1)]	ND	10.3	15.6	27.8
NDEA[2)]	ND	2.5	1.9	5.3
NDPA[3)]	ND	1.7	2.3	7.7

[1)] N-nitrosodimethylamine, [2)] N-nitrosodiethylamine, [3)] N-nitrosodipropylamine
ND; Not detected
Data were the average of three independent experiments.

굴비 가공중 NA의 변화는 Table 4와 같다. 생시료에서는 NA가 전혀 검출되지 않았으나 염장, 건조 및 저장중 NDMA, NDEA 및 NDPA가 검출되었고, 또 가공 및 저장중 계속해서 증가하는 경향을 보여 NDMA의 경우 염장직후 10.3 μg/kg였으나 30일간 저장한 후에는 27.8 μg/kg으로서 약 2.7배, NDPA는 염장 직후(7.7 μg/kg)에 비해 30일간 저장한 후에는 약 4.5배의 증가를 보였다. 그러나 NDEA는 염장 직후에 비해 천일건조 후에는 약간 감소하였다가 저장중 다시 증가하여 불규칙한 증감을 보였다.

식품중에서 검출되는 NA는 주로 NDMA, NDEA, NPYR (N-nitrosopyrrolidine) 및 NPIP(N-nitrosopiperidine) 등이며 질산염이나 아질산염을 첨가한 식육제품에서는 NDMA 및 NPYR이 검출되며,[31)] 맥주 및 증류주 등의 알코올 음료와 치이즈와 같은 낙농제품에서는 NDMA[32)] 그리고 어류나 어류 가공품중에는 NDMA가 주로 검출되나[33)] NPYR 및 NDEA가 검출되었다는 보고도 있다,[31,34)] 본실험에서 검출된 NDMA는 TMAO가 환원되면서 생성된 DMA와 해수의 오염 등으로 인해 조기육 중에 존재하는 질산염이 염장, 건조 및 저장하는 과정중 탈수되면서 농축되고 동시에 이것을 환원하는 미생물에 의해 환원되어 아질산염을 생성하며, 이들 전구물질의 상호반응으로 인해 NDMA가 검출된 것으로 판단된다. 그리고 NDEA와 NDPA의 생성은 의외의 결과라 생각되는데, 추정컨데 조기 배육중에 triethylamine 및 tripropylamine oxide가 미량 존재하여 이것이 굴비 가공중 분해되면서 diethylamine 및 dipropylamine을 생성하였

Table 5. The effects of cooking method on N-nitrosamine formation in Gulbi stored for 30 days

(μg/kg)

Cooking method	NDMA	NDEA	NDPA
Uncooked sample	27.8	5.3	7.7
Microwave oven	39.2	6.7	8.3
Gas grill	58.6	8.9	10.2
Briquet fire	55.9	8.5	9.9
Fried pan	42.6	7.1	9.6

Data were the average of three independent experiments
Uncooked samples were stored for 30 days.

거나, 혹은 굴비 가공 및 저장중 여러가지 효소에 의해 유리아미노산이 탈탄산되어 상기 아민을 생성하고 이것이 전구물질이 되어 NDEA 및 NDPA가 생성된 것이라 생각된다.

수산 가공품중 NA의 함량이 높은 것은 염건품을 들 수 있고, 염건품 중에서도 중국산 염건품에 그 함량이 높다.[35] Fong과 Walsh[36]는 홍콩의 연안지역에서 애용되고 있는 건조 멸치, 황조기 및 청어의 NA함량을 조사한 결과 NDMA가 600~900 μg/kg, NDEA가 1,200~21,000 μg/kg이나 검출되었다고 하였다. 그 후 Fong과 Chan[37]이 염건어중 NA의 생성요인을 밝히고져 더 연구한 결과 염건 청어에 40~1,000 μg/kg, 황조기에서 10~200 μg/kg의 NDMA를 정량하였는데, 이처럼 높은량이 검출된 요인은 염장용 소금중에 불순물로 존재하는 질산염이 염장중 Staphylococcus 등과 같이 질산염을 환원시킬 수 있는 미생물의 오염에 기인한다고 하였다.

조리중 NA의 변화는 Table 5에서 보는 바와 같이 30일간 저장한 시료에 비해 NDMA, NDEA및 NDPA 모두가 증가하는 경향을 보여 NDMA는 약 1.4~2.1배, NDEA는 1.3~1.7배, 그리고 NDPA는 약 1.1~1.3배 증가하였는데, 조리중 NDMA의 증가가 특히 높았다. 그리고 조리방법에 따라 함량에 대차를 보였는데, 전자레인지나 프라이 팬과 같이 간접적인 열원으로 조리한 시료는 대조구에 비해 NDMA가 최고 14.8 μg/kg의 증가에 불과하였으나, 가스나 연탄불과 같이 직화로 조리한 시료에서는 최고 30.8 μg/kg까지 증가하였다. 그리고 NDMA는 조리중 최고 2.1배나 증가한 반면 NDEA나 NDPA는 최고 1.7배의 증가에 불과하여 NA에 따라 증감이 상이함을 알 수 있었다.

조리중 NA의 생성에 관한 대표적인 연구로는 Matsui 등[38]의 보고를 들수 있다. 그는 시판 수산 건제품 20여종을 구입하여 조리중 NA의 생성을 시험한 결과 15종의 시료에서 NDMA가 2.4~9.4 μg/kg였으나 이것을 가스불로 구울 경우 평균 6.4~26.1 μg/kg으로 증가하였고, 5종의 마른 오징어에서는 굽기전 시료에서 15.4~84.0 μg/kg(평균 46.3 μg/kg)의 NDMA가 검출되었으나 구운 시료에서는 최고 130.2 μg/kg의 NDMA가 정량되었으며, 간장에 절인 붉돔을 구울 경우 원료에서 검출되지 않았던 NDEA도 미량 검출된다고 보고하였다. 또 가스불로 구울 경우 NDMA의 증가폭은 어종에 따라 다소간 상이하나 된장이나 간장에 절여 수분의 함량이 높은 시료에 비해 염건어나 마른 오징어처럼 수분의 함량이 낮은 시료에서 증가률이 높아 굽기전 시료에 비해 약 1.5~23.8배(평균 4.9배)에 달할뿐만 아니라 건조 오징어에서는 NDMA외에 NPYR도 검출되다고 보고되어 있다.

상기 보고와 본 실험결과 등으로 볼 때 조리과정중 NA의 생성을 줄이기 위해서는 직화를 피하는 것이 바람직하다는 결론을 얻을 수 있었다.

감사의 말씀

이 논문은 1993년도 한국학술진흥재단의 대학부설 연구소 연구과제의 연구비 지원에 의한 연구결과의 일부로서 이에 감사드립니다.

국문요약

우리나라 특유의 수산 가공품인 굴비의 위생학적 기초자료를 얻기위하여 참조기를 원료로 하여 굴비의 가공 저장 및 조리중 발암성 N-nitrosamine을 Gas Chromatography(GC)-Thermal Energy Analyzer(TEA)로 분석하였고, 또 TMAO, TMA, DMA, formaldehyde, 질산염 및 아질산염을 정량하였다. 질산염 및 아질산염은 생시료에 각각 1.2, <0.1 mg/kg였으나 굴비 가공중 약간 증가하여 염장, 건조 및 저장시료에서 각각 3.6~3.9, 1.2~2.0 mg/kg의 범위였다. 굴비 가공중 TMAO 질소는 가공 및 저장중 계속해서 감소하는 반면에 betaine, TMA, DMA 및 formaldehyde는 계속해서 증가하는 경향을 보였다. 굴비 가공중 N-nitrosodibutylamine의 회수율은 83.2~102.7%였고, 생시료에서는 NA가 전혀 검출되지 않았으나 가공중 NDMA, NDEA 및 NDPA가 검출되었으며, 이

들은 가공 및 저장중 계속해서 증가하는 경향을 보여 NDMA는 염장직후 10.3 μg/kg였으나 30일간 저장한 후에는 약 2.7배, NDPA는 염장직후 7.7 μg/kg에 비해 30일간 저장한 후에는 약 4.5배의 증가를 보였다. 그러나 NDEA는 염장직후(2.5 μg/kg)에 비해 천일건조 후에는 약간 감소하다가 저장중 다시 증가하여 저장 30일 후에는 5.3 μg/kg였다. 30일간 저장한 굴비를 조리한 결과 NDMA의 증가가 두드러진 반면에 NDEA 및 NDPA는 약간 증가하는 경향을 보였고, 전자레인지나 프라이 팬과 같이 간접적인 열원으로 조리한 시료는 대조군에 비해 NDMA가 최고 14.8 μg/kg의 증가에 불과하였으나, 가스나 연탄불과 같이 직화로 조리한 시료에서는 최고 30.8 μg/kg까지 증가하였다.

참고문헌

1. Ender, F., Havre, G., Helgebostad, A., Koppang, N., Madsen, R. and Cen, L.: Isolation and identification of a hepatotoxic factor in herring meal produced from sodium nitrite preserved herring. *Naturwissenschaften*, **51**, 637 (1964).
2. Song, P.J. and Hu, J.F.: N-nitrosamines in Chinese foods. *Food chemistry and Toxicology*, **26**, 205 (1988).
3. Hotchkiss, J.H., Vecchio, A.J. and Ross, H.D.: Nitrosamines formation in fried-out bacon fat : Evidence for nitrosation by lipid bound nitrite. *J. Agric. Food chem.*, **33**, 5 (1985).
4. 정승용, 이응호: 새우젓의 정미성분에 관한 연구, 한국수산학회지, **9**, 79 (1976).
5. Yu, M.C., Ho, J.H.C., Ross, P.K. and Handerson, B.E.: Nasopharyngeal carcinoma in Chinese-salted fish or inhaled smake. *Preventive Medicine*, **10**, 15 (1981).
6. Armstrong, R.W. and Eng, A.S.C.: Salted fish and Nasopharyngeal carcinoma in Malaysia. *Soc. Sci. Med.*, **17**, 1559 (1983).
7. Pyeun, J.H. and Lee, E.H.: Microscopic observations of fat translocation in the tissue of yellow corvenia during salting and drying. *Bull. Korean Fish. Soc.*, **1**, 63 (1968).
8. 趙鏞柱: 굴비의 미생물학적 연구. 부산대학교 대학원 석사학위논문, 1968.
9. 이응호, 김수현: 굴비제조 중의 핵산관련 물질의 변화, 부산수대연보, **14**, 29(1975).
10. 이응호, 성낙주, 하진환, 정승용: 굴비 가공중의 유리아미노산의 변화. 한국식품과학회지, **8**, 225 (1976).
11. 염초애: 굴비의 지방산조성과 Malonaldehyde함량에 관한 연구. 한국영양학회지, **13**, 145 (1980).
12. Kawabata, T., Ishibashi, T. and Nakamura, M.: Studies on secondary amines in foods(I). Modified Cu-dithicarbamate colorimetric method for determination of secondary amines. *J. Food Hyg. Soc. Japan.*, **14**, 31 (1973).
13. Len Kamn, Makeown, G.G. and Smith, D.M.: New colorimetric method for the determination of the nitrate and nitrite content of baby foods. *J.A.O.A.C.*, **48**, 892 (1965).
14. Dyer, W. J.: Amines in fish muscle I. Colorimetric determination of TMA as the picrate salt. *J. Fish. Res. Bd. Canada.*, **6**, 351 (1945).
15. Konosu, S. and Kasai, E.: Muscle extracts of aquatic animals. On the method for determination of betaine and its content of the muscle of some marine animals. *Bull. Japan Soc. Sci. Fish.*, **27**, 194 (1961).
16. Focht, R.L., Schmidt, F.H. and Dowlind, B.B.D.: Colorimetric determination of betaine in glutamate process and liquor. *J. Agric. Food Chem.*, **4**, 546 (1956).
17. Nash, T.: The colorimetric estimation of formaldehyde by means of the hantzach reaction, *Biochem. J.*, **55**, 416 (1953).
18. Hotchkiss, J.H., Barbour, J.F. and Scanlan, R.A.: Analysis of malted barley for N-nitrosodimethylamine. *J. Agric. Food Chem.*, **28**, 678 (1980).
19. Sung, N.J., Kevin, A.K. 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**, 291 (1991).
20. 이응호, 김세권, 전중균, 정숙현, 차용준, 김수현, 김경삼: 시판 젓갈류와 채소류중의 중의 질산염 및 아질산염 함량. 한국수산학회지, **15**, 147 (1982).
21. Fong, Y. Y. and Chan, W. C: Methods for limiting the content of dimethylnitrosamine in chinese marine salt fish. *Fd. cosmet. Toxicol.*, **14**. 95(1976).
22. 김수현, 강순배, 이응호: 자리젓중 N-nitrosamine의 생성에 관한 연구. 한국영양식량학회지, **19**, 65 (1990).
23. 하재형, 정포영, 황금소: 멸치젓갈 숙성중의 dimethylamine의 생성, 한국수산학회지, **9**, 223 (1976).
24. 안철우, 최수안, 박영호: 적색육 어류의 저장 및 가공중의 Amine류의 변화(I) 고등어 · 전어 · 정어리 염장 및 건제품의 DMA와 TMA함량. 한국수산학회지. **12**, 245 (1979).
25. Tokugana, T.: Biochemical and scientific study on trimethylamine oxid and its related substance in marine fishes. *Bull. Tokai Reg. Fish. Res. Lab.* **101**, 1 (1980).

26. Kwabata, T.: Studies on the trimethylamine oxide reductase-1. Reduction of trimetylamine oxide in the dark muscle of pelagic migrating fish under aseptic condition. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish,* **19**, 505 (1953).
27. Kawabata, T. and Ohshima, H.: Mechanism of the N-nitrosodimethylamine formation from dimethylamine, trimethylamine and trimethylamine oxide. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.,* **44**, 77 (1978).
28. Scanlan, R. A.: N-nitrosamine in foods. CRC Riview in food technology, **5**, 357 (1975).
29. Yamada, K.: Post-mortem breakdown of trimethylamine oxide in fishs and marine invertebrate. *Bull. Japan. Soc. Fish,* **34**, 541(1968).
30. Amano, K. and Ymada, K.: A biological formation of formaldehyde in the muscle tissue of gadoid Fish. *Bull. Japan. Soc.*, 430 (1964).
31. Osterdahl, B. G.: Volatile nitrosamines in foods on the Swedish market and estimation of their daily ntake. *Food Additives and contaminants,* **5**, 587 (1988a).
32. Scanlan, R. A. and Barbour, J. F.: N-nitrosodimethylamine content of USA and Candian beers.
33. Sen, N. P., Tessier, L., Seaman, S. W. and Baddoo, P. A.: Volatile and nonvolatile nitrosamines in fish and the effect of deliberate nitrosation under simulated gastric condition. *J. Agric. Food Chem.,* **33**, 264 (1985a).
34. Yamamoto, M., Iwata, R., Ishiwata, H., Yamada, T., and Tanimura, A.: Determination of volatile nitrosamine levwls in foods and estimation of their daily intake in Japan. *Food Chem. Toxicol.,* **22**, 61 (1984).
35. Huang, D. P., Ho, J. H. C., Gough, T. A. and Webb, K. S.: Volatile nitrosamines in some traditional Southern Chinese food products. *J. Food Safety,* **1**, 1 (1977).
36. Fong, Y. Y. and Walsh, E. O. F.: Carcinogenic nitrosamines in Cantonese salt-dried fish. *Lancet,* **6**, 1032 (1971).
37. Fong, Y. Y. and Chan, W. C.: Dimethylamine in Chinese marine salt fish. *Fd. Cosmet. Toxicol.,* **11**, 841 (1973).
38. Matsui, M., Ohshima, H. and Kawabata, T.: Increase in the Nitrosamine content of several fish products upon broiling. *Bull. Japanese Soc. Sci. Fish.,* **46**, 587 (1980).