

天然食品成分에 의한 發癌性 니트로사민生成因子 分解作用

2. 海藻抽出物の 亞窒酸鹽 分解作用*

金善奉 · 安芳遠 · 廉東敏 · 李東祐 · 朴榮浩 · 金東洙**
釜山水產大學 食品工學科, **釜山產業大學校 食品工學科
(1987년 7월 9일 수리)

Degradation of Carcinogenic Nitrosamine Formation Factor by Natural Food Components

2. Nitrite-scavenging Effects of Seaweed Extracts*

Seon-Bong KIM, Bang-Weon AHN, Dong-Min YEUM, Dong-Ho LEE
Yeung-Ho PARK, and Dong-Soo KIM**

Department of Food Science and Technology, National Fisheries University of
Pusan, 608 Korea

**Department of Food Science and Technology, Pusan Sanub University,
Pusan, 608 Korea

(Accepted July 9, 1987)

The present paper was investigated to elucidate the nitrite-scavenging ability of seaweed extracts. Seaweed extracts possessed the scavenging ability of nitrite. By fractionation of seaweed extracts, nitrite-scavenging ability of laver(*Porphyra tenera*), sea lettuce(*Enteromorpha compressa*) extracts were effective in the water-soluble fraction, but sea mustard (*Undaria pinnatifida*), sea staghorn (*Codium fragile*) extracts in the methanol-soluble fraction. Nitrite scavenging ability of seaweed extracts was also pH-dependent, highest at pH1.2 and lowest at pH6.0. Particularly, nitrite-scavenging abilities of water-soluble fractions obtained from laver and sea lettuce were similar to that of L-ascorbic acid at pH1.2. After seaweed extracts were treated with sodium borohydride, nitrite-scavenging ability was remarkably decreased at pH1.2. It is assumed that reducing powers of seaweed extracts participated in their nitrite-scavenging abilities.

緒 論

亞窒酸鹽은 食肉製品的 發色劑, 保存劑 및 風味安定劑로서 널리 이용되고 있는데^{1),2)} 이는 植物體內에서나 人體의 消化器官 및 食品의 貯藏中에 窒酸還元酵素나 還元細菌 등의 作用에 의하여 窒酸鹽에서 還元되어 生成되기도 한다^{3),4),5)}.

亞窒酸鹽은 그 自體가 毒性을 나타내어 일정농도

이상 섭취하게 되면 血液中の 헤모글로빈이 酸化되어 메트헤모글로빈을 形成하므로 메트헤모글로빈症(methemoglobinemia) 등 各種 中毒症狀을 일으키는 것으로 알려져 있다⁶⁾.

또한, 食品 및 生體內的 殘存亞窒酸鹽과 食品, 醫藥品 및 殘留農藥 등의 成分으로 含有되고 있는 2급 및 3급아민과의 니트로소화 反應으로 강력한 發癌物質인 各種 니트로사민이 生成되고⁷⁾, 이들 니트로사

* 이 논문은 한국학술진흥재단의 1986년도 연구비에 의하여였음.

민의 生成은 酸性 특히, 人體의 胃內의 조건에서 용이하게 일어나므로⁸⁾ 食品의 安全性 側面으로 볼 때 중요하다고 하겠다.

니트로사민의 生成抑制에 대하여 많은 研究가 進行되어. Mirvish 등⁹⁾과 Archer 와 Weisman¹⁰⁾은 ascorbate의 添加에 의하여, Mori 와 Mitani¹¹⁾는 polyphenol 화합물에 의하여, Gray 와 Dugan¹²⁾은 tocopherol, NaHSO₃, ascorbate 및 polyphenol 화합물의 사용으로 各各 니트로사민의 生成을 效果的으로 억제 가능하다고 보고하고 있다. 또한 Kato 등¹³⁾은 Maillard 反應生成物인 melanoidin에 亞窒酸鹽 分解能 및 니트로사민 生成抑制能이 있다고 보고하고 있다.

이 밖에 保存料로서 食品에 添加되고 있는 sorbic acid¹⁴⁾ 등도 亞窒酸鹽과 作用하여 니트로사민의 生成을 抑制하는 것으로 알려져 있다.

이와 같이 食品의 加工 및 貯藏中에 사용되는 添加物에 의한 니트로사민의 生成抑制에 관하여는 많은 研究가 이루어져 왔지만 아직까지 그 生成抑制機構에 관해서는 완전히 解明이 되지 않고 있으며 또한, 食品自體의 共存成分에 의한 食品 및 生體內에 있어서 니트로사민의 效果的인 抑制에 관하여도 거의 밝혀져 있지 않다.

따라서 본 연구에서는 니트로사민의 生成에 있어서 가장 직접적인 生成因子가 亞窒酸이기 때문에 이들 亞窒酸을 效果的으로 分解하는 것이 곧 니트로사민의 生成抑制과 직결된다고 볼 수 있으므로 食品의 安全性 評價를 위한 수단인 하나로 天然食品成分中에 存在하는 亞窒酸鹽 分解因子를 檢索하기 위하여 일상 생활에서 널리 섭취하고 있는 海藻類中에서 김 파래 · 미역 · 청각 등을 試料로 하여 이들의 亞窒酸鹽 分解作用을 研究 · 檢討하였다.

材料 및 方法

1. 實驗材料

本 實驗에 사용한 海藻類는 김(*Porphyra tenera*), 파래(*Enteromorpha compressa*), 미역(*Undaria pinnatifida*), 청각(*Codium fragile*) 등으로 釜山 자갈치 시장에서 구입하였으며, 파래 · 미역은 生試料를 김 · 청각은 말린 것을 實驗에 사용하였다.

2. 實驗方法

1) 海藻抽出液의 調製

各 試料 50 g을 細切하여 均질화 시킨 다음, 증류

수를 500 ml 가하여 5時間동안 교반시켰다. 교반후 遠心分離하여 上澄液을 여과하여 水溶性部分을 얻었다. 그리고 잔사에 methanol 200 ml를 가하여 上記 조작으로 얻은 抽出液을 methanol 가용성획분으로 하였다.

2) 海藻抽出液에 의한 亞窒酸鹽 分解能測定

海藻抽出液의 亞窒酸鹽 分解能은 Fig. 1과 같은 방법으로 測定하였다. 즉 10 mM 아질산나트륨용액

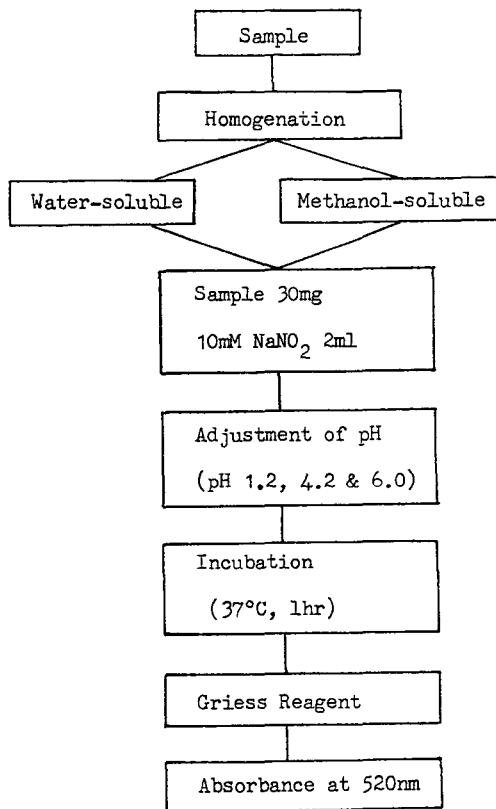


Fig. 1. Flow chart for experiment.

2 ml에 소정농도의 試料를 가하고 여기에 0.1N HCl(pH1.2), 0.2 M 구연산완충용액(pH 4.2 및 6.0)을 사용하여 反應溶液의 pH를 各各 1.2, 4.2 및 6.0으로 조정하여 反應溶液의 부피를 10 ml로 하였다. 이를 37°C에서 1時間동안 반응시킨 다음, 反應液을 各各 1 ml씩 취하고 여기에 2% acetic acid 용액 5 ml, Griess 시약(30% acetic acid로 各各 調製한 1% sulfanylic acid와 1% naphthylamine을 1:1比率로 混合한 것, 사용직전에 調整) 0.4 ml를 가하여 잘 混和시켜 15分間 室溫에 방치시킨 후 520 nm에서의 흡광도를 測定하여 잔존하는 亞窒酸量을 구하였다. 空試驗은 Griess 시약 대신 증류수를 0.4 ml

가하여 上記와 同一하게 行하였다.

亞窒酸鹽 分解能은 海藻抽出物 添加前後에 잔존하는 亞窒酸鹽의 百分率(%)로써 나타내었으며 이 값이 큰 것일수록 亞窒酸鹽 分解能이 크다는 것을 意味한다.

3) 海藻抽出液中の 亞窒酸鹽의 定量

亞窒酸鹽 分解能測定에 사용한 濃度의 試料量을 취하여 증류수로써 10 ml로한 다음, 37°C에서 1時間 反應시켰다. 반응후, 反應液 1 ml를 취해 2% acetic acid와 Griess 시약을 各各 5 ml, 0.4 ml 가하여 발색시킨 후 520 nm에서 흡광도를 測定하여 미리 작성한 檢量曲線을 사용하여 亞窒酸鹽含量을 算出하였다.

4) 海藻抽出液中の ascorbic acid의 定量

亞窒酸鹽 分解能測定에 사용한 濃度의 試料量을 취하여 2% HPO₃ 용액으로 100 ml로 하여 이 液을 5 ml 취하여 0.2% 2,6-dichlorophenolindophenol 용액을 1방울씩 가하여 액이 선홍색을 띠는 것을 確認한 후 2.5% 염화제인주석-메타인산용액 2 ml를 가하여 37°C의 수조에서 3時間 反應시켰다. 반응후, 얼음 속에서 冷却시키면서 85% 황산용액 5 ml를 천천히 注加하고 2% 2,4-dinitrophenylhydrazine 용액 1 ml를 添加하여 30분동안 방치시킨 다음, 540 nm에서 흡광도를 測定하여 ascorbic acid 만으로 上記 조작과 동인하게 행하여 구한 檢量曲線으로 부터 ascorbic acid를 定量하였다.

5) 還元海藻抽出液의 調製

海藻抽出液을 6 N NaOH 용액으로 pH 8로 조정하고, 여기에 sodium borohydride(NaBH₄)를 150 mg 가하여 室溫에서 하룻밤 교반시키면서 海藻抽出液이 가지고 있는 還元能을 消失시켰다. 反應溶液中에 殘存하는 sodium borohydride는 6 N HCl로 분해시켜 반응을 정지시키고 還元海藻抽出液을 얻었다.

實驗 및 結果

1. 海藻抽出液에서 分割한 水溶性劃分の 亞窒酸鹽 分解能

Fig. 2는 pH의 變化에 따른 海藻抽出液에서 얻은 水溶性劃分の 亞窒酸鹽 分解能을 나타낸 것이다.

海藻抽出液의 亞窒酸鹽 分解作用은 反應溶液의 pH가 낮을수록 높게 나타나 各 試料 모두 pH 1.2에

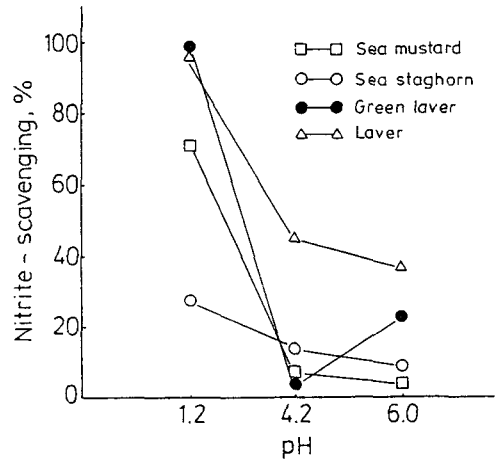


Fig. 2. Nitrite-scavenging effect of water-soluble fractions obtained from each seaweed extract under different pH conditions.

서 分解能이 높게 나타났다. 특히 김과 파래의 경우는 95%이상의 높은 分解能을 나타내었다. 그러나 反應溶液의 pH가 증가할수록 分解能의 減少程度에는 各 試料間에 있어 다소 차이는 있으나 대체적으로 減少하는 傾向을 나타내었다.

2. 海藻抽出液의 methanol가용성획분의 亞窒酸鹽 分解能

各 pH에 따른 methanol가용성획분의 亞窒酸鹽 分解能程度를 Fig. 3에 나타내었다. Methanol가용성

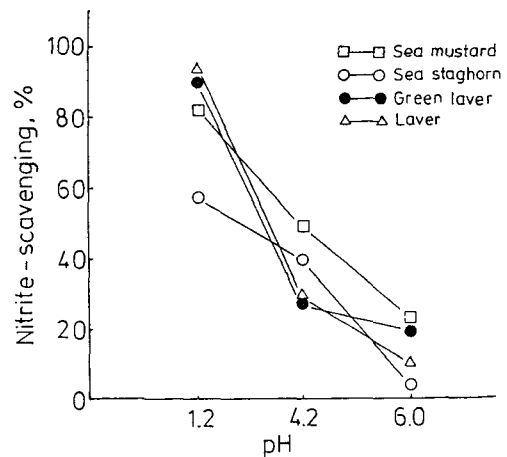


Fig. 3. Nitrite-scavenging effect of methanol-soluble fractions obtained from each seaweed extract under different pH conditions.

획분의 亞窒酸鹽 分解能은 水溶性劃분과 비슷한 傾向을 나타내어, pH가 酸性側으로 갈수록 分解能은 높게 나타났다. 파래 · 김의 경우, 90%이상의 分解能을 나타내었고, 미역도 85%정도의 높은 分解能을 나타내었다. 그리고 pH가 증가할수록 分解能은 減少하기 시작하여 pH 6.0에서는 30%이하의 낮은 亞窒酸鹽 分解能을 보였다.

3. 亞窒酸鹽 分解能에 미치는 海藻抽出液의 亞窒酸鹽含量的 影響

海藻抽出液이 나타내는 亞窒酸鹽 分解能에 있어서 각 시료간에 나타나는 다소간의 차이가 試料自體의 亞窒酸鹽含量에 기인하고 있는지의 여부를 確認하기 위하여 各 試料 海藻抽出液에 含有되어 있는 亞窒酸鹽含量을 조사하여 Table 1에 나타내었다. 김을

Table 1. Nitrite content of each seaweed extract

Samples	Nitrite (μg/30mg of each sample)
Sea mustard	0.70
Laver	82.00
Sea staghorn	0.80
Sea lettuce	0.70

제외한 미역 · 청각 · 파래에 含有되어 있는 亞窒酸鹽 含量은 0.7~0.8 μg 으로서 비슷한 수치를 나타내었으며 김의 경우는 82 μg 으로서 다른 試料에 비하여 다소 높은 값을 나타내었다. 김과 파래의 경우에 있어서 亞窒酸鹽含量은 서로간에 큰 차이를 나타내고 있지만 이들이 가지는 亞窒酸鹽 分解能은 거의 同等한 것으로 보아서 이들 海藻抽出液이 가지는 亞窒酸鹽 分解作用에는 試料自體의 亞窒酸鹽含量이 직접적인 影響을 미치지 않는 것으로 나타났다.

4. 海藻抽出液의 亞窒酸鹽 分解能程度

海藻抽出液이 나타내고 있는 亞窒酸鹽 分解作用이 어느 정도인지를 밝히기 위하여 亞窒酸鹽 分解劑로 널리 알려져 있는 ascorbic acid와 比較하여 Fig. 4에 나타내었다. 試料의 乾물량과 同量의 ascorbic acid 즉 10 mg 씩을 취하여 亞窒酸鹽 分解能을 구하여 各各을 比較한 結果, ascorbic acid는 모든 pH 영역에서 85% 이상의 높은 分解能을 나타내었는데, 김과 파래가 pH 1.2에서 ascorbic acid와 거의 同等한 分解能을 나타내었으며, 미역의 경우도 비교적 높은 分解能을 나타내었다. 그러나 pH가 증가할수록 海藻抽出液의 亞窒酸鹽 分解能은 減少하는 傾

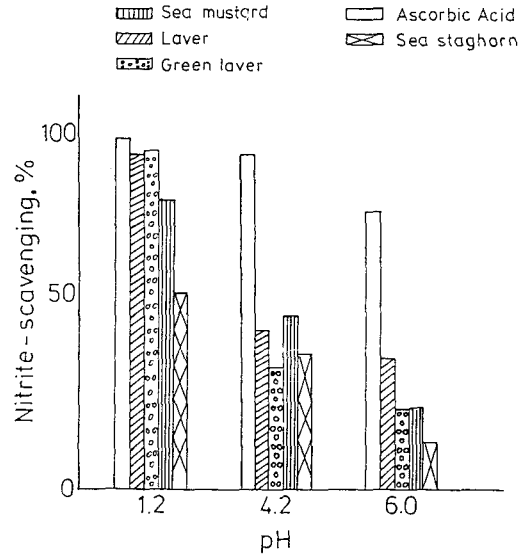


Fig. 4. Comparison of nitrite-scavenging ability between ascorbic acid and each seaweed extract.

향을 나타내었으며 그 정도는 ascorbic acid보다 다소 크게 나타났다.

5. 亞窒酸鹽 分解能에 미치는 海藻抽出液中的 ascorbic acid含量的 影響

海藻類의 vitamin은 野菜類와 유사하기 때문에 이들 海藻類도 野菜類와 마찬가지로 ascorbic acid가 含有되어 있어서, 本 實驗에 사용된 海藻抽出液이 나타내는 亞窒酸鹽 分解作用이 海藻類에 含有되어 있는 ascorbic acid에 의하여 어느 정도 기인하는가를 Table 2에 나타내었다. 試料 乾물 30 mg에 含有

Table 2. Ascorbic acid content of each seaweed extract

Samples	Ascorbic Acid (μg/30mg of each sample)
Sea mustard	0.5
Laver	1.7
Sea staghorn	0.4
Sea lettuce	0.4

되어 있는 ascorbic acid의 含量을 調査한 結果, 김의 경우 1.7 μg 으로서 그 양이 가장 많았고, 그의 미역 · 청각 · 파래 등은 0.4~0.5 μg 정도로 비슷한 값을 나타내었다. 이 結果는 Fig. 4의 結果와 比較하여 볼 때 pH 1.2에서 ascorbic acid 10 mg 이 나타내는 亞窒酸鹽 分解能과 海藻抽出液의 亞窒酸鹽 分解能

Table 3. Effect of heating on nitrite-scavenging of each seaweed extract

Samples	Nitrite-scavenging, %		
	pH 1.2	pH 4.2	pH 6.0
Sea mustard	85.71(82.15)*	46.00(49.06)	18.10(23.08)
Laver	80.95(97.32)	25.00(95.28)	23.81(37.50)
Sea staghorn	70.48(57.86)	40.00(39.62)	9.05(13.85)
Sea lettuce	95.24(99.64)	26.50(33.96)	14.19(23.08)

* The numbers in parentheses indicate the values without heating.
Each seaweed extract was maintained at 80°C for 10min.

Table 4. Effect of reducing ability on nitrite-scavenging of each seaweed extract

Samples	Nitrite-scavenging, %		
	pH 1.2	pH 4.2	pH 6.0
Sea mustard	10.34(82.15)*	45.13(49.06)	25.64(23.08)
Laver	7.55(97.32)	47.17(45.28)	51.94(37.50)
Sea staghorne	13.34(57.86)	27.47(39.62)	22.66(13.85)
Sea lettuce	21.35(99.64)	37.26(33.96)	30.11(23.08)

* The numbers in parentheses indicate the values before reducing by NaBH₄.

이 거의 비슷한 것으로 보아 이들 海藻抽出液에 含有되어 있는 ascorbic acid가 전분당 차지하는 比率는 아주 적으므로 海藻抽出液이 나타내는 亞窒酸鹽 分解能에 ascorbic acid의 影響도 무시할 수는 없으나 海藻抽出液이 갖는 亞窒酸鹽 分解能은 ascorbic acid 이외의 어떤 다른 因子가 影響하고 있는 것으로 나타났다.

6. 海藻抽出液의 亞窒酸鹽 分解能에 미치는 酵素의 影響

Table 3은 海藻抽出液을 80°C에서 10分間 加熱하여 酵素의 活性을 失活시킨 다음, 가열전후의 亞窒酸鹽 分解能을 나타낸 것이다. 그 結果, 가열하기 전의 亞窒酸鹽 分解能和 가열후의 亞窒酸鹽 分解能에 있어서 試料 모두 모든 pH 영역에서 뚜렷한 有意差를 나타내지 않았다. 이러한 結果로 미루어 보아 이들 海藻抽出液이 나타내는 亞窒酸鹽 分解作用에는 海藻類에 存在하는 酵素의 影響이 극히 미약한 것으로 보인다.

7. 海藻抽出液의 亞窒酸鹽 分解能에 대한 還元因子의 影響

海藻抽出液中에 含有되어 있는 還元因子가 亞窒酸鹽 分解能에 어느 정도 影響하는지를 밝히기 위하여 強力한 還元劑인 sodium borohydride를 사용하여 海藻抽出液이 가지고 있는 還元能을 消失시킨 다음 亞窒酸鹽 分解率을 구하여 還元能이 消失되기 전의

分解率과 比較하여 Table 4에 나타내었다. 그 結果, pH 1.2에서는 還元能이 消失되고 난 후에 나타나는 亞窒酸鹽 分解能은 還元能 消失前 보다 試料 모두에서 그 정도가 5~10배이상 減少하였고, pH 4.2와 pH 6.0에서도 pH 1.2에서 보다는 그 減少能 程度가 다소 떨어지지만 還元能 消失後의 亞窒酸鹽 分解能은 減少하는 傾向이 나타났다.

이와 같이 還元能 消失後에 이들 海藻抽出液이 가지는 亞窒酸鹽 分解能이 크게 떨어지는 것으로 보아 海藻抽出液의 亞窒酸鹽 分解作用에는 還元力을 가지고 있는 物質의 影響이 큰 것으로 나타났다.

考 察

니트로사민은 2급아민과 亞窒酸과의 反應으로 용이하게 生成되고 또한, 이의 직접적인 生成因子가 亞窒酸이기 때문에 亞窒酸鹽의 效果的인 分解因子를 檢討한 結果, 本 實驗에 사용한 일상 생활에서 常食하고 있는 海藻類들에 전반적으로 亞窒酸鹽 分解能 이 강하게 나타났는데 김·파래는 水溶性劑分에서, 미역·정자는 methanol 가용성 成分에서 그 效果가 높게 나타났다. 이들 海藻抽出物의 亞窒酸鹽 分解作用을 檢討한 結果, Table 2에 나타났듯이 海藻抽出液中에 含有되어 있는 ascorbic acid 含量이 적다는 點과 酵素失活前後의 亞窒酸鹽 分解能에 變化가 없었다는 點 등으로 보아 이들 海藻抽出液이 나타

내는 亞硝酸鹽 分解作用에는 海藻抽出液中에 存在하는 ascorbic acid 나 酵素의 関여는 거의 影響을 미치지 않고 있는 것으로 밝혀졌다. 이 海藻抽出液들을 NaBH_4 로 還元力을 消失시키고 난 後에 亞硝酸鹽 分解能이 그전에 비하여 激減하는 것으로 보아 海藻抽出液中에 含有되어 있는 還元性因子가 亞硝酸鹽 分解能에 크게 기여하고 있는 것으로 밝혀졌다 (Table 4).

海藻類中에는 糖質이 많이 含有되어 있으며, 有機酸 또한 주요성분으로 存在하고 있는 것으로 보고되고 있다.¹⁵⁾ 그리고 脂肪酸造成에 있어서도 飽和脂肪酸보다는 linoleic acid 등의 不飽和脂肪酸이 많은 부분을 차지하고 있는 것으로 밝혀져 있다¹⁶⁾. 이러한 사실은 γ -pyrone 구조 즉, α -hydroxyl 기와 카르보닐기가 근접해 있는 구조의 공통점을 가지고 있는 有機酸이나 還元糖 등이 亞硝酸鹽 分解作用을 나타내고 있다는 보고와¹⁷⁾ 수용액상에서 Linoleic acid 가 亞硝酸鹽과 함께 存在할 때 亞硝酸의 含量이 減少된다는 보고¹⁸⁾ 등을 관련지어 볼 때 本 實驗에 사용한 海藻類들이 나타내고 있는 亞硝酸鹽 分解作用에는 이들 성분들이 크게 関여하고 있는 것으로 생각된다. 또한 이들 海藻類에 存在하는 還元性的 Phenol 화합물, 황화합물 및 카르보닐화합물¹⁹⁾ 등도 海藻類가 가지는 亞硝酸鹽 分解作用에 関여가 클 것으로 보인다.

일반적으로 亞硝酸鹽 分解劑로서 널리 알려져 있는 還元性物質인 ascorbic acid 가 亞硝酸을 nitric oxide(NO)로 分解시키는 것²⁰⁾으로 미루어 보아 本 실험에 사용된 海藻抽出液이 갖는 還元性因子에 의한 亞硝酸鹽 分解도 이와 동일한 機構로 進行될 것으로 생각된다.

한편, 이들 海藻抽出液의 亞硝酸鹽 分解作用에는 pH 依存性이 크게 나타나 pH 4.2와 pH 6.0에서 보다는 强산성영역인 pH 1.2에서 分解能이 특히 높게 나타났다. 니트로사민은 强산성조건 특히 人體나 動物의 胃内の pH 조건에서 용이하게 生成되므로 本 실험에서와 같이 强산성조건하에서 海藻抽出液의 亞硝酸鹽 分解能이 亞硝酸鹽 分解劑로 널리 알려져 있는 ascorbic acid 와 同一한 效果를 나타낼 정도로 亞硝酸鹽 分解能이 뛰어난 사실은 生體內 특히, 胃內에서 니트로사민의 生成抑制에 크게 기여할 것으로 생각된다.

要 約

일상 식생활에서 널리 섭취하고 있는 海藻類를 사

용하여 니트로사민의 직접적인 生成因子인 亞硝酸鹽 分解作用에 関하여 檢討하였는데, 그 結果를 要約하면 다음과 같다.

1. 本 實驗에 사용한 試料들의 亞硝酸鹽 分解能은 김 · 파래 등은 水溶性劃分과 methanol가용성劃分에서, 미역 · 청자 등은 methanol가용성劃分에서 그 分解能이 높게 나타났다.

2. 反應溶液의 pH 變化에 따른 亞硝酸鹽 分解能은 pH 1.2에서 가장 컸으며, pH 가 증가할수록 分解能은 減少하였다.

3. 各 試料를 10 mg 씩 취하여 얻은 亞硝酸鹽 分解能을 同量의 L-ascorbic acid 와 比較한 경우, 김과 파래는 pH 1.2에서 L-ascorbic acid 와 거의 비슷한 分解能을 나타내었다.

4. 各 試料를 NaBH_4 로 처리하여 還元能을 消失시킨 後에 測定한 亞硝酸鹽 分解能은 pH 1.2에서 試料 모두 그값이 顯著하게 減少하였다.

文 獻

- 1) William, L. 1970. Nitrosamines as environmental carcinogens. Nature 225, 21—23.
- 2) Roberts, T.A. 1975. The microbiological role of nitrite and nitrate. J. Sci. Ed. Agric. 26, 1735—1760.
- 3) Leonard, B. 1976. Nitrogen metabolism in plants. Edward Arnold. 1st ed. 19—25.
- 4) Hayashi, N. and K. Watanabe 1978. Fate of nitrate and nitrite in saliva and blood of monkey administered orally sodium nitrate solution, and microflora of oral cavity of the monkey. J. Food Hyg. Soc. Japan 19, 392—400.
- 5) Takagi, S. and Y. Nakao. 1971. Effect of nitrate during curing. J. of Japan Soc. Food Sci. and Tech. 18(1), 1—17.
- 6) Peter, F. Swann. 1975. The toxicology of nitrate, nitrite and N-nitroso compounds. J. Sci. Ed. Agric. 26, 1761—1770.
- 7) 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. Chichester ed.), pp.1—56. Academic press, New York.

- 8) Mirvish, S.S. 1970. Kinetics of dimethylamine nitrosation in relation to nitrosamine carcinogenesis. *J. Nat. Cancer Inst.* 44, 633—636.
- 9) 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.
- 10) Archer, M.C. and M. Weisman. 1975. Reaction of nitrite with ascorbate and its relation to nitrosamine formation. *J. Nat. Cancer Inst.* 54(5), 1203—1205.
- 11) 守康 荆, 三谷 璋子. 1980. ポリフェノールと亞硝酸塩との反應について. *栄養と食糧* 33(2), 81—86.
- 12) Gray, J.I. and J.R. Dugan. 1975. Inhibition of N-nitrosamine formation in model food systems. *J. Food Sci.* 40, 981—984.
- 13) Kato, H., I.E. Lee, N.V. Chuyen, S.B. Kim and F. Hayase. 1987. Inhibition of nitrosamine formation by nondialyzable melanoidins. *Agric. Biol. Chem.* 51(5), 1333—1338.
- 14) Tanaka, K., K.C. Chung, H. Hayatsu and T. Kada. 1978. Inhibition of nitrosamine formation in vitro by sorbic acid. *Ed. Cosmet. Toxicol.* 16, 209—212.
- 15) Osada, H. 1968. Studies on the organic acids in marine products(Ⅲ). Contents of organic acids in seaweeds and their changes during drying. *Tokyo Junior College of Food Tech.* 8, 297—301.
- 16) 同塵子. 1980. 食品素材としての海藻類の栄養・生理校果について. *New Food Industry* 22(12), 2—11.
- 17) Theiler, R.F., K. Sato, T.G. Aspelund and A.F. Miller. 1984. Inhibition of N-nitrosamine formation in a cured ground pork belly model system. *J. Food Science* 49, 341—344.
- 18) Tsutao, K. and K. Kikugawa. 1979. Nitrite-lipid reaction in aqueous system: Inhibitory effects on N-nitrosamine formation. *J. Food Science* 44, 1263—1271.
- 19) 片山 輝久. 1961. 藻類の香氣と臭氣成分. *New Food Industry* 11(4), 41—50.
- 20) Toshiharu, K., H. Shazuki and T. Ishibashi. 1974. Effect of ascorbic acid on the formation of N-nitrosodimethylamine in vitro. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.* 40(12), 1251—1256.