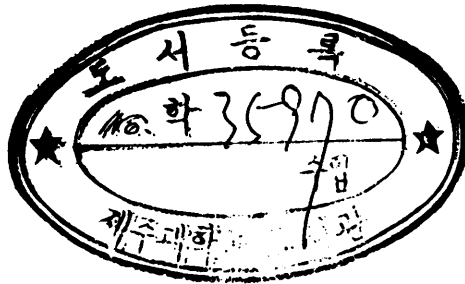


776/0

碩士學位論文

오징어젓熟成中 N-nitrosamine의 生成에 관한 研究



濟州大學校 大學院



金 成 洙

1990年 12月

오징어젓 熟成中 N-nitrosamine의 生成에 관한 研究

指導教授 金 洙 賢

金 成 洙

이 論文을 工學 碩士學位 論文으로 提出함.



1990年 12月
제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

金成洙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

1990年 12月

목 차

Abbreviation	1
Summary	2
I. 서 본	4
II. 재 료 및 방 법	9
1. 실험재료	9
1) 실험재료	9
2) 시료조제	9
2. 실험방법	9
1) 관능검사	9
2) pH, 수분 및 염도의 측정	9
3) 휘발성염기질소의 정량	10
4) 질산염질소 및 아질산염질소의 정량	10
5) 총 creatinine-N(creatinine-N + creatine-N)의 정량	10
6) Choline-N의 정량	12
(1) Choline-N 시료용액의 조제	12
(2) Choline-N의 정량	12
7) Betaine-N의 정량	12
(1) Betaine-N 시료용액의 조제	12

(2) Betaine-N의 정량	-----	13
8) TMAO-N와 TMA-N의 정량	-----	13
9) DMA-N의 정량	-----	14
10) N-nitrosamines의 정량	-----	14
III. 결과 및 고찰	-----	16
1. 관능검사	-----	16
2. pH, 수분 및 염도의 변화	-----	16
3. 휘발성염기질소의 변화	-----	18
4. 질간염질소 및 아질산염질소의 변화	-----	19
5. 총 creatinine-N의 변화	-----	21
6. Choline-N의 변화	-----	22
7. Betaine-N의 변화	-----	23
8. TMAO-N와 TMA-N의 변화	-----	25
9. DMA-N의 변화	-----	26
10. N-nitrosamines의 변화	-----	29
IV. 요약	-----	32
V. 참고 문헌	-----	34

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
VBN	: Volatile basic nitrogen

Summary

This study was carried out to examine possibility of formation of carcinogenic N-nitrosamines and changes of their precursors during the fermentation of squid, *Sepiella maindroni*. Also difference of organoleptic quality between high salt-fermented squid group with 20% of salt and low salt-fermented squid group with 10% of salt, 6% of ethanol, 6% of sorbitol and 0.5% of lactic acid was compared and evaluated during fermentation.

The result were as follows

1. In organoleptic test, salt-fermented squid of low salt(10%) were better than that of high salt(20%). While high salt group showed sudden deterioration of quality after 80 days of fermentation, low salt group maintained good quality even after 140 days.
2. Changes of pH during fermentation of squid were in the ranges of 5.79~6.07 and 6.05~6.21 in low and high salt-fermented squid respectively. Volatile basic nitrogen(VBN) content also was rapidly increased from 12.6 mg% of original unfermented sample to 71.0mg% and 58.5mg% in high and low salt group respectively after 140 days of fermentation.
3. The contents of nitrite nitrogen and nitrate nitrogen during the fermentation were in the ranges of 0.75~1.04mg% and 1.22~1.42mg% respectively.
4. During fermentation amounts of choline-N, betaine-N, and total creatinine-N were gradually increased from the beginning, but showed the tendency of

decreasing after the middle period. Betaine-N especially showed very high content.

5. Content of trimethylamine(TMA) was continuously increased during fermentation to be 20.1mg% and 14.9mg% in high and salt group respectively after 140 days of fermentation while trimethylamine oxide(TMAO) was gradually increased from 27.9mg% of unfermented sample until the middle period of fermentation and then start to decrease again.
6. The contents of dimethylamine(DMA) was continuously increased during the fermentation to be 19.7mg/kg and 14.9mg/kg in low and high salt group respectively on 140 days of fermentation.
7. As N-nitrosamines in salt-fermented squid, N-nitrosodimethylamine(NDMA) only was detected. Its amount was only trace in low salt group and 3.8ppb in high salt group on 40days of fermentation and then continuously increased to be in the range of 57.5~74.7ppb in both groups during fermentation.

I. 서 론

인류 保健衛生上 큰 문제로 대두되고 있는 발암성 물질인 N-nitrosamine에 대한 관심은 최근 더욱 고조되고 있다.

이들 N-nitrosamine들은 종류가 매우 많고 대부분이 발암성을 나타내며 ppb수준의 낮은 농도에서도 發癌能을 가진다고 알려져 있다(Magee and Barnes, 1967 ; Hildrum 등, 1976 ; Fong and Walsh, 1971). 그리고 더욱 중요한 것은 이러한 N-nitrosamine은 환경적으로 용이하게 생성될 수 있을뿐만 아니라 인류의 식생활과 밀접하게 관련되는 魚類 및 肉加工品, 酒類, 乾燥食品 및 醃漬食品과 같은 많은 식품에 존재 또는 제조과정에서 생성될 가능성이 연구자들에 의해서 보고되고 있다 (Sen 등, 1972, 1973, 1984 ; 成 등, 1982 ; Fazio 등, 1971 ; Crosby 등, 1972 ; Pensabene 등, 1974 ; Goff and Fine, 1979 ; Panalaks 등, 1974). 그리고 石館 (1971)는 dimethylamine이 다량 함유된 식품과 다량의 아질산염을 동시에 섭취할 경우, 위내의 산성조건에서 nitroso화 되어 N-nitrosodimethylamine을 생성할 수 있다고 하였고, Margurdt(1976)는 위내의 산성조건에서 唾液中の 아질산염과 식품을 통하여 섭취된 아민류가 반응하여 생체내에서 N-nitrosamine이 생성될 가능성이 높다고 하고 있어서 이에 대한 많은 연구와 주의를 요하게 하고 있다.

N-nitrosamine은 1863년에 처음으로 발견되었으며, 1954년 Barnes 와 Magee에 의해서 그것이 발암물질임이 규명되었다. 이들은 N-nitrosodimethylamine이 혼합된 사료를 실험동물에 부여한 결과 강한 肝毒性을 일으켰다고 보고하였고, 이들은 다시 2년 후 쥐에게 NDMA가 함유된 사료를 부여 했을때 1년내에 惡性 肝腸炎을 일으킨다는 것을 입증하였다.

그러나 上記의 연구보고들에 의해서도 인류에게 큰관심을 끌지 못하던 N-nitrosamine의 毒性이 인류의 관심을 끌게된 동기는 1959년에 노르웨이에서 발생한 산양과 멧크 등의 가축에서 발생한 대규모 斃死 사건으로 이 사건의 원인은 청어를 원료로 하는 魚粉에 존재하는 dimethylamine(DMA)과 魚粉에 保存料로 첨가한 아질산나트륨이 상호반응하여 생성된 NDMA가 中毒을 유발하였기 때문이라는 것이 Ender 등(1964)에 의해서 밝혀진 후 부터이다.

Magee와 Hultin(1962)은 흰쥐에 NDMA가 2~5mg/kg 혼합된 사료를 부여한 결과, 肝, 腎臟, 肺 등에 암이 유발하였고 지금까지 발견된 발암물질 중에서 肝癌에 가장 큰 영향을 끼친다고 하였다. 그 후 많은 연구자들에 의해서 N-nitrosamine이 쥐의 肝에 암을 유발시킨다는 사실이 입증되었고(Craddock and Magee, 1966, 1967 ; Hashimoto 등, 1976 ; Kolar, 1972 ; Magee, 1971 ; Mohr 등, 1974 ; Terracini 등, 1967), N-nitrosamine의 구조(Karabatsos and Taller, 1964)와 암의 유발에 관여하는 작용기전(Heath, 1962 ; Heath and Dutton, 1958 ; Magee and Farber, 1962 ; Ariyoshi 등, 1982 ; Czygan, 1973 ; Guttenplan, 1984)이 밝혀졌다.

초기에는 2급아민과 아질산염이 반응하여 N-nitrosamine이 생성된다고 알려졌으나(Keefer & Roller, 1973 ; Mirvish, 1970 ; Sen 등, 1969), 그 후 많은 연구자들에 의하여 아질산염과 반응하는 것은 2급아민 뿐만이 아니라 1급아민, 3급아민은 물론 4급암모늄화합물도 중요한 전구물질이 된다는 사실이 밝혀지고 있다(Archer 등, 1971 ; Fiddler 등, 1972 ; Lijinsky and Singer, 1974 ; Scanlan 등, 1974 ; 國崎 등, 1977 ; Kawabata, 1953 ; Ishibashi 등, 1984). 그리고 Mirvish (1970)는 DMA와 아질산염이 반응하여 NDMA를 형성할 때의 최적 pH는 3.4이며, NDMA의 生成速度는 DMA의 농도에 비례하고 아질산염 농도의 제곱에 비례한다고 보고하였다.

N-nitrosamine의 전구물질이 되는 질산염과 아질산염은 인류가 일상적으로 섭취하는 식품인 야채류에 천연적으로 많은 양이 존재하며(Ashton, 1970 ; Hada and Ogata, 1979 ; White, 1976 ; Hada, 1979 ; Wolff and Wasserman, 1972 ; 李 등, 1982), 우리나라 사람들이 즐겨 먹고있는 것갈류(李 등, 1982 ; 文 등, 1973 ; 金 등, 1990 ; 任 등, 1973 ; 伊達 등, 1971 ; 原田 등, 1972)와 인간의 唾液中에도 미국인의 경우 6~10mg/kg(Tannenbaum 등, 1978), 일본인은 4~20mg/kg(Ishiwata 등, 1975), 한국인은 20mg/kg 이상(Ko, 1979)의 아질산염이 존재한다고 보고되고 있으며 천연적으로 질산염이 많이 함유된 식품을 섭취한 후에는 唾液內에 아질산염의 농도가 높아진다는 보고들이 있다(Spiegelhalder 등, 1976 ; Tannenbaum 등, 1976 ; Ko, 1979). 그리고 더욱 문제가 되는 것은 이러한 질산염 및 아질산염이 식품에 일상적으로 존재할 뿐만아니라 魚肉加工品 및 肉加工品 등의 가공식품에 품질증진 및 보장효과를 위하여 인공적으로 첨가되고 있고 또 그들의 사용이 많은 나라에서 허용되고 있다는 사실이다(Meester, 1973).

아질산염과 함께 N-nitrosamine의 중요한 전구물질인 아민류에 관한 연구는 주로 다른 식품에 비해서 비교적 많은 양이 존재하는 海産 魚貝類에서 이루어지고 있다. TMAO는 海産 魚貝類에 있어서 삼투압조절에 관여하는 중요한 물질로서, 淡水魚보다는 海産魚에 다량 존재하며 계절, 서식환경, 種에 따라서도 차이가 크다고 알려져 있으며(Hughes, 1959 ; Grontnger, 1959 ; Dyer, 1952), 德永(1970)는 赤身魚에 있어서는 普通肉보다 血合肉에, 白身魚에서는 普通肉에 TMAO 함량이 많으며, Lee(1968)와 Takahashi(1935)는 오징어에 TMAO 함량이 많으며 betaine과 함께 오징어의 맛에 크게 관여할 것이라고 보고하였다. 그리고 이러한 TMAO는 魚貝類의 死後 저장 및 발효숙성중에 근육중에 존재하는 효소나 세균이 분비하는 환원효소에 의해서 TMA로 환원되고 이것은 다시 DMA로 됨으로써 시간이 흐를수록 TMAO는

감소하고 TMA 및 DMA는 증가 한다는 보고들이 있다(Yamagata, 1968 ; 大塚 등, 1968 ; Amano and Yamada, 1964 ; Chung and Lee, 1976 ; 鄭과 李, 1976 ; Takahashi, 1935 ; 下 등, 1976).

4급 암모늄화합물인 choline은 식품내에서 인지질, 특히 phosphatidyl choline의 형태로 존재하며 이것은 저장기간이 경과됨에 따라 lipase의 작용에 의해서 choline으로 되며 이것은 다시 betaine으로 산화되고(Jonston, 1983 ; Lehninger, 1982) 더 나아가 3급 아민으로 分解가 진행된다는 보고가 있다(Fiddler 등, 1972 ; 成, 1985).

국내에서의 N-nitrosamine에 관한 연구는 매우 적은 실정으로 成 등(1982)은 발효식품중의 N-nitrosamine에 관한 연구에서 5종의 市販젓갈의 N-nitrosamine 함량을 분석 보고하였으며, 金 등(1984)의 김치 熟成中 N-nitrosamine의 生成要因에 관한 연구, 成(1985)의 굴비 가공중 N-nitrosamine의 생성에 관한 연구, 吳(1989)의 고등어 鹽藏中 N-nitrosamine 생성 및 N-nitrosodimethylamine의 돌연변이 유발성에 관한 연구, 金 등(1985)의 在來 간장젓 熟成中 식염농도와 Nitrate 함량에 따른 Nitrosamine 관련물질의 변화에 관한 연구, 金 등(1990)의 자리젓중 N-nitrosamine의 생성에 관한 연구 등이 있으며, N-nitrosamine의 전구물질에 관한 연구로서 李 등(1982)의 市販 젓갈류와 채소류중의 질산염 및 아질산염 함량에 관한 연구, 任 등(1973)의 일상식품중의 제2급아민과 아질산염의 분포, 이(1982)의 멸치젓의 질산염, 아질산염 및 질산아민의 분석, 朴(1986)의 청주의 醱母醱中 Nitrosodimethylamine 관련물질의 변화에 관한 연구등이 있고, 安 등(1979)과 朴 등(1981)은 각각 赤色肉 魚類인 고등어, 전어, 정어리 와 쫄치, 삼치의 가공 저장중 amine의 변화에 관하여 보고한 바 있다.

젓갈은 우리나라의 傳統 水産醱醱食品으로 그 독특한 풍미와 맛으로 인하여 옛

부터 널리 애용되어져 왔으나 젓갈의 제조시에는 20%이상의 많은 식염이 첨가되며 이에따른 과도한 식염의 섭취가 여러가지 성인병을 야기시킨다는 사실이 알려짐으로써(Shank 등, 1983) 저식염 젓갈의 제조가 요구되고 있으며, 이에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다(李 등, 1983 ; 車 등, 1983 ; 李 등, 1986 ; 河 등, 1986 ; 車 등, 1985 ; 車와 李, 1985 ; 宋 등, 1990).

오징어는 우리나라에서 비교적 많이 어획되는 魚種이며, 특유의 단맛과 시원한 맛을 가지며 이들 맛에 매우 중요한 역할을 하는 betaine과 TMAO의 함량이 매우 높아서(Lee, 1968 ; 清水와 遠藤, 1956 ; Konosu and Kasai, 1961 ; 遠藤, 1963), 어획후 곧바로 섭취하거나 훈액 또는 건조한 후 焙燒하여 섭취하거나, 젓갈로 가공하여 부식으로 혹은 김치 제조시에 副材料로서 애용되고 있다(李 등, 1987).

그러나 국내에서 오징어젓의 저염화에 관한 연구는 이루어지지 않고 있으며, 특히 이 젓갈에는 N-nitrosamine의 전구물질인 각종 아민류와 암모늄화합물들이 천연적으로 많은 양이 존재할 뿐만 아니라 海水에 의한 오염 및 식염의 첨가에 의한 아질산염의 존재는 젓갈의 숙성중 N-nitrosamine의 생성 가능성을 예측하게 하고 있으나 지금까지 이에 관한 연구도 이루어지지 않은 실정이다.

따라서 본 연구는 식염 10%에 솔비톨, 에탄올, 젖산 등의 副材料를 첨가한 저식염 오징어젓과 재래식 방법에 따라서 식염 20%를 첨가한 고식염 오징어젓을 제조하여, 이들의 官能的인 품질을 비교 평가하고 이와 아울러 食品衛生學的으로 크게 문제시 되고있는 N-nitrosamins의 生成與否와 그의 전구물질인 질산염, 아질산염, choline-N, total creatinine-N, betaine-N, TMAO-N, TMA-N 및 DMA-N의 함량 및 熟成中 그들의 변화양상과 N-nitrosamine 생성과의 관계를 分析 檢討하였다.

II. 재 료 및 방 법

1. 실험재료

1) 실험재료

1989년 12월 12일 제주도 近海에서 어획한 살아있는 오징어(*Sepiella maindroni*, 체중 1.0~1.3kg, 체장 25~30cm)를 제주시 수협공판장에서 구입한 후, 즉시 실험실로 옮겨 실험재료로 사용 하였다.

2) 시료의 조제

시료는 먼저 오징어의 내장과 不可食部를 제거한 후, 0.3cm×4cm의 크기로 잘라서 한구는 재래식 방법에 따라서 식염 20%를 첨가하고 다른 한구는 식염 10%, 젖산 0.5%, sorbitol 6%, ethyl alcohol 6%를 첨가하여 젖갈을 담그었다.

이렇게 하여 제조한 젖갈은 10들이 유리병에 넣어 常溫(17°C~21°C), 暗所에서 숙성시키면서 20일 주기로 임의로 1병씩을 꺼내어 혼합마쇄한 것을 분석용 시료로 사용하였다.

2. 실험방법

1) 관능검사

전 숙성기간 동안 7명의 panel member를 구성하여 5段階 評點法으로 관능검사를 실시하여 제품간의 품질 및 숙성도를 판정하였다.

2) 수분, 염도, pH의 측정

수분은 상압가열건조법으로, 염도는 염도계(Prost-Tek Model SM-304 salt meter)

로, pH는 혼합마쇄한 시료 10g에 증류수 10ml를 가하여 균질화한 후 pH 메타(Fisher Model 603 pH meter)로 측정하였다.

3) 휘발성암기질소

Conway unit를 사용하는 微量擴散法(日本厚生省, 1960)으로 정량하였다.

4) 질산염질소 및 아질산염질소의 정량

아질산염질소($\text{NO}_2\text{-N}$)는 河端와 石橋(1974)의 방법을 微量含有試料에 적합하도록 개량한 石橋 등(1981)의 방법에 따라서 정량하였다(Fig. 1)

질산염질소($\text{NO}_3\text{-N}$)는 Kamm 등(1956)의 방법을 개량한 森 등(1972)의 방법으로, 혼합마쇄한 시료 5g에 증류수 200ml를 가하여 homogenizer로 균질화한 후 열탕중에서 추출하고 cadmium 환원칼럼에 통과시켜 아질산염으로 환원시킨 후 이 시료액을 위의 아질산염질소의 정량법에 따라서 정량하였다.

5) 총 creatinine-N(creatine-N + creatinine-N)의 정량

Sato와 Fukuyama(1957)의 방법에 따라서 실험하였다. 즉 혼합마쇄한 시료 약 5g에 20% 삼염화아세트산용액 20ml를 가하여 homogenizer로서 균질화한 후 이것을 증류수로서 100ml로 하여 원심분리(3000 rpm, 15min)한 후, 상층액 10ml를 취하여 10배로 희석하였다. 이 액 8ml를 마개있는 시험관에 취하고 1N 황산 1ml를 가한다음 autoclave(121°C, 15 lbs)에서 30분간 분해시킨 후 냉각하였다. 그 후 시험관에 0.1N 염산 2ml, 1N 가성소다용액 1ml, m-nitrophenol 한방울을 넣어서 중화시킨다음 1% picric acid용액 4ml를 가하여 잘 혼합하고 1N 가성소다용액 1ml를 넣어 1시간 실온에서 방치시킨 후 520nm에서 흡광도를 측정하였다.

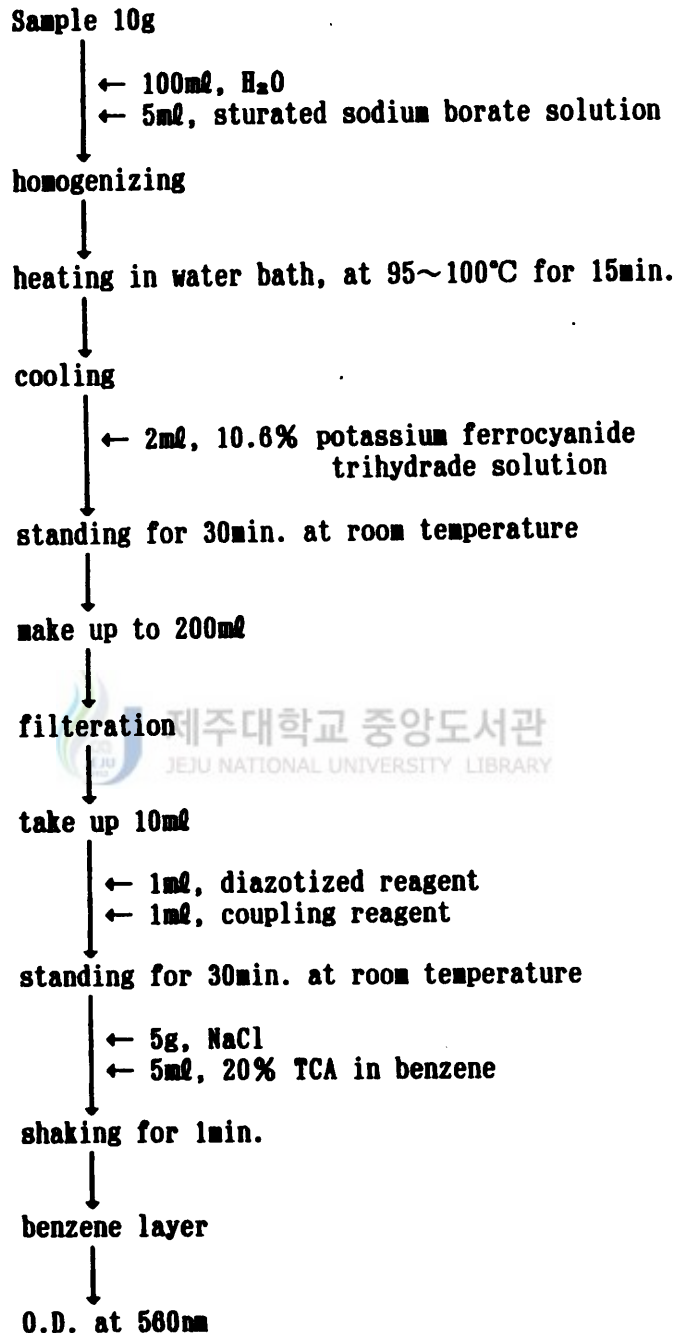


Fig. 1. Determination procedure of nitrite in salt-fermented squid

6) Choline-N의 정량

佐藤 와 福山(1958)의 방법에 따라서 정량하였다.

(1) 시료용액의 조제

혼합마쇄한 시료 약 3g을 연속식 지방추출관에 취하고, 여기에 추출용액 30ml를 가하여 water bath(60~65°C)에서 4시간 추출하였다. 이 추출액을 여과한 액과 10% 빙초산으로 추출관을 세정한 액을 혼합하여 100ml들이 정용플라스크에 취하고 메탄올로 정용하였다.

(2) Choline-N의 정량

Florisil(Sigma 製, 100~200mesh)을 정제 활성화시킨 후 메탄올에 현탁시켜서 유리칼럼(25cm × Ø0.75cm)에 22cm 높이로 충전하고, 시료용액 25ml를 칼럼에 흡착시켰다. 여기에 메탄올 15ml, 10% 아세톤 10ml, ammonium reineckate용액 5ml를 차례로 흘러내린 다음 빙초산 10ml로 과잉의 ammonium reineckate를 제거시켰다. 그 후 아세톤 10ml를 가하여 용출되는 赤桃色의 choline reineckate를 10ml들이 갈색 정용플라스크에 취하여 526nm에서 흡광도를 측정하였다.

7) Betaine-N의 정량

Konosu 와 Kasai(1961)의 방법에 따라서 정량하였다.

(1) 시료용액의 조제

혼합마쇄한 시료 약 10g에 20% 삼염화아세트산용액 40ml를 가하여 15분간 균질화 시킨후 10% 삼염화아세트산용액 40ml를 더 가하여 균질화시킨후 이것을 증류수로서 100ml로 한후 원심분리(4000 rpm, 10min)하였다. 상층액을 同量의 에테르로 4회 진탕하여 삼염화아세트산을 제거한 후, 회전감압농축기(40~50°C)로 25ml

가 되도록 농축하여 시료용액으로 하였다.

(2) Betaine-N의 정량

Dowex 50W × 12(H⁺ form, 200~400mesh)수지가 충전된 냉각되는 유리컬럼(60cm × Ø0.9cm)에 시료용액 10ml를 가한 후 1N 염산으로서 시간당 30ml의 속도로 흘러내려 betaine이 함유되는 유출액을 모아서 약 20ml로 농축시킨 후 이것을 다시 Amberlite IRA-400(OH-form, 100~200mesh)이 충전된 유리컬럼(10cm × Ø1.4cm)에 통과시켜서 proline을 제거하였다. 이 액 5ml를 취하여 15분간 냉장고에서 냉각시킨 후 ammonium reineckate용액 5ml를 잘 저으면서 조금씩 가한 후 2시간 동안 냉장고에서 방치시켰다. 이때 생성된 betaine reineckate 결정을 glass filter에서 거른 후 70% 아세톤으로 녹여내려서 25ml로 정용하여 525nm에서 흡광도를 측정하였다.

8) Trimethylamine oxide-N(TMAO)와 Trimethylamine-N(TMA)의 정량

Dyer 법(1945)을 개량한 橋本과 岡市(1957)의 방법에 따라서 정량하였다. 즉 혼합마쇄한 시료 약 10g을 4%삼염화아세트산용액으로서 추출하고 이 액 5ml를 20ml들이 마개있는 시험관에 취하였다. 여기에 10% 포르말린 1ml, 탈수 볼루엔 10ml, 25%KOH 2ml를 가하여 혼합하고 30°C에서 10분간 방치시킨다음 1분간 격하게 흔들었다. 이것을 상온에서 5분이상 정지시킨 후, 상층의 볼루엔층만을 0.5g의 무수황산나트륨이 들어있는 시험관에 옮긴후 가볍게 흔들었다. 이 탈수 볼루엔을 0.02% 피크린산·볼루엔용액 5ml와 혼합하여 410nm에서 흡광도를 측정하여 TMA량을 계산하였다.

TMAO는 위의 추출액 2ml를 마개있는 시험관에 취하고 흐르는 물에서 냉각한 다음 上記의 방법에 따라서 TMA를 정량한 후에, 환원후의 TMA량에서 환원전의 TMA량을 빼어서 TMAO의 양을 산출하였다

9) Dimethylamine-N(DMA)의 정량

河端 와 石橋(1974)에 의한 개량 Cu-dithiocarbamate법으로 정량하였다. 즉 혼합마쇄한 시료 약 10g을 100ml들이 정용플라스크에 증류수 75ml와 함께 넣은후 균질화하고 15분간 방치하였으며, 이것을 증류수로서 100ml로하여 잘 흔들어서 15분간 방치한 후 東洋濾紙 No.5A로 여과하여 시료액으로 하였다.

위의 시료액 5ml를 50ml들이 분액칼대기에 취한 후 $CS_2 \cdot CHCl_3$ 混液(5% CS_2 in $CHCl_3$) 10ml, 알칼리시약 0.2ml를 넣고 2분간 격하게 흔들다음 銅시약 1ml를 가하여 1분간 격하게 흔들었다. 그 다음 30% 아세트산용액 1ml를 가하여 수초간 흔들고 액이 분리될 때까지 정지한다. 하층부($CHCl_3$)를 시험관에 취하여 약 0.4g의 무수황산나트륨으로 탈수한 후 435nm에서 흡광도를 측정하였다.

10) N-nitrosamines의 정량

Howard 등(1969)의 방법을 개량한 河端 등(1974)의 방법에 따라서 Fig. 2와 같이 추출하였고, 이것을 Table 1의 조건으로 GC-TEA에 의하여 분석 정량하였다.

Table 1. 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	: N_2 , 30ml/min.
TEA	
Type	: TEM™ Model 502A Analyzer
Furnance	: 500°C
Cold trap	: -130°C
Vacuum	: 1.8 torr.

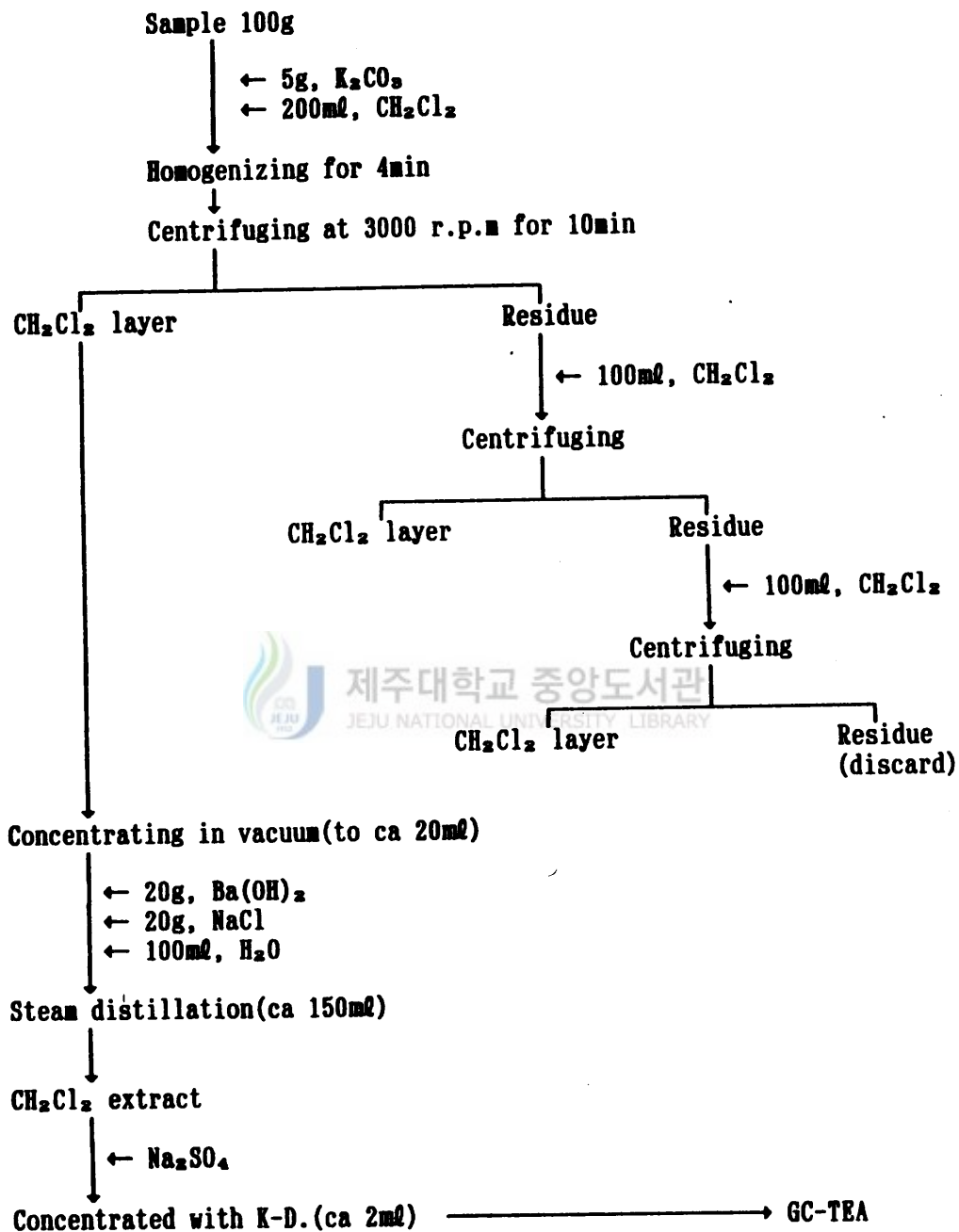


Fig. 2. Scheme for the preparation of test solution for GC-TEA analysis of mixed N-nitrosamines in salt-fermented squid.

Ⅲ. 결 과 및 고 찰

1. 관능검사

숙성중 7인의 panel member가 관능검사한 결과 얻은 점수의 합계를 Table 2에 나타내었다.

숙성 40일까지는 식염 10%구나 20%구 모두 비슷한 점수를 얻고있어서 제품 간에 큰 품질의 차이는 볼 수 없었으나, 이 기간에는 식염 10%의 저식염구는 약간의 알콜냄새를 느낄 수 있었다. 그러나 10%구는 숙성 60일부터는 점수가 큰 폭으로 증가하여 80일째까지 이어졌으며 그 후에도 큰 변화없이 140일째까지 좋은맛을 유지하였다. 식염 20%구에서는 숙성 60일과 80일 까지도 처음과 거의 비슷한 점수를 얻고 있어서 특별한 품질의 향상은 알아 볼 수 없었고 숙성 100일째 부터는 오히려 조직감, 풍미, 색, 맛, 종합평가의 모든 면에서 급속한 品質低下 양상을 보이었으며 특히 120일째 부터는 腐敗臭를 느낄수 있어서 젓갈로서 不適合하다고 생각된다.

결과적으로 10%저식염에 첨가물을 넣어 제조하는 방법이 오징어젓에서는 우수한 방법이라고 판단되었다.

2. 수분, 염도, pH의 변화

오징어젓 숙성중 수분, 염도, pH의 변화는 Table 3에 나타내었다. 전 숙성기간중 수분함량은 식염 20%구가 63.0~64.3%, 10%구가 65.7~66.5% 사이에서 근소한 변화양상을 보였으며, 단지 10%구가 20%구보다 2~3% 더 많은 수분함량을 보였다.

Table 2. Scores aggregate of sensory test by panel member during the fermentation of salted squid.

days	sample	item					subtotal
		texture	flavor	color	taste	overall	
20	H *	25	24	27	24	24	124
	L	27	22	26	23	24	122
40	H	26	27	26	25	27	131
	L	25	26	27	26	26	130
60	H	27	26	26	25	25	129
	L	29	31	28	28	29	145
80	H	26	26	24	24	25	125
	L	31	29	30	29	30	149
100	H	20	19	20	21	21	101
	L	25	25	30	26	25	131
120	H	16	14	17	17	15	79
	L	25	25	30	26	25	131
140	H	17	15	16	14	15	77
	L	23	26	29	24	25	127

* H : 20% salt

L : 10% salt + 0.5% lactic acid + 6% sorbitol + 6% ethanol

염도는 식염 20%구에서 13.5~14.0%, 10%구에서 6.6~7.0% 사이에서 변화를 보이였다.

숙성중 pH는 식염 20%구에서 6.05~6.21, 10%구에서 5.79~6.07 사이에서 변화를 보였으며 10%구가 20%구보다 약간 낮게 나타났다. 10%구가 20%구보다 조금 더 산성을 띄는 이유로는 10%구에 첨가된 젖산의 영향 때문이라고 생각된다.

Mirvish(1970)는 dimethylamine 과 아질산이 반응하여 NDMA를 생성할때의 pH를

Table 3. Changes of salinity, moisture and pH during the fermentation of salted squid (%)

sample		Fermentation days							
		0	20	40	60	80	100	120	140
pH	L *	5.79	5.98	5.80	6.01	6.04	6.00	6.07	6.05
	H	6.11	6.15	6.05	6.10	6.20	6.12	6.15	6.21
salinity	L	6.8	6.6	6.7	6.9	7.0	6.9	6.8	6.7
	H	13.7	14.0	13.9	13.8	13.9	13.6	13.5	13.8
moisture	L	66.0	66.1	65.9	66.4	66.5	66.3	65.9	65.7
	H	63.5	63.9	63.0	63.4	63.7	64.3	63.7	64.0

* H : 20% salt

L : 10% salt + 0.5% lactic acid + 6% sobitol + 6% ethanol

3.4 라고 하였는데, 본 실험에서 시료의 pH와는 많은 차이가 있었다.

3. 휘발성염기질소의 변화

오징어젓 숙성중 휘발성염기질소의 변화는 Fig. 3과 같다. 숙성기간중의 변화 양상은 최초 생시료에서 12.6mg%였으나 식염 20%구나 10%구 모두 숙성이 진행됨에 따라 급격히 증가하는 경향을 나타내어 숙성 60일에는 10%구는 40.9mg%, 20%구는 45.5mg%로써 최초의 양보다 약 4~4.5배 증가 하였으며 그 이후에는 두 구 모두 다소 완만한 증가경향을 보였다. 전체적으로는 20%구가 10%구보다 더 증가경향이 컸으며 숙성 140일에는 20%구가 71.0mg%로 생시료보다 5.6배, 10%구는 58.5mg%로 4.6배 증가하였다.

下 등(1976)은 멸치젓 숙성중, 鄭과 李(1976)는 새우젓 숙성중, 森 등(1979)은 오징어 鹽辛 숙성중 휘발성염기질소가 계속해서 증가한다고 보고하였으며, 吳

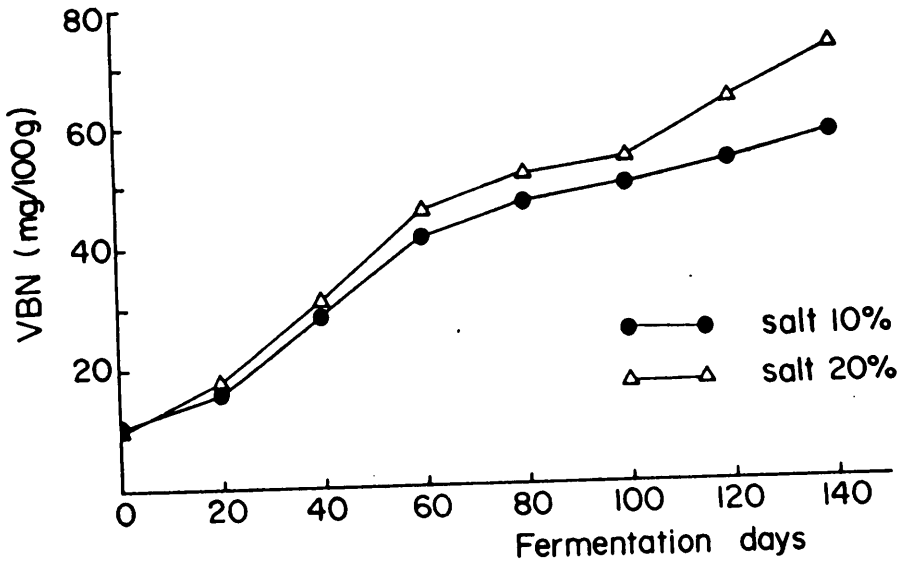


Fig. 3. Changes of VBN during the fermentation of salted squid (moisture and salt free basis)

(1987)는 본말 가쓰오부시의 제조 및 풍미성분에 관한 연구에서 휘발성염기질소의 급격한 증가는 자숙 및 혼연처리중 肉成分, TMAO등이 分解되어 NH_3 , TMA, DMA등의 휘발성염기가 생성되기 때문이라고 하였다.

4. 질산염질소 및 아질산염질소의 변화

전 숙성기간중 아질산염질소는 식염 10%구에서 0.75~0.94mg/kg, 20%구에서 0.77~1.04mg/kg 사이에서 매우 근소한 변화만을 보였을뿐 큰 변화경향은 없었다.

질산염질소는 10%구에서 1.22~1.39mg/kg, 20%구에서 1.29~1.42mg/kg으로 아질산염질소와 마찬가지로 숙성중 근소한 변화만을 보였다(Fig. 4).

李 등(1982)은 시판 젓갈류의 질산염질소와 아질산염질소의 함량을 분석하여 질

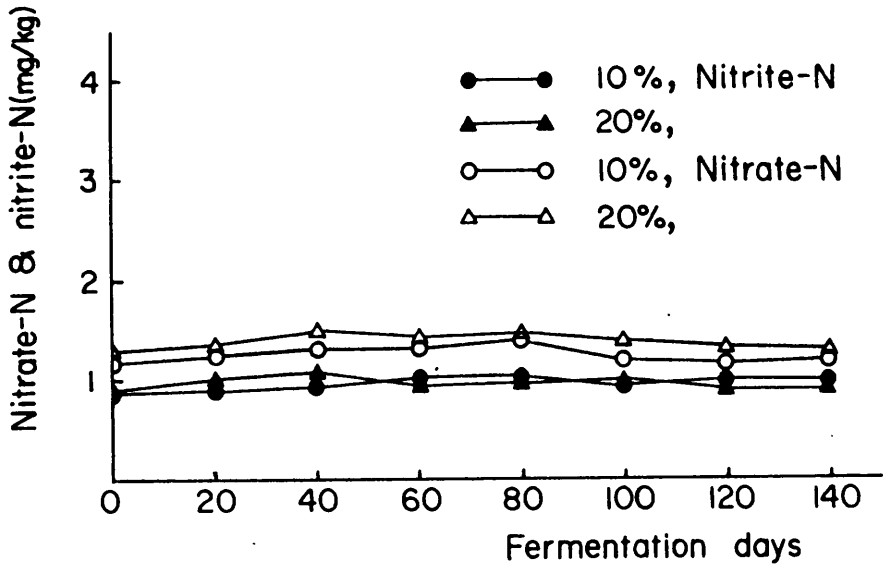


Fig. 4. Changes of nitrate-N and nitrite-N during the fermentation of salted squid(moisture and salt free basis)

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

산염질소는 자리젓에서 4.60~6.84mg/kg, 꼴뚜기젓은 2.13~13.8mg/kg, 멸치젓은 0.74~21.3mg/kg이고 아질산염질소는 자리젓에 불검출~0.08mg/kg, 새우젓에 0.06~0.26mg/kg, 꼴뚜기젓에 불검출~0.90mg/kg, 멸치젓에 0.32~0.90mg/kg 이라고 보고하였고, 文 등(1973)은 새우젓, 조개젓, 황새기젓, 염장명란젓에 4.2~17.2 mg/kg의 질산염질소와 흔적량~0.8mg/kg의 아질산염질소가 존재한다고 보고하였다. Fong과 Chan(1973)은 5종의 市販 鹽藏魚中에 6~40mg/kg의 질산염질소와 1~4mg/kg의 아질산염질소가 존재한다고 하였고, 市販 식염중에 17~40mg/kg정도의 질산염질소가 있다고 하였다. 成(1985)은 식염을 첨가하여 염장 또는 가공하는 식품에는 질산염의 혼입이 불가피하다고 하였고, 市販 식염 10개 시료중의 아질산염질소와 질산염질소를 분석한 결과 각각 불검출~3.4mg/kg, 1.0~31.7mg/kg의 범위라고 하였다.

그리고 金 등(1990)은 자리젓중 N-nitrosamine 생성에 관한 연구에서 질산염질소는 생시료에서 4.0mg/kg이던 것이 숙성중 계속 감소하여 숙성 65일에는 2.6mg/kg으로 감소하였고 아질산염질소는 생시료에서 불검출이던 것이 숙성 28일 후에는 흔적량을 나타냈다고 하였다.

본 실험에서는 上記의 보고들과 비교해 볼 때 질산염질소의 함량이 매우 적은 편이었다.

5. 총 creatinine-N의 변화

총 creatinine 질소는 최초 1.25mg%에서 10%구와 20%구 모두 숙성이 진행됨에 따라서 완만하게 증가하여 숙성 60일경에 20%구가 1.5mg%, 10%구가 1.49mg%로 최고치에 도달한 후에 숙성 120일까지 급격히 감소하여 20%구가 0.75mg%, 10%구가 0.73mg%로 감소하였다(Fig. 5)

Creatinine은 脊椎動物의 근육중에 다량으로 존재하는 creatin 代謝의 産物로서 Fiddler 등(1972)은 이들이 아질산염과 반응하여 N-nitrososacrosine을 형성할 수 있다고 보고하였고, Druckery 등(1967)도 creatinine의 본해 생성물이 아질산염과 반응하여 N-nitrosamine을 생성할 수 있다고 하였다.

Lee(1968)는 갈고등어와 고등어 생시료의 creatinine질소가 건물량 기준으로 각각 314.2mg%와 330.8mg%였으며 건조중에 큰 변화는 없었다고 하였다. 그리고 成(1985)은 참조기육중에 creatinine질소가 건물량 기준으로 50.2mg%였으며, 가공 및 저장중 전체적으로 감소한다고 하였다. 吳(1989)는 고등어 엽장 저장중 생시료에서 55.3mg%이던 것이 저장 40일째에 최고치를 나타낸 후 서서히 감소한다고 하였다. 오징어젓에서는 이들에 비해 매우 적은 값이었다.

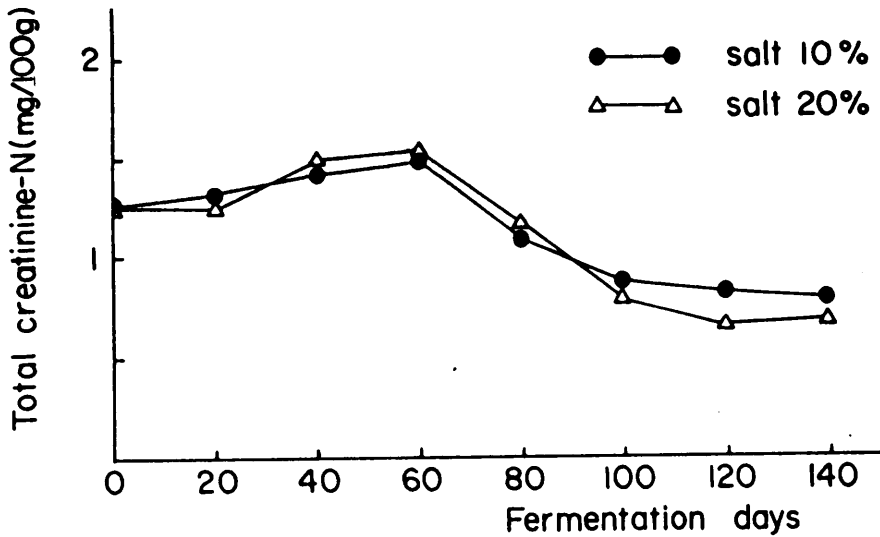


Fig. 5. Changes of total creatinine-N during the fermentation of salted squid(moisture and salt free basis)



6. Choline-N의 변화

Choline 질소의 변화는 최초 13.7mg%에서 식염 10%구와 20%구 모두 숙성 20일에 약간 증가한 후에 숙성 80일 까지 거의 변화가 없었으나 그후 숙성 120일 까지 다시 감소하였고 그 후 숙성 140일에는 거의 같은 양으로 변화가 없었으며, 전체적으로 최초의 함량과 큰 차이는 없었다(Fig. 6)

成(1985)은 굴비의 가공 및 저장중 인지질은 계속해서 감소하고 choline 및 betaine은 증가한다고 하였으며, Jonston 등(1983)과 Ishibashi 등(1984)의 보고서와 같이 인지질이 choline으로되고 이것이 다시 betaine으로 산화된 후 다시 3급 아민 및 기타 저급 화합물로 분해될 것이라고 추정하였는데 본 실험에서 숙성이 감소하는 것도 앞의 보고와 같이 betaine 으로의 산화가 진행된듯하다. 그러나 그 감소율로 봐서는 숙성중의 betaine 함량에는 큰 영향은 미치지 못한것 같다.

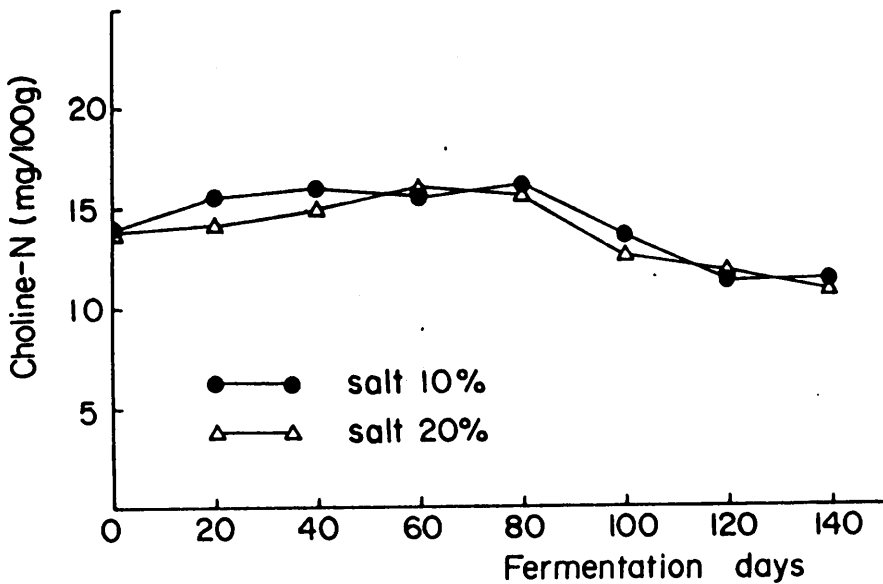


Fig. 6. Changes of choline-N during the fermentation of salted squid(moisture and salt free basis)

7. Betaine-N의 변화

숙성중 betaine질소의 변화는 Fig. 7에 나타냈다. 숙성 80일까지는 식염 10%구와 20%구 모두 완만한 증가를 보였는데 이때의 betaine 질소는 20%구가 133.1 mg%, 10%구는 126.4mg%로서 최고치를 나타내었다. 그러나 숙성 80일 부터는 다시 감소하여 140일에는 최초의 양보다 낮은 값을 보여서 20%구가 116.2mg%, 10%구가 118.2mg%였으며, 전체적으로 10%구가 20%구보다 다소 완만한 증·감경향을 나타내고 있었다.

Lee(1968)는 betaine이 TMAO와 함께 오징어육의 단맛을 내는데 중요한 역할을 하며 그 함량도 매우 높다고 하였다. 清水와 遠藤(1956)는 軟體類와 甲角類 등의 근육중에 betaine이 많다고 하였고, Konosu와 Kasaia(1961)는 4종의 수산동물의

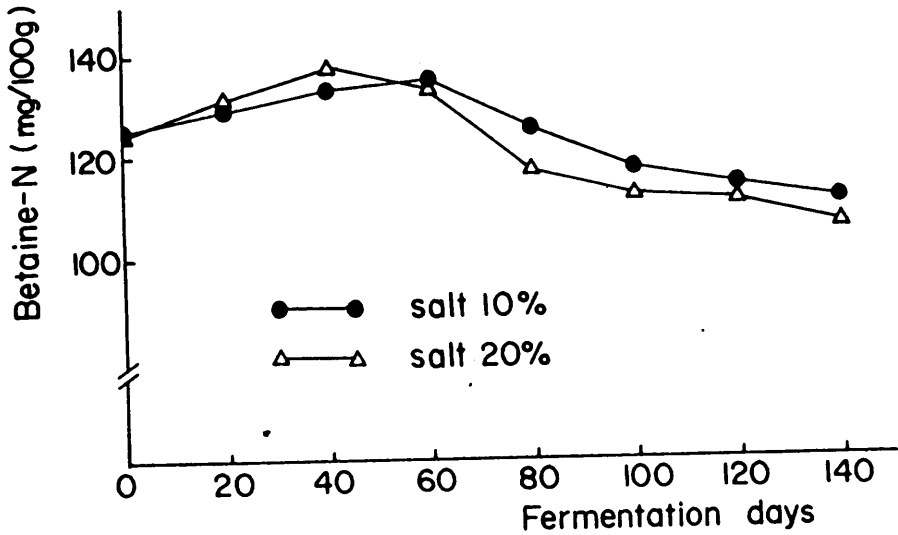


Fig. 7. Changes of betaine-N during the fermentation of salted squid(moisture and salt free basis)

betaine질소를 분석한 결과에서 오징어에 68.3mg%, 문어에 98.2mg%, 대합에 96.8mg%, 닭새우에 76.5mg%로 많은 양이 존재한다고 하였다. 그리고 遠藤(1962)는 6종의 오징어육의 betaine 질소를 분석하여 대부분이 100mg% 전후 였다고 하였는데 본 실험결과 잘 일치한다.

鄭과 李(1976)는 새우젓의 風味成分에 관한 연구에서 새우젓 숙성중 betaine질소는 숙성과 더불어 점차 증가하다가 完熟期 후에는 다시 감소한다고 하였고 成(1985)은 굴비의 가공 저장중에 betaine 질소가 완만하게 증가한다고 하였는데, 이러한 현상은 Jonston(1983)의 보고와 같이, 가공중 choline의 산화에 의한 것으로 설명하고 있으며 Bilinski(1961)도 betaine을 生合成 하는 데에는 choline이 좋은 전구물질 이라고 하였다.

본 실험에서의 오징어젓중에는 다른 魚貝類와 비교해서 betaine질소의 함량이 매우 많았는데 betaine이 3급 및 2급 아민의 生成母體가 되는 동시에 N-nitrosa-

mine의 직접적인 전구물질이 될 수 있다는 보고들로 미루어 볼 때, 오징어젓에서 N-nitrosamine의 생성 및 숙성중 TMAO, TMA, DMA 등의 아민류의 변화에도 큰 영향을 미칠 것으로 생각된다.

8. TMAO-N 및 TMA-N의 변화

TMAO 질소는 숙성중 완만하게 증가하여 식염 10%구는 숙성 80일과 80일경에 40~41mg%로서 가장 많은 함량치를 나타낸 후 그 후 숙성 140일 까지 계속 완만하게 감소하여 최초의 함량과 비슷한 27.6mg% 였으며, 20%구는 숙성 80일제에 44.5mg%로 최고치를 나타낸 후 숙성 120일 부터 급격히 감소하여 140일제에는 20.5mg%로 감소하였다(Fig. 8)

TMA 질소는 최초 1.3mg%에서 10%구와 20%구 모두 숙성이 진행됨에 따라서 계속 증가하는 경향을 보였고 숙성 140일제에 20%구는 20.1mg%로 15.5배, 10%구는 14.9mg%로 11.5배 증가 하였으며 숙성 120일 이후부터는 20%구가 10%구 보다 증가경향이 현저하게 높았다(Fig. 9)

Yamagata 등(1968)은 魚貝類에 존재하는 TMAO는 死後 근육중에 존재하는 환원 효소나 세균이 분비한 효소에 의해 급격하게 TMA로 환원되며, 소량이지만 DMA나 formaldehyde도 함께 생성된다고 하였다. 大塚 등(1968)은 TMAO와 TMA의 함량변화는 서로 반비례적인 변화를 나타낸다고 하였으며, 鄭과 李(1976)도 새우젓 숙성중 TMAO는 감소하고 TMA는 증가하는 경향을 나타낸다고 하였다. Takahashi(1935)는 오징어육에 TMA 질소가 5.1mg%, TMAO 질소가 70.0mg%였던 것이 천일건조한 후에는 각각 30.0mg와 7.3mg로 증가 및 감소한다고 보고하였다.

그러나 본 실험에서는 숙성과 더불어 TMA는 계속해서 증가한 반면 TMAO는 감소하지 않고 오히려 숙성 80일까지 완만한 증가경향을 나타냄으로서 上記의 보고들과

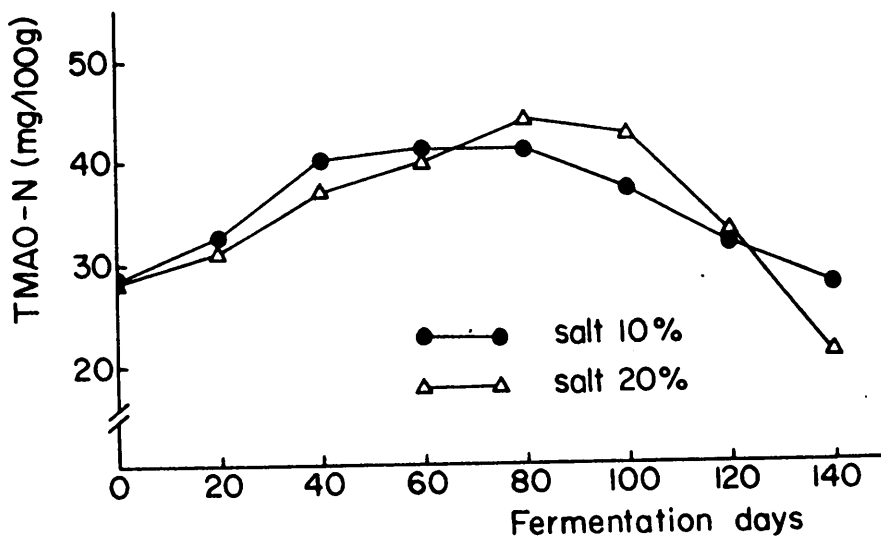


Fig. 5. Changes of TMAO-N during the fermentation of salted squid(moisture and salt free basis)

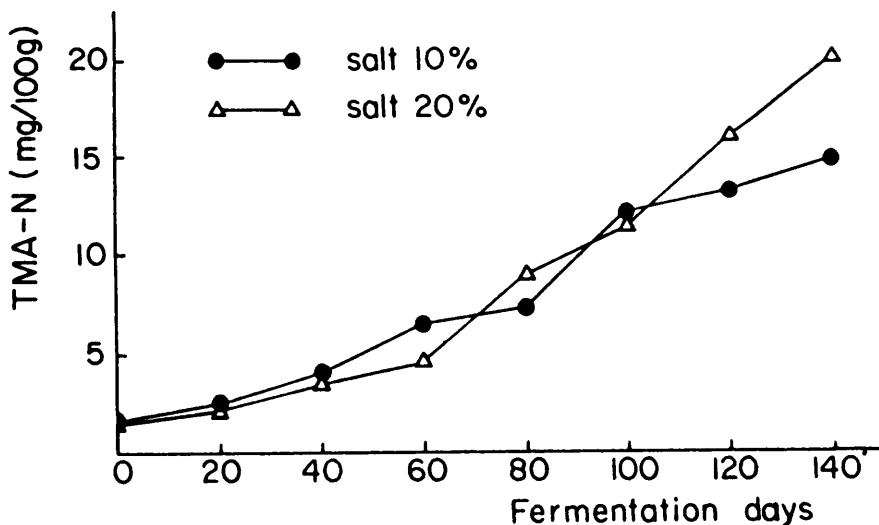


Fig. 6. Changes of TMA-N during the fermentation of salted squid(moisture and salt free basis)

는 조금 다른 양상을 보이고 있었는데, 成(1985)은 굴비의 업장 저장중 TMAO가 증가하는 현상에 대해서, betaine이 분해되어 TMAO로 된다고 추정하였고, Fiddler 등(1972)도 betaine이 분해되어 TMAO등의 3급 아민을 형성한다고 보고한 바 있다. 본 실험에서도 betaine의 일부가 숙성중 분해되어 TMAO를 생성하였기 때문에 숙성 80일까지 TMAO가 완만히 증가하였고, 그후 숙성 말기까지 감소하는 현상은 betaine에 의해서 생성되는 TMAO의 양보다는 오히려 TMA 및 DMA로의 감소량이 오히려 더 많았기 때문이라고 생각된다.

9. DMA-N의 변화

숙성중 DMA질소의 변화는 최초 1.1mg/kg에서 식염 10%구와 20%구 모두 숙성이 진행됨에 따라서 숙성 140일까지 계속하여 증가하는 경향을 보였으며, 숙성 80일까지는 10%구가 20%구보다 더 큰 증가경향을 보였다. 그 후 10%구는 매우 완만한 증가경향을 나타내었으나, 20%구는 숙성 100일 부터 매우 급격한 증가경향을 나타내어 숙성 140일에는 20%구가 19.7mg/kg으로 10%구의 13.3mg/kg 보다 약 6mg/kg 더 높은 함량을 보였다(Fig. 10).

Kawamura 등(1971)은 新鮮魚貝類를 焙燒나 업장하면 제2급 아민이 훨씬더 증가되며, 업장연어에 12.1mg/kg, 업장오징어에 86.8mg/kg, 업장다랑어에 51.3mg/kg이었다고 보고하였고, 下 등(1971)도 멸치젓 숙성중 DMA가 생시료의 6.6mg/kg에서 숙성중 계속해서 증가하여 숙성 109일 후에는 44.3mg/kg으로 증가했다고 보고하였다. 그리고 任 등(1973)은 식품중의 Nitrosamine에 관한 연구에서 6종의 젓갈중에 혼적량~21.80mg/kg의 2급 아민이 검출되었으며, 특히 명란젓과 황새기젓에 많아 각각 21.80 ± 0.64 mg/kg, 10.48 ± 1.31 mg/kg이었고, 생선류에서는 0.15~5.60mg/kg이었던 것이 생선 봉조림에는 혼적량~19.40mg/kg으로 4~10배 증가했다고 보고하

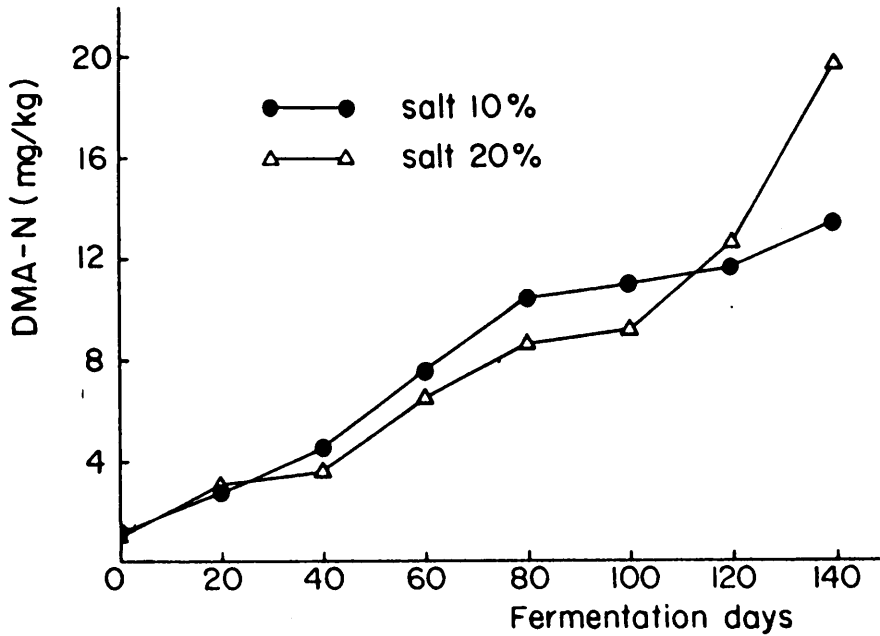


Fig. 10. Changes of DMA-N during the fermentation of salted squid (moisture and salt free basis)

었다. 본 실험에서도 숙성에 따라서 계속하여 DMA가 증가하였으며, 식염 10%구가 20%구 보다 증가율이 적은 이유로는 10%구에 첨가된 副材料들의 영향인것 같다.

10. N-nitrosamine의 생성 및 숙성중의 변화

본 실험에서의 오징어젓중에서는 NDMA만이 검출되었다(Fig. 11). 생시료와 숙성 초기에는 검출되지 않았으나 숙성 40일부터 식염 10%구에서 흔적량, 20%구에서 3.8 μ g/kg이 검출되기 시작하여, 숙성 60일에는 10%구에서 40.1 μ g/kg, 20%구에서 49.6 μ g/kg으로 급격히 증가하였으며, 숙성 100일 140일에는 저식염구에서 61.2 μ g/kg와 59.5 μ g/kg 고식염구에서 74.7 μ g/kg와 65.3 μ g/kg이 검출되었는데, 대체

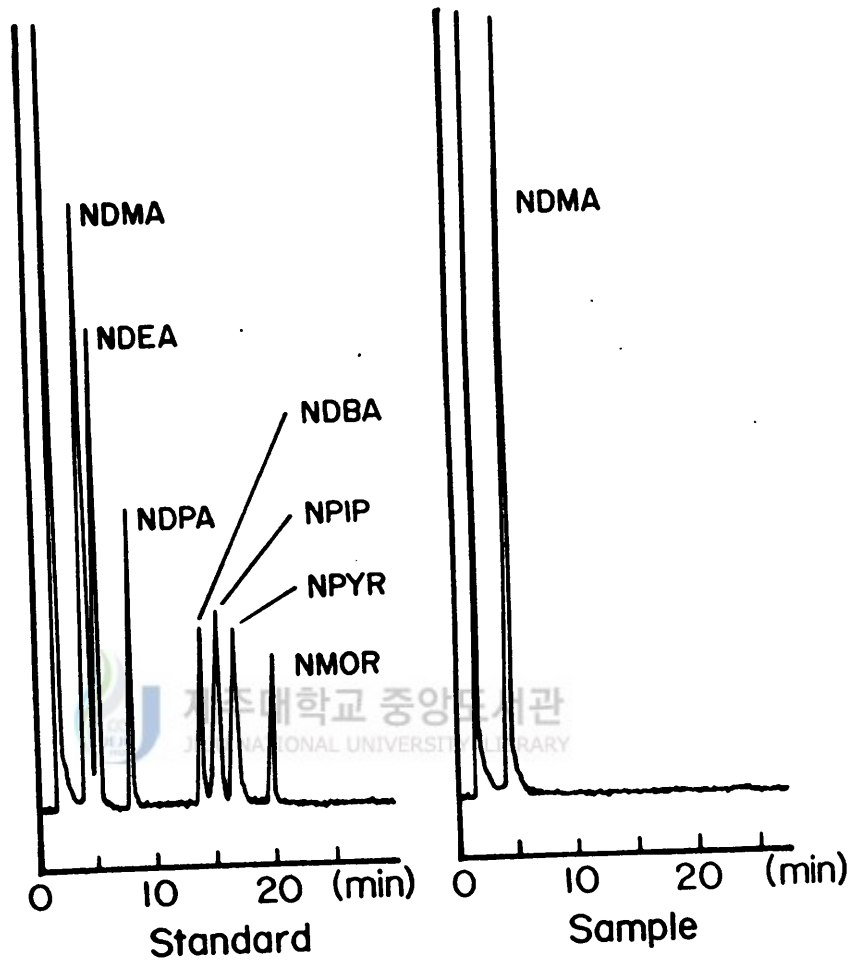


Fig. 11. Gas chromatograms of N-nitrosamines in authentic and salt-fermented squid with GC-TEA.

로 저식염구에서 보다는 고식염구에서 약 $7\sim 12\mu\text{g}/\text{kg}$ 정도 많은 양이 검출되었다 (Fig. 12).

Matsui 등(1980)은 동경지역에서 구입한 20종의 魚類 및 甲角類 가공품의 N-nitrosamine을 분석한 결과 오징어제품을 제외한 15종에서는 不檢出 $\sim 5.0\mu\text{g}/\text{kg}$ 의

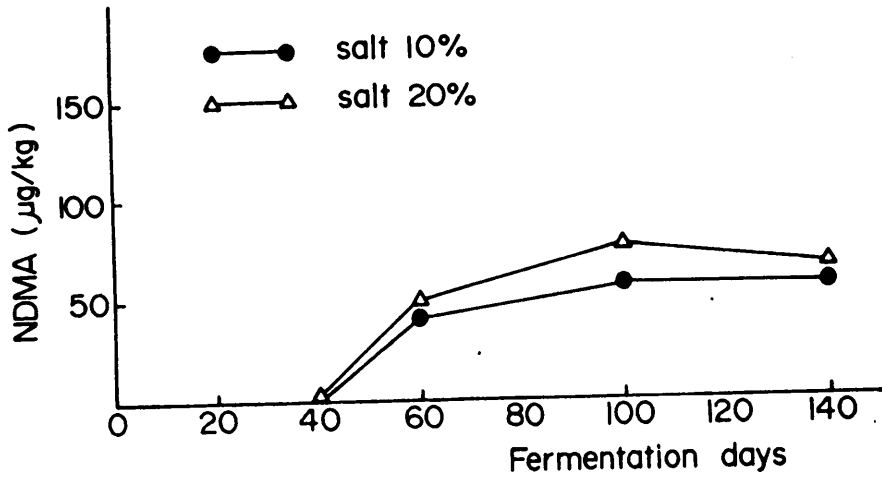


Fig. 12. Changes of NDMA contents during the fermentation of salted squid(moisture and salt free basis)

NDMA를 검출하였으며, 건조 오징어 5개제품에서는 15.0~84.0µg/kg의 NDMA가 검출되었고, 이것을 가스 레인지에서 焙燒했을때 3.6~313.1µg/kg의 NDMA와 2.4~7.2 µg/kg의 NPYR이 검출되었다고 보고하였다. 그리고 Nakamura와 Usuki(1973)는 數種의 魚類sausage 및 오징어젓에서 혼적량~10µg/kg의 NDMA를 검출하였고, 成 등(1982)은 5종의 市販 젓갈중의 N-nitrosamine을 분석하여 NDMA가 명란젓에 1.10 µg/kg, 멸치젓에 0.85µg/kg, 새우젓에 0.75µg/kg, 전어내장젓에 혼적량이며, NDEA는 전어내장젓에서는 불검출이었고 그외 젓갈에는 혼적량이 검출되었다고 보고하였다. Fong과 Chan(1973)은 염장 청어 및 염장 가다랭이중에 0.05mg/kg의 NDMA를 검출하였으며, 成(1985)은 굴비 염장중 NDMA는 생시료에서 검출되지 않았으나 7일 염장후에는 19.5µg/kg이 검출되었고, 20일간 천일건조한후에는 41.8µg/kg이, 그리고 30일간 저장후에는 83.1µg/kg으로 증가 하였다고 보고하였다.

본 실험에서는 pH가 NDMA 생성 최적 pH인 3.4와는 많은 차이가 있었는데도 비

교적 많은 양의 NDMA가 생성되고 있었으며, 이 것같은 많은양의 betaine과 TMAO가 존재할 뿐만 아니라 숙성중 DMA와 TMA가 급격히 증가함으로써 더 많은 양의 NDMA가 생성될 수도 있다고 추정되며, 이 것같은 야채류와 같은 아질산염이 풍부한 식품과 함께 섭취할 경우 위내의 산성조건에서 NDMA가 생성될 가능성도 많을 것으로 생각된다.



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

IV. 요 약

본 연구는 오징어에 식염 20%를 첨가하는 고식염구와 식염 10%에 솔비톨, 에탄올, 젖산 등을 첨가한 저식염구로 나누어 오징어젓을 제조한 후, 이들을 숙성시키면서 관능적인 품질을 비교, 평가 하였고 이와 아울러 N-nitrosamine의 생성여부와 숙성중 그의 전구물질들의 변화양상을 분석하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 관능검사 결과 식염 10%구가 20%구보다 대체적으로 품질이 나았으며, 고식염구는 숙성 80일 이후에는 젓갈로서의 품질이 급격히 저하된 반면 저식염구는 숙성 140일 까지도 젓갈로서의 품질을 유지하고 있었다.
2. 숙성중 pH는 저식염구가 5.79~6.07, 고식염구가 6.05~6.21 사이에서 변화를 보였으며, 휘발성염기질소는 생시료의 12.6mg%에서 숙성중 급격히 증가하여 숙성 140일은 고식염구는 71.0mg%, 저식염구는 58.5mg% 였다.
3. 아질산염질소는 숙성중 0.75~1.04mg/kg 사이에서 변화를 보였으며, 질산염질소는 1.22~1.42mg/kg 사이에서 변화하였다.
4. 숙성중 choline-N, betaine-N, 총 creatinine-N함량은 전체적으로 숙성 초기부터 완만하게 증가하였으며 중기 이후에는 다시 감소하는 경향이였다. 특히 betaine-N 함량은 매우 높았다.
5. Trimethylamine(TMA)은 숙성중 계속하여 증가하여 숙성 140일에는 고식염구가 20.1mg/%, 저식염구가 14.9mg/%였으며, trimethylamine oxide(TMAO)는 생시료에서 27.9mg% 였던 것이 숙성 중기까지 완만하게 증가하다가 그 이후에는 다시 감소하였다.
6. Dimethylamine(DMA)은 숙성중 계속하여 증가하였으며 숙성 140일에는 고식염구

는 19.7mg/kg, 저식염구는 13.2mg/kg이었다.

7. 오징어젓의 N-nitrosamine으로는 N-nitrosodimethylamine(NDMA)만이 검출되었고, 숙성 40일째에 저식염구에 혼적량, 고식염구에 3.8ppb의 양으로 생성되었고 숙성중 계속해서 증가하여 57.5~74.7ppb에 이르렀다.



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

V. 참 고 문 헌

- 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 鹽藏 및 乾製品의 DMA와 TMA 含量. 韓水誌.,
12(4), 245-253.
- 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.
- Ariyoshi, T., J. Kai, S. Mitarai, T. Nakashima and M. Washizaki. 1982. Effect
of acute treatment with dimethylnitrosamine on the contents of cy-
tochromes and on the activities of γ -aminolevulinic acid synthe-
tase, heme oxygenase and drug-metabolizing enzymes in the liver of
rats. J. Food Hyg. Soc. Japan., 23(5), 377-383.
- 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.
- Ashton, M. R. 1970. The occurrence of nitrates and nitrites in food. The
British Food Manufacturing Industries Research Association. Lite-
rature Survey No.7.
- Barnes, J.M. and P.N. Magee. 1954. Some toxic properties of dimethylnitrosamine.
Br. J. Industr. Med., 11, 167-174.
- Bilinski, E. 1961. Biosynthesis of trimethylammonium compounds in aquatic an-

通肉と血合肉にお TMAO, DMA の含量. 日水誌., 36(5), 502-509.

Drukery, H., R. Preussermann, S. Ivankovis and D. Schmahl. 1967. Organotrope carcinogene wirkungen bei 65 verschiedenen N-notroso-verbindungen an 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., 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. 水産動物肉に關する研究-XX. イカ肉中の遊離アミノ酸, トリメチルアミンオキサイドおよびバタインについて. 日水誌., 29, 366-370.

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., E.G. Piotrowski, J.W. Pensabene, R.C. Doerr and A.E. Wassermann. 1972. Effect of sodium nitrite concentration on N-nitrosodimethylamine formation in frankfurters. J. Food Sci., 37, 668-670.

Fong, Y. Y. and E. O. Walsh. 1971. Carcinogenic nitrosamine in Cantonese

- salt-treated fish. *The Lancet*. 2, 1032.
- Fong, Y. Y. and W.C. Chan. 1973. Bacterial production of dimethylnitrosamine in salted fish. *Nature*, 234, 421-422.
- Goff, E. U. and D. H. Fine. 1979. Analysis of volatile N-nitrosamines in alcoholic beverages. *Fd. Cosmet. Toxicol.* 17, 569-573.
- Grontnger, H.S. 1959. The occurrence and significance of trimethylamine oxide in marine animals. Special scientific report-fisheries. U.S. Fish and Service No.333, 22.
- Guttenplan, J.B., 1984. Effects of pH and structure on the mutagenic activity of N-nitroso compounds. In : *Genotoxicology of N-nitroso compounds*. Rao, T.K., W.Lijinsky & J. L. Epler, eds., Plenum Press, New York & London, 1, 59-90.
- 河礎桓, 韓相元, 李應昊. 1986. 低食鹽水産醱酵食品의 加工에 關한 研究. 8. 低食鹽 자리돔것의 呈味成分 및 脂肪酸 組成. *韓水誌.*, 19(4), 312-320.
- Hada, A. 1979. Studies on nitrate and nitrite horticultural products. *Nippon Shkuhin Kogyo Gakkaishi*, 26, 403-415.
- Hada, A. and K. Ogata. 1979. Nitrate and nitrite contents in pickles of some vegetables. *Nippon Shkuhin Kogyo Gakkaishi*, 26, 6-12.
- 原田基夫, 中村洋子, 谷村顯雄. 1972. 食品中のニトロソアミンに關する研究(第9報) 食品中の亞硝酸鹽の分布. *食衛誌.*, 13(1), 36-40.
- 橋本芳郎, 岡市友利. 1957. トリメチルアミンオキサイドの定量法について - Dyer法の檢討. *日本誌.*, 23(5), 269-272.
- Hildrum, K. I., J. L. Williams and R. A. Scanlan. 1976. Effect of sodium conc-

- entration on the nitrosation of proline at different pH levels. J. Agr. Food Chem., 23 : 439-422.
- Hashimoto, S., T. Yokokura, Y. Kawai and M. Matsui. 1976. Dimethylnitrosamine formation in the gastro-intestinal tract of rats. Fd. Cosmet. Toxicol., 14, 553-556.
- Heath, D.F. 1962. The Decomposition and toxicity of dialkylnitrosamines in rats. Biochem. J., 85, 72-91.
- Heath, D. F. and A. Dutton. 1958. The Detection of metabolic products from dimethylamine in rats and mice. Biochem. J., 70, 619-627.
- Howard, J.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. A.O.A.C., 53(2), 269-274.
- Hughes, R.B. 1959. Chemical studies on the herring, *Clupea harengus* L. 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 第41回 學術發表會, No.39.
- Ishiwata, H., A. Tanimura 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.

- 日本厚生省編. 1960. 食品衛生検査指針(1). 揮発性鹽基窒素. pp.30-32.
- Johnston, J.J., H.A. Ghanbari, W.B. Wheeler and J.R. Kirk.1983. Lidid composition of brown shrimp. J. Food Sci., 48, 33-36.
- Kamm, L., G. C. Mckeown and D. M. Smith. 1965. New colorimetric method for the determination of the nitrate and nitrite concent of baby foods. J. A.O.A.C., 48, 892-899.
- 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.
- Karabatsos, G.J.and R.A. Taller.1964. Structural studies by nuclear magnetic resonance.IX. Configurations and confirmation of N-nitrosamines. J. Chem. Soc., 20, 4373-4378.
- 河端俊治, 石橋 亨. 1974. 第二級アミンの検出と定量. *ibid.*, pp. 306-309.
- 河端俊治, 石橋 亨. 1974. 亞硝酸根の検出及び定量; 齋藤恒行, 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, 松居正巳, 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.
- Kawamura, T.,K. Sakai, F. Myazawa, H. Wada, Y.Ito and A.Tanimura.1971. Studies on nitrosamines in food(IV). J. Food Hyg. Soc., 16, 192-197.
- Kefer, L.K. and P.P. Roller. 1973. N-nitrosation by nitrite ion in neutral and basic medium. Science, 181, 1245-1247.

- 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 生成要因에 관한 研究. 韓食誌., 13(3), 291-306.
- 金美成, 高武錫, 權泰英. 1985. 在來 간장뎡 熟成中 食鹽濃度와 Nitrate含量에 따른 Nitrosamine 關聯物質의 變化. 韓食誌., 14(4), 329-338.
- 金洙賢, 康淳拜, 李應昊. 1990. 자리젓중 N-nitrosamine 생성에 관한 연구. 한국영양식량학회지, 19(1), 65-72.
- Kolar, G. F. 1972. Induction of bladder cancer by N-nitroso-dibutylamine and N-nitrosobuthanol-(4)-butylamine. Br. J. Cancer, 26, 515-516.
- Konosu, S. and E. Kasai. 1961. Muscle extracts of aquatic animals-III: On the method for determination of betaine and its content of some marine animals. Bull. Japan. Soc. Sci. Fish., 27(2), 194-198.
- 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.
- 石館守三. 1971. 食品衛生かう見たニトロソアミン化合物. 食衛誌., 12(3), 149-151.
- Lijinsky, W. and M. Singer. 1974. Formation of N-nitrosamine from tertiary amines and nitrous acid. In : Pogovsk, P. and E.A. Walker. eds. N-nitroso compounds in the environment, Lyon, International Agency for Research on Cancer (IARC Scientific Publications No.14, pp.111-116.
- Lee, E. H. 1968. A study on taste compounds in certain dehydrated sea foods. Bull. Pusan Fish. Coll., 8(1), 21-44.
- 이재성. 1982. 멸치젓의 질산염 아질산염 및 질산아민의 분석. 韓食誌., 14(2),

184-186.

- 李應昊, 安昌範, 吳光秀, 李泰憲, 車庸準, 李根雨. 1986. 低食鹽 水産醱酵食品의 加工에 관한 研究. 9. 低食鹽 세우것의 製造 및 風味成分. 韓水誌., 19 (5), 459-468.
- 李應昊, 車庸準, 李鍾壽. 1983. 低食鹽醱酵食品의 加工에 관한 研究. 1. 低鹽 정어 리것의 加工條件. 韓水誌, 16(2), 133-139.
- 李應昊, 金世權, 錢重均, 鄭淑鉉, 車庸準, 金洙賢, 金敬三. 1982. 市販 젓갈류와 채 소류중의 질산염 및 아질산염含量. 韓水誌., 15(2), 147-153.
- Lehninger, A.L. 1982. Principles of biochemistry. Worth Publishers, Inc., New York, pp 384.
- Magee, P.N. and J.M. Barnes. 1956. The production of malignant primary hepatic tumours in the rat by feeding dimethylnitrosamine. Br.J.Cancer, 10, 114-122.
- Marquardt, H., F. Rufino and J.H. Weisburger. 1977. On the aetiology of gastric cancer : Mutagenicity of food extracts after incubation with nitrite. Fd. Cosmet. Toxicol., 15, 97-100.
- Matsui, M., H. Oshima and T. Kawabata. 1980. Increase in the nitrosamine contents of fish products upon broiling. Bull. Japan.Soc.Sci. Fish., 46(5), 587-590.
- Magee, P. N. 1971. Toxicity of nitrosamines : Their possible human health hazards. Fd. Cosmet. Toxicol., 9, 207-218.
- Magee, P. N. and E. Farber. 1962. Toxic liver injury and carcinogenesis : Methylation of rat-liver nucleic acids dimethylnitrosamine *in vivo*.

- Biochem. J., 83, 114-124.
- Magee, P.N. and T. Hultin. 1962. Methylation of proteins of rat-liver slices by dimethylnitrosamine *in vitro*. Biochem. J., 83, 106-114.
- Mohr, U., H. Hass and J. Hilfrich. 1974. The carcinogenic effects of dimethylnitrosamine and nitrosomethylurea in European hamsters. Br. J. Cancer, 29, 359-364.
- Meester, J. 1973. Nitrate and nitrite allowance in meat products. Proc. 1st Int. Symp. Nitrite Meat Prod., Zeist, Krol. B. and Tinbergen, B. J. (Editors), pp.10.
- Mirvish, S.S. 1970. Kinetics of dimethylamine nitrosation in reaction to nitrosamine carcinogenesis. J. Natl. Cancer Inst., 44, 633-639.
- 文範洙, 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.
- 森 勝美, 信濃晴雄, 秋場 稔. 1979. いか鹽辛熟成過程中の好氣性細菌について. 日本誌., 45(6), 771-779.
- 森一 雄, 山本泰男, 赤羽義章, 大藪末知. 1972. 肉製品の鹽漬に關する研究. 日本誌., 38, 1383-1389.
- Nakamura, M. and M. Usuki. 1973. Safety of marine products III. Distribution of dimethylnitrosamine in marine foods. Shokuhin Eiseigaku Zasshi, 14, 264.
- 吳光秀, 1987. 粉末 가쓰오부시의 製造 및 風味成分에 관한 研究. 釜產水產大學 大學院, 博士學位論文.

- 吳昌瓊. 1988. 고등어 鹽藏中 N-nitrosamine 生成 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, 岡田交子, 加藤育代. 1968. 水産物貯藏中のトリメチルアミン オモ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.
- 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. 공치, 삼치 鹽藏 및 乾製品의 DMA와 TMA 含量. 韓水誌., 14(1) 7-14.
- Panalaks, T., Iyengar, J. R., Donaldson, B. A., Miles, W.F. and N.P. Sen. 1974. Further survey of cured meat products for volatile N-nitrosamines. J. Assoc. Off. Anal. Chem., 57, 806-812.
- Pensabene, J. W., Fiddler, W., Gates, R.A., Fagan, J.C. and A. E. Wasserman. 1974. Effect of frying and cooking conditions on nitrosopyrrolidine formation in Bacon. J. Food Sci., 39, 314-316.
- Pyeun, J. H., B. Y. Jeoung and K. S. Hwang. 1976. Formation of dimethylamine in the course of anchovy fermentation with salt. Bull. Korean Fish. Soc., 9, 223-231.
- Sato, T. and F. Fukuyama. 1957. Electrophotometry. 34, pp. 269-272.
- 佐藤徳郎, 福山副太郎. 1958, 生化學領域における光電比色法(各論 2). 南江堂, 東京, pp 102-108.
- Scanlan, R.A. 1975. N-nitrosamines in food. CRC Critical Reviews in Food Technology, 5, 357-402.
- Sen, N.P. 1972. The evidence for the presence of dimethylnitrosamine in meat products. Fd. Cosmet. Toxicol., 10, 219-223.

- Sen, N.P., B.Donaldson, J.R. Iyengar and T.Panelaks.1973. Nitrosopyrrolidine and dimethylnitrosamine in bacon. *Nature*, 41, 473-474.
- Sen, N.P.,S.Seaman, K.Karpinsky.1984. Determintion of N-nitrosodimethylamine in nonfat dry milk : Collaborative study. *J. AOAC*, 67(2), 232-236.
- Sen, N. P., D. C. Smith and L. Schwinganer.1969. Formation of N-nitrosamines from secondary amines and nitrite in human and animal gastric juice. *Fd. Cosmet. Toxicol.*, 7, 301-307.
- Shank, F. R., F. E. Scarbrough, J. E. Vanderveen and A. L. Forbes.1983. FDA perspective on sodium. *Food Technol.*, 37(7), 73-77.
- 清水 亘, 遠藤金次.1956. 水産動物肉に關する研究- XXIV. 遊離ペタインの定量法. *日水誌.*, 22(7), 413-416.
- 宋大鎮, 姜永周, 河礎桓, 金成洙, 金永東, 金洙賢.1990. 계우젓 製造에 關한 研究 (I). 低鹽化 可能性 檢討 및 熟成중 脂肪酸 組成의 變化. 濟州大學校 論文集(自然科學編), 30, 125-138.
- Spiegelhalder, B.,G. Eisenbrand and R. Prens-smann.1976. Influence of dietary nitrate on nitrite content of human saliva: Possible relavance *in vivo* formation of N-nitroso compounds. *Fd.Cosmet.Toxicol.*,14, 545-548.
- 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, 李周燾. 1982. 醱酵食品中 N-Nitrosamine에 關한 研究. 第1報: 市販젓갈中の N-Nitrosamine. 慶尙大 論文集(理工系篇),21(2),145-150.
- Takahashi, T. 1935. Distribution of trimethylamine oxide in the piscine and

- molluscan muscle. Bull. Japan. Fish. Soc., 4(2), 91-94.
- 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.
- Tannenbaum, S. R., M.C. Archer, J. S. Wishnok and W. W. Bishop. 1978. Nitrosamine formation in human saliva. J. Nat. Cancer. Inst., 60, 251-253.
- Terracini, B., P.N. Magee and J.M. Barnes. 1967. Hepatic pathology in rats on low primary levels of dimethylnitrosamine. Br. J. Cancer, 21, 559-569.
- White, J. W. 1976. Relative significance of dietary sources of nitrate and nitrite. J. Agr. Food Chem., 24, 202.
- Wolff, I. A. and A. E. Wasserman. 1972. Nitrites, and nitrosamine. Science, 177, 15-19.
- 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.
- 任昌國, 尹明照, 權肅杓. 1973. 食品中の Nitrosamine에 관한 研究. 第1報 일상 식품중의 제2급아민과 亞窒酸鹽의 分布. 韓食誌., 5(3), 169-173.

謝 辭

本 論 文 이 나 오 기 까 지 始 終 세 심 한 지 도 와 鞭 撻 을 아 끼 지 않 으 신 金 洙 賢 지 도 교 수 님 께 충 심 으 로 감 사 드 리 며 本 論 文 을 校 閱 하 여 주 신 宋 大 鎮 교 수 님 과 河 璣 桓 교 수 님 그 리 고 많 은 助 言 과 격 려 를 주 신 金 在 河 교 수 님, 姜 永 周 교 수 님, 高 榮 煥 교 수 님 께 깊 은 感 謝 를 드 립 니 다.

그 리 고 本 論 文 이 나 오 기 까 지 함 께 고 생 한 후 배 吳 明 哲 군 을 비 롯 하 여 食 品 化 學 實 驗 室 員 들 과 실 험 에 큰 도 움 을 주 신 國 立 保 健 院 의 金 準 煥 과 장 님 께 도 깊 은 感 謝 를 드 립 니 다.

끝 으 로 곁 에 서 묵 묵 히 지 켜 와 주 신 아 버 님, 어 머 님, 누 님, 동 생 들 과 주 위 에 서 聲 援 하 여 주 신 모 든 분 들 과 도 이 기쁨 을 함 께 나 누 고 싶 습 니 다.