

멸치젓 숙성중 아질산염과 아스코르브산이 N-Nitrosamine의 생성에 미치는 영향

김정균 · 이수정* · 성낙주**†

경상대학교 수산가공학과 및 해양산업연구소

*경상대학교 식품영양학과

**경상대학교 식품영양학과 및 농어촌개발연구소

Influence of Nitrite and Ascorbic Acid on N-Nitrosamine Formation during Fermentation of Salted Anchovy

Jeong-Gyun Kim, Soo-Jung Lee* and Nak-Ju Sung**†

Dept. of Marine Food Science and Technology, and The Institute of Marine Industry,
Gyeongsang National University, Tongyeong 650-160, Korea

*Dept. of Food and Nutrition, Gyeongsang National University, Chinju 660-710, Korea

**Dept. of Food and Nutrition, and The Institute of Agriculture and Fishery Development,
Gyeongsang National University, Chinju 660-701, Korea

Abstract

The changes of contents in trimethylamine oxide nitrogen(TMAO-N), trimethylamine nitrogen (TMA-N), dimethylamine nitrogen(DMA-N), nitrite nitrogen(nitrite-N), nitrate nitrogen(nitrate-N) and the effect on the formation of N-nitrosamine(NA) during fermentation were investigated with salted anchovy added different amounts of sodium nitrite, sodium nitrate and ascorbic acid, respectively. When the sodium nitrite was added in salted anchovy, the contents of nitrite-N was decreased during fermentation. Whereas the formation of N-nitrosodimethylamine(NDMA) was increased. Contents of TMAO-N was decreased, while TMA-N and DMA-N were increased during fermentation in all samples. Addition of ascorbic acid inhibited the formation of NDMA significantly. The formation of NDMA was inhibited by 81.3% at the concentration of 130mM as compared with non-added the control group. The aqueous model system was used for the evaluation of ascorbic acid(inhibitor) or thiocyanate (promoter) on the formation of NDMA using salt-fermented anchovy added with sodium nitrite. The optimum pH on the formation of NDMA was shown to be 3.8, and ascorbic acid inhibited the formation of NDMA whereas thiocyanate promoted. NDMA was not detected in the salt-fermented anchovy (control sample). However it is a possibility to form carcinogenic NDMA in stomach if both saltfermented anchovy and the materials contained abundant nitrite or nitrate were took in.

Key words: salted anchovy, N-nitrosamine, ascorbic acid, nitrite

서 론

Magee와 Barnes(1)가 N-nitrosodimethylamine(N-DMA)이 강력한 발암물질이라는 것을 최초로 보고한 이래, 병리학적 및 생화학적인 측면에서 니트로소화합물에 관한 연구가 활발하게 이루어지게 되었으며, 특히 Ender 등(2)이 아질산염이 첨가된 어분을 먹은 동물의 간장장에 원인물질이 NDMA라는 사실을 밝힘에 따라

니트로소화합물과 발암과의 관계를 연구하는 중요한 단서가 되었다. 우리나라 전통식품 중 N-nitrosamine (NA)에 관한 연구로는, 젓갈류에 대해서 성 등(3), 이(4) 및 김 등(5)이, 김치류에 대해서는 김과 이(6), 김 등(7, 8)이, 염장 및 염건품에 대해서는 성과 양(9), 임과 성(10) 및 오와 김(11)이, 간장에 관한 연구로는 성 등(12,13)이, 수산건제품에 관해서는 이와 성(14)의 연구 등이 있다. 우리나라 고유의 수산발효식품인 젓갈은 그 종류

†To whom all correspondence should be addressed

가 50여종이나 되며, 김치를 담글 때 필수적인 부재료로 사용되고 있으므로 국민영양상 중요한 위치를 차지하고 있다. 그러나 우리나라에서 많이 생산·소비되고 있는 멸치젓에 대해 숙성 중 NA생성과 억제에 미치는 pH, 질산염, 아질산염, 아스코르브산 및 thiocyanate 등의 영향을 종합적으로 연구한 보고는 거의 찾아볼 수 없다.

본 실험에서는 멸치젓을 시료로 하여 인체내에서의 NA생성 가능성을 추정하고, 아스코르브산에 의한 억제효과를 구명하여 위생학적인 기초자료를 얻을 목적으로, 젓갈 제조시 대조구에 대하여 아질산염, 질산염 및 아스코르브산을 농도별로 첨가하여 숙성 중 NA생성에 미치는 영향을 검토하였고, 동시에 NA의 전구물질인 질산염, 아질산염, trimethylamine oxide(TMAO), trimethylamine(TMA) 및 dimethylamine(DMA) 함량 등도 분석하였다.

재료 및 방법

재료

멸치(*Engraulis japonica*, 체장 10~13cm, 체중 14~17g)는 통영어판장에서 구입하여, Table 1과 같이 첨가제를 배합 및 혼합하여 유리병에 넣고 밀봉한 다음 어두운 곳(18±2°C)에서 110일간 숙성시켰다.

일반성분, pH 및 염도의 측정

일반성분은 상법으로, pH는 원료에 10배량의 순수 물을 가하여 균질화시킨 다음 여과한 후 pH meter로, 염

Table 1. Abbreviation and concentrations of food additives used

Sample codes	Additives			
	Sodium chloride (%)	Nitrite (mg/kg)	Nitrate (mg/kg)	Ascorbic acid (mM)
Control	20	-	-	-
2-1	20	100	-	-
2-2	20	200	-	-
2-3	20	400	-	-
2-4	20	80	-	-
2-5	20	1,600	-	-
3-1	20	-	100	-
3-2	20	-	500	-
3-3	20	-	1,000	-
3-4	20	-	2,000	-
A-1	20	800	-	13
A-2	20	800	-	26
A-3	20	800	-	65
A-4	20	800	-	130

도는 Mohr법(15)으로 측정하였다.

질산염, 아질산염, TMAO, TMA 및 DMA질소의 정량

질산염 및 아질산염질소는 Kamm 등(16)의 방법, TMAO 및 TMA질소는 山形(17)의 개량된 미량확산법, DMA질소는 Kawabata 등(18)에 의한 개량 Cu-dithiocarbamate법으로 정량하였다.

NA의 정량 및 동정

NA는 Hotchkiss 등(19)의 방법을 개량한 Sung 등(13)의 방법에 따라 수증기 증류하여 gas chromatography-thermal energy analyzer(GC-TEA)로 정량하였으며, 표준첨가법, UV 조사법, nitramine 생성유무(20) 및 GC-MS(Hewlett packard 5890)로 동정·확인하였다. 실험에 사용한 GC-TEA의 조건은 이와 성(14)이 보고한 것과 같다.

NA생성에 미치는 모델계 실험

pH의 영향은 숙성된 멸치젓에 아질산염이 800mg/kg되도록 아질산나트륨을 첨가하고 pH를 1.5~5.0으로 조정한 후, 아스코르브산의 영향은 아질산염 800mg/kg 및 아스코르브산 400~3,200mg/kg을 첨가한 후, thiocyanate의 영향은 아질산염 800mg/kg 및 thiocyanate 25~400mg/kg을 첨가한 후 각각 냉암소에서 3시간 정지시킨 다음 GC-TEA로 NDMA를 정량하여 조사하였다.

결과 및 고찰

원료의 일반성분 염도 및 pH

원료의 일반성분, 염도 및 pH는 Table 2와 같이 조단 백질 14.8%, 조지방 7.2%, 염도 0.3%, pH 7.28이었다.

pH의 변화

멸치젓 숙성 중 pH는 전 시료가 담금 직후 pH 7.1이었던 것이 숙성 110일 후에는 pH 5.5로 산성화되었다,

TMAO 및 TMA질소의 변화

숙성 중 TMAO 및 TMA질소의 변화는 Table 3과 같다. 대조구의 경우, TMAO질소는 담금 직후 8.8mg/100g이었던 것이 숙성 110일 후에는 3.2mg/100g으로 약 64% 감소한 반면 TMA질소는 약 4.3배로 증가하였다. 아질산염첨가구(2-1~2-5)는 대조구에 비해 TMAO

Table 2. Chemical composition, pH and salinity of raw anchovy

Moisture (g/100g)	Crude protein (g/100g)	Crude lipid (g/100g)	Ash (g/100g)	pH	Salinity (%)
72.5	14.8	7.2	3.6	7.3	0.3

Table 3. Effect of nitrite, nitrate and ascorbic acid on contents of TMAO-N and TMA-N in salted anchovy during its fermentation (mg/100g)

Sample codes ¹⁾		Fermentation days					
		0	10	30	50	70	110
Control	TMAO-N	8.8	7.3	6.8	5.1	4.4	3.2
	TMA-N	3.4	6.2	8.3	10.4	12.4	14.7
2-1	TMAO-N	8.7	7.4	6.9	5.3	4.6	3.4
	TMA-N	3.3	6.1	8.1	10.0	11.7	14.3
2-2	TMAO-N	8.6	7.4	7.0	5.4	4.7	3.5
	TMA-N	3.3	5.9	7.6	9.5	11.2	14.0
2-3	TMAO-N	8.6	7.5	7.1	5.5	4.9	3.6
	TMA-N	3.4	5.7	7.8	9.2	11.1	13.5
2-4	TMAO-N	8.7	7.5	7.2	5.7	5.0	3.8
	TMA-N	3.3	5.6	7.5	8.6	10.9	12.7
2-5	TMAO-N	8.7	7.5	7.2	5.8	5.1	3.9
	TMA-N	3.4	5.3	7.2	8.0	10.2	11.3
3-1	TMAO-N	8.9	7.2	6.5	5.3	4.2	3.1
	TMA-N	3.4	6.1	8.2	10.4	12.3	14.6
3-2	TMAO-N	8.3	7.2	6.3	5.1	4.0	3.2
	TMA-N	3.4	6.2	8.2	10.6	12.8	14.8
3-3	TMAO-N	8.6	7.3	6.5	5.2	4.1	3.0
	TMA-N	3.3	6.4	8.3	10.7	12.6	14.3
3-4	TMAO-N	8.6	7.3	6.7	5.1	4.2	3.1
	TMA-N	3.5	6.4	8.2	10.4	12.2	14.2
A-1	TMAO-N	8.6	7.7	7.4	5.8	5.2	3.8
	TMA-N	3.4	5.4	7.3	8.4	10.7	12.5
A-2	TMAO-N	8.5	8.0	7.5	5.8	5.2	4.1
	TMA-N	3.4	5.2	7.2	8.3	10.4	12.3
A-3	TMAO-N	8.5	8.1	7.6	6.0	5.4	4.3
	TMA-N	3.4	5.0	7.0	8.0	10.2	12.0
A-4	TMAO-N	8.6	8.2	7.8	6.2	5.5	4.5
	TMA-N	3.4	4.8	6.8	7.9	10.0	11.8

¹⁾Refer to comment in Table 1

및 TMA의 증감 속도가 느렸으며, 또한 아질산염의 농도가 높을수록 증감속도는 더욱 느렸는데, 그 이유는 아질산염이 환원세균의 증식을 억제시키기 때문이라고 추정되었다. 질산염첨가구(3-1~3-4)는 함량이나 증감 pattern이 대조구와 비슷하였으며, 아스코르브산첨가구(A-1~A-4)는 무첨가구(시료 2-4)에 비해 증감 속도가 느렸다.

大塚 등(21)은 TMAO 및 TMA질소의 함량 변화는 서로 반비례적인 관계를 나타낸다고 보고하였고, 성과양(9)은 굴비 가공 중 TMAO질소가 감소하고 TMA질소가 증가하였다고 하였으며, Takahashi(22)는 오징어를 천일 건조할 경우 TMA질소는 약 5.9배 증가한 반

면, TMAO질소는 약 90%나 감소하였다고 보고하여 본 실험의 결과와 비슷한 경향이였다.

DMA질소의 변화

멸치젓 숙성 중 DMA질소의 변화는 Table 4와 같다. 대조구는 담금 직후 11.8mg/kg이었던 것이 숙성 110일 후에는 약 3.4배로 증가하였으며, 아질산염첨가구(2-1~2-5)는 평균 1.7배로 증가하여 아질산염 첨가로 DMA 생성이 다소 억제되었다. 질산염첨가구(3-1~3-4)는 평균 3.2배로 증가하여 대조구와 아질산염첨가구의 중간 속도로 증가하였으며, 아스코르브산첨가구(A-1~A-4)는 첨가 농도가 높을수록 DMA의 생성이 억제되었다. 아질산염첨가구가 대조구에 비해 DMA질소의 증가 속도가 느린 이유는 DMA가 아질산염과 반응하여 NDMA의 생성에 관여하였거나, 아질산염이 TMAO의 분해를 억제시킨 결과와 상관관계가 있는 것으로 판단되었다.

질산염 및 아질산염질소의 변화

숙성 중 질산염 및 아질산염질소의 변화는 Table 5와 같다. 대조구는 질산염 및 아질산염질소의 변화가 매우 적었고, 아질산염첨가구(2-1~2-5)는 아질산염질소가 숙성 중 감소하였으며, 질산염첨가구(3-1~3-4)는 질산염질소가 감소하는 반면 아질산염질소는 증가하였다. 특히 아질산염첨가구는 숙성 10일에 아질산염질소의 함량이 급격하게 감소하였는데 이것은 NDMA가 숙성 10일에 급격하게 증가한 것과 관련성이 있는 것으로 판단되었다. 아질산염첨가구에서 아질산염질소가 감소하는 요인은 아질산염이 아민과 반응하여 NA를 생성

Table 4. Effect of nitrite, nitrate and ascorbic acid on contents of DMA-N in salted anchovy during its fermentation (mg/kg)

Sample codes ¹⁾	Fermentation days					
	0	10	30	50	70	110
Control	11.8	18.5	23.9	28.0	31.5	39.9
2-1	11.8	13.6	15.9	17.1	19.1	21.4
2-2	11.9	13.2	15.7	16.0	18.1	20.6
2-3	11.6	13.0	15.3	15.7	17.5	19.7
2-4	11.6	13.0	15.0	15.2	16.7	19.3
2-5	11.8	12.6	14.5	15.0	16.2	18.9
3-1	11.8	19.1	21.1	26.4	29.1	36.5
3-2	11.5	18.5	21.1	25.5	26.1	36.3
3-3	11.6	18.4	16.4	24.2	27.1	35.8
3-4	11.0	17.2	20.4	24.0	26.3	36.4
A-1	11.0	12.8	13.2	14.2	15.4	17.3
A-2	11.1	11.4	12.8	13.2	14.2	15.0
A-3	11.2	11.3	12.3	12.9	13.5	14.1
A-4	11.1	11.4	11.8	12.2	13.0	13.2

¹⁾Refer to comment in Table 1

Table 5. Effect of nitrite, nitrate and ascorbic acid on contents of nitrite-N and nitrate-N in salted anchovy during its fermentation (mg/kg)

Ssample codes ¹⁾	Fermentation days						
	0	10	30	50	70	110	
Control	NO ₃ -N	1.2	1.3	1.4	1.4	1.1	1.1
	NO ₂ -N	0.9	0.8	1.0	1.2	0.9	0.8
2-1	NO ₃ -N	1.1	1.1	1.3	1.0	1.2	1.5
	NO ₂ -N	90.5	64.9	61.8	59.7	55.2	52.0
2-2	NO ₃ -N	1.1	1.3	1.3	1.2	1.3	1.2
	NO ₂ -N	165.5	111.8	110.2	107.3	103.5	103.2
2-3	NO ₃ -N	1.2	1.2	1.3	1.2	1.2	1.3
	NO ₂ -N	364.4	239.4	240.6	235.2	228.3	234.2
2-4	NO ₃ -N	1.3	1.5	1.4	1.6	1.2	1.0
	NO ₂ -N	735.5	500.8	495.5	490.4	491.2	485.1
2-5	NO ₃ -N	1.2	1.4	1.5	1.2	1.4	1.6
	NO ₂ -N	1374.2	1060.9	1063.7	1045.7	1036.1	1008.7
3-1	NO ₃ -N	96.4	94.6	93.3	92.8	90.0	82.9
	NO ₂ -N	1.0	5.9	7.1	11.1	17.0	23.3
3-2	NO ₃ -N	492.4	490.8	472.5	470.7	470.0	456.1
	NO ₂ -N	1.1	8.4	12.1	18.3	26.8	37.8
3-3	NO ₃ -N	951.2	949.3	928.2	923.5	915.1	892.5
	NO ₂ -N	1.2	13.0	18.2	28.3	36.7	58.9
3-4	NO ₃ -N	1907.3	1895.0	1781.2	1776.5	1776.0	1760.8
	NO ₂ -N	1.4	20.5	23.2	26.3	45.6	95.8
A-1	NO ₃ -N	1.0	1.2	1.1	0.9	0.9	0.8
	NO ₂ -N	729.4	268.5	350.7	273.4	272.5	264.4
A-2	NO ₃ -N	0.8	0.5	0.7	0.8	0.8	0.6
	NO ₂ -N	725.7	190.4	206.9	201.3	202.2	207.3
A-3	NO ₃ -N	0.5	0.3	0.3	0.3	0.5	0.3
	NO ₂ -N	727.2	123.3	132.9	130.5	129.3	131.2
A-4	NO ₃ -N	0.5	0.3	0.3	0.3	0.4	0.3
	NO ₂ -N	723.4	57.4	53.3	54.8	53.8	55.5

¹⁾Refer to comment in Table 1

하거나 산화질소유도체로 계속해서 분해된 결과라 생각되며(23), 질산염첨가구에서 질산염질소가 감소하고 아질산염질소가 증가하는 것은 멸치젓에 존재하는 환원효소나 질산염을 환원시키는 세균에 의해 환원되기 때문인 것으로 추정되었다(9). 아스코르브산첨가구(A-1~A-4)는 무첨가구(시료 2-4)에 비해 아질산염의 감소 속도가 빠르고, 첨가 농도가 높을수록 감소 속도는 더욱 빨랐는데, 그 이유는 아스코르브산이 아질산염과 반응하여 dehydroascorbic acid를 생성하여 아질산이 소거되었기 때문이라 생각되었다(24-26).

NA의 검출 및 동정

멸치젓에서는 NA 중 NDMA만 검출되었으며, 그 chromatogram은 Fig. 1과 같이 표준물질의 retention time과 잘 일치하였다. 또한 검출된 NDMA에 3시간 30분 동안 UV를 조사한 결과 NDMA가 파괴되어 흔적만 보였는데, 이러한 현상으로 NDMA는 UV에 불안정함을

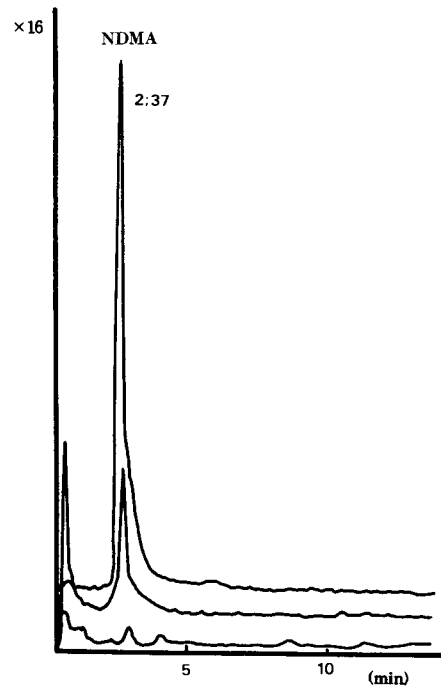


Fig. 1. GC-TEA chromatograms for fermented anchovy.
 a. NDMA standard 540ng/ml
 b. Fermented anchovy
 c. "b" after UV light irradiation for 3.5hr

알 수 있었다. Fig. 2는 NDMA를 H₂O₂로 산화시킬 경우 NDMA의 일부가 소실되어 nitramine으로 전환되었음을 나타내고 있다. Fig. 3은 추출물을 HPLC에서 분획하여 GC-MS로 동정한 결과로, 표준물질과 같이 parent ion은 m/z 74, diagnostic ion은 m/z 30과 42에 각각 peak를 나타내었다. 따라서 GC-TEA chromatogram상에 NDMA로 추정되는 물질을 4가지 방법으로 동정한 결과, 멸치젓에서 용출된 것은 모두 NDMA임을 확인할 수 있었다.

NDMA의 변화

숙성 중 NDMA의 변화는 Fig. 4 및 5와 같다. 대조구는 숙성 110일 후까지도 흔적량이었으며, 아질산염첨가구(2-1~2-5)는 100mg/kg 및 200mg/kg 첨가구의 경우 숙성 중 NDMA의 변화가 거의 없었으나, 400, 800 및 1,600mg/kg 첨가구는 숙성 110일 후 각각 43.1, 163.7 및 369.4µg/kg으로 증가하였다(Fig. 4). 이와 같이 아질산염의 농도가 높을수록 NDMA의 생성량이 증가하므로, 멸치젓을 아질산염의 급원이 되는 채소류 등과 함께 섭취할 때에는 NA가 생성될 가능성이 충분하다고 판단되었다. 질산염첨가구(3-1~3-4)는 숙성 110

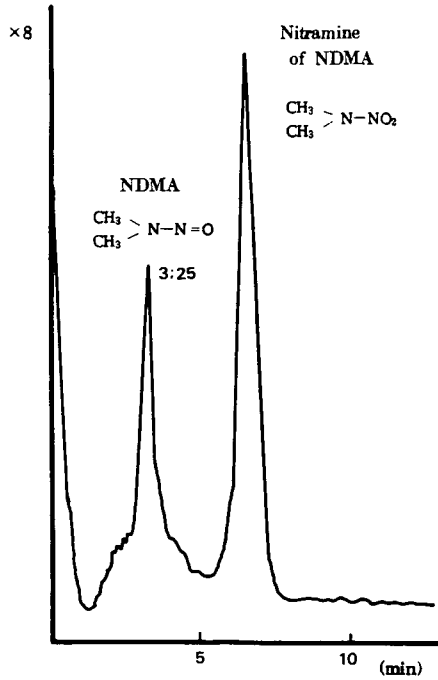


Fig. 2. GC-TEA chromatogram of NDMA and its nitramine for fermented anchovy.

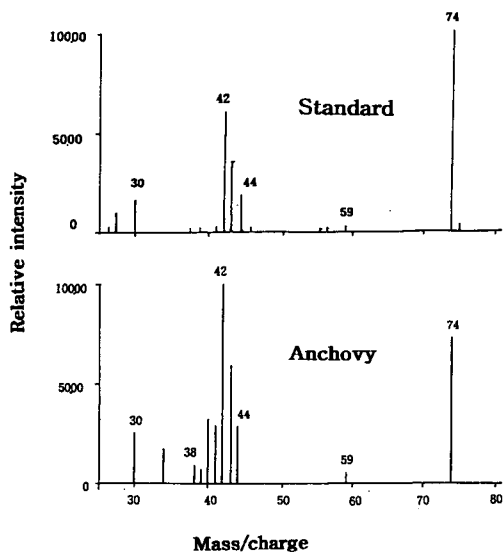


Fig. 3. Mass spectra of NDMA distilled from salt-fermented anchovy.

일 후까지 2.0 μ g/kg 미만으로 검출되어, 질산염이 아질산염으로 환원되더라도 상당량의 아질산염이 생성되어 야니트로소화가 일어날 수 있는 것으로 생각되었다(Fig.

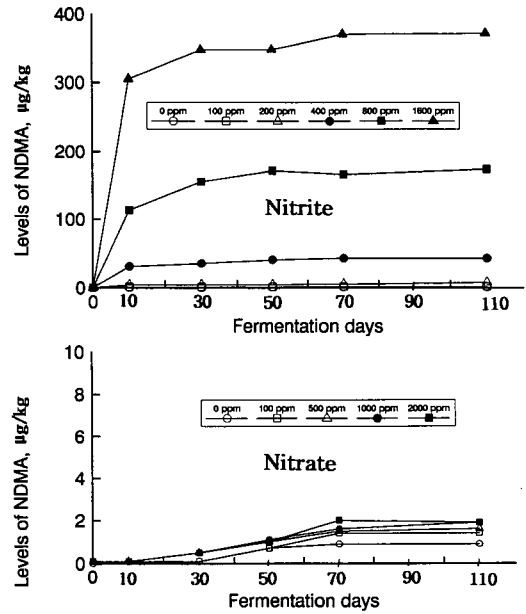


Fig. 4. Influence of nitrate and nitrite on NDMA formation during the fermentation of salted anchovy.

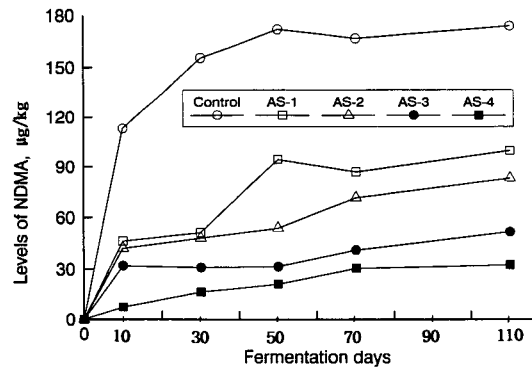


Fig. 5. Influence of ascorbic acid on NDMA formation during the fermentation of salted anchovy. Control: Ascorbic acid was not added. AS-1: 13mM/kg of ascorbic acid was added. AS-2: 26mM/kg of ascorbic acid was added. AS-3: 65mM/kg of ascorbic acid was added. AS-4: 130mM/kg of ascorbic acid was added.

4). 아스코르브산첨가구(A-1~A-4)는 13, 26, 65 및 130 mM첨가구가 숙성 110일 후 무첨가구(시료 2-4)에 비해 각각 42.6, 52.1, 70.2 및 81.3% 억제되었다(Fig. 5).

Kunisaki 등(27)은 DMA가 NDMA의 전구물질로서 가장 우수하고, 다음이 TMAO이며, TMA도 반응온도가 60 $^{\circ}$ C 이상일 때는 NDMA를 생성한다고 하였으며, Kawabata 등(28)은 DMA와 NaNO₂를 니트로소화시킨 결과 pH 3.6에서 가장 많은 양의 NDMA를 생성하며 아스코르브산에 의해 생성이 저해됨을 보고하였고, Fid-

dlr 등(29)은 제 4급 암모늄화합물인 choline, acetylcholine 등도 아질산염과 반응하여 NDMA를 생성할 수 있다고 보고한 바 있다.

본 실험에서도 어육속에 들어있는 DMA, TMAO 및 TMA 등이 첨가한 아질산염과 반응하여 NDMA가 생성된 것으로 추정되며, 아스코르브산 첨가로 NDMA의 생성이 억제되는 것으로 판단되었다.

모델계 실험에 의한 NDMA생성

NDMA는 Fig. 6과 같이 pH 3.8에서 생성량이 가장 많았고, pH 3.8을 전후하여 완만한 증감곡선을 보여 pH에 비교적 안정하였다. Marguardt 등(30)은 위내의 pH는 보통 때는 1.6~2.0이지만 음식물을 섭취했을 때는 3~4가 된다고 하였는데, 멸치젓의 NDMA생성 최적 pH는 위내의 pH와 유사하였다. 아스코르브산은 Fig. 7과 같이 첨가 농도가 높을수록 NDMA의 생성을 억제시켜 무첨가구에 비해 400mg/kg 첨가구에서는 56%, 3,200 mg/kg 첨가구에서는 90%의 억제효과가 있었다. Mirvish 등(31)이 아스코르브산의 NDMA 생성저해에 관하여 최초로 보고한 이후 생체계나 각종 식품 중에서의 나

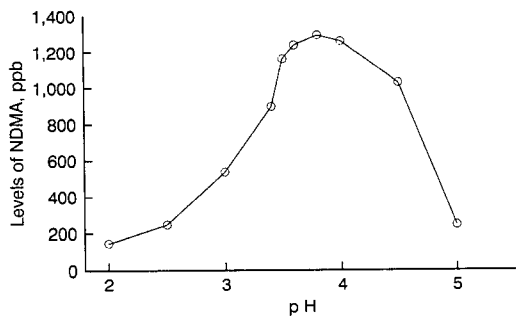


Fig. 6. Effect of pH on the formation of NDMA in salt-fermented anchovy.

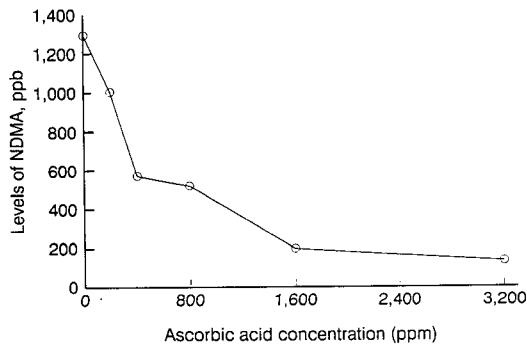


Fig. 7. Effect of addition of ascorbic acid on the formation of NDMA in salt-fermented anchovy.

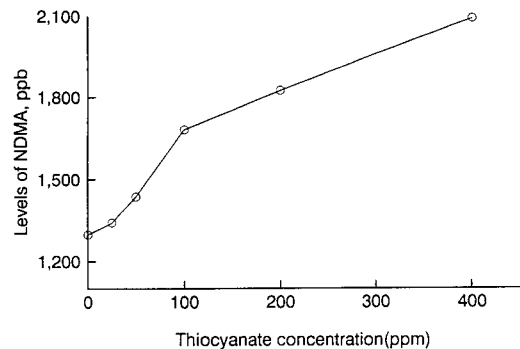


Fig. 8. Effect of addition of thiocyanate on the formation of NDMA in salt-fermented anchovy.

트로소화합물의 생성방지 및 저해기구에 대해 많은 연구가 진행되었으며, NDMA 생성저해기구는 대부분의 연구자들이(32-34) 아스코르브산은 아질산과 DMA 반응계 중의 NO₂를 감소시켜 NDMA의 생성을 억제시킨다고 설명하였다. Thiocyanate는 Fig. 8과 같이 첨가 농도가 높을수록 NDMA생성량을 더욱 증가시켰다. 아스코르브산 이외의 억제인자로는 α-tocopherol(35), sorbic acid(36), melanoidin(24), 채소 및 해조추출물(37,38), erythrobrate(34), hydroquinone(39), catechol(39), pyrrolidine(40), p-cresol(40) 및 cystein(40) 등을 들 수 있으며, 촉진인자로서는 thiocyanate 외에 phenol(39), guaiacol(39), resorcinol(39), catechin(41), p-nitrophenol(41) 및 gallic acid(42) 등을 들 수 있다. Tannenbaum 등(43,44)은 보통 사람의 타액에는 하루에 약 30mg의 thiocyanate가 분비되며, 이 물질은 제 2급 및 3급 아민의 니트로소화를 촉진시킨다고 하였다. 결과적으로 thiocyanate는 NA 전구물질들을 많이 함유하고 있는 것 갈류 등의 발효식품에서는 니트로소화합물의 생성촉진제로 작용할 우려가 크다 할 수 있겠다

요 약

멸치에 일정량의 식염, 아질산염, 질산염 및 아스코르브산을 첨가하여 숙성시키면서, NA생성에 미치는 영향에 대해 조사한 결과는 다음과 같다. pH는 담금 직후 7.1에서 숙성 110일 후 5.5로 산성화되었다. TMAO 질소는 숙성 중 감소한 반면, TMA 및 DMA질소는 증가하였다. 아질산염첨가구는 숙성 중 NDMA 함량이 증가하였고, 아스코르브산첨가구는 NDMA생성이 억제되었다. 모델계 실험 결과, 멸치젓의 니트로소화 최적 pH는 3.8이었고, 아스코르브산은 NDMA생성을 크게 억제시킨 반면 thiocyanate는 촉진시켰다. 본 실험 결

과, 멸치젓 자체에는 NDMA가 거의 검출되지 않았으나, 질산염이나 아질산염의 함량이 많은 물질과 함께 섭취된다면 위내에서 NDMA가 생성될 가능성이 충분한 것으로 판단되었다.

감사의 글

이 논문은 1993년도 한국학술진흥재단의 대학부설 연구소과제 연구비에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

문헌

- Magee, P. N. and Barnes, J. M. : The production of malignant primary hepatic tumors in the rat by feeding dimethylnitrosamine. *Br. J. Cancer*, **10**, 114(1956)
- Ender, F., Harve, G. N., Helgebostad, A., Koppang, N. and Brujins, E. : Isolation and identification of a hepatotoxic factor in herring meat produced from sodium nitrite preserved herring. *Naturwiss*, **51**, 637(1964)
- 성낙주, 양한철, 이주희 : 발효식품중의 N-nitrosamine에 관한 연구. 제 1보, 시판 것갈증의 N-nitrosamine. 경상대학교 논문집, **21**, 145(1982)
- 이재성 : 멸치젓의 질산염, 아질산염 및 질산아민의 분석. 한국식품과학회지, **14**, 184(1982)
- 김수현, 강순배, 이응호 : 자리젓중 N-nitrosamine 생성에 관한 연구. 한국영양식량학회지, **19**, 65(1990)
- 김수현, 이응호 : 김치 숙성중 N-nitrosamine의 생성요인에 관한 연구. 부산수산대학 박사학위 청구논문(1982)
- 김수현, 이응호, 河端俊治, 石橋亨, 遠藤陸和, 松居正己 : 김치숙성중 N-nitrosamine의 생성요인에 관한 연구. 한국영양식량학회지, **13**, 291(1984)
- 김수현, 현재석, 오창경, 오명철, 박제석, 강순배 : 멸치젓 첨가 김치 숙성중 제2급, 제3급 아민 및 제4급 암모늄화합물의 함량변화와 N-nitrosamine의 생성. 한국영양식량학회지, **23**, 704(1994)
- 성낙주, 양한철 : 굴비가공중 N-nitrosamine의 생성에 관한 연구. 고려대학교 박사학위 청구논문(1986)
- 임채영, 성낙주 : 고등어 염장중 N-nitroso 화합물의 생성에 대한 아질산염의 영향. 경상대학교 석사학위 청구논문(1994)
- 오창경, 김수현 : 고등어 염장중 N-nitrosamine 생성 및 N-nitrosodimethylamine의 돌연변이 유발성. 제주대학교 석사학위 청구논문(1988)
- 성낙주, 황외자, 이응호 : 한국재래식 간장의 니트로소 화합물에 관한 연구. 한국영양식량학회지, **17**, 125(1988)
- Sung, N. J., Klausner, K. A. and Hotchkiss, J. H. : Influence of nitrate, ascorbic acid and nitrate reductase microorganisms on N-nitrosamine formation during Korean-style soy sauce fermentation. *Food Additives and Contaminants*, **8**, 291(1991)
- 이수정, 성낙주 : 조리방법이 수산건제품중 N-nitrosamine의 생성에 미치는 영향. 경상대학교 석사학위 청구논문(1994)
- 日本藥學會編 : 衛生試驗法註解. 金原出版社, 東京, p.62 (1980)
- 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.A.O.A.C.*, **48**, 892 (1965)
- 山形誠 : 水産生物化学 · 食品學實驗書. 恒星社厚生閣版, 東京都, p.281(1974)
- Kawabata, T., Ishibashi, T. and Nakamura, M. : Studies on secondary amine in foods. (I) Modified Cu-dithiocarbamate colorimetric method for determination of secondary amines. *J. Food Hyg. Soc. Japan*, **14**, 31(1973)
- Hotchkiss, J. H., Barbour, J. F. and Scanlan, R. A. : Analysis of malted barley for N-nitrosodimethylamine. *J. Agric. Food Chem.*, **28**, 678(1980)
- Althorpe, J., Goddard, D. A., Sisson, D. J. and Telling, G. M. : The gas chromatographic determination of nitrosamines at the picogram level by conversion to their corresponding nitrosamines. *J. Chromatogr.*, **53**, 373 (1970)
- 大塚滋, 富永哲彦, 岡田文子, 加藤育代 : 水産物貯藏中のトリメチルアミンオキシド含量の變化, 鮮度判定法. 東洋食品工業短報, **8**, 313(1968)
- Takahashi, T. : Distribution of trimethylamine oxide in the piscine and molluscan muscle. *Bull. Jpn. Soc. Sci. Fish.*, **4**, 91(1935)
- Crosby, N. T. and Sawyer, R. : N-nitrosamines. A review of chemical and biological properties and their estimation in foodstuffs. *Advances in food research*, Academic press, Vol. 21, p.8(1976)
- 김진봉, 이동호, 염동민, 박진우, 도정룡, 박영호 : Glucose-아미노산계 maillard 반응생성물의 아질산염 소거작용. 한국식품과학회지, **20**, 453(1988)
- Krull, I. S., Goff, U., Silvergleid, A. and Fine, K. H. : N-nitroso compound contaminants in prescription and nonprescription drugs. *Arzneimittel Forsch*, **34**, 870 (1979)
- Lijinsky, W. : Reaction of drugs with nitrous acid as a source of carcinogenic nitrosamines. *Cancer Res.*, **34**, 255(1974)
- Kunisaki, N., Matsuura, H. and Hayashi, M. : A food-hygienical study on the formation of N-nitrosodimethylamine from trimethylamine-N-oxide and nitrite. *Bull. Japan Soc. Sci. Fish.*, **43**, 1287(1977)
- Kawabata, T., Shazuki, H. and Ishibashi, T. : Effect of ascorbic acid and on the formation of N-nitrosodimethylamine *in vitro*. *Bull. Japan Soc. Sci. Fish.*, **40**, 1251 (1974)
- Fiddler, W., Pensabene, J. W., Doerr, C. R. and Wasserman, A. E. : Formation of nitrosodimethylamine from naturally occurring quaternary ammonium compounds and tertiary amines. *Nature*, **236**, 307(1972)
- Marguardt, F., Rufino, R. and Weisburger, J. H. : On the etiology of gastric cancer. Mutagenicity of food extracts after incubation with nitrite. *Food Cosmet. Toxicol.*, **15**, 97(1977)
- Mirvish, S. S., Wallcave, L., Eagen, M. and Shubik, P. : Ascorbate-nitrite reaction. Possible means of blocking the formation of carcinogenic N-nitroso compounds. *Science*, **177**, 65(1972)

32. Fiddler, W., Pensabene, J. W., Piotrowsky, E. G., Phillips, J. G., Keating, J., Mergens, W. J. and Newmark, A. L. : Inhibition of formation of volatile nitrosamines in fried bacon by use of cure-solubilized alphas-tocopherol. *J. Agric. Food Chem.*, **26**, 653(1976)
33. Fiddler, W., Pensabene, J. W., Piotrowski, E. G., Doerr, R. C. and Wasserman, A. E. : Use of sodium ascorbate or erythrobrute to inhibit formation of N-nitrosodimethylamine in frankfurters. *J. Food Sci.*, **38**, 1084(1973)
34. Kamm, J. J., Dashiman, T., Conney, A. H. and Burns, J. J. : Protective effect of ascorbic acid on hepatotoxicity caused by sodium nitrite plus aminopyrine. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **70**, 747(1977)
35. Gray, J. I., Reddy, S. K., Price, J. F., Mandagere, A. and Wilkens, W. F. : Inhibition of N-nitrosamines in bacon. *Food Tech.*, **36**, 39(1982)
36. Tanaka, K., Chung, K. C., Hayatsu, H. and Kato, T. : Inhibition of nitrosamine formation *in vitro* by sorbic acid. *Food Cosmet. Toxicol.*, **16**, 209(1978)
37. 김동수, 안방원, 염동민, 이동호, 김선봉, 박영호 : 천연 식품 성분에 의한 발암성 니트로사민 생성인자 분해작용. 1. 야채추출물의 아질산염 분해작용. 한국수산학회지, **20**, 463(1987)
38. 김선봉, 안방원, 염동민, 이동호, 박영호, 김동수 : 천연 식품성분에 의한 발암성 니트로사민 생성인자 분해작용. 2. 해조추출물의 아질산염 분해작용. 한국수산학회지, **20**, 469(1987)
39. Cooney, R. V. and Ross, P. D. : N-nitrosation and N-nitration of morpholine by nitrogen dioxide in aqueous solution. Effects of vanillin and related phenols. *J. Agric. Food Chem.*, **35**, 789(1987)
40. Massey, R. C., Crews, C., Davis, R. and Mcweeny, D. J. : A study of the competitive nitrosations of pyrrolidine, ascorbic acid, cysteine and *p*-cresol in a protein-based model system. *J. Sci. Food Agric.*, **29**, 815(1978)
41. Pignatelli, B., Gereziat, J. C., Descotes, G. and Bartsch, H. : Catalysis of nitrosation *in vitro* and *in vivo* in rats by catechin and resorcinol and inhibition by chlorogenic acid. *Carcinogenesis*, **9**, 1045(1982)
42. Walker, E. A. and Pignatelli, B. : Effect of gallic acid on nitrosamine formation. *Nature*, **258**, 176(1975)
43. Tannenbaum, S. R., Sinskey, A. J. and Weisman, M. : Nitrite in human saliva. Its possible relationship to nitrosamine formation. *J. Nat. Cancer Inst.*, **53**, 79 (1974)
44. Tannenbaum, S. R., Sinskey, A. J. and Weisman, M. : N-nitroso compounds from the reaction of primary amine with nitrite and thiocyanate. *J. Nat. Cancer Inst.*, **60**, 251(1978)

(1997년 4월 7일 접수)