

자리젓 중 N-Nitrosamine 생성에 관한 연구

김수현·강순배*·이용호**

제주대학교 식품공학과
* 제주도 보건환경연구소
** 부산수산대학 식품공학과

Studies on the Formation of N-Nitrosamine in the Salt-Fermented Damsel Fish, *Chromis notatus*.

Soo-hyun Kim, Soon-Bae Kang* and Eung-Ho Lee**

Dept. of Food Science and Technology, Cheju National University, Cheju, 690-756, Korea

**Institute of Health and Environment, Cheju, 690-170, Korea*

***Dept. of Food Science and Technology, National Fisheries University of Pusan, Pusan, 608-023, Korea*

Abstract

N-Nitrosamines have been known to be strong carcinogens and are formed by the reaction of nitrous acid with amines. In this experiment, the changes in the contents of nitrate, nitrite, trimethylaminoxide(TMAO), trimethylamine(TMA) and dimethylamine(DMA) during fermentation of damsel fish were analyzed periodically and N-nitrosamines in a commercial products. N-Nitrosamines were determined by mineral oil distillation methods using gas chromatography-thermal energy analyzer(GC-TEA) in a commercial product. Nitrate, nitrite and amines were quantitated by colorimetric methods. Level of nitrate-N were gradually decreased, but nitrite-N was not detected or trace. Contents of dimethylamine(DMA) and trimethylamine were markedly increased, while trimethylaminoxide nitrogen was decreased during the fermentation of damsel fish. The change of pH was in the ranges of 5.5~7.0 during fermentation of salted damsel fish. It was out of the optimum pH(3.0~3.4) for the formation of nitrosamine. N-Nitrosamines were not detected in salt-fermented damsel fish, but much N-nitrosodimethylamine(NDMA) could be detected in salt-fermented damsel fish after adding 0.05M NaNO₂ in the acidic condition.

The identification of NDMA in it was confirmed by mass spectrophotometry. Nitrate decreased during the fermentation of damsel fish. However, nitrite was trace level and nitrosamines were not formed in it. This could be supposed that it was due to the rapid consumption of nitrite by amino acid and bacteria.

서론

식품공업의 발전과 더불어 우리의 식생활이 질적인 향상은 물론, 더욱 간편해지고 있는 반면 식품가공, 저장, 조리, 식사방법 등으로 인하여 생성되는

각종 위해물질과 항해요인들은 우리 건강에 커다란 해를 끼치고 있음이 알려지고 있다. 근래 식품가공에 있어 가장 큰 관심사 중의 하나는 암유발물질 생성 방지에 관한 것이며, 그 중에서도 특히 주목 받는 물질이 nitrosamine이다. 강력한 발암성 및 돌연변

이성을 지닌 nitrosamine은 아질산과 아민류가 반응하여 생성되는데, 최근에와서 식품중에 그 존재가 다양하게 알려지고 있다¹⁾.

Nitrosamine이 특히 주목받는 이유는 ppm(mg/kg)수준의 낮은 농도로서도 암을 일으킬 수 있고, 그의 전구물질인 함유한 식품을 섭취하였을 때 인간의 위액 산성조건에서 생성되어 암을 유발할 가능성이 있기 때문이다²⁾. 더군다나 그의 전구물질인 amine류나 아질산염 및 질산염은 우리가 영양유지를 위하여 먹어야 하는 어육류나 야채류에 많이 함유되어있다는 것이 더욱 관심을 갖게한다³⁾.

Mirvish⁴⁾는 dimethylamine과 아질산염이 반응하여 NDMA를 생성하는 최적 pH는 3.4라고 보고하였으며, Marguardt와 Weisburger⁵⁾에 의하면 정상인의 위액은 pH가 1~4라고 하였다.

임동⁶⁾은 젓갈류에서 0.66~1.44mg/kg의 아질산염이, 문동⁷⁾은 젓갈류에서 4.2~17.2mg/kg의 아질산염이 검출되었음을 보고하였다. 김 동⁸⁾은 김치 숙성중 nitrosamine과 그 전구물질들을 측정해 결과, 새우젓 짐가시료에서 0.2 μ g/kg의 nitrosamine이 검출됨을 보였고, DMA함량도 발효숙성 중 어느 시기에는 44mg/kg으로 높은 값을 보이는 때가 있었다고 하였다. 이와같은 일련의 연구결과로 볼 때 수산 발효식품의 숙성 또는 이용 중에는 발암성 N-nitrosamine의 생성 가능성을 우려하게 하고있다.

우리 고래의 전통 발효식품인 자리젓은 그 독특한 풍미로 인하여 제주지방 고유의 향토식품으로 오래 전부터 애용되어오고 있으나, 제조 이용 중 발암성 물질의 생성여부를 비롯한 위생학적인 연구는 아직 없다.

이에 본 연구는 실험실에서 자리젓을 담그어, 14일 주기로 N-nitrosamine의 전구물질들인 질산염, 아질산염, TMAO, TMA 그리고 DMA함량을 측정하여, 숙성기에 따른 N-nitrosamine생성 가능성을 조사하였다.

또한, 시판 자리젓을 시료로하여 같은 방법으로 nitrosamine의 전구물질들을 측정하여 비교하는 한편, GC-TEA를 이용하여 N-nitrosamine을 측정하였고, 위액 산성조건에서 아질산염을 첨가 하였을 때의 N-nitrosamine생성을 확인하였다.

재료 및 방법

시료의 조제

제주도 성산읍에서 이획한 자리돔을 즉시 연구실로 운송, 20% 식염을 첨가하여 유리용기에 자리젓을 담고 상온(약 16~20°C) 암소에 저장 숙성시키면서 시료로 사용하였다. 한편 대정읍에서 제조된 시판 자리젓을 구입하여 비교용시료로 사용하였다.

관능검사에 의한 숙성도 판정

숙성기간 중 연구실원 10명으로 panel member를 구성하고 관능검사를 실시하여 숙성정도를 판정하였다.

수분, 염도, pH의 측정

수분은 상압가열건조법으로, 염도는 염도계(Atago salt meter)로, pH는 pH meter(Chemtrix Type 40)를 사용하여 측정하였다.

질산염질소 및 아질산염질소의 정량

Kamm⁹⁾의 방법에 기초를 두고 전보¹⁰⁾와 같이 분광광도계(Pyee Unicam SP-400)로 분석하였다.

Trimethylamine oxide 및 Trimethylamine의 정량

Dyer¹¹⁾을 개량한 Hashimoto와 Okaichi의 방법¹²⁾에 기초를 두고 전보¹⁰⁾와 같이 분석하였다.

Dimethylamine의 정량

河瑞와 石橋¹³⁾에 의한 개량 Cu-dithiocarbamate에 의한 비색정량법에 따라 전보¹⁰⁾와 같이 분석하였다.

N-Nitrosamine의 정량

Fine¹⁴⁾에 의하여 개발되고, Havery¹⁵⁾과 James¹⁶⁾에 의해 개량된 mineral oil distillation GC-TEA법을 김동²²⁾의 방법에 따라 정량하였다.

산성조건에서 nitroso화한 시료에서 N-nitrosamine의 정량 및 동정

김동²²⁾과 같이 아질산나트륨으로 nitroso화시키고 mineral oil distillation GC-TEA법에 의해 N-nitrosamine을 정량하였으며, GC-Mass법 및 자외선 조사법으로 동정하였다. 또한 N-nitrosamine의 표준물질을 시료 중 nitrosamine 추출용액에 첨가하여 GC-TEA에 의해 retention time의 일치여부를 확인하여 동정하였다.

Table 1. Contents of moisture and salt during fermentation of damsel fish and those in commercial product. (%)

	Raw	Fermentation days						Commercial product
		14	28	42	56	70	84	
Moisture	74.0	65.0	64.3	62.0	63.0	62.5	63.0	60.0
Salt	0.02	12.6	13.5	14.0	13.5	14.2	14.0	15.0

결과 및 고찰

관능검사에 의한 숙성도 판정

숙성도 판정을 위한 관능검사 실시 결과, 저장 14일에는 아가미와 복부 및 내장에만 쓴맛을 느낄 수 있었으나 육부는 쓴맛이 덜하여 식염침투가 덜 된것으로 생각되었다. 28일째는 조직이 위축되고 용기 밑층에 물이 고이기 시작하는 것으로 보아 식염의 침투가 많이 된 것으로 판단 되었으나, 아직 자리젓 고유의 풍미는 느낄 수 없었다.

42일째에야 비로소 시판 자리젓과 같은 젓갈의 맛을 갖기 시작하였으며, 56일째에 풍미, 색택, 촉감, 육조직의 형상 등에서 양호하여 완숙기에 이르렀다고 판단되었고, 이러한 양상은 70일째까지 계속되다가 그이후부터는 맛이 서서히 저하하였다.

수분, 염분함량 및 숙성에 따른 pH의 변화.

생시료중의 수분함량은 74.0% 이었고, 숙성중에는 62~65%로 거의 변화가 없었으며, 시판 시료의 수분함량은 60.0%이었다.

염분은 생시료에서는 0.02% 이었고, 숙성중에는 14~15%로 거의 일정하였으며, 시판 시료 역시 15%이었다(Table 1).

Fig.1에서 보는바와 같이 pH의 변화는 생시료에서 6.3이던 것이 숙성 14일에는 감소하여 5.9에 이르렀으나, 그이후 상승하여 70일째에는 8.0에 달하였고, 그이후에는 다시 감소하여 84일째에는 6.3이었다. 시판 자리젓은 8.2를 나타내었다. 따라서 자리젓 숙성기간중의 pH의 변화는 6.0~8.0의 범위로 N-nitroso화합물 생성범위인 3.0~3.4(Mirvish¹⁰⁾)를 크게 벗어나고 있음을 알 수 있다.

질산염질소와 아질산염질소의 변화

질산염은 질소량으로, 생시료에서는 4.0mg/kg이었던 것이 28일까지 급격히 감소하여 3.0mg/kg이 되었고, 숙성 42일째와 56일째에 각각 2.8mg/kg과 2.6mg/kg의 함량을 나타냄으로써 일정한 감소를 보이다가 그 이후는 더이상 감소하지 않았다. 시판 시료도 2.8mg/kg으로 비슷하였다(Fig.2).

이들²⁰⁾은 자리젓에서 4.6~6.8mg/kg, 풀뚜기젓은 2.1~13.8mg/kg, 벌치젓은 0.7~21.3mg/kg이라고 하였으며, 문동²¹⁾은 새우젓, 조기젓, 황새기젓, 굴젓 및 명란젓에서 4.2~17.2mg/kg으로 보고한 바 있다. 이들에 비하면 낮은 값 이었다.

아질산염질소는 생시료에서는 검출되지 않았던

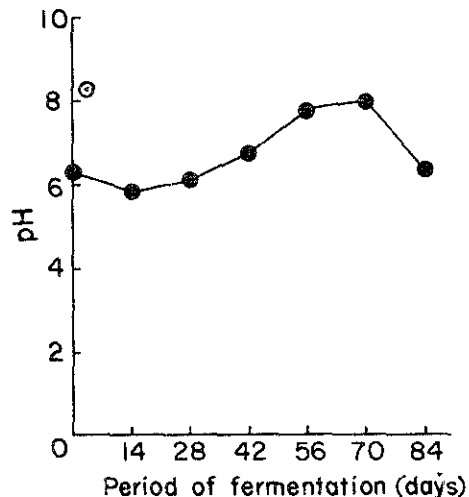


Fig.1. Changes in pH during fermentation of damsel fish.

⊙ : commercial products

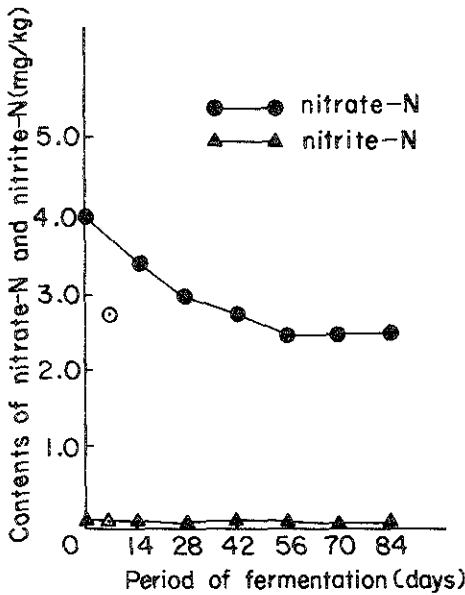


Fig. 2. Changes in nitrate-N and nitrite-N during fermentation of damselfish in commercial products.
 △: nitrite-N
 ○: nitrate-N

것이 28일째에는 흔적량(痕跡量) 정도로 극미량이 검출되었으며, 그 이후에도 더 증가하진 않았다.

이등²⁰⁾은 빛종의 시판 자리젓에서 불검출~0.08 mg/kg, 새우젓에서 0.06~1.50mg/kg이라고 보고하였으며, 문동²¹⁾은 새우젓, 조개젓, 황새기젓 등 젓갈류에서 흔적량~0.8mg/kg이라고 보고하였는데, 본 실험에서도 이들의 결과와 잘 일치하며, 대부분의 젓갈에서 NO₂는 불안정하기 때문에 숙성 중에는 거의 잔존하지 않는다고 판단되었다.

Trimethylamine oxide 및 trimethylamine의 변화

Fig. 3에서 보는 바와같이 TMAO는 질소량(TMAO-N)으로, 생시료에서 54.3mg/kg이었던 것이 24일째와 42일째에 각각 10.2mg/kg과 4.2mg/kg으로 급격하게 감소하여 생시료에 비해 7.7%의 잔존율을 보였으며 56일 이후에는 검출한계 미만이었다. 시판시료 역시 검출한계 미만이었다.

TMA는 질소량(TMA-N)으로 생시료에서 12.0mg/kg이었던 것이 14일과 18일째에 각각 16.0mg/kg과

26.4mg/kg으로 증가가 두드러졌고 40일부터는 거의 변화가 없었다. 시판시료도 27.0mg/kg으로 비슷하였다.

하등²²⁾은 27°C에서 멸치젓을 숙성시켰을 때 100 mg/kg의 TMA-N가 검출되었고 TMAO-N는 검출되지 않았다고 보고하였는데, 자리젓에서는 TMAO-N는 잘 일치하였으나 TMA-N의 경우는 보다 적은 값을 나타내었다.

안동²³⁾은 연건 명태에서 TMAO-N함량이 생시료에서 517.7mg % 이었고 7일후에 320.9mg %이었으며, TMA-N의 함량은 생시료에서 2.1mg %이었던 것이 연건후 4.8mg %로 증가했다고 보고하였다.

Tokunaga²⁴⁾는 여러 종류의 어류 보통육 중 TMA-N이 53~220mg/kg이라고 보고하였다. 이들의 결과와 비교할 때 자리젓에서 TMA-N은 보다 적은 값을

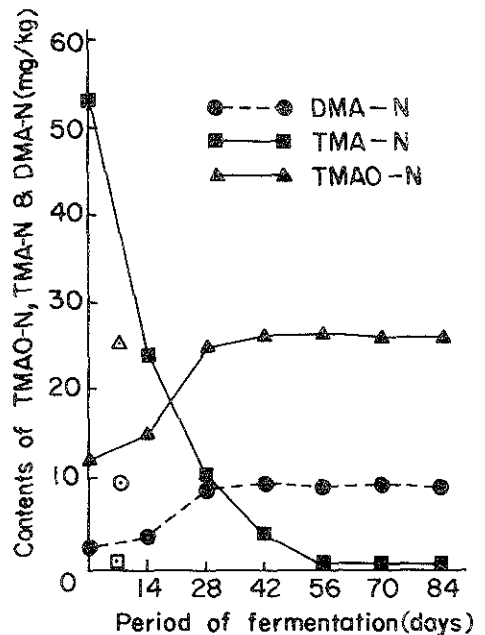


Fig. 3. Changes in TMAO-N, TMA-N and DMA-N during fermentation of damselfish in commercial products

△ : TMAO-N
 □ : TMA-N
 ○ : DMA-N

나타내었다.

Dimethylamine의 변화

Fig.3에서 보는 바와같이 DMA-N은 생시료에서 1.3mg/kg이었던 것이 14일과 28일째에는 3.5mg/kg, 7.8mg/kg으로 급격한 증가를 보이는 반면 28일 이후에는 큰 변화가 없었다. 시판시료도 역시 9.0mg/kg이었다.

Kawabata²⁷⁾, Kawabata와 Ohshima²⁸⁾, Scanlan⁸⁾, Yamada²⁹⁾, Tokunaga²⁶⁾ 등에 의하면 어류염장 또는 염장 발효숙성 중에는 육중의 TMAO가 변하여 TMA로 되고, 이것이 변화하여 DMA로 된다고 하였으며, 이때문에 어류의 저장기간이 경과함에 따라 TMAO함량은 감소하며, TMA도 초기에는 증가하였다가 점점 감소하여 DMA만이 증가한다고 하였다.

김 등¹⁴⁾은 김치 숙성 중 amine류의 변화에서 DMA-N의 절대량은 TMAO-N나 TMA-N의 최초의 총량보다 많은 양이 생산되었음을 중요시하고, 미생물이 작용하는 발효식품에서는 2급 amine의 양이 반드시 3급 amine만이 아닌, 보다 복잡한 양상을 띠며 보다 많은 검토가 필요하다고 하였는데, 본 실험에서도 TMAO가 감소함에 따라 TMA, DMA가 증가하였으나 이들 3종의 amine류질소의 총량은 67.6mg/kg이었던것이 완숙기에는 35~37mg/kg으로 처음 총량의 51.8~54.7%의 잔존율을 보였는데 이는 TMAO가 분해하여 TMA나 DMA이외의 타 물질로 변화하는 것으로 생각되어진다.

N-Nitrosamine의 함량

Fig.4의 GC-TEA에서 nitrosamine 표준물질의 retention time은 NDMA가 2분, NDPA(nitrosodipropylamine)는 4분 NDPA(nitrosodibutylamine)는 7.8분을 보였으며 각각 그들의 peak를 나타내고 있으나 자리젓시료에서는 그 retention time에서 peak가 나타나지 않는 것으로 보아, 자리젓 그 자체에서 µg/kg수준까지도 존재하지 않는다고 판단되었다.

산성조건에서 아질산나트륨을 첨가한 자리젓의 N-nitrosamine함량

Tanimura³⁰⁾는, 아질산염은 식품첨가물로서 각국에서 사용되고 있는 외에도 자연식품중에 널리 분포하고 있고, 타액 중에도 함유되어 있으며 또한

위산이 감소할 경우 질산염이 세균에 의해 환원되어 위에서 아질산을 생성하기도 한다고 하였다.

Tannenbaum³¹⁾은 미국인의 타액 중 아질산염은 6~10mg/kg, Harada와 Yamada³²⁾는 일본인의 타액 중에 3.3~18.2mg/kg의 아질산염이 함유되었다고 하였으며, 1975년 Ishiwata³³⁾는 식염에 절인 배추를 먹은 후 타액 중의 아질산염의 함량은 5~56 mg/kg을 나타낸다고 하였다.

石館³⁴⁾에 의하면, 일본인이 1일 섭취하는 질산염은 267~422mg/kg으로서, WHO/FAO가 정한 ADI(acceptable daily intake)보다 훨씬 많은 양이라고 하였다.

또한 고³⁵⁾는 한국인의 식습관과 타액 중의 아질산염의 함량에 관한 보고에서 일본인 보다 많다고 주장하고 있다. 이러한 사실은 우리들 위내에도 높은 함량의 아질산의 존재 가능성을 시사하고 있다. 그래서 amine류를 많이 함유하고 있는 자리젓을 먹었을 때 위내에서 N-nitrosamine의 생성 가능성을 검토하기 위하여 잘 숙성된 시판시료를 nitroso화시킨 결과 Fig. 4에서 보는 바와 같이 313mg/kg의 NDMA 함량과 nitrosodibutylamine(NDBA)의 흔적량을 보였으며 GC-MS에 의해 확인 하였다.

NDMA등의 nitrosamine류는 자외선에 약하여, 4시간 이상 조사하면 파괴되는데³⁶⁾ 상기 N-nitrosamine 추출시료액도 이 방법에 따라 확인하였다.

식품으로서의 자리젓과 N-nitrosamine의 생성 가능성

Mirvish¹⁰⁾는 NDMA의 생성 최적 pH가 3.4임을

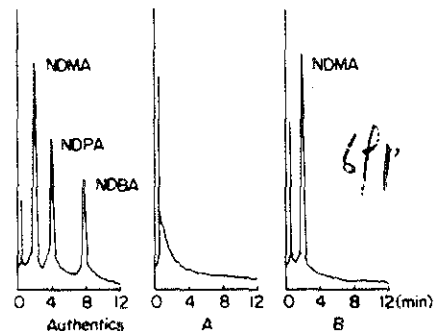


Fig.4. Gas chromatograms of N-nitrosamines in fermented damselfish cured without(A) and with NaNO₂(B).

밝혔고, 다른 N-nitroso화합물도 pH 3.0부근에서 생성이 최대가되며 중성부근에서는 그 생성 가능성이 희박하다고 보고 하였으며 이러한 사실은 그의 여러 연구자에 의해서도 입증되고있다^{34,28,36}.

Fig.1에서 보는바와 같이 자리젓 숙성 중의 pH는 N-nitrosamine생성의 최적 pH범위를 크게 벗어난 구역에서 변화를 보이고 있어, 그의 생성억제에 중요한 요인이 되리라 생각된다.

그러나 Matgurd와 Weisburger¹³는 정상인의 위액 pH가 1~4이므로 그 전구물질을 함유한 식품을 섭취했을 때 위내에서 N-nitrosamine의 생성 가능성을 시사하고 있다.

Inshiwata 등³³, Phillips³², Scanlan³¹, Sen과 Seaman³⁰은 고농도의 질산염이 발효과정에서 아질산으로 변화한다고 보고하였는데, 본 실험에서는 숙성과 더불어 질산염이 감소하였으나 아질산은 잔존하지 않았고, N-nitrosamine도 생성되지 않았다. 이 점에 대하여 고찰해 보면, 자리젓 중에 존재하는 많은 아미노산들과 vitamin류에 의하여 아질산이 소모되었다고 생각되며¹⁰, 또한 미생물들도 크게 관여했으리라 추정된다. Nitrosamine의 생성과 미생물의 영향에 관한 연구를 살펴보면 Harada와 Yamada³²는 *Rhizopus oryzae*, *Streptococcus cremoris*와 *Saccharomyces rouxii* 등은 nitrosamine 생성을 저해한다고 하였고, Archer 등³⁰은 *Escherichia coli*, B와 *Saccharomyces cerevisiae*, *Saccharomycopsis lipolytica*나 *Bacillus beris* 등은 nitrosamine생성을 촉진한다고 하였으며, Ayanaba 등³¹과 Kunisaki 등³³도 대장균이나 다른 미생물들도 nitrosamine생성을 촉진하는 쪽으로 관여하고 있다고 보고하고 있다. 이와같이 미생물의 종류에 따라 nitrosamine생성억제 또는 촉진쪽으로 다양하게 영향을 미치고 있다. 자리젓 숙성중에도 많은 미생물이 관여하고 있음을 감안할 때, 이들 미생물이 nitrosamine 생성계의 영향에 대하여 더 많은 종합적연구가 필요하리라 생각된다.

요 약

자리젓 중 nitrosamine 생성 가능성을 구명하기 위하여 수분, 염분 및 pH를 측정하고, 전구물질인

질산염, 아질산염 및 amine류의 변화를 실험하였으며 시판 자리젓의 화학성분 및 nitrosamine을 정량분석 하였다.

질산염질소는 생시료에서 4.0mg/kg이었는데, 숙성기간 중 계속 감소하는 현상을 보였으며, 아질산염질소는 생시료에서 검출한계 미만이었다는 것이 28일째부터는 혼적량을 보이는 정도에 불과하였다. 시판시료의 아질산염질소는 혼적량, 질산염질소는 3.0mg/kg으로 나타났다. TMAO-N는 생시료에서 54.3mg/kg이던 것이 숙성과 더불어 급격한 감소를 보였으며 숙성 56일째 이후부터는 검출한계 미만이였다. TMA-N는 계속 증가하여 TMAO-N와 역상관계를 보이다가 70일 이후부터는 다시 감소하였다. 시판시료에서의 TMAO-N은 혼적량이었으나, TMA-N은 27.0mg/kg이었다. DMA-N은 생시료에서 1.3mg/kg이던것이 28일까지는 급격한 증가를 보이며 7.8mg/kg에 이르렀고, 그후 서서히 증가하여 84일째에는 9.0mg/kg에 달한다. 시판시료에서는 9.0mg/kg이었다. pH는 숙성기간을 통하여 5.5~7.0의 범위에서 변화를 보였으며, 이는 nitrosamine을 정량한 결과, 자리젓 그 자체에서는 검출되지 않았으나, 위액산성 하에서 0.05M NaNO₂의 아질산염을 첨가하였을 때에는 상당량의 NDMA가 생성되었다.

문 헌

1. Ender, F., Harve, G., Helgebostad, A., Koppang, N., Madsen, R. and Ceh, L. : Isolation and identification of hepatotoxic factor in herring meat produced from sodium nitrite preserved herring. *Naturwiss.*, 51, 637(1964)
2. Cross, C. K., Bharucka, K. R. and Telling, G. M. : Determination of Volatile N-nitrosamines in bacon-out fat by nitrite release and thin layer chromatography of fluorescent amine derivatives. *J. Agric. Food Chem.*, 26, 657 (1978)
3. Theiler, R. F., Sat, K., Aspelund, T. G. and Miller, A. F. : Model system studies on N-nitrosamine formation in cured meats, The effect of curing solution ingredient. *J. Food Sci.*, 46, 996(1981)
4. Theier, R. F., Aspelund, T. G., Sato, K. and Miller, A. F. : Model system studies on N-nitrosamine formation in cured meats; The effect

- of curing solution ingredient. *J. Food Sci.*, **46**, 691(1981)
5. Magee, P. N. : Toxicity of nitrosamine, Their possible human health hazards. *Fd. Cosmet. Toxicol.*, **9**, 207(1971)
 6. Ronald, R. D., Morrison, J., Rounbehler, D. P., Fan, S. and Find, D. H. : N-nitroso compound impurities in herbicide formulation. *J. Agric. Food Chem.*, **25**, 1416(1977)
 7. Ishidate, M., Tanimura, A. and Ito, Y. : Secondary amines, nitrites and nitrosamines in Japanese food. Proceeding of International symposium of the princess takamatsu cancer research Fund. 313(1979)
 8. Scanlan, R. A. : N-nitrosamine in foods. CRC Riview in food technology, 5,357(1975).
 9. 石館守三 : 生活環境と發がん. 朝倉書店, 東京, 42(1979)
 10. Mirvish, S. S. : Kinetic of DMA nitrosamine in relation to nitrosamine carcinogenesis. *J. Nat. Cancer Inst.*, **44**, 633(1977)
 11. Marguardt, F. R. and Weisburger, J. H. : On the Etiology of gastric cancer ; Mutagenicity of food extracts after incubation with nitrite. *Toxicol.* **15**, 97(1976)
 12. 임창국, 윤명희, 권숙표 : 식품중의 N-nitrosamine에 관한 연구, 제1보 일상 식품중의 제2급 아민과 아질산염의 분포. 한국식품과학회지, **6**, 169(1974)
 13. 문범수, 김복성, 이재관, 우상규 : 식품중의 Nitrosamine에 관한 연구, 제1보 식품중의 질산염, 아질산염의 함량. 국립보건연구원보, **10**, 277(1973)
 14. 김수현, 이응호, 하단준치, 석교형, 원동강화, 송거정기 : 김치 숙성 중 N-nitrosamine 생성에 관한 연구. 한국영양식품학회지, **13**, 291(1984)
 15. Kamm, L., Mckeown, G. C. and Smith, D. M. : New colorimetric method for the determination of the nitrate and nitrite content of baby foods. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **48**, 892(1965)
 16. Dyer, W. J. : Amines in fish muscle. 1. Colorimetric determination of TMA as the picrate salt. *J. Fish. Res. Bd. Canada.* **6**, 351(1945)
 17. Hashimoto, Y. and Okaichi, T. : On the determination of trimethylamine and trimethylamine oxide ; A modification of dyer method. *Bull. Japna. Soc. Fish.*, **23**, 269(1975)
 18. 河瑞 俊治, 石橋 亨 : 第二級アミンの檢出と定量 ; 藤恒 行, 内山 均, 梅本 滋, 河瑞 俊治 編 ; 水産生物化學 食品學實驗書, 恒星社 厚生閣, 東京, 315(1974)
 19. Fine, D. H., Rufeh, F., Lieb, D. and Roundehbler, D. P. : Description of the Thermal Energy Analyzer(TEA) for trace determination of Volatile and nonvolatile N-nitroso compounds. *Anal. Chem.*, **47**, 1188(1975)
 20. Havery, D. C., Hotehkiss, J. H. and Fazio, T. : Nitrosamines in malt and malt beverage. *J. Food Sci.*, **46**, 501(1981)
 21. James, L. O. and Kinast, O. E. : An improved procedure for the determiantion of Volatile N-nitrosamine in bacon grease by using the mineral oil distillation Thermal Energy Analyzer method. *J. Agric. Food Chem.*, **28**, 1262(1980)
 22. Kim, S. H., Tannenbaum, S. R. and Wishnok, J. S. : Formation of N-nitrosodimethylamine in Korean seafood sauce. *J. Agric. Food Chem.*, **33**, 17(1985)
 23. 이응호, 김세권, 전중균, 정숙현, 차용준, 김수현, 김경삼 : 시판젓갈류와 채소류중의 질산염 및 아질산염함량. 한수지, **15**, 147(1982)
 24. 하재형, 정포영, 황금소 : 멸치 젓갈 숙성중의 dimethylamine의 생성. 한수지, **9**, 223(1976)
 25. 안철우, 최수안, 박영호 : 적색육 어류의 저장 및 가공중의 Amine류의 변화 (I) 고등어·전어·정어리 염장 및 건제품의 DMA와 TMA함량. 한수지, **12**, 245(1979)
 26. Tokunaga, T. : Biochemical and scientific study on trimethylamine oxid and its related substance in marine fishes. *Bull. Tokai Reg. Fish. Res. Lab.* **101**, 1(1980)
 27. Kwabate, T. : Studies on the trimethylamine oxide reductase-1. Reduction of trimethylamine oxide in the dark muscle of pelagic migrating fish under aseptic condition. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.* **19**, 505(1953)
 28. Kawabata, T. and Ohshima, H. : Mechanism of the N-nitrosodimethylamine formation from dimethylamine, trimethylamine and trimethylamineoxide. *Bull. Japan. Soc. Fish.*, **44**, 77(1978)
 29. Yamada, K. : Post-mortem breakdown of trimethylamine oxide in fishes and marine invertebrate. *Bull. Japan. Soc. Fish.* **34**, 541(1968)
 30. Tanimura, A. : Reaction of food additive with foods components in relation to nitrite. *J. Food Hyg. Soc.*, **12**, 277(1971)

31. Tannenbaum, S. R., Archer M. C., Wishnok, J. S. and Bishop, W. W. : Nitrosamine formation in human saliva. *J. Nat. Cancer Inst.*, **60**, 251(1978)
32. Harada, K. and Yamada, K. : Microbial degradation of nitrosamine. 1. Inducible breakdown of nitrosamines. *Bull. Japan. Soc. of Sci.*, **45**, 925(1979)
33. Ishiwate, H., Boriboom, P., Nakamura, Y., Harada, M., Tanimura, A. and Ishidate, M. : Chang of nitrite and nitrate concentration in human saliva after ingestion of Vegetables or sodium nitrite. *J. Food Hyg. Soc. Japan*, **16**, 19(1975)
34. 고 영수 : 한국 식품과 인 타액중의 질산염 및 아질산염의 함량 관계에 관한 연구. 한국식품과학회지, **11**, 147(1979)
35. Hirayama, T. T., Kiuchi, T. and Fukui, S. : Application of high performance liquid chromatography for the determination of N-nitrosodialkylamines. *J. Food Hyg. Soc.*, **19**, 468(1978)
36. Fiddler, W., Doerr, R. C., Ertel, J. R. and Wasserman, A. E. : Gas liquid chromatographic determination of N-nitrosodimethylamine in ham. *J. Assoc. Off. Anal Chem.*, **54**, 1160(1971)
37. Phillips, W. E. J. : Change in the nitrate and nitrite content of fresh and processed spinish during storage. *J. Agric. Food Chem.*, **16**, 88 (1968)
38. Sen, M. P. and Seaman S. S. : A rapid liquid-liquid extraction clean up methods for the determination of volatile N-nitrosamines in cooked-out bacon fat. *J. Agric. Food Chem.*, **364** (1982)
39. Harada, K. and Yamada, K. : Microbial degradation of nitrosamine. 1. Inducible break down of nitrosamines. *Bull. Japan. Soc. of Sci.*, **45**, 501(1979)
40. Archer, M. C., Yang, H. S. and Okun, J. D. : Acceleration of nitrosamine formation at pH 3.5 by microorganisms. In : Walker, E A., Castgnaro, M., Gricite, L. & Lyle, R. E, eds, Environmental Aspects of N-nitroso Compounds, Lyon International Agency for Research on Cancer, 179, 239(1978)
41. Ayanaba, A., Verstraete, W. and Alexande, M. : Possible microbial contribution to nitrosamine formation in sewage and soil. *J. Nat. Cancer Inst.*, **50**, 811(1973)
42. Kunisaki, N., Matssuura, H. and Hayashic, M. : Formation of N-nitrosodimethylamine by *Escherichia coli*. *J. Food Hyg. Soc.*, **17**, 314 (1976)

(1989년 8월 28일 접수)