

멸치젓 첨가 김치 숙성 중 제 2급, 제 3급 아민 및 제 4급 암모늄 화합물의 함량변화와 N-Nitrosamine의 생성

김수현[†] · 현재석* · 오창경 · 오명철 · 박제석 · 강순배**

[†]제주대학교 식품공학과

*제주전문대학 식품영양과

**제주도 보건환경연구원

Changes of Secondary, Tertiary Amines and Quarternary Ammonium Compounds, and Formation of N-Nitrosamine during Fermentation of Kimchi with Anchovy Sauce

Soo-Hyun Kim[†], Jae-Seok Hyon*, Chang-Kyung Oh, Myung-Cheol Oh,
Che-Seok Park and Soon-Bae Kang**

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

*Dept. of Food Nutrition and Science, Cheju Junior College, Cheju 690-140, Korea

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

Abstract

The changes of secondary and tertiary amines, and quaternary ammonium compounds, and the formation of N-nitrosamine during fermentation of Kimchi with anchovy was investigated. Nitrate-N decreased gradually during fermentation, while nitrite-N was in the lower level of detection limit. Secondary amine increased continuously during fermentation, and then increased sharply after 60 days of fermentation. TMA-N show a tiny change during fermentation, while TMAO-N slightly decreased. Betaine-N increased remarkably at the beginning of fermentation, and then decreased after 60 days. However, choline-N decreased at the beginning, and then increased after middle stage of fermentation. Creatinine-N show a tiny change during fermentation. N-nitrosamine was detected from a few at the beginning to 45µg/kg at the end of fermentation.

Key words : amine, choline, betaine, creatinine, N-nitrosamine

서 론

식생활 개선과 보건위생 향상에 따라 평균수명은 괄목하게 연장되고 있으나 이에 못지않게 식품 가공, 저장에 따라 발생하는 각종 유인성 유해물질과 공해요인은 인류보건상 커다란 문제점으로 제기되고 있다. 최근 인류 보건위생상 유해물질로 가장 큰 관심사가 되고 있는 것이 발암물질로서 자연식품 및 이의 가공과정에서 이들 물질의 생성 가능성에 대해서는 많은 연구가 이루어지고 있다¹⁻³⁾.

김치는 야채류에 젓갈류를 첨가하여 이용하기 때문

에 N-nitrosamine 생성에 필요한 전구물질의 원천을 풍부히 제공할 뿐만 아니라, 발효 숙성 중 미생물의 작용으로 복합요인들이 많이 수반되므로 이에 따른 종합적인 검토가 필요한 식품이다. 김치는 최근 공장에서 대량 생산체제로 국제화가 이루어지고 있기 때문에 안전성을 구가하기 위해 이에 대한 연구의 필요성이 절실하다.

우리의 전통식품에서 N-nitrosamine에 관한 연구로는 그의 전구물질인 질산염, 아질산염에 대한 보고가 있는 후, 김 등⁴⁾의 김치 숙성 중 N-nitrosamine의 생성요인에 관한 보고, Kim 등⁵⁾의 김치와 그에 첨가하는 젓갈류와 아질산염을 첨가하여 nitro화 시킨 후 생성되는 NDMA에 대한 vitamin C의 첨가효과, Sung 등⁶⁾의 한국

[†]To whom all correspondence should be addressed

간장 숙성 중 질산염 환원균과 질산염 및 vitamin C의 소장에 대한 보고, Kim과 Hotchkiss⁷⁾의 건조오징어를 시료로 한 비휘발성 nitrosamide의 분석법에 관한 보고 등이 있으나, 김치나 발효식품 중의 아민류, 특히 제 4급 암모늄염의 소장에 관한 연구는 아직 없는 실정이다.

특히 전보⁴⁾에 의하면 김치숙성 말기에 제 3급 아민은 감소추세가 멈추었음에도 불구하고 제 2급 아민함량이 계속 증가하는 경향을 보여, 이의 전구물질은 제 3급 아민 이외의 다른 원천 물질이 멸치젓 첨가 김치 중에 존재한다고 판단되었고, 이들은 제 4급 암모늄 화합물로 추정되었다.

따라서 멸치젓 첨가 김치의 제조, 숙성 중 N-nitrosamine의 전구물질인 질산염, 아질산염, 제 2급, 제 3급 아민 및 제 4급 암모늄염의 함량변화를 정량하여 상호관계를 검토하였다.

재료 및 방법

시료의 조제

제주시내 동문시장에서 구입한 배추, 멸치젓국 및 기타 부재료를 이용하여 실험실에서 Table 1과 같은 배합 비율로 시료용 김치를 제조한 후, 1L들이 광구병에 약 800g씩 넣어 4~6°C 냉장고에서 냉장저장하였으며, 김치 숙성 중 DMA의 원천과 N-nitrosamine의 전구물질들의 변화 및 N-nitrosamine 생성 여부를 10일 주기로 분석하였다.

수분, 염도 및 pH 측정

수분은 상압가열건조법, 염도는 염도계 (Prost-Tek Model SM-304, salt meter), pH는 혼합마쇄한 시료 10g에 증류수 10ml를 가하여 균질화한 후 pH 메타 (Fisher Model 603 pH meter)로 측정하였다.

질산염 및 아질산염의 정량

아질산염 질소는 石橋 등의 방법⁸⁾에 따라 정량하였으며, 질산염 질소는 森 등의 방법⁹⁾에 따라 정량하였다.

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

Materials	Control	with Anchovy sauce
Chinese cabbage	500	500
Red pepper powder	10	10
Garlic	10	10
Ginger	10	10
Anchovy sauce (ml)	50	50
3% Salt solution		

제 2급 아민, 제 3급 아민 질소의 정량

제 2급 아민인 DMA는 河瑞과 石橋에 의한 개량 Cu-dithiocarbamate법¹⁰⁾으로, 제 3급 아민인 TMA는 Hashimoto와 Okaichi의 방법¹¹⁾에 따라 정량하였으며, TMAO는 TMA를 정량한 후 환원후의 TMA량에서 환원전의 TMA량을 빼어 TMAO의 양을 산출하였다.

제 4급 암모늄 질소의 정량

Choline-N는 藤野의 방법¹²⁾, betaine-N는 Konosu와 Kasai의 방법¹³⁾, 그리고 총 creatinine-N는 佐藤과 福山の 방법¹⁴⁾에 따라 정량하였다

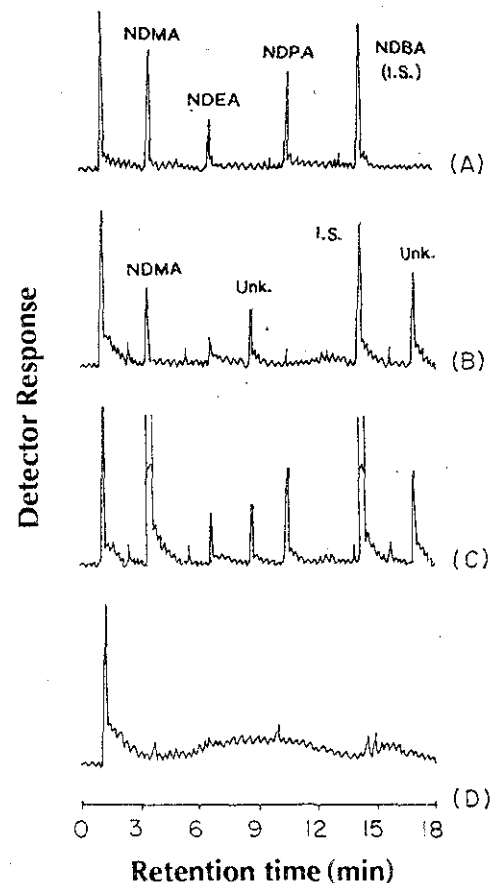


Fig. 1. Chromatograms of N-nitrosamines identified in Kimchi by GC-TEA.

- (A) Standard N-nitrosamines
 - (B) N-Nitrosamines detected in Kimchi extract
 - (C) N-Nitrosamines detected in Kimchi extract spiked standard N-nitrosamine
 - (D) N-Nitrosamines detected in Kimchi extract irradiated UV-light
- I. S., Internal standard ; Unk., Unknown.

N-nitrosamine의 정량

N-nitrosamine은 Howard 등의 방법을 개량한 河端 등의 방법¹³⁾에 따라 추출하여 GC-TEA (Perkin Elmer Sigma 2B)로 정량하였으며, 또한 Fig. 1과 같이 UV 조사법과 표준첨가법으로 N-nitrosamine을 동정, 확인하였다.

결과 및 고찰

수분, 염도 및 pH의 변화

Table 2에 김치 숙성 중 수분, 염도 및 pH의 변화를 나타내었다. 수분은 대조구 및 멸치젓 첨가구에서 각각 90~92% 및 87~89.8% 사이에서 거의 변화가 없었고, 염도도 숙성중에 거의 변화없이 대조구 및 멸치젓 첨가구에서 각각 2.3~2.61%, 3.25~3.75% 사이에서 경미한 변화를 보여 각 주기별로 사용된 시료들 간의 성분 차가 거의 없는 것으로 보아 시료 제조상의 문제점이나 각 주기별 및 시료 선택에 따른 영향은 없는 것으로 평가되었다.

pH는 대조구와 멸치젓 첨가구에서 각각 숙성초에 pH 6.08과 6.10이었고, 숙성 60일 경과시 모두 pH 4.5 전후로 감소하였다. Mirvish¹⁶⁾는 N-nitrosamine생성과

pH와의 관계에서, pH 3과 4 사이는 DMA와 아질산염의 반응속도가 최적조건이라 하였고, Smith와 Loepky¹⁷⁾는 pH 3~6에서 아질산염과 제 3급 아민은 온후하게 반응하여 N-nitrosamine을 생성한다 하였다. 위 결과로 본 때 본 시료는 숙성 60일 이후는 N-nitrosamine 생성에 적합한 pH 상태에 근접하고 있다.

질산염 질소와 아질산염 질소의 함량변화

질산염 질소의 함량변화는 Fig. 2에 나타내었다. 질산염 질소는 최초 290~315mg/kg이던 것이 숙성 90일 사이에 95~170mg/kg 까지 완만히 감소하여, 전보¹⁸⁾와 비슷한 결과이나, 절대량으로는 약간 낮은 값이었다. 그리고 아질산염 질소는 발효기간 중 검출한계 미만이었으며, 전보¹⁸⁾, 김 등¹⁶⁾ 및 신과 남궁¹⁹⁾이 보고한 배추의 아질산염 함량인 0~2.4ppm과 잘 일치하였다. 이상에서 보는 바와 같이 질산염 및 아질산염의 함량 변화 경향은 유사하나 절대량으로는 전보¹⁸⁾와는 상당한 차이를 보였는데 이는 원료의 서식환경에 따른 차이로 생각된다.

Hada와 Ogata²⁰⁾는 엽채류의 질산염 질소의 분포에 대한 보고에서 배추는 289~603mg/kg, 시금치는 500~1,850mg/kg 범위로 분포한다 하였고, 배추를 염지한 8일 후에는 350mg/kg 까지 완만히 증가하였으며, 아질산염은 검출한계 미만이었다고 보고하였다. 石館²¹⁾은 배추의 질산염 함량이 772~3,295mg/kg으로 시료에 따라 함량차가 크다 하였으며, 이 등²²⁾은 마늘의 질산염 함량은 2.9~35.1ppm이고, 고추가루의 질산염 함량은 4.1~17.7ppm으로 보고하였는데, 이는 Wolff와 Waserman²³⁾이 야채의 질산염은 질소비료의 과다 사용, 일조량 부족 또는 제조제 사용 등에 의해 다량으로 축적되는 경우가 있다는 보고와 상관관계가 있는 듯하다.

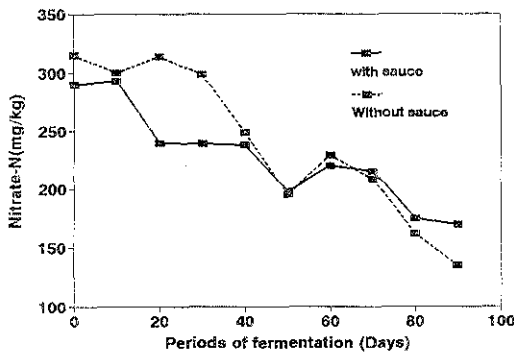


Fig. 2. Changes in nitrate-N during fermentation of Kimchi.

Table 2. Changes of moisture, salinity and pH during fermentation of Kimchi

(%)

Sample		Fermentation period (day)									
		0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
Moisture	V ^a	87.5	88.0	88.2	88.5	89.5	87.4	87.4	88.8	89.3	89.6
	C ^b	90.0	91.0	90.0	90.0	91.1	90.1	92.4	92.0	91.8	91.3
Salinity	A	3.52	3.60	3.65	3.71	3.65	3.50	3.33	3.25	3.41	3.45
	C	2.30	2.45	2.50	2.57	2.51	2.38	2.45	2.61	2.48	2.50
pH	A	6.10	6.08	5.68	5.26	5.38	5.35	6.67	4.27	4.26	4.36
	C	6.08	5.98	5.62	5.14	4.64	4.77	4.64	4.15	4.38	4.52

^aWith Anchovy sauce, ^bC, Control

제 2급 아민 질소의 함량변화

DMA-N의 함량변화는 Fig. 3에 나타내었다. DMA-N은 대조구에서 숙성 초기에서 60일에 이르기 까지 0.5~2.8mg/100g에서 완만한 변화를 보였으나, 숙성 70 일째 다소 상승하여 4.8mg/100g 수준에 이르러 숙성 말기 까지 유지되었다. 멸치젓 첨가구에서는 숙성초에 5.1mg/100g이었던 것이 숙성 30일 경과시 10.5mg/100g까지 상승하였으나, 40일째 약간 감소한 후 다시 급격히 상승하는 경향을 보여 저장말기에 26.7mg/100g 까지 이르렀다.

각 시료에서 나타난 제 2급 아민을 spectrophotometry 로 동정 확인하였을 때 표준 DMA의 최대 흡수파장 (435nm)과 멸치젓 첨가 시료의 것은 잘 일치하였으나, 대조구의 제 2급 파장 (412nm)은 일치하지 않아서 DMA 이외의 다른 종류의 제 2급 아민이라 판단되었다.

이상의 결과를 전보*의 멸치젓 김치와 비교해 보면 절대량이 있어서 큰 차이를 보이고 있으나 경향은 유사 하였으며, 특히 김치숙성 중반 이후에 제 2급 아민 함량이 급격히 상승되는 것을 재확인하였다. 김치에 따라 DMA의 함량 차를 보이는 것은 첨가된 멸치젓의 숙성도 차이 등에 기인되는 것이라 생각된다.

제 3급 아민 질소의 함량변화

Trimethylamine 질소(TMA-N)

TMA-N의 함량변화는 Fig. 3에 나타내었다. TMA-N은 대조시료에서 초기에 미량으로 (0.25mg/100g) 검출되었으나 30일 이후 전혀 검출되지 않았다. 멸치젓 첨가구는 초기에 1.50mg/100g이었던 것이 숙성 중반인 50일 전후에는 2.5mg/100g 수준에 이르렀고, 이후

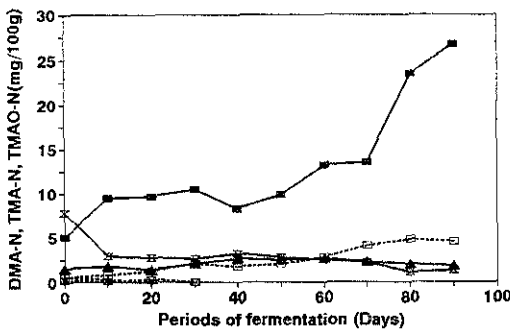


Fig. 3. Changes in DMA-N, TMA-N and TMAO-N during fermentation of Kimchi.

- DMA (with) - - - □ - - - DMA (without)
- ▲— TMA (with) - - - ○ - - - TMA (without)
- ▽— TMAO (with) - - - △ - - - TMAO (without)

다시 약간 감소하여 2.0mg/100g 수준에 머물렀다. 이상의 결과와 전보*의 멸치젓 김치시료와 비교해 볼 때, 숙성 중 함량변화 유형은 잘 일치하고 있으나, 절대량에서는 약 5~6배 이상의 높은 값을 보이고 있는데, 이는 김치제조시 원료로 사용된 멸치젓갈의 숙성 정도에 따른 차이와 김치 숙성에 관여하는 미생물상의 차이에 기인하는 것으로 추정된다.

Trimethylaminoxide 질소(TMAO-N)

TMAO-N의 함량변화는 Fig. 3에 나타내었다. TMAO-N은 대조시료에서는 숙성 초기에 흔적량 정도로 검출되었으나, 숙성 20일 부터는 전혀 검출되지 않았다. 멸치젓 첨가구에서는 초기에 7.8mg/100g이었던 것이 10일만에 2.8mg/100g으로 급격히 감소하였고, 이후 서서히 감소하여 숙성 말기에는 1.3mg/100g 수준에 이르러, DMA가 이 시기에 증가하는 것에는 직접적으로 관여하지 못하는 것으로 판단된다.

제 4급 암모늄 질소의 함량변화

Choline 질소(Choline-N)

김치숙성 중 choline-N의 함량변화는 Fig. 4에 나타내었다. Choline-N은 두 시료구 모두에서 거의 비슷한 경향으로 완만한 변화를 보였는데, 멸치젓 첨가구에서 숙성 60일 이후 70일 까지 급격히 증가하여 48.8mg/100g으로 나타났으며, 70일 이후 다시 감소하는 현상을 보였다. 멸치젓 첨가구와 대조구에서 뚜렷한 함량 차이를 보이고 있는 것은 인지질이나 choline 전구물질들이 함유되어 있는 멸치젓 첨가 영향으로 생각된다.

Choline-N은 멸치젓 첨가구에서 숙성 60일 경과시 상승하는 경향을 보이다가 70일 이후 90일 까지 적절적인 감소 현상을 보이고 있어서, 이는 choline과 acetylcholine은 산성조건에서 제 3급 아민인 2-dimethyl-

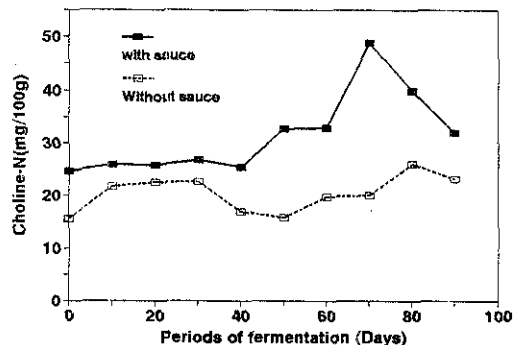


Fig. 4. Changes in choline-N during fermentation of Kimchi.

aminoethanol과 그의 acetate 유도체 등으로 분해되며, 이것은 다시 제 2급 아민으로 더욱 분해되어 NDMA를 생성할 수 있고²⁴⁾, 유리 choline은 betaine을 거쳐 제 3급 아민과 기타 저급화합물로 분해되어 *N*-nitrosamine이 형성될 가능성이 있다는 보고²⁵⁾에 비춰 볼 때, 이것들은 김치 발효중에 생성되는 여러 요인들이 공존하는 상황에서 복잡한 과정을 거쳐 betaine, 제 3급 아민 또는 제 2급 아민으로 상호전변되고 있다고 추정된다.

Betaine 질소(Betaine-N)

김치 숙성 중 betaine-N의 함량변화는 Fig. 5에 나타내었다. Betaine-N는 숙성 초에 대조구와 멸치젓 첨가구에서 각각 5.9 및 6.8mg/100g이었고, 10~40일 사이에 대조구에서 12.4~18.7mg/100g, 멸치젓 첨가구에서 15.8~20.3mg/100g으로 높은 값을 보이다가 숙성 50일 부터는 10mg/100g 전후로 급격히 떨어져 7~12mg/100g 수준을 유지하였다.

김치 숙성 초, 중기에 betaine-N 함량의 증가는 인지질의 분해산물인 choline이 산화되어 betaine을 생성시키는 것이 주요인의 하나로 보여지며²⁶⁾, 숙성 중기 이후에 다시 betaine-N 함량이 급격히 감소하는 것은 betaine이 dimethylglycine과 그의 methyl ester 등의 제 3급 아민으로 분해가 이루어지기 때문²⁴⁾이라고 생각된다. 그러나 숙성 40일 이후 급격한 감소를 보여, 그 이후 낮은 함량을 나타내는 것은 김치 숙성 50일 이후 DMA-N이 증가하는 것과 깊은 상관관계가 있는 것으로 판단된다.

Creatinine 질소(Creatinine-N)

김치숙성 중 creatinine-N의 함량변화는 Fig. 6에 나타내었다. Creatinine-N는 대조구는 5.2~8.0mg/100g 범위, 멸치젓 첨가구에서 9.2~13.9mg/100g 범위에서 변화하였으며, 전 숙성 기간 중 전체적인 함량에 있어서

는 큰 변화를 보이지 않고 있다. 멸치젓 첨가구가 대조구 김치 보다 높은 함량을 보이는 것은 creatinine이 동물성 식품에 많이 함유되어 있기 때문으로 판단되며, 차와 이²⁷⁾에 의하면 멸치젓인 경우 creatinine 함량이 숙성 초기에 370mg% 전후인 반면, 120일 경과시 367mg%이었고, 조기젓의 경우 숙성 초기에 285mg%에서 120일 경과시 334mg%로 발효중에 거의 변화가 없다는 결과와 일치하였으나 절대량에 있어서는 큰 차이가 있었다.

Druckery 등²⁸⁾과 Fiddler 등²⁹⁾에 의하면, creatinine과 creatine은 *N*-carboxyl-*N*-methylglycine을 걸쳐 탈 methyl화로 *N*-methylglycine으로 된 후, 아질산염과 반응하여 쥐 등에 식도암을 유발하는 *N*-nitrososarcosine 및 NDMA와 기타 *N*-nitrosamine을 생성할 수 있는 것으로 보고하고 있으나 위의 DMA-N의 변화 양상으로 볼 때, 김치 등의 야채 발효식품 숙성과정에서 creatinine은 *N*-nitrosamine형성에 관여하는 전구물질로서는 큰 영향을 미치지 못하고 있는 것으로 판단된다.

제 2급 아민, 제 3급 아민 및 제 4급 암모늄의 변화

종합적으로 고찰하여 DMA의 원천을 생각해 볼 때, DMA-N 함량이 숙성초기에 상승한 것은 TMAO-N의 감소와 상관관계가 깊고, 숙성 중기 이후에 상승한 것은 betaine-N의 감소현상이 이에 관여한 것으로 판단된다. 멸치젓 첨가 김치에서 DMA-N이 60일 이후부터 계속 증가하고 있는데, choline-N도 같은 양상으로 증가하였다가, 숙성 70일째 이후 감소하는 경향을 보이고 있다. 숙성 70일 이후 DMA-N의 급격한 증가(13.2mg/100g)와 choline-N의 급격한 감소와는 깊은 상관관계가 있는 것으로 보인다. Creatinine-N는 김치 숙성 후기의 DMA의 생성에는 직접적인 영향을 주지 않는 것으

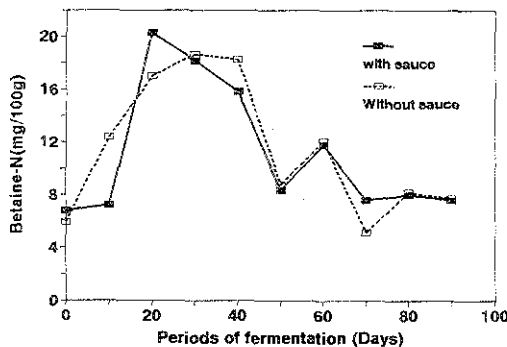


Fig. 5. Changes in betaine-N during fermentation of Kimchi.

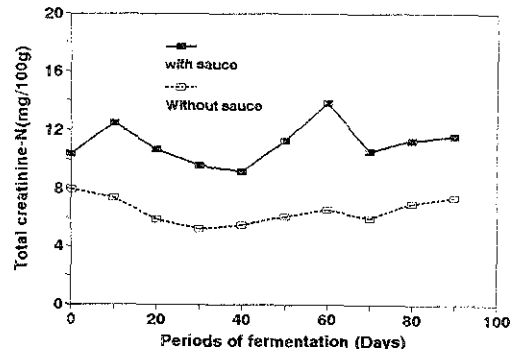


Fig. 6. Changes in ceratinine-N during fermentation of Kimchi.

로 사료된다.

이상의 결과로 부터 김치 숙성 중 계속 증가하는 DMA의 원천을 고찰해 볼 때, 숙성 초기에는 TMAO-N가, 그리고 중기에는 TMAO-N, TMA-N, betaine-N 및 choline-N가 DMA-N 생성 원천의 주체가 된다고 판단된다.

따라서 DMA-N의 원천으로는 제 4급 암모늄 화합물의 영향이 큰 것으로 판단되며, 수산발효식품 중에서는 N-nitrosamine의 전구물질로 제 4급 암모늄 화합물의 영향이 또한 크다고 생각된다.

N-nitrosamine 생성 및 vitamin C 첨가효과

김치 숙성 중 N-nitrosodimethylamine (NDMA)의 함량변화는 Fig. 7에 나타내었다. NDMA는 3~45µg/kg 수준으로 분석되었으며, N-nitrosodiethylamine (NDEA)도 멸치젓 첨가구의 60, 80 및 90일째 시료에서 혼적량으로 나타났다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 멸치젓 첨가구에서 숙성 40일까지는 10µg/kg 미만으로 나타난 반면, 60일 경과시 15µg/kg으로 약간 상승하였고, 이후 계속적으로 상승하여 80일 경과시 45µg/kg으로 최고치를 나타내었으며, 90일 경과시 다시 감소하여 20µg/kg 수준에 이르렀다. 이로써, 숙성 말기에 이룰수록 NDMA의 생성 가능성이 높아지고 있으며, 특히 냉장저장이라 하더라도 60일 이상이 넘을 경우에는 식용하지 않는 것이 좋을 것으로 판단된다. 이는 전보⁴⁾와는 다른 결과로서 김치제조용 원료의 생산지 및 숙성 등의 차이에서 오는 것이라 생각된다. 즉 질소비료의 사용량, 일조량 과부족, 제조제의 사용여부 등에 따라 질산염 축적량이 달라진다는 보고²³⁾와 같은 식물이라도 식물 개체에 따라 아질산염과 질산염 함량이 달라진다는 보고^{23,29)}, 또한 김치는 여러 재료를 이용하여 만들어지기 때문에 숙성 환경에 따라 관여하는 미생물이 다양하여 이와 같이 다소 다른 양상이 나타나는 것으로 해석되며,

이는 추후 더욱 규명되어야 하겠다.

대조구에서도 미량이 검출되었는데, Neurath 등²⁹⁾에 의하면 채소류에도 아민류가 미량 존재하고 있어서 이들이 미생물의 작용으로 생성된 것으로 생각되나, 이것 역시 추후 연구 규명이 필요하리라 생각된다.

요 약

멸치젓 첨가 김치 숙성 중 제 2급 및 제 3급, 제 4급 암모늄 화합물의 함량변화 및 N-nitrosamine 생성에 대해 연구한 결과를 요약하면 다음과 같다. 질산염 질소는 발효 숙성 중 대조구와 멸치젓 첨가구에서 점차적으로 증가하였으나, 아질산염을 검출한게 미만이었다. 제 2급 아민은 발효숙성 중 계속적으로 증가하다가 숙성 60일 이후에 급격히 증가하였다. TMA-N는 발효 중 거의 변화가 없는 반면, TMAO-N는 약간 감소하였다. Betaine-N는 숙성 초기에 상당히 증가한 반면 숙성 60일 이후 감소하였다. Choline-N는 숙성 초기에 감소하다가 중기에는 증가하였으며, 숙성 말기에는 다시 감소하는 현상을 보였다. Creatinine-N는 발효 숙성 중에 변화가 거의 없었다. N-Nitrosamine은 숙성 초기에 수 µg/kg에서 숙성 말기에 45µg/kg 까지 검출되었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 기초연구지원 (과제번호 901-044-2)에 의하여 수행한 연구 결과의 일부로 이에 깊이 감사드립니다.

문 헌

- Hotchkiss, J. H., Barbour, J. F. and Scanlan, R. A. : Analysis of malted barley for N-nitrosodimethylamine. *J. Agric. Food Chem.*, **28**, 678(1980)
- 김수현, 오창경 : 고등어 염장중 N-nitrosodimethylamine 생성 및 그의 전구물질들의 변화. 제주대학교 논문집, **36**, 309(1993)
- Wainwright, T., Slack, P. T. and Long, D. E. : N-Nitrosodimethylamine precursors in Malt. N-nitroso compounds. Occurrence and biological effects, Lyon, International Agency for Reaserch on Cancer., IARC Scientific Publication, No. 41, p.41 (1982)
- 김수현, 이용호, 河端俊治, 石橋亭, 遼藤隆和, 松居正己 : 김치 숙성중 N-nitrosamine의 생성요인에 관한 연구. 한국영양학회지, **13**, 292 (1984)
- Kim, S. H., Wishinok, J. S. and Tannenbaum, S. R. : Formation of N-nitrosodimethylamine in Korean sea-food sauce. *J. Agric. Food Chem.*, **33**, 17(1985)

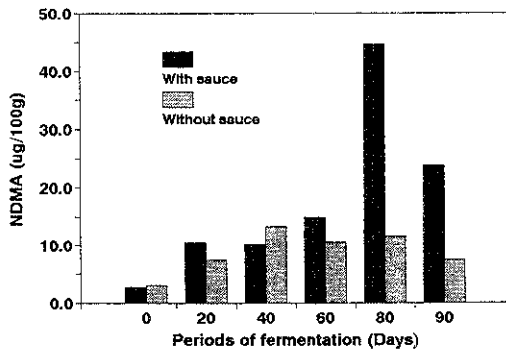


Fig. 7. Changes in NDMA during fermentation of Kimchi.

6. 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 Additive Contam.*, **8**, 291 (1991)
7. Kim, S. H. and Hotchkiss, J. H. : Analysis of dried squid nonvolatile *N*-nitrosamides by HPLC-potioyis chemiluminescence. *Acs, Symposium Seris No. 553, Nitrosamines & Related N-Nitroso Compounds Chemistry & Biochemistry. Chapter 39*, p. 355 (1993)
8. 石橋亭, 高畑京二, 田邊弘也, 河端俊治 : 食品中の微量亞硝酸の定量法. 日本食品衛生學會 第41回 學術發表會, p.39 (1981)
9. 森一雄, 山本泰男, 赤羽義章, 大藪末知 : 肉製品の鹽漬に關する研究. 日水誌, **38**, 1838 (1972)
10. 河端俊治, 石橋亭 : 第二級アミンの檢出と定量. 齋藤恒行, 内山均, 梅本滋, 河端俊 治編, 水産生物化學食品學實驗書, 恒星社厚生閣, 東京, p. 306 (1974)
11. Hashimoto, Y. and Okaichi, T. : On the determination of TMA and TMAO. A modification of the Dyer method. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, **23**, 269 (1957)
12. 藤野安彦 : 生化學實驗法 9. 脂質分析入門. 學會出版社センター, p.150 (1987)
13. Konosu, S. and Kasai, E. : Muscle extracts of aquatic animals-3 : On the method for determination of betaine and its content of some marine animals. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, **27**, 194 (1961)
14. 佐藤徳郎, 福山剛太郎 : 生化學領域における光電比色法(各論 2). 南江堂, 東京, p.102 (1958)
15. 河端俊治, 松居正己, 石橋亭 : 水産加工食品中 *N*-ニトロサミンに關する研究-II. 食品から *N*-ニトロサミンとくに *N*-ジメチルニトロサミンの檢出. 日本水産學會誌, **9**, 223 (1974)
16. Mirvish, S. S. : Kinetics of dimethylamine nitrosation in reaction to nitrosamine carcinogenesis. *J. Nat. Cancer Inst.*, **44**, 633 (1970)
17. Smith, P. A. and Loeppky, R. N. : Nitrosative cleavage of tertiary amines. *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 1147 (1967)
18. 김장량, 천석조, 박영호 : 과일 · 채소류의 질산염 및 아질산염 함량. 부산수산대학 연구보고, **24**, 129 (1984)
19. 신광순, 남궁석 : 채소 및 과일중 질산염과 아질산염의 축적에 관한 연구. 한국영양학회지, **10**, 111 (1977)
20. Hada, A. and Ogata, K. : Nitrate and nitrite contents in pickles of some vegetables. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, **26**, 6 (1979)
21. 石館守三 : 生活環境と發がん-大氣 · 水 · 食品-. 朝倉書店, 東京, p.49 (1979)
22. 이응호, 김세린, 전중균, 정숙현, 차용준, 김수현, 김경삼 : 시판 젓갈류와 채소류 중의 질산염 및 아질산염 함량. 한국수산학회지, **15**, 147 (1982)
23. Wolff, I. A. and Wasserman, A. E. : Nitrates, nitrites, and nitrosamines. *Science*, **177**, 15 (1972)
24. Fiddler, W., Pensabene, J. W., Doerr, C. R. and Wasserman, A. E. : Formation of *N*-nitrosodimethylamine from naturally occurring quaternary ammonium compounds and tertiary amines. *Nature*, **236**, 307 (1972)
25. Ishibashi, T., Kawabata, T. and Matsui, M. : Nitrosation of some asymmetric tertiary amine and quaternary ammonium compounds with nitrite or nitrogen dioxide gas. *Bull. Japan. Soc. Sci.*, **50**, 1425 (1984)
26. Johnston, J. J., Ghanbari, H. A., Wheeler, W. B. and Krik, J. R. : Lipid composition of brown shrimp. *J. Food Sci.*, **48**, 33 (1983)
27. 차용준, 이응호 : 저식염 수산발효식품의 가공에 관한 연구. 6. 저식염 멸치젓 및 조기젓의 정미성분. 한국수산학회지, **18**, 325 (1985)
28. Drukery, H., Preussermann, R., Ivankovis, S. and Schnahl, D. : Organotrope carcinogene wirkungen bei 65 verschiedenen *N*-notroso-verbindingen an BD-Ratten. *Z. Krebsforsch*, **69**, 103 (1967)
29. Neurath, G. B., Dunger, M., Pien, F. G., Anbrosius, D. and Schreiber, O. : Primary and secondary amines in the human environmental. *Fd. Cosmet. Toxicol.*, **15**, 275 (1977)

(1994년 5월 10일 접수)