Bull. Korean Fish. Soc. 17(4), 344~352, 1984 韓水誌 17(4), 344~352 1984

굴비의 加工 및 貯藏中의 N-Nitrosamine에 관한 硏究*

1. 굴비의 加工 및 貯藏中 窒酸鹽, 亜窒酸鹽 및 아민類의 變化

成 洛 珠·梁 漢 喆
慶尙大學校 食品營養學科 高麗大學校 食品工學科

Changes in N-Nitrosamine of Yellow Corvenia(*Pseudosciaena manchurica*) during Gulbi Processing and Storage

1. Changes in Nitrate, Nitrite and Amines of Yellow Corvenia during Gulbi Processing and Storage

Nak Ju SUNG
Department of Food and Nutrition, Gyeongsang National University, Jinju, Gyeongnam, 620 Korea
and
Han Chul YANG
Department of Food Technology, Korea University, Sungbukgu, Seoul, 132 Korea

In recent years, the occurrence of nitrosamine, which are produced by the interaction of nitrite and secondary amine, in foods has been the subject of considerable interest and controversy. In this experiment, changes in nitrate, nitrite, TMAO, TMA and DMA nitrogen of salted and dried corvenia, which were incorporated with sodium benzoate, ascorbic acid, cysteine and tetracycline in salt, during processing and storage were analyzed.

Levels of nitrate nitrogen was decreased while those of nitrite was increased in salted and dried products during processing and storage, but sample was incorporated with ascorbic acid, cysteine and sodium benzoate in salt inhibited the reduction of nitrate to nitrite while with tetracycline in salt accelerated this reduction in salted and dried products during processing and storage.

Contents of TMAO nitrogen in all salted and dried products as well as in the control was decreased, but was increased during storage, while TMA nitrogen was increased in salted and dried products during processing and storage.

Contents of DMA nitrogen was increased in all salted and dried products during processing and storage, DMA contents of raw in the control was increased to more than 11.6 times after storage for 30 days, but sample was incorporated with ascorbic acid, cysteine and sodium benzoate in salt inhibited the production of DMA nitrogen while with tetracycline in salt accelerated in salted and dried products during processing and storage.

* 본 논문은 1983년도 문교부 학술연구 조성비에 의한 연구 결과임.

緖 論

nitrosamine에 대한 硏究는 Barnes 및 Magee[1]에 의해 dimethylnitrosamine(DMNA)이 動物實驗結果, 간에 가장 큰 피해를 주는 매우 強力한 發癌性物質이라는 報告에 이어, 1956年 이들 硏究者[2]에 의해 DMNA은 간에서 뿐만 아니라 腎臟에도 強力한 發癌力을 나타낸다는 報告가 있은 이후부터이며, 곧이어 많은 硏究者들에 의해 nitrosodialkylamine, nitrosoureas 및 nitrosoguanidines 등도 DMNA 처럼 發癌性을 가지며[3~6] 이것들 중 어떤 物質들은 微量 섭취로도 종양을 일으키며, 또 어떤 物質들은 후손에게까지도 종양의 유발에 영향을 미친다고 報告하였다.

nitrosamine에 대한 흥미는 노르웨이에서 亞窒酸나트륨을 添加한 魚粉을 먹은 山洋과 밍크가 몰사한 사건이 있은 후 1960年代에 크게 關心이 집중되었고, 이들의 死因은 DMNA이며, 이는 魚粉에 있는 아민과 防腐劑로 添加한 亞窒酸나트륨과의 상호반응에 의해 生成된다고 하였다[7]. 이 발견으로 食品中에도 少量의 nitrosamine이 存在하리라고 추측하게 되었고, 硏究結果 역시 各種 食品中에 nitrosamine이 存在함을 확인하게 되었으며, 또 아민과 亞窒酸鹽의 同時 攝取로 動物의 胃內에서도 nitrosamine이 生成됨을 *in vivo* 硏究結果로 밝혀졌다[8~9].

지금까지의 報告에서 보는 바와 같이 nitrosamine에 관해 많은 硏究가 행해졌으나 우리나라 固有食品에 대한 硏究는 李[10]의 멸치젓의 질산염, 아질산염 및 질산아민의 분석, 金 등 [11]의 김치 熟成中 N-nitrosamine의 生成要因에 관한 硏究, 著者 등[12]의 市販젓갈 中의 N-nitrosamine에 관한 硏究報告에 불과하다.

本 實驗에서는 최근 亞窒酸鹽과 第2級아민과의 反應은 물론 第3級 아민과의 相互反應에 의해서도 nitrosamine이 生成된다는 報告에 많은 學者들이 關心을 쏟고 있는 바, 옛날부터 우리 나라 固有鹽乾品으로 전해져 오고 있는 굴비를 加工함에 있어 nitrosamine의 生成可能性을 檢討하고 나아가서 加工法의 改善이나 添加劑로 인해 nitrosamine의 前驅物質인 亞窒酸鹽 및 DMA의 生成을 억제할 수 있는 方案을 모색코져 굴비의 加工 및 貯藏中 亞窒酸鹽窒素 및 DMA의 變化를 實驗하였고, 동시에 이들의 生成에 직접적으로 關聯이 있다고 생각되는 窒酸鹽窒素, TMAO(trimethylamine oxide) 및 TMA (trimethylamine) 窒素의 變化를 分析 檢討한 結果를 보고한다.

材料 및 方法

1. 試 料

전남 木浦 근해에서 漁獲한 참조기(*Pseudosciaena manchurica*, 體長 28~34 *cm*, 體重 300~510 *g*)를 1983年 10月 21日 서울 노량진 수산시장에서 購入하여 氷藏한 狀態로 實驗室로 운반하여 實驗材料로 使用하였다.

生試料는 內臟 및 껍질을 除去한 後 採肉하여 均質化한 後 凍結庫에 貯藏하여 두고 一定量씩 取하여 實驗에 使用하였다.

2. 試料의 製造

Table 1과 같은 保存料를 만든 後, 입, 아가미 및 內臟部에 소금을 注入하고 플라스틱 용기에 넣은 다음 表面을 約 2 *cm*의 두께로 소금을 덮고 空氣 中에 露出되는 部位가 없도록 하여 14±2°C에서 마른 간법으로 7日間 鹽藏하면서 3日과 7日에 試料를 採取하여 鹽藏用 試料로 하였다. 굴비試料는 上記의 鹽藏試料를 20日間 天日乾燥하면서 3日, 10日 및 20日에 試料를 採取하여 굴비試料로 하였다.

Table 1. Abbreviations and concentrations of preservatives used

Abbreviations	Preservatives
CON	crude salt
BEN	crude salt+60ppm sodium benzoate
ASC	crude salt+150ppm L-ascorbic acid
CYS	crude salt+150ppm L-cysteine-HCl
TET	crude salt+60ppm tetracycline

貯藏試料는 15±2°C (습도 30%)에서 30日間 貯藏하면서 15日, 23日, 30日에 試料를 採取하여 貯藏試料로 하였고, 焙燒試料는 貯藏 23日에 採取한 試料를 stainless steel pan에 얹어 肉의 中心部 溫度가 110°C에 달할 때를 基準으로 하여 焙燒하였다.

各 試料는 試料採取時 10尾를 基準으로 하여 內臟 및 껍질을 除去한 後 採肉하여 均質化하였고, 이것을 폴리에틸렌 주머니로 포장하여 凍結庫에 貯藏하여 두고 一定量씩 취하여 實驗에 使用하였다.

3. 水分 및 鹽度의 定量

水分은 상압가열건조법, 鹽度는 Mohr 法[13]으로 定量하였다.

4. 窒酸鹽窒素 및 亞窒酸鹽窒素의 定量

Len Kamm 등[14] 의方法에 따라 定量하였다.

5. 揮發性鹽基窒素(VBN), TMAO-N, TMA-N 및 DMA-N의 定量

VBN은 Shewan[15]에 의한 微量擴散法, TMAO-N 및 TMA-N는 Yamakata 등[16]의 方法, DMA-N는 Kawabata 등[17]에 의한 改良 Cu-thiocarbamate 法으로 定量하였다.

結果 및 考察

1. 水分 및 鹽度의 變化

水分：굴비加工中 水分 및 鹽度의 變化는 Table 2 및 3과 같다. 水分은 鹽藏 및 天日乾燥中 계속해서 減少하여 鹽藏 7日後에는 生試料 75.2%에 比해 約 12.4~14.9% 減少하여 60.3~62.8%, 20日間 天日乾燥한 試料에서는 46.0~47.0% 범위였다. 30日間 貯藏한 後의 試料는 45.3~46.1%, 23日間 貯藏한 後 焙燒한 試料에서는 41.5~42.2% 였다. 鹽藏 및 天日乾燥中 對照區와 保存料添加區間의 水分含量差는 保存料에 의한 영향이라기 보다는 魚體間의 差異 때문이라 생각된다. 즉, 魚體의 크기에 따라 食鹽의 침투속도와 脫水속도가 다르고, 또 天日乾燥中에는 魚體의 大小에 따라 빛을 받는 표면적이 相異하기 때문인 것으로 추정된다. 그리고 23日間 貯藏한 後 焙燒한 試料의 水分含量이 急減하는 것은 焙燒時 中心部 溫度가 110°C에 달하는 것을 基準으로 했기 때문에 加熱에 의해 水分이 強하게 脫水되었기 때문이라 생각된다.

鹽度：鹽度의 含量은 水分의 含量과 反比例하는 傾向을 나타내어 鹽藏 및 天日乾燥中 계속해서 增加하여 鹽藏 7日後에는 9.0~9.7%, 乾燥20日後에는 13.7~14.5%의 범위였다. 그리고 30日間 貯藏한

Table 2. Changes in moisture content of yellow corvenia during Gulbi processing and storage

(*g*/100*g*)

Preservatives[b]	Dry salting(days)		Dry salting and sun drying (days)			Storage periods(days)		
	3	7	3	10	20	15	23[a]	30
CON	65.7	60.3	55.7	52.2	47.0	46.7	42.0	46.1
ASC	65.9	60.3	56.4	51.9	46.0	45.6	41.5	45.3
CYS	66.2	62.8	55.2	52.9	47.0	46.6	41.9	46.2
BEN	67.3	61.8	56.6	52.7	46.9	46.4	42.2	46.1
TET	66.9	61.6	55.3	51.5	46.1	45.7	41.7	45.5

Raw: 75.2*g*/100*g*

a) Roasting sample after storage for 23 days

b) Refer to the comment in Table 1.

Table 3. Changes in salt concentration of yellow corvenia during Gulbi processing and storage

(*g*/100*g*)

Preservatives[b]	Dry salting(days)		Dry salting and sun drying (days)			Storageperiods(days)		
	3	7	3	10	20	15	23[a]	30
CON	6.5	9.7	11.3	12.8	14.5	14.7	15.2	15.0
ASC	6.2	9.5	11.0	12.9	14.2	14.2	15.5	14.5
CYS	6.8	9.0	11.8	13.0	14.0	14.2	15.6	14.4
BEN	6.1	9.2	10.9	12.6	13.7	14.0	15.1	14.7
TET	6.9	9.0	12.0	13.5	14.5	14.4	15.7	15.2

Raw: 0.4 *g*/100 *g*

a) Roasting sample after storage for 23 days

b) Refer to the comment in Table 1.

Table 4. Changes in nitrate levels of yellow corvenia during Gulbi processing and storage (ppm, moisture and salt free base)[a]

Preservatives[c]	Dry salting(days)		Dry salting and sun drying (days)			Storage periods(days)		
	3	7	3	10	20	15	23[b]	30
CON	20.47±0.38	30.77±0.37	31.04±0.25	28.38±0.27	19.21±0.29	10.44±0.63	4.33±0.28	5.98±0.11
BEN	19.66±0.23	31.81±0.22	31.62±0.11	27.48±0.05	25.03±0.10	23.94±0.24	17.19±0.27	20.64±0.37
ASC	19.68±0.40	29.86±0.59	30.97±0.59	26.13±0.23	25.02±0.37	23.92±0.40	18.61±0.27	19.47±0.35
CYS	19.82±0.56	30.05±0.49	31.49±0.32	27.82±0.26	25.38±0.40	19.98±0.24	15.79±0.29	15.78±0.37
TET	20.67±0.47	31.34±0.41	32.30±0.25	28.84±0.29	18.63±0.38	10.19±0.33	4.84±0.20	4.53±0.25

Raw: 2.25±0.23 ppm on moisture and salt free base

a) Mean±Standard error(n=5)

b) Roasting sample after storage for 23 days

c) Refer to the comment in Table 1.

Table 5. Changes in nitrite levels of yellow corvenia during Gulbi processing and storage (ppm, moisture and salt free base)[a]

Preservatives[c]	Dry salting(days)		Dry salting and sun drying (days)			Storage periods(days)		
	3	7	3	10	20	15	23[b]	30
CON	4.19±0.37	6.31±0.43	7.71±0.36	9.10±0.31	13.27±0.38	17.60±0.17	21.60±0.17	20.25±0.26
BEN	3.73±0.89	5.56±0.39	5.60±0.24	6.04±0.31	6.15±0.44	8.57±0.53	10.19±0.29	10.90±0.34
ASC	3.27±0.68	5.44±0.39	5.15±0.46	6.74±0.23	7.06±0.37	9.63±0.30	11.57±0.22	11.31±0.33
CYS	3.67±0.33	6.23±0.39	6.81±0.31	7.76±0.41	8.66±0.27	10.38±0.23	11.31±0.20	11.56±0.27
TET	4.28±0.38	6.37±0.47	7.93±0.43	10.57±0.30	15.12±0.20	18.01±0.13	20.07±0.22	21.91±0.25

Raw: 1.75±0.30 ppm on moisture and salt free base

a) Mean±Standard error(n=5)

b) Roasting sample after storage for 23 days

c) Refer to the comment in Table 1.

試料에서는 14.4~15.2%, 23日間 貯藏한 後 焙燒한 試料에서는 15.1~15.7%였다. 鹽度의 增加要因은 上述한 바와 같이 食鹽이 침투됨에 따라 상대적으로 水分은 脫水하여 減少되고 鹽度는 增加된 것으로 推定된다.

2. 窒酸鹽窒素 및 亞窒酸鹽窒素의 變化

窒酸鹽窒素: 窒酸鹽窒素 및 亜窒酸鹽窒素의 含量變化는 Table 4 및 5와 같다.

窒酸鹽窒素의 變化는 Table 4에서 보는 바와 같이 對照區에서는 生試料 2.25 ppm (乾物量基準)에 比해 鹽藏中 急激히 增加하여 約 8.7~14.1倍에 달하였고, 乾燥 3日後에 最高値를 나타내었다가 그 이후 貯藏 30日까지 계속해서 減少하는 傾向을 보였다.

BEN區, ASC區 및 CYS區 역시 鹽藏, 乾燥 및 貯藏工程中의 窒酸鹽窒素의 增減 pattern이 對照區와 비슷하였으나 窒酸鹽窒素의 減少幅이 對照區에 比해 훨씬 적어서 貯藏 30日後의 窒酸鹽窒素의 殘存量은 對照區 5.98 ppm에 比해 이들 保存料處理區에서는 15.78~20.64 ppm으로서 對照區에 비해 約 2.6~3.5倍의 殘存率을 나타내었다. 그러나 TET區에서는 오히려 對照區에서 보다 낮은 값인 4.53 ppm였다. 23日間 貯藏한 後 焙燒한 試料에서는 窒酸鹽窒素가 현저히 減少하여 對照區 및 TET 區에서는

각각 4.33, 4.84 ppm 였으나 BEN, ASC, CYS 區에서는 對照區에 비해 約 3.6~4.3倍의 殘存率을 나타내었다.

亞窒酸鹽窒素: 굴비 加工中 亞窒酸鹽窒素의 變化는 대체로 보아 窒酸鹽窒素의 變化와 逆現象을 나타내었다. 즉 窒酸鹽窒素의 減少幅이 큰 對照區 및 TET 區에서는 亞窒酸鹽窒素의 增加速度가 빠르고, 反面 窒酸鹽窒素의 減少幅이 적은 BEN區, ASC區, CYS區는 亞窒酸鹽窒素의 增加率이 훨씬 낮아 貯藏 30日後의 試料에서는 對照區 및 TET區에 比해 절반에 가까운 수준이었다. 이처럼 굴비 加工中 窒酸鹽窒素는 減少하고 亞窒酸鹽窒素가 增加하는 것은 조기肉中에 存在하는 還元酵素나 혹은 窒酸鹽窒素를 還元하는 細菌에 의해 窒酸鹽이 還元되기 때문이라 생각되며, 또 BEN區, ASC區 및 CYS區에서 亞窒酸鹽의 生成이 적은 것은 sodium benzonate 에 의해 細菌의 生育이 억제되었거나, ascorbic acid 및 cysteine에 의해 窒酸鹽의 還元이 어느 정도 억제되었기 때문이라 생각된다. 그리고 TET區에서는 窒酸鹽의 還元에 큰 영향이 없다는 것도 알 수 있었다.

森 등[18]은 肉製品의 鹽漬에 관한 硏究에서 다랑어 고래 및 豚肉에 窒酸鹽을 加하여 10日間 鹽漬한 結果 糖類나 燐酸유도체를 處理한 試料에서는 窒酸鹽의 還元을 촉진하여 오히려 對照區에서 보다 높은 量의 亞窒酸鹽을 生成하였으나 ascorbic acid유도체나 cysteine과 같은 還元劑를 處理한 試料에서는 窒酸鹽의 還元이 상당히 억제되어 亞窒酸鹽의 含量이 매우 낮은 수치를 나타낸다고 하였다. 또 Fong과 Chan[19]은 鹽藏用 食鹽에 20 ppm의 chlorotetracycline, tetracycline, oxytetracycline 및 benzoic acid를 處理하여 鹽乾한 後 DMNA를 分析한 結果, 對照區에서는 47 ppb의 DMNA가 檢出되었으나, benzoic acid 處理區에서는 12 ppb에 불과하였고, 그외 방부제는 오히려 逆効果를 나타내어 52~110 ppb의 높은 含量의 DMNA가 檢出되었다고 報告하고 있다.

本 實驗에 利用된 生試料에서 檢出된 窒酸鹽 및 亞窒酸鹽窒素는 海水로부터 由來된 것이며, 鹽藏中 이들의 含量이 急增하는 이유는 食鹽中에 함유된 窒酸鹽 및 亞窒酸鹽窒素가 鹽藏中 脫水와 同時에 食鹽과 함께 침투되었기 때문이라 생각된다. 일반적으로 食鹽을 添加하여 加工하는 魚貝類에서는 窒酸鹽의 混入이 불가피한 것으로 생각된다. 李 등[20]은 市販자리돔젓에 窒酸鹽窒素가 4.60~6.84 ppm, 새우젓 3.48~9.44 ppm, 골뚜기젓 2.13~13.81 ppm, 멸치젓 0.74~21.13 ppm, 文등[22]은 市販 새우젓, 조개젓, 황새치젓, 굴젓 및 염장명란젓에 4.2~17.2 ppm의 窒酸鹽이 存在한다고 報告하였다. 또 Fong과 Chan[23]은 中國의 廣東式 市販鹽乾魚中 窒酸鹽의 含量을 分析한 結果, 7種의 鹽乾청어에서는 6~40 ppm, 3種의 황조기에서는 18~30 ppm, 鹽藏멸치에서는 각각 8, 10 ppm, 鹽乾민어에서는 각각 10, 20 ppm, 鹽乾가다랑이에서는 30 ppm의 窒酸鹽과 1~2 ppm의 亞窒酸鹽이 檢出되었다고 하였는데, 이는 主로 市販食鹽中에 含有된 窒酸鹽에 의해 由來된 것이라 하였고 6種의 市販食鹽에서 17~40 ppm의 窒酸鹽이 檢出되었다고 報告하였다.

上述한 바와 같이 食鹽을 添加하여 加工하는 食品에서는 含量의 差가 있긴 하나 窒酸鹽의 混入은 불가피한 것이며, 또 이것이 各種 鹽藏食品中에 存在하는 好鹽性細菌에 의해 亞窒酸鹽을 生成하는 것으로 推定되는데(Fong과 Chan)[24], 本 實驗에서 鹽藏用食鹽에 添加한 ascorbic acid, cysteine과 같은 還元劑와 sodium benzonate와 같은 抗微生物劑는 窒酸鹽의 還元을 상당히 억제하므로 發癌性物質로서 많은 문제점을 야기시키고 있는 nitrosamine의 生成억제에 큰 기대를 할 수 있다고 생각된다.

3. 아민류의 變化

揮發性鹽基窒素: 굴비 加工中 揮發性鹽基窒素의 變化는 Table 6과 같다. 對照區의 경우 生試料 12.3 *mg%* 에 比해 鹽藏 3日後에는 約 63.2倍 增加하였으나 保存料處理區에서는 約 1.5~2.5倍 增加하여 이들이 揮發性鹽基窒素의 生成을 상당히 억제하였으나 그 이후부터 乾燥 및 貯藏中에는 對照區와 大差없이 계속해서 增加하는 傾向이었다. 23日間 貯藏한 後 焙燒한 試料에서는 15日間 貯藏한 試料에 比해 約 12.7~83.6 *mg%* 增加하였는데 이는 加熱에 의해 揮發性鹽基窒素의 生成이 촉진된 것으로 推定된다.

食品의 加工 및 貯藏中 揮發性鹽基窒素가 계속해서 增加한다는 報告는 많다. Takahashi[25]은 大部分의 魚貝類는 어획후 時間이 경과할수록 揮發性鹽基窒素는 增加한다고 하였고, 鄭과 李[26]는 새우젓熟成中, 卞등[27]은 멸치젓 熟成中 揮發性鹽基窒素가 계속해서 增加한다고 報告하였다.

TMAO 및 TMA 窒素: 굴비 加工中 TMAO 및 TMA 窒素의 變化는 Table 7 및 8과 같다. TMAO 窒素는 生試料에 比해 對照區에서는 鹽藏 및 乾燥中

Table 6. Changes in VBN of yellow corvenia during Gulbi processing and storage

(*mg*/100 *g*, wet base)[a)]

Preservatives[c)]	Dry salting(days)		Dry salting and sun drying (days)			Storage periods(days)		
	3	7	3	10	20	15	23[b)]	30
CON	77.0	168.3	170.3	193.0	198.8	222.7	262.9	226.5
ASC	25.4	149.5	164.9	188.0	202.6	212.7	243.0	217.7
CYS	18.1	157.2	151.4	166.4	195.3	193.8	277.4	228.4
BEN	30.4	151.3	166.8	175.0	185.7	207.2	260.8	233.4
TET	15.2	150.2	163.3	173.0	186.3	221.9	234.6	224.2

Raw: 12.3 *mg*/100 *g*

a) Mean of three analyses

b) Roasting sample after storage for 23 days

c) Refer to the comment in Table 1.

Table 7. Changes in TMAO nitrogen of yellow corvenia during Gulbi processing and storage

(*mg*/100 *g*, moisture and salt free base)[a)]

Preservatives[c)]	Dry salting(days)		Dry salting and sun drying (days)			Storage period(days)		
	3	7	3	10	20	15	23[b)]	30
CON	43.8	34.5	31.5	29.9	27.4	32.8	42.8	41.2
ASC	46.1	44.3	39.6	36.7	31.5	31.6	30.6	40.3
CYS	39.6	34.9	30.4	37.0	41.8	44.0	39.1	47.4
BEN	42.0	41.7	33.4	33.0	34.4	37.6	37.2	39.6
TET	41.0	39.7	34.9	34.7	34.8	35.4	35.9	39.8

Raw: 47.6 *mg*/100 *g* on moisture and salt free base

a) Mean of four analyses

b) Roasting sample after storage for 23 days

c) Refer to the comment in Table 1.

Table 8. Changes in TMA nitrogen of yellow corvenia during Gulbi processing and storage

(*mg*/100 *g*, moisture and salt free base)[a)]

Preservatives[c)]	Dry salting(days)		Dry salting and sun drying (days)			Storage periods(days)		
	3	7	3	10	20	15	23[b)]	30
CON	37.5	40.6	45.0	49.4	50.9	67.9	42.6	70.7
BEN	30.4	34.6	43.5	42.3	42.6	45.7	41.8	53.5
ASC	44.1	47.1	44.1	44.7	47.8	51.7	44.3	63.9
CYS	33.0	37.7	42.1	47.4	48.5	57.8	43.0	69.4
TET	42.6	46.6	48.7	49.9	50.0	61.3	42.1	73.7

Raw: 23.8 *mg*/100 *g* on moisture and salt free base

a) Mean of four analyses

b) Roasting sample after for 23 days

c) Refer to the comment in Table 1.

계속해서 減少하다가 貯藏 15日 以後부터 약간 增加하여 貯藏 30日後에는 乾物量基準으로 41.2 *mg*% 였다. BEN區 및 TET區에서도 增減 pattern이 對照區와 비슷한 傾向을 나타내었으나 CYS區에서는 乾燥 20日後부터 계속해서 增加하였고, ASC區에서는 貯藏 15日까지 계속 減少하다가 貯藏 30日後에 약간 增加하는 傾向을 나타내었다. 23日間 貯藏한 후 焙燒한 試料에서는 15日間 貯藏한 試料와 비슷한 含量을 나타내었으나 對照區에서는 10.0 *mg*% 增加하였다.

TMA 窒素는 生試料의 23.8 *mg*% (乾物量基準)에 비해 對照區, CYS 區 및 TET 區에서 鹽藏, 乾燥 및

貯藏中 계속해서 增加하는 傾向이었다. 그리고 BEN 區 및 ASC區에서는 鹽藏 및 貯藏中에는 계속해서 增加하였으나 乾燥中에는 큰 變化없이 약간의 量的 起伏이 있었다. 그리고 3日間 鹽藏한 試料에서는 ASC 區, TET 區, 對照區, CYS區 및 BEN區 順으로 TMA의 含量이 높았다. 30日間 貯藏한 試料에서는 TET 區, 對照區, CYS區, ASC區 및 BEN區의 順으로 그 含量이 높게 나타났다. 또 23日間 貯藏한 後 焙燒한 試料에서는 15日間 貯藏한 試料에 비해 約 3.9~25.3 *mg%* 減少하는 傾向을 나타내었다.

굴비의 加工工程中 TMAO가 減少하고 TMA가 增加하는 것은 조기筋肉中에 存在하는 自體酵素에 의하거나 혹은 加工工程中 細菌이 生成한 還元酵素에 의한 것으로 推定된다[17]. Takahashi[25]는 天日乾燥中 오징어肉의 TMAO 및 TMA의 變化에 관한 實驗에서 생시료의 TMA 窒素가 5.1*mg%* 였던 것이 天日乾燥後에는 30.0 *mg%* 로 約 5.9倍 增加하였고, 반면에 TMAO 窒素는 生試料 70.0*mg%* 에 比해 乾燥試料에서는 9.6倍나 減少하였는데 이는 自己消化酵素에 의한 것이라고 보고하였다. 또 大塚등[28]은 TMAO의 減少와 TMA의 增加는 서로 反比例하는 現象을 나타낸다고 하였고, Yamagata등[16]은 TMAO는 死後魚貝類中에 存在하는 酵素나 細菌이 分泌한 酵素에 의해 빠른 속도로 TMA로 還元된다고 하였다.

그리고 對照區, BEN區, TET區에서는 貯藏 15日부터, ASC區에서는 乾燥 20日後부터 TMAO 窒素가 오히려 增加하는 傾向을 나타내었는데 이와 같은 現象은 TMAO의 生成母體가 4級 암모늄鹽이라는 사실로 推定해 볼 때 choline이 酸化되어 betaine이 되고 이것이 다시 分解되어 TMAO를 생성하기 때문이라 생각된다.

DMA : DMA 窒素의 變化는 Table 9에서 보는 바와 같이 生試料 15.2 ppm (乾物量基準)에 비하여 鹽藏中 계속해서 增加하는 傾向을 나타내었다. 鹽藏中 대체로 많은 增加를 나타내는 것은 TET區로서 鹽藏 7日後에는 約 4.1倍에 달하였고, 다음으로 對照區, CYS區 및 BEN區의 順이었다. 그러나 ASC區에서는 鹽藏中 8.3 ppm의 增加에 불과하였다.

乾燥中 DMA 窒素의 增加는 鹽藏試料에 比해 다소 불규칙한 現象을 나타내었다. 즉 對照區와 BEN區에서는 계속해서 增加하였으나 ASC區에서는 乾燥 10일째 CYS區에서는 乾燥 20일째에 오히려 약간씩 減少하는 傾向이었다. 또 TET區에서는 3日間 乾燥한 試料와 10日間 乾燥한 試料間에는 거의 비슷한 含量値를 보였으나 20日間 乾燥한 試料에서는 異常的으로 增加하여 77.9 ppm나 되었다. 卞등[27]은 멸치젓 熟成中 DMA의 生成에 관한 硏究에서 멸치젓 熟成中 DMA가 계속해서 增加하는 傾向을 보였으나 17°C에서 熟成시킬 경우 69日 이후부터, 27°C에서 熟成시킬 경우 59日 이후부터 약간씩 감소하다가 다시 增加한다는 報告가 있다.

굴비의 貯藏中 DMA 窒素의 變化는 상당히 흥미있는 結果를 보였다. 處理區에 관계없이 貯藏 30日까지 계속해서 增加하는 現象을 나타내었는데 TET區 및 對照區에서는 貯藏中 急增하여 貯藏 30日後에는 各各 184.0, 176.3 ppm 정도였으나 ASC區, CYS區 및 BEN區에서는 30日間 貯藏한 후에도 TET區에 비해 절반에도 미치지 못하는 含量이었다.

굴비의 加工 및 貯藏中 處理區에 따라 DMA 窒素에 상당한 含量差를 나타내었는데 DMA 窒素의 生成을 억제하는 측면에서 볼 때 TET區는 오히려

Table 9. Changes in dimethylamine nitrogen of yellow corvenia during Gulbi processing and storage (ppm, moisture and salt free base)[a]

Preservatives[c]	Dry salting(days)		Dry salting and sun drying (days)			Storage periods(days)		
	3	7	3	10	20	15	23[b]	30
CON	31.6	48.6	51.6	52.3	54.4	69.1	91.8	176.3
ASC	16.9	23.5	45.2	37.7	38.2	43.0	52.7	68.4
CYS	32.8	43.9	47.0	53.5	50.3	56.0	61.3	85.0
BEN	29.9	31.5	37.3	43.8	46.1	53.5	55.8	71.4
TET	25.6	61.9	54.7	55.6	77.9	111.0	132.9	184.0

Raw: 15.2 ppm on moisture and salt free base

a) Mean of four analyses

b) Roasting sample after storage for 23 days

c) Refer to the comment in Table 1.

DMA 生成을 촉진하는 結果를 나타내었으나, ASC 區 BEN區 및 CYS區에서는 상당한 억제효과를 나타내었다. 특히 ASC區에서는 鹽藏 및 貯藏工程中 TET區나 對照區에 대하여 절반에 가까운 含量을 나타내었다.

海産魚貝類의 DMA는 다른 食品들에 비하여 廣範圍하게 分布되어 있을 뿐만 아니라 量的으로도 많이 함유되어 있다. 대체로 含量이 많은 魚種을 보면 명태肉에 20.29 ppm, 오징어肉 5.75 ppm(金과 具)[29] 날치 및 방어의 혈합肉에 0.4~2.8 *mg%*, 대구의 혈합肉에 2.7~6.8 *mg%* 로 報告[30]되어있다.

그리고 魚類中에 함유되어 있는 DMA는 加工 등의 工程을 행함에 따라 크게 增加한다는 報告가 많다. 柳등[31]은 天日乾燥中 피등어 꼴뚜기는 16.6倍, 명태는 2.1倍, 그리고 고등어는 焙乾中 6.3倍 增加한다고 하였고, Kawamura 등[32]은 고등어 2.3 ppm, 꽁치 4.0 ppm, 학꽁치 3.2 ppm, 새우에서 4.0 ppm의 DMA를 檢出하였고, 또 이들은 焙燒와 鹽藏中 크게 增加한다고 하였다. 그리고 鹽藏魚貝類中 第2級 amine을 分析한 結果 鹽藏연어에 12.1 ppm, 鹽藏오징어에 86.8 ppm, 鹽藏다랑어에 51.3 ppm 나 檢出된다고 하였다.

굴비의 加工 및 貯藏中 nitrosamine의 生成可能性 여부를 생각해 보면, 食鹽에서부터 由來된 窒酸鹽이 굴비 加工中 상당량의 亜窒酸鹽을 生成하였다는 점과 TMA 및 DMA가 增加하는 점 등으로 미루어 볼 때 nitrosamine의 生成可能性이 매우 높다고 생각된다.

그러나 本 實驗에 사용된 sodium benzonate와 같은 抗微生物劑나 ascorbic acid 및 cysteine과 같은 還元劑는 亜窒酸鹽 및 DMA의 生成을 同時에 억제시키는 것으로 보아 nitrozation도 억제시킬 것으로 推定되며, 특히 BEN區 및 ASC區가 가장 効果的이라 생각되며 이들의 効果에 관해서는 현재 檢討中에 있다.

要　　約

굴비의 加工 및 貯藏中 發癌性物質로 알려진 nitrosamine 의 前驅物質인 亜窒酸鹽窒素 및 DMA 窒素의 生成을 억제하기 위하여 鹽藏時 몇몇種의 保存料를 添加하여 이들의 變化를 分析 檢討하였고, 同時에 이들의 生成에 關聯이 있다고 생각되는 窒酸鹽窒素, TMAO 및 TMA 窒素의 變化를 實驗하였다.

굴비의 加工 및 貯藏中 窒酸鹽窒素는 계속해서 減少하였고, 反面에 亜窒酸鹽窒素는 增加하는 傾向이었다. 그러나 ASC區, CYS區 및 BEN區는 窒酸鹽의 還元을 억제시켰고, TET區는 오히려 촉진시키는 結果였다.

TMAO 窒素는 鹽藏 및 天日乾燥中 減少하다가 貯藏中 약간 增加하였으나 TMA 窒素는 加工 및 貯藏工程中 계속해서 增加하였다. 保存料의 添加가 TMA 窒素의 生成은 크게 억제시키지 못하였다.

DMA 窒素는 굴비의 加工 및 貯藏工程中 계속해서 增加하여 對照區의 경우 貯藏 7日後에는 生試料에 比해 3.2倍, 乾燥 20日後에는 3.6倍, 貯藏 30日後에는 11.6倍에 달하였다. ASC區, CYS區 및 BEN區에서는 DMA 窒素의 生成을 크게 억제하여 對照區에 대하여 절반値에 가까웠으나, TET區에서는 오히려 DMA 窒素의 生成을 촉진시키는 結果를 나타내었다.

文　　獻

1. Barnes, J.M. and P.N. Magee. 1954. Some toxic properties of dimethylnitrosamine. Brit. J. Ind. Med. 11, 167-174.
2. Magee, P.N. and J.M. Barnes. 1956. The production of malignant primary hepatic tumours in the rat by feeding dimethyl nitrosamine. Brit. J. Cancer 10, 114-122.
3. Druckrey, H., R. Preussmann, D. Schmaehl and M. Mueller. 1961. Chemische konstitution und carcinogene wirkung bei nitrosaminen. Naturwissenschaften 48, 134-135.
4. Schoental, R. 1960. Carcinogenic action of diazomethane and of nitroso-N-methylurethan. Nature 188, 420-421.
5. Magee, P.N., R. Montesano and R. Preussmann. 1976. N-Nitroso compounds and related carcinogens. In Chemical Carcinogens, Searle. C.E. (Editor). Amercian Chemical Soc., New York, pp. 490-625.
6. Lijinsky, W., L. Tomatis and C.E.M. Wenyon. 1969. Lung tumors in rats treated with N-nitrosoheptamethyleneimine and N-nitrosooctamethyleneimine. Proc. Soc. Exp. Biol. Med. 130, 945-949.

7. Ender, F., G. Havre, A. Helgebostad, N. Koppang, R. Madsen and L. Ceh. 1964. Isolation and identification of a hepatotoxic factor in herring meal produced from sodium nitrite preserved herring. Naturwissenschaften 51, 637-638.
8. Sander, J. 1967. Kann nitrit in der menschlichen nahrung urisache einer krebsentstehung durch nitrosaminbildung sein? Arch. Hyg. Bakteriol. 151, 22-28.
9. Sen, N.P., D.C. Smith and L. Schwinghamer. 1969. Formation of N-nitrosamines from secondary amines and nitrite in human and animal gastric juice. Fd. Cosmet. Toxicol. 7, 301-307.
10. 이재성. 1982. 멸치젓의 질산염 아질산염 및 질산아민의 분석. 한국식품과학회지 14(2), 184-186.
11. 金洙賢·河端 俊治·遠藤 和·石橋 亨·松居 正己·李應昊. 1982. 日本水産學會講演要旨 p. 267.
12. 成洛珠·梁漢喆·李周熹. 1982. 醱酵食品中 N-Nitrosamine에 관한 硏究. 第1報：市販젓갈中의 N-Nitrosamine. 慶尙大 論文集(理工系篇), 21(2), 145-150.
13. 日本藥學會編, 1980. 衛生試驗法注解. pp. 62-63. 金原出版株式會社, 日本.
14. Len Kamm, G.G. McKeown and D.M. Smith. 1965. New colorimetric method for the determination of the nitrate and nitrite content of baby foods. J.A.O.A.C. 48(5), 892-897.
15. Shewan, J.M. 1969. The conway method. FAO Fish. Rept., 81, 41-42.
16. 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.
17. Kawabada, T., Ishibashi and M. Nakamura. 1973. Studies on secondary amines in foods (I). Modified Cu-dithiocarbamate colorimetric method for the determination of secondary amines. J. Food Hyg. Soc. Japan 14 (1), 31-36.
18. 森一 雄·山本 泰男·赤羽 義章·文藪 末和. 1972. 肉製品の鹽漬に關する硏究-II. 鹽漬肉中の硝酸鹽および亜硝酸鹽の消長. 日水誌, 38(12), 1383-1390.
19. Fong, Y.Y. and W.C. Chan. 1976. Methods for limiting the content of dimethylnitrosamine in chinese marine salt fish. Fd. Cosmet. Toxicol. 14, 95-98.
20. 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 채소류중의 질산염 및 아질산염含量. 韓水誌 15(2), 147-153.
21. 任昌國·尹明照·權肅杓. 1973. 食品中의 Nitrosamine에 관한 硏究. 한국식품과학회지 5(3). 169-173.
22. 文範洙·金福成·李載寬·禹相奎. 1973. 食品中의 Nitrosamine에 관한 硏究, 第1報. 食品中의 窒酸鹽 및 亜窒酸鹽의 含量. 國立保健硏究院報 10, 277-283.
23. Fong, Y.Y. and W.C. Chan. 1973. Dimethylnitrosamine in chinese marine salt fish. Fd. Cosmet. Toxicol. 11, 841-845.
24. Fong, Y.Y. and W.C. Chan. 1973. Bacterial production of dimethylnitrosamine in salted fish. Nature 243, 421-422.
25. Takahashi, T. 1935. Distribution of trimethylamine oxide in the piscine and molluscan muscle. Bull. Japan Fish. Soc. 4(2), 91-94.
26. 鄭承鏞·李應昊. 1976. 새우젓의 呈味成分에 관한 硏究. 韓水誌 9(2), 79-110.
27. 卞在亨·鄭甫泳·黃金小. 1976. 멸치젓갈熟成中의 dimethylamine의 生成. 韓水誌 9(4), 223-231.
28. 大塚 滋·富永 哲彦·岡田 文子·加藤育代. 1968. 水産物貯藏中のトリメチルアミンオキサイド含量の變化と鮮度判定法. 東洋食品工業短大硏報 8, 313-320.
29. 金光湖·吳英福. 1978. 海産類중의 제2급아민 分布에 관한 硏究. 韓國營養學會誌 11(1), 17-20.
30. Tokunaga, T. 1970. Trimethylamine oxide and its decomposition in the bloody muscle of fish-I. TMAO, TMA, and DMA contents in ordinary and bloody muscle. Bull. Japan Soc. Sci. Fish. 36(5), 502-509.
31. 柳炳浩·李宗哲·李應昊. 1974. 魚肉熱處理加工中의 dimethylamine (DMA)의 変化, 1974. 韓水誌 7(3), 115-120.
32. Kawanura, T., K. Sakai, F. Miyazawa, H. Wada, Y. Ito and A. Tanimura. 1971. Studies on nitrosamine (5). Distribution of secondary amines in foods(2). J. Food Hyg. Soc. Japan 12(5), 394-398.