

## 김치 熟成中 N-Nitrosamine의 生成要因에 관한 研究

金洙賢·李應昊\*·河端俊治\*\*·石橋 亨·\*\*\*·遠藤隆和\*\*\*·松居正己\*\*\*\*

濟州大學校 食品工學科·\*釜山水產大學 食品工學科·\*\*日本國立豫防衛生研究所  
\*\*\* (財)日本醫療食協會附屬研究所·\*\*\*\* (株)島津製作所應用技術部東京研究所

(1984년 6월 12일 접수)

---

## Possibility of N-Nitrosamine Formation during Fermentation of Kimchi

Soo-Hyun Kim, Eung-Ho Lee\*, Toshiharu Kawabata\*\*,  
Tohru Ishibashi\*\*\*, Tsugao Endo\*\*\* and Masami Matsui\*\*\*\*

*Dept. of Food Science and Technology, Jeju National University,*

*\*Dept. of Food Science and Technology, National Fisheries University of Pusan,*

*\*\*Dept. of Biomedical Research on Foods, National Institute of Health, Tokyo, Japan*

*\*\*\*Research Laboratory, Japan Medical Food Association, Maesawa, Higashikrume,  
Tokyo, Japan*

*\*\*\*\*Tokyo Research and Appliation Laboratory, Shiimazu Corporation, Chogu, Tokyo, Japan*

(Received June 12, 1984)

### Abstract

The possibility of formation of carcinogenic N-nitrosamines such as nitrosodimethylamine (NDMA), nitrosodiethylamine (NDEA) and nitrosopyrrolidine (NPYR) during the fermentation of Kimchi was investigated. Three different types of Kimchi, formulated with chinese cabbage, red pepper powder and garlic, with or without one of both fermented shrimp and anchovy juice, were cured for 75 days at 5°C. The changes in contents of nitrates, nitrites, pH, ascorbic acid, secondary amines, trimethylaminoxide (TMAO), trimethylamine (TMA) and NDMA were analyzed periodically during the fermentation. TMAO, TMA, DMA, nitrate, nitrite and ascorbic acid were analyzed by colorimetric methods, and NDMA, NPYR and NDEA were determined by the method of GLC-TEA. Although the total secondary amines markedly increased, no significant changes in the levels of TMAO and TMA were observed during the fermentation Kimchi added with fermented shrimp or anchovy juice. The predominating component of secondary amines was confirmed to be dimethylamine by means of nitrosating technique coupled with gas chromatography. No appreciable increase in the level of nitrites was appeared although nitrate level in the Kimchi apparently decreased. Non detectable or trace level of nitrosamine formation was detected whereas the nitrates fairly decreased during the fermentation of Kimchi. This could be explained by the fact that the lack of nitrites was resulted in the system due to rapid consumption of nitrites formed from nitrates by the reactions with ascorbic acid and amino acids which have been known as inhibitors of nitrosation reaction.

## 緒 言

Nitrosodimethylamine(NDMA)이 1863년에 처음으로 발견되었고, N-nitroso 화합물이 식품위생상 커다란 문제로서 대두된 동기는 1957년 노르웨이에서 일어난 家畜의 대규모 中毒事件이었다. 그 사건은 家畜飼料인 魚粉을 제조할 때 防腐劑로서 아질산나트륨(魚粉 100 kg에 대하여 약 20 g)을 첨가하여 만든 魚粉을 家畜에게 먹었을 때, 急性肝障害를 일으켜 집단적으로 폐사한 사건이다. 그 후 Ender등<sup>1)</sup>에 의하여 中毒을 야기시킨 本體는 NDMA였다는 것이 밝혀지게 되었다. 各國의 연구자들에 의하여 N-nitroso 화합물에 대한 연구가 활발하게 되었을 뿐 아니라 WHO의 하부기관인 國際癌研究機關(International Agency for Research on Cancer, Lyons, France)에서도 1969년 이래 環境發癌物質의 하나인 N-nitroso 화합물에 대한 國際會議를 1년 건너서 개최하기에 이르렀다. N-nitroso 화합물은 우리가 매일같이 먹고 있는 야채중에 亞硝酸鹽과 肉類나 魚類中の 아민류가 반응하여 NDMA가 생성될 가능성이 있다는데 더욱 관심이 있다. 魚貝類와 그 加工品 중의 nitroso 化合物의 생성에 대해서는 Sakai와 Tanimura<sup>2)</sup>가 鹽藏연어알에서 NDMA와 nitrosodiethylamine(NDEA), Kawabata등<sup>3)</sup>은 鹽藏대구알에서 NDMA가 존재한다는 것을 보고하였고, 또 Kawabata등<sup>4)</sup>은 東京地域에서 구입한 野菜漬物中の NDMA와 nitrosopyrrolidine (NPYR)의 함량을 調査 報告한 바 있다.

우리나라의 전통적인 野菜醱酵食品인 김치 熟成中の N-nitrosoamine 生成에 대해서는 깊이 연구된 바 없다. 김치는 배추, 무우 등 野菜를 소금에 절인 다음, 멸치젓이나 새우젓을 약 10% 첨가하고 그 외에 고추가루, 마늘, 생강 및 調味料를 첨가한 후 熟成시킨 醱酵食品이다. 지역적인 嗜好에 따라 참조기, 명태, 갈치, 굴 등 여러가지 魚貝類를 첨가한 것도 있다. 김치는 熟成中에 pH가 6.0에서 3.5 부근까지 떨어진다. 멸치젓이나 새우젓에는 trimethylamine oxide(TMAO)가 많이 함유되어 있고,<sup>5)</sup> 이것이 김치 醱酵過程에 TMA나 DMA로 변화할 가능성이 있다고 생각된다. Amano와 Yamada<sup>6)</sup>의 보고에 의하면 冷凍명태 및 대구의 冷蔵中(1~4°C)에 TMAO는 급격히 감소하여, trimethylamine(TMA)을 거쳐 dimethylamine(DMA)으로 변화한다고 하였다. 한편 배추에는 高濃度의 亞硝酸鹽이 함유되어 있으므로 醱酵過程에서 亞硝酸으로 변화한다는 보고도 있다.<sup>7,8)</sup>

本 實驗에서는 김치 熟成中에 NDMA, NPYR와 NDEA의 生成如否를 밝히고, 또한 그 生成關聯物質인 亞硝酸鹽과 亞硝酸鹽 및 amine類의 變化를 究明하고자 실험하였다.

## 材料 및 方法

**實驗材料:** 멸치젓, 새우젓 및 고추가루는 濟州市 東門市場에서 구입하였고, 배추, 마늘, 생강 및 소금은 日本國東京都東久留米市 龍山산타의 野菜市場에서 구입하여 사용하였다.

**試料의 調製 및 貯藏條件:** 試料의 調製는 배추를 약 3×4 cm로 잘게 자르고, 25% 소금물에 3시간 절인 다음 수도물로 5회 씻고, Table 1과 같은 配合比率로 3個群으로 處理調製하여, 800 ml들이 유리병에 일정량씩 넣은 다음 5°C 냉장고에 저장하면서 15日마다 實驗하였다. 試料김치는 任意로 한병씩 취하여, 內容物全部를 磨碎混合한 것을 分析用試料로 하였다.

**官能檢査에 의한 김치 熟成度 判定:** 熟成期間中 5명의 panel member를 구성하여 맛, 색, 냄새, 外觀에 대하여 官能檢査를 실시하여 熟成程度를 判定하였다.

Table 1. Mixed ratio of materials for test Kimchi (g)

Materials	Control (C)	With fermented anchovy juice (A)	With fermented shrimp juice (S)
Chinese cabbage	500	500	500
Red Pepper Powder	10	10	10
Garlic	10	10	10
Ginger	10	10	10
Fermented anchovy juice (ml)		50	
Fermented shrimp juice (ml)			50
3% salt solution (ml)	50		

**水分, 鹽分 및 pH의 測定:** 水分은 常壓加熱乾燥法으로, 鹽分은 鹽度計(ZENKEN salt meter)로써 測定하였다. pH는 磨碎試料 약 10 g을 취하여 冷凍원심분리기로써 원심분리(12,000 rpm, 10 min)하고 上層을 pH meter로 測定하였다.

亞硝酸鹽窒素( $\text{NO}_2\text{-N}$ ) 및 窒酸鹽窒素( $\text{NO}_3\text{-N}$ )의 定量: 亞硝酸鹽窒素은 河端과 石橋의 方法<sup>10)</sup>을 微量 含有試料에 적합하도록 改良한 石橋등의 方法<sup>11)</sup>에 따라 實驗하였다. 그 定量操作은 Fig. 1 과 같다. 窒酸鹽窒素은 금속 cadmium column을 사용하는 Kamm 등의 方法<sup>12)</sup>을 改良한 森등의 方法<sup>13)</sup>으로 定量하였다. 즉 試料로부터 물로써 85°C 熱湯中에서 抽出하

- Sample(10 g)
  - 100 ml water
  - 5 ml saturated sodium borate solution
- Homogenize in a mechanical blender
- Heat for 15 min in a boiling water bath
  - 2 ml 10.6% potassium ferrocyanide trihydrate solution
- Allow to stand at room temperature for 30 min.
- Make up to 200 ml with water
- Filter
- 10 ml filtrate
  - 1 ml diazotized reagent
  - 1 ml coupling reagent
- Allow to stand at room temperature for 20 min.
  - 5 g sodium chloride
  - 2.5 ml or 5 ml 20% TCA in benzene
- Shake for 1 min.
- Benzene layer
- Colorimetry(at 560 nm)

Fig. 1. Procedures for colorimetric determination of nitrite.

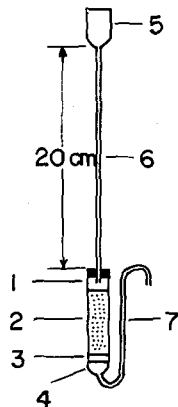


Fig. 2. Cadmium column for reduction nitrate to nitrite.

1. Glass column (i.d. 12 mm)
2. Metallic cadmium (7 cm in height)
3. Sand (1 cm in height)
4. Glass wool (1 cm in height)
5. 25 ml reservoir
6. Capillary tube (i.d. 0.4 mm)
7. Capillary tube (i.d. 2mm)

고, 이것을 Fig. 2 에 나타낸바와 같은 Cd-column을 사용하여  $\text{NO}_3\text{-N}$ 을  $\text{NO}_2\text{-N}$ 으로 還元시키고, 上記한  $\text{NO}_2\text{-N}$  定量法에 따라 定量하였다. 고추가루와 생강의 경우에는 抽出液中の 黄色色素 때문에  $\text{NO}_2\text{-N}$  定量에 방해가 되어서 Sen과 Lee의 方法<sup>14)</sup>에 따라 色素를 제거하여 定量하였다. 즉, 고추가루나 생강에서 上記한 바와 같은 方法으로  $\text{NO}_3\text{-N}$ 을 抽出한 용액중 10 ml를 취하여 Amberlite CG 400 column( $\phi 1 \times 3$  cm)을 통과시킨 후 물 50 ml로 씻고 5% NaCl 20 ml로 溶離시킨 후 Cd-column을 통과시키고, 앞의  $\text{NO}_2\text{-N}$  測定方法과 같은 方法으로 定量하였다. 이때의 回收率은 91%였다.

TMAO窒素(TMAO-N)와 TMA窒素(TMA-N)의 定量: Dyer法<sup>15)</sup>을 改良한 橋本와 岡市<sup>16)</sup>의 方法에 따라 定量하였다.

第2級 amine의 定量: 河端과 石橋<sup>17)</sup>에 의한 改良 Cu-dithiocarbamate에 의한 比色定量法에 따라 定量하였다. 즉, 試料 약 10 g을 100 ml들이 메스플라스크에 증류수 75 ml와 함께 넣은 후 잘 흔들고 15분간 放置한 다음 20% 三鹽化아세트산(TCA)용액 10 ml를 첨가하고 증류수로서 100 ml로 한 후 잘 흔들 다음 15분간 放置한 것을 東洋濾紙 No.5 A로 여과하여 被檢液으로 하였다. 이와같이 하여 抽出한 용액 5 ml를 50 ml들이 分液架대기에 취한 후  $\text{CS}_2$ .

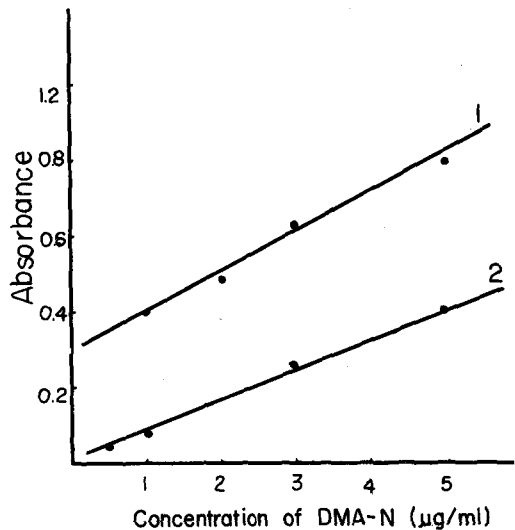


Fig. 3. Calibration and recovery curves for DMA-N in Kimchi (at 435 nm).  
1: Authentic DMA added in Kimchi homogenate. 2: Authentic DMA.

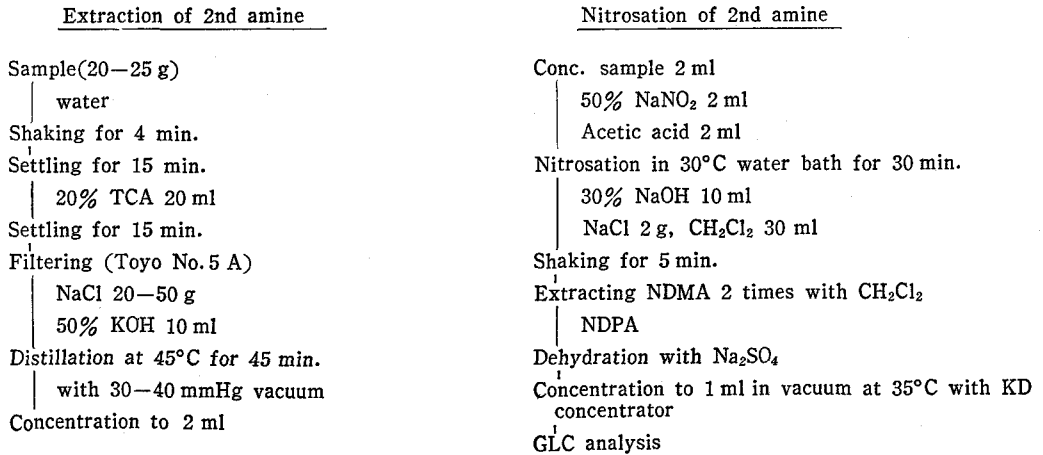


Fig. 4. Flow diagram for dimethylamine extraction and nitrosation.

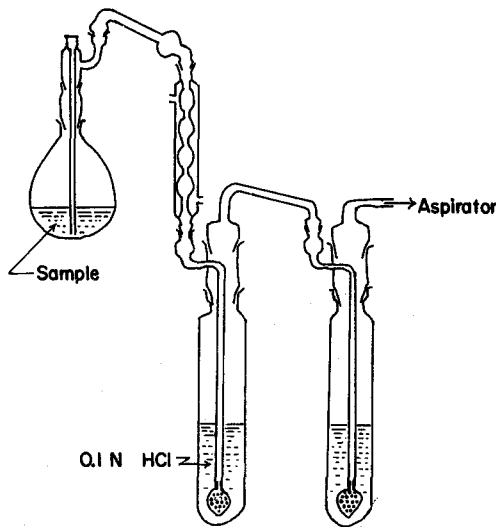


Fig. 5. Vacuum distiller for fractionation secondary amines in Kimchi.

CHCl<sub>3</sub> 混液(5% CS<sub>2</sub> in CHCl<sub>3</sub>) 10 ml와 알칼리試藥(40% NaOH와 NH<sub>4</sub>OH 同量混液) 0.2 ml를 넣고 2분간 세게 흔든 다음 銅試藥 1 ml를 加하여 1分間 세게 흔들었다. 銅試藥은 20% 구연산과 NH<sub>4</sub>OH 混液(3:2) 50 ml에 CuSO<sub>4</sub> 0.4 g을 溶解하여 調製하였다. 다음에 30% 아세트산용액 1 ml를 加하여 수초간 흔들고, 액이 분리될 때까지 靜置하였다. 下層部(CHCl<sub>3</sub>)를 시험관에 취하고, 乾燥황산나트륨약 0.4 g을 넣어 잘 흔들어 脫水한 후 즉시 435 nm에서 클로로포름을 대조액으로하여 吸光度를 測定하였다.

Table 2. Conditions for analysis of secondary amines by gas chromatography

Packing material	20% PEG 20 M on Chromosorb W (60-80 mesh)
Column	2.5 m×3 mm i. d. (glass)
Carrier gas, flow rate	N <sub>2</sub> , 1.5 kg/cm <sup>3</sup>
Fuel gas, flow rate	H <sub>2</sub> , 0.88 kg/cm <sup>3</sup> air, 0.6 kg/cm <sup>3</sup>
Temperature	column temperature, 140°C injection temperature, 210°C
Detector	FTD
Instrument	Shimadzu GC-7AG
Chart speed	5 mm/min.

對照試驗은 抽出液 대신 2% TCA 용액 5ml를, 檢量線은 抽出液 대신 DMA의 2% TCA 용액 5ml로써, 같은 操作을 하여 作成하였으며, 그때의 檢量線과 回收率은 Fig. 3과 같다. 또한 이와 같은 方法에 따라 定量한 第2級아민이 DMA인지 아니면 다른 2級아민들의 混合物인지를 究明하기 위하여 河端와 石橋의 方法<sup>19)</sup>에 따라 GLC에 의해 第2級아민들의 종류별 含量을 분석하였다. 이때의 試料抽出 및 調製法은 Fig. 4와 같고 抽出時에 사용한 減壓蒸溜裝置는 Fig. 5와 같으며 GLC의 條件은 Table 2와 같다.

**N-Nitrosamine의 定量**: 김치에서 N-nitrosamine의 抽出은 Sen 등의 方法<sup>19)</sup>과 Howard 등의 方法<sup>20)</sup>을 改良한 河端과 石橋의 方法<sup>21)</sup>에 따라 Fig. 6과 같이 抽出하고, gas chromatograph thermal energy analyser(GC-TEA)에 의하여 Table 3과 같은 條件에서

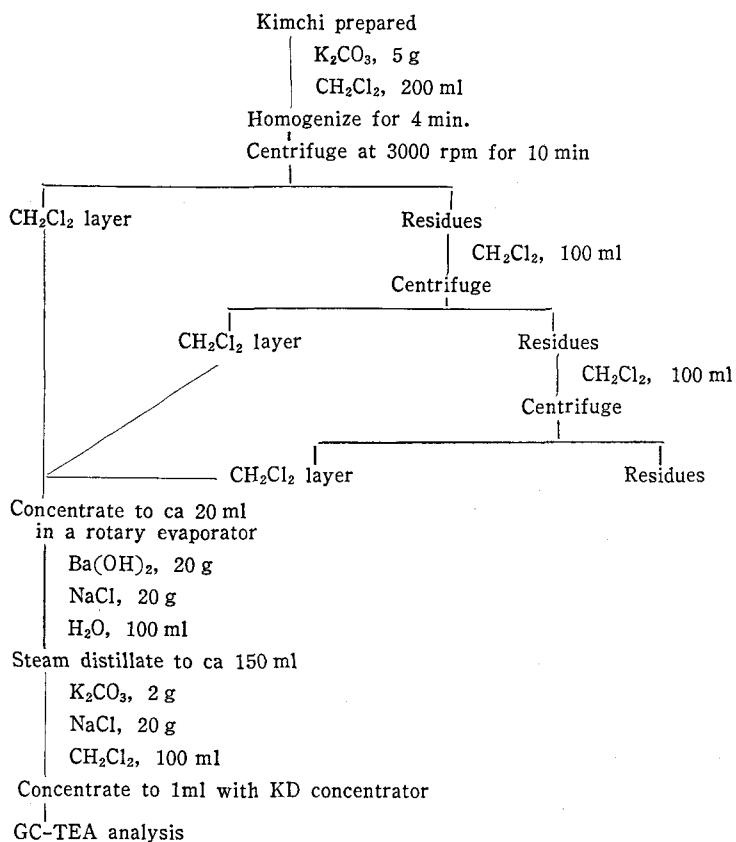


Fig. 6. Scheme for the preparation of mixed N-nitrosamines or NDMA in Kimchi for GC-TEA analysis.

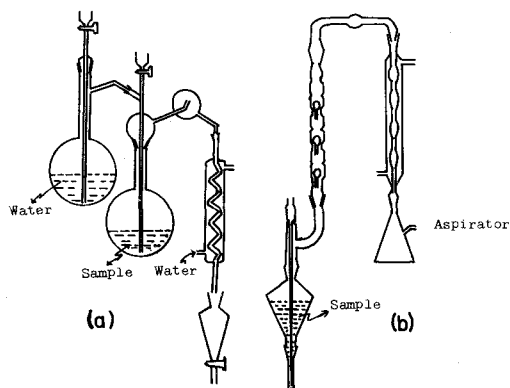


Fig. 7. Steam distiller(a) and Kuderna-Danish concentrator (b).

Table 3. Conditions for GC-TEA analysis

Packing material	20% PEG 20 M on Chromosorb W (60-80 mesh)
Column	2.5 m×3 mm i. d. (glass)
Carrier gas. flow rate	N <sub>2</sub> , 1.5 kg/cm <sup>3</sup>
GC temperature	column oven, 160°C injection port, 240°C
Instrument	Shimadzu GC-6 AM
Chart speed	5 mm/min.
Ozone	20 ml/min.
Analytical pyrolyzer	450°C
Cold trap	-160°C (liq. N <sub>2</sub> +isopentane)
Detector	Model TEA 502 Thermo Electron Corporation

Minimum detectable limit: 0.05 ng with NDMA and NDEA 0.1 ng with NPYR

Table 4. Recovery of NDMA from Kimchi

Amount of added in Kimchi ( $\mu\text{g}$ )	Detection ( $\mu\text{g}$ )*	Recovery (%)
5	3.8	76
10	7.8	78

\*Detection is average value out of 3 times experiments.

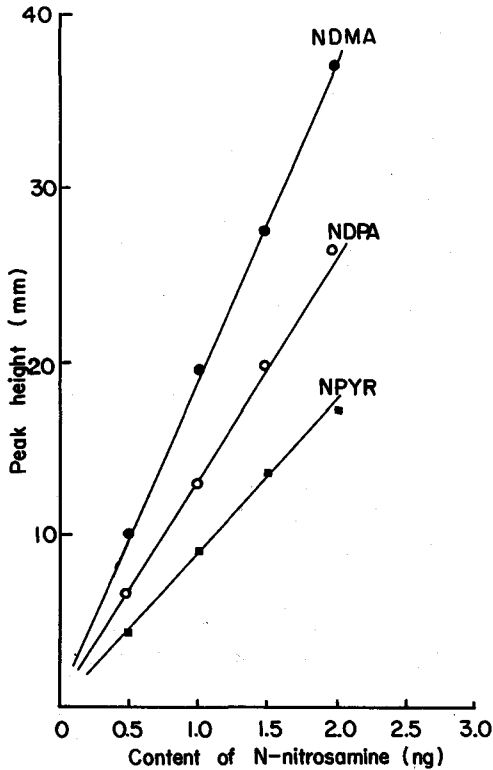


Fig. 8. Calibration curves for N-nitrosamines.

定量하였는데 檢量線은 Fig. 8과 같다. 그리고 이때 사용한 수증기증류장치와 Kuderna-Danish(KD) 농축 장치는 Fig. 7과 같으며, 그때의 回收率은 Table 4와 같다.

**Model 實驗:** 亞硝酸鹽을 인위적으로 첨가하고 N-nitrosoamine의 生成如否를 검토하기 위하여 Fig. 9와 같은 操作으로 實驗하였다.

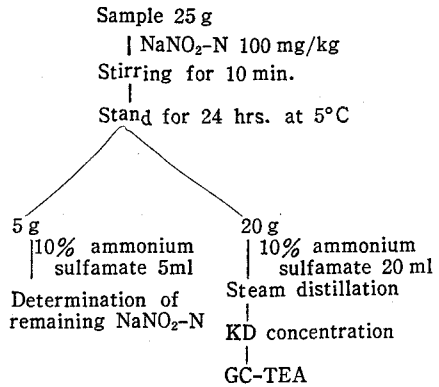


Fig. 9. Scheme for the model experiment on the formation of N-nitrosamine in Kimchi.

結果 및 考察

原料中の 各種成分含量 : Table 5와 같이 TMAO-N은 새우젓이 72.0 mg/kg이었고, 멸치젓은 8.3 mg/kg이었다. 한편, TMA-N은 멸치젓의 23.1mg/kg인데 비하여, 새우젓은 3.9 mg/kg으로 낮은 값이었다. ascorbic acid의 함량을 보면 고추가루는 2,055 mg/kg, 배추는 385 mg/kg였고, 멸치젓, 새우젓은 ascorbic acid가 검출되지 않았다. pH는 멸치젓이 6.7로서, 새우젓의 pH 7 보다 낮은 값을 나타내었다. 亞硝酸鹽의 源泉인 野菜類에서는 亞硝酸鹽素가 많이 함유되어 있어 배추에는 867 mg/kg으로 가장 높았고, 다음으로 마늘이 26.4 mg/kg이었으며, 고추가루는 17.6 mg/kg, 생강은 8.4 mg/kg의 順이었다. 亞硝酸鹽素는 전체의 材料에서 거의 검출되지 않던가 檢出되더라도 극히 微量이었다. 野菜類에서는 第3級 amine인 TMA-N와 TMAO-N은 檢出되지 않았다. 그러나 第2級 amine은 고추가루 중에 33.7 mg/kg, 배추에 7.0 mg/kg, 생강에 3.9 mg/kg, 마늘에 3.5 mg/kg 함유되어 있었다. 멸치젓과 새우젓은 35 mg/kg, 40.5 mg/kg이었다.

水分과 鹽分の 含量 : Table 6에서와 같이 對照試料의 水分은 75일 熟成中 88~91% 사이에서 거의 변화가 없고 평균 91%였다. 멸치젓을 첨가한 것도 마찬가지로 87.3~88.3%였고 거의 변화가 없었다. 鹽分도 熟成中에 거의 變化가 없었으며, 對照試料는 3.3~3.5%, 멸치젓을 첨가한 것도 4.2~4.5%였고, 새우젓을 첨가한 것은 4.3~4.8%였다. 對照試料는 멸치젓과 새우젓을 첨가한 것에 비하여 水分이 약 2

**Table 5. Analytical data of materials of Kimchi**

Sample	Moisture (%)	Salt (%)	pH	Ascorbic acid (mg/kg)	Nitrate-N (mg/kg)	Nitrite-N (mg/kg)	Sencondary amine-N (mg/kg)	TMA-N (mg/kg)	TMAO-N (mg/kg)
Chinese cabbage	95.2	—	—	385	867.3	trace	7.0	ND	ND
Red pepper powder	12.5	—	—	2055	17.5	1.8	33.7	0.9	ND
Ginger	92.9	—	—	51	8.4	ND	3.9	ND	ND
Garlic	66.9	—	—	182	26.4	ND	3.5	ND	ND
Fermented anchovy juice	70.4	23.2	5.7	ND	1.3	ND	35.0	23.1	8.3
Fermented shrimp juice	71.6	22.8	7.0	ND	2.3	trace	40.5	3.9	72.0

ND: Not detected, trace: 0.1—1 mg/kg

**Table 6. Contents of moisture and salt in Kimchi sample during fermentation**

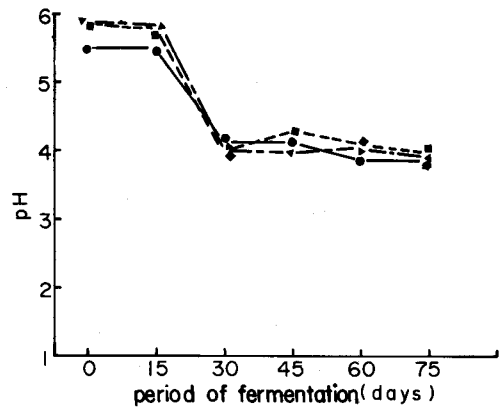
Kimchi	Fermentation days	Moisture (%)	Salt (%)
Control	0	88.1	3.3
	15	91.1	3.1
	30	90.3	3.3
	45	91.0	3.5
	60	90.0	3.4
	75	90.5	3.3
With fermented anchovy juice	0	88.2	4.5
	15	87.3	4.3
	30	88.3	4.5
	45	87.8	4.5
	60	87.3	4.3
	75	87.8	4.2
With fermented shrimp juice	0	88.3	4.5
	15	88.0	4.6
	30	88.6	4.8
	45	88.3	4.5
	60	88.3	3.3
	75	88.7	4.3

% 정도 높은 反面 鹽度는 약 1% 낮은 값을 나타내었다.

**官能檢果結果:** 김치의 最適熟成度를 판정하기 위하여 5명의 panel member를 구성하고 官能檢査를 實施하였다. 그 결과는 세 試料 모두 貯藏 15일까지는 매운맛과 짠맛만이 강하게 느껴졌다. 30일째 부터는 다소 신맛이 느껴지는듯 하였고, 45일째에 좋은 風味를 感知할 수 있어, 이때가 김치의 最適熟成期라고 생각되었다. 60일째에 그 맛이 떨어지고 신맛이 강해졌으며, 75일째는 새우젓 첨가한 것과 멸치젓 첨가한 것에서는 약한 부패취가 느껴지는 듯 하였다. 그러나 對照試料에서는 부패취를 전혀 느낄

수가 없었다.

**pH의 변화:** 멸치젓 첨가시료와 새우젓 첨가시료의 처음 pH는 5.8이었고, 對照試料는 5.6이었다. Fig. 10에서와 같이 저장 16일까지는 모두가 거의 같은 값이었는데, 30일 후에는 pH 4로 떨어졌고, 그 후부터는 모두가 일정한 값을 나타내었다.



**Fig. 10. Changes in pH during fermentation of Kimchi.**

●—● control  
 ■—■ with fermented anchovy juice  
 ▲—▲ with fermented shrimp juice

**Ascorbic acid활량의 변화:** Fig. 11에 나타낸 바와 같이 對照試料는 처음 175 mg/kg이었던 것이 저장 중에 대체로 직선적으로 감소하였고, 75일 후에는 83.6 mg/kg로 떨어졌다. 이것에 대하여 멸치젓 첨가한 것과 새우젓 첨가한 것은 처음에는 똑같은 156.3 mg/kg이었는데 熟成 30일 후에는 각각 82.7 mg/kg 및 79.6 mg/kg으로 떨어졌고, 그 후 60일까

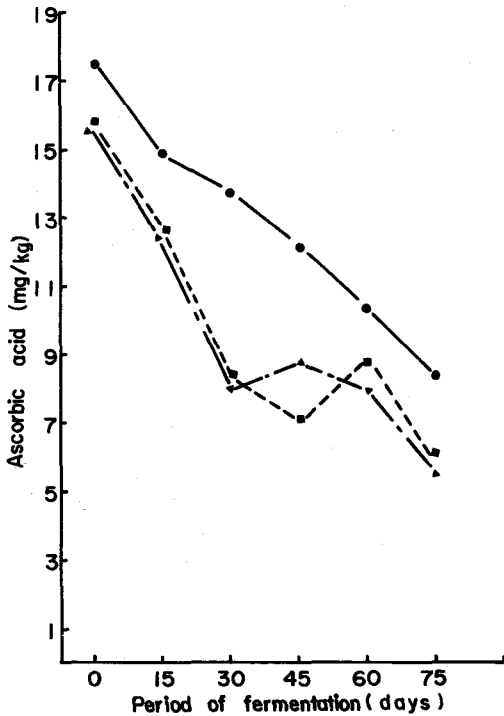


Fig. 11. Changes in ascorbic acid content during fermentation of Kimchi.

●—● control  
 ■—■ with fermented anchovy juice  
 ▲—▲ with fermented shrimp juice

지는 대체로 같은 수준을 유지하였으며, 75 일에는 두 시료 모두 58.6 mg/kg 및 56.7 mg/kg 까지 감소하였다.

窒酸鹽窒素( $\text{NO}_3\text{-N}$ ) 및 亞窒酸鹽窒素( $\text{NO}_2\text{-N}$ )의 변화:  $\text{NO}_3\text{-N}$ 의 변화를 보면 Fig. 12에서와 같이 對照試料는 처음 362mg/kg에서 貯藏 45 일에는 294 mg/kg 으로, 75 일에는 278 mg/kg 으로 서서히 감소하였다. 멸치젓을 첨가한 것은 처음 338 mg/kg 에서 15 일째는 293 mg/kg 으로 30 일과 45 일째는 각각 298 mg/kg, 291 mg/kg 이었으며 저장 60 일 이후에는 240 mg/kg 으로 감소하였다. 새우젓을 첨가한 것은 최초 252 mg/kg, 저장 30 일과 45 일에는 294 mg/kg, 288 mg/kg 으로서 거의 변화가 없었고, 60 일 이후에는 감소하였다.  $\text{NO}_2\text{-N}$ 는 처음에는 3個試料 모두 檢出限界 미만이었고, 15 일에 새우젓 첨가한 것 만이 0.4 mg/kg 이었으며, 다른것은 檢出되지 않았다.

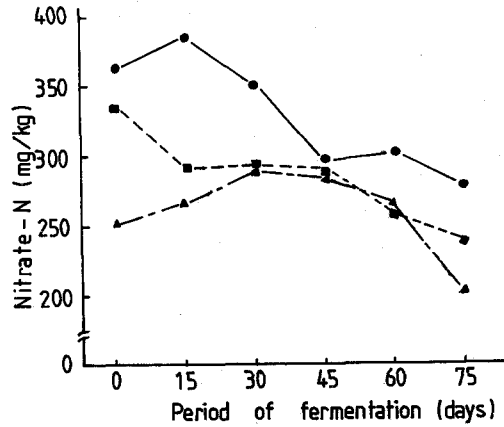


Fig. 12. Changes in nitrate-N during fermentation of Kimchi.

TMAO-N 및 TMA-N의 변화: Table 5에서 알 수 있는 바와 같이 對照試料에서는 原料인 野菜에 TMAO가 함유되어 있지 않기 때문에, 저장 중 거의 변화가 없었다. Fig. 13에서와 같이 멸치젓을 첨가한 것은 처음에 2.5 mg/kg였고, 官能檢査에 의해 最

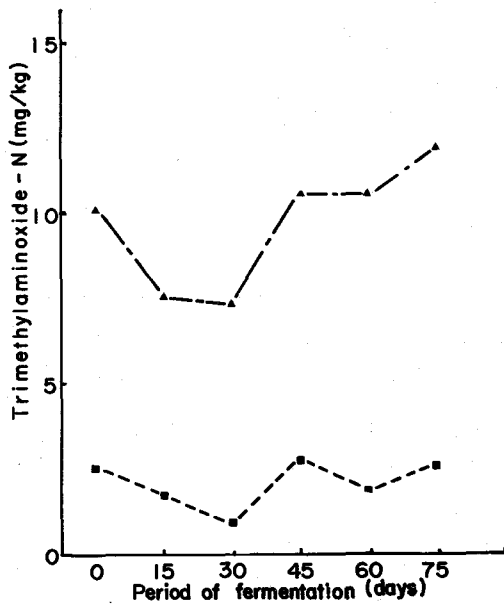


Fig. 13. Changes in trimethylaminoxide-N during fermentation of Kimchi.

■—■ with fermented anchovy juice  
 ▲—▲ with fermented shrimp juice



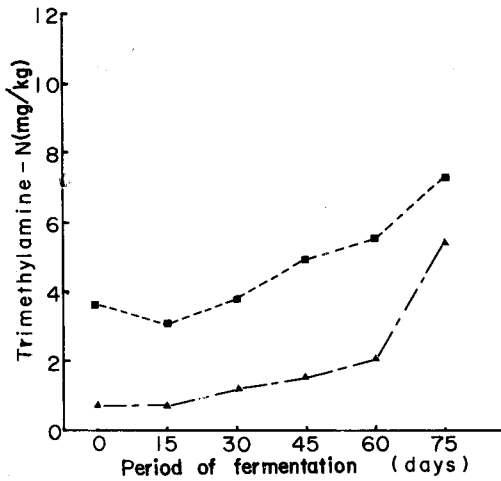


Fig. 14. Changes in trimethylamine-N during fermentation of Kimchi.

■—■ with fermented anchovy juice  
▲—▲ with fermented shrimp juice

適熟成期로 判定되는 45 일째에 다소 높은 2.8 mg/kg 이란 값을 나타내었지만, 全般的으로는 큰 변화가 없다고 볼 수 있었다. Fig. 14에서 보면 對照試料는 TMA-N는 거의 生成되지 않았다. 멸치젓을 첨가한 것은 최초로 3.6 mg/kg였고, 그 후 30일까지는 같은 수준이었고, 그 후 점차 증가하여 75 일에는 7.3 mg/kg 까지 증가하였다. 새우젓 첨가한 것은 처음 0.68 mg/kg에서 저장 15일까지는 변화가 없고, 30 일에는 1.2 mg/kg, 45 일에는 1.4 mg/kg, 60 일에 2 mg/kg으로 점차 증가하다가 75 일째 5.5 mg/kg으로 急増하는 경향을 보였다. 그리고 멸치젓 첨가한 것이 새우젓 첨가한 것보다 TMA-N가 많은 것은 原料中の TMA-N 함량 차이에서 오는 것이라고 생각되었다(Table 5).

總 2級 amine의 변화 : Fig. 15에서와 같이 對照試料는 처음에는 檢出되지 않았지만, 저장 중에 조금씩 증가하여 30 일에는 5.1 mg/kg, 45 일에는 5.7 mg/kg였는데, 60 일에는 11.9 mg/kg으로서 다소 급격하게 증가하였으나 그 후 75 일까지는 거의 같은 수준이었다. 멸치젓을 첨가한 것은 처음에 1.6 mg/kg, 15 일에는 7.7 mg/kg으로 30 일째와 45 일째에는 약 12 mg/kg으로 증가하였고, 그 후 급격히 증가하여, 60 일째에 25 mg/kg, 75 일째에 44 mg/kg에 도달하였다. 새우젓을 첨가한 것은 처음에는 1.9 mg/kg으로 낮은 값이었고, 저장 15일까지는 변화가 없었으나

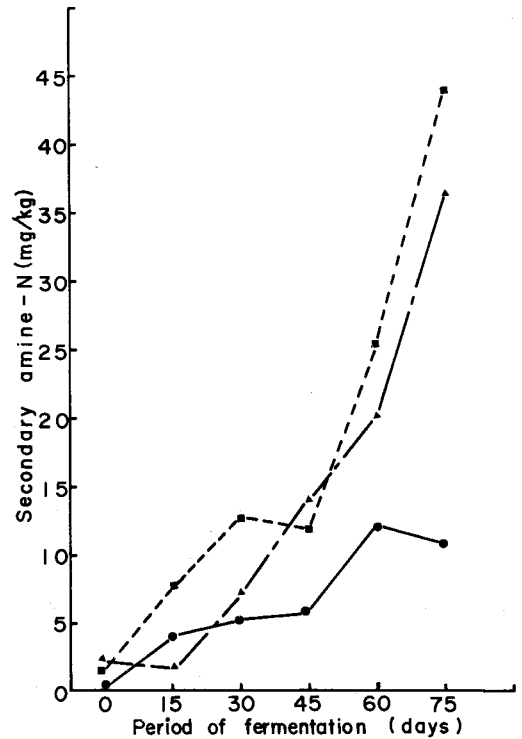


Fig. 15. Changes in secondary amine-N during fermentation of Kimchi.

●—● control  
■—■ with fermented anchovy juice  
▲—▲ with fermented shrimp juice

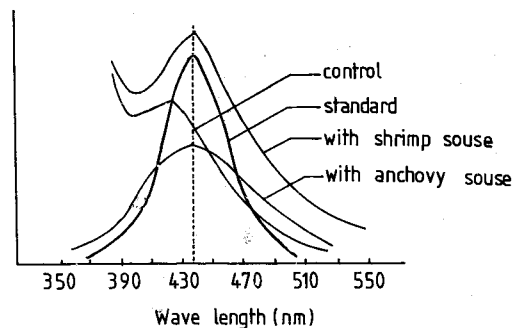


Fig. 16. Spectrogram of standard DMA and secondary amine in Kimchi.

30 일째 부터는 급격하게 증가하였다. 그리고 여기에서 나타난 2級 amine이 DMA인지의 如否를 확인하기 위한 실험결과는 Fig. 16 및 Fig. 17에서 보는 바와 같이 對照試料의 第2級 amine은 DMA가 아니

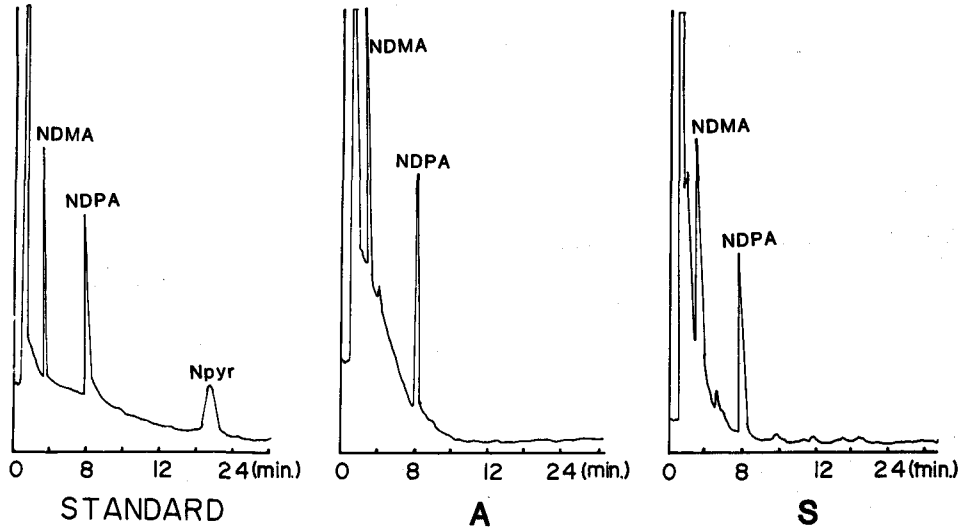


Fig. 17. Gas chromatograms of nitrosated secondary amines in Kimchi with GC-FTD.  
 A: with fermented anchovy juice  
 S: with fermented shrimp juice

있고 멸치젓과 새우젓을 첨가한 김치 중의 第2級 amine은 DMA이었음을 확신할 수 있었다.

魚類貯藏 및 醱酵熟成中에는 TMAO가 변하여 TMA와 DMA가 된다는 것은 이미 알려진 사실이다.<sup>35,36)</sup> 그러나 本 實驗에서는 Fig. 13, Fig. 14, Fig. 15에서 보는 바와 같이 멸치젓과 새우젓을 첨가한 김치는 熟成中에 TMAO와 TMA의 양은 감소하지 않았음에도 불구하고 DMA량이 현저하게 증가하였다. 또한 새우젓을 첨가한 것의 DMA-N량(37 mg/kg)은 TMAO-N량(10 mg/kg)의 약 4배 정도이고, 멸치젓을 첨가한 것의 DMA-N량(44 mg/kg)은 TMAO-N량(3 mg/kg)의 약 15배에 달한다. 그래서 여기에서 生成한 第2級 amine이 DMA인지의 如否를 확인할 필요가 있었으며, 그 결과는 Fig. 16, Fig. 17과 같이 第2級 amine은 DMA임을 확인할 수 있었다. 本 實驗에서는 DMA-N의 生成來源을 究明할 수는 없었지만, 한 가지 可能性으로서, 4級암모늄화합물인 betaine에서 DMA가 生成될 可能性을 생각할 수 있다. Chung과 Lee<sup>5)</sup>는 새우젓 熟成中의 betaine-N함량은 TMAO-N함량의 약 4배에 달한다고 하였다. 이로 미루어 생각하여 볼때 김치 중의 betaine이나 choline 등의 4級 암모늄들이 微生物의 作用에 의하여 TMAO, TMA, DMA로 變化할 可能性이 있다고 생각할 수 있다.

N-nitrosamine의 변화: Table 7에 나타난 바와 같이 이번에 실시한 김치의 貯藏實驗에서는 食品衛

Table 7. Content of N-nitrosamines during fermentation of Kimchi (μg/kg)

Kimchi	Fermentation days	NDMA	NDEA	NPYR
Control	0	trace	ND	ND
	15	trace	ND	ND
	30	trace	ND	ND
	45	ND	ND	ND
	60	trace	ND	ND
	75	ND	ND	ND
With fermented anchovy juice	0	ND	ND	ND
	15	ND	ND	ND
	30	ND	ND	ND
	45	trace	ND	ND
	60	trace	ND	ND
	75	trace	ND	ND
With fermented shrimp juice	0	trace	ND	ND
	15	trace	ND	ND
	30	trace	ND	ND
	45	trace	ND	ND
	60	trace	ND	ND
	75	trace	ND	ND

ND: not detected, trace: 0.05-2μg/kg

生上, 문제가 될 만한 양의 NDMA는 檢出되지 않았다. 또 NPYR과 NDEA도 전혀 檢出되지 않았다. 이들의 결과는 Fig. 18과 같다.

NDMA는 第2級 amine이 亞窒酸과 反應하여 生成된다. 이 nitroso化의 원리를 밝힌 研究는 Ridd<sup>22)</sup>,

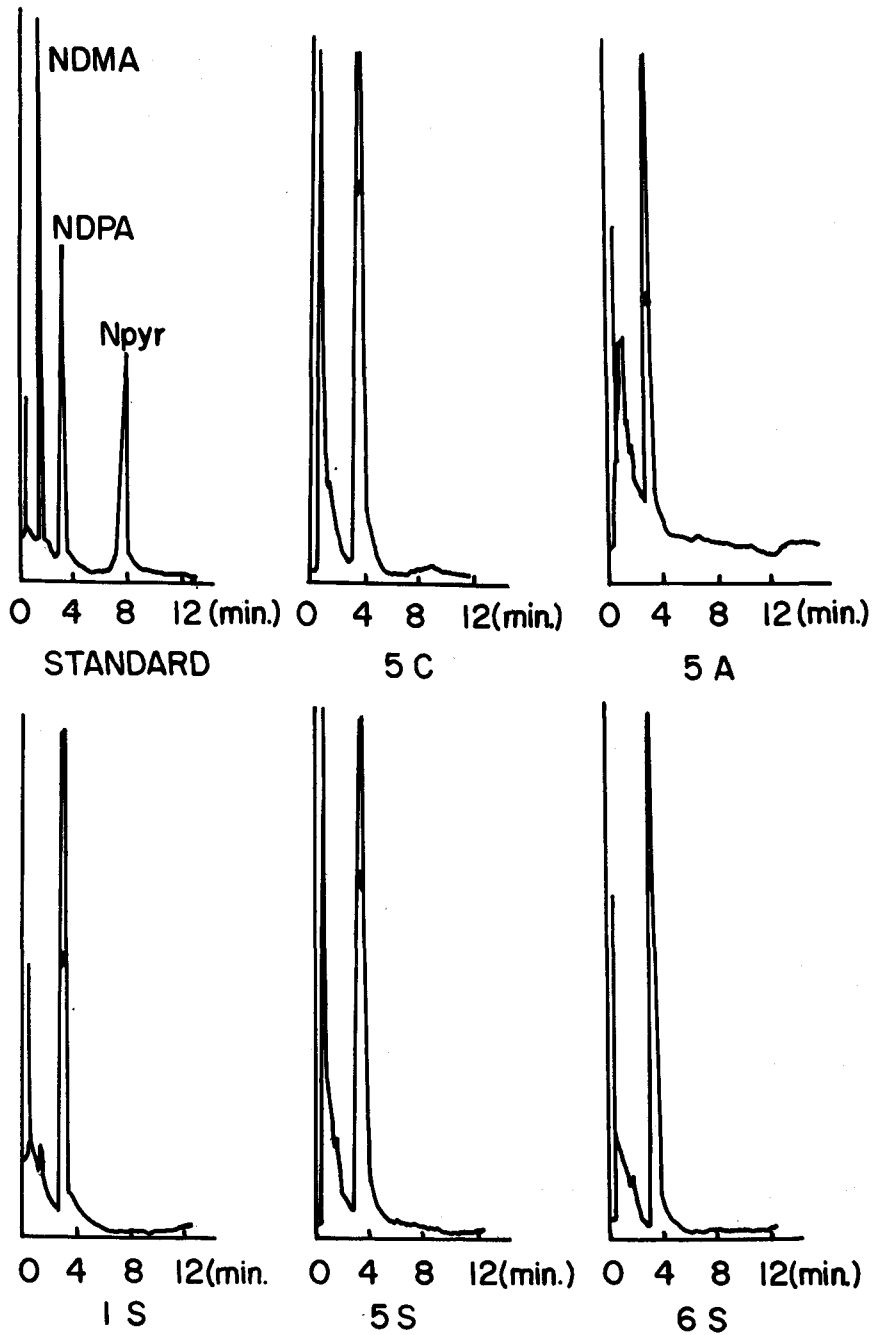


Fig. 18. Gas chromatograms of N-nitrosamines with GC-TEA during fermentation of Kimchi.

- 5C: control (60 days fermentation)
- 5A: with fermented anchovy juice (60 days fermentation)
- 1S: with fermented shrimp juice (zero days fermentation)
- 5S: with fermented shrimp juice (60 days fermentation)
- 6S: with fermented shrimp juice (75 days fermentation)

Chalis와 Butler<sup>23)</sup> 등에 의하여 보고 되어 있고, 그 후 Mirvish<sup>24)</sup>가 그에 대한 kinetics에 대하여 NDMA 생성률은  $K \times [R_2NH] \times [HNO_2]^2$ 임을 입증하였다. 김치 熟成中에 N-nitrosamine의 生成可能性을 생각하여 보면, (1) 배추 중에 窒酸鹽含量이 높으며, 이것으로부터 김치 熟成中에 亞窒酸鹽이 生成되고, (2) 젓갈 중에 N-nitrosamine의 生成反應物質인 TMAO와 第2級 amine의 含量이 높다는 것과, (3) 김치의 pH가 N-nitrosamine生成의 最適 pH에 도달한다는 것 등을 지적할 수 있다. 野菜中의 窒酸鹽의 分布에 대하여 Hada와 Ogata<sup>25)</sup>는 배추 중에 窒酸鹽窒素는 部位別로 含量차이가 있고, 外葉部에 602 mg/kg, 中葉部에 403 mg/kg, 內葉部에 289 mg/kg, 葉部에 356 mg/kg, 葉柄部에 426 mg/kg 이라고 보고한 바 있다.

또한 배추를 鹽漬하여 漬物을 만들었을 때는 窒酸鹽窒素는 최초 550 mg/kg에서 8일 경과후 350 mg/kg으로 완만하게 감소하였고, 亞窒酸鹽窒素는 4일째 45 mg/kg까지 急增하였다가 8일째는 거의 檢出限界 이하까지 감소되었다고 Hada와 Ogata<sup>25)</sup>는 보고하였다.

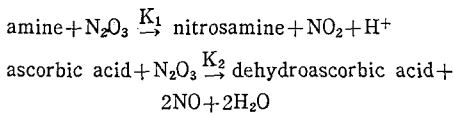
배추량의 약 10% 정도 첨가하는 멸치젓과 새우젓에는 N-nitrosamine을 生成할 수 있는 TMAO와 第2級 amine이 많이 들어있다. Neurath 등<sup>26)</sup>이 魚類, cheese, 포도주 등 약 60여종의 食品에 함유된 휘발성 amine을 GLC에 의하여 분석한 報告에 의하면, 21種의 第2級 amine 및 第1級 amine을 同定, 定量하였는데, DMA는 鹽藏청어에 7.8 mg/kg, 燻煙청어에 6.3 mg/kg, 대구알에 6.3 mg/kg, 청어거름에 45 mg/kg 함유되어 있고, DMA 이외에 pyrrolidine, piperidine, methylethylamine, dimethylamine 등이 함유되어 있다고 하였다. Kawamura 등<sup>27)</sup>은 각종 新鮮魚貝類肉中의 第2級 amine을 분석한 결과 고등어에 2.3 mg/kg, 콩치에 4.0 mg/kg, 학콩치에 3.2 mg/kg, 새우에 4.0 mg/kg 였는데, 이것은 焙燒하거나 鹽藏하여도 第2級 amine이 더욱 增加한다고 하였다. 鹽藏魚貝類中의 第2級 amine의 含量을 보면 열장연어에 12.1 mg/kg, 열장오징어에 86.8 mg/kg, 열장 다랑어에 51.3 mg/kg 이었다. Chung과 Lee<sup>6)</sup>에 의하면 새우에 TMAO-N가 대단히 많아서 생새우일 때는 2,399 mg/kg 함유되어 있고, 鹽藏中에 서서히 감소하여 저장 28일에는 2,104 mg/kg 였고, TMA-N은 생새우의 38.1 mg/kg에서 鹽藏後 점차 증가한다고 하였다.

김치 熟成中에 pH는 N-nitrosamine 生成의 最適 pH인 3.4 부근인 4 이하까지 내려가는 수가 있다. N-nitrosamine 生成과 pH와의 관계에 대하여 Mirvish<sup>24)</sup>는 DMA와 亞窒酸基의 반응속도는 pH 3과 4 사이에서 왕성하고, 最適 pH는 3.4 라고 하였다. 그러나 이와 같은 가능성에도 불구하고 本實驗結果 김치 熟成中에는 NDMA와 NPYR 및 NDEA는 거의 生成하지 않음을 알 수 있었다. Kawabata 등<sup>4)</sup>이 보고한 日本의 食品中에 함유된 N-nitrosamine과 그 前驅物質에 대한 보고에서 鹽藏野菜類 17종류 중에 NDMA는 11個 종류에선 檢出되지 않았고, 단무지 등 4個 종류에는 흔적정도라고 하였다. NPYR은 漬物 등 8개 종류에선 檢出되지 않았고, 오이장조림에서는 檢出限界未滿인 것들로부터 32  $\mu$ g/kg 등 陽性인 것도 있었다고 하였다.

**N-nitrosamine의 生成反應:** NDMA가 거의 檢出되지 않는 理由를 究明하기 위하여, 먼저 김치 熟成過程에 있어서 各成分의 변화와 DMA의 生成에 대하여 고찰하여 보면 다음과 같다. 窒酸鹽은 세가지 試料 모두 서서히 감소하였다. 김치 熟成 75일 간의 감소량은 對照試料인 경우 처음 362 mg/kg에서 75일째는 278 mg/kg으로 감소하고, 그 차는 84mg/kg, 멸치젓을 첨가한 것은 338 mg/kg에서 241 mg/kg으로 감소하고, 그 차는 97 mg/kg 이었고, 새우젓을 첨가한 것은 252 mg/kg에서 201 mg/kg으로 감소하여 그차는 51 mg/kg 이었다. 亞窒酸鹽은 熟成期間中 3個試料 모두 거의 증가하지 않았다. Harada<sup>28)</sup>는 果實, 野菜中의 亞窒酸鹽은 대체로 1 mg/kg 이하인데 반하여 漬物에는 NO<sub>2</sub>-N가 많았고, 특히 日本人이 즐겨먹는 一夜漬에는 異常으로 증가하는 시기가 있다고 보고 하였다. 岡部<sup>29)</sup>가 野菜類, 漬物類, 果實類 등에 대한 亞窒酸鹽의 分布를 조사한 결과에 따르면 마늘은 檢出限界미만, 생강은 0.5 mg/kg, 배추는 0.87 mg/kg 였고 漬物中의 亞窒酸鹽은 新鮮野菜의 그것보다 높은 값을 나타내었으며, 순무잎을 하루밤 鹽漬한 것에서는 15.6 mg/kg이 檢出되었다고 하였다. Hada와 Ogata<sup>25)</sup>는 배추를 8일간 鹽漬貯藏한 實驗에서 저장 2일째까지는 亞窒酸鹽이 檢出되지 않았고 4일째에 최고값을 나타내었으며, 그 후 급격히 감소하여 8일째에는 微量으로 되었다고 한다. 위에 記述한 報告들과 함께 고찰하여 볼때, 本實驗에서도 NO<sub>3</sub>-N가 감소하여도 NO<sub>2</sub>-N가 증가하지 않은 것은 生成된 NO<sub>2</sub>-N가 신속하게 소비된 결과라고 생각된다. 여기에 NO<sub>2</sub>-의 消費可能性에 대하여 考察

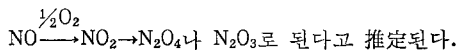
해 보고자 한다.

**Ascorbic acid의 NDMA生成 阻害**: Mirvish등<sup>24)</sup>이 ascorbic acid의 NDMA生成阻害에 관하여 처음으로 보고한 이래, 그 効果에 관심을 가지고 生體系나 食品中에서의 N-nitroso化合物의 生成防止에 응용한 보고서를 볼 수 있는데,<sup>30,31,32)</sup> 이를 再檢討한 結果에서 ascorbic acid는 우선 亞硝酸과 DMA反應系中の NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 감소를 초래함으로써 NDMA의 生成을 억제시킨다고 설명하였다. 또한, Archer등<sup>33)</sup>은 pH 1.5~5.0에서는 ascorbic acid存在下의 第2級 amine의 nitroso化는 다음과 같이 두단계의 반응이 進行되는데,



이때 K<sub>2</sub>는 K<sub>1</sub>보다 훨씬 크기 때문에, ascorbic acid는 nitroso化를 防止하는 効果를 갖게된다고 하였고, Tannenbaum<sup>34)</sup>은 K<sub>2</sub>가 K<sub>1</sub>보다 약 1,000배 정도 크다고 하였다. 위와같은 내용을 종합하여 김치 過成熟程에서 생각해 보면, 亞硝酸鹽에서 생기는 亞硝酸鹽은 2HNO<sub>2</sub>→N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O

N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ascorbic acid→dehydroascorbic acid+2NO↑+2H<sub>2</sub>O로 되고, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 ascorbic acid의 반응은 當mole反應이며, HNO<sub>2</sub>에 대해서는 2:1 mole反應이 된다. 또한 이경우에 산소가 있으면 다시



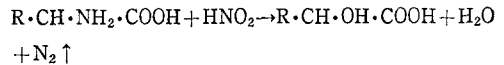
김치 熟成中 ascorbic acid의 量的變化는 對照試料에서 처음 175 mg/kg이었던 것이 75일째는 83 mg/kg으로 92 mg/kg이 감소하였고. 멸치젓을 첨가한 것은 156 mg/kg에서 58 mg/kg으로 98 mg/kg이 감소하였으며, 새우젓을 첨가한 것은 156 mg/kg에서 56 mg/kg으로 100mg/kg의 차이가 있었다. 결국 3 個群에서 ascorbic acid의 감소량은 약 100 mg/kg이라고 말할 수 있다. ascorbic acid의 分子量은 176.1이고 窒素의 原子量은 14이므로 ascorbic acid와 NO<sub>2</sub>-N은 176.1對 28의 비율로 결합하게 되어, NO<sub>2</sub>-N을 완전 소모시키는데 NO<sub>2</sub>-N의 6.28倍 ascorbic acid가 필요하게 된다. 앞에서 기술한 NO<sub>3</sub>-N의 量的變化 즉 처음과 숙성 75일째의 試料에서 감소한 NO<sub>3</sub>-N 량의 차이는 對照試料에서 84 mg/kg, 멸치젓을 첨가한 것에서는 297 mg/kg, 새우젓을 첨가한 것에서는 51 mg/kg의 차이를 찾아 볼 수 있다. 이 관계를 비교하면 Table 8과 같다. 위에서 기술한 바

**Table 8. Consumption of nitrate-N and ascorbic acid during fermentation of Kimchi for 75 days (mg/kg)**

Kimchi	Nitrite-N consumed	Ascorbic consumed	Theoretically required amount of ascorbic acid (nitrite-N×6.28)
Control	84	92	527.5
With fermented anchovy juice	97	98	609.2
With fermented shrimp juice	51	100	320.3

와 같이 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>가 변하여 전부 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>가 된다면 감소된 ascorbic acid 량으로서는 소비된 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>의 全량을 소모시킬 수가 없는 量이다. 그래서 ascorbic acid 이외의 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>소비 가능성이 있는 인자로서 아미노산을 생각할 수 있다.

**Van Slyke 反應에 의한 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 소비**: 아미노산에 의한 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>의 소비가능성은 다음과 같은 Van Slyke 法の의 原理에 의한 反應式에서 생각하여 볼 수 있다. 이 反應은 산성조건에서 亞硝酸은 아미노산과 反應하여 질소가스를 生成시킨다고 생각된다.



ascorbic acid와 아미노산과의 반응은 산성조건에서 일어나고 第2級 amine의 共存如否에 따라서 反應速度가 달라진다. 현재 學界에서는 ascorbic acid나 α-tocopherol 등은 nitroso化 阻害劑로서 주목되고 있는데, 아미노산도 또한 安全한 nitroso化 阻害劑로서 연구검토할 필요가 있다고 본다.

**亞硝酸鹽의 添加와 NDMA生成**: 第2級 amine의 含量이 가장 많은 75일째의 試料에 대하여 Fig. 9와 같은 방법으로 100 mg/100 g의 NO<sub>2</sub>-N를 첨가한 후 N-nitrosamine의 生成如否를 檢討한 結果는 Table 9와 Fig 19에서 보는 바와 같이 NDMA의 含量은 對照試料에서는 痕跡정도의 양이었고, 멸치젓을 添加한 것은 62.5 mg/kg이었으며, 새우젓을 添加한 것은 54.0 mg/kg이었으나 NDEA와 NPYR은 3 個試料 모두 檢出되지 않았다. Table 8에서 보는 바와 같이 김치에 100 mg/kg의 NO<sub>2</sub>-N를 첨가한 model實驗에서는 5°C에서 24시간 保存한 結果 NDMA가 生成되었다. 이것은 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>가 많이 存在하면 김치의 pH조건하에서 NDMA가 生成될 수 있다는 것을 나타내는 것이며 同時에 ascorbic acid나 아미노산에 의한 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>

Table 9. Formation of N-nitrosamines in Kimchi stored at 5°C for 24 hours after addition of nitrite

Fermented Kimchi	pH	Original content (mg/kg)		Added nitrite-N (mg/kg)	Detected			
		DMA-N	Nitrite-N		Nitrite-N (mg/kg)	NDMA (μg/kg)	NPYR (μg/kg)	NDEA (μg/kg)
Control	4.0	10.5*	ND	100	10.0	trace	ND	ND
With fermented anchovy juice	4.1	44.4	ND	100	12.7	62.5	ND	ND
With fermented shrimp juice	4.1	36.8	ND	100	5.5	54.0	ND	ND

\*: Secondary amine, ND: not detected

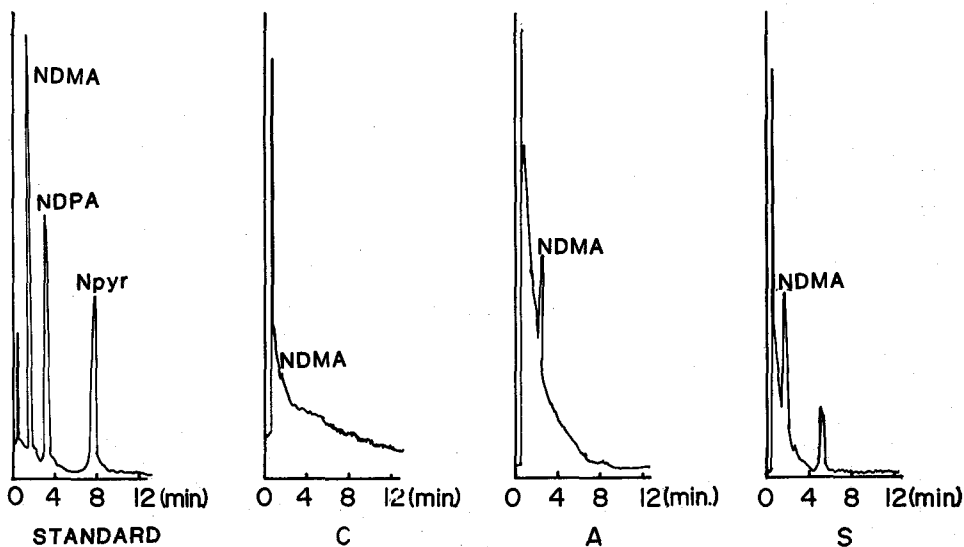


Fig. 19. Gas chromatograms of N-nitrosamine with GC-TEA.

C: control

A: with fermented anchovy juice

S: with fermented shrimp juice

의 소비로 인한 NDMA의 생성阻害를 다짐하는 結果라고 볼 수 있다.

### 要 約

김치 熟成中에 NDMA, NDEA 및 NPYR 등 N-nitrosamine의 生成如何를 밝히고자 그 生成要因物質인 窒酸鹽과 亜窒酸鹽 및 amine類의 變化를 實驗考察하였다. 試料用 김치는 배추, 고추가루, 마늘, 생강만을 넣어서 만든 對照試料과 여기에 멸치젓과 새우젓을 넣은 것 모두 3 個群으로 만들고, 5°C에서 75일간 熟成시키면서 15일 주기로 N-nitrosamine과 TMAO, TMA, DMA, 窒酸鹽, 亜窒酸鹽 및 ascorbic acid의 含量變化를 분석하였다. TMAO, TMA, DMA,

窒酸鹽, 亜窒酸鹽 및 ascorbic acid는 比色定量法에 의하였고, NDMA, NDEA와 NPYR은 GLC-TEA에 의하여 定量하였다.

멸치젓과 새우젓을 첨가한 김치의 熟成中에 總 2 級 amine은 현저하게 증가하였는데도 불구하고, 第 3 級 amine인 TMAO와 TMA는 거의 變化가 없었다. 그리고 이때 第 2 級 amine은 주로 DMA였음을 吸光曲線과 GLC-FTD에 의하여 확인하였다. 한편, 김치 熟成中에 窒酸鹽의 含量은 크게 감소하였음에도 불구하고 亜窒酸鹽은 증가하지 않았으며, N-nitrosamine의 生成量은 檢出限界미만인가 혼적 정도의 양이었다. 멸치젓과 새우젓을 첨가한 김치 熟成中에 DMA는 상당히 많은량이 함유되어 있으나 NDMA가 生成되지 않은 것은 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>이 남아있지 않기 때문이라고

확신할 수 있었다. 그러나 김치 熟成中에  $\text{NO}_2^-$ 가 生成되지 않는 것은 아니고,  $\text{NO}_3^-$ 에서  $\text{NO}_2^-$ 가 生成되는데로 ascorbic acid나 아미노산과 같은 nitrosamine 生成 阻害劑들에 의해 소비되어 버리는 것이라고 볼 수 있었다.

### 辭 謝

本 實驗을 하는데 協助하여 주신 日本醫料食協會 附屬研究所 石橋 亨, 遠藤隆和 研究官, 日本 島津 製作所 東京研究所 松居正己 博士에게 충심으로 感謝드립니다.

### 文 獻

- Ender, F., Harve, G., Hegebostad, A., Koppang, N., Madsen, R. and Ceh, L. : *Naturwiss.*, **51**, 637(1964)
- Sakai, A. and Taniinura, A. : *J. Food Hyg. Soc.*, **12**, 485(1971)
- Kawabata, T., Nakamura, M., Maatsui, M. and Ishibashi, T. : *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, **40**, 79(1974)
- Kawabata, T., Ohshima, H., Uiku, J., Nakamura, M., Mastui, M. and Hamano, M. : Occurrence, formation, and precursors of N-nitroso compounds in Japanese Diet, *Naturally occurrence carcinogenesis*, E.C. Miller et al (ed.). Japan. Sci. Soc. Tokyo Univ. Park press, p.195(1979)
- Chung, S.Y. and Lee, E.H. : *Bull. Korean Fish. Soc.*, **9**, 79(1976)
- Amano, K. and Yamada, K. : *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, **30**, 639(1946)
- 濱野美代子 : 東京醫科大學雜誌, **34**, 635(1976)
- Hada, A. : *Nippon shokuhin Kogyo Gakkaishi*, **26**, 403(1976)
- 日本藥學會 : 衛生試驗法注解, (金原出版社, 東京) p.216(1980)
- 河端俊治, 石橋 亨 : 水產生物化學·食品學實驗書 齊藤恒行, 內山 均, 梅本 滋, 河端俊治編, (恒星社厚生閣, 東京) p.315(1974)
- 石橋 亨, 高畑京二, 田邊弘也, 河端俊治 : 日本食品衛生學會 第41回 學術發表會要旨, No.39. (1981)
- Kamm, L., Mckeown, G.C. and Smith, D.M. : *J. of A.O.A.C.*, **48**, 892(1965)
- 森 一雄, 山本泰男, 赤羽義章, 大藪末知 : 日本水產學會誌, **38**, 1383(1972)
- Sen, N.P. and Lee, Y.C. : *J. Agric Food Chem.*, **27**, 1277(1979)
- Dyer, W.J. : *J. Fish. Res. Bd. Canada*, **6**, 351 (1945)
- 橋本芳郎, 剛市友利 : 日本水產學會誌, **23**, 296 (1957)
- 河端俊治, 石橋 亨 : 水產生物化學·食品學實驗書 齊藤恒行, 內山 均, 梅本 滋, 河端俊治編, (恒星社 厚生閣, 東京) p.306(1974)
- 河端俊治, 石橋 亨 : 水產物化學·食品學實驗書 齊藤恒行, 內山 均, 梅本 滋, 河端俊治編, (恒星社 厚生閣, 東京) p.309(1974)
- Sen, N.P., Schwingamer, L. and Marleau, J. J. : *J. of A.O.A.C.*, **52**, 269(1969)
- Howard, J.W., Fazio, T. and Watts, J.O. : *J. of A.O.A.C.*, **53**, 269(1970)
- 河端俊治, 石橋 亨 : 水產生物化學·食品學實驗書 齊藤恒行, 內山 均, 梅本 滋, 河端俊治編, (恒星社厚生閣, 東京) p.319(1974)
- Ridd, J.H. : N-nitrosamines in foods(Scanlan, R. A.). *CRC Critical Reviews in Food Technology*, **5**, 357(1961)
- Chaills, B.C. and Butter, A.R. : Substitution at an amino nitrogen in the chemistry of the amino group, (patai, Sed), Interscience, New York, p.277(1968)
- Mirvish, S.S. : Kinetic of DMA nitrosation in relation to nitrosamine carcinogenesis. *J. Nat. Cancer Inst.*, **44**, 633(1970)
- Hada, A. and Ogata, K. : Nitrate and nitrite contents in pickles of some vegetables. *Nippon shokuhin Kogyo Gakkaishi*, **26**, 6(1979)
- Neurath, G.B., Dunger, F. G., Pein, D., Ambrosius, D. and Schreiber, O. : *Food Cosmet Toxicol.*, **15**, 275(1977)
- Kawamura, T., Sakai, T., Myazawa, F., Wada, H., Ito, Y. and Tanimura, A. : *J. Food Hyg. Soc.*, **16**, 192(1971)
- Harada, M., Nakamura, Y. and Tanimura, A. :

- J. Food Hyg. Soc.*, **13**, 36(1972)
29. 岡部昭二：彦根論叢，164，318(1973)
30. Kamm, J. J., Dashiman, T., Conney, A.H. and Burns, J. J. : *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **70**, 747(1973)
31. Fiddler, W., Pensabene, J.W., Piotrowski, E.G., Doerr, B.C. and Wasserman, A.W. : *J. Food Sci.*, **38**, 1084(1973)
32. Kawabata, T., Shazuki, H. and Ishibashi, T. : *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, **40**, 1251(1974)
33. Archre, M.C., Tannenbaum, S.R., Fan, T.Y. and Weisman, M. : *J. Nat. Cancer Inst.*, **54**, 1203(1975)
34. Tannenbaum, S.R. : The special lectures meeting on N-nitroso compounds., WHO/IARC 7 th international meeting on N-nitroso compounds.
35. Kawabata, T. : *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, **19**, 505(1953)
36. Tokunaga, T : *Bull. Tokai Reg. Fish. Res. Lab.*, **101**, 1(1980)