

오징어젓 숙성 중 N-nitrosamine 생성에 관한 연구

김 성 수* · 오 창 경** · 오 명 철** · 송 대 진*** · 김 수 현***

Studies on the Formation of N-Nitrosamine during the Fermentation of Squid, *Sepiell maindroni*

Sung-Soo Kim*, Chang-Kyung Oh**, Myung-Cheol Oh**,
Dae-Jin Song*** and Soo-Hyun Kim***

ABSTRACT

Possibility of formation of carcinogenic *N*-nitrosamines and changes in their precursors during the fermentation of high salt-fermented squid, *Sepiell maindroni*, group with 20% of salt and low salt-fermented squid group with 10% of salt, 6% of ethanol, 6% of sorbitol and 0.5% of lactic acid were investigated. pH during the fermentation of squid changed in the ranges of 5.79 ~ 6.07 and 6.05 ~ 6.21 in low and high salt group, respectively. The contents of nitrite- and nitrate-*N* during the fermentation were in the ranges 0.75 ~ 1.04 and 1.22 ~ 1.42mg/kg, respectively. Trimethylamine(TMA) was continuously increased during the fermentation and showed 20.1 and 14.9mg% in high and low salt group after 140 days of the fermentation, respectively, while trimethylamine oxide(TMAO) was gradually increased from the beginning until the middle period of fermentation and then was again decreased. Dimethylamine(DMA) was continuously increased during the fermentation and showed 19.7 and 13.3mg/kg in high and low salt group after 140 days of the fermentation, respectively. *N*-nitrosamines in salt-fermented squid was detected only *N*-nitrosodimethylamine(NDMA), which its amount was trace in low salt group and 3.8ug/kg in high salt group on 40 days of the fermentation and then continuously increased in the ranges of 57.5 ~ 74.7μg/kg in both groups during the fermentation.

Key words : Nitrosamines, Nitrite, Nitrate, Dimethylamine, Trimethylamine, Trimethylamine oxide, Salt-fermented squid.

* 제주오리엔탈호텔
Cheju Oriental Hotel
** 제주대학교 대학원

Graduate School, Cheju Nat'l Univ
*** 제주대학교 식품공학과
Dept. of Food Sci. and Technol., Cheju Nat'l Univ.

I. 서 론

오징어는 우리 나라 근해에서 비교적 많이 어획되는 어종으로 오징어의 맛과 관련하여 중요한 역할을 하는 betaine과 trimethylamine oxide (TMAO) 함량이 높아 특유의 단맛을 준다.^(1~3) 이러한 오징어는 어획 후 생으로 섭취하거나 훈액이나 건조한 후 구워서 섭취하거나 또는 것갈로 가공하여 부식 및 김치 제조시에 부재료로서 애용되고 있다.

젓갈은 우리나라의 전통 수산 발효 식품으로서 독특한 풍미와 맛으로 인하여 예로부터 널리 애용되어 왔으나, 젓갈 제조시에는 20% 이상의 많은 식염이첨가에 따른 식염의 과다 섭취로 인하여 여러 성인병을 일으킬 수 있다⁽⁴⁾는 사실이 알려짐으로써 저식염 젓갈의 제조가 요구되고 있으며, 이에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다.^(5~11)

인류 보건위생상 큰 문제로 대두되고 있는 발암물질인 *N-nitrosamine*은 그 종류가 매우 많고 대부분이 발암성을 나타내며 저농도에서도 발암능이 있는 것으로 알려져 있다.^(12~17) 이러한 *N-nitrosamine*은 환경에서 생성될 가능성이 높을 뿐만 아니라 인류의 식생활과 밀접하게 관련되어 있는 어류와 육가공품, 주류, 건조식품, 발효식품 등의 많은 식품에 존재하고 있고 또한 제조 과정에서도 생성될 가능성이 높다.^(15~17) Dimethylamine(DMA)을 다량으로 함유하고 있는 식품과 다량의 아질산염을 동시에 섭취할 경우 위액의 산성 조건에서 nitro화되어 *N-nitrosodiethylamine*(NDMA)을 생성할 수 있고,⁽¹⁸⁾ 위액 산성 조건에서 타액 중의 아질산염과 식품을 통하여 섭취된 아민류가 반응하여 생체내에서 *N-nitrosamine*이 생성될 가능성이⁽¹⁹⁾ 높기 때문에 이에 대한 많은 관심이 있어야 하겠다.

발효식품에서의 *N-Nitrosamine*에 관한 국내 연구로는 成 등⁽¹⁶⁾의 발효식품 중의 *N-nitrosamine*에 관한 연구, 金 등⁽²⁰⁾의 김치 숙성 중 *N-nitrosamine*의 생성 요인에 관한 연

구, 成⁽²¹⁾의 굴비 가공 중 *N-nitrosamine*의 생성에 관한 연구, 金 등⁽²²⁾의 재래 간장덧 숙성 중 식염농도와 질산염 함량에 따른 *nitrosamine* 관련물질의 변화에 관한 연구, 金 등⁽²³⁾의 자리젓 중 *N-nitrosamine*의 생성에 관한 연구, 金과 吳⁽²⁴⁾의 고등어 염장 중 *N-nitrosamine* 생성에 관한 연구 등이 있다.

젓갈에는 *N-nitrosamine*의 전구물질인 각종 아민류와 암모늄 화합물들이 천연적으로 많은 양이 존재할 뿐만 아니라 해수에 의한 오염 및 식염의 첨가에 의한 아질산염의 존재는 젓갈의 숙성 중 *N-nitrosamine*의 생성 가능성성을 예측하게 하고 있으나 지금까지 이에 관한 연구도 이루어지지 않은 실정이다.

따라서 본 연구는 식염 10%에 솔비톨, 에탄올, 젖산 등의 부재료를 첨가한 저식염 오징어 젓과 재래식 방법에 따라서 식염 20%를 첨가한 고식염 오징어젓을 제조하여, 식품위생학적으로 크게 문제시되고 있는 *N-nitrosamines*의 생성 여부와 그의 전구물질인 질산염, 아질산염, TMAO-*N*, TMA-*N* 및 DMA-*N*의 함량 및 숙성 중 그들의 변화양상과 *N-nitrosamine* 생성과의 관계를 분석 검토하였다.

II. 재료 및 방법

2.1 실험재료

2.1.1 실험재료

제주도 근해에서 어획한 신선한 오징어 (*Sepiell maindroni*, 체중 1.0~1.3kg, 체장 25~30cm)를 제주시 수협공판장에서 구입한 후 즉시 실험실로 옮겨 실험 재료로 하였다.

2.2.2 시료의 조제

시료는 먼저 오징어의 내장과 비가식부를 제거한 후, 0.3×4cm의 크기로 잘라서 한 구는 재래식 방법에 따라 식염 20%를 첨가하였고 다른 한 구는 식염 10%, 젖산 0.5 %, sorbitol 6%, ethyl alcohol 6%를 첨가하여 젓갈을 제조한 후 1/1들이 유리병에 넣어 상온(17℃~21℃), 암소에

서 숙성시키면서 20일 주기로 임의로 1병씩을 꺼내어 혼합마쇄한 것을 분석용 시료로 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 수분, 염도, pH의 측정

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

2.2.2 질산염질소 및 아질산염질소의 정량

아질산염질소($\text{NO}_2\text{-N}$)는 石橋 등⁽²⁵⁾의 방법에 따라, 그리고 질산염질소($\text{NO}_3\text{-N}$)는 森 등⁽²⁶⁾의 방법에 따라 정량하였다.

2.2.3 Trimethylamine oxide-*N*(TMAO-*N*)와

Trimethylamine-*N*(TMA-*N*)의 정량

Dyer 법⁽²⁷⁾을 개량한 橋本과 畠市⁽²⁸⁾의 방법에 따라서 정량하였다.

2.2.4 Dimethylamine-*N*(DMA-*N*)의 정량

河端와 石橋⁽²⁹⁾에 의한 개량 Cu-dithiocarbamate 법으로 정량하였다.

2.2.5 *N*-Nitrosamines의 정량

Howard 등⁽³⁰⁾의 방법을 개량한 河端 등⁽³¹⁾의 방법에 따라 추출하여, Table 1의 조건으로 GC-TEA에 의하여 분석 정량하였다.

III. 결과 및 고찰

Table 1 Conditions for GC-TEA analysis of *N*-nitrosamine

GC	Type	Perkin Elmer Sigma 2B
	Column	Φ3mm x 2m Stainless column
	Packing materials	Carbowax 20M 10% on Chromosorb W(60~80mesh)
	Column temp.	150 °C
	Injection temp.	200 °C
TEA	Carrier gas	N_2 , 20ml/min
	Type	TEM TM Model 502A Analyzer
	Furnace	500 °C
	Cold trap	-130 °C
	Vacuum	1.8 torr

Table 2 Changes of salinity, moisture and pH during the fermentation of salted squid (%)

	Sample	Fermentation days						
		0	20	40	60	80	100	120
Moisture	L	66.0	66.1	65.9	66.4	66.5	66.3	65.9
	H	63.5	63.9	63.0	63.4	63.7	64.3	63.7
Salinity	L	6.8	6.6	6.7	6.9	7.0	6.9	6.8
	H	13.7	14.0	13.9	13.8	13.9	13.6	13.5
pH	L	5.79	5.98	5.80	6.01	6.04	6.00	6.07
	H	6.11	6.15	6.05	6.10	6.20	6.12	6.15

H : 20% salt; L : 10% salt + 0.5% lactic acid + 6% sorbitol + 6% ethanol.

3.1 수분, 염도, pH의 변화

오징어젓 숙성 중 수분, 염도, pH의 변화는 Table 2에 나타내었다.

전 숙성기간 중 수분함량은 식염 20%구가 63.0~64.3%, 10%구가 65.7~66.5% 사이에서 근소한 변화를 보였으며, 10%구가 20%구보다 수분함량이 2~3% 더 높게 나타났다. 염도는 식염 10%구에서 6.6~7.0, 20%구에서 13.5~14.0%로 안정한 변화를 보였다. 숙성 중 pH는 식염 10%구에서 5.79~6.07, 20%구에서 6.05~6.21 사이였고 10%구가 20%구보다 약간 낮게 나타났다. 10%구가 20%구보다 조금 더 산성을 띠는 것은 10%구에 첨가된 젖산의 영향으로 생각된다.

3.2 질산염질소 및 아질산염질소의 변화

오징어 염장 숙성 중 질산염질소 및 아질산염의 변화는 Fig. 1에 나타내었다.

아질산염질소는 숙성기간 전반에 걸쳐 식염 10%구에서 0.75~0.94mg/kg, 20%구에서 0.77~1.04mg/kg 사이에서 매우 근소한 변화만을 보였을 뿐 큰 차이는 없었으며 질산염질소도 10% 구에서 1.22~1.39mg/kg, 20%구에서 1.29~1.42mg/kg으로 아질산염질소와 마찬가지로 숙성 중 변화가 거의 없었다.

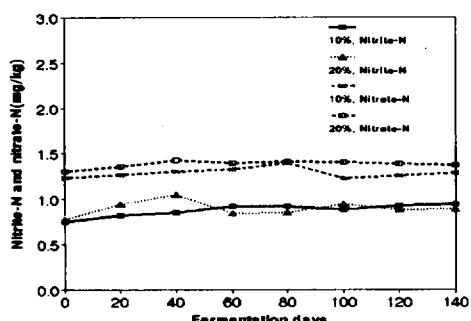


Fig. 1 Changes in nitrate-N and nitrite-N during the fermentation of salted squid (moisture and salt free basis).

李 등⁽³²⁾은 시판 젖갈류의 질산염질소와 아질

산염질소의 함량을 분석하여 질산염질소는 자리젓에 4.60~6.84mg/kg, 꿀뚜기젓에 2.13~13.8mg/kg, 멸치젓에 0.74~21.3mg/kg이었고 아질산염질소는 자리젓에서 불검출~0.08mg/kg, 새우젓에서 0.06~0.26mg/kg, 꿀뚜기젓에서 불검출~0.90mg/kg, 멸치젓에서 0.32~0.90mg/kg이라 하였으며, 文 등⁽³³⁾은 새우젓, 조개젓, 황새기젓, 염장명란젓에서 4.2~17.2mg/kg의 질산염질소와 흔적량~0.8mg/kg의 아질산염질소가 존재한다고 하였다. Fong과 Chan⁽³⁴⁾은 5종의 시판 염장어류 중에 6~40mg/kg의 질산염질소와 1~4mg/kg의 아질산염질소가 존재한다고 하였고, 또한 시판 식염 중에 17~40mg/kg 정도의 질산염질소가 있다고 하였다. 成⁽²¹⁾은 식염을 첨가하여 염장 또는 가공하는 식품에는 질산염의 흔입이 불가피하다고 하였고, 시판 식염 10개 시료 중의 아질산염질소와 질산염질소를 분석한 결과 각각 불검출~3.4mg/kg, 1.0~31.7mg/kg의 범위라고 하였다.

그리고 金 등⁽²³⁾은 자리젓 중의 질산염질소는 생시료에서 4.0mg/kg이던 것이 숙성 중에 계속 감소하여 숙성 65일에는 2.6mg/kg으로 감소하였고 아질산염질소는 생시료에서 불검출이던 것이 숙성 28일 후에는 흔적량을 나타냈다고 하였다. 그러나 본 연구에서는 상기의 보고들과 비교해 볼 때 질산염질소의 함량이 적은 편이었다.

3.3 TMAO-N 및 TMA-N의 변화

오징어 염장 중 TMA-N 및 TMAO-N의 변화는 Fig. 2에 나타내었다. TMAO-N는 숙성 중 완만하게 증가하여 식염 10%구는 숙성 60일과 80일 경에 40~41mg%로써 가장 높은 함량을 나타낸 이후 숙성 140일까지 계속 완만히 감소하여 최초 함량과 비슷한 27.6mg%이었으며, 20%구는 숙성 80일째에 44.5mg%로 최고치를 나타낸 후 숙성 120일부터 급격히 감소하여 140일째에는 20.5mg%로 감소하였다.

TMA-N은 최초 1.3mg%에서 10%구와 20%구 모두 발효가 진행됨에 따라 계속적으로 증가

하는 경향을 보였고 숙성 140일 후에 20%구는 20.1mg%로 15.5배, 10% 구는 14.9mg%로 11.5배 증가하였으며 숙성 120일 이후부터는 20%구가 10%구보다 증가하는 경향이 현저하였다.

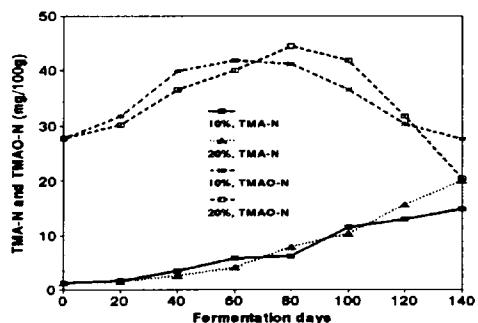


Fig. 2 Changes in TMA-N and TMAO-N during the fermentation of salted squid (moisture and salt free basis).

Yamagata 등⁽³⁵⁾은 어패류에 존재하는 TMAO는 사후 균육 중에 존재하는 환원효소나 세균이 분비한 효소에 의해 급격하게 TMA로 환원되며, 소량이지만 DMA나 formaldehyde도 함께 생성된다고 하였다. 大塚 등⁽³⁶⁾은 TMAO와 TMA의 함량변화는 서로 반비례적인 변화를 나타낸다고 하였으며, 鄭과 李⁽³⁷⁾도 새우젓 숙성 중 TMAO는 감소하고 TMA는 증가하는 경향을 나타낸다고 하였다. Takahashi⁽³⁸⁾는 오징어육에 TMA 질소가 5.1mg%, TMAO 질소가 70.0mg%이었던 것이 천일건조한 후에는 각각 30.0 및 7.3mg%로 증가 및 감소한다고 하였다.

그러나 본 연구에서는 숙성과 더불어 TMA 질소는 계속해서 증가한 반면 TMAO 질소는 감소하지 않고 오히려 숙성 80일까지 완만한 증가하는 경향을 나타냄으로써 상기의 보고들과는 조금 다른 양상을 보이고 있었는데, 成⁽²¹⁾은 굴비의 염장 저장 중 TMAO가 증가하는 현상에 대해서, betaine이 분해되어 TMAO로 된다고 추정하였고, Fiddler 등⁽³⁹⁾도 betaine이 분해되어 TMAO 등의 3급 아민을 형성한다고 보고하고 있어서 본 연구에서도 betaine의 일부가 숙성

중 분해되어 TMAO를 생성하였기 때문에 숙성 80일까지 TMAO가 완만히 증가한 것으로 생각되며, 이 후 숙성 말기까지 감소하는 현상은 betaine에 의해서 생성되는 TMAO의 양보다는 오히려 TMA 및 DMA로의 전환되는 것이 더 많았기 때문이라고 생각된다.

3.4 DMA-N의 변화

오징어 염장 숙성 중 DMA-N의 변화는 Fig. 3에 나타내었다.

숙성 중 DMA질소의 변화는 최초 1.1mg/kg에서 식염 10%와 20%구 모두 숙성이 진행됨에 따라서 숙성 140일까지 계속하여 증가하는 경향을 보였으며, 숙성 80일까지는 10%구가 20%구보다 증가폭이 더 높았다. 그 후 10%구는 매우 완만하게 증가하였으나, 20%구는 숙성 100일부터 급격히 증가하여 숙성 140일에는 20%구가 19.7mg/kg으로 10%구의 13.3mg/kg보다 6.4mg/kg나 함량이 더 높았다.

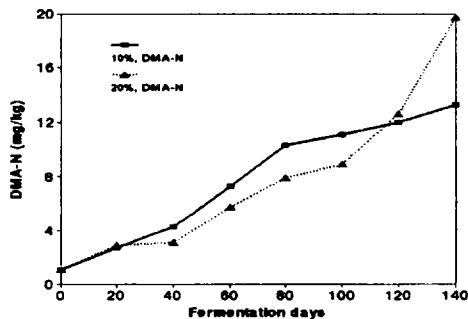


Fig. 3 Changes in DMA-N during the fermentation of salted squid (moisture and salt free basis).

Kawamura 등⁽⁴⁰⁾은 신선한 어패류를 굽거나 염장하면 제2급 아민이 훨씬 더 증가하였고, 염장연어에 12.1mg/kg, 염장오징어에 86.8mg/kg, 염장다랑어에 51.3mg/kg이었다고 보고하였고, Pyeun 등⁽⁴¹⁾도 멸치젓 숙성 중 DMA가 생시료의 6.6mg/kg에서 숙성 중 계속해서 증가하여 숙성 109일 후에는 44.3mg/kg으로 증가한다고 하

였다. 그리고任等⁽⁴²⁾은 식품 중의 nitrosamine에 관한 연구에서 6종의 것갈 중에 혼적량~21.8 mg/kg의 제2급 아민이 검출되었으며, 특히 명란젓과 황새기젓에 많아 각각 21.80 및 10.48 mg/kg이었고, 생선류에서는 0.15~5.60mg/kg이었던 것이 생선 통조림에는 혼적량~19.40 mg/kg으로 4~10배 증가했다고 보고하였다. 본 연구에서도 숙성이 진행됨에 따라 계속하여 DMA가 증가하였다. 한편 식염 10%구가 20% 구 보다 증가율이 적은 이유는 10%구에 첨가된 부재료들의 영향인 것으로 생각된다.

3.5 N-Nitrosamine의 생성 및 숙성 중의 변화

본 연구에 사용된 오징어젓에서는 NDMA만이 검출되었으며(Fig. 4), 오징어 염장 숙성 중 NDMA의 변화는 Fig. 5에 나타내었다.

생시료 및 숙성 초기에는 NDMA가 검출되지 않았으나 숙성 40일부터 식염 10%구에서 혼적량, 20%구에서 3.8μg/kg이 검출되기 시작하여, 숙성 60일에는 10%구에서 40.1μg/kg, 20%구에

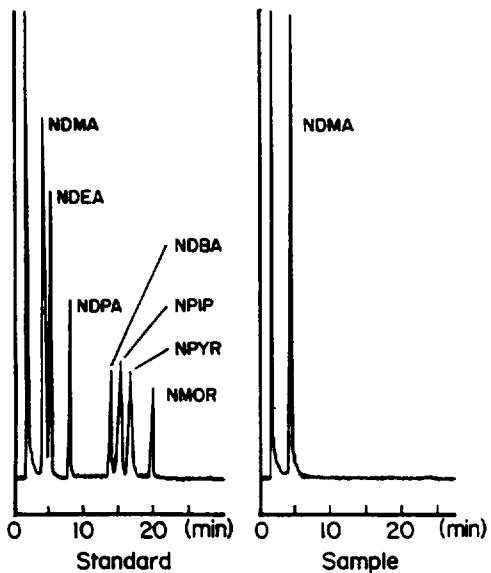


Fig. 4 Gas chromatograms of *N*-nitrosamines in authentic and salt-fermented squid with GC-TEA.

서 49.6μg/kg으로 급격히 증가하였으며 숙성 100일 이후에는 저식염구에서 61.2와 59.5μg/kg 고식염구에서 74.7 및 65.3μg/kg이 검출되었는데, 대체적으로 저식염구에서 보다는 고식염구에서 약 7~12μg/kg 정도 많은 양이 검출되었다.

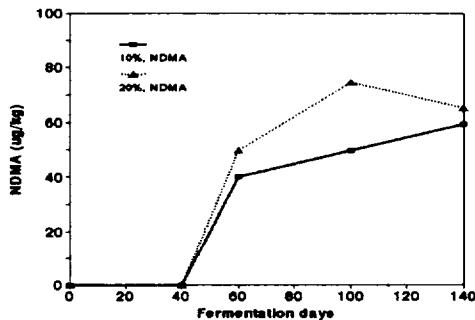


Fig. 5 Changes in NDMA contents during the fermentation of salted squid (moisture and salt free basis).

Matsui 등⁽⁴³⁾은 동경지역에서 구입한 20종의 어류와 갑각류 가공품의 *N*-nitrosamine을 분석한 결과 오징어제품을 제외한 15종에서는 불검출~5.0μg/kg의 NDMA를 검출되었고, 전조 오징어 5개 제품에서는 15.0~84.0μg/kg의 NDMA가 검출되었으며, 이것을 가스렌지에서 구웠을 때 3.6~313.1μg/kg의 NDMA와 2.4~7.2μg/kg의 NPYR이 검출하였다. 그리고 Nakamura와 Usuki⁽⁴⁴⁾는 수종의 어유 소시지와 오징어젓에서 혼적량~10μg/kg의 NDMA를 검출하였고, 成 등⁽¹⁶⁾은 5종의 시판 것갈 중의 *N*-nitrosamine을 분석하여 NDMA가 명란젓에 1.1μg/kg, 멸치젓에 0.85μg/kg, 새우젓에 0.75μg/kg, 전어내장젓에 혼적량이었으며, NDEA는 전어내장젓에서는 불검출이었고 나머지 것갈에는 혼적량이 검출되었다고 하였다. Fong과 Chan⁽²⁴⁾은 염장 청어와 염장 가다랭이에서 0.05mg/kg의 NDMA를 검출하였으며, 成⁽²¹⁾은 굴비 염장 중 생시료에서는 NDMA가 검출되지 않았으나 7일 염장 후에는 19.5μg/kg이 검출되었고, 20일간 천일건조한 후

에는 $41.8\mu\text{g}/\text{kg}$, 그리고 30일간 저장 후에는 $83.1\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 증가하였다고 보고하였다.

본 연구에서는 pH가 NDMA 생성 최적 pH인 3.4와는 많은 차이가 있었음에도 불구하고 비교적 많은 양의 NDMA가 생성되었는데, 이것은 것같에는 많은 양의 betaine과 TMAO가 존재할 뿐만 아니라 숙성 중 DMA와 TMA가 급격히 증가함으로써 다량의 NDMA가 생성될 수 있었던 것으로 추정된다.

IV. 요 약

본 연구는 오징어에 식염 20%를 첨가하는 고식염구와 식염 10%에 솔비톨, 에탄올, 젖산 등을 첨가한 저식염구로 나누어 오징어젓을 제조한 후, 이들을 숙성시키면서 N-nitrosamine의 생성 여부와 숙성 중 그의 전구물질인 아질산염과 질산염, DMA 및 TMA와 TMAO의 변화를 검토하였다.

오징어젓 숙성 중 pH는 저식염구가 5.79~6.07, 고식염구가 6.05~6.21 사이에서 변화하였다. 아질산염질소와 질산염질소는 각각 0.75~1.04mg/kg 및 1.22~1.42mg/kg 사이에서 변화하였다. TMA-N는 숙성 중 계속하여 증가하여 숙성 140일에는 고식염구가 20.1mg%, 저식염구가 14.9mg%였으며, TMAO-N는 생시료에서 27.9mg%이었던 것이 숙성 증기까지 완만하게 증가하다가 그 이후에는 다시 감소하였다. DMA-N는 숙성 중 계속하여 증가하였으며 숙성 140일에는 고식염구는 19.7mg/kg, 저식염구는 13.3mg/kg이었다. 오징어젓의 N-nitrosamine으로는 NDMA만이 검출되었고, 숙성 40일째에 저식염구에 흔적량, 고식염구에 $3.8\mu\text{g}/\text{kg}$ 의 양으로 생성되었으며 숙성 중 계속해서 증가하여 $57.5\sim74.7\mu\text{g}/\text{kg}$ 에 이르렀다.

참고문헌

- Konosu, S. and E. Kasai, 1961, Muscle extracts of aquatic animals-III : On the

method for determination of betaine and its content of some marine animals. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, 27(2), 194~198.

- 遠藤金次, 藤田眞夫, 清水亘, 1963, 水産動物肉に關する研究-XX. イカ肉中の遊離アミノ酸, トリメチルアミンオキサイドおよびバタインについて. 日本水産學會誌, 29, 366~370.
- Lee, E.H., 1968, A study on taste compounds in certain dehydrated sea foods. *Bull. Pusan Fish. Coll.*, 8(1), 21~44.
- Shank, F.R., F.E. Scarbrough, J.E. Vanderveen and A.L. Forbes, 1983, FDA perspective on sodium. *Food Technol.*, 37(7), 73~77.
- 李應昊, 車庸準, 李鍾壽, 1983, 低食鹽醣酵食品의加工에關한研究. 1. 低鹽정어리젓의加工條件. 韓水誌, 16(2), 133~139.
- 李應昊, 安昌範, 吳光秀, 李泰憲, 車庸準, 李根雨, 1986, 低食鹽水產醣酵食品의加工에關한研究. 9. 低食鹽 새우젓의製造 및 風味成分. 韓水誌, 19(5), 459~468.
- 車庸準, 趙舜榮, 吳光秀, 李應昊, 1983, 低食鹽水產醣酵食品의加工에關한研究. 2. 低鹽정어리젓의呈味成分. 韓水誌, 16(2), 140~146.
- 車庸準, 李應昊, 金喜衍, 1985, 低食鹽水產醣酵食品의加工에關한研究. 7. 低食鹽 멸치젓熟成중의揮發性成分 및 脂肪酸組成의變化. 韓水誌, 18(6), 511~518.
- 車庸準, 李哲浩, 1985, 低食鹽水產醣酵食品의加工에關한研究. 6. 低食鹽 멸치젓 및 조기젓의呈味成分. 韓水誌, 18(3), 325~332.
- 河璉桓, 韓相元, 李應昊, 1986, 低食鹽水產醣酵食品의加工에關한研究. 8. 低食鹽 자리동젓의呈味成分 및 脂肪酸組成. 韓水誌, 19(4), 312~320.
- 宋大鎮, 姜永周, 河璉桓, 金成洙, 金永東, 金洙賢, 1990, 계우젓製造에關한研究. (I). 低鹽化可能性檢討 및 熟成중 脂肪酸組成의變化. 濟州大學校論文集(自然科學編), 30, 125~138.

12. Magee, P.N. and J.M. Barnes, 1967, Carcinogenic nitroso compounds. *Adv. Cancer Res.*, 10, 163~246.
13. Fong, Y.Y. and E.O. Walsh, 1971, Carcinogenic nitrosamine in Cantonese salt-treated fish. *The Lancet* 2, 1032.
14. Hildrum, K.I., J.L. Williams and R.A. Scanlan, 1976, Effect of sodium concentration on the nitrosation of proline at different pH levels. *J. Agric. Food Chem.*, 23, 439~422.
15. Sen, N.P., S. Seaman, K. Karpinsky, 1984, Determinton of N-nitrosodimethylamine in nonfat dry milk : Collaborative study. *J. AOAC*, 67(2), 232~236.
16. 成洛珠, 梁漢喆, 李周熹, 1982, 酿酒食品中 N-Nitrosamine에 관한 研究. 第1報 市販젓갈 中의 N-Nitrosamine. 慶尙大論文集(理工系篇), 21(2), 145~150.
17. Goff, E.U. and D.H. Fine, 1979, Analysis of volatile N-nitrosamines in alcoholic beverages. *Fd. Cosmet. Toxicol.*, 17, 569~573.
18. 石館守三, 1971, 食品衛生かう見たニトロソアミン化合物. 日本食品衛生學會誌., 12 (3), 149~151.
19. Marquardt, H., F. Rufino and J.H. Weisburger, 1977, On the aetiology of gastric cancer : Mutagenicity of food extracts after incubation with nitrite. *Fd. Cosmet. Toxicol.*, 15, 97~100.
20. 金洙賢, 李應昊, 河端俊治, 石橋亨, 遠藤隆和, 松居正巳, 1984, 김치 熟成中 N-nitrosamine 의 生成要因에 관한 研究. 韓食誌., 13(3), 291~306.
21. 成洛珠, 1985, 굴비 加工中 N-nitrosamine의 生成에 關한 研究. 高麗大學校 博士學位論文.
22. 金美成, 高武錫, 樂泰英, 1985, 在來 간장도 熟成中 食鹽濃度와 Nitrate含量에 따른 Nitrosamine 關聯物質의 變化. 韓國食糧營養學會誌., 14(4), 329~338.
23. 金洙賢, 康淳拜, 李應昊, 1990, 자리젓중 N-nitrosamine 생성에 관한 연구. 한국영양식량학회지, 19(1), 65~72.
24. 金洙賢, 吳昌璟, 1993, 고등어 염장 중 N-nitrosanine 생성 및 전구물질들의 변화. 제주대학교논문집 제36집, 309~320.
25. 石橋 亨, 高火田京二, 田邊弘也, 河端俊治, 1981, 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, No. 39.
26. 森一 雄, 山本泰男, 赤羽義章, 大藪未知, 1972, 肉製品の鹽漬に關する研究. 日本水產學會誌., 38, 1383~1389.
27. Dyer, W.J., 1952, Amines in fish muscle VI. Trimethylamine oxide content of fish and marine invertebrates. *J. Fish Res. Bd. Canada*, 8(5), 314~324.
28. 橋本芳郎, 岡市友利, 1957. トリメチルアミノキサイドの定量法について- Dyer法の検討. 日本水產學會誌., 23(5), 269~272.
29. 河端俊治, 石橋 亨, 1974, 第二級アミンの検出と定量. 斎藤恒行, 内山均, 梅本滋, 河端俊治編, 水產生物化學 食品學實驗書, 恒星社厚生閣, 東京, 306~309.
30. Howard, J.W., T. Fazio and J.O. Watts, 1969, Extraction and gas chromatographic determination of N-nitrosodimethylamine in smoked fish : Application to smoked nitrite-treated chub. *J. AOAC*, 53(2), 269~274.
31. 河端俊治, 中村昌道, 松居正巳, 石橋 亨, 1974, 水產加工食品中の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検討. 日本水產學會誌., 9(4), 223~231.
32. 李應昊, 金世權, 錢重均, 鄭淑鉉, 車庸準, 金洙賢, 金敬三, 1982. 市販젓갈류와 채소류중의 질산염 및 아질산염 含量. 韓國水產學會誌., 15(2), 147~153.
33. 文範洙, 金福成, 李載寬, 禹相奎, 1973. 식품 중의 Nitrosamine에 關한 연구(第1報) 1. 食品 中의 硝酸鹽 및 亞硝酸鹽의 含量. 國立保健研

- 究院報. 10, 277~283.
34. Fong, Y.Y. and W.C. Chan, 1973, Bacterial production of dimethylnitrosamine in salted fish. *Nature*, 234, 421~422.
35. Yamagata, M., Horimoto, S. 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.
36. 大塚 滋, 富永哲彥, 岡田交子, 加藤育代, 1968, 水産物貯藏中のトリメチルアミンオモサイド含量の変化と鮮度判定法. 東洋食品工業短大研報, 8, 313~320.
37. 鄭承鏞, 李應昊, 1976, 새우젓의呈味成分에 관한研究. 韓國水產學會誌., 9(2), 223~231.
38. Takahashi, T., 1935, Distribution of trimethylamine oxide in the piscine and molluscan muscle. *Bull. Japan. Fish. Soc.*, 4(2), 91~94.
39. Fiddler, W., E.G. Piotrowski, J.W. Pensabene, R.C. Doerr and A.E. Wassermann, 1972, Effect of sodium nitrite concentration on *N*-nitrosodimethylamine formation in frankfurters. *J. Food Sci.*, 37, 668~670.
40. Kawamura, T., K. Sakai, F. Myazawa, H. Wada, Y. Ito and A. Tanimura, 1971, Studies on nitrosamines in food(IV). *J. Food Hyg. Soc.*, 16, 192~197.
41. Pyeun, J.H., B.Y. Jeoung and K.S. Hwang, 1976, Formation of dimethylamine in the course of anchovy fermentation with salt. *Bull. Korean Fish. Soc.*, 9, 223~231.
42. 任昌國, 尹明照, 權肅杓, 1973, 食品中의 Nitrosamine에 關한 研究. 第1報 일상 식품중의 제2급 아민과 亞窒酸鹽의 分布. 韓食誌., 5(3), 169~173.
43. Matsui, M., H. Oshima and T. Kawabata, 1980, Increase in the nitrosamine contents of fish products upon broiling. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish*, 46(5), 587~590.
44. Nakamura, M. and M. Usuki, 1973, Safety of marine products. III. Distribution of dimethylnitrosamine in marine foods. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi*, 14, 264.