



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

황다랑어 (*Thunnus albacares*) 껍질 젤라틴  
가수분해물의 아질산염 분해작용 및  
N-nitrosoproline 생성 억제작용



2009년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

식 품 공 학 과

변 상 훈

공학석사 학위논문

황다랑어 (*Thunnus albacares*) 껍질 젤라틴  
가수분해물의 아질산염 분해작용 및  
N-nitrosoproline 생성 억제작용

The logo of Pukyong National University is a circular emblem. It features a central stylized design with blue and grey tones, possibly representing a compass or a globe. The text "PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY" is written in a circular path around the center, and "부경대학교" is written in Korean at the bottom.

지도교수 김 선 봉

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.

2009년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

식 품 공 학 과

변 상 훈

# 변상훈의 공학석사 학위논문을 인준함

2009년 2월



주 심 농학박사 안동현 (인)

위 원 공학박사 전병수 (인)

위 원 농학박사 김선봉 (인)

# 목 차

Abstract .....	III
서론 .....	1
재료 및 방법 .....	4
1. 실험재료 .....	4
2. 실험방법 .....	4
2.1 젤라틴의 제조 .....	4
2.2 가수분해물의 제조 .....	5
2.2.1 아임계수 가수분해물의 제조 .....	5
2.2.2 효소 가수분해물의 제조 .....	5
2.3 가수분해도 측정 .....	7
2.4 아질산염 분해작용 측정 .....	7
2.5 환원력 측정 .....	7
2.6 N-nitrosoproline 생성 억제작용 측정 .....	8
2.7 통계 처리 .....	8
결과 및 고찰 .....	11
3.1. 가수분해도 .....	11
3.2. 아질산염 분해작용 .....	14
3.3. 환원력 .....	24

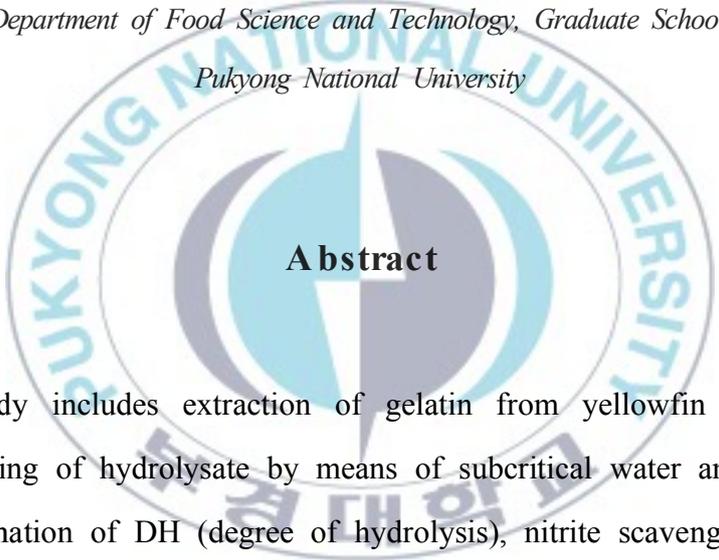
3.4. Nitrosoproline 생성 억제작용 .....	24
요약 .....	41
참고문헌 .....	43
감사의 글 .....	48



# **Nitrite Scavenging Abilities and Inhibitory Action on N-Nitrosoproline Formation by Yellowfin Tuna (*Thunnus albacares*) Skin Gelatin Hydrolysates**

Sangh-Hun Byun

*Department of Food Science and Technology, Graduate School,  
Pukyong National University*



## **Abstract**

This study includes extraction of gelatin from yellowfin tuna skin, manufacturing of hydrolysate by means of subcritical water and enzyme, and examination of DH (degree of hydrolysis), nitrite scavenging ability, reducing power, and inhibitory action on N-nitrosoproline formation.

As a result of measuring DH of gelatin hydrolysate by means of subcritical water, it turned out that in reaction to tuna skin gelatin at 250°C for 3 hours, DH was 92.5%, and in reaction to pig skin gelatin, 87.5% respectively. As the temperature and time of hydrolysis increased, DH increased accordingly. In addition, the values of yellowfin tuna skin gelatin hydrolysate were higher than those of pig skin gelatin

hydrolysate at each section. In hydrolysis of yellowfin tuna skin gelatin with Alcalase among enzyme hydrolysates, DH was 83.4%, which was the highest, and with Flavourzyme, 82.4%, with Protamex, 81.9%, and with Neutrase, 79.9% respectively. As to pig skin gelatin, in hydrolysis with Alcalase, DH accounted for 81.3%, with Flavourzyme, 79.8%, with Protamex, 79.2%, and with Neutrase, 78.8% respectively. In hydrolysate of yellowfin tunas and pig skin gelatin, DH ranged from 75.2% to 83.4% in general. DH was somewhat high when Alcalase was used, while somewhat low when Neutrase was used.

As a result of measuring nitrite scavenging ability, it turned out that the rate was the highest at pH 1.2 and that among gelatin hydrolysates using subcritical water, when the hydrolysis temperature was 250°C, the highest, and the sample processing lasted for 3 hours, the rate of the nitrite scavenging ability was  $93.2 \pm 1.29\%$ , while pig skin gelatin hydrolysate showed  $89.3 \pm 1.04\%$  of the rate of nitrite scavenging ability, which was lower than that of yellowfin tuna skin gelatin hydrolysate. Likewise, enzyme hydrolysate showed the highest nitrite scavenging ability at pH 1.2, and the sample that went through hydrolysis with Alcalase for 6 hours showed  $60.7 \pm 1.42\%$  while that with pig skin gelatin,  $55.7 \pm 1.40\%$  respectively. Besides, it turned out that the scavenging ability was less than the case of subcritical water hydrolysate. Both yellowfin tunas and pig skin gelatin hydrolysate showed more increase of nitrite scavenging ability at lower pH, which

indicates the dependency on pH.

The reducing power of subcritical water hydrolysate with yellowfin tuna skin gelatin accounted for  $0.740 \pm 0.005 \sim 1.429 \pm 0.007$ , while that with pig skin gelatin  $0.417 \pm 0.005 \sim 1.140 \pm 0.006$ , which was somewhat low compared to tuna skin gelatin subcritical water hydrolysate. The reducing power of yellowfin tuna skin gelatin enzyme hydrolysate accounted for  $0.369 \pm 0.005 \sim 0.942 \pm 0.006$ , while that of pig skin gelatin enzyme hydrolysate  $0.287 \pm 0.008 \sim 0.726 \pm 0.006$ . It also turned out that when the rate of nitrite scavenging was high, the reducing power also tended to be high accordingly. In the case of subcritical water hydrolysate with yellowfin tuna skin gelatin, the NPRO controlling effect accounted for 25%~33.2% in comparison with the control group, while the inhibitory action on NPRO formation of the subcritical water hydrolysate with pig skin gelatin accounted for 17.1%~28.8%. In the case of enzyme hydrolysate with yellowfin tuna skin gelatin, the inhibitory action on NPRO formation accounted for 16.3%~37.8% in comparison with the control group, and that with pig skin gelatin, 15.5%~23.9% respectively.

## 서 론

아질산염(nitrite)은 식육 및 수산가공품 제조 시 사용되는 첨가물로서 육제품의 발색 및 색의 안정화에 기여하며, 유해한 세균인 *Clostridium botulinum*의 성장 및 독소 생성에도 억제효과가 있는 것으로 알려져 있다 (Christiansen et al., 1974). 아질산염은 식품첨가물로서 뿐만 아니라 음료수, 타액 등에도 소량 존재하고 있다고 알려져 있으며 (Harada et al., 1974), 또한 야채류나 과실에 다량 존재하고 있는 질산염도 질산환원효소나 질산환원세균에 의하여 아질산염으로 환원 되어진다고 한다 (Hayashi et al., 1988, Takagi et al., 1991).

그러나 아질산염은 단백질 식품, 의약품 및 잔류농약 등에 존재하는 2급, 3급 아민류와 반응하여 발암물질인 니트로사민을 생성하는 것으로 알려져 있으며 (Crosby et al., 1976), 그 중 일부는 체내에서 diazoalkane ( $C_nH_{2n}N_2$ )으로 전환되어 핵산, 단백질 또는 세포내의 성분을 alkyl화하여 암을 유발하며, 대부분의 니트로사민이 발암성을 나타내는 것으로 알려져 있다 (Bartsh et al., 1988). 또한 아질산염은 일정농도 이상 계속 섭취하게 되면 혈액중의 헤모글로빈이 산화되어 메트헤모글로빈을 형성하여 메트헤모글로빈증 (methemoglobinemia)을 일으키는 것으로 알려져 있다 (Peter et al., 1975).

니트로사민의 합성은 pH, 미생물, 전구물질, 공존화합물에 의해 영향을 받으며, 합성량은 전구물질의 첨가량에 비례하나 아민류보다는 아질산염의 농도에 의해 더 큰 영향을 받는다. 합성의 적정 pH는 3~4 정도이나 미생물이 공존할 경우에는 중성에서 약알칼리성까지도 생성이 가능하다 (Ayanaba et al., 1973). 또한 N-nitrosodimethylamine으로부터 diazonium ion의 생성과정에 있어서 N-nitrosodimethylamine은 P-450의 isozyme인

P-450 2E1에 의해 대사활성화 되며, 또한 acetyl transferase는 diazonium ion의 생성을 촉진시킨다고 보고하였다 (Yamazaki et al., 1992).

이와 같이 니트로사민은 식품성분과의 상호반응으로 식품 내에서도 생성이 가능하며, 인체 내 위의 pH와 유사한 범위에서 최적조건을 가지기 때문에 니트로사민의 전구물질인 아질산염과 아민을 함유한 식품 섭취 시 위 내에서 니트로사민이 생성될 가능성이 매우 높다고 할 수 있다.

식품에서 일어나는 니트로사민 생성반응은 nitrite와 반응할 수 있는 화합물에 의해 억제될 수 있다고 알려져 있다. 니트로사민의 생성억제를 위한 연구로는 Mirvish 등에 의해 최초로 ascorbic acid의 니트로사민 생성 억제작용이 밝혀졌으며 (Mirvish et al., 1970), tannic acid 유도체 (Gray et al., 1975) 및 sorbic acid (Tanaka et al., 1978)에서도 니트로사민 생성 억제효과가 있음이 보고되었다. 또한 Maillard 반응 생성물인 melanoidin (Kato et al., 1987), gallic acid (Walker et al., 1975), caffeic acid와 ferulic acid (Kuenzig et al., 1984)에서도 니트로사민 생성을 억제한다고 알려져 있으며, 식품중에 phenolic guaiacol, resorcinol 등의 phenol계 물질들도 nitro화반응을 강력하게 억제하는 것으로 보고 되었다 (Cooney et al., 1987).

또한 니트로사민의 생성인자인 아질산염의 분해에 대한 연구로는 마늘에서 추출한 diallyl sulfide (Wargovice et al., 1988)를 비롯하여, 결명자 추출물 (Park et al., 1995), 녹즙 추출물 (Chung et al., 1999), 죽초액 (Lee et al., 2002) 및 대나무 추출물 (Lim et al., 2004), 해조류 추출물 (Park, 2005), 머루 과피 추출물 (Choi et al., 2006), 쑥갓 스테롤배당체 (Cho et al., 2007), 참나물 추출물 (Lee et al., 2008) 등 아질산염 분해작용에 대한 많은 연구결과들이 보고되고 있다.

다랑어 (skipjack, yellowfin, bigeye etc.)는 전 세계의 열대 및 아열대

해역에 널리 분포하고 있으며, 세계적으로 매우 선호도가 높은 어종이다. 전 세계적으로 연간 다랑어 총 어획량은 2005년 기준으로 약 440 만 톤이며, 그 중 가다랑어 (skipjack tuna)가 약 236만 톤, 황다랑어 (yellowfin tuna)가 약 131 만 톤, 눈다랑어가 약 44만 톤으로 가다랑어와 황다랑어가 어획량의 대부분을 차지하고 있다 (2007 Korean Fisheries Yearbook). 다랑어의 어획량은 매년 증가하고 있는 추세이며, 어획된 다랑어류의 대부분은 횃감이나 통조림으로 이용되고 있다.

그러나 다랑어 가공 중 머리, 내장, 껍질, 비늘 등의 가공부산물이 대량으로 발생하게 되고, 이들 대부분이 그대로 버려지고 있어 가공부산물로 인한 환경오염 문제가 심각한 실정이다. 따라서 참치 가공부산물을 이용한 유용 성분의 추출은 환경오염을 줄이면서, 동시에 경제적이면서 대량의 원료를 공급받을 수 있다는 장점을 가진다.

본 연구에서는 수산가공부산물인 황다랑어 껍질을 유용하게 이용하기 위하여 껍질에서 젤라틴을 추출하여, 아임계수 및 효소를 이용하여 가수분해물을 제조하였다. 가수분해물의 가수분해도, 아질산염 분해작용, 환원력 및 N-nitrosoproline 생성 억제작용을 측정하였으며, 모든 실험은 육상동물 유래의 porcine skin 젤라틴과 비교하여 나타내었다.

# 실험 재료 및 방법

## 1. 실험 재료

시료로 사용된 황다랑어 (*Thunnus albacares*) 껍질은 동원산업(부산, 한국)에서 비늘이 붙어 있는 상태로 제공받았다. 비늘을 제거한 후 껍질을 실험에 이용하였으며, 실험이 행해지기 전까지  $-18^{\circ}\text{C}$  동결상태로 보관하였다. 황다랑어 껍질로부터 추출한 젤라틴의 특성을 알아보기 위해 육상동물 유래 젤라틴인 porcine skin 젤라틴(G2500, EC No 232-554-6, Gelatin from porcine skin, Type A, Sigma, U.S.A)을 사용하여 비교 하였다. 본 연구에 사용된 모든 시약은 analytical grade이다.

## 2. 실험방법

### 2.1 젤라틴의 제조

황다랑어 껍질 젤라틴의 제조는 조 등의 방법 (Cho et al., 2005)에 준하여 실시하였다. 먼저 젤라틴을 추출하기 위해 비늘이 붙어 있는 상태로 제공받은 황다랑어 부산물의 비늘을 제거하여 껍질만을 따로 수집하였다. 수집된 껍질을 마쇄하여 깨끗이 수세한 후 8배 (v/w)의 알칼리용액 (1.89% NaOH)을 가한 후 shaking incubator (HB-201SF, Hanbaek Scientific Co., Korea)를 이용하여  $10^{\circ}\text{C}$ , 200 rpm에서 70시간 처리하여 비콜라겐 단백질의 제거 및 조직을 팽윤시켰다. 알칼리 처리 후 알칼리 용액의 제거를 위하여 흐르는 물로 수세를 한 다음 6 N HCl을 이용하여 중화하였다. 시료의 6배 (v/w)의 증류수를 가한 후  $60^{\circ}\text{C}$ 에서 5시간 열수 추출하였다. 열수

추출액을 30℃, 900×g로 30분간 원심분리 한 후, 상층액은 여과지 (5A 110 mm, Advantec, Japan)를 이용하여 감압여과 하였다. 여과된 액을 감압농축기를 이용하여 60℃에서 10 brix로 농축하였다. 농축된 액을 열풍건조기 (WFO-601SD, EYELA, Japan)를 이용하여 24시간 건조한 후 분말로 분쇄 하였다 (Fig. 1).

## 2.2 가수분해물의 제조

### 2.2.1 아임계수 가수분해물의 제조

아임계수를 이용한 젤라틴의 가수분해는 HC276 200 mL Stirred Autoclave System 장비를 이용하였다. 시료인 황다랑어(yellowfin tuna) 껍질에서 추출한 젤라틴 5 g을 초순수 100 g (중량비 1:20)으로 준비하고 반응기에 주입한다. 공기탱크 (100 bar) 압력으로 예비압력 주입 후, 전열기로서 가열하여 실험온도 150℃ (4 bar), 200℃ (15 bar), 250℃ (38 bar)에 도달하였을 때 1시간 및 3시간 가수분해 하였으며, 충분히 방냉한 후 반응물을 회수하였다. 돼지 껍질 젤라틴도 동일한 방법으로 가수분해물을 제조하였다.

### 2.2.2 효소 가수분해물의 제조

효소를 이용한 가수분해는 참치 껍질로부터 추출한 젤라틴을 Alcalase, Flavourozyme, Protamex, Neutrase 등의 단백질 분해효소를 이용하여 각 효소별 최적의 온도 및 pH (Alcalase, 55℃ 및 pH 7.0; Flavourzyme, 50℃ 및 pH 6.0; Protamex, 40℃ 및 pH 6.0; Neutrase, 45℃ 및 pH 6.0)에서 일정시간 (0.5, 1, 2, 3, 6시간) 반응시켰으며 기질대 효소비는 1:1 (w/w)이 되도록 하였다. 효소반응의 정지는 100℃에서 10분간 가열처리하여 효소를 실활시켰다.

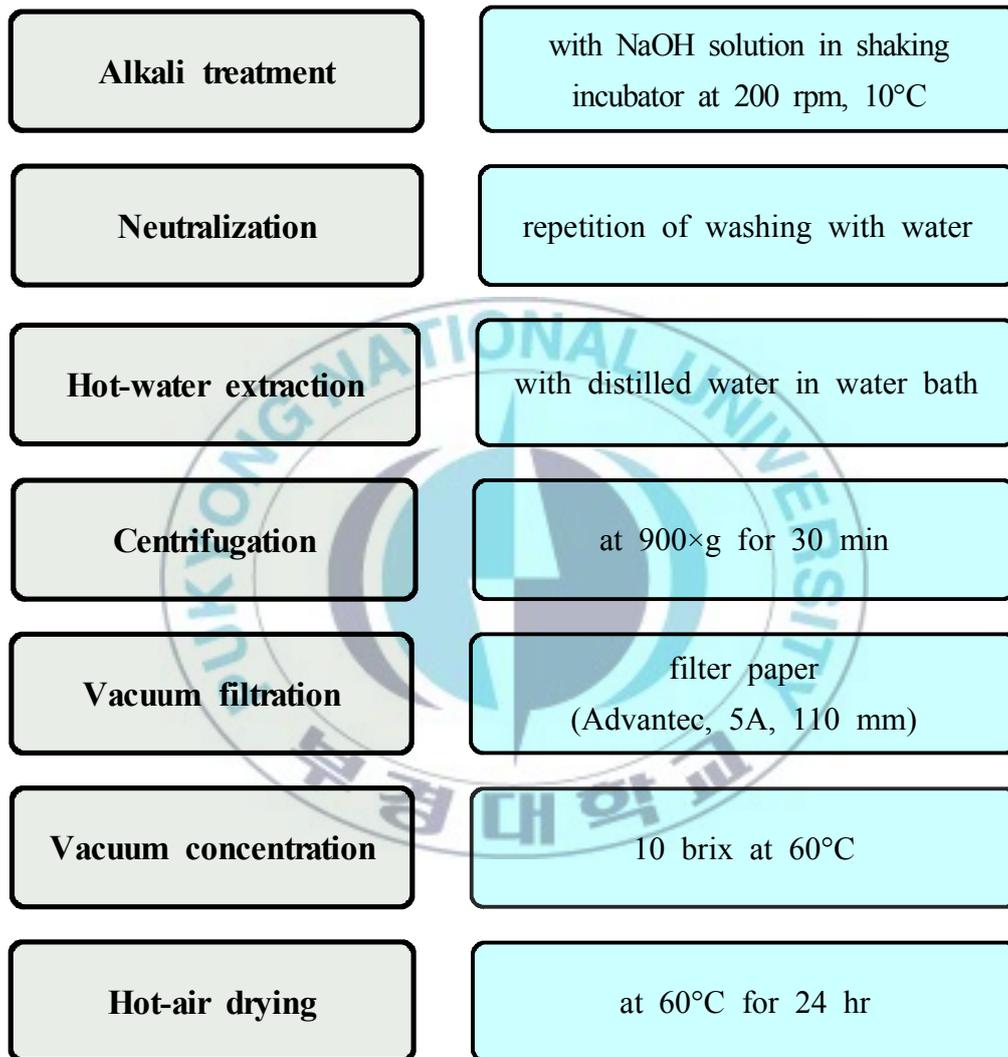


Fig. 1. Flow of gelatin processing from yellowfin tuna (*T. albacares*) skin.

### 2.3 가수분해도 측정

가수분해물에 20% TCA를 첨가한 후 원심분리 하여 상층액의 단백질농도를 측정함으로써 가수분해도를 측정하였다. 가수분해도는 단백질 분석 키트(Protein assay kit)를 사용하여 측정하였다. 먼저 시료 1 mL에 Lowry reagent solution을 1 mL 첨가한 후, 잘 혼합하고, 실온에서 20분간 반응시켰다. 반응액에 Folin & Ciocalteu's phenol reagent 0.5 mL를 첨가함과 동시에 섞어준 후, 30분 동안 실온에서 발색 시켰다. 발색된 후, 30분 이내에 750 nm에서 흡광도를 측정하였다.

### 2.4 아질산염 분해작용 측정

아질산염 분해작용은 Kato 등의 방법 (Kato et al., 1987)에 따라 일정 농도의 가수분해물 시료 1 mL에 1 mM NaNO<sub>2</sub> 용액 1 mL를 가하고, 이 용액에 0.1 N HCl (pH 1.2) 완충용액과 0.2 M citric acid (pH 3.0, 4.2, 6.0) 완충용액을 사용하여 반응용액의 pH를 각각 1.2, 3.0, 4.2, 6.0으로 각각 조정 한 후 반응용액의 부피를 10 mL로 하였다. 이 반응용액을 37°C에서 1시간 반응시킨 다음 반응용액을 1 mL씩 취하여 2% 초산용액 5 mL와 Griess 시약 (30% 초산용액으로 제조한 1% sulfanilic acid와 1% naphthylamine의 1:1 혼합액)을 0.5 mL를 가하여 잘 혼합한 후 실온에서 15분간 방치시킨 후 분광광도계를 사용하여 520 nm에서 흡광도를 측정하였다. 대조구는 Griess 시약 대신 증류수 0.5 mL를 첨가한 후, 동일한 방법으로 측정하여 시료를 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우의 백분율로 나타내었다.

### 2.5 환원력 측정

환원력 측정은 시료 1 mL에 0.2 M phosphate 완충용액 (pH 6.6) 및 1%

potassium ferricyanide 각 1 mL를 첨가한 다음 50°C에서 20분간 반응시켰다. 여기에 10% trichloroacetic acid 용액을 1 mL를 가한 다음 3,000 rpm에서 원심분리 하여 얻은 상층액 1 mL에 증류수 1 mL 및 FeCl<sub>3</sub> 1 mL를 가한 후, 700 nm에서 흡광도를 측정하였다. 시료의 환원력은 흡광도 값으로 나타내었다.

## 2.6 N-nitrosoproline 생성 억제작용 측정

N-nitrosoproline (NPRO) 생성 억제작용은 Fig. 2와 같이 실험하였다. 0.1 M proline 5 mL에 소정의 시료 1 mL를 첨가하고, 여기에 25% perchloric acid (PCA)로 pH를 1.2로 조정하고 다음 60 mM NaNO<sub>2</sub>를 200 µL 첨가함으로써 반응을 시작하였다. 1시간 반응시킨 후 10% ammonium sulfamate 용액 1 mL를 첨가함으로써 반응을 종결시킨 다음 Table 1과 같은 조건 하에서 HPLC로 NPRO의 생성량을 측정하였다. NPRO의 정량은 Lijinsky 등 (Lijinsky et al., 1970)의 방법에 의하여 합성한 NPRO로써 표준검량곡선을 작성하여 정량하였다.

## 2.7 통계 처리

모든 실험은 최소 3회 반복을 실시하였으며, 각 군에 따른 유의차 검증은 분산분석을 한 후  $\alpha=0.05$  수준에서 Duncan's multiple range test를 사용하여 유의적 차이를 검증하였다 ( $p<0.05$ ).

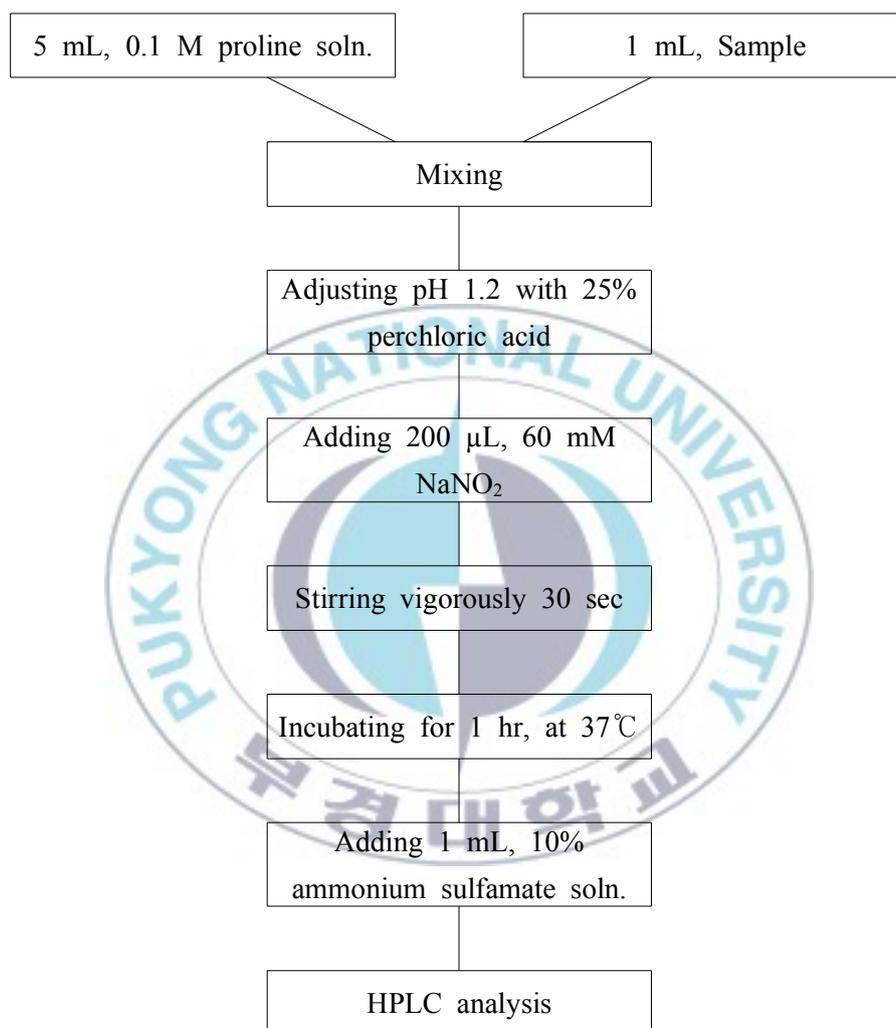


Fig. 2. Schematic procedure for the determination of N-nitrosoproline.

Table 1. Instrumental condition for HPLC analysis of N-nitrosoproline (NPRO)

Instrument	Hitachi HPLC system
Column	$\mu$ Bondapak <sup>TM</sup> C <sub>18</sub> ( 3.9 × 300 mm )
Detector	UV 238 nm
Mobile Phase	0.02% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> : CH <sub>3</sub> CN = 80 : 20
Flow rate	0.7 mL/min

## 결과 및 고찰

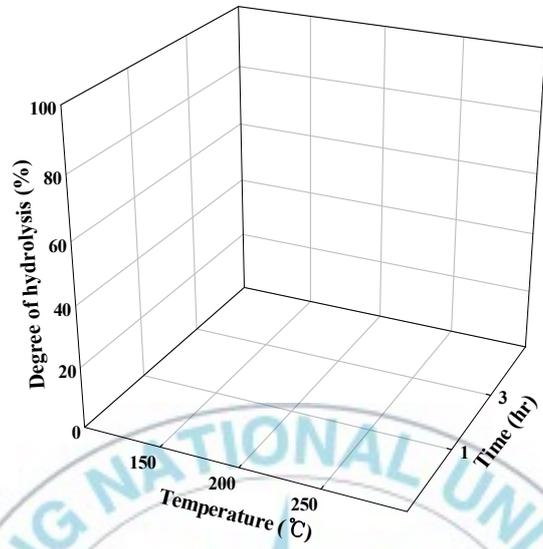
### 1 가수분해도

황다랑어 (yellowfin tuna) 껍질에서 추출한 젤라틴과 대조구인 돼지 껍질 젤라틴을 아임계수 및 효소 가수분해하여 가수분해도를 측정하였다.

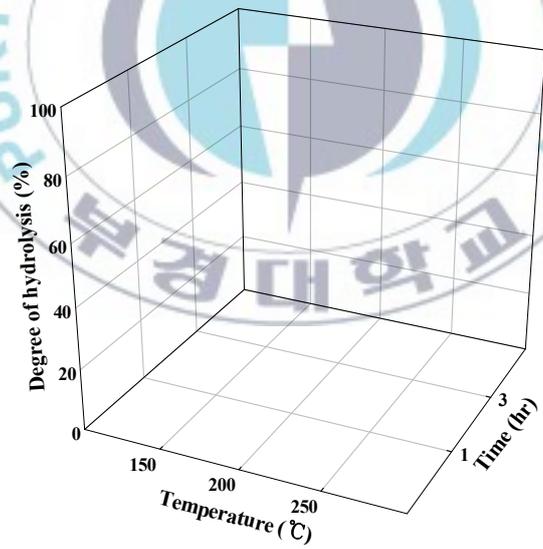
먼저 아임계수를 이용한 젤라틴 가수분해물의 가수분해도를 Fig. 3에 나타내었다. 가수분해 온도 및 시간을 증가시킬수록 가수분해도 또한 증가하였으며, 참치 껍질 젤라틴을 250℃에서 3시간 반응시켰을 경우 92.5%로 가장 높은 값을 나타내었다. 돼지 껍질 젤라틴도 황다랑어 껍질 젤라틴과 마찬가지로 가수분해 온도와 시간이 증가할수록 가수분해도 또한 증가하였으며, 250℃, 3시간 가수분해하였을 때 87.5%로 가장 높게 나타났다. 두 젤라틴 가수분해물의 가수분해도를 비교 하였을 때, 황다랑어 껍질 젤라틴 가수분해물이 각각의 구간에서 돼지 껍질 젤라틴 가수분해물보다 더 높게 나타났다.

효소로 가수분해하기 위하여 단백질분해효소 Alcalase, Flavourzyme, Protamex, Neutrase를 이용하였으며, 각 효소별 최적 온도 및 최적 pH의 조건에서 반응시간을 각각 다르게 하여 가수분해하였다.

Fig. 4는 효소 가수분해물의 가수분해도를 나타낸 것이다. 먼저 황다랑어 껍질 젤라틴을 Alcalase로 가수분해 하였을 때 가수분해도가 최초 0.5시간에서 80.9%를 나타내었고 최종 6시간일때 83.4%로 가장 높게 나타났다. Flavourzyme을 이용하여 가수분해한 경우 0.5시간일 때 80.2%에서 6시간일 때 82.4%로 나타났다. Protamex의 경우는 0.5시간 가수분해 시켰을 경우 79.8%의 값을 나타내었고, 6시간 가수분해 시켰을 경우 81.9%의 가수분해도를 나타냈다. 마지막으로 Neutrase의 경우 0.5시간일 때 76.4%에서

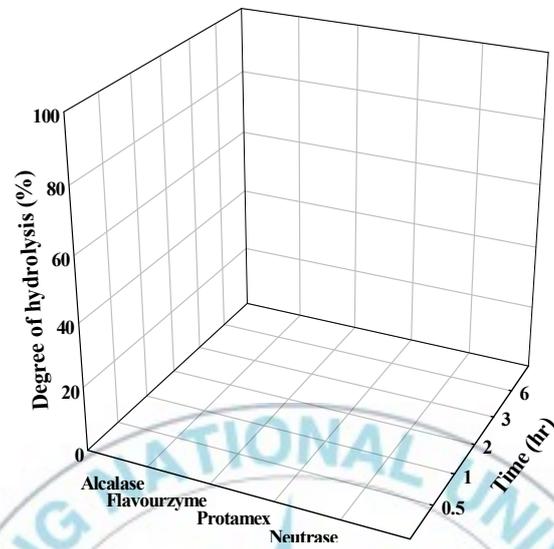


(a) Yellowfin tuna skin gelatin

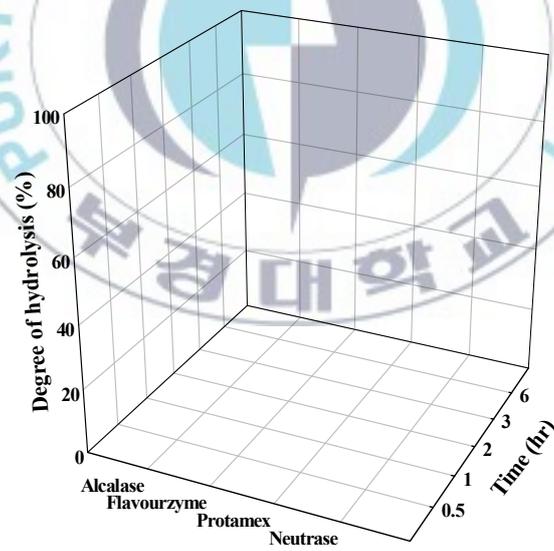


(b) Porcine skin gelatin

**Fig. 3. Degree of hydrolysis of gelatin hydrolysates by subcritical water.**



(a) Yellowfin tuna skin gelatin



(b) Porcine skin gelatin

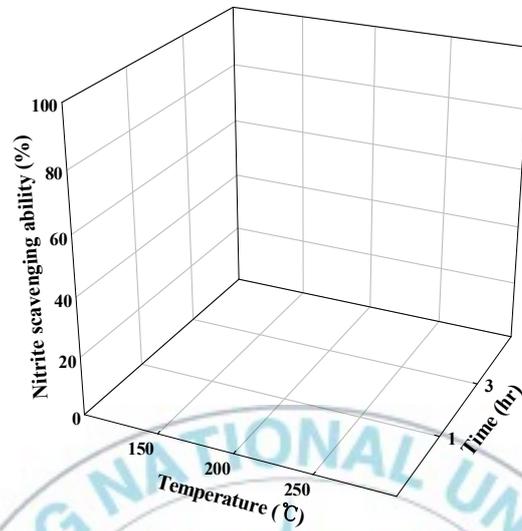
**Fig. 4. Degree of hydrolysis of gelatin hydrolysates by proteolytic enzymes.**

6시간일 때 79.9%로 나타났으며 다른 효소에 비해 다소 낮게 나타났다. 돼지 껍질 젤라틴의 경우 Alcalase로 가수분해 하였을 때 0.5시간일 때 77.7%, 6시간일 때 81.3%로 나타났다. Flavourzyme을 이용하여 가수분해한 경우 0.5시간일 때 76.5%에서 6시간일 때 79.8%로 나타났으며, Protamex의 경우는 76.4%와 79.2%의 값을 나타내었다. 마지막으로 Neutrase의 경우 0.5시간일 때 75.2%에서 6시간일 때 78.8%로 나타났다. 황다랑어 및 돼지 껍질 젤라틴의 가수분해물은 전체적으로 75.2 ~ 83.4%의 가수분해도를 나타내었으며, 가수분해 시간이 증가할수록 가수분해도도 높아졌으며, Alcalase 효소를 사용하였을 때 다소 높게 나타났으며, Neutrase를 사용하였을 때 낮게 나타났다.

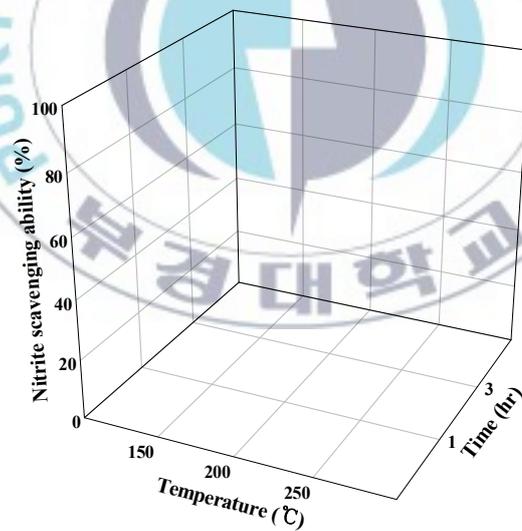
## 2 아질산염 분해작용

젤라틴 가수분해물의 아질산염 분해작용을 알아보기 위하여 반응 pH를 1.2, 3.0, 4.2, 6.0으로 하여 아질산염 분해작용을 측정하였다.

pH 1.2에서 아임계수를 이용한 젤라틴 가수분해물의 아질산염 분해작용의 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 황다랑어 껍질 젤라틴 아임계 가수분해물 중 가장 낮은 온도인 150℃ (1 hr, 3 hr)에서 가수분해 한 것이 각각 28.4±1.12%와 41.5±1.20%로 낮게 나타났으며, 가수분해 온도별 중 가장 높은 250℃ (1 hr, 3 hr)에서는 87.8±1.35%와 93.2±1.29%의 높은 아질산염 분해작용을 나타내었다. 돼지 껍질 젤라틴 가수분해물은 150℃ (1 hr, 3 hr)에서 각각 16.4±1.42%와 17.4±1.21%로 아질산염 분해작용이 현저히 낮게 나타났으며, 가장 높은 온도인 250℃에서는 85.6±1.27%와 89.3±1.04%로 황다랑어 껍질 젤라틴의 결과와 마찬가지로 250℃, 3시간 가수분해한 시료가 가장 높은 아질산염 분해작용을 나타내었다. pH 3.0의 조건에서 황다랑어 및 돼지 껍질 젤라틴 아임계수 가수분해물의 아질산염 분해작용의 결과를



(a) Yellowfin tuna skin gelatin

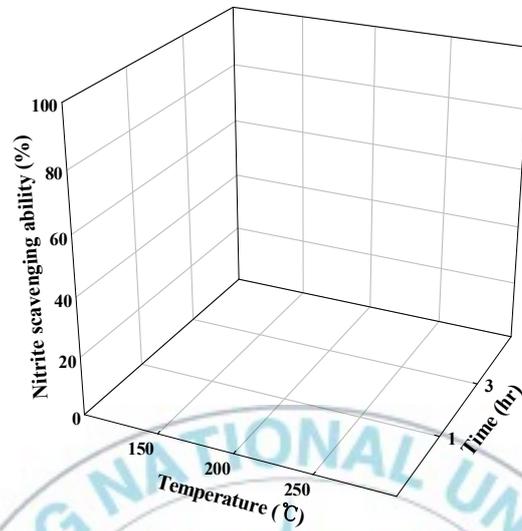


(b) Porcine skin gelatin

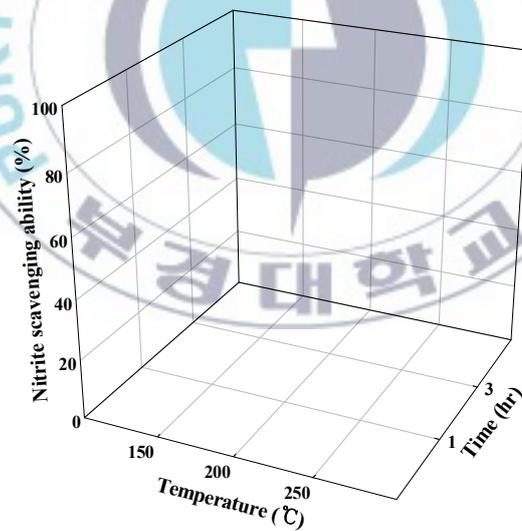
**Fig. 5. Nitrite scavenging ability of gelatin hydrolysates by subcritical water at pH 1.2.**

각각 Fig. 6에 나타내었다. 황다랑어 껍질 젤라틴 가수분해물을 보면 250℃ (1 hr, 3 hr)에서 70.6±1.17%와 79.5±1.26%로 높게 나타났으며, 돼지 껍질 젤라틴 가수분해물도 250℃ (1 hr, 3 hr)에서 68.9±0.94%와 73.8±1.15%로 가장 높게 나타났다. pH 1.2의 결과와 비교해볼 때 아질산염 분해작용이 다소 낮게 나타났다. pH 4.2에서도 황다랑어 및 돼지 껍질 젤라틴 가수분해물 모두 250℃ (1 hr, 3 hr)에서 높게 나타났으며 (Fig. 7), pH 6.0에서도 같은 경향을 나타내었다 (Fig. 8). 황다랑어 및 돼지 껍질 젤라틴 아임계수 가수분해물 모두 가수분해 온도가 높고 시간이 긴 시료의 아질산염 분해작용이 높았으며, pH가 낮을수록 아질산염 분해작용이 증가하는 pH 의존성을 나타내었다.

pH 1.2에서 황다랑어 및 돼지 껍질 젤라틴 효소 가수분해물의 아질산염 분해작용의 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 황다랑어 껍질 젤라틴에서는 Alcalase로 6시간 가수분해한 시료가 60.7±1.42%로 가장 높게 나타났으나, 같은 pH 조건에서 아임계수 가수분해물에 비해서는 분해효과가 떨어지는 것으로 나타났다. Flavourzyme과 Protamex는 3시간 가수분해하였을 때 50.4±1.14%, 44.7±1.18%로 나타났다. Neutrase는 6시간 가수분해물에서는 30.7±1.41%로 나타났다. 돼지 껍질 젤라틴은 각 효소별 모두 6시간 가수분해하였을 때 Alcalase 55.7±1.40%, Flavourzyme 47.8±1.29%, Protamex 42.8±1.33% Neutrase 32.7±1.21%로 그 중 가장 높게 나타났으나, 같은 조건의 아임계수 가수분해물의 비해서는 아질산염 분해효과가 크게 떨어지는 것으로 나타났다. pH 3.0, 4.2, 6.0에서는 pH 1.2에 비해 아질산염 분해효과가 크게 감소하여 분해효과가 미약한 것으로 나타났으며, 아임계수 가수분해물과 마찬가지로 효소 가수분해물도 pH 의존성을 나타내었다 (Fig. 10-12). 이것은 Kang 등 (Kang et al., 1995)과 Park (Park, 2005)이 보고한 pH가 상승할수록 아질산염 분해효과가 감소한다는 결과와 같은 경향을 나타내었다.

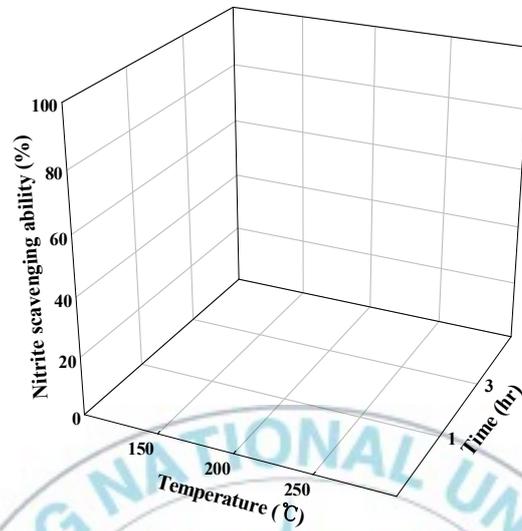


(a) Yellowfin tuna skin gelatin

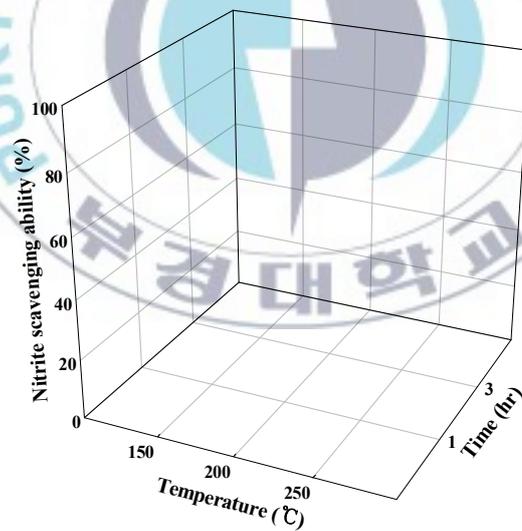


(b) Porcine skin gelatin

**Fig. 6. Nitrite scavenging ability of gelatin hydrolysates by subcritical water at pH 3.0.**

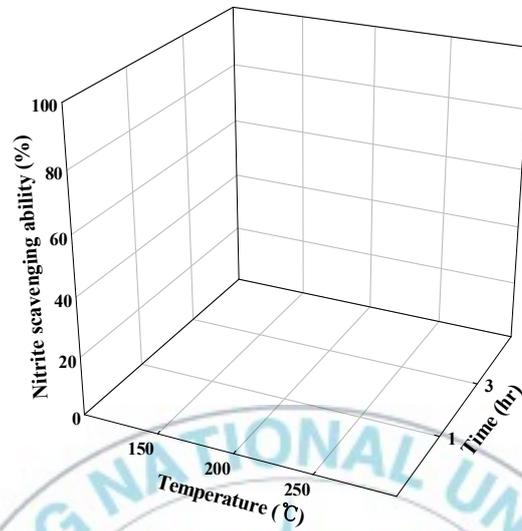


(a) Yellowfin tuna skin gelatin

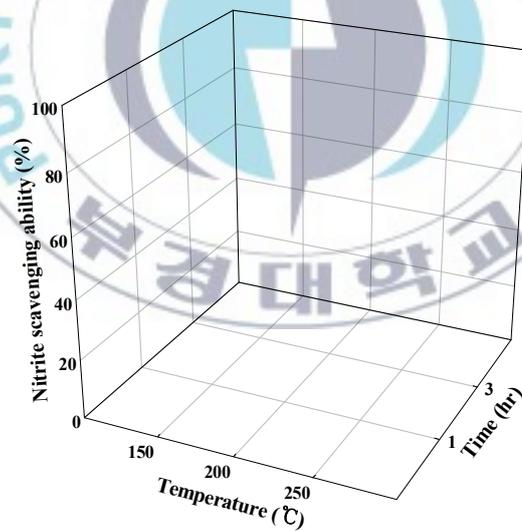


(b) Porcine skin gelatin

**Fig. 7. Nitrite scavenging ability of gelatin hydrolysates by subcritical water at pH 4.2.**

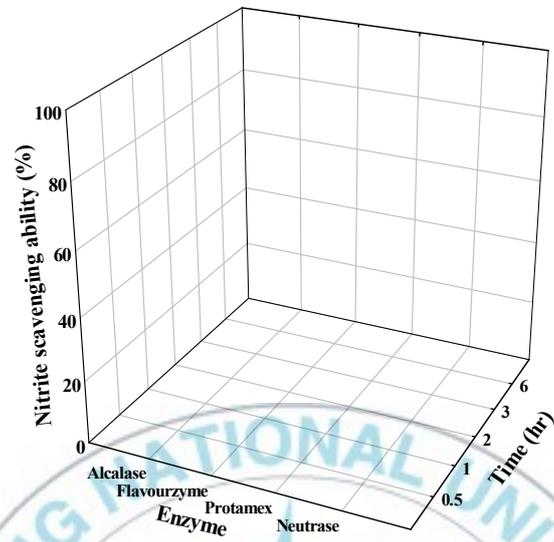


(a) Yellowfin tuna skin gelatin

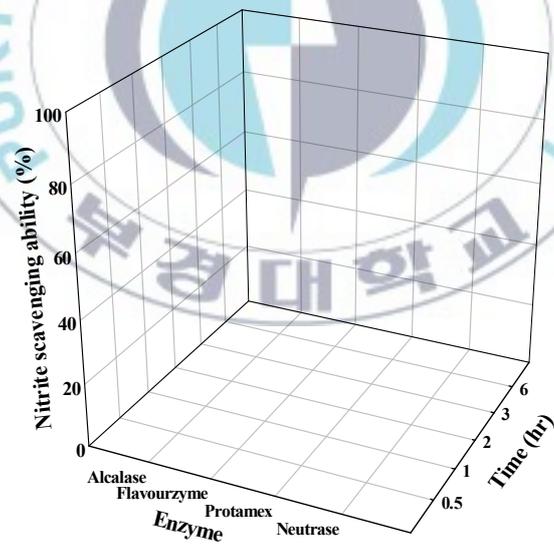


(b) Porcine skin gelatin

**Fig. 8. Nitrite scavenging ability of gelatin hydrolysates by subcritical water at pH 6.0.**

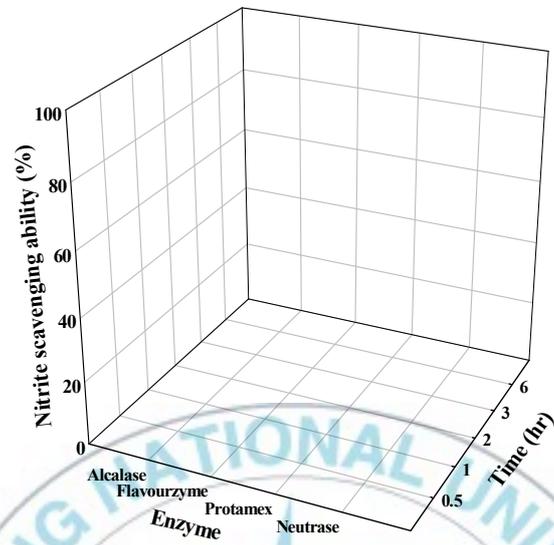


(a) Yellowfin tuna skin gelatin

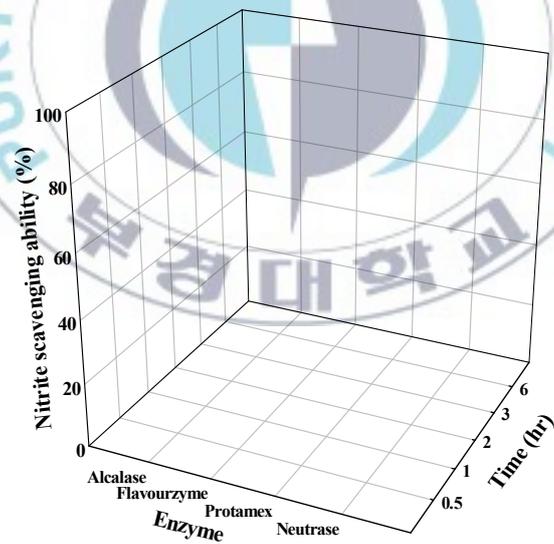


(b) Porcine skin gelatin

**Fig. 9. Nitrite scavenging ability of gelatin hydrolysates by proteolytic enzymes at pH 1.2.**

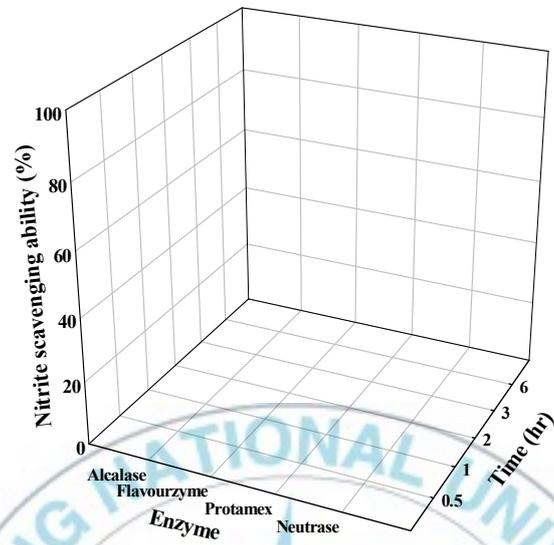


(a) Yellowfin tuna skin gelatin

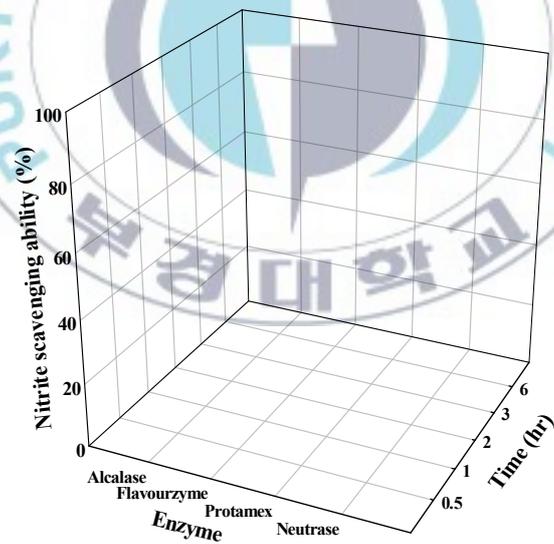


(b) Porcine skin gelatin

**Fig. 10. Nitrite scavenging ability of gelatin hydrolysates by proteolytic enzymes at pH 3.0.**

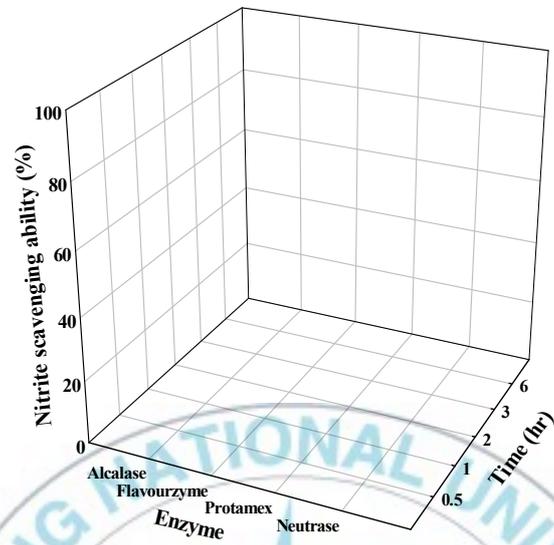


(a) Yellowfin tuna skin gelatin

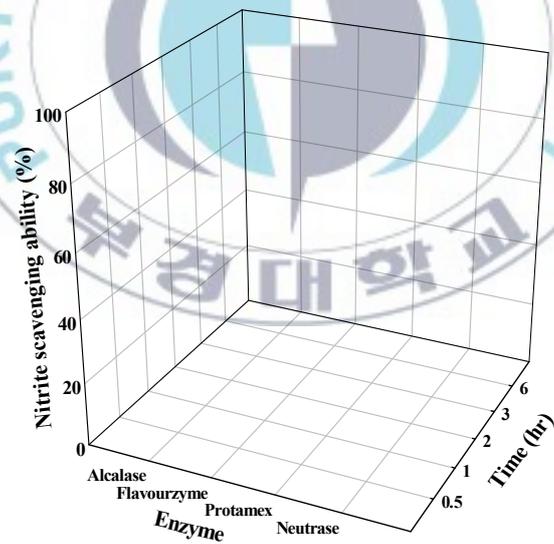


(b) Porcine skin gelatin

**Fig. 11. Nitrite scavenging ability of gelatin hydrolysates by proteolytic enzymes at pH 4.2.**



(a) Yellowfin tuna skin gelatin



(b) Porcine skin gelatin

**Fig. 12. Nitrite scavenging ability of gelatin hydrolysates by proteolytic enzymes at pH 6.0.**

### 3 환원력

황다량어 및 돼지 껍질 젤라틴 아임계수 가수분해물의 환원력을 Table 2에 나타내었으며, 흡광도값이 클수록 환원력이 뛰어나는 의미를 가진다. 황다량어 껍질 젤라틴 아임계수 가수분해물의 환원력은  $0.740 \pm 0.005 \sim 1.429 \pm 0.007$ 의 범위였으며,  $250^\circ\text{C}$  (3 hr) 시료의 환원력이 가장 높게 나타났다. 돼지 젤라틴 가수분해물의 환원력은 참치 껍질 젤라틴 아임계수 가수분해물보다 다소 낮은  $0.417 \pm 0.005 \sim 1.140 \pm 0.006$ 의 범위였으며,  $200^\circ\text{C}$  (3 hr) 시료에서 높은 환원력을 보였다. 아질산염 분해작용과 환원력 측정 결과를 비교하여 볼 때, 아질산염 분해작용이 높은 구간에서 대체적으로 환원력도 높게 나타났다. 이것은 강한 환원력에 의해 nitrite가 NO 또는  $\text{NO}_3$ 로 환원되면서 아질산염 분해작용 및 nitrosamine 생성 억제효과를 나타낸다는 Mirvishi 등 (Mirvish et al., 1970)과 Kato 등 (Kato et al., 1987)의 보고와 일치하였다.

Table 3에는 황다량어 및 돼지 껍질 젤라틴 효소 가수분해물의 환원력을 나타내었다. 황다량어 껍질 젤라틴 효소 가수분해물의 환원력은  $0.369 \pm 0.005 \sim 0.942 \pm 0.006$ 의 범위로 나타났으며, Alcalase (6 hr) 가수분해물이 다른 효소 가수분해물에 비해 높은 환원력을 나타내었다. 돼지 껍질 젤라틴 효소 가수분해물의 환원력은  $0.287 \pm 0.008 \sim 0.726 \pm 0.006$ 의 범위로 나타났으며, 황다량어 껍질 젤라틴 가수분해물에서와 마찬가지로 Alcalase (6 hr) 가수분해물이 다른 효소 가수분해물에 비해 높은 환원력을 나타내었다. 그러나 효소 가수분해물의 환원력이 아임계수 가수분해물의 환원력에 비해 다소 낮게 나타났다.

### 4 N-nitrosoproline (NPRO) 생성 억제작용

NPRO의 정량은 Lijinsky 등 (1970)의 방법에 의하여 합성한 NPRO로써

**Table 2. Reducing power of gelatin hydrolysates by subcritical water**

Condition of hydrolysis		Reducing power	
Temperature (°C)	Time (hr)	Yellowfin tuna skin gelatin	Porcine skin gelatin
150	1	0.740±0.005 <sup>h1)</sup>	0.417±0.005 <sup>j</sup>
	3	0.862±0.003 <sup>g</sup>	0.556±0.006 <sup>i</sup>
200	1	1.151±0.004 <sup>c</sup>	0.976±0.004 <sup>f</sup>
	3	1.403±0.004 <sup>b</sup>	1.140±0.006 <sup>c</sup>
250	1	1.405±0.007 <sup>b</sup>	1.025±0.007 <sup>e</sup>
	3	1.429±0.005 <sup>a</sup>	1.115±0.008 <sup>d</sup>

<sup>1)</sup>Means with different letters are significantly different ( $p<0.05$ )

**Table 3. Reducing power of gelatin hydrolysates by protease**

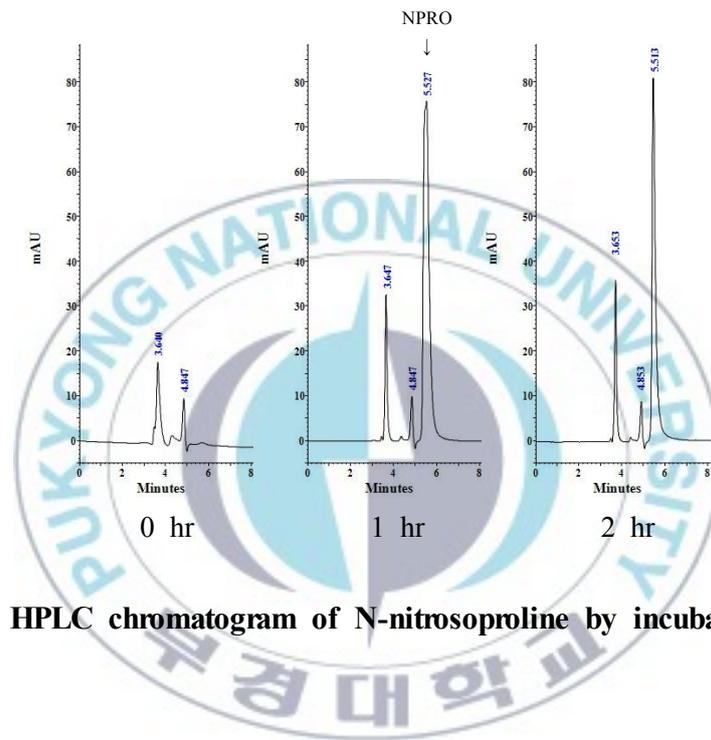
Condition of hydrolysis		Reducing power	
Enzyme	Time (hr)	Yellowfin tuna skin gelatin	Porcine skin gelatin
Acalase	0.5	0.563±0.008 <sup>1j)</sup>	0.415±0.007 <sup>op</sup>
	1	0.640±0.004 <sup>g</sup>	0.485±0.006 <sup>m</sup>
	2	0.815±0.006 <sup>c</sup>	0.675±0.005 <sup>f</sup>
	3	0.887±0.005 <sup>b</sup>	0.687±0.007 <sup>f</sup>
	6	0.942±0.006 <sup>a</sup>	0.726±0.006 <sup>e</sup>
Flavourzyme	0.5	0.484±0.005 <sup>m</sup>	0.375±0.005 <sup>qr</sup>
	1	0.526±0.005 <sup>l</sup>	0.406±0.006 <sup>p</sup>
	2	0.622±0.004 <sup>h</sup>	0.478±0.005 <sup>m</sup>
	3	0.780±0.006 <sup>d</sup>	0.542±0.008 <sup>k</sup>
	6	0.779±0.007 <sup>d</sup>	0.569±0.007 <sup>j</sup>
Protamex	0.5	0.429±0.004 <sup>on</sup>	0.341±0.006 <sup>s</sup>
	1	0.441±0.005 <sup>n</sup>	0.347±0.007 <sup>s</sup>
	2	0.442±0.006 <sup>n</sup>	0.352±0.005 <sup>s</sup>
	3	0.590±0.008 <sup>i</sup>	0.389±0.008 <sup>q</sup>
	6	0.624±0.004 <sup>h</sup>	0.431±0.007 <sup>on</sup>
Neutrase	0.5	0.369±0.005 <sup>r</sup>	0.287±0.008 <sup>u</sup>
	1	0.378±0.007 <sup>qr</sup>	0.291±0.006 <sup>u</sup>
	2	0.385±0.005 <sup>q</sup>	0.295±0.008 <sup>u</sup>
	3	0.389±0.006 <sup>q</sup>	0.317±0.007 <sup>t</sup>
	6	0.421±0.005 <sup>o</sup>	0.326±0.006 <sup>t</sup>

<sup>1)</sup>Means with different letters are significantly different ( $p<0.05$ )

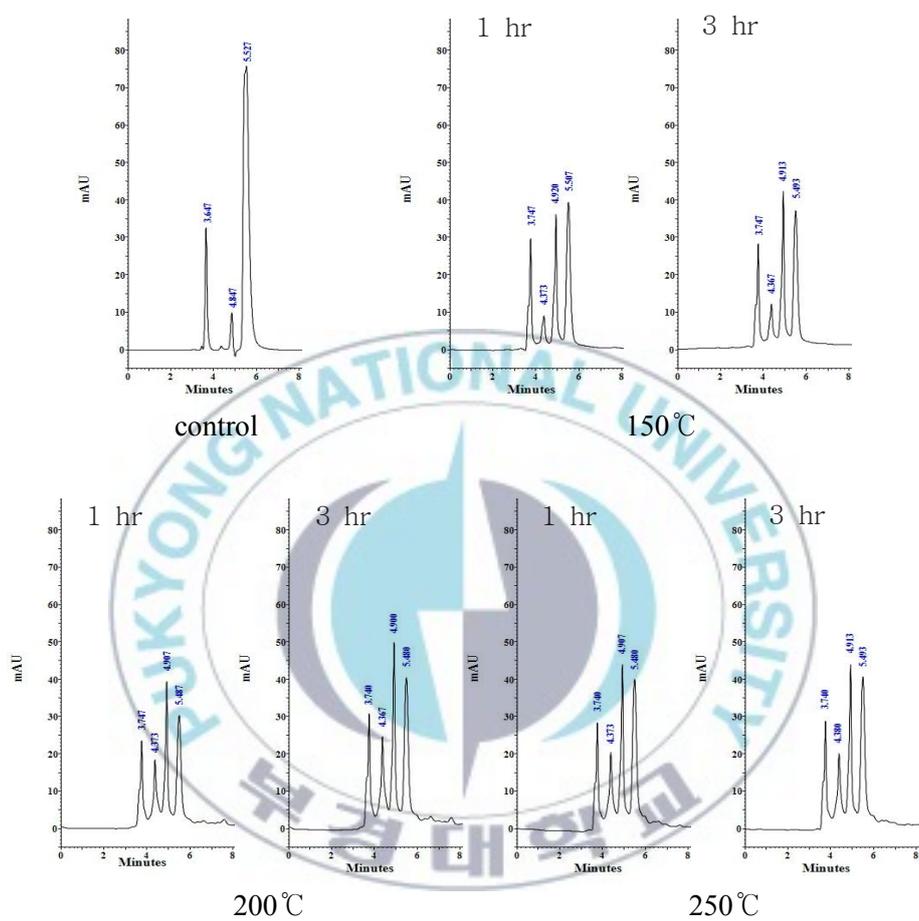
표준검량곡선을 작성하여 정량하였으며, 반응시간에 따른 NPRO의 peak를 Fig. 13에 나타내었다.

참치 껍질 및 돼지 껍질 젤라틴 아임계수 가수분해물을 일정한 농도로 첨가하였을 때 NPRO의 peak를 Fig. 14, 15에 나타내었으며, NPRO의 생성량을 산출하여 Table 4에 나타내었다. 황다랑어 껍질 젤라틴 아임계수 가수분해물의 경우 대조구에 비해 25%~33.2%의 NPRO 생성 억제 효과를 나타내었으며, 돼지 껍질 젤라틴 아임계수 가수분해물에서는 17.1%~28.8%의 NPRO 생성 억제 효과를 나타내었다. 황다랑어 껍질 젤라틴 아임계수 가수분해물이 돼지 껍질 젤라틴 아임계수 가수분해물보다 다소 높게 나타났으나, 전체적으로 낮은 억제 효과를 나타내었다.

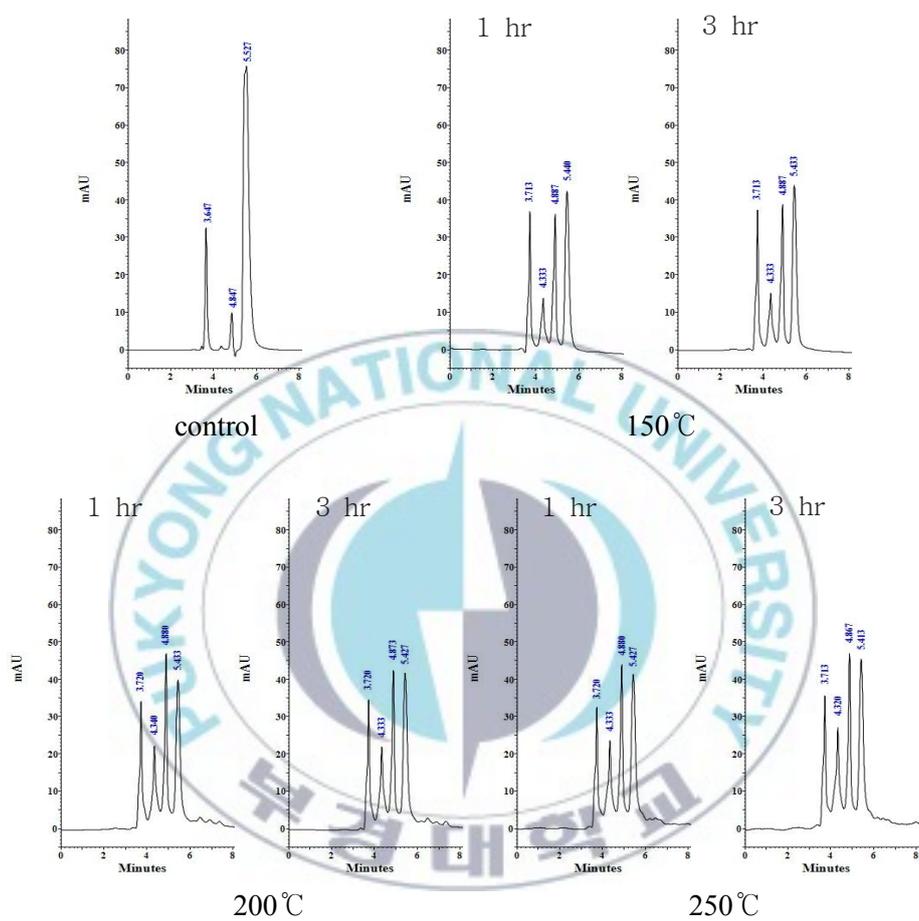
참치 껍질 젤라틴 효소 가수분해물을 일정한 농도로 첨가하였을 때 NPRO의 peak를 Fig. 16-19에 나타내었으며, 돼지 껍질 젤라틴 효소 가수분해물의 NPRO의 peak는 Fig. 20-23에 나타내었다. 그리고 효소 가수분해물의 NPRO의 생성량은 Table 5에 나타내었다. 황다랑어 껍질 젤라틴 효소 가수분해물의 경우 대조구에 비해 16.3~37.8%의 NPRO 생성 억제 효과를 나타내었으며, 돼지 껍질 젤라틴 효소 가수분해물에서는 15.5~23.9%의 낮은 NPRO 생성 억제 효과를 나타내었다. 황다랑어 껍질 젤라틴 효소 가수분해물이 돼지 껍질 젤라틴 효소가수분해물에 비해 다소 높기는 하였으나, 큰 억제 효과가 나타나지는 않았다. 이것은 Lee 등(Lee et al., 1993)의 ascorbic acid와 chlorogenic acid를 제외한 플라보노이드 화합물들은 아질산염 분해에는 큰 효과가 있지만 N-nitrosoproline 생성 억제작용에는 거의 영향을 미치지 않거나 오히려 그 생성을 촉진시킨다는 연구결과와 마찬가지로 황다랑어 및 돼지 껍질 젤라틴 가수분해물도 아질산염 분해작용에는 상당히 효과가 있으나 N-nitrosoproline 생성 억제작용에는 그 효과가 낮게 나타났다.



**Fig. 13. HPLC chromatogram of N-nitrosoproline by incubation time.**



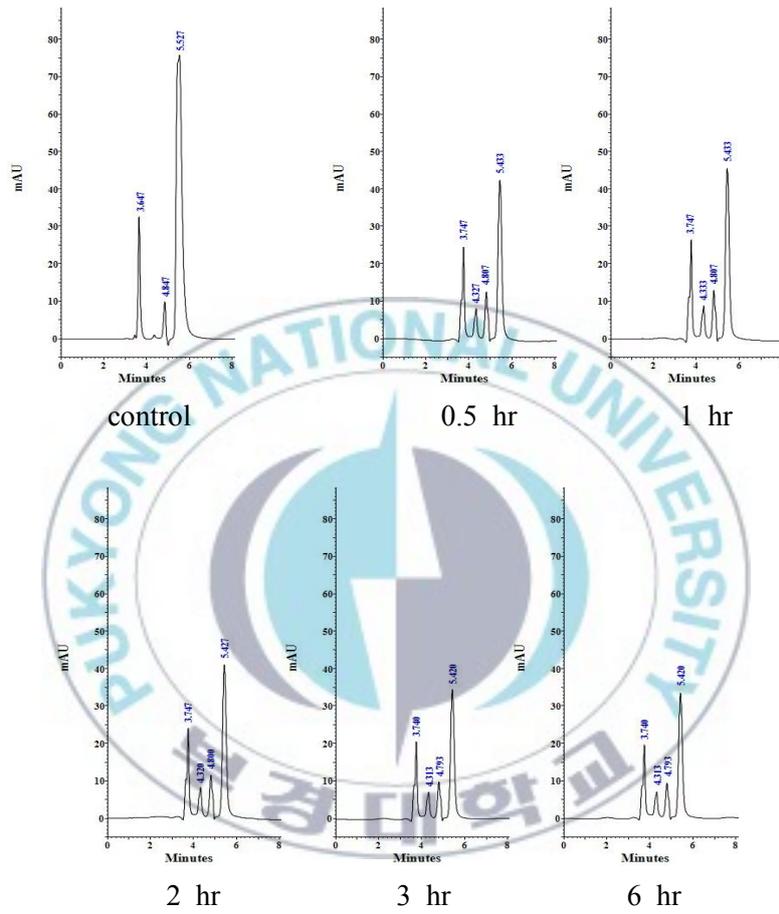
**Fig. 14. Effect of yellowfin tuna skin gelatin hydrolysates by subcritical water on N-nitrosoproline formation.**



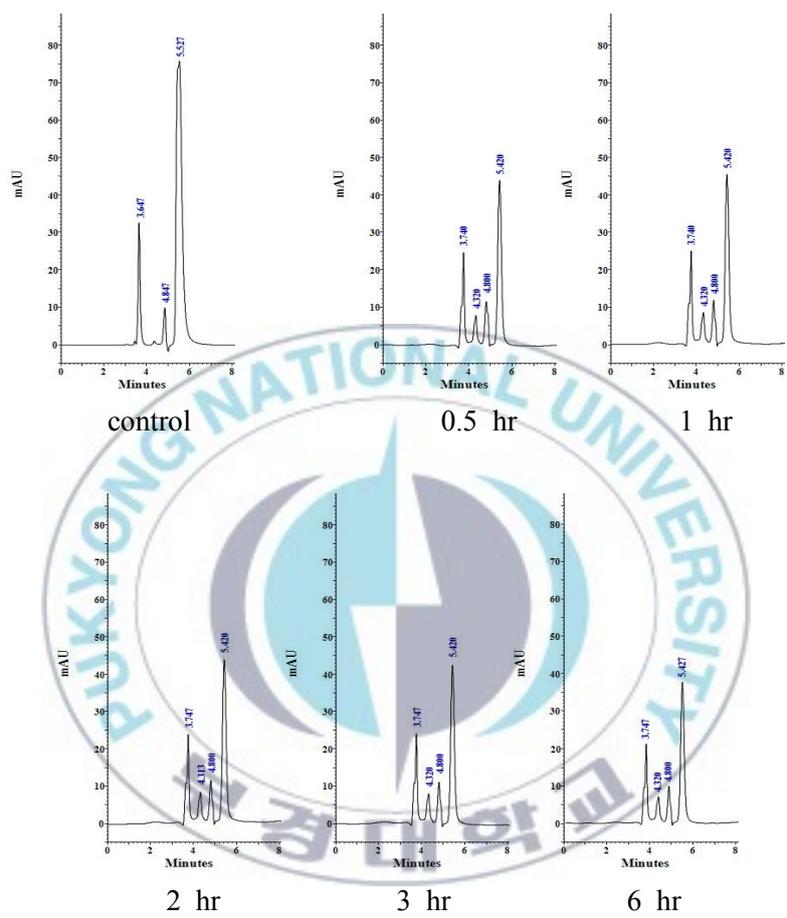
**Fig. 15. Effect of porcine skin gelatin hydrolysates by subcritical water on N-nitrosoproline formation.**

Table 4. Inhibitory action of gelatin hydrolysates by subcritical water on N-nitrosoproline formation

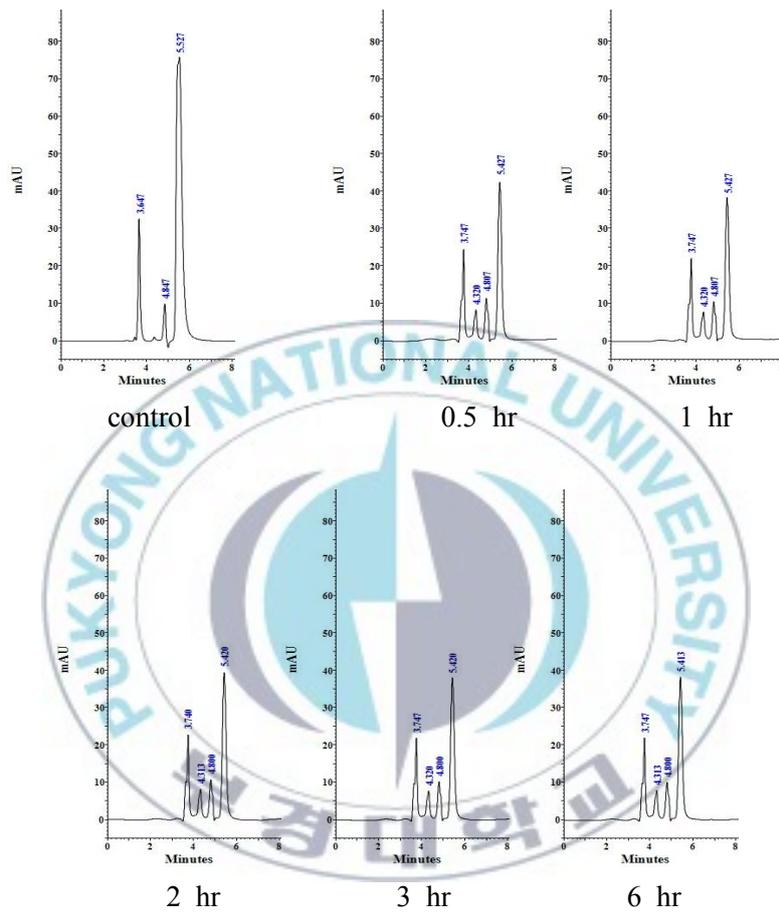
Condition of hydrolysis		Yellowfin tuna skin gelatin		Porcine skin gelatin	
Temperature(°C)	Time(hr)	NPRO (%)	Formation (ng)	NPRO (%)	Formation (ng)
Control		100	718.4		
150	1	74.8	537.0	78.7	565.3
	3	66.8	480.0	81.2	583.1
200	1	72.7	522.2	71.2	511.2
	3	73.0	524.7	76.0	545.7
250	1	75.0	538.8	77.6	557.2
	3	73.1	524.8	82.9	595.2



**Fig. 16. Effect of yellowfin tuna skin gelatin hydrolysates by Alcalase on N-nitrosoproline formation.**

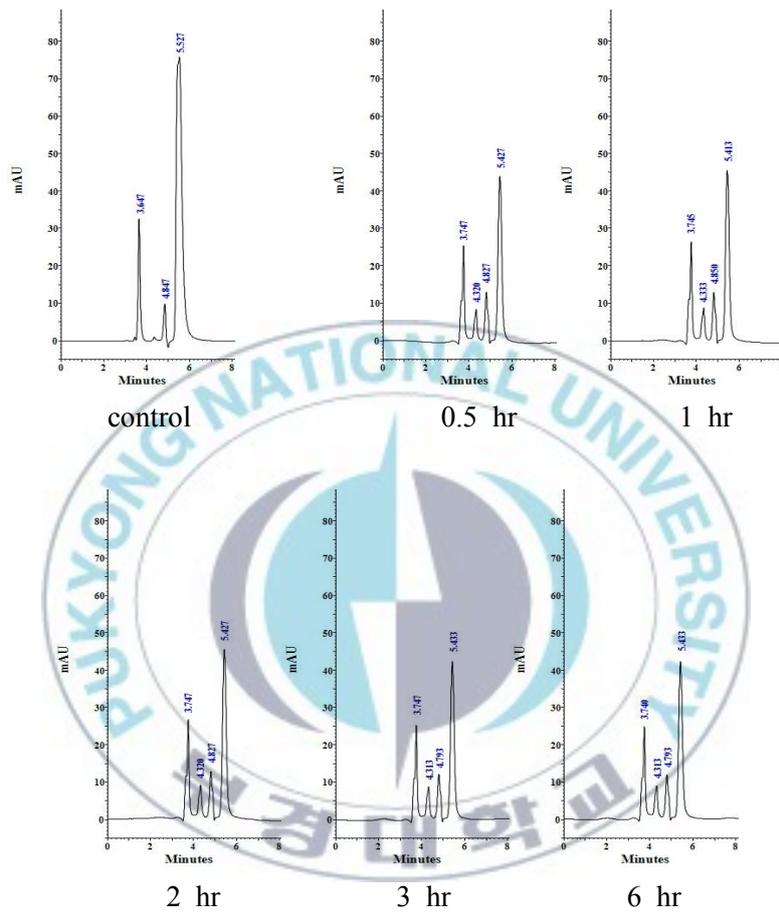


**Fig. 17. Effect of yellowfin tuna skin gelatin hydrolysates by Flavourzyme on N-nitrosoproline formation.**

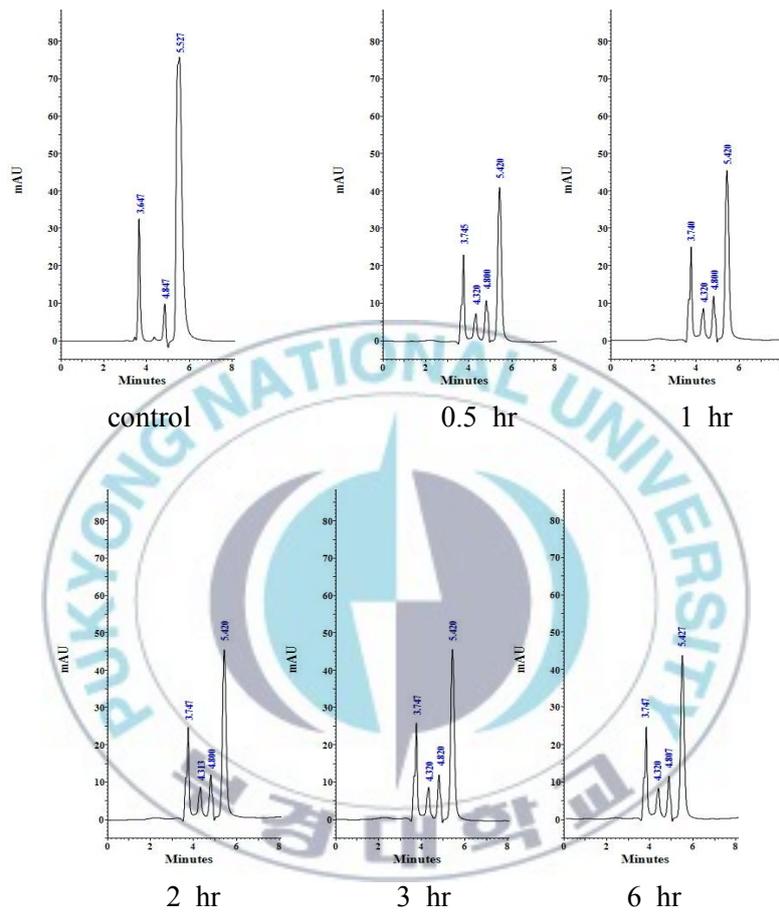


**Fig. 18. Effect of yellowfin tuna skin gelatin hydrolysates by Protamex on N-nitrosoproline formation.**

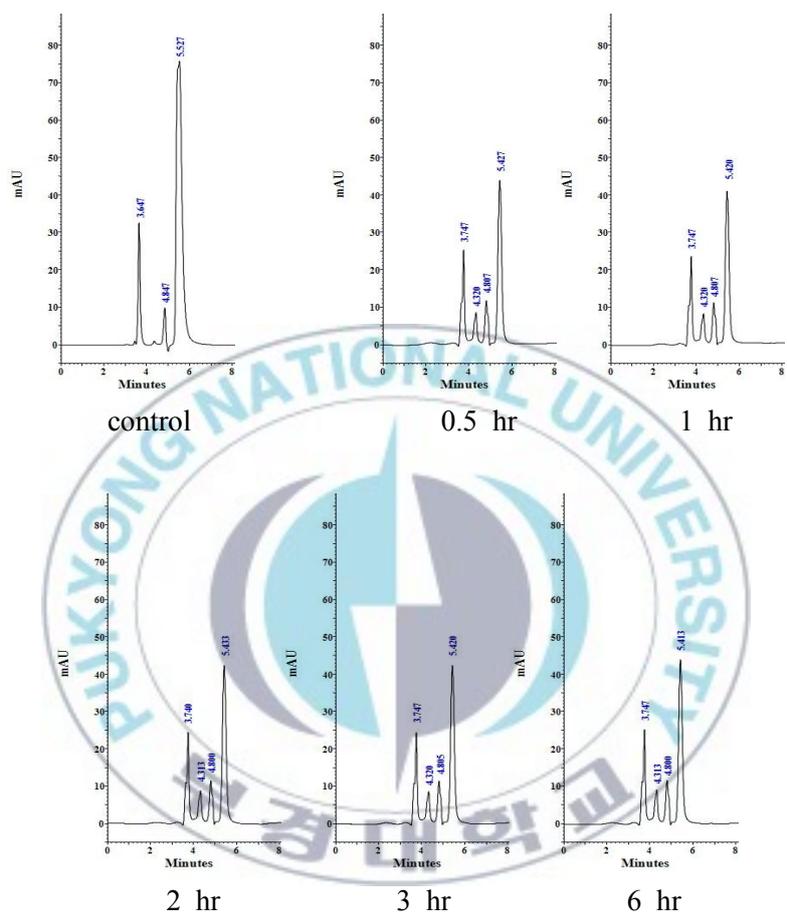




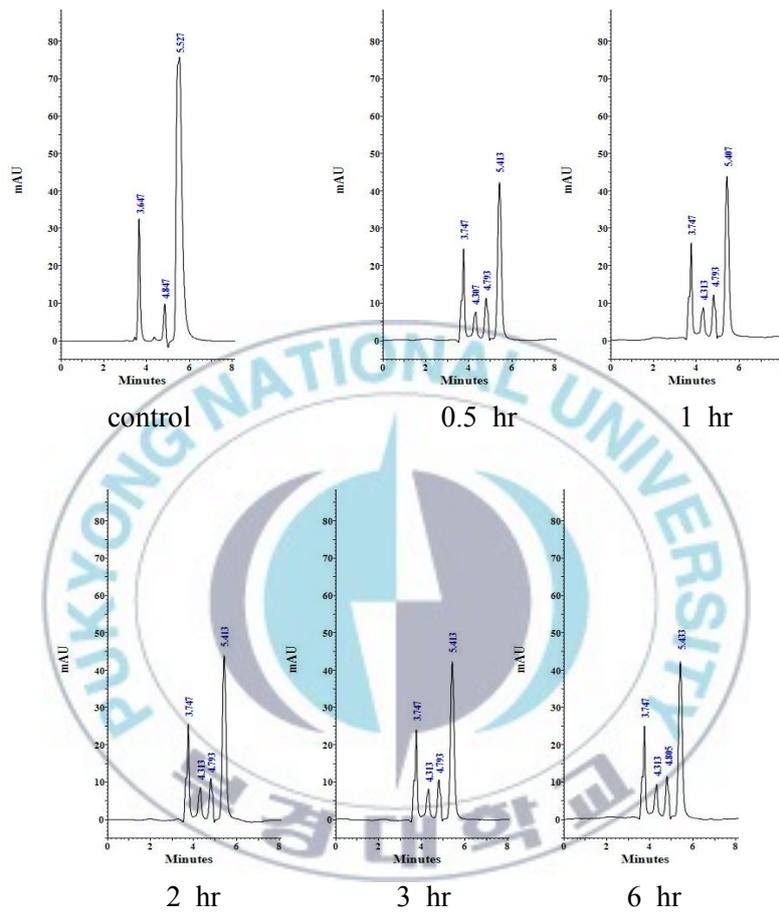
**Fig. 20. Effect of porcine skin gelatin hydrolysates by Alcalase on N-nitrosoproline formation.**



**Fig. 21. Effect of porcine skin gelatin hydrolysates by Flavourzyme on N-nitrosoproline formation.**



**Fig. 22. Effect of porcine skin gelatin hydrolysates by Protamex on N-nitrosoproline formation.**



**Fig. 23. Effect of porcine skin gelatin hydrolysates by Neutrase on N-nitrosoproline formation.**

Table 5. Inhibitory action of gelatin hydrolysates by protease on N-nitrosoproline formation

Condition of hydrolysis		Yellowfin tuna skin gelatin		Porcine skin gelatin	
Enzyme	Time (hr)	NPRO (%)	Formation (ng)	NPRO (%)	Formation (ng)
Control		100	718.4		
Alcalase	0.5	78.9	566.7	80.2	576.3
	1	83.7	601.2	83.9	602.4
	2	77.2	554.8	84.2	604.9
	3	68.5	492.1	76.6	550.0
	6	62.2	446.8	76.5	549.6
Flavourzyme	0.5	80.2	576.3	77.7	558.4
	1	82.6	593.6	84.1	604.2
	2	80.1	575.5	84.5	607.4
	3	79.5	571.1	82.0	589.2
	6	75.7	544.0	78.8	566.4
Protamex	0.5	79.4	570.2	79.2	568.6
	1	72.5	520.6	76.1	546.5
	2	74.1	532.3	77.8	558.7
	3	72.7	522.1	77.8	559.1
	6	71.2	511.4	80.3	576.8
Neutrase	0.5	81.3	584.1	77.4	555.8
	1	76.4	549.0	80.3	576.7
	2	76.5	549.9	81.6	585.9
	3	73.3	526.6	77.7	558.3
	6	71.1	510.6	78.4	563.2

## 요 약

본 연구에서는 황다랑어 껍질로부터 젤라틴을 추출하여 아임계수 및 효소를 이용하여 가수분해물을 제조한 후 가수분해도, 아질산염 분해작용, 환원력, N-nitrosoproline 생성 억제작용을 살펴보았다.

아임계수를 이용한 젤라틴 가수분해물의 가수분해도를 측정한 결과, 참치 껍질 젤라틴을 250℃에서 3시간 반응시켰을 경우 92.5%, 돼지 껍질 젤라틴은 87.5%로 나타났으며, 가수분해 온도와 시간이 증가할수록 가수분해도도 증가하였다. 그리고 황다랑어 껍질 젤라틴 가수분해물이 각각의 구간에서 돼지 껍질 젤라틴 가수분해물보다 더 높게 나타났다. 효소 가수분해물 중 황다랑어 껍질 젤라틴을 Alcalase로 가수분해 하였을 때 가수분해도가 83.4 %로 가장 높게 나타났으며, Flavourzyme을 이용하여 가수분해한 경우 82.4 %, Protamex의 경우는 81.9%, Neutralse는 79.9%로 나타났다. 돼지 껍질 젤라틴의 경우 Alcalase로 가수분해 하였을 때 81.3%, Flavourzyme을 이용한 가수분해물은 79.8%, Protamex는 79.2% 마지막으로 Neutralse는 78.8%의 가수분해도를 나타내었다. 효소가수분해물의 가수분해도는 Alcalase를 사용하였을 때가 다소 높게 나타났으며, Neutralse를 사용하였을 때 다소 낮게 나타났다.

아질산염 분해작용을 측정한 결과 pH 1.2에서 분해율이 가장 높았으며, 아임계수를 이용한 젤라틴 가수분해물 중 가수분해 온도별 중 가장 높은 250 ℃, 3시간 가수분해한 시료가 93.2±1.29%의 높은 아질산염 분해작용을 나타내었으며, 돼지 껍질 젤라틴 가수분해물은 황다랑어 껍질 젤라틴 가수분해물보다 다소 낮은 89.3±1.04%의 아질산염 분해작용을 나타내었다. 효소 가수분해물도 마찬가지로 pH 1.2에서 아질산염 분해효과가 가장 높았으며, Alcalase로 6시간 가수분해한 시료가 60.7±1.42%, 돼지 껍질 젤라틴은 55.7±1.40%로 가장 높게 나타났으며, 아임계수 가수분해물에 비해서는 분해

효과가 떨어지는 것으로 나타났다. 황다랑어 및 돼지 껍질 젤라틴 가수분해물 모두 pH가 낮을수록 아질산염 분해작용이 증가하는 pH 의존성을 나타내었다.

황다랑어 껍질 젤라틴 아임계수 가수분해물의 환원력은  $0.740 \pm 0.005$ 에서 최대  $1.429 \pm 0.007$ 로 나타났으며, 돼지 껍질 젤라틴은 최대  $1.140 \pm 0.006$ 으로서 참치 껍질 젤라틴 아임계수 가수분해물보다 다소 낮게 나타났다.

황다랑어 껍질 젤라틴 효소 가수분해물의 환원력은 최소  $0.369 \pm 0.005$ 에서 최대  $0.942 \pm 0.006$ 의 환원력을 나타내었으며, 돼지 껍질 젤라틴 효소 가수분해물의 환원력은  $0.287 \pm 0.008$ 에서 최대  $0.726 \pm 0.006$ 의 환원력을 나타내었다. 아질산염 분해작용 결과와 비교해보면 아질산염 분해작용이 높은 구간에서 환원력도 높게 나타나는 경향을 보였다.

황다랑어 껍질 젤라틴 아임계수 가수분해물의 경우 대조구에 비해 최대 33.2%의 NPRO 생성 억제 효과를 나타내었으며, 돼지 껍질 젤라틴 아임계수 가수분해물에서는 최대 28.8%의 NPRO 생성 억제 효과를 나타내었다. 황다랑어 껍질 젤라틴 효소 가수분해물의 경우 최대 37.8%의 NPRO 생성 억제 효과를 나타내었으며, 돼지 껍질 젤라틴 효소 가수분해물에서는 최대 23.9%의 NPRO 생성 억제 효과를 나타내었다.

이상에서 살펴본 바와 같이 황다랑어 껍질 젤라틴 및 돼지 껍질 젤라틴 가수분해물을 이용하여 아질산염 분해작용, 환원력 및 NPRO 생성 억제작용 등을 측정된 결과, 돼지 껍질 젤라틴 가수분해물에 비해 황다랑어 껍질 젤라틴 가수분해물이 비슷하거나 높은 활성을 나타내었으며, 아임계 가수분해물이 효소가수분해물에 비해 활성이 높게 나타났다. 따라서 황다랑어 껍질 젤라틴이 육상동물 유래 젤라틴의 대체 자원으로 가능성이 있다고 생각되어지며, 또한 수산가공부산물로 인한 환경오염을 줄임과 동시에 고부가가치를 창출하는 경제적인 자원이용이 될 것으로 판단된다.

## 참고문헌

- Ayanaba, A., and M. Alexander. 1973. *Appl. Microbiol.*, 25(6), 862-868
- Bartsh H, Ohshima H and Pignatelli B. 1988. Inhibition of endogenous nitrosation: Mechanism and implications in human cancer prevention. *Mut. Res.*, 202, 307-324
- Cho S.M., Y.S. Gu, S.B. Kim. 2005. Extracting optimization and physical properties of yellowfin tuna (*Thunnus albacares*) skin gelatin compared to mammalian gelatins. *Food Hydrocolloids*, 19, 221-229
- Cho M.J., M.J. Park and H.S. Lee. 2007. Nitrite scavenging ability and SOD-like activity of a sterol glucoside from *Chrysanthemum coronarium* L. var. *spatiosum*. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 39(1), 77-82
- Choi S.Y., H.S. Cho and N.J. Sung. 2006. The antioxidative and nitrite scavenging ability of solvent extracts from wild grape (*Vitis Coignetia*) skin. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, 35(8), 961-966
- Christiansen L.N., R.B. Tompkin, A.B. Shaparis, T.V. Kueper, R.W. Johnston, D.A. Kautter and O.J. Kolari. 1974. Effect of sodium

nitrite on toxin production by *Clostridium botulinum* in bacon. *Appl. Microbiol.*, 27, 733-737

Chung S.Y., N.K. Kim and S. Yoon. 1999. Nitrite scavenging effect of methanol fraction obtained from green yellow vegetable juices. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, 28(2), 342-347

Cooney R.V. and P.D. Ross. 1987. N-Nitrosation and N-nitration of morpholine by nitrogen dioxide in aqueous solution: Effects of vanillin and related phenols. *J. Agric. Food Chem.*, 35, 789-793

Crosby, N.T. and R. Sawyer. 1976. N-nitrosamines: A review of chemical and biological properties and their estimation in foodstuffs. "Advances in food research"(C.O. chichstered.), Academic press, 21, 1-56

Gray, J.J. and J.R. Dugan. 1975. Inhibition of N-nitrosamine formation in model food systems. *J. Food Sci.*, 40, 981-984

Harada, M., H. Ishiwata, Y. Nakamura, A. Tanimura and M. Ishidate. 1974. Studies on in vivo formation of nitroso compounds nitrite and nitrate contained in human saliva. *J. Japan Soc. Food & Nutrition*, 15(3), 206-207

Hayashi, T., K. Sawa and M. Morita. 1988. Inhibition of Cow's milk xanthine oxidase by flavonoids. *J. Natural Products*, 51(2), 345-348

Kang Y.H., Y.K. Park, S.R. Oh and K.D. Moon. 1995. Studies on the physiological functionality of pine needle and mugwort extracts. *Korean J. Food Sci Technol.* 27(6): 978-984

Kato H., I.E. Lee, N.V. Chyuen, S.B. Kim and F. Hayase. 1987. Inhibitory of nitrosamine formation by nondialyzable melanoidins. *Agric. Biol. Chem.*, 51(5), 1333-1338

Kuenzig, W., J. Chau, E. Norkus and A.H. Conney. 1984. Caffeic and ferulic acid as blockers of nitrosamine formation. *Carcinogenesis*, 5(3), 309-313

Lee F.Z., S.H. Choi and J.B. Eun. 2002. The nitrite scavenging and electron donating ability of bamboo smoke distillates made by steel kiln and earth kiln. *Korean J. Food Sci. Technol.* 34(4), 719-724

Lee Y.M., J.J. Lee and M.Y. Lee. 2008. Antioxidative effect of pimpinella brachycarpa ethanol extract. *J. Life Sci.* 18(4), 467-473

- Lim J.A., Y.S. Na and S.H. Baek. 2004. Antioxidative activity and nitrite scavenging ability of ethanol extract from *Phyllostachys bambusoides*. *Korean J. Food Sci. Technol.* 36(2), 306-310
- Mirvish S.S. 1970. Kinetics of dimethylamine nitrosation in relation to nitrosamine carcinogenesis. *J. Natl. Cancer Inst.*, 44(3), 633-639
- Park Y.B., T.G. Lee, O.K. Kim, J.R. Do, S.G. Yeo, Y.H. Park and S.B. Kim. 1995. Characteristics of nitrite scavenger derived from seeds of *Cassia tora* L. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 27, 124-128
- Park Y.B. 2005. Determination of nitrite-scavenging activity of seaweed. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, 34(8), 1293-1296
- Peter, F.S. 1975. The toxicology of nitrate, nitrite and N-nitroso compounds. *J. Sci. Food Agric.*, 26, 1761-1770
- Takagi, S. and Y. Nakao, 1971. Effect of nitrate during curing. *J. Japan Soc. Food & Tech.*, 18(1), 1-7
- Tanaka, K., K.C. Chung, H. Hayatsu and T. Kata. 1978. Inhibition of nitrosamine formation in vitro by sorbic acid. *Food Cosmet. Toxicol.*, 16, 209-215

Walker, E.A. and B. Pignatelli. 1975. Effect of gallic acid on nitrosamine formation, *Nature*, 258, 176-179

Wargovice, M. J., C. Woods, V.W. Eng, L.C. Stephens and K. Gray. 1988. Chemoprevention of N-nitrosomethylbenzylamine-induced esophageal cancer in rats by the naturally occurring thioether, diallyl sulfide. *Cancer Res.*, 48(23), 6872-6875

Yamazaki, H., O. Yoshimitsu, F. Yoshihiko, I. Susumu, I. Yukiharu, F.P. Guengerich and T. Shimada. 1992. Participation of rat liver cytochrome P450 2E1 in the activation of N-nitrosodimethylamine and N-nitrosodiethylamine to products genotoxic in an acetyltransferase-overexpressing *Salmonella typhimurium* strain (NM2009). *Carcinogenesis*, 13, 979-985

## 감사의 글

부족한 저의 논문이 완성되기까지 도움을 주신 많은 분들께 진심으로 감사의 인사를 올립니다.

저의 지도 교수님으로서 모자랐던 저를 이끌어주시고 아낌없이 조언해주신 김선봉 교수님, 학문과 지혜, 그 무엇보다 올바른 인간이란 무엇인지 깊이 느끼고, 배울 수 있게 해주셔서 진심으로 고개 숙여 감사드립니다. 어디를 가더라도 교수님을 잊지 않겠습니다.

또한 부족한 저의 논문의 잘못된 부분을 고쳐 주시고 다듬어 주신 안동현 교수님, 전병수 교수님께 진심으로 감사의 인사를 올립니다.

그리고 많은 지도 편달을 주신 이근태 교수님, 조영제 교수님, 양지영 교수님, 이양봉 교수님, 김영목 교수님께도 깊이 감사를 드립니다.

제가 이렇게 대학원 생활까지 할 수 있게 길을 열어 주시고 많은 가르침을 주신 부산정보대학의 안철우 교수님, 여생규 교수님께도 고개 숙여 감사를 올립니다. 또한 부산정보대학 시절부터 나와 함께하며 힘이 되어준 나의 친구 백제진, 이지연, 하현주, 박진현과 동생인 양효영, 이경민, 이경택, 광경미, 김명화에게도 감사드립니다.

바쁘신 와중에도 실험실 일이라면 자신의 일같이 여기시며 관심을 가져주시는 박영훈 선배님, 지청일 선배님, 진형수 선배님, 류영무 선배님 그리고 제가 어려움을 겪을 때 많은 도움을 주신 유승재 선배님, 이영준 선배님, 조상원 선배님, 조승목 선배님, 윤영수 선배님, 박순형 선배님, 최주현 선배님, 하상봉 선배님, 박현덕 선배님께도 감사의 말씀을 전합니다.

그리고 보장실에 처음 들어와 적응 못하는 저에게 많은 조언과 격려를 보내준 진욱이형, 함께한 생활은 짧았지만 정이 들었던 정은 선배, 선배로서 동생으로서 늘 나에게 힘과 용기를 준 재환이, 작지만 강하고 언제나 밝은 웃음으로 생활의 활력소를 주는 노짱, 겉으로는 강한 것 같으나 속은 한없이 여리고 따뜻한 안상, 친구처럼 늘 편하게 대해 준 철균이형, 힘들 때 같이 고민하며 언제나 나에게 힘이 되어주었던 마음 착한 유나, 나보다 먼저 취직해 열심히 사회생활하고 있는 동생 경환에게도 감사드립니다.

내 뒤를 이어 실장을 맡아 실험실에 늘 최선을 다하는 모습이 보기 좋은

우리 태완, 늘 밝은 얼굴과 따뜻한 마음으로 사람을 훈훈하게 만드는 수연, 능력 있고 재주 많고 마음 착한 대욱, 늘 묵묵하게 자기관리 잘하는 재웅, 마음이 너무나도 착한.. 거기다 pooh 닮아 더욱 귀여운 도형, 외모 좋고 성격 좋고 뭐하나 빠질게 없는 센스쟁이 주연, 몸집은 작지만 사진도 잘 찍고 공부도 잘하는 백점짜리 남자 정욱, 숫자송을 비롯해 우리에게 너무나도 많은 웃음을 준 늘 막내 같은 정희, 자기만의 개그로 늘 주위사람들을 웃게 만드는 재훈, 가끔 건망증으로 우리를 당혹하게는 하지만 보장실의 없어서는 안 될 보석 민지, 일 년간 보장실이라는 등지에서 같이 동거동락하다 지금은 국가에 부름을 받고 군대에 간 경신, 은우에게도 깊이 감사드립니다.

힘들고 어려울 때 많은 힘이 되어주시는 화공실의 송호수 선배님, 대학원 동기인 홍길, 혜옥, 그리고 발효실의 권혁이형, 명신, 미생물실의 성환이형에게도 감사의 말씀을 전합니다.

나의 대학원 동기, 기쁜 일 슬픈 일 늘 같이 하며 조언과 격려를 해주며 힘든 고비고비를 헤쳐나갈 수 있도록 방향을 잡아준 대웅, 성격이 달라 가끔은 사소한 일로 티격태격하지만 속정 많고 마음 따뜻해 누구보다 정이 많이 들었던 봄비에게도 감사를 드립니다. 봄비야! 언젠가 최고의 CEO가 될거라 난 믿어.

그리고 나의 삶과 늘 함께하고 있는 나의 친구들... 형수, 철한, 영운, 희철, 재현, 대영, 봉재, 무열, 우진에게도 감사의 마음을 전합니다.

동생의 역할을 제대로 못한 나에게 늘 힘이 되어주는 우리 형에게도 감사드립니다.

끝으로 저를 건강하고 올바르게 키워주시고 언제나 믿고 지원을 아끼지 않으신 아버지, 어머니께 가슴 깊이 감사드리며 이 논문을 바칩니다.