

고등어 염장중 N-Nitrosodimethylamine 생성 및 그 전구물질들의 변화

金洙賢*, 吳昌璟**

Formation of N-Nitrosodimethylamine and Changes in Its Precursors
during the Storage of Salted Mackerel, *Scomber japonicus*

Soo-Hyun Kim* and Chang-Kyung Oh**

Summary

The possibility of formation of carcinogenic N-nitrosodimethylamine and changes of their precursors in salted mackerel, *Scomber japonicus*, stored at 5°C were periodically investigated, and changes of precursors between low (10%) and high (20%) salted mackerel was compared.

The results were as follow:

- 1) Changes of pH were in the ranges of 5.62-5.73 and 5.68-5.93 in 10% and 20% salted mackerel during their storage, respectively.
- 2) Moisture changes in very low contents in compared with fresh sample.
- 3) Salinity gradually increased in low and high salted mackerel and salt permeation of 7 percent and 13 percent was accomplished during storage of both groups, respectively.
- 4) The contents of total creatinine and betaine remarkably increased at the middle of storage, while choline contents was scarcely changed.
- 5) The contents of trimethylamine oxide and trimethylamine severely varied at the beginning of storage. Changes of contents between TMAO and TMA showed, apparently, reverse relationship.
- 6) The contents of dimethylamine showed nearly same increasing pattern and continuously increased during storage in both groups.
- 7) In the low salted mackerel, N-nitrosodimethylamine was detected from 20 days of storage, while in the high salted mackerel, it was detected from 30 day of storage. In both salted mackerel added sodium nitrite, the contents of NDMA were more 500 times than those in both salted mackerel without

* 공과대학 식품공학과 (Dept. of Food Science and Technology, Cheju Univ., Cjeju-do, 690-756, Korea)

** 대학원 식품공학과 (박사과정)

sodium nitrite.

In conclusion, it was found by this study that the possibility of formation of NDMA might be affected not only by the interaction between nitrite and DMA but also by the interaction between nitrite and TMA, TMAO, choline, betaine, and creatinine in salted mackerel during storage. No difference of the contents of precursors and NDMA between both Samples (10% & 20% NaCl) was nearly.

서론

N-nitrosamine에 관한 연구는 Fround (1937)가 포유동물에 NDMA를 투여하였을 때, 간조직에 손상을 일으켰다는 보고 이래로 여러 연구자들에 의해 N-nitrosamine은 쥐에 악영향을 끼쳐 암을 일으킬 수 있음이 입증되었다(Craddock와 Magee, 1966; 1967; Magee, 1971; Mohr 등, 1974; Hashimoto와 Okaichi, 1957; Kolar, 1972).

제2급 amine은 본질적으로 생물체에서 흔히 발생되는 화합물이 아니며 대부분은 제3급 amine과 제4급 암모니움 화합물 형태로 동물과 식물조직에서 발생되고 있다. 천연적으로 발생되고 있는 제4급 암모니움 화합물은 동량의 화합물에 비해 상당히 낮은 양(약 6%)이기는 하나 아질산염과 직접 반응하여 N-nitrosamine을 형성한다(Archer 등, 1971; Fiddler 등, 1972). 또한 제3급도 역시 아질산염과 온후하게 반응하여 N-nitrosamine을 형성한다(Smith와 Loeppky, 1967; Lijinsky 등, 1972).

우리나라 연근해에서 다량으로 어획되고 있는 적색육 어류인 고등어는 일반적으로 선어상태, 통조림 제품 또는 염장품으로 널리 소비되어 지고 있는데, 전통적 저장수단으로 염장법이 많이 이용되어 오고 있다.

어류는 다량의 amine을 함유하기 때문에 이것이 아질산염과 반응하여 nitrosamine이 생성될 가능성이 높으며(Spinelli와 Koury, 1981), 어류혼련품(Fazio 등, 1971; Crosby 등, 1972) 및 염장품(Fong과 Chan, 1973)에서 N-nitrosamine의 생성이 확인된 이래 어류와 어류가공품에서 N-nitrosamine의 생성에 관한 연구가 다양하게 진행되고 있다(Gruger, 1972; Matsui 등, 1980; Kim 등, 1985; Sen 등, 1985).

화학물질의 암유발성은 돌연변이유발성으로 나타

내어지고 있는데, Ames와 McCann(1981)이 화학물질의 암유발성과 돌연변이유발성간의 상관관계는 약 83% 정도로 결론지었으므로 화학물질들의 돌연변이유발성은 암유발성과 직결된다고 할 수 있다.

화학물질들의 돌연변이유발성 검정은 주로 미생물을 이용한 방법이 이용되고 있는데 이에 *Salmonella typhimurium*의 histidine auxotroph를 이용한 Ames (1973b)의 방법, *E. coli*의 tryptophan auxotroph를 이용한 Green과 Muriel(1976)의 방법, *Bacillus subtilis*의 recombination assay를 이용한 Kata 등(1972)의 방법 등이 있다. *Salmonella typhimurium*을 이용한 Ames의 방법은 기타 방법들이 검정할 수 있는 검정 범위를 고루 갖추고 있고, 또한 짧은 시간내에 많은 시료에 대해 동시에 시행할 수 있는 비교적 간단한 방법으로 알려져 있기 때문에 널리 이용되고 있으며(Ames 등, 1975; Committee 17 Appointed by Council Environmental Mutagen Society, 1975; McCann과 Ames, 1979), 이 방법에 의하여 지금까지 약 5,000종의 화학물질에 대한 자료가 발표되어져 있다(Maron과 Ames, 1983).

따라서 본 연구는 고등어 염장중 N-nitrosamine생성 및 이의 전구물질들의 변화를 비교·검토하여 발암성여부의 자료로 제공받은 물론 모든 염장 식품의 저염화를 구가하는 시대적인 요청에 따라 저염장 고등어 제품을 제조, 저장하였을 때 N-nitrosamine생성 가능성과 전구물질들과의 상관관계를 검토하고자 본 연구를 시도하였다. 또한 Ames 방법의 변법인 예비배양법(Yahagi 등, 1977)을 이용하여 NDMA의 돌연변이유발성을 검정하였다.

재료 및 방법

1. 실험재료 및 저장

고등어는 제주도 남제주군 성산포수협에서 어획하

여 임함한 즉시 구입하여 실험재료로 사용하였다. 분석용 시료는 고등어 내장을 제거하여 3.5% 소금물에 1시간 동안 담구어 피빼기를 한 후, 한 구는 전통적 염장법에 따라 어체 중량당 소금 20%를 첨가하였고, 다른 한 구는 소금 10%, 유산 10%, 술비물 6% 및 에틸알코올 6%를 첨가하여 염장하였으며 양쪽 모두를 5°C의 냉장고에 저장하면서 10일 주기로 실험하였다. 실험시에는 양구의 2마리의 고등어를 임의로 취하여 뼈를 제거한 후 마쇄하여 분석용시료로 하였다.

2. pH, 염도 및 VBN 측정

pH는 pH meter (Fisher Model 603 Meter) 로, 염도는 염도계 (Presto-Tek Model SM-304 Salt Meter) 로, VBN는 Conway unit를 이용한 미량확산법으로 측정하였다.

3. 총 creatinine, choline 및 betaine의 정량

총 creatinine은 藤野(1978)의 방법에 따라 비색정량하였고, choline은 佐藤과 福山(1958)의 방법에 따라 컬럼크로마토그래피법에 따라 정량하였으며, betaine은 Konosu와 Kasai(1961)의 방법에 따라 Dowex 50×12(H⁺형) 양이온교환수지를 이용한 컬럼크로마토그래피법에 따라 정량하였다.

4. TMAO, TMA 및 DMA의 정량

TMAO와 TMA는 Dyer 법(1945)을 개량한 Hashimoto와 Okaichi (1957)의 방법에 따라 정량하였으며, DMA는 Kawabata 등(1973)에 의해 개량된 Cu-dithiocarbamate의 방법에 따라 비색정량하였다.

5. NDMA의 정량

NDMA는 Howard 등(1969)의 방법을 개량한 Kawabata 등(1978)의 방법에 따라 추출하여 GC (Phillips 재, Pye Unicam 304 series chromatograph)로 분리, 정량하였으며, 회수율과 분석조건은 Table 1과 2에 나타내었다.

Table 1. Recovery of NDMA form salted mackerel

Amount of NDMA added of salted mackerel (mg/kg)	Detection*	Recovery (%)
5	2.53	51.8
10	5.24	52.4
100	50.8	50.8

* Detection is average value out of 3 times experiments.

Table 2. Condition for GC analysis of N-nitrosamine

Packing material	5% SE-30 on 80-100 mesh Chromosorb W
Column	3m×3mm i. d. glass column
Flow rate	Carrier gas : 30ml/min, N ₂ Hydrogen : 30ml/min Air : 300ml/min
Temperature	Detector port : 230°C Injector port : 200°C Column oven : 150°C
Chart speed	10mm/min
Sensitivity	Attenuation : 64 Range : 10
Instrument	Pye Unicam series 304 chromatograph
Detector	Nitrogen Detector

6. NDMA의 돌연변이유발성 검정

NDMA의 돌연변이유발성 검정은 Ames의 표준평판분석법에 액체배양법을 조합한 예비배양법에 따라 실시하였다. NDMA는 염기치환성 돌연변이 화합물이므로 (Ames 등, 1973a, Malling, 1971), 염기치환성 돌연변이 균주인 *Salmonella typhimurium* TA1535와 TA100으로 NDMA의 돌연변이유발성 검정을 하였으며, 강력한 염기치환성 화합물로 알려진 NQNO를 양성시험 물질로 하였고, 자연돌연변이 정도를 확인하기 위하여 음성시험을 병행하였다. TA 1535의 자연돌연변이 정도는 plate 당 50-80이었고, TA100의 경우 plate 당 120-200이었다.

결과 및 고찰

1. pH, 수분 염도 및 VBN의 변화

고등어 염장중 pH의 변화는 10% 염장품이 5.62-5.73, 20% 염장품이 5.68-5.93 범위로 큰 변화가 없었고 저장기간 중에 약산성을 나타내었다 (Fig. 1).

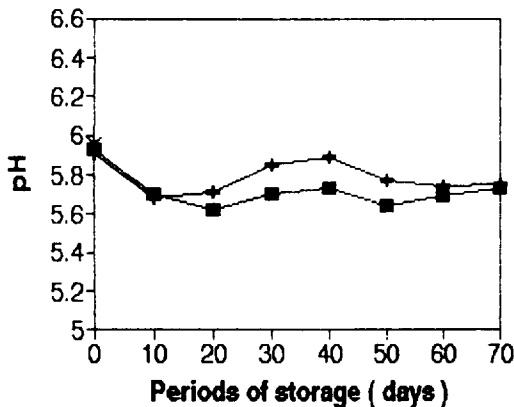


Fig. 1. Changes of pH in salted mackerel.

■ 10% ◆ 20% * Fresh

수분은 생시료에 비해 현저히 낮은 양으로 변화하였으며, 저장기간 중에 계속 감소하였다 (Fig. 2). 생시료에 비해 염장품의 수분함량이 낮은 것은 염장 직전에 물빼기를 하였기 때문이라 생각된다.

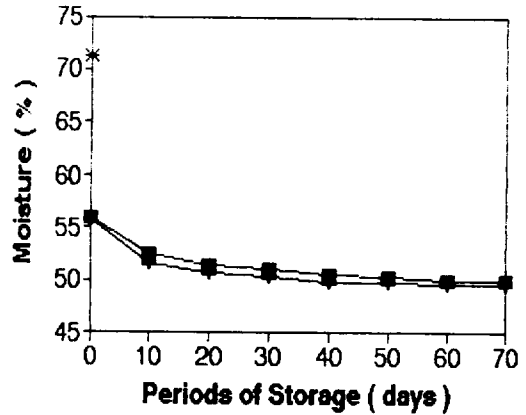


Fig. 2. Changes of moisture in salted mackerel.

■ 10% ◆ 20% * Fresh

염도는 10% 염장품이 저장 20일 경과 후에 5.7%이었고, 이 후 서서히 증가하여 저장 말기에는 약 7% 정도의 염분 침투가 이루어졌다. 반면, 20% 염장품은 저장 초기에 염분 침투가 급속히 진행되어 저장 20일 경과시 11.4%이었고, 저장 말기에는 약 13% 정도의 염분 침투가 이루어졌다 (Fig. 3).

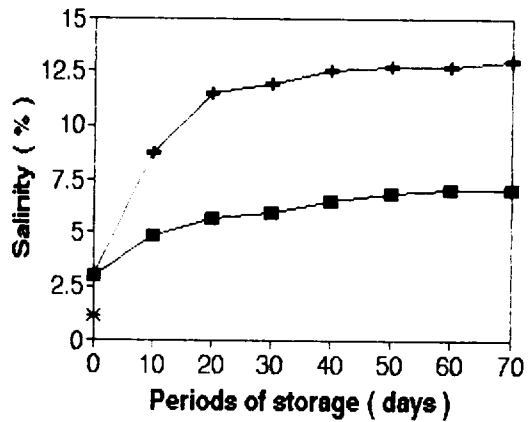


Fig. 3. Changes of salinity in salted mackerel.

■ 10% ◆ 20% * Fresh

VBN은 저장 초기에 급격히 증가하여 저장 30일 경과 후에 생시료 13.0mg/100g에 비해 10% 염장품은 1.83배, 20% 염장품은 1.76배 증가하였고, 30일 이후에는 미세한 증가를 보였으며, 전반적으로 VBN은 10% 염장품이 20% 염장품보다 약간 높은 함량 변화

를 보였으나(Fig. 4), 어류의 초기 부패치인 30mg/100g을 초과하지 않는 것으로 보아 저장기간 전반에 걸쳐 부패가 진행되지 않았음을 알 수 있었다.

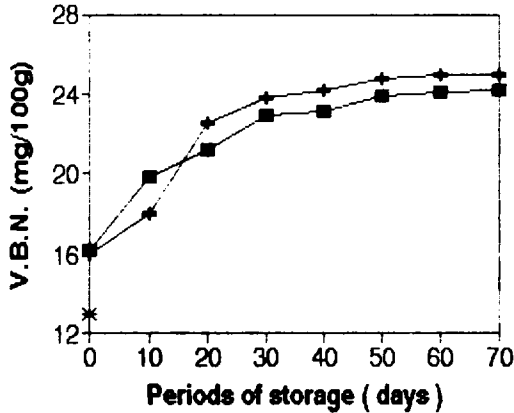


Fig. 4. Changes of V.B.N. in salted mackerel.
 ■ 10% ▲ 20% * Fresh

2. 총 Creatinine의 변화

총 creatinine (creatinine + creatine) 은 저장 초기에 약간 감소하였으나, 저장 40일 경과 후에 최고치에 달하여 10% 및 20% 염장품이 각각 55.3mg/100g, 66.0mg/100g이었으며, 40일 이후에는 서서히 감소하였다(Fig. 5).

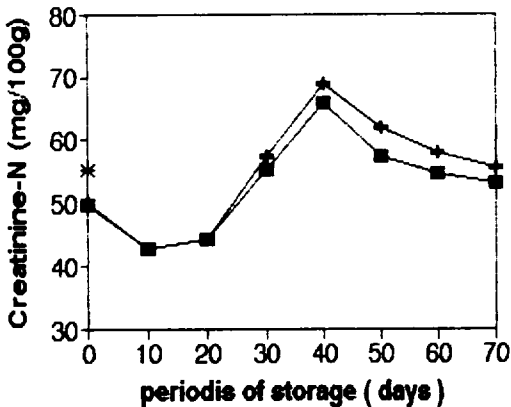


Fig. 5. Changes of creatinine-N in salted mackerel.
 ■ 10% ▲ 20% * Fresh

저장 초기에 총 creatinine 함량의 감소는 염장효과에 의한 효소활성 저해에 기인한 듯하며, 저장 중기에 총 creatinine 함량이 증가하는 것은 생체 에너지 대사시 고에너지 저장화합물로 존재하는 phospho-creatinine이 creatine kinase의 작용으로 분해되어 다량의 creatine을 생성하기 때문(Lehninger, 1982)이라 생각된다. 저장 40일 이후 다시 총 creatinine 함량이 감소하는 것은 creatine이 creatinine을 거쳐 제 3급 amine과 기타 저급 질소화합물로 분해되기 때문이라 추정된다.

Creatine과 creatinine은 creatine kinase에 의해 N-carboxyl-N-methylglycine을 거쳐 탈메틸화되어 N-methylglycine으로 된 후 아질산염과 반응하여 쥐 등에서 식도암을 유발하는 N-nitrososarcosine을 형성할 수 있다(Fiddler 등, 1972). 또한 creatinine의 분해생성물이 아질산염과 공존하였을 때 NDMA 및 기타 N-nitrosamine을 생성할 수 있다고 보고하고 있다(Druckery 등, 1967).

3. Betaine의 변화

Betaine 함량은 저장 초기에 급속히 감소하여 저장 10일 경과시 10%와 20% 염장품이 각각 38.67mg/100g 및 40.5mg/100g으로 저장 직후 보다 약 10mg/100g이 감소하였으나, 30일 경과 후 각각 41.9mg/100g 및 42.6mg/100g으로 증가하였으며 30일 이후에

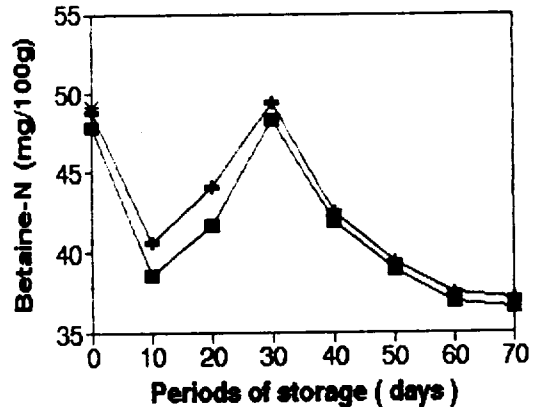


Fig. 6. Changes of betaine-N in salted mackerel.
 ■ 10% ▲ 20% * Fresh

는 또 다시 급속히 감소하였다(Fig. 6). 저장 초기에 betaine 함량이 감소하는 것은 염분침투가 덜 이루어짐에 따른 어체 자체의 성분 변화에 기인하여 betaine이 TMAO, TMA 및 기타 저급화합물로 쉽게 분해(성, 1985)되는 반면, 염분의 작용으로 효소활성이 억제되어 betaine의 생성이 억제되기 때문이라 여겨진다. 한편, 저장 중기에 betaine 함량이 증가하는 것은 인지질 특히 phosphatidylcholine이 choline을 거쳐 급속히 산화되어 다량의 betaine을 생성하기 때문이며(Johnston 등, 1983), 중기 이후에 다시 급속히 감소하는 것은 betaine이 dimethylglycine과 그의 methylether 등의 3급 amine으로의 분해가 두드러지게 나타나기 때문이라 여겨진다(Fiddler 등, 1972).

4. Choline의 변화

Choline 함량은 저장 10일 부터 저장 50일까지는 10% 및 20%의 2개구 모두에서 거의 비슷한 변화로 증가하여 50일 경과 후에 각각 8.43mg/100g 및 8.83mg/100g으로 최고치를 나타내었으며, 저장 50일 이후에는 미세한 감소를 보였다(Fig. 7).

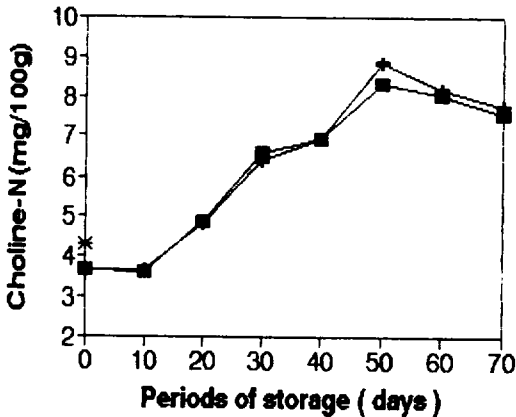


Fig. 7. Changes of choline-N in salted mackerel.

■ 10% ◆ 20% * Fresh

저장 기간이 길어짐에 따라 choline 함량이 증가하는 것은 식품내에 존재하는 인지질, 특히 phosphatidyl choline이 분해되어 유리 choline을 형성하기 때문이라 추정된다(Leninger, 1982; Johnston 등,

1983).

Choline과 acetylcholine은 산성조건에서 제2급 amine인 2-dimethylaminethanol과 그의 acetate 유도체 등으로 분해되고, 다시 제2급 amine으로 더욱 분해되어 NDMA를 생성할 수 있다(Fiddler 등, 1972).

5. TMAO 및 TMA의 변화

TMAO와 TMA 함량은 염장 초기에 심하게 증가하여 불안정한 양상을 보였으나, 저장 20일 이후에는 TMAO 함량이 감소하고 TMA 함량이 증가하는 역상관 관계를 나타내었으나 증감의 폭은 상당히 적었다(Fig. 8).

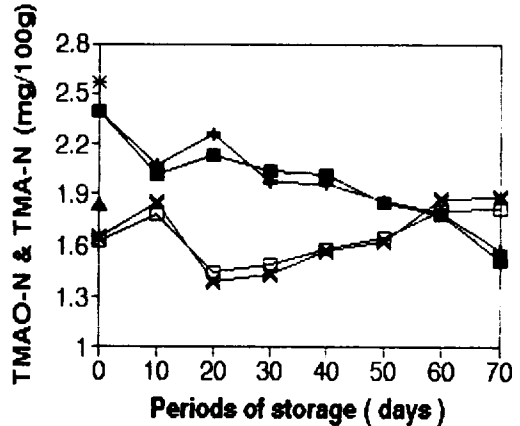


Fig. 8. Changes of TMAO-N and TMA-N in salted mackerel.

■ 10% TMAO-N ◆ 20% TMAO-N * Fresh TMAO-N
 □ 10% TMA-N ◆ 20% TMA-N ▲ Fresh TMA-N

大塚 등(1986)에 의하면, TMAO와 TMA의 함량 변화는 서로 역상관 관계를 나타낸다 하였고, Yamagata 등(1968)도 TMAO는 어패류 등에 존재하나 식품 자체의 효소에 의해 빠른 속도로 TMA로 환원된다 하였으며, Smith와 Loepky(1967)는 pH 3-6에서 제3급 amine은 아질산염과 유연하게 반응하여 N-Nitrosamine을 생성한다 하였다. TMAO는 cysteine의 작용으로 TMA를 거쳐 제2급 amine과 formaldehyde 등의 저급화합물로 분해되어 이것이 아질산염과 공존했을 때 NDMA를 생성할 수 있다(Ender와 Ceh, 1976).

6. DMA의 변화

DMA의 변화는 10% 및 20% 염장품이 거의 같은 양상을 보였는데, 저장 20일 부터 DMA함량이 계속적으로 증가하여 저장 말기에 생시료 1.18mg/kg에 비해 10% 및 20% 염장품은 각각 7.31mg/kg과 7.33mg/kg으로 6.2배 증가하였다(Fig. 9). DMA는 어류에 광

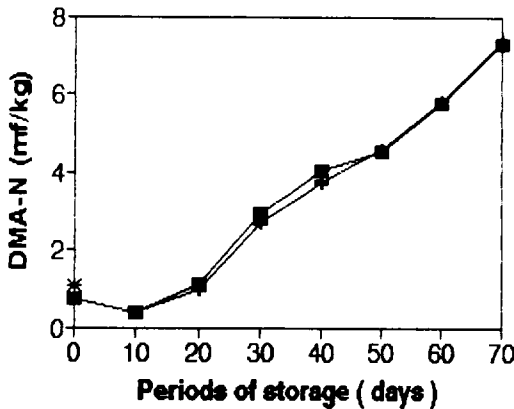


Fig. 9. Changes of DMA-N in salted mackerel.
 ■ 10% ◆ 20% * Fresh

범위하게 분포되어 있다. 류 등(1979)은 고등어 생시료의 DMA 함량은 0.3 ppm, 焙乾品은 1.9ppm, 통조림 시료는 2.9ppm으로 보고하고 있으며, 안 등(1979)은 생시료의 DMA함량이 0.49ppm인 반면, 0℃에 5일 저장후에는 7배, 25℃에 5일 저장후에는 25배 증가하였다고 보고한 바 있는데, 본 실험의 생시료에서는 이들의 실험 결과 보다 높은 ppm으로 나타났다.

DMA는 아질산염과 공존하였을 때, NDMA를 생성할 수 있는 직접적인 전구물질로서, pH 3.4에서 NDMA생성이 DMA의 농도에 비례(Mirvish, 1970)한, 본 시료의 pH가 5.62-5.93 범위의 약산성을 나타내는 것으로 보아 NDMA의 생성 가능성은 최적 산도에서의 NDMA 생성량에는 못미치는 것으로 판단된다.

7. NDMA의 변화

NDMA는 10% 및 20% 염장품이 각각 저장 20일 및 저장 30일부터 검출되기 시작하여 저장말기에 각각

2.73μg/kg, 2.25μg/kg의 NDMA가 검출되었다(Fig. 10).

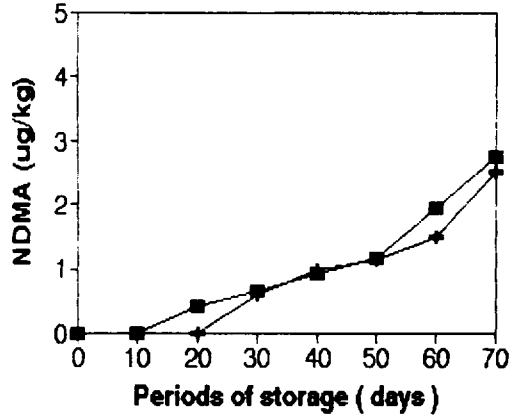


Fig. 10. Changes of NDMA in salted mackerel.
 ■ 10% ◆ 20% * Fresh

노르웨이와 아이슬란드에서 어획된 고등어의 경우, NDMA가 0.5-4.0ppb로 보고되고 있고(Sen 등, 1985), 또한 Matsui 등(1980)은 고등어 생시료에서 1.0-4.9ppb, gas 焙燒時 6.0-7.8ppb 등으로 보고하고 있는데, 본 시료에서는 생시료인 경우 전혀 NDMA가 검출되지 않았다.

염장고등어를 위액의 산도(pH 1-4)와 비슷한 pH 3.4로 조정하여 인위적으로 아질산염을 첨가하였을 때, NDMA 생성 정도를 확인한 결과, 10% 저장 40일 경과시 1.27mg/kg, 20% 염장품이 저장 30일 경과시 1.22mg/kg으로 최고치를 나타내었으나(Fig. 11),

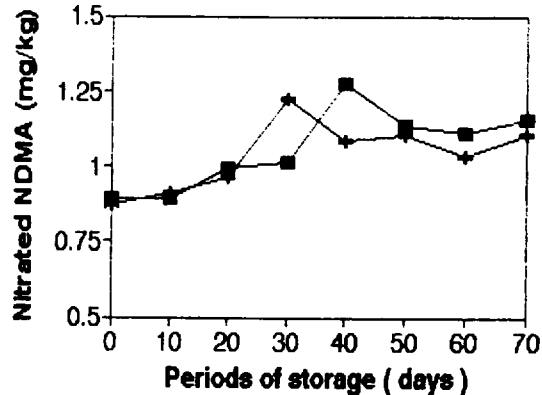


Fig. 11. Changes of Nitrated NDMA in salted mackerel.
 ■ 10% ◆ 20% * Fresh

전반적으로 NDMA 함량은 저장 기간이 길어짐에 따라 약간 증가하는 정도에 불과하였으나, 염장고등어에 아질산염을 인위적으로 첨가하였을 때는 비첨가 염장품에 비해 약 500배 이상의 NDMA가 검출되는

것으로 보아, 아질산염이 풍부한 식품과 함께 섭취할 경우에는 위산의 작용으로 더 많은 NDMA가 생성될 예상되어 암 등과 같은 악성질환에 걸릴 위험성이 높다 할 수 있다.

Table 3. Mutagenicity of N-nitrosodimethylamine*

Concentration ($\mu\text{g}/\text{plate}$)	S-9	(Number of revertants/plate)	
		Strain	
		TA 1535	TA 100
0.1	+	83	92
0.2	+	179	209
0.5	+	167	256
1.0	+	142	2,353
10.0	+	60	1,253
100.0	+	-	545

* Spontaneous revertants were subtracted.

8. NDMA의 돌연변이유발성 검정

NQNO를 양성시험 화합물로 하여 NDMA의 돌연변이활성을 검토하였는데, 검정결과 TA1535에 비해 TA100 균주에서 훨씬 높은 돌연변이활성을 보였다(Table 3).

TA100에서의 돌연변이활성은 10ppm (10 $\mu\text{g}/\text{plate}$)에서 2,360으로 상당히 높은 돌연변이유발 활성을 나타내었고, 100ppm (10 $\mu\text{g}/\text{plate}$) 이상의 농도에서는 NDMA가 균주에 유독작용을 일으켜 돌연변이활성이 감소하는 것으로 판단된다. TA1535에서는 2.0ppm (0.2 $\mu\text{g}/\text{plate}$)에서 179로 돌연변이활성을 나타내었으나 TA100에 비해 상당히 낮았다.

적 요

여러 식품에서 아질산염과 제2급 및 제3급 아민 또는 제4급 암모늄 화합물과의 상호작용에 의해 형성되어지는 N-nitrosamine은 상당한 관심의 대상이 되고 있다.

본 연구는 5°C에 저장된 염장고등어에서 발암성 N-nitrosamine의 생성과 이의 전구물질인 DMA-N, TMA-N, TMAO-N, betaine-N, choline-N 및 총

creatinine의 변화를 10일 주기로 조사하였다. 또한, Ames의 표준평판 혼성시험법의 변법인 예비배양법을 이용하여 NDMA의 돌연변이유발 활성을 검정하였다.

본 연구에서 얻은 결과를 요약하면 다음과 같다.

1) pH는 10% 및 20% 염장품이 각각 5.62-5.73과 5.68-5.93으로 N-nitrosamine 생성 최적 pH보다 높은 범위에서 변화하였다. 수분은 생시료에 비해 훨씬 낮은 양으로 변화하였다. 염도는 각각 저장 20일 경과후에 5.7 및 11.4%이었고, 이후 서서히 증가하여 저장 말기에는 각각 7% 및 13%의 염분침투가 이루어졌다. V.B.N.은 저장초기에 급격히 증가하였으며 전반적으로 V.B.N.은 10%가 20% 염장품보다 약간 높은 함량 변화를 보였으나, 어류의 초기 부패치인 30mg/100g을 초과하지 않는 것으로 보아 저장기간 전반에 걸쳐 부패가 진행되지 않았음을 알 수 있었다.

2) 총 creatinine-N과 betaine-N 등의 제4급 암모늄 화합물은 저장 중기에 상당히 증가하였으나, 저장 중기 이후에는 감소한 반면, choline-N은 저장중에 조금씩 계속 증가하였다.

3) TMAO-N와 TMA-N 함량은 저장 초기에 변화가 심하였으나, 대체적으로 TMAO-N는 증가하고 TMA-N는 감소하는 역상관관계를 보였다.

4) DMA-N 함량은 저장중에 계속 증가하였으며, 10%과 20% 염장품간의 차이는 거의 없었다.

5) NDMA는 10% 및 20% 염장품이 각각 저장 20일 및 30일 경과시부터 검출되었으며 그 함량은 극히 낮았다. 반면, 아질산염 첨가구의 경우, 비첨가구 보다 약 500배 낮은 함량 변화를 보였으며, 대체적으로 저장기간중에 조금씩 증가하였다.

6) 돌연변이유발 활성은 plate당 $1\mu\text{g}$ (10ppm)의 NDMA를 첨가한 TA100 균주에서 가장 높게 나타났다.

다.

결론적으로, 고등어 염장중 NDMA 생성 가능성은 아질산염과 DMA간의 상호작용에 의해서는 물론, 아질산염과 제3급 amine 및 제4급 ammonium염과의 상호작용에 의해 영향을 받으며, 저염 및 고염 염장품의 차이는 거의 없는 것으로 나타나기 때문에 저염 고등어 제법을 개발하였을 때 NDMA 생성과는 무관하다고 판단되었다. NDMA의 돌연변이유발 활성은 10-100ppm의 농도에서 나타났다.

참 고 문 헌

- Ames, B. N., W. E. Durston, E. Yamasaki and F. D. Lee, 1973a, Carcinogens are mutagens : A simple test system combining liver homogenates for activation and bacteria for detection. Proc. Natl. Acad. Sci., 68(8) : 2281-2285.
- Ames, B. N., F. D. Lee and W. E. Durston, 1973b. An improved bacterial test system for the detection and classification of mutagens and carcinogens. Proc. Natl. Acad. Sci., 70(3) : 782-786.
- Ames, B. N., J. McCann and E. Yamasaki, 1975, Methods for detection carcinogens and mutagens in the Salmonella/mammalian-microsome mutagenicity test. Mutat. Res., 31 : 347-364.
- Ames, B. N. and J. McCann, 1981. Validation of the Salmonella test : A reply to Rinkus and Legator. Cancer Res., 41 : 4192-4196.
- 안철우, 최수안, 박영호, 1979. 적색육 어류의 저장 및 가공중의 amine류의 변화. (1) 고등어, 전어, 정어리 저장 및 전제품의 DMA와 TMA 함량. 한국수산학회지, 12(4) : 245-253.
- Archer, M. C., S. D. Clack, J. E. Thilly and S. R. Tannenbaum, 1971. Environmental nitroso compounds : Reaction of nitrate with creatine and creatinine. Science, 174 : 1341-1343.
- Committee 17 Appointed by Council Environmental Mutagen Society, 1975. Environmental mutagenic hazards. Science, 187 : 503-514.
- Craddock, V. M. and P. N. Magee, 1966. Analysis of basic rat-liver nucleic acids after administration of the carcinogen dimethylamine. Biochem. J., 100 : 724-732.
- Craddock, V. M. and P. N. Magee, 1967. Effect of administration of the carcinogen dimethylamine on urinary 7-methylguanine. Biochem. J., 104 : 435-440.
- Crosby, N. T., J. K. Foreman, J. F. Palframan and R. Sawuer, 1972. Estimation of steam volatile N-nitrosamines in foods at the $1\mu\text{g}/\text{kg}$ level. Nature, 238 : 342-343.
- Druckery, H., R. Preussmann, S. Ivankovis and D. Schmahl, 1967. Organotrope carcinogene wirkungen bei 65 verschiedenen N-nitroso 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.
- Ender, F. and I. Ceh, 1976. Occurrence and determination of nitrosamines in foodstuffs for human and animal nutrition. In Alkylerend Wirkende Verbindubgen. 2nd Conf. Tobacco Research, Freiberg, pp. 83-91.
- Fazio, T., J. N. Damico, J. W. Howard, R. H. White and J. O. Watts, 1971. Gas chromatographic determination and mass spectormeter

- confirmation of N-nitrosodimethylamine in smoke processed marine fish. *J. Agric. Food Chem.*, 19(2) : 250-253.
- Fiddler, W., J.W. Pansabene, R.C. Doerr and A.E. Wassermann, 1972. Formation of N-nitrosodimethylamine from naturally occurring quarternary ammonium compounds and tertiary amines. *Nature*, 236 : 307.
- Fong, Y.Y. and W.C. Chan, 1972. Bacterial production of dimethylnitrosamine in salted fish. *Nature*, 234 : 421-422.
- Fround, H.A., 1937. Clinical manifestations and studies in parenchymatos hepatitis. *Ann. Intern. Med.*, 10 : 1144-1155.
- Green, M.H.L. and W.J. Mirel, 1976. Mutagen testing Trp⁺ reversion in *E. coli*. *Cancer Res.*, 38 : 3-32.
- Gruger, E.H., Jr., 1972. Chromatographic analyses of volatile amines in marine fish. *J. Agric. Food Chem.*, 20(4) : 781-785.
- Hashimoto, Y. and T. Okaichi, 1957. On the determination of TMA and TMAO : A modification of the Dyer method. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, 23(5) : 269-556.
- Howard, J.W., T. Fazio and J.O. Watts, 1970. Extraction and gas chromatographic determination of N-nitrosodimethylamine in smoked fish : Application of smoked nitrite-treated chub. *J. AOAC*, 53(2) : 269-274.
- Johnston, J.J., H.R. Ghanbari, W. B. Wheeler and J.R. Kirk, 1983. Lipid composition of brown shrimp. *J. Food Sci.*, 48 : 33-36.
- Kata, T., K. Yutikawa and Y. Sadaie, 1972. *In vitro* and mediated rec-assay procedures for screening chemical mutagens, and phloxine, a mutagenic red dye detected. *Mutat. Res.*, 16 : 165-174.
- Kawabata, T., T. Ishibashi and M. Matsui, 1973. Studies on secondary amines in food (I) : Modified Cu-dithiocarbamate colorimetric method for the detection of secondary amines. *J. Food Hyg. Soc. Japna.*, 14(1) : 31-36.
- Kawabata, T., M. Nakamura, M. Matsui and T. Ishibashi, 1978. Analysis of volatile N-nitrosamines in food using flame thermionic detection and mass spectrometry confirmation. IARC Scientific Publications, No.18, 97-107.
- 藤野安彦, 1978. 生化学実験法 9. 脂質分析入門. 学会出版センター, pp.150-159.
- Kim, S.H., J.S. Wichnok, and S.R. Tannenbaum, 1985. Formation of N-nitrosodimethylamine in Korean seafood sauce. *J. Agric. Food Chem.*, 33 : 17-19.
- Kolar, G.F., 1972. Induction of bladder cancer by N-nitrosodimethylamine 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 bataine and its content of some marine animals. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, 27(2) : 191-198.
- Lehninger, A.L., 1982. Principle of Biochemistry. Worth Pub., Inc., New York, p.384.
- Lijinsky, W., L. Keefer, E. Conrad and R. Van de Bogant, 1972. Nitrosation of tertiary amine and some biologic implications. *J. Natl. Cancer Inst.*, 49 : 1239-1249.
- Magee, P.N., 1971. Toxicity of nitrosamines : Their possible human health hazards. *Fd. Cosmet. Toxicol.*, 9 : 207-218.
- Malling, M.V., 1971. Dimethylnitrosamine : Formation of mutagenic compounds by interaction with mouse liver microsome. *Mutat. Res.*, 13 : 425-429.
- Maron, D.M. and B.N. Ames, 1983. Revised methods for the *Salmonella* mutagenicity test. *Mutat. Res.*, 113 : 173-215.
- 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.

- McCann, J. and B.N. Ames, 1975. Detection of carcinogens as mutagens in the *Salmonella*/microsome testem : Assay of 300 chemicals : Discussion. Proc. Natl. Acad. Sci., 73 : 950-954.
- Mirvish, S.S., 1970. Kinetics of dimethylamine nitrosation in reaction to nitrosamine carcinogenesis. J. Natl. Acad. Inst., 44 : 633-639.
- Mohr, U., H. Hass and J. Hilfrich, 1974. The carcinogenic effects of dimethylnitrosamine and nitrosomethylurea in European hamsters. Br. J. Cancer, 29 : 359-364.
- 大塚滋, 富永哲彦, 岡田交子, 加藤育代, 1986. 水産物貯蔵中のイメアミネイデイド含量變化の鮮度判定法. 東洋食品工業短報, 8 : 313-320.
- 류병호, 이종철, 이응호, 1974. 어육 열처리 가공중의 dimethylamine (DMA) 의 변화. 한국수산학회지, 7(3) : 115-120.
- 佐藤徳郎, 福山副太郎, 1958. 生化学領域における光電比色法(各論 2). 南江堂, 東京, pp.102-108.
- Sen, N.P., L. Tessier, S.W. Seaman and P.A. Baddoo, 1985. Volatile and nonvolatile nitrosamines in fishes and the effect of deliberate nitrosation under simulated gastric conditions. J. Agric. Food Chem., 33 : 264-268.
- Smith, P.A.S. and R.N. Loeppky, 1967. Nitrosative cleavage of tertiary amines. J. Am. Chem. Soc., 89 : 1147-1157.
- Spinelli, J. and B.J. Koury, 1981. Some new observation of the pathway of formation of dimethylamine in fish muscle and liver. J. Agric. Food Chem., 29 : 327-331.
- 성낙주, 1985. 굴비가공중 N-nitrosamine의 생성에 관한 연구. 고려대학교대학원, 박사학위 청구논문.
- Yahagi, T., M. Nagano, Y. Seino, Y. Masushima, T. Sugimura and M. Okada, 1977. Mutagenicities of N-nitrosamine on *Salmonella*. Mutat. Res., 48 : 121-130.
- Yamagata, M., K. Horimoto 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.