

在來 간장덧 熟成中 食鹽濃度와 Nitrate含量에 따른 Nitrosamine 關聯物質의 變化

金 美 成 · 高 武 錫 · 權 泰 英*

全南大學校 家政教育科 · 全州大學校 家政教育科*

(1985년 4월 25일 접수)

Changes of Nitrosamine-Related-Compounds by Salt Concentration and Nitrate Content during the Korean Native Soysauce Fermentation.

Mi-Seong Kim, Moo-Seok Koh and Tae-Young Kwon*

Department of Home Economics, Chonnam University

*Department of Home Economics, Jeonju University

(Received April 25, 1985)

Abstract

This study was undertaken in order to research formation of nitrosamine and its related compounds by salt concentration and nitrate content during Korean native soysauce fermentation. The results from measuring the changes of nitrite and dimethylamine content can be summarized as follows. As the nitrate content in used water was getting higher and the salt concentration was getting lower, the soysauce fermentation was abnormal. As the salt concentration was getting higher, the reduction of nitrate and formation of nitrite were delayed. But whether the nitrate content in used water was higher or not, the nitrite was continuously remained. An addition of ascorbic acid restrained the reduction of nitrate, and simultaneously, it could eliminate the nitrite effectively. As the nitrate content in used water, was getting higher, the content of dimethylamine was getting lower. Nitrosodimethylamine was detected from 0 to 261.34 ppb.

序 論

Nitrosamine의 發癌性은 1954년 Magee와 Barnes에 의하여 처음 報告되었던 바, 쥐에 의한 實驗結果肝에 肿瘍이 生成되었음을 立證하였다.¹⁾ Nitroso化合物은 種類가 많고, 대부분 發癌性을 갖는 것으로 알려졌으며²⁾, 標的臟器로는 肝, 食道, 脾, 胃, 膀胱, 心臟, 肺등에 癌腫이 발생될 수 있다.³⁾

Nitrosamine은 亞塗酸鹽과 第2級 amine의 反應으로 合成된다.^{4,5)} 이들의 合成은 pH, 微生物, 前驅物質등의 影響과 共存化合物이나 加熱操作에 의해서도 促進된다.⁶⁾ 이들의 합성은 強酸性 條件에서 活發하게 이루어져 nitrosodimethylamine(NDMA)의 경우 최적 산도는 pH 3.4이나, 強하게 加熱하거나微生物이 共存할 경우 中性~약알카리성에서도 가능하다.⁸⁾ 특히 미생물은 nitrosamine의 합성에 직접

적으로 관여하는⁹⁾ 외에 dimethylamine이나 亞塗酸鹽과 같은 前驅物質의 생성과도 밀접한 관계가 있다.¹⁰⁾ 그러므로 장류와 같은 잡다한 미생물에 의해製造되는 酢酵食品은 nitrosamine의 生成可能性이 높다.^{11, 12)}

在來式 간장은 오랜 세월 常用된 발효식품으로一般成分에 關한 研究,^{12~14)} 간장製造에 關한 研究,^{15~18)} 발효微生物에 關한 研究,^{11, 19, 20)} nitrosamine 關聯物質에 關한 研究^{21~23)} 등이 있다.

權²²⁾에 의하면 간장의 dimethylamine의 含量은 6.13 ppm으로 이들의 主原因이 麵주에 있었고, 질산염 含量이 높은 用水로 담은 간장에서 아질산염의 含量이 높았으며 NDMA은 혼적에서 59 ppb가 檢出되었음을 보고했다.

本 研究는 在來式장류에서 食鹽濃度와 塗酸鹽의 含量을 달리하거나 생성 억제 手段으로 ascorbic acid를 첨가하여 熟成시키면서 간장덧의 nitrosamine과 그 關聯物質의 含量을 經時的으로 分析하였던 바 그 結果를 보고한다.

材料 및 方法

1. 材 料

1) 麵주

實驗에 사용한 麵주는 3月 中에 市場에서 購入하여 麵주의 결과 속을 均質化하기 위하여 分碎하였다.

2) 食 鹽

市販 天日鹽을 使用하였다.

2. 方 法

1) 간장담금法

麵주가루 150 g을 3 l의 유리병에 넣고 NaNO₃을 사용하여 NO₃-N을 0~100 ppm, 食鹽濃度를 12~27% (w/v)으로 調製한 수도를 1.5 l를 부어 햅볕이 잘 드는 곳에서 熟成시켰다. 한편 nitrosamine生成의 抑制効果를 확인하기 위해서 NO₃-N 100 ppm, 食鹽濃度 21% (w/v)로 담근 간장덧에 ascorbic acid 200 mg % 水準으로 첨가하였고, 간장담금 方법은 Table 1과 같다.

간장 담금을 한 후 2 주 간격으로 上澄液을 採取하였으며 nitrosamine는 8 주 후에 分析하였다.

Table 1. Composition of salinity, NO₃-N, ascorbic acid for soysauce

Sample	Salinity(%)	NO ₃ -N(ppm)	Ascorbic acid (mg %)
CK	21	0	
A	12	10	
B	15	10	
C	18	10	
D	21	10	
E	24	10	
F	27	10	
G	12	100	
H	15	100	
I	18	100	
J	21	100	
K	24	100	
L	27	100	
M	21	100	200

2) 塗酸鹽과 亞塗酸鹽의 分析

① 亞塗酸鹽: 간장 10 ml를 取하여 0.5N NaOH 5ml와 10% -ZnSO₄ 5ml를 加하여 100 ml로 定容한 다음 洗滌乾燥한 濾紙로 濾過하였다.²²⁾ 濾液은 0.5% sulfanilamide 용액 0.5ml와 6N HCl 용액 0.5ml를 加하고 2 분 후 0.2% α-naphthylethylene diamine -HCl 용액 0.2ml를 加하여 15 分 후에 Spectronic -20 으로 波長 540 nm에서 比色定量하였다.²⁴⁾

② 塗酸鹽: 위의 方법으로 濾過한 濾液을 Kamm 등의 법에 準하여²⁵⁾ cadmium column에서 亞塗酸으로還元시켜 比色定量하였다.

3) Dimethylamine의 分析²¹⁾

간장 10ml를 取하여 1N HCl과 50% ethanol의 等量混合液 20 ml를 加하고 10N NaOH 2ml를 加하여 1N HCl 10ml 中에 水蒸氣 蒸溜하여 amine類를 捕集하였다. 이 液을 copper dimethyldithiocarbamate法²⁶⁾으로 定量하고 dimethylamine량으로 換算하여 含量을 求했다.

4) Nitrosodimethylamine의 同定²²⁾

試料 200 ml를 取하여 10% ZnSO₄ 10ml와 10N NaOH 10ml를 加하여 遠心分離後 上澄液 100ml를 取하고 10N NaOH 5ml를 加하여 100ml로 水蒸氣 蒸溜하였다. 증류액에 NaCl 10g과 10N NaOH 5ml를 加하고 50ml ether로 3회 추출한 후 25~30°C에서 rotary evaporator를 사용하여 ether를 挥發시키면서 10ml 정도로 농축하여 HPLC (High Pressure Liquid Chromatography)로 NDMA를 定量하였고 同

Table 2. Conditions for HPLC

μ Bondapak TM C ₁₈ Column (3.7 mm×30 cm)
Mobile phase: DW/CN=95:5 containing 0.2% K ₂ HPO ₄
Flow rate: 1.5 ml/min.
Detector wavelength: 254 nm
Sample size: 25 μ l

定確認은 standard 0.5 ppm NDMA의 chromatogram 을 圖示하고 分析結果와 retention time을 比較検討하였다. 그 分析條件은 Table 2 와 같다.

結果 및 考察

1. 간장 熟成 中의 pH의 變化

간장의 熟成過程中 食鹽濃度와 用水中 NO₃-N의 含量 差異에 따른 pH의 變化는 Table 3 과 같다.

pH는 食鹽濃度가 12~18%(w/v)로 낮을수록 초기에는 높았고(5.95~6.10) 熟成中 5.30~5.98으로 낮았으며 4~5 주에는 5.40~6.22로 높았고 8 주후에 6.5 이상을 나타냈다. 食鹽濃度가 높은 시험구(21~27%(w/v))는 초기에는 5.10~5.95로 저식염 구보다 낮고 서서히 낮아져 8 주 후에 5.0~5.5 부근에 달하였다.

NO₃-N含量 差異에 따른 pH는 用水中 NO₃-N가 10 ppm 수준이고 食鹽濃度가 21%(w/v)인 對照區에 비해 전반적으로 1~4 주에는 낮았고 5 주 후는 높았으며 NO₃-N의 含量이 높은 用水의 경우 8 주 후에

6.25~7.20 으로 나타났다.

매주나 코오지는 다량의 ammonia와 같은 有機鹽基性化合物를 含有하고 있기 때문에 일반적으로 pH는 간장의 담금초기에는 중성 부근이나 熟成이 진행되면서 점차 상승하여 日本간장의 경우 5.0 부근에 달하게 된다.¹²⁾ 그러나 在來式간장은 일반 가정에서 제조한 매주의 性狀이 다르기 때문에 일률적으로 설명할 수는 없으나 非酸生成菌의 汚染이 심하여 有機鹽基性化合物의 含量이 높기 때문에¹⁷⁾ pH는 간장의 초기에 높고, 또한 食鹽濃度가 높음으로(평균 20~28%(w/v)) 서서히 감소되며 전반적으로 최종 제품도 높은 경우가 많았다.^{12,13,16,17)}

본研究에서도 在來式 간장에 대한 많은 研究의結果와 같은 傾向을 보이고 있으며 특히 低食鹽區의 경우 2~3 주 혹은 4~5 주 후에 pH가 급격히 높아(6.97) 梁²¹⁾등의 결과와 같이 非酸生成菌의 증식으로 간장이 變敗된 것으로 推定된다. 이는 NO₃-N含量이 높은 간장의 일수록 더욱 심하게 나타나고 있는데, 이것은 NO₂-N의 生成量이 많아지므로서 NO₂-N에 약한 것산균의 생육이 억제되었던 것으로 생각된다. 李¹⁶⁾등은 간장의 pH가 6.0 이상이 되면 정상적인 酶醇가 일어나지 않았거나 腐敗된 것으로 보아야 한다고 하였으며, 따라서 간장 담금에 있어서 食鹽濃度는 21% 이상으로 할 필요가 있으며²¹⁾ 用水의 NO₃-N含量이 낮고, 탄수화물원을 매주 제조시에 混入하는 것이^{12,13)} 바람직하다고 본다.

Ascorbic acid를 첨가한 간장은 담금 초기부터 pH 5.1~5.5였으며 전숙성과정을 통하여 큰 變化

Table 3. Effects of sodium chloride and sodium nitrate concentration on the changes of pH during the fermentation of Korean soysauce

	1	2	3	4	5	6	8	12* (weeks)
Control	5.85	5.80	5.76	5.37	5.05	5.00	5.20	5.23
A	6.05	5.47	5.43	5.61	5.82	5.99	6.30	7.45
B	6.03	5.93	5.60	5.30	5.40	5.55	6.05	6.67
C	5.95	6.03	5.90	5.43	5.52	5.63	6.00	6.55
D	5.91	5.90	5.97	5.50	5.34	5.55	5.73	5.99
E	5.85	5.80	5.92	5.53	5.20	5.20	5.15	5.15
F	5.80	5.75	5.82	5.69	5.40	5.35	5.21	5.30
G	6.10	1.44	6.97	6.55	6.22	6.19	6.31	7.20
H	6.10	5.84	5.98	6.35	6.18	6.05	6.21	6.38
I	6.00	5.95	5.71	5.51	5.32	5.41	6.15	6.25
J	5.95	5.84	5.94	5.29	5.26	5.35	5.49	5.60
K	5.83	5.82	5.93	5.61	5.22	5.51	5.58	5.59
L	5.80	5.72	5.85	5.73	5.33	5.33	5.25	5.30
M	5.50	5.54	5.65	5.60	5.57	5.36	5.31	5.29

가 없었다. 초기에 酸度가 낮은 것은 ascorbic acid의 산성에 직접적인 영향인 것으로 생각되나 계속적 인 pH의 變化가 없는것에 대하여 본 실험만으로는 說明할 수 없었다.

2. 窩酸鹽과 亞窩酸鹽의 變化

在來式 간장의 숙성과정에서 식염농도별 NO₃-N의 變化는 Fig. 1 및 Fig. 2와 같다.

8주 후에 食鹽濃度 18%(w/v) 이하의 저식염구에서는 25 ppm~100 ppm의 NO₃-N이 모두 還元되어 消失되었고 21%(w/v) 이상의 高食鹽區에서는 食鹽濃度에 비례하여 NO₃-N의 殘存量이 높았다. 湯浴上에서 60분 가열한 다음 NO₃-N의 殘存量은 약간 감소하였다. 15주 후의 室溫에서는 NO₃-N 100 ppm水準區의 食鹽濃度 21~27%(w/v)의 高食鹽區에서만 殘存하였다. Ascorbic acid添加區는 숙성기간이 경과하면서 낮아졌다.

NO₂-N의 變化는 Fig. 3 및 Fig. 4와 같이 담금후 점차 생성량이 증가하였다가 일정기간이 지나면 감소하였는데 이는 NO₃-N의 경우와 같이 食鹽濃度에 따라 차이가 있어 저식염구일수록 빠르게 진행되어 일정기간이 지나면 대부분 消失되었으나 고식염구

일수록 숙성후반기에 상당량이 殘存하고 있다.

NO₃-N의 첨가량이 높을수록 NO₃-N의 生성량에는 많은 차이로 나타났으며 NO₃-N 함량의 經時的인 증감의 경향은 거의 비슷하였다. 달인 후에는 조금씩 감소되는 것으로 나타났고, ascorbic acid 첨가구는 전실험기간중 NO₂-N가 檢出되지 않았다. 15주 후에는 NO₃-N 100 ppm 첨가구의 食鹽濃度 18%~27%(w/v) 간장에서만 NO₂-N가 檢出되었다.

발효과정에서 NO₃-N과 NO₂-N의 還元, 消失은 세균에 의한 電子의 最終受容體로 이용함으로서 야기되는 것으로 특히 NO₃-N의 還元은 嫌氣狀態가 높을수록 더 활발하게 진행된 것으로 나타났다. 따라서 食鹽濃度가 높을수록 溶存酸素量이 감소함으로서 NO₃-N의 환원량은 많아진 것으로 생각되며²⁷⁾, 權²⁸⁾도 높은 食鹽濃度 조건일수록 菌體量에 비해 NO₂-N의 生성량이 더 높다고 立證하였다. 그러나 18%(w/v) 이상의 高食鹽濃度區에서는 미생물의 생육도 극도로 억제되었기 때문에 NO₃-N의 환원에 의한 NO₂-N의 生성은 완만하게 이루어질 수 밖에 없어 Fig. 1과 Fig. 2에서와 같이 高食鹽區에서는 NO₃-N의 殘存量에는 차이가 있으나 NO₃-N의 첨가량에는 관계없이 미량이나마 NO₂-N가 계속 殘存하였다. 결

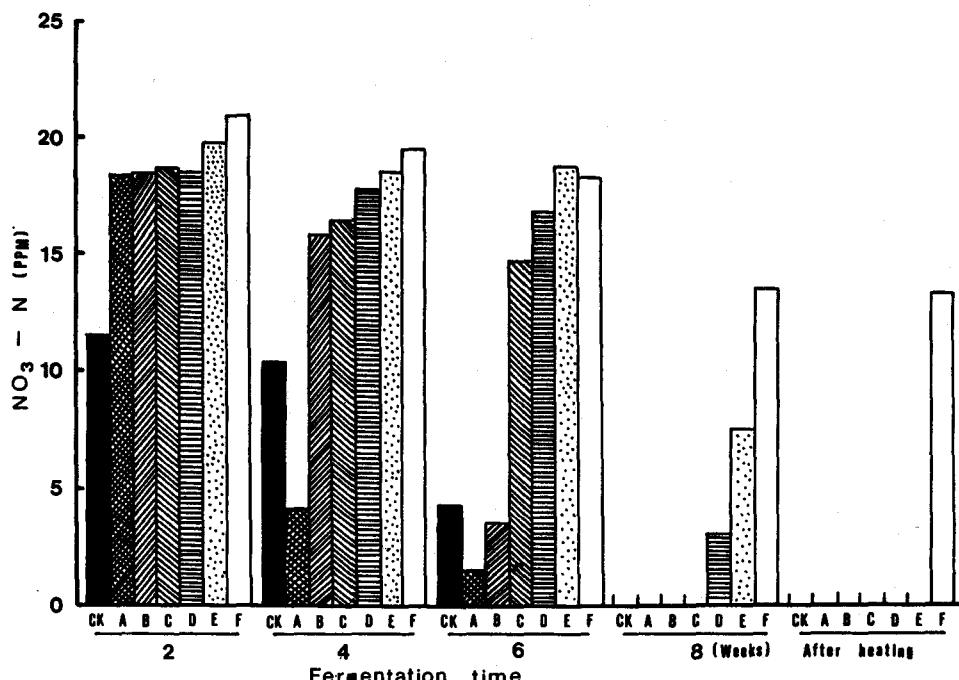


Fig 1. Changes of nitrates content at various sodium chloride concentration during the fermentation of Korean soysauce. (initial nitrate-N, 25 ppm) Note: NaCl conc. (g%, w/v). CK:21, A:12, B:15, C:18, D:21, E:24, F:27.

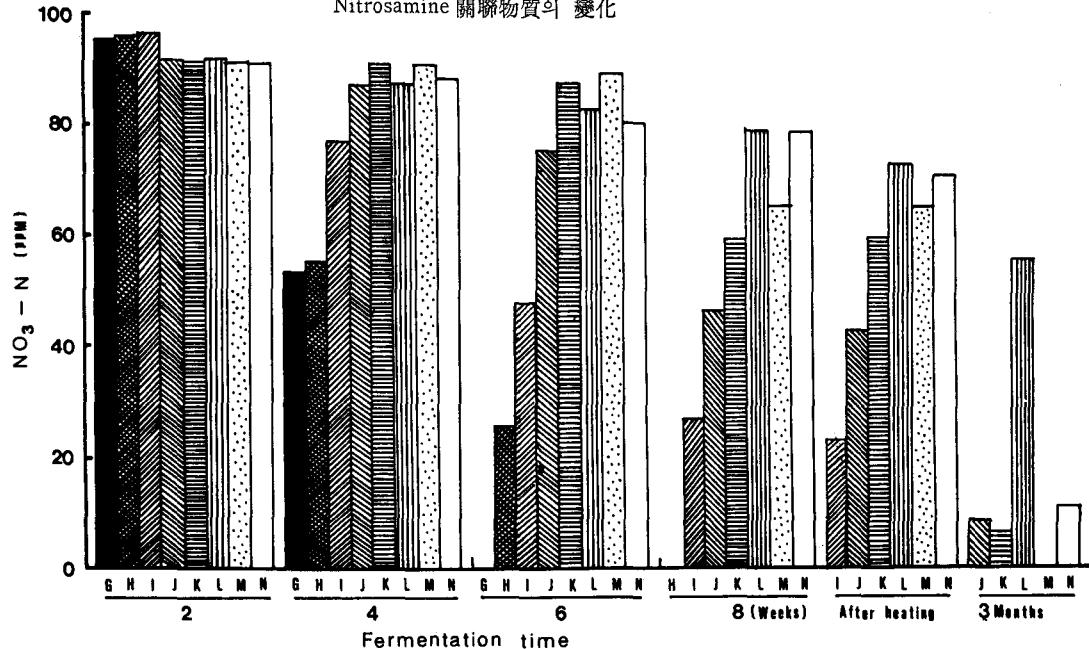


Fig. 2. Changes of nitrates content at various sodium chloride concentration during the fermentation of Korean soy sauce. (initial nitrate-N, 100 ppm) Note: NaCl conc. (g%, w/v). G:12, H:15, I:18, J:21, K:24, L:27, M&N:21.

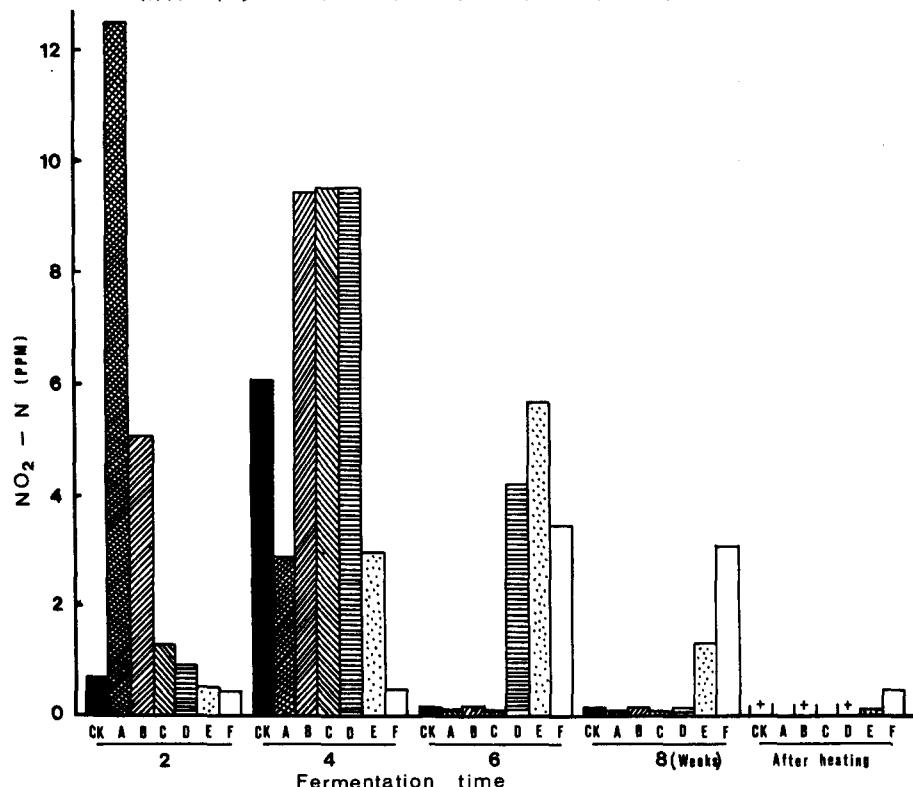


Fig. 3. Changes of nitrites content at various sodium chloride concentration during the fermentation of Korean soy sauce. (initial nitrate-N, 25 ppm) Note: NaCl conc. (g%, w/v). CK:21, A:12, B:15, C:18, D:21, E:24, F:27.

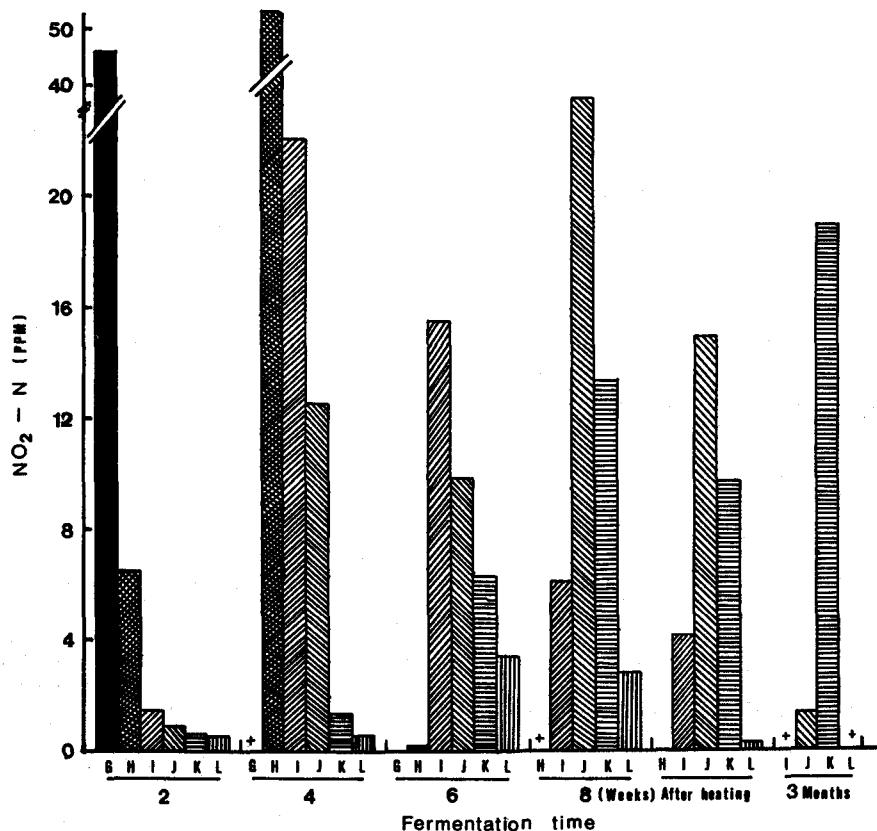


Fig. 4. Changes of nitrites content at various sodium chloride concentration during the fermentation of Korean soysauce. (initial nitrate-N, 100 ppm) Note: NaCl conc. (8%, w/v). G:12, H:15, I:18, J:21, K:24, L:27, M&N:21.

국 일반 재래식 간장의 평균적인 食鹽濃度에서는 $\text{NO}_2\text{-N}$ 의 검출은 거의 必然的인 것으로 생각되고 미량이나마 계속 殘存함으로서 在來式 장류에 發癌性化合物인 nitrosamine이 생성 및 상존할 가능성 있다라고 생각된다.

梁²⁸⁾과 權²⁹⁾은 蕃菜類의 숙성과정에서 $\text{NO}_2\text{-N}$ 의 생성은 pH 5.0을 한계로 그 이하에서는 급격히 消失되며 그 원인은 撻散에 있다고 하였는데, 본 研究의 結果에서도 같은 傾向을 나타내었다.

Ascorbic acid와 같은 抗酸化劑를 식품에 첨가함으로써 nitrosamine의 생성을 억제하고자 하는 연구가 시도되었다.^{30,31)} 본 研究에서도 간장의 숙성과정에서 pH 가 낮아 $\text{NO}_3\text{-N}$ 의 환원을 상당히 억제하고 있으며,^{28,29)} $\text{NO}_3\text{-N}$ 이 서서히 환원되면서 생성된 $\text{NO}_2\text{-N}$ 와 反應됨으로써³¹⁾ $\text{NO}_2\text{-N}$ 이 전혀 檢出되지 않았다.

3. Dimethylamine의 變化 및 Nitrosamine의 檢出

Nitrosamine의 前驅物質인 dimethylamine은 식품腐敗의 尺度로 利用되며³²⁾ 간장의 숙성과정에서 [變化는 Fig. 5 및 Fig. 6과 같다.

全般的으로 간장의 숙성이 진행되면서 dimethylamine의 含量은 증가하는 경향을 나타냈는데, 이는 식염농도 및 $\text{NO}_3\text{-N}$ 의 첨가량이 낮을수록 증가 현상이 뚜렷하게 나타나 $\text{NO}_3\text{-N}$ 100 ppm 区에서보다 25 ppm 区의 dimethylamine의 함량이 더 높았다. 본 研究에서 pH의 變化를 보아 비교적 정상적인 酸酵가 이루어지는 對照區의 경우 최고 5.04 ppm의 dimethylamine이 검출되어 이量이 대체로 부터 예상되는 最大溶出量이라 할 수 있다. 對照區의 最大溶出量 이상의量이 검출되는 試驗區는 숙성과정에서 생성되었을 것으로 추정이 되는데 $\text{NO}_3\text{-N}$ 이 25 ppm의 경우 12%와 15%(w/v)區와 $\text{NO}_3\text{-N}$ 100 ppm인

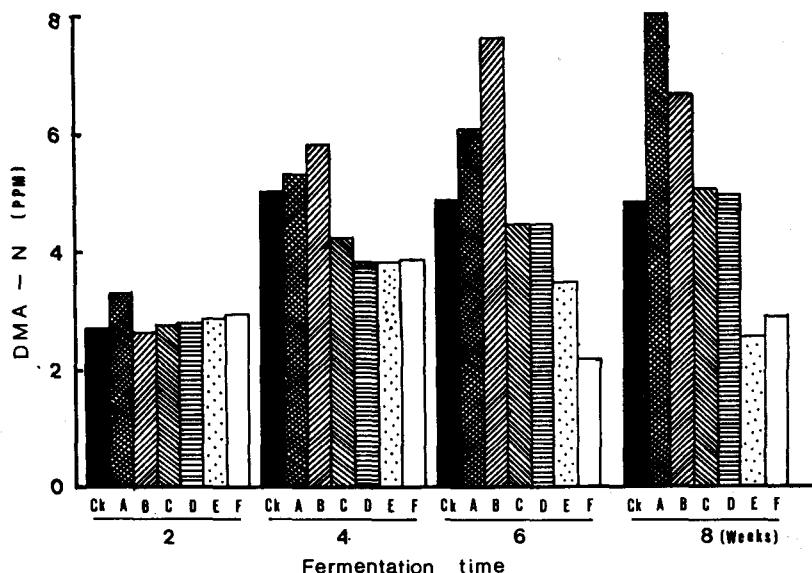


Fig. 5. Changes of dimethylamine (DMA) content at various sodium chloride concentration during the fermentation of Korean soysauce. (initial nitrate-N, 25 ppm)
Note: NaCl conc. (8%, w/v). CK:21, A:12, B:15, C:18, D:21, E:24, F:27.

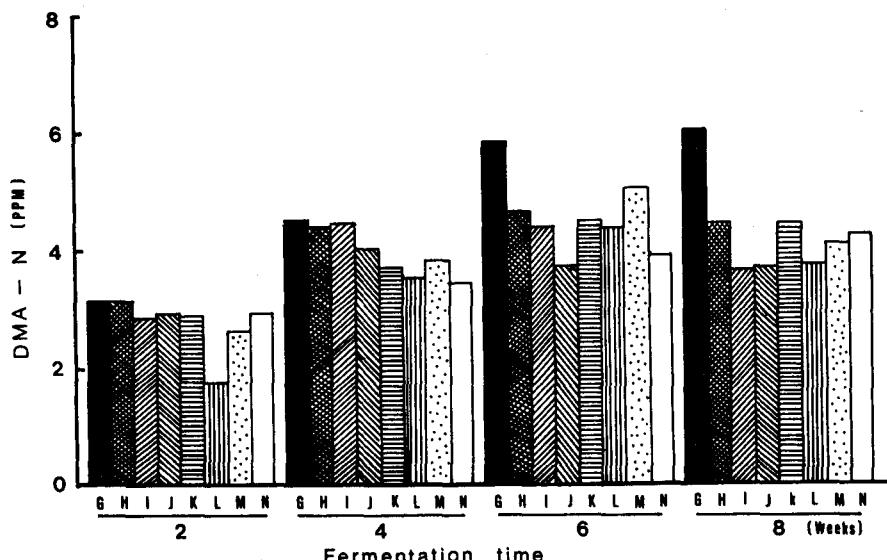


Fig. 6. Changes of dimethylamine (DMA) content at various sodium chloride concentration during the fermentation of Korean soysauce. (initial nitrate-N, 100 ppm)
Note: NaCl. conc. (g%, w/v). G:12, H:15, I:18, J:21, K:24, L:27, M&N:21.

경우 12% (w/v) 구이다. 이들 시험구는 Table 3에서 와 같이 상당한 變敗의 증후를 보인 것은 梁²¹ 등과 標²²의結果와 일치하였다. NO₃-N 100ppm의 경우 食鹽濃度의 증가에 따라 dimethylamine의 함량도 비교적 비례적으로 감소하는 傾向을 보였으나, 變敗의

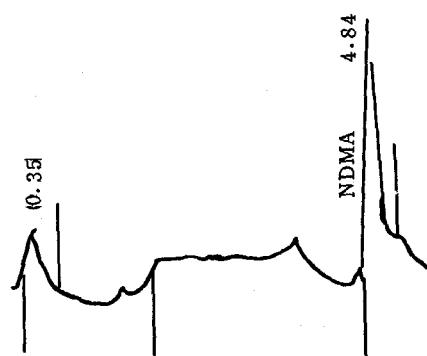
정도가 심한 試驗구로 생각되는 NO₃-N 100ppm 구의低食鹽濃度 구는 NO₃-N 25ppm 구보다 낮으며 같은 食鹽濃度 수준에서도 NO₃-N 25ppm 구에서 높은 함량을 나타냈다. 이는 NO₃-N 함량이 높은 경우 NO₂-N의 생성량이 높아지므로써 dimethylamine 생성과 有

Table 4. Nitrosodimethylamine contents in soysauce

Sample	Content (ppb)
CK	ND
A	261.34
B	tr.
C	ND
D	tr.
E	tr.
F	13.09
G	29.43
H	18.67
I	11.55
J	tr.
K	tr.
L	6.89
M	11.68

ND: not detected

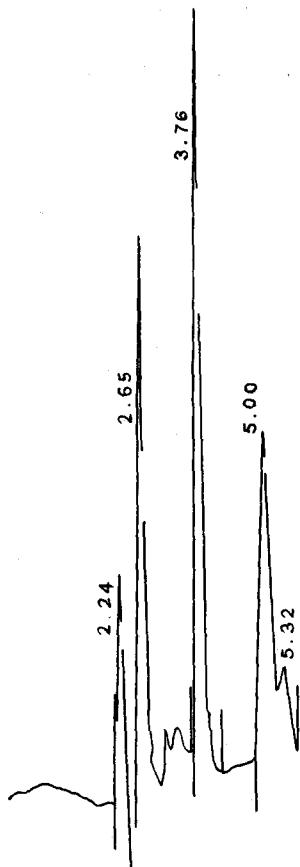
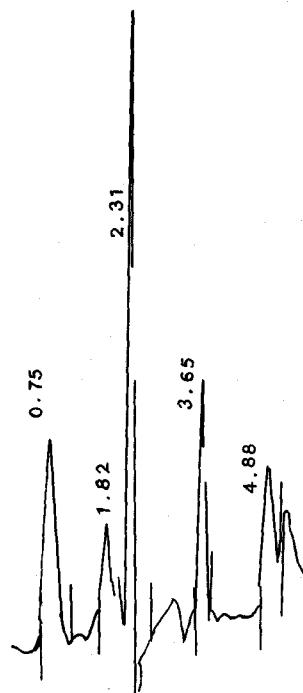
tr.: below 5.00 ppb

Fig. 7. Chromatogram of authentic nitrosodimethylamine. (injection volume 25 μ l, 0.5 ppm Standard)

關한 세균의 생육이 억제되어 이와같은結果를 나타낸 것으로 생각된다.

NDMA의 水蒸氣蒸溜에 의한回收率은 90%以上이며 10 ml濃縮時는 80%, 1 ml濃縮時는 50%이었다.

Fig. 3, 4 와 5, 6의 結果로써 $\text{NO}_2\text{-N}$ 와 dimethylamine의 合成反應으로 NDMA의 生成可能性을 確認

Fig. 8. Chromatogram of Sample A.
(injection volume 25 μ l)Fig. 9. Chromatogram of Sample H.
(injection volume 25 μ l)

하기 위하여 8주째의試料를 分析한結果는 Table 4와 같고 standard 0.5 ppm의 chromatogram은 Fig. 7과 같으며 몇가지試料를 圖示하면 Fig. 8, 9와 같다. NDMA는 對照區와 試料 C를 除外한 모든 試料에서 檢出되었다. 食鹽濃度나 NO₃-N은 NDMA의 生성량에는 影響이 별로 없었다. 단 試料 A의 경우異常의 生성량이 많았고 이는 Fig. 5의 結果로 미루어 다른 試驗區보다 A試料의 dimethylamine含量이 높은데 원인이 있는 것으로 생각된다.

Ascorbic acid添加區는 nitrosamine의 前驅物質인 NO₂-N의 生成은 抑制하였으나 NDMA의 含量은 11.68 ppb이었다. Ascorbic acid는 nitrite와 反應됨으로써 nitrosamine 生成을 抑制한다는 연구 보고가 있었고³³⁾ dimethylnitrosamine, methylnitrosourea, nitrosomorpholine, mononitrosopiperazine 등의 nitrosamines 生成은 抑制하나 N-methyl-N-nitrosaniline의 生成은 抑制되지 않는다는 보고도 있다^{30,31)} 그리고 NDMA에는 直接적인 영향을 미치지 않았고³⁴⁾ 쥐에 대한 실험결과 mononitrosopiperagine (MNP)을 投與結果는 MNP와 sodium ascorbic acid를 同時に 投與 結果가 59%의 증가 현상을 보고한 바 있다.⁵⁾

본研究結果도 ascorbic acid添加區의 DMA-N含量이 높았으며(Fig. 6) NO₃-N含量도 8주에 含量이 높았다.

以上의 論議된 結果를考慮할 때 ascorbic acid添加區에서도 NDMA이 生成되었을 것으로 推定되며 이에 대하여는 연구가 더욱進行되어야 할 과제라고 생각된다.

要 約

在來式 간장에서 發癌性 化合物인 nitrosamine의 生성 가능성의 紛明을 위한 研究의 一環으로 食鹽濃度와 NO₃-N의 含量에 따른 nitrosamine의 前驅物質인 NO₂-N과 dimethylamine의 變化를 檢討하였다. 바그 結果를 要約하면 다음과 같다.

- 간장덧의 酶酵는 用水中 NO₃-N의 含量이 높을 수록 食鹽濃度가 낮을수록 非正常的이었다.
- 食鹽濃度가 높을수록 NO₃-N의 還元과 NO₂-N의 生成은 지연되었으나 用水中의 NO₃-N含量의 高低에는 관계없이 장기간 NO₂-N가 殘存하였다.
- Ascorbic acid의 添加는 NO₃-N의 還元을, NO₂-N의 生成을 効果적으로 抑制하였다.

- Dimethylamine의 含量은 用水中 NO₃-N의 含量이 높을수록 낮은 傾向을 보였다.
- NDMA는 0~261.34 ppb가 檢出되었다.

文 獻

- Magee, P. N. and Barnes, J. M.: *Brit. J. Cancer*, **10**, 114(1965)
- Magee, P. N. and Barnes, J. M.: *Advance Cancer Res.*, **10**, 163(1967)
- Druckrey, H., Preussmann, R. and Schmähl, D.: *Acta Union Internat. Contr. Cancer*, **19**, 510(1963)
- Sen, N. P., Smith, D. C., Schwinghamer, L. and Howsan, B.: *Can. Inst. Food Technol. J.* **3**(2), 66(1970)
- Warthesen, J. J., Scanlan, R. A., Bills, D. D. and Libby, L. M.: *J. Agric. Food Chem.*, **25**(5), 898(1975)
- Hildrun, K. I. and Scanlan, R. A.: *J. Agric. Food Chem.*, **25**(2), 225(1977)
- Wesserman, A. E., Pensabene, J. W. and Protoowski, E. G.: *J. Food Sci.*, **3**, 276(1978)
- Ayanaba, A., Verstrate, W. and Alexander, M.: *Journal of the National Cancer Institute*, **50**, 811(1973)
- Hill, M. J., Hawksworth, G. and Tattersall, G.: *Br. J. Cancer*, **562**(1973)
- Swann, P. F.: *J. Sci. Food Agric.*, **26**, 1761(1975)
- 조덕현·이우진: 韓國農化學會誌, **13**(1), 35(1970)
- 張智鉉: 韓國農化學會誌, **6**, 8(1965)
- 張智鉉: 韓國農化學會誌, **9**, 9(1968)
- 이철호: 韓國食品科學會誌, **5**(1), 210(1973)
- 金載勳·趙成桓: 韓國農化學會誌, **8**(1), 1(1975)
- 李鍾珍·高漢水: 韓國食品科學會誌, **8**(4), 247(1976)
- 박계인·김기주: 국립공업연구소 보고, **20**, 89(1970)
- 金載勳·趙武濟·金尚淳: 韓國農化學會誌, **10**, 35(1969)
- 李宇鎮·曹德鉉: 韓國農化學會誌, **14**(2), 137(1971)

20. 이백수·이석진·주영하: 韓國農化學會誌, **14**(2), 112(1971)
21. 梁熙天·權泰英: 韓國食品科學會誌, **11**, 32 (1979)
22. 權泰英: 博士學位論文, 全北大學校(1983)
23. 文範洙: 國립보건연구원보, **12**, 167(1975)
24. Kaneda, Y. and Iwaida, M.: *J. Food Hyg. Soc.*, **18**(5), 470(1977)
25. Kamm, L., Mickeown, G.G. and Smith, D.M.: *Journal of the AOAC.*, **48**(5), 892(1965)
26. Pribyl, M. and Nedbaková, J.: *Z. Anal. Chem.*, **232**, 261(1976)
27. Gibbons, N.E.: Isolation, growth and requirements of halophilic bacteria, In "Methods in Microbiology, 3B", Norris, J. R. and D.W. Ribbons, ed, 169(1969)
28. 梁熙天: 전북대 농대 논문집, **14**, 38(1983)
29. 權泰英: 전주대 논문집, 13 (인쇄중), (1984)
30. Chang, S.K., Harrington, G.W., :*Cancer Research*, **39**, 3871 (1979)
31. Mirvish, S.S., Wallcare, L., Eagen, M. and Shubik, P.: *Science*, **177**, 65(1972)
32. Reay, G.A. and Shewan, J. M.: *Advance in Food Res.*, **2**, 243(1949)
33. Cardesa, A., Mirvish, S.S., Haven, G.T., and Shubik, P.: *The Society for Experimental Biology and Medicine*, **145**, 12(1974)
34. Mirvish, S. S., Shubik, P.: *Nature*, **252**, 179 (1974)
35. Mirvish, S.S., Cardesa, A., Wallcave, L., and Shubik, P.: *Journal of the National Cancer Institute*, **55**(3), 633(1975)