

새우젓 숙성중 아질산염과 아스코르브산이 N-Nitrosamine의 생성에 미치는 영향

김정균 · 이수정* · 성낙주**

경상대학교 수산가공학과, *경상대학교 식품영양학과, **경상대학교 식품영양학과 · 농어촌개발연구소

Influence of Nitrite and Ascorbic acid on N-Nitrosamine Formation during the Fermentation of Salt-fermented Small Shrimp

Jeong-Gyun KIM, Soo-Jung LEE* and Nak-Ju SUNG**

Department of Marine Food Science and Technology, Gyeongsang National University, Tongyeong 650-160, Korea

*Department of Food and Nutrition, Gyeongsang National University, Chinju 660-701, Korea

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

The changes of contents of trimethylamine oxide nitrogen (TMAO-N), trimethylamine nitrogen (TMA-N), dimethylamine nitrogen (DMA-N), nitrite nitrogen (nitrite-N), nitrate nitrogen (nitrate-N) and N-nitrosamine (NA) of salt-fermented small shrimp were investigated during fermentation. The contents of TMAO-N decreased, while TMA-N and DMA-N increased during fermentation in all samples. Contents of nitrite-N decreased in the samples supplemented with sodium nitrite during fermentation, whereas the formation of N-nitrosodimethylamine (NDMA) increased. Treatment of ascorbic acid revealed inhibiting effect on NDMA formation compared with the control. The model system was used for the evaluation of ascorbic acid (inhibitor) or thiocyanate (promoter) on the formation of NDMA using salt-fermented small shrimp supplemented with sodium nitrite. The optimum pH for the formation of NDMA was 3.5, and ascorbic acid inhibited the formation of NDMA whereas thiocyanate promoted.

Key words : salt-fermented small shrimp, N-nitrosamine, ascorbic acid, nitrite

서 론

N-nitrosodimethylamine (NDMA)이 강력한 발암물질이라는 것을 Magee and Barnes (1956)가 최초로 보고한 이래, 병리학적 및 생화학적인 측면에서 니트로소 화합물에 관한 연구가 활발하게 이루어지게 되었다. Ender et al. (1964)은 아질산염이 첨가된 어분을 먹은 동물의 간장장애 원인물질이 NDMA라는 사실을 밝혔고, Oshima and Kawabata (1978)는 TMAO와 TMA로부터 NDMA가 생성되는 기구를 제시하였다. 니트로소화합물의 생성억제에 관한 연구로는 Mirvish et al. (1972)이 아스코르브산의 N-nitrosamine (NA) 생성억제능을 최초로 보고한 것을 계기로 많은 학자들 (Kawabata et al., 1973; Fan and Tannenbaum, 1973; Archer et al., 1975)이 억제제를 제시하기도 하였다. 우리나라 전통식품중 NA에 관한 연구로는 젓갈류에 대해서 Sung et al. (1982) 및 Kim et al. (1990)이, 김치류에 대해서는 Kim (1982), Kim et al. (1984, 1994)이, 염장 및 염건품에 대해서는 Sung (1986)

및 Lim (1994)이, 간장에 관한 연구로는 Sung et al. (1988, 1991)이, 수산 건제품에 관해서는 Lee (1994)의 연구 등이 있다. 그러나 우리나라에서 가장 많이 생산·소비되고 있는 새우젓에 대해 숙성중 NA의 생성과 억제에 미치는 pH, 질산염, 아질산염, 아스코르브산 및 thiocyanate 등의 영향을 종합적으로 연구한 보고는 거의 찾아볼 수 없다.

본 실험에서는 젓갈 제조시 대조구에 대하여 아질산염, 질산염 및 아스코르브산을 농도별로 첨가하여 숙성중 NA의 생성에 미치는 영향을 검토하였고, 동시에 NA의 전구물질인 질산염, 아질산염, TMAO, TMA 및 DMA 함량 등도 분석하였다.

재료 및 방법

재료

새우 (*Acetes chinensis*, 체장 0.8~1.2 cm)는 군산어판장에 서 구입하여 빙장 상태로 실험실로 운반한 후, Table 1

과 같이 첨가제를 배합 및 혼합하여 유리병에 넣고 밀봉한 다음 어두운 곳 ($18 \pm 2^\circ\text{C}$)에서 110일간 숙성시켰다. 숙성중 젓갈은 매일 1회씩 교반하여 주었고, 분석용시료는 일회 실험에 한 병의 젓갈을 전부 마쇄하여 폴리에틸렌 주머니에 넣어 동결저장하여 두고 일정량씩 실험에 사용하였다.

Table 1. Abbreviation and concentrations of food additives used

Sample codes	Additives ¹			
	Salt (%)	Nitrite ² (mg/kg)	Nitrate ³ (mg/kg)	Ascorbic acid ⁴ (mM)
Control	30	-	-	-
2-1	30	100	-	-
2-2	30	200	-	-
2-3	30	400	-	-
2-4	30	800	-	-
2-5	30	1,600	-	-
3-1	30	-	100	-
3-2	30	-	500	-
3-3	30	-	1,000	-
3-4	30	-	2,000	-
A-1	30	800	-	13
A-2	30	800	-	26
A-3	30	800	-	65
A-4	30	800	-	130

¹ ratio to the raw small shrimp

² added with sodium nitrite (special grade)

³ added with sodium nitrate (special grade)

⁴ added with L-ascorbic acid (special grade)

일반성분, pH, 휘발성염기질소 및 염도의 측정

수분은 상압가열건조법, 조단백질은 semi-micro Kjeldahl법, 조지방은 Soxhlet법, 회분은 건식회화법, 휘발성염기질소는 미량확산법 (日本厚生省, 1960), 염도는 Mohr법 (日本藥學會, 1980), pH는 원료에 10배량의 순수를 가하여 균질화시킨 다음 여과한 후 pH meter로 측정하였다.

질산염, 아질산염, TMAO, TMA 및 DMA질소의 정량, 질산염 및 아질산염질소는 Kamm et al. (1965)의 방법, TMAO 및 TMA질소는 山形 (1974)의 개량된 미량확산법, DMA질소는 Kawabata et al. (1973)에 의한 개량 Cu-dithiocarbamate법에 따라 정량하였다.

NA의 정량 및 동정

NA는 Hotchkiss et al. (1980)의 방법을 개량한 Sung et al. (1991)의 방법에 따라 수증기 증류하여 gas chromatography-thermal energy analyzer (GC-TEA)로 Table 2와

같은 조건으로 분석하였으며, 표준첨가법, UV 조사법 및 nitramine 생성유무 (Althorpe et al., 1970)로 동정·확인하였다. 즉 UV 조사법은 GC-TEA의 chromatogram상에서 NDMA로 추정되는 추출액에 대하여 3시간 30분 동안 UV를 조사한 후 시료 분석시와 동일한 조건으로 GC-TEA에 주입시켜 peak 소실의 유무를 확인하였으며, nitramine의 생성 유무는 10 ml 정용플라스크에 과산화수소 0.5 ml와 trifluoroacetic acid 2.5 ml를 냉장 온도에서 취한 다음 5분간 반응시킨 후, 상온에서 2~3분간 정치하였다가 DCM으로 정용하였다. 이어서 cap tube에 DCM 추출액 0.5ml와 상기 용액 0.15ml를 가하여 3시간 30분간 반응시킨 다음, 소량의 물을 가하고 잘 혼합하여 망초로 탈수시킨 것을 시료용액으로 하여 GC-TEA에 주입시켜 nitramine의 생성유무를 확인하였다.

Table 2. GC-TEA conditions for analysis of N-nitrosamine in salt-fermented small shrimp during its fermentation

Parameters	Conditions
Instrument	GC, Hewlett-Packard Model 5890 A TEA, Thermo Electron Corp., Model 543
Column	10ft×2 mm i. d. glass column
Packing material	10% Carbowax 20M/80~100 Chromosorb WHP
Flow rate & carrier gas	He, 25ml/min
Oven temp.	110~170°C, at 5°C/min
Injection temp.	180°C
Pyrolyzer temp.	550°C
Interface temp.	200°C
Cold trap temp.	-160°C
Analyzer pressure	1.9 torr
Chart speed	0.5 cm/min

NA 생성에 미치는 모델계 실험

pH의 영향은 숙성된 새우젓에 아질산염이 800 mg/kg 되도록 sodium nitrite (시약특급)를 첨가하고 pH를 1.5~5.0으로 조정한 후, 아스코르브산의 영향은 아질산염 800 mg/kg 및 L-ascorbic acid (시약특급) 400~3,200 mg/kg을 첨가한 후, Thiocyanate의 영향은 아질산염 800 mg/kg 및 sodium thiocyanate (시약특급) 25~400 mg/kg을 첨가한 후 각각 냉암소에서 3시간 정치시킨 다음 위의 방법 (Sung et al., 1991)에 따라 NDMA를 추출하고 GC-TEA로 정량하였다.

결과 및 고찰

원료의 일반성분 및 휘발성염기질소

원료의 일반성분은 Table 3과 같이 조단백질이 13.7%, 조지방과 회분이 각각 0.7 및 2.5%, 휘발성염기질소는 32.3 mg/100 g, 염도는 0.6%, pH는 8.3이었다.

Table 3. Chemical composition, pH, volatile basic nitrogen (VBN) and salinity of raw small shrimp

Moisture (g/100g)	Crude protein (g/100g)	Crude lipid (g/100g)	Ash (g/100g)	pH	VBN (mg/100g)	Salinity (%)
80.8	13.7	0.7	2.5	8.3	32.3	0.6

pH의 변화

새우젓 숙성중 pH는 전 시료가 담금직후 pH 8.1이었던 것이 숙성 110일 이후에는 pH 6.5로 산성화되었다.

TMAO 및 TMA질소의 변화

TMAO 및 TMA질소의 변화는 Table 4와 같이, 대조구의 경우, TMAO질소는 담금직후에 비해 숙성 110일 후에는 약 56% 감소한 반면 TMA질소는 약 2.2배로 증가하였다. 아질산염첨가구(2-1~2-5)는 대조구에 비해 TMAO 및 TMA질소의 증감속도가 느렸으며, 첨가농도가 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(2-4)에 비해 TMAO 및 TMA질소의 증감속도가 느렸다.

DMA질소의 변화

숙성중 DMA질소의 변화는 Table 5와 같이, 대조구는 담금직후 29.5 mg/kg이었으나 숙성 110일 후에는 약 15.2 배로 증가하였고, 아질산염첨가구(2-1~2-5)는 평균 9.4 배로 증가하여 대조구에 비해 증가속도가 느렸으며, 질산염첨가구(3-1~3-4)는 대조구와 아질산염첨가구의 증감속도로 증가하였다. 또한 아스코르브산첨가구(A-1~A-4)는 첨가농도가 높을수록 DMA의 생성은 억제되었다. Kim et al. (1984)은 멸치 및 새우젓을 첨가한 김치의 숙성중 DMA질소 함량을 측정된 결과, 멸치젓을 첨가한 김치는 담금직후 1.6 mg/kg이었던 것이 75일 후에는 약 44 mg/kg으로 증가하였고, 새우젓을 첨가한 김치는 약 1.9 mg/kg에서 약 37 mg/kg으로 증가한다고 보고하였으며, 또한 Kim et al. (1990)은 자리젓의 숙성중 DMA질소는 원료에 1.3 mg/kg이었던 것이 28일 후에는 7.8 mg/kg으로 급격히 증가한다고 하였다.

Table 4. Effect of nitrite, nitrate and ascorbic acid on the contents of TMAO-N and TMA-N of salt-fermented small shrimp during its fermentation (mg/100 g)

Sample codes*	Fermentation days						
	0	10	30	50	70	110	
Control	TMAO-N	228.5	204.5	183.8	141.4	122.5	100.4
	TMA-N	51.3	69.2	79.0	88.6	102.1	112.1
2-1	TMAO-N	228.4	205.1	184.2	142.8	123.2	101.4
	TMA-N	51.4	68.0	78.8	87.0	100.1	110.2
2-2	TMAO-N	227.3	207.3	185.2	143.9	124.4	105.3
	TMA-N	51.3	65.0	76.0	86.0	99.3	108.9
2-3	TMAO-N	228.7	206.2	186.0	144.4	126.2	108.1
	TMA-N	51.3	62.5	74.8	84.6	98.3	106.0
2-4	TMAO-N	227.2	209.6	188.2	146.0	127.4	110.6
	TMA-N	51.3	60.9	72.0	82.4	97.7	100.8
2-5	TMAO-N	228.0	211.5	190.4	147.5	121.8	117.7
	TMA-N	51.4	57.8	70.0	80.5	95.5	98.9
3-1	TMAO-N	227.9	203.4	182.9	140.1	122.7	99.0
	TMA-N	51.3	68.6	77.2	86.7	103.2	112.9
3-2	TMAO-N	227.2	204.5	184.3	141.5	121.8	99.1
	TMA-N	51.6	68.3	77.9	88.1	102.4	112.5
3-3	TMAO-N	228.7	203.3	185.1	140.0	122.2	100.4
	TMA-N	51.4	67.4	78.1	87.9	101.9	113.7
3-4	TMAO-N	227.8	204.5	182.3	141.2	120.4	100.6
	TMA-N	51.2	68.8	78.4	87.2	103.8	112.0
A-1	TMAO-N	227.2	214.6	192.2	147.7	129.9	108.6
	TMA-N	51.5	59.7	70.3	80.4	92.3	94.2
A-2	TMAO-N	226.0	217.2	194.6	149.5	131.5	110.6
	TMA-N	51.2	58.7	66.3	77.6	88.4	92.5
A-3	TMAO-N	228.1	219.4	197.9	151.2	133.3	114.4
	TMA-N	51.6	56.0	64.7	75.2	86.9	90.7
A-4	TMAO-N	227.9	221.6	201.1	154.3	135.3	118.3
	TMA-N	51.2	54.2	62.0	72.8	82.0	85.6

*refer to comment in Table 1

Table 5. Effect of nitrite, nitrate and ascorbic acid on the contents of DMA-N of salt-fermented small shrimp during its fermentation (mg/kg)

Sample codes*	Fermentation days					
	0	10	30	50	70	110
Control	29.5	111.8	213.0	317.0	358.6	451.2
2-1	28.2	88.5	110.4	211.8	232.2	314.8
2-2	29.0	89.2	130.6	180.9	211.2	313.9
2-3	28.2	89.8	129.7	179.6	210.8	263.4
2-4	29.0	79.1	129.0	169.1	190.8	242.9
2-5	29.8	78.5	118.9	149.0	180.6	232.5
3-1	28.0	110.2	212.4	314.2	347.3	439.1
3-2	29.0	105.3	210.5	304.4	349.8	437.7
3-3	29.1	102.1	210.3	294.5	344.8	420.5
3-4	29.4	100.5	190.2	292.4	341.5	418.6
A-1	29.2	72.2	121.1	154.1	170.8	218.7
A-2	29.1	66.4	113.9	140.1	157.4	188.4
A-3	29.3	60.5	95.2	114.4	127.2	159.8
A-4	29.0	55.5	80.3	90.2	104.4	125.6

* refer to comment in Table 1

질산염 및 아질산염질소의 변화

숙성중 질산염 및 아질산염질소의 변화는 Table 6과 같이, 대조구는 질산염 및 아질산염질소의 변화가 거의 없었고, 아질산염첨가구(2-1~2-5)는 아질산염질소가 담금직후에 비해 숙성 110일 후에는 약 26~42% 감소하였다. 질산염첨가구(3-1~3-4)는 질산염질소의 경우 숙성 10일에 큰 폭으로 감소하다가 숙성이 진행됨에 따라 서서히 감소하였고, 반면에 아질산염질소의 경우는 숙성중 계속 증가하였으며 특히 숙성 110일째에 그 증가폭이 컸다. 숙성중 아질산염질소의 감소요인은 아질산염이 아민과 반응하여 NA를 생성하거나 산화질소유도체로 계속해서 분해된 결과라 생각되며 (Sung, 1986), 질산염첨가구에서 질산염질소가 감소하고 아질산염질소가 증가하는 것은 새우젓에 존재하는 환원효소나 환원 세균에 의해

Table 6. Effect of nitrite, nitrate and ascorbic acid on the contents of nitrite-N and nitrate-N of salt-fermented small shrimp during its fermentation (mg/kg)

Sample codes*		Fermentation days					
		0	10	30	50	70	110
Control	NO ₃ -N	0.8	0.7	0.9	1.4	1.2	1.3
	NO ₂ -N	0.6	0.5	1.2	0.8	0.9	0.9
2-1	NO ₃ -N	0.8	1.0	1.2	0.9	1.1	1.5
	NO ₂ -N	88.5	61.9	58.8	56.5	52.4	51.3
2-2	NO ₃ -N	0.9	1.4	1.3	1.4	1.3	1.2
	NO ₂ -N	168.5	109.8	110.5	108.4	102.5	103.2
2-3	NO ₃ -N	0.9	1.2	1.1	1.2	1.2	1.3
	NO ₂ -N	435.5	236.1	240.8	232.1	225.4	237.1
2-4	NO ₃ -N	1.1	1.2	1.2	1.3	1.2	1.2
	NO ₂ -N	832.5	511.3	510.4	508.2	501.1	503.2
2-5	NO ₃ -N	1.2	1.4	1.6	1.1	1.4	1.7
	NO ₂ -N	1497.4	1054.9	1064.2	1042.8	1033.1	1003.5
3-1	NO ₃ -N	98.5	98.6	90.3	90.3	90.2	80.4
	NO ₂ -N	1.8	6.0	7.0	10.1	18.0	24.4
3-2	NO ₃ -N	496.5	494.8	471.4	470.5	471.0	365.2
	NO ₂ -N	2.4	9.4	16.1	20.2	25.2	38.9
3-3	NO ₃ -N	958.4	947.3	925.4	920.8	921.9	800.8
	NO ₂ -N	2.1	2.0	12.2	22.3	28.0	57.8
3-4	NO ₃ -N	1942.3	1892.9	1780.1	1777.7	1776.2	1760.5
	NO ₂ -N	3.2	7.4	12.6	22.3	29.7	85.3
A-1	NO ₃ -N	1.0	1.3	1.0	0.8	0.9	0.8
	NO ₂ -N	718.4	266.5	260.6	270.4	278.5	265.5
A-2	NO ₃ -N	0.8	0.5	0.6	0.8	0.8	0.6
	NO ₂ -N	718.3	191.5	205.8	200.4	203.2	209.4
A-3	NO ₃ -N	0.5	0.3	0.4	0.3	0.5	0.3
	NO ₂ -N	718.2	131.4	131.8	131.5	128.6	132.4
A-4	NO ₃ -N	0.4	0.4	0.3	0.4	0.4	0.3
	NO ₂ -N	716.4	58.4	53.2	55.4	52.3	56.2

*refer to comment in Table 1

환원되기 때문인 것으로 추정되었다 (Sung, 1986). 아스코르브산첨가구(A-1~A-4)는 무첨가구(2-4)에 비해 아질산염의 감소속도가 빠르고, 첨가농도가 높을수록 감소속도는 더욱 빨랐는데, 그 이유는 아스코르브산이 아질산염과 반응하여 dehydroascorbic acid를 생성하여 아질산이 소거되었기 때문으로 판단되었다 (Krull et al., 1979; Lijinsky, 1974).

NA의 검출 및 동정

새우젓에서는 NA중 NDMA만 검출되었으며, 그 chromatogram은 Fig. 1과 같이 표준물질의 retention time과 잘 일치하였다. 또한 검출된 NDMA를 3시간 30분 동안 UV를 조사한 결과 NDMA가 파괴되어 흔적만 보였는데, 이와 같은 현상으로 NDMA는 UV에 불안정함을 알 수 있었다. Fig. 2는 NDMA를 H₂O₂로 산화시킬 경우 NDMA의 일부가 소실되어 nitramine으로 전환되었음을 나타내고 있다. 따라서 GC-TEA chromatogram상에 NDMA로 추정되는 물질을 3가지 방법으로 동정한 결과, 새우젓에서 용출된 것은 모두 NDMA임을 확인할 수 있었다.



Fig. 1. GC-TEA chromatograms
 a. NDMA standard 540 ng/ml
 b. Fermented small shrimp
 c. UV light irradiated for 3.5 hr. from b.

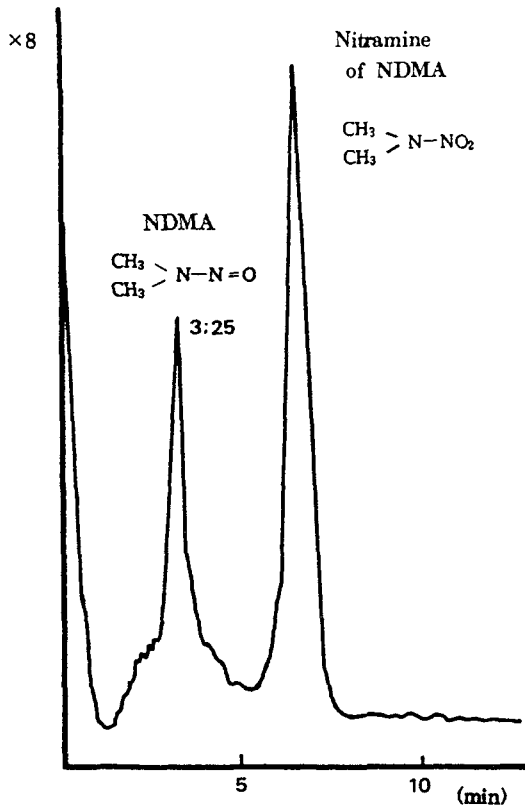


Fig. 2. GC-TEA chromatogram of NDMA and its nitramine

숙성중 NDMA의 변화

숙성중 NDMA의 변화는 Fig. 3과 같이, 대조구는 숙성 110일 후까지도 흔적량이었으며, 아질산염첨가구는 숙성 110일 후 아질산염 800 및 1,600 mg/kg 첨가구가 각각 60.6 및 90.8 μg/kg으로 증가하였다. 질산염농도가 높은 채소류를 섭취할 경우 타액중의 세균에 의해 아질산염의 형태로 위에 공급되기 때문에 (Harada et al., 1975; Tannenbaum et al., 1974) 아민함량이 많은 새우젓은 체내에서 NA의 생성 가능성이 충분하며, 또 젓갈은 그 자체만으로 섭취되기 보다는 김치류에 첨가하거나 양념 등을 첨가하여 다양한 형태로 섭취되므로 젓갈 이외의 성분과 반응하여 니트로소화를 일으킬 가능성이 매우 높다고 생각되었다. 질산염첨가구는 숙성 110일 후까지도 2.0 μg/kg 미만으로 검출되어, 질산염이 젓갈 숙성중 아질산염으로 환원되더라도 상당량의 아질산염이 생성되어야 니트로소화가 일어날 수 있는 것으로 생각되었다. 아스코르브산첨가구는 13, 26, 65 및 130 mM 첨가구가 숙성 110일 후 무첨가구에 비해 각각 46.7, 57.5, 88.1 및 93.2% 억제되었다 (Fig. 4).

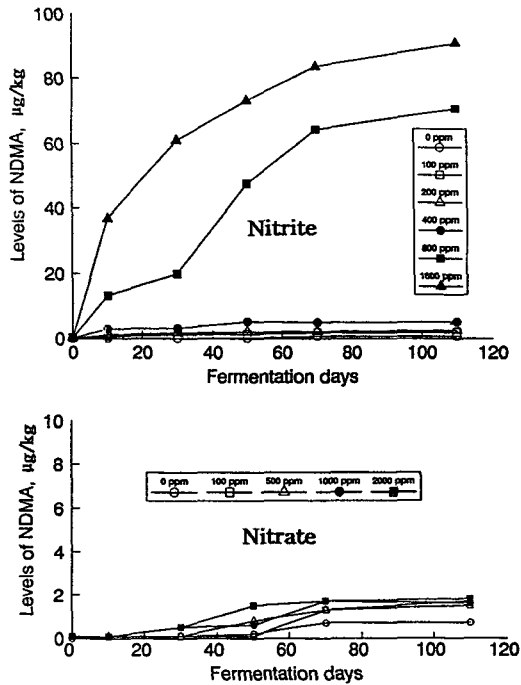


Fig. 3. Influence of nitrate and nitrite on NDMA formation during the fermentation of salt-fermented small shrimp.

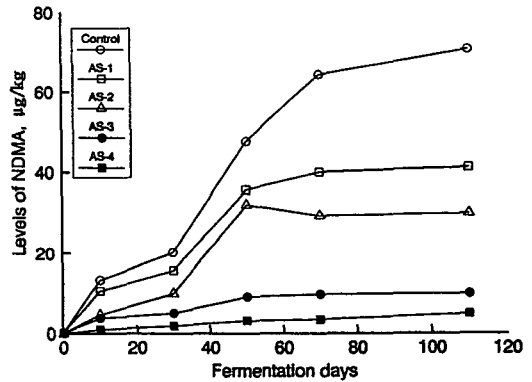


Fig. 4. Influence of ascorbic acid on NDMA formation during the fermentation of salt-fermented small shrimp.

모델계 실험에 의한 NDMA생성

NDMA는 Fig. 5와 같이 pH 3.5에서 생성량이 가장 많았고, pH 3.5 부근에서 NDMA의 증감이 급격하여 pH 변화에 매우 민감하였다. Mirvish (1975)는 pH 3.4가, Scanlan (1983)은 2.5~3.5가 NDMA생성 최적 pH라 하였으며, Marguardt et al. (1977)은 음식물 섭취 후 위내의 pH는 3~4가 된다고 하였는데, 이로 미루어 새우젓의

NDMA생성 최적 pH는 위내의 pH와 유사하기 때문에, 아질산 공급원이 되는 식품과 함께 새우젓을 섭취하면 위내에서 NDMA를 생성할 가능성이 높다고 생각되었다. 아스코르브산은 (Fig. 6) 첨가농도가 높을수록 NDMA의 생성을 억제시켜 무첨가구에 비해 400 mg/kg 첨가구에서는 약 32%, 3,200 mg/kg 첨가구에서는 약 93%의 억제효과가 있었다. Sung (1986)은 굴비제조시, Sung et al. (1988, 1991)은 간장제조시 아스코르브산을 첨가하여 제조할 경우 NA 생성이 억제되었다고 보고하여 본 실험의 결과와 일치하였다. Mirvish et al. (1972)이 아스코르브산의 NDMA 생성저해에 관하여 최초로 보고한 이후, Kawabata et al. (1973), Fan and Tannenbaum (1973), Archer et al. (1975) 등은 아스코르브산의 NA 생성억제에 대해, Fine et al. (1977), Fong and Chan (1973, 1976) 등은 아스코르브산의 NDMA 생성저해기구에 대해 보고하였다. Thiocyanate는 Fig. 7과 같이 첨가농도가 높을수록 NDMA 생성량을 더욱 증가시켰다. Tannenbaum et al. (1974, 1978)은 보통사람의 타액에는 하루에 약 30 mg의 thiocyanate가 분비되며, 이 물질은 제 2급 및 3급 아민의 니트로소화를 촉진시킨다고 하였다. 결과적으로 thiocyanate는 NA 전구물질들을 많이 함유하고 있는 것갈류 등의 발효식품에서는 니트로소화합물의 생성촉진제로 작용할 우려가 크다 할수 있겠다.

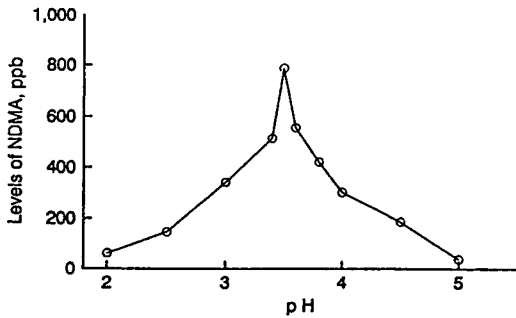


Fig. 5. Effect of pH on the formation of NDMA in salt-fermented small shrimp.

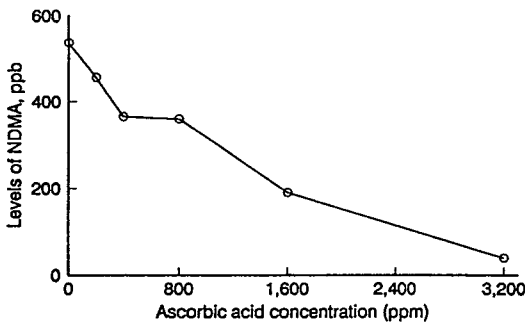


Fig. 6. Effect of addition of ascorbic acid on the formation of NDMA in salt-fermented small shrimp.

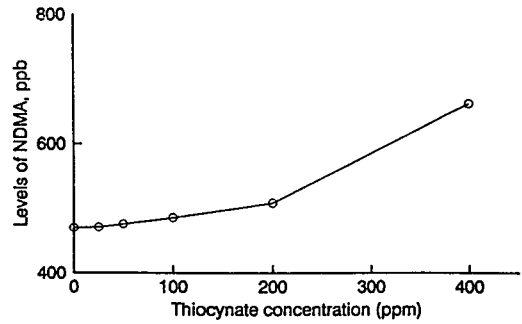


Fig. 7. Effect of addition of thiocyanate on the formation of NDMA in salt-fermented small shrimp.

요 약

새우에 일정량의 식염, 아질산염, 질산염 및 아스코르브산을 첨가하여 숙성시키면서, NA생성에 미치는 영향에 대해 조사한 결과는 다음과 같다. pH는 담금직후 8.1에서 숙성 110일 후 6.5로 산성화되었다. TMAO질소는 숙성중 감소한 반면, TMA 및 DMA질소는 증가하였다. 아질산염 첨가구는 숙성중 NDMA함량이 증가하였고, 아스코르브산첨가구는 NDMA생성이 억제되었다. 모델계실험 결과, 새우젓의 니트로소화 최적 pH는 3.5이었고, 아스코르브산은 NDMA생성을 크게 억제시킨 반면 thiocyanate는 촉진시켰다. 본 실험 결과, 새우젓 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.

참 고 문 헌

Althorpe J., D. A. Goddard, D. J. Sisson and G. M. Telling. 1970. The gas chromatographic determination of nitrosamines at the picogram level by conversion to their corresponding nitrosamines. *J. Chromatogr.*, 53, 373~374.

Archer M. C., S. R. Tannenbaum, T. Y. Fan and M. Weisman. 1975. Reaction of nitrite with ascorbate and its relation to nitrosamine formation. *J. Nat. Cancer Inse.*

- 54, 1203~1205.
- Ender F., G. N. Harve, A. Helgebostad, N. Koppang and E. Bruijns. 1964. Isolation and identification of a hepatotoxic factor in herring meat produced from sodium nitrite preserved herring. *Naturwiss*, 51, 637~638.
- Fan T. Y. and S. R. Tannenbaum. 1973. Factors influencing the rate of formation of nitrosomorpholine from morpholine and nitrite; Acceleration by thiocyanate and other anions. *J. Agric. Food Chem.*, 21, 237~240.
- Fine D. H., H. R. Ross, D. P. Rounbehler, A. Silvergleid and L. Song. 1977. Formation *in vivo* of volatile N-nitrosamines in man after ingestion of cooked bacon and spinach. *Nature*, 256, 753~755.
- Fong Y. Y. and W. C. Chan. 1973. Dimethylamine in Chinese marine salt fish. *Food Cosmet. Toxicol.*, 11, 841~845.
- Fong Y. Y. and W. C. Chan. 1976. Methods for limiting the content of dimethylnitrosamine in Chinese marine salt fish. *Food Cosmet. Toxicol.*, 14, 95~98.
- Harada M., M. Ishiwata, Y. Nakamura, A. Tanimura and M. Ishidate. 1975. Studies on *in vivo* formation of nitroso compounds (1) Changes of nitrite and nitrate concentrations in human saliva after ingestion of salted Chinese cabbage. *J. Food Hyg. Soc. Japan.*, 16, 11~18 (in Japanese).
- Hotchkiss J. H., J. F. Barbour and R. A. Scanlan. 1980. Analysis of malted barley for N-nitrosodimethylamine. *J. Agric. Food Chem.*, 28, 678~680.
- Kamm L., 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, 892~897.
- Kawabata T., T. Ishibashi and M. Nakamura. 1973. Studies on secondary amine in foods. (I) Modified Cu-dithiocarbamate colorimetric method for determination of secondary amines. *J. Food Hyg. Soc. Japan.*, 14, 31~34 (in Japanese).
- Kawabata T., M. Kurihara, M. Kasai and C. Yoshida. 1973. Formation of N-dimethylnitrosoamine in salted Alaska pollack roe products and a preventive method. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, 39, 883~889 (in Japanese).
- Kim S. H. 1982. Possibility of N-nitrosamine formation during fermentation of kimchi. Ph. D. Thesis, National Fisheries University of Pusan (in Korean).
- Kim S. H., J. S. Hyon, C. K. Oh, M. C. Oh, C. S. Park and S. B. Kang. 1994. Changes of secondary, tertiary amines and quaternary ammonium compounds, and formation of N-nitrosamine during fermentation of kimchi with anchovy sauce. *J. Korean Soc. Food Nutr.*, 23, 704~710 (in Korean).
- Kim S. H., S. B. Kang and E. H. Lee. 1990. Studies on the formation of N-nitrosamine in the salt-fermented damselfish *chormis notatus*. *J. Korean Soc. Food Nutr.*, 19, 65~72 (in Korean).
- Kim S. H., E. H. Lee, T. Kawabata, T. Ishibashi, T. Endo and M. Matsui. 1984. Possibility of N-nitrosamine formation during of fermentation of kimchi. *J. Korean Soc. Food Nutr.*, 13, 291~306 (in Korean).
- Krull I. S., U. Goff, A. Silvergleid. and K. H. Fine. 1979. N-nitroso compound contaminants in prescription and nonprescription drugs. *Arzneimittel Forsch*, 34, 870~874.
- Lee S. J. 1994. The effect of cooking methods on the formation of N-nitrosamine in the dried sea food products. MS. Thesis, Gyeongsang National University (in Korean).
- Lijinsky W. 1974. Reaction of drugs with nitrous acid as a source of carcinogenic nitrosamines. *Cancer Res.*, 34, 255~258.
- Lim C. Y. 1994. Influence of nitrite on the formation of N-nitroso compounds during storage of salted mackerel, *Scomber japonicus*. MS. Thesis, Gyeongsang National University (in Korean).
- Magee P. N. and J. M. Barnes. 1956. The production of malignant primary hepatic tumors in the rat by feeding dimethylnitrosamine. *Br. J. Cancer*, 10, 114~122.
- Marguardt F., R. Rufino and J. H. Weisburger. 1977. On the etiology of gastric cancer. Mutagenicity of food extracts after incubation with nitrite. *Food Cosmet. Toxicol.*, 15, 97~100.
- Mirvish S. S. 1975. Formation of N-nitroso compounds; chemistry, kinetics and *in vivo* occurrence. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 31, 325
- Mirvish S. S., L. Wallcave, M. Eagen and P. Shubik. 1972. Ascorbate-nitrite reaction; Possible means of blocking the formation of carcinogenic N-nitroso compounds. *Science*, 177, 65~68.
- Oshima H. and T. Kawabata. 1978. Mechanism of the N-nitrosodimethylamine formation from trimethylamine and trimethylamine oxide. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, 44, 77~81 (in Japanese).
- Scanlan R. A. 1983. Formation and occurrence of nitrosamines in food. *Cancer Res.*, 43, 2435~2440.
- Sung N. J. 1986. Studies on the N-nitrosamine formation in Yellow Corvenia during its processing. Ph. D. Thesis, Korea University (in Korean).
- Sung N. J., O. J. Whang and E. H. Lee. 1988. Studies on N-nitrosamine of korean ordinary soysauce. *J. Korean Soc. Food Nutr.*, 17, 125~135 (in Korean).
- Sung N. J., K. A. Klausner and J. H. Hotchkiss. 1991. Influence of nitrate, ascorbic acid and nitrate reductase microorganisms on N-nitrosamine formation during Korean-style soysauce fermentation. *Food Additives and Contaminants*, 8, 291~298.
- Sung N. J., H. C. Yang and J. H. Lee. 1982. Studies on N-nitrosamine in the fermented foods. 1. N-nitrosamine

- in the fermented fish. *J. of Gyeongsang Nat. Univ.*, 21, 145~150 (in Korean).
- Tannenbaum S. R., A. J. Sinskey and M. Weisman. 1974. Nitrite in human saliva : Its possible relationship to nitrosamine formation. *J. Nat. Cancer. Inst.*, 53, 79~84.
- Tannenbaum S. R. A. J. Sinskey and M. Weisman. 1978. N-nitroso compounds from the reaction of primary amine with nitrite and thiocyanate. *J. Nat. Cancer Inst.*, 60, 251.
- 日本厚生省編. 1960. 食品衛生検査指針. 3.揮發性鹽基窒素. pp. 13~16.
- 日本藥學會編. 1980. 衛生試驗法註解. 金原出版社. 東京. pp. 62~63.
- 山形誠. 1974. 水産生物化學・食品學實驗書. 恒星社厚生閣版. 東京都, 281~286.

1997년 4월 9일 접수

1997년 12월 23일 수리