

멸치 젓갈 熟性中の dimethylamine의 生成

卞在亨* · 鄭甫泳* · 黃金小*

FORMATION OF DIMETHYLAMINE IN THE COURSE OF ANCHOVY FERMENTATION WITH SALT

Jae-Hyeung PYEUN · Bo-Young JEONG and Kum-Sho HWANG

Dimethylamine(DMA) is known as an origin compound of dimethylnitrosamine which is responsible for carcinogenesis. It has been also reported that relatively large amount of DMA is distributed in fish muscle, particularly in salted and fermented fish.

In this experiment, the degradation products of protein and trimethylaminoxide(TMAO) by the temperature conditions of 17°C and 27°C in the course of anchovy fermentation with 22% of salt were analysed, and the formation of DMA was discussed.

Protein-N decreased through the whole fermentation period in the conditions of 17°C and 27°C whereas amino-N increased proportionally to the decrease of protein-N, and the increasing rate of amino-N was remarkably faster at 27°C than at 17°C.

Trimethylamine(TMA) gradually increased with the decrease of TMAO till 69th day of fermentation, hereafter tended to slightly decrease.

It seemed that the difference in fermentation temperature affects on the formation of DMA and obviously on the variation of TMAO.

Both DMA and TMA content were inversely varied with the TMAO content. Correlation coefficient of DMA to TMAO in quantitative variation was shown -0.811 at 17°C and -0.865 at 27°C of fermentation temperature respectively.

The results suggested that the formation of DMA during fermentation of anchovy was attributed to the degradation of TMAO showing contributorial ratio of 0.66 at 17°C and 0.75 at 27°C respectively.

緒 言

Dimethylnitrosamine(DMNA)은 食品中에 흔히 分布하는 發癌性物質이라는 事實은 이미 잘 알려져 있으며(Barnes and Magee, 1954; Magee and Barnes, 1956; Magee and Hultin, 1962) 이 DMNA의 前驅物質은 2級 및 3級の amine類라고 報告되어 있다(Iwaida and Tsugo, 1969; Sakai and Tanimura, 1971; Sen, 1972).

2級 amine의 食品中の 分布 傾向을 보민(Tokunaga, 1970; Kawamura, *et al.*, 1971a; 1971b; Yim, *et al.*, 1973; Kim, 1973; Lee, *et al.*, 1974), 魚類中에는 다른 食品들에 比하여 廣範圍하게 分布되어 있을 뿐만 아니라, 量的으로도 많이 含有되어 있음을 알 수 있다.

그리고 魚類中에 含有되어 있는 2級 amine은 加工 함으로서 그 分布量이 增加하는 것 같다고 報告되어 있고(Ito, *et al.*, 1971), 특히 우리나라에서 많이 食

*釜山水産大學, National Fisheries University of Busan

用되고 있는 것들에도 2級 amine의 含量이 相當히 많았다는 報告(Yim, et al. 1973)는 注目を 끈다.

著者 등은 것들중의 2級 amine이 蛋白質 및 trimethylaminoxide(TMAO)의 分解와는 어떤 關係가 있는지를 檢討하고, 同時に 2級 amine의 生成 原因을 究明하기 위하여 本 實驗을 試圖하였다.

材料 및 方法

材料: 慶南 忠武近海에서 漁獲한 멸치(*Engraulis japonica*; 体長, 12~16cm; 体重, 20~26g)을 1976年 5月 22日에 忠武魚市場에서 購入하여 試料로 하였으며, 現地에서 即時 食鹽濃도가 22%로 되도록 鹽藏하고 600ml들이 유리瓶에 넣은 後, 實驗室로 運搬하고 各各 17°C와 27°C로 恒溫 貯藏하여 熟成시켰다. 熟成中の 것들 試料는 熟成 溫度別, 日程別로 막자사발에 取하여 充分히 磨碎하고 homogenizer로서 均質化하여 分析用 試料로 하였다.

① 總窒素: Semi-microkjeldahl法에 의하여 測定하였다.

② 蛋白質 窒素: Barnstein法(Hada and Hayashi, 1971)에 依하여 銅鹽으로 沈澱 分離한 純 蛋白質을 Semi-microkjeldahl法으로 測定하였다.

③ Trimethylamine(TMA): Beaty와 Gibbons의 法을 참치에 適用하여 測定한 Yamagata, et al. (1968)의 微量擴散法에 따라 測定하였다.

④ TMAO의 定量: Bystedt 등의 方法을 조금 改良한 Yamagata, et al. (1968)의 方法에 따라 測定하였다. 곧 磨碎 均質化한 것들 試料 2ml를 小型 試驗管에 取하여 1% trichlorotitan(TCT) 溶液 1ml를 加하고 充分히 混合한 後, 約 80°C의 水槽中에 試驗管 그대로 浸漬하여 TCT의 붉은 紫色이 없었질 때 까지 約 1~1.5分間 加熱하였다. 加熱 還元이 끝난 直後에 流水에서 冷却하고 그 1ml를 取하여 위의 TMA의 定量法으로 還元하여 生成한 TMA의 總量을 求하고, 이 값에서 처음에 存在 測定된 TMA量을 減算하여 TMAO의 還元에 依하여 생긴 TMA를 測定하고 이 값을 TMAO의 量으로 換算하였다.

⑤ 揮發性 鹽基窒素(VBN): Shewan(1969)에 依한 微量擴散法으로 測定하였다.

⑥ DMA: Kawabata, et al. (1973)에 의한 改良 Cu-dithiocarbamate法으로 測定하였다. 곧, 磨碎 均質化한 것들 試料 5g을 精拌하여 50ml의 定容 후에 스크에 取하고 充分히 攪拌하였다. 攪拌된 試料는 15分

間 放置하고 20% trichloroacetic acid(TCA) 5ml를 加하여 다시 잘 攪拌하고 다시 15分間 放置 濾過한 後에 濾液을 DMA 測定用 試料로 하였다. Dimethylamine (DMA)의 測定은 먼저 處理한 試料 濾液 5ml와 TCA 1ml를 分別알대기에 取하고 別途로 試料 濾液 5ml에 DMA-N(5μg/ml)-2% TCA 1ml를 取한 것을 마찬가지로 50ml의 分別알대기에 取하였다. 다음에 CS₂-CHCl₃, 混合 溶液 10ml, alkali 試藥 (40%의 特級 NaOH와 진한 特級의 NH₄OH의 1:1의 混合液) 0.2ml를 順次로 分別알대기에 添加하고 2分間 激烈히 振盪하였다. 다음에 銅 試藥 1ml를 添加하고 1分間 激烈하게 振盪한 後, 30% 酢酸 溶液 1ml를 添加하여, 數秒 振盪하고, 液의 分離를 위하여 靜置한다. 下層의 chloroform層을 試驗管에 取하고, 無水黃酸 소오다 0.4g을 加하여, 잘 흔들어서 脫水하고, 光電比色計(Beckman製, Model D)를 써서 435nm에서 吸光度를 測定하고 미리 같은 操作으로 標準 DMA(Wako製, 特級)에 대하여 濃度別로 測定한 檢曲曲線 (Fig. 1)에 對照하여 試料中の DMA의 量을 求하였다.

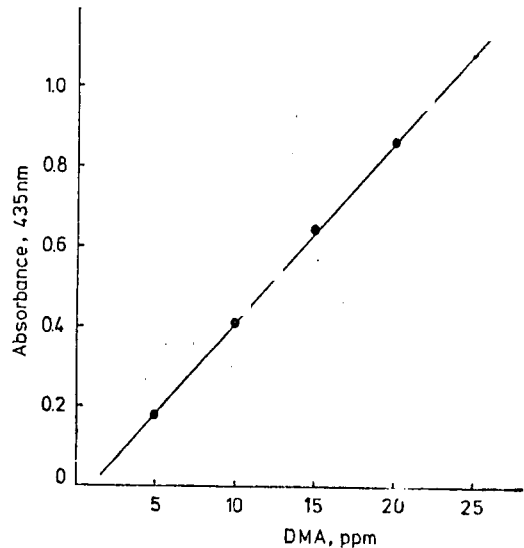


Fig. 1. Standard curve of authentic DMA-HCl solution.

結果 및 考察

생멸치를 食鹽濃度 22%, 溫度 17°C와 27°C에서 恒溫 貯藏하여 것들로 熟成시켰을 때의 熟成 日程別, 總窒素, 蛋白質 窒素, 遊離아미노酸 窒素 및 揮發性鹽基窒素를 測定한 結果를 17°C에 熟成시킨 것은 Table 1에,

멸치 젓갈 熟性中の dimethylamine의 生成

Table 1. Changes of Total-N, Protein-N, Amino-N and Volatile Basic-N in Anchovy during Fermentation at 17°C

N-compounds (mg%)	Days of Storage					
	Raw	9	16	23	30	39
Total-N	2,335.22	2,369.74	2,427.37	2,052.85	2,271.41	2,081.39
Protein-N	1,557.03	1,545.67	1,527.42	1,336.86	1,220.78	1,284.09
Amino-N	189.10	342.20	356.40	362.20	399.20	402.50
VBN	26.73	40.92	42.48	44.71	51.96	54.33
	49	59	69	79	89	109
	2,045.66	2,395.88	2,306.08	2,232.00	2,321.41	2,265.71
	1,200.83	1,013.43	1,123.41	1,064.91	1,155.98	1,072.20
	430.50	567.10	582.90	577.50	630.60	602.10
	53.93	67.16	80.53	68.68	70.50	75.62

Table 2. Changes of Total-N, Protein-N, Amino-N and Volatile Basic-N in Anchovy during Fermentation at 27°C

N-compounds (mg%)	Days of Storage					
	Raw	9	16	23	30	39
Total-N	2,335.22	2,080.38	2,112.24	2,328.36	2,171.28	2,359.98
Protein-N	1,557.03	1,514.92	1,137.42	1,124.53	1,068.12	1,059.44
Amino-N	189.10	388.20	481.80	564.30	574.40	651.20
VBN	26.73	42.15	51.44	56.40	61.49	74.64
	49	59	69	79	89	109
	2,210.49	2,384.24	2,296.47	2,028.96	2,116.50	2,292.63
	885.95	852.01	821.54	869.13	886.37	832.74
	714.40	756.40	832.10	745.50	703.50	777.30
	78.61	84.30	98.73	82.42	84.84	92.65

그리고 27°C에 熟成시킨 것은 Table 2에 區分表示하였다.

兩 表에서 總 窒素의 量은 大略 2,200mg로서 큰 變動이 없었으며 젓갈 熟成途中에 그 一部가 消失될 것도 豫想될 수 있지만 거의 無視할 程度에 지나지 않고 總窒素로서의 絕對量은 變化가 없는 結果이었다.

이와 같은 事實은 兩 溫度條件에서의 蛋白態窒素와 遊離아미노態窒素 및 揮發性鹽基窒素의 合을 總 窒素中の 比率로서 計算하여 보았을 때 熟成 全 期間에 걸쳐 約 75% 前後로서 큰 變動이 없었다는 事實로도 뒷받침이 된다.

兩 溫度의 熟成條件에서 特別 變動의 差異가 두드러

진 關係를 보이는 蛋白態窒素와 아미노態窒素의 變化를 分離하여 나타내면 Fig. 2와 같다. 蛋白態窒素는 熟成期間이 進行됨에 따라 17°C에서 熟成시킨 것은 比較的 緩慢하게 減少하였으나, 27°C에서 熟成시킨 것은 熟成 9日째부터 急激히 減少하였으며 以後 熟成期間이 進行됨에 따라서 漸次 緩慢하게 減少하여가는 結果임을 알 수 있다.

아미노態窒素는 蛋白態窒素의 減少와는 反比例의 關係로 增加하는 結果이 있으며, 原料 멸치의 肉蛋白質이 젓갈 熟成中에 分解되어 아미노酸이 生成되는 關係를 잘 나타내 주고 있다. 遊離 아미노態窒素의 生成量은 熟成溫度에 따라서 큰 影響을 받는다는 事實을 알 수

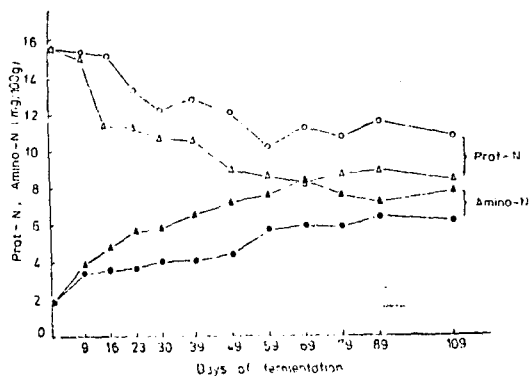


Fig. 2. Changes in Protein-N and Amino-N in fermented anchovy by the condition of fermentation temperature.

○—○ : fermented at 17°C
●—● : fermented at 17°C
△—△ : fermented at 27°C
▲—▲ : fermented at 27°C

있는데 大体로 熟成 17°C의 것은 極히 緩慢하게 增加하여 가는 結果임에 비추어 27°C에 熟成한 試料는 熟成 69日까지는 繼續하여 急激히 增加하다가 79日부터는 增減變動이 緩慢하게 不規則한 關係를 보였다. 別途로 行한 觀能檢査의 結果와 關連하여, 것갈의 熟成溫度로서는 17°C에 熟成한 것이 59日째, 그리고 27°C에 熟成한 것은 30日째 일때가 멸치 것갈로서 가장 알맞게 熟成된 맛을 보였다는 事實과, 그리고 17°C에서 59日間 熟成한 試料와 27°C에서 30日間 熟成한 試料의 아미노態 窒素의 含量이 570mg% 前後이었다는 事實은 興味를 끄는 結果이다. 이 結果는 Lee(1968)가 行한 食鹽濃度 別로 멸치 것갈을 熟成시키면서 遊離 아미노酸의 含量分布를 實驗한 報告와 比較하여 볼 때, 熟成溫度 20°C에는 20~25%의 食鹽을 添加하여 2個月以上의 熟成을 시키는 것이 알맞다는 結果와 비슷한 結果이다.

Fig. 3에는 멸치 것갈 熟成溫度와 日程別로 VBN과 TMA의 量의 變化를 나타내었다. VBN는 17°C와 27°C에 熟成시킨 것이, 熟成이 알맞다고 생각된 59日째와 30日째일 때가 함께 60mg%를 조금 上廻하는 量을

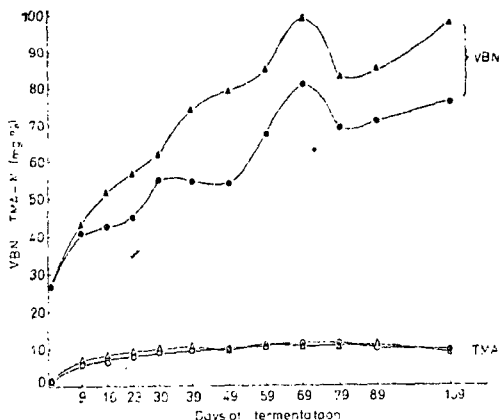


Fig. 3. Changes in VBN and TMA-N in fermented anchovy by the condition of fermentation temperature.

○—○ : fermented at 17°C
●—● : fermented at 17°C
△—△ : fermented at 27°C
▲—▲ : fermented at 27°C

보였고, 그 以後는 起伏을 보이면서 徐徐히 增加하는 變化를 보였다. 그리고 TMA의 量은 熟成溫度의 差異에 따른 影響이 적었으며 10mg% 以下の 含量으로 緩慢하게 增加하는 傾向이었으나, 熟成 30日 以後부터는 거의 一定 水準을 維持하였다. Tokunaga(1970)는 數種의 魚類筋肉을 血合肉과 普通肉으로 區分하여, 氷藏中에 TMA의 含量變化를 測定 報告하였는데, TMA의 含量은 氷藏 初期에 急速히 增加하며, 魚種에 따라 一定 水準에 達한 以後는 變動을 보이지 않는다고 하였으며, 또 Lee와Choe(1974)는 멸치 것갈을 熟成시키면서 微生物相과 窒素化合物의 含量分布를 關連하여 報告한 內容中에 TMA는 것갈熟成 約 10日後에 9mg%에 達하여 平衡은 이룬다고 하였는데, 이들 두 報告와 本 實驗中의 TMA의 含量變化와는 비슷한 結果임을 알 수 있다.

TMAO의 消失과 直接的으로 關係가 있는 것으로 判斷되어, 것갈熟成中의 TMAO와 DMA의 含量의 變化를 表로서 나타내면 Table 3, 4와 같다. 17°C에 熟

Table 3. Changes of TMAO, TMA and DMA in Anchovy during Fermentation at 17°C

Amine-N (mg%)	Days of Storage											
	Raw	9	16	23	30	39	49	59	69	79	89	109
TMAO	12.33	6.73	6.21	2.53	2.21	1.34	—	—	—	—	—	—
TMA	0.81	5.62	6.06	7.57	8.66	9.09	10.02	10.05	11.71	11.57	9.89	9.06
DMA	0.66	0.75	0.97	1.62	3.08	3.10	3.28	4.12	6.41	4.24	3.29	4.43
Total	13.80	13.10	13.24	11.27	13.95	13.53	13.30	14.17	18.12	15.81	13.18	13.49

Table 4. Changes of TMAO, TMA and DMA in Anchovy during Fermentation at 27°C

Amine-N (mg%)	Days of Storage											
	Raw	9	16	23	30	39	49	59	69	79	89	109
TMAO	12.33	5.52	3.09	0.37	—	—	—	—	—	—	—	—
TMA	0.81	7.30	8.22	9.56	10.11	10.92	9.52	10.24	10.77	10.39	9.98	8.70
DMA	0.66	0.77	1.89	2.55	3.16	3.73	4.18	4.73	3.34	3.36	3.23	3.51
Total	13.80	13.59	13.20	12.48	13.27	14.65	13.70	14.25	14.11	13.75	13.21	12.21

成시킨 젓갈은 TMAO가 39日以後에는 完全히 消失하여 없어졌고, 27°C에 熟成시킨 것은 23日以後에는 完全히 消失하여 (Table 3 및 Table 4), TMAO의 魚介類筋肉中の 死後 變化는 酵素에 의하여 일어난다고 한 報告(Kawabata, 1953; Yamada, 1968)에 비추어 TMAO의 分解에 關與하는 酵素도 一般의인 還元系酵素처럼 室溫 혹은 그보다 조금 높을 때 活性이 促進되는 것인지, 또 그 適溫은 어느 範圍이며, 酵素別 分解機構는 어떤 經路인지 앞으로 研究하여야 할 課題이다. 最近 Sakaguchi와 Kawai(1975a, 1975b)는 TMAO-還元酵素는 大腸菌의 膜에 結合하여 있는 酵素일 것이라고 推定하고 그 同定過程中的의 몇가지 實驗結果를 報告하였는데 이 研究는 TMAO의 酵素的 分解經路를 取扱한 것으로서 注目을 끈다.

TMA는 17°C와 27°C의 各 熟成溫度에서 함께 一定한 水準까지 增加하여 갔으나, 17°C에서 熟成시킨 것은 49日째에 10mg%에 達한데 比하여, 27°C에 熟成시킨 것은 30日째에 10mg%에 達하였다. 그리고 17°C에서 熟成시킨 것은 그 後에도 徐徐히 增加하여 79日째에는 가장 많은 量을 보였고 그 以後는 조금씩 減少하였는데, 27°C에서 熟成시킨 것은 69日째에 가장 많은 量에 達하였다가 그 以後는 徐徐히 減少하는 傾向을 보였다. TMA는 魚類의 鮮度判定과 關連하여 많이 報告되어 있는데, 特히 魚体中에 分布하는 TMA의 約 94%는 TMAO에 由來한다는 Beaty의 報告(Yamada, 1968)와 本實驗에서 TMAO의 消失과 TMA의 含量이 10mg%에 到達하는 熟成期間이 거의 一致되는 結果인 것으로 보며, 멸치 젓갈 熟成中の TMA의 由來는 TMAO일 것으로 믿어진다.

그러나 TMAO가 完全히 消失된 以後에도 TMA의 量은 조금씩 增加하여 갔는데 이것은 TMA의 生成이 반드시 TMAO에만 由來한다고는 볼 수 없는 結果로서 TMAO 以外에 TMA를 生成케 하는 原因物質은 무엇인지 疑問으로 남는다.

DMA는 生된치마에는 그 含量이 極히 낮았으나 熟成의 進行과 더불어 迅速히 增加하여 約 4mg% 前後

에 이른 以後부터는 큰 變動이 없었다.

TMAO와 TMA 및 DMA를 合한 값은 11.27~15.81mg%의 範圍內에서 不規則한 값을 보였으며, 大体로 13~14mg% 前後에 分布하는 傾向 이었다. 이 結果는 멸치 젓갈 熟成中の TMAO와 TMA 및 DMA가 成分의 分解生成의 相關 關係에 있는 原因物質인 것으로 推測되어 이들 成分에 대한 含量變化關係를 關連시켜 나타내면 Fig. 4 및 Fig. 5와 같다.

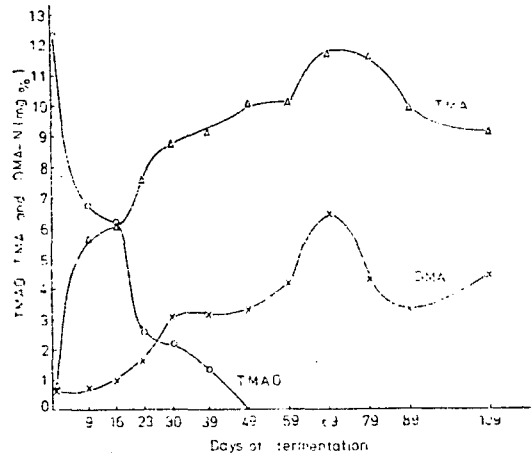


Fig. 4. Changes in TMAO, TMA, and DMA-N in fermented anchovy under the condition of fermentation at 17°C.

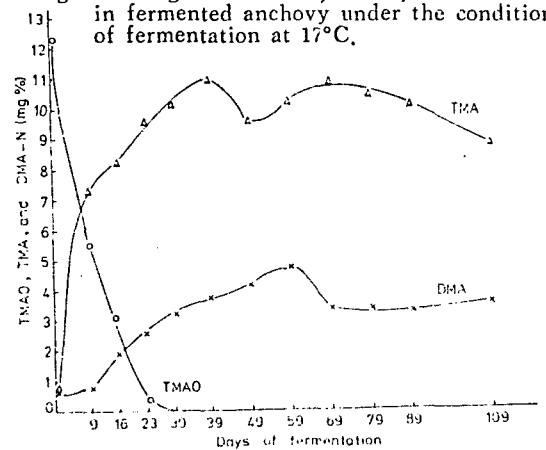


Fig. 5. Changes in TMAO, TMA, and DMA-N in fermented anchovy under the condition of fermentation at 27°C.

Fig. 4는 17°C에서 熟成시켰을 때의 關係인데, TMAO는 생멸치일 때는 12.33mg%이던 것이 熟成 23日째까지 急速히 減少하다가 그 以後는 減少速度가 조금 鈍化한 後 49日頃에는 完全히 消滅하여 버렸는데, 이에 反하여 TMA는 熟成 49日까지 繼續하여 急速히 增加하다가 그 以後는 緩慢한 變化를 보였으며, 熟成 69日과 79日에 異常으로 많은 含量을 보인 것은 注目할 點이었다.

DMA는 熟成 30日까지는 急激히 增加하여 갔으나 그 後부터는 큰 變化없이 一定한 水準을 보였으며, DMA 역시 熟成 69日에 異常으로 높은 값을 보인 것은 TMA의 含量이 이 때를 前後하여 높았다는 事實과 關連하여, 酵素基質系의 어떤 變化에 原因이 있는 것인지 特記할 點이다.

Fig. 5는 27°C에서 熟成시켰을 때의 TMAO, TMA 및 DMA의 成分變化關係인데, TMAO는 熟成 23日까지는 17°C에서 熟成시켰을 때 보다도 훨씬 迅速하게 減少하여 30日째에는 完全히 消滅하여 버린것을 알 수 있다. TMA는 熟成 39日까지 急速히 增加하다가 그 以後는 큰 變化를 보이지 않고 緩慢한 增減을 나타내었다. 한편 DMA는 熟成 59日까지 繼續하여 增加하다가 以後 69日에는 조금 減少한 後에 約 3.3mg% 附近에서 一定한 값을 維持하였다.

魚肉中の DMA와 TMA의 生成에 대하여 Tokunaga(1970)는 TMAO의 分解와 魚類의 血合肉과 普通肉을 區分하여 0°C에 28日間 貯藏하였을 때, 普通肉中の TMAO는 전혀 分解되지 않았으나, 꼭 같은 條件에서 血合肉에서는 急速히 分解가 進行되어 DMA 및 TMA가 生成되었다고 하여, 魚肉中の DMA와 TMA의 生成은 全的으로 TMAO의 分解에 起因한다고 하였다. Tomioka, et al. (1974)은 北洋명태(*Theragra chalcogramma*)의 幽門垂는 TMAO와 formaldehyde (FA)로 分解시키는 酵素能이 있다고 報告하고, 魚體의 死後에 筋肉中の TMA와 DMA의 生成은 TMAO의 分解에 由來한다고 報告하였으며, Reay와Shewan(1949)은 DMA를 生成하는 몇 種類의 菌株를 魚汁中에서 分離하여 TMAO含有培地에 接種하였을때 DMA가 生成하지 않았다는 事實에서 DMA의 生成母體는 TMAO가 아니라고 하였다.

本實驗에서는 Fig. 4, 5에서 TMAO와 TMA 및 DMA의 含量變化關係를 위의 報告들에 비추어 檢討하여 보았을 때, TMAO는 減少하는데도 TMA와 DMA는 逆比例로 增加한다는 結果이었으며, 따라서 TMA와 DMA는 TMAO의 分解와는 不可分의 關係

인 것으로 보인다.

이 關係를 檢討하기 위하여, 17°C 및 27°C에서 熟成시킨 멸치 것갈의 TMAO와 TMA, 그리고 TMAO와 DMA의 含量變化 關係를 回歸線으로 나타내면 各各 Fig. 6 및 Fig. 7과 같다.

Fig. 6은 TMAO와 TMA의 熟成溫度 17°C와 27°C일 때의 關係를 나타낸 回歸線인데, 17°C에서 熟成시킨 것은 TMAO의 量 X에 대한 TMA의 變化量 Y의 回歸式은 $Y=10.08-0.724X$, 그 相關係數는 $r=-0.989$ 이었고, 27°C에서 熟成시킨 것은 TMAO의 量 X에 대한 TMA의 變化量 Y의 回歸式은 $Y=10.45-0.746X$, 相關係數 $r=-0.967$ 로서 各各 質의 相關關係를 보였다.

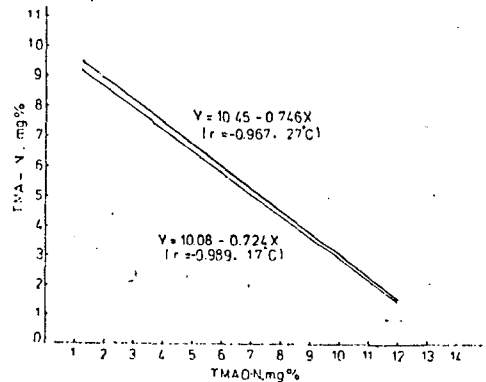


Fig. 6. Regression lines of relation between the content of TMAO-N and TMA-N in fermented anchovy by the temperature condition.

이 두 相關係數를 보아, 멸치 것갈 熟成中の TMAO의 TMA에로의 還元反應은 相當히 높은 信賴度로서 認知할 수 있었으며, 이 反應의 溫度에 따른 影響은 그 生成物에 비추어 적은 것으로 보였으나 17°C일 때가 相關係數는 더욱 높은 結果이었다.

다음 TMAO와 DMA의 關係를 回歸線으로 나타내면 Fig. 7과 같다. 먼저 熟成溫度 17°C일 때는 TMAO의 量 X에 대한 DMA의 變化量 Y의 回歸式은 $Y=2.86-0.222X$ 이었고, 그 相關係數 $r=-0.811$ 이었으며, 27°C일 때는 TMAO의 量 X에 대한 DMA의 變化量 Y의 回歸式은 $Y=3.60-0.154X$, 相關係數 $r=-0.865$ 로서 역시, 質의 相關關係를 보였다. 이 相關係數를 寄與率로서 나타내면 17°C일 때는 $r^2 \approx 0.66$, 27°C일 때는 $r^2 \approx 0.75$ 로서 멸치 것갈 熟成中の DMA의 生成原因은 TMAO의 分解와 密接한 關連이 있는 것으로 보였다.

Amano와 Yamada(1964)는 대구의 幽門垂를 試料

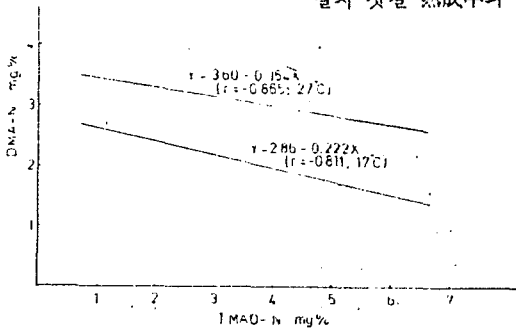


Fig. 7. Regression lines of relation between the content of TMAO-N and DMA-N in fermented anchovy by the temperature condition.

로 한 TMAO의 分解에 關한 實驗에서, FA와 DMA는 TMAO의 分解에 의하여 生成되는 것 같다고 하였고, 또 Yamada와 Amano(1965)는 北洋 명태의 幽門垂中의 FA와 DMA의 生成 條件에 關하여 實驗하고 특히 DMA는 溫度 26°C, 그리고 pH는 弱酸性 혹은 中性 일 때 가장 많이 生成된다고 報告하였으며, 또한 TMAO는 酸化-還元系酵素의 作用으로 FA와 DMA가 生物學的으로 形成될 수 있을 것이라고 하였다. 그리고 Yamada, et al. (1969)은 명태의 幽門垂로서 行한 實驗의 結果에 비추어 TMAO의 DMA와 FA에로의 生物學的인-變換에는 cofactor가 介入할 것이라고 發表하였다.

本 實驗中의 TMAO와 TMA 및 TMAO와 DMA의 分布關係에 비추어, TMAO의 減少 혹은 消滅은 TMA 및 DMA의 增加와는 有意的인 負의 相關係를 보였으며, 이 結果는 또 Table 3 및 Table 4에서 TMAO와 TMA 및 DMA의 含量이 TMAO의 減少 혹은 消滅과는 關係없이 거의 一定의 水準을 維持하였다는 事實에서 TMA 및 DMA의 原因物質은 TMAO인 것으로 推測되었다. 멸치 젓갈 熟成中에 生成한 TMA와 DMA의 生成機構가 TMAO의 酸化-還元系에 의한 것인지 또는 純粹한 化學的 變換이 그 原因인지는 더욱 研究하여 볼 課題이다.

要 約

魚類加工品中에 分布하는 2級 amine의 生成 原因을 究明하기 위한 研究의 一部로서, 멸치를 22%의 食鹽을 添加하여 17°C와 27°C의 溫度別로 熟成시키면서 熟成 日程別로 蛋白質과 TMAO의 分解生成物을 分析하여 2級 amine의 生成과 關係있는 몇가지 實驗結果를 얻었기에 報告한다.

蛋白質 窒素는 17°C와 27°C에서 熟成시켰을 때, 全熟成期間을 通하여 一律的으로 減少하는 傾向을 보였으나, 아미노態 窒素는 蛋白質 窒素의 減少에 反比例하여 增加하였으며, 이때 아미노態 窒素의 增加速度는 27°C에서 熟成한 것이 17°C에서 熟成한 것에 비하여 훨씬빨랐다.

TMA는 TMAO의 減少와 더불어 增加하여 갔으며 熟成 69일까지는 繼續 增加하다가 以後 徐徐히 減少하는 傾向을 보였다. 이때 溫度에 의한 差異는 보이지 않았다.

DMA는 17°C에서 熟成시켰을 때는 熟成 69일까지 繼續 增加하다가 以後 微微한 變化를 보였으며, 27°C에서 熟成시킨 것은 熟成 59일까지는 繼續 增加하다가 그 以後는 微微한 變化를 보였다.

DMA는 TMAO의 量의 變化에 비추어, 17°C에서 熟成시켰을 때는 相關係數 $r = -0.811$, 그리고 27°C에서 熟成시켰을 때는 相關係數 $r = -0.865$ 로서 各各 負의 相關係를 보였다.

멸치 젓갈 熟成中의 DMA의 生成原因은 그 寄與率이 17°C일 때 $r^2 = 0.66$, 27°C일 때는 $r^2 = 0.75$ 로서 TMAO의 分解와 密接한 關連이 있는 것으로 判斷되었다.

文 獻

Amano, K. and K. Yamada (1964): Formaldehyde formation from trimethylamine oxide by the action of pyloric caeca of cod. Bull. Japan. Soc. Sci. Fish., 30(8), 639-645. (In Japanese).

Barnes, J. M. and P. N. Magee (1954): Some toxic properties of dimethylamine. Brit. J. industr. Med., 11, 167.

Hada, J. and L. Hayashi (1971): Analysis of amino acid and protein. p.12. Kootansha, Tokyo (In Japanese).

Ito, Y., H. Sakada and A. Tanimura (1971): Studies on nitrosoamines in foods VII. Increment of secondary amines in foods by cooking or processing. J. Food. Hyg. Soc. Japan, 12 (5), 404-407 (In Japanese).

Iwaida, M. and T. Tsugo (1969): On the nitrosamines in foods. J. Food. Hyg. Soc. Japan., 10(2), 59-67 (In Japanese).

- Kawabada, T. (1953): Studies on the trimethylamine(I). Reduction of trimethylamine oxide in the dark muscle of pelagic migrating fish under aseptic condition. Bull. Japan. Soc. Sci. Fish., 19(4), 505—512(In Japanese).
- _____, 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. (In Japanese)
- Kawamura, T., K. Sakai, F. Miyazawa, H. Wada, Y. Ito and A. Tanimura (1971a): Studies on nitrosamines in foods(IV). Distribution of secondary amines in foods. J. Food. Hyg. Soc. Japan., 12(3), 192—197. (In Japanese)
- _____, (1971b): Studies on nitrosamines in foods(V). Distribution of secondary amines in foods(2). J. Food. Hyg. Soc. Japan., 12(6), 394—398(In Japanese).
- Kim, K. H. (1973): Studies on nitrosamines in foods(I). Distribution of secondary amines in raw marine fishes. Bull. Kyeung Hee Pharm. Sci., 1, 31—35(In Korean).
- Lee, J. G. and W. K. Choe (1974): Studies on the variation of microflora during the fermentation of anchovy, *Engraulis japonica*. Bull. Korean. Fish. Soc., 7(3), 105—114(In Korean).
- Lee, K. H. (1968): Studies on the digestion of fish protein. Bull. Pusan. Fish. Coll., 8(1), 51—57(In Korean).
- Magee, P. N. and J. M. Barnes (1956): The production of malignant primary hepatic tumors in the rat by feeding dimethylnitrosamine. Brit. J. Cancer., 10, 114.
- _____, and T. Hultin (1962): Toxic liver in jury and carcinogenesis, Methylation of proteins of rat-liver slices by dimethylnitrosamine *in vitro*. Biochem. J., 83, 106—114.
- Reay, C. A. and J. M. Shewan (1949): The formation of dimethylamine. Advances in Food Research., 2, pp. 371.
- Ryu, B. H., J. C. Lee and E. H. Lee (1974): Changes of dimethylamine(DMA) content in fish muscle during meat processing. Bull. Korean. Fish. Soc., 7(3), 115—120 (In Korean).
- Sakaguchi, M. and A. Kawai (1975a): Induction of trimethylamine N-oxide reductase in *Escherichia coli*. Bull. Japan. Soc. Fish., 41(6), 661—665.
- _____, (1975b): Trimethylamine N-oxide reductase. A membrane bound enzyme in *Escherichia coli*. Bull. Japan. Soc. Sci. Fish., 41(6), 707.
- Sakai, A. and A. Tanimura (1971): Studies on nitrosamines in foods(VIII). Nitrosamines detected in foods. J. Food. Hyg. Soc. Japan. 12 (6), 485—488(In Japanese).
- Sen, N. P. (1972): The evidence for the presence of meat products. *Fd. Cosmet. Toxicol.*, 10, 219.
- Shewan, J. M. (1969): The Conway method. *FAO Fish Rept.*, 81, 41—42.
- Tokunaka, T. (1970): Trimethylamine oxide and its decomposition in the bloody muscle of fish (II). Formation of DMA and TMA during storage. Bull. Japan. Soc. Sci. Fish., 36(5), 510—515(In Japanese).
- Tomioka, K., J. Ogushi and K. Endo (1974): Studies on dimethylamine in foods(II). Enzymatic formation of dimethylamine from trimethylamine oxide. Bull. Japan. Soc. Sci. Fish., 40(10), 1021—1026(In Japanese).
- Yamada, K. (1968): Post-mortem breakdown of trimethylamine oxide in fishes and marine invertebrates. Bull. Japan. Soc. Sci. Fish., 34(6), 541—551(In Japanese).
- _____, and K. Amano (1965): Studies on the biological formation of formaldehyde and dimethylamine in fish and shellfish-V. On the enzymatic formation in the pyloric caeca of Alaska pollack. Bull. Japan. Soc. Sci. Fish. 31(1), 60—64(In Japanese).
- _____, K. Harada and K. Amano (1969): Biological formation of formaldehyde and di-

- methylamine in fish and shellfish-Ⅷ. Requirement of cofactor in the enzyme system. Bull. Japan. Soc. Sci. Fish., 35(2), 227-231 (In Japanese).
- 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 (In Japanese).
- Yim, T. K., M. C. Yoon and S. P. Kwon(1973): Study on nitrosamines in foods(1). The distribution of secondary amines and nitrites. Korean. J. Food. Sci. Technol., 5(3), 169-173(In Korean).