

시금치의 加工, 貯藏中の 窒酸塩 및 亞窒酸塩과 Vitamin C의 含量變化

李 東 允 · 尹 衡 植

慶北大學校 農科大學 食品工學科

The Change of Nitrate, Nitrite and Ascorbic Acid Content in Spinach as processing and Storing

Lee, Dong Yoon · Yoon, Hyung Sik

Dept. of Food Science and Technology, Coll. of Agri., Kyungpook Natl. Univ.

Summary

Concern was focused to investigate the relationship between nitrite and ascorbic acid contents in spinach during processing and storage in this experiment.

Contents of nitrate and nitrite in fresh spinach were 3,000ppm and 0.25ppm, respectively.

Nitrite contents were decreased by branching and storing, while the nitrite contents were increased. The tendency was accelerated by seasoning.

When spinach was stored at 4°C and 25°C, Changes of nitrate and contents were rapid at 25°C, but slow at 4°C.

In the relationship among the contents of nitrite, nitrate, and ascorbic acid during storage, nitrate contents were decreasing, whereas nitrite and ascorbic acid contents were increasing.

緒 論

果實, 菜蔬는 Vitamin 및 Mineral의 給源으로서 保健上 重要な 食品이고, 그 生産과 消費는 每年 增加의 傾向을 보이고 있다.

이들중 시금치는 Ca 및 Ascorbic acid를 많이 含有한 重要な 食品中の 하나로 볼 수 있으나, 高濃度의 窒酸塩을 含有하고 있다.

이는 食品의 貯藏過程에서 窒酸還元酵素나 還元細菌 등의 作用에 依하여 亞窒酸塩으로 還元된다는 報告^{14, 17, 28, 34)}가 있으며 이 亞窒酸塩을 多量攝取하게 되면 hemoglobin이 酸化되어 methemoglobin을 形成하여 methemoglobin症을 誘發시키기도 하고, 惡心, 嘔吐등 Cyanose 症狀을 일으키는 것으로 알려져 있다.^{20, 31, 32)}

특히 乳兒는 胃酸이 적어 胃內에서 腸內細菌에 의해 窒酸塩이 還元되므로²⁵⁻²⁷⁾ 窒酸塩을 많이 含

有한 飲料水, 시금치, 당근즙 등이 乳兒의 methemoglobin症(infantile methemoglobin症)을 誘發시킨 예도 있다.²⁶⁾

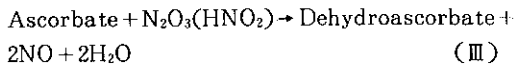
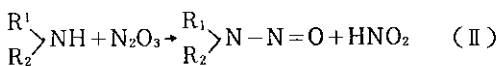
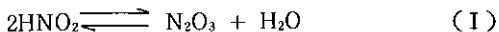
또한 亞窒酸塩은 動·植物性 食品, 특히 魚類, 의약품 및 殘留農藥 등에 含有된 2級 amine이 nitroso反應에 적합한 胃內의 酸性條件下에서 反應하여 強力한 發癌物質인 nitrosamine을 生成하는 것으로 報告되어 있다.^{22, 7, 35)}

이 nitrosamine이 國內에서 消費되고 있는 乳兒用 젖꼭지에도 기준치 以上の 含量이 發見되었다는 報告⁹⁾도 있어 더욱 관심을 갖게 된다.

한편 ascorbic acid는 이들의 塩과 作用하여 還元을 促進시켜 亞窒酸塩과 amin類의 反應을 抑制하므로 發癌性 N-nitroso 化合物의 生成을 低下시키는 効果도 있다는 보고가 있다.^{10, 11, 30)}

2級 amine과 아질산에 依한 nitrosamine의 生成反應과 ascorbate에 의한 阻害作用 じ작은 다

음과 같다.



式(II)에서와 같이 第2級 amine은 酸性條件下에서 亞窒酸塩과 反應하여 發癌性的 nitrosamine을 生成하며 式(III)에서와 같이 ascorbate는 이 nitroso化 反應에서 N_2O_3 와 경쟁적으로 反應하여 阻害效果를 나타낸다는 報告도 있다.¹⁾

이에 本人은 窒酸塩, 亞窒酸塩 및 ascorbic acid 含量이 많은 시금치를 素材로 하여 生體 및 調理, 貯藏에 따른 含量變化와 또 이들의 相互關係를 調査檢討한 바 그 結果를 報告하는 바이다.

材料 및 方法

實驗材料

本實驗에 使用한 시금치 (Spinacea Oleracea)는 大邱市内 백화점에서 4月에서 9月사이에 市販되고 있는 신선한 것을 구입하여 使用하였으며, 調理된 시금치는 끓는물 100°C에서 1分間 代친 후, 간장 식초, 깨소금, 참기름을 첨가한 것이다.²³⁾

實驗方法

試料의 調製

Sample(g)	10ml Test soln.
1% Ammonium acetate buffer soln.	1ml SA soln.
pH 9.0 . 10% NH_4OH	1ml NEDA soln.
Homogenization	Blending
5ml 10% Zinc acetate soln.	Developing color for 20min.
Make up to 100ml with buffer soln. shake for 1min.	Colorimetry at A 540nm.
Filtration	
Filterate	
(Test Solution)	

Fig. 1. Preparation of Test Solution and Determination of Nitrite in Spinach

試料中の 窒酸塩과 亞窒酸塩을 定量하기 위하여 Fig.1과 같이 試驗溶液을 調製하였다. 卽 試料一定量을 精取하여 緩衝液과 함께 磨碎한 다음 messflask에 옮기고 단백질침전제로서 10% Zincacetate를 加하고 緩衝液으로 正確히 100ml 되게 채운 뒤 充分히 흔들어 여과하고 이 여액을 시험용액으로 하였다.

亞窒酸塩의 定量

亞窒酸塩은 Naphthylethylene diamine에 의한 diazo coupling法¹³⁾에 따라 Fig.1에서와 같이 定量하였다. 卽 試驗溶液 10ml에 sulfanilamide (SA)溶液과 naphthylethylene diamine(NEDA)溶液 1ml씩을 넣고 잘 混和하여 20分間 發色시킨 다음 540nm에서 吸光度를 測定하였으며, 대조구는 NEDA溶液 대신에 증류수 1ml를 加하였다.

窒酸塩의 定量

窒酸塩을 定量하기 위하여 우선 Cadmium Column(以下 Cd column으로 略함)을 Follet등의 方法¹²⁾에 따라 調製하여 Fig.1에서 얻은 試驗溶液을 Column에 通過시켜 nitrate를 nitrite로 還元시킨 다음 亞窒酸塩의 定量時와 같이 diazo coupling法에 따라 Fig.2와 같이 하였다. 卽, 試驗溶液 및 標準溶液 5ml에 緩衝液 15ml를 加하여 Cd Column에 주입하고 流出液이 分當 4~5ml로 되게 調節하여 流出이 끝나면 緩衝液 10ml로 2回 洗滌하였다.

Column에 通過시킨 液을 正確히 50ml로 하여 이 중 10ml를 取하여 SA溶液 1ml와 NEDA溶液 1ml를 加하고 이를 잘 混和하여 20分 뒤 540nm에서 吸光度를 測定하였으며 이렇게 얻은 값에서 nitrite량(ppm)을 뺀 값을 nitrate량(ppm)으로 환산하였다.

Ascorbic acid의 定量

Vitamin C의 定量은 Fig.3에서와 같이 2,4-Dinitrophenol hydrazine法의 改良方法⁶⁾을 利用하여 還元型 Vitamin C(HA)와 酸化型 Vitamin C(DHA)를 測定하였다. 卽 試料 一定量을 取하여 5% HPO_3 溶液 10ml를 加하여 1分 以內에 磨碎를 完了하여 5% HPO_3 溶液으로써 正確히 200ml로 맞춘 후 3,000rpm에서 約 10分間 遠心分離하여 그 상등액을 試驗溶液으로 하였다.

總 Vitamin C (TA)의 定量은 試驗溶液 2ml를 시험관에 取하여 0.2% 2,6-dichlorophenol液 2

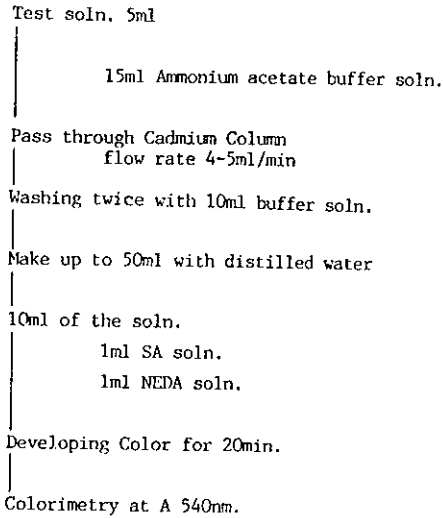


Fig. 2. Determination of Nitrate in Spinach

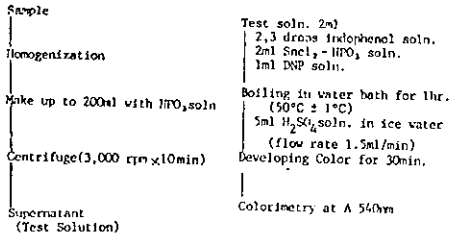


Fig. 3. Preparation of Test Solution and Determination of Ascorbic Acid in Spinach

~3 방울을 滴下 混和하여 1分間 放置한 後 1% SnCl₂-5% HPO₃ 혼합용액 2ml를 加하고 여기에 2,4-dinitrophenol hydrazine(DNP)溶液 1ml를 加하여 50°C ± 1°C의 water bath에서 1시간 동안 反應시킨 後 곧 永水中에서 85% H₂SO₄ 5ml를 分當 1.5ml의 速度로 滴下하여 充分히 混和하고 室溫에서 30分間 放置한 다음 540nm에서 吸光度를 測定하여 總 Vitamin C의 量으로 하였다. 이 와 同時에 Blank test도 檢하였다.

또한 酸化型 Vitamin C의 定量은 試驗溶液 2ml를 取하여 indolphenol soln을 사용하지 않고 總 Vitamin C 定量과 같이 行한다. 還元型 Vitamin

C는 總 Vitamin C量에서 酸化型 Vitamin C量을 뺀 값을 그 量으로 하였다.

結果 및 考察

一般成分

試料의 一般成分을 分析한 結果는 Table 1과 같다.

Table 1. Approximate composition of Spinach

Moisture	90.6 (%)
Crude Protein	3.1
Crude Fat	0.4
Crude Ash	1.2
Carbohydrate	4.1
Crude Fiber	0.6

窒酸塩 및 亞窒酸塩의 含量

시금치의 生體 및 調味料 添加에 따른 질산염 및 아질산염의 含量과 저장구에 따른 含量變化를 調査해 본 結果는 Table 2와 같다.

生體에 있어서 亞窒酸塩의 含量은 約 0.25ppm이며 질산염의 含量은 3,000ppm程度의 높은 값을 나타내었다. 이것은 畑¹⁴⁾ 등의 報告에 의하면 生體시금치에서의 亞窒酸塩은 거의 없으며 질산염은 500~2,600ppm, 高²⁵⁾의 2,000ppm으로 報告한 것에 比하면 비교적 높은 값을 나타내고 있다.

이와같이 이 값의 차이가 있는 것은 Aworh²⁾에 의하면 栽培環境條件과 유통과정 등이 要因으로 지적되고 있다.

Table 2. Contents of nitrate and nitrite in spinach

	Raw		Branching		Seasoning		
	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	6	12	24	36	48
	0.25*	3289	0.35	2666	0.46	2098	
	hr Temp						
	25°C	0.83	0.92	1.28	22	921	
	4°C	1799	1872	1906	1826	843	
		0.62	0.76	0.86	0.93	0.98	
		2205	2317	1974	1892	1834	

*unit : ppm

Branching에 있어서는 生體에서 보다 질산염의 含量은 20%程度 감소된 반면 아질산염은 증가하는 傾向을 보였다. 이는 畑 등의 報告¹⁵⁾와 같이 데친 물 中에 질산염이 빠져나온 것으로 생각된다.

調味料를 첨가했을 때도 위와 비슷하게 질산염은 減少하였으며 아질산염은 增加되었고, 보존시간에 따라서도 같은 傾向을 보이는 것은 植物體內에 吸收된 질산은 질산환원과정을 거쳐 암모니아로 환원된다는 報告^{5,14)}와 비슷한 結果라 생각이 되며 또한, 실온저장 24시간까지는 아질산염의 量이 1.3ppm以下로 나타나, 食肉製品에 첨가하는 아질산염의 使用基準은 NO₂⁻의 形態로 0.05~0.07 g/kg으로 規定⁸⁾되어있어 衛生的으로 別問題視되지는 않지만 24시간 後로는 급격히 增加하여 基準値를 훨씬 超過하는 結果를 보였다.

窒酸塩의 含量變化

室溫과 4°C에서 保存한 試料에 있어서 질산염의 含量變化는 Fig. 4에서와 같다.

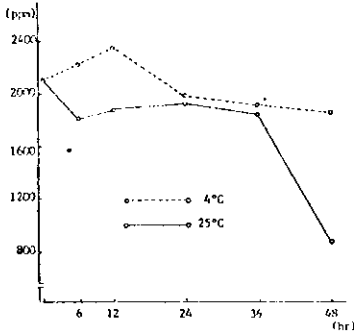


Fig. 4. Changes of nitrate contents in spinach during storage

卽, 4°C에서는 12시간까지는 증가하다가 그 後로는 完만한 減少를 보였으며 25°C에서는 점차적으로 감소하다가 36시간 後부터는 급격한 減少를 보였다.

이는 Aworh³⁾등이 生體시금치를 0°C, 20°C에서 실험한 結果와 비교해 볼 때 유사한 傾向을 보였다.

亞窒酸塩의 含量變化

室溫과 4°C에서 保存한 시금치의 아질산염의 含量變化는 Fig.5와 같다. 4°C에 있어서는 시간의 경과에 따라 完만한 증가를 보이는 반면 실온에서는 24시간 以後부터 급격한 증가를 보였다.

이는 Aworh⁴⁾, Heisler¹⁸⁾, Phillips³³⁾등이 높은 온도에서의 저장은 아질산염의 축적에 影響을 준다고 하는 結果와 비슷하며, 또한 bacteria의 오염도 nitrite축적의 원인으로 볼수 있다는 報告³³⁾와 일치되는 듯하다.

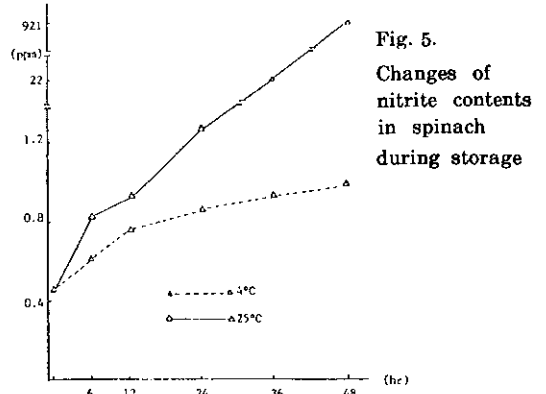


Fig. 5. Changes of nitrite contents in spinach during storage

Ascorbic acid의 含量

시금치의 調理, 온도별 저장기간에 따라 Vitamin C의 含量을 調査해 본 結果는 Table3, Fig. 6과 같다.

Table 3. The Content of ascorbic acid in spinach *(Raw : 50.8, ** Branching : 30.5, Seasoning : 15.8)

Temp	hr Form	0	6	12	24	36	48
25°C	TA***	15.8	17.1	18.6	17.8	15.5	14.2
	DHA	1.1	2.2	5	15	15.4	14.2
	HA	14.7	14.9	13.6	2.8	0.1	0
4°C	TA	15.8	16.7	21.4	19.4	19.3	19.1
	DHA	1.1	1.7	1.5	3.4	4.5	5.9
	HA	14.7	15	19.9	16	14.8	13.2

*() : content in raw, branched and seasoned spinach.

**unit : mg. %

***TA : Total Ascorbic acid, DHA : Dehydro Ascorbic acid,

HA : Ascorbic acid

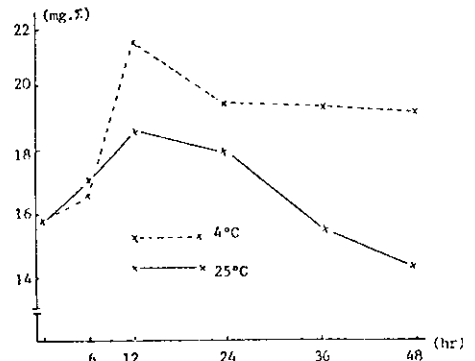


Fig. 6. Changes of ascorbic acid contents(TA) in spinach

시금치의 Vitamin C의 含量은 50.8mg · %로 金²³⁾의 38mg · %와 차이가 있으며 이는 製배환경에 따른 차가 있다는 Klein¹⁴⁾의 견해로 해석된다.

Branching에 의하여 상당량이 손실되었고 調味料 첨가에 의해서도 손실되었다. 이는 金²⁵⁾, 黃²⁷⁾의 報告와 비슷하다.

48시간 저장했을 때의 함량은 25°C, 4°C 상태 모두 初期含量에 비해 큰 변화는 보이지 않았지만, 25°C상태에서는 환원형 ascorbic acid(HA)가 급격히 줄어든 반면 산화형 ascorbic acid(DHA)가 크게 늘어났고, 4°C상태에서는 HA의 완만한 감소와 더불어 DHA의 완만한 증가를 보였다.

窒酸塩 및 亞窒酸塩의 相互含量變化 시금치의 調理後 各 온도를 달리 했을 때의 질산염 및 아질산염의 相互含量關係를 比較해 본 結果는 Fig. 7,8과 같다.

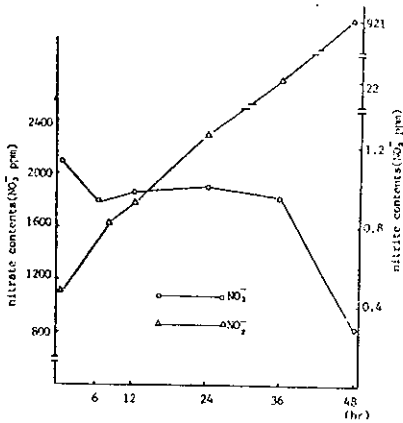


Fig. 7. Changes of nitrate and nitrite contents at 25°C

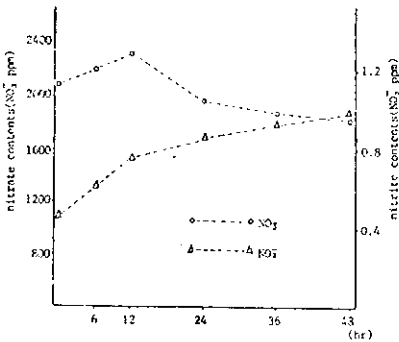


Fig. 8. Changes of nitrate and nitrite contents at 4°C

25°C에서는 아질산염의 급속한 증가와 질산염의 감소가 일어났다. 이는 Hicks¹⁹⁾등이 당근주스를 높은 온도 내지는 혐기적 상태로 처리하였을 때 bacteria의 성장을 나타내는 삼출물이 생겨

높은 농도의 nitrite와 nitrate를 nitrite로 환원시키는 혐기성 bacteria의 수를 증가시켰다는 사실과 유사하며, Heisler¹⁸⁾등이 시금치를 25°C에서 4일간 저장했을 때 나타나는 경향과도 유사하다.

4°C상태에서는 nitrate의 완만한 감소와 더불어 nitrite 역시 완만한 증가의 경향을 보였다. 이는 Aworh³⁾등에 따르면 냉장상태는 nitrate가 nitrite로 환원되는 것을 지연시키기 때문이라 한다.

窒酸塩 및 ascorbic acid의 含量關係

시금치의 질산염의 함량 및 ascorbic acid(HA)의 함량關係를 比較해 본 結果는 Fig.9,10과 같다.

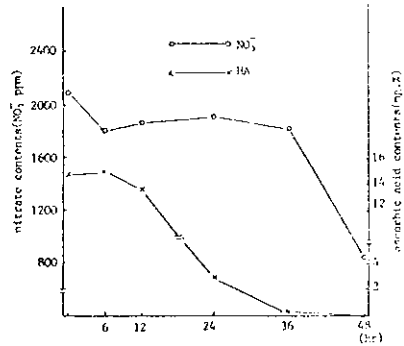


Fig. 9. Changes of nitrate and ascorbic acid contents (HA) at 25°C

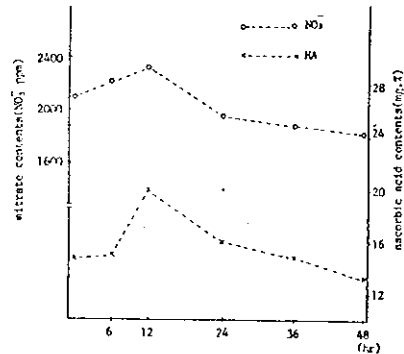


Fig. 10. Changes of nitrate and ascorbic acid contents (HA) at 4°C

食品에 含有되어 있는 Vitamin C는 生理的 活性物質인 환원형(Ascorbic acid)과 산화형(Dehydro ascorbic acid)의 두가지 形態로 存在하지만, 여기서는 nitrosamine生成의 阻害作用은 Ascorbate의 reducing property에 의한 것이라 생각되어 환원형 ascorbic acid와 比較하였다.³⁶⁾

25°C에서는 질산염이 減少함에 따라 ascorbic

acid는 급격히 감소하였고, 4°C에서는 질산염의 완만한 감소와 더불어 HA의 양은 초기에는 조미료의 相互作用에 의해 增加²⁷⁾하다가 다시 감소의 경향을 보였으나 초기함량에 비해 큰 변화는 없었다.

亞窒酸塩 및 ascorbic acid의 含量關係 아질산염 및 ascorbic acid의 含量關係를 비교해 본 結果는 Fig.11,12와 같다.

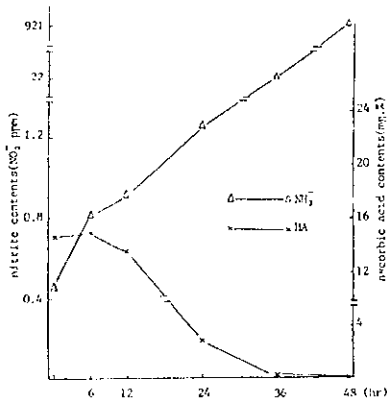


Fig. 11. Changes of nitrite and ascorbic acid contents (HA) at 25°C

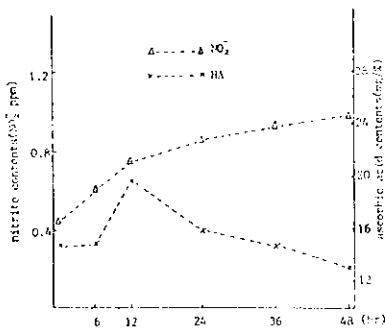


Fig. 12. Changes of nitrite and ascorbic acid contents (HA) at 4°C

25°C에서는 시간이 경과함에 따라 아질산염의 함량이 급격히 증가하는데 反하여 ascorbic acid는 급격히 감소하였고, 4°C에서는 아질산염의 완만한 증가와 더불어 ascorbic acid는 초기에는 증가하다가 다시 감소의 경향을 보였으나 초기함량에 비해 큰 변화는 없었다.

이에서 보는 바와같이 ascorbic acid의 함량이 감소하는 이유는 질산염이 아질산염으로 환원됨에 따라 ascorbic acid가 산화되어 파괴되는 때문이라 생각된다.

시금치의 질산염 함량은 약 3,000ppm이었으며, 아질산염의 함량은 0.25ppm이었다.

摘 要

시금치의 調理, 貯藏에 있어서의 窒酸塩 및 亞窒酸塩과 ascorbic acid의 含量變化를 測定하여 그들의 相互關係를 調査檢討한 結果는 다음과 같다.

대침으로써 窒酸塩은 減少하였으나 亞窒酸塩은 增加하였고, 調理한 것은 그 경향이 더욱 현저하였다.

室溫에 貯藏하였을 때 窒酸塩은 36시간 후에는 급격히 감소하였으며 亞窒酸塩은 24시간 후부터 급격히 증가하였다.

冷蔵溫度에서 貯藏한 것의 질산염은 서서히 減少하였고 아질산염은 서서히 增加하였다.

질산염 및 아질산염의 相互含量關係를 보면 室溫에서는 窒酸塩은 減少하였고 亞窒酸塩은 급격히 증가하였으며, 冷蔵溫度에서는 窒酸塩은 서서히 감소하였고 아질산염도 서서히 증가하였다.

窒酸塩 및 還元型 ascorbic acid의 含量關係를 본 結果 실온, 냉장온도 모두 ascorbic acid의 함량이 감소함에 따라 질산염의 함량이 감소하였으나 실온에서는 그 변화폭이 큰 데 비해 냉장온도에서는 변화폭이 적었다.

還元型 ascorbic acid 및 아질산염의 含量關係를 비교해 본 結果 실온, 냉장온도 모두 ascorbic acid의 함량이 감소함에 따라 아질산염의 함량은 증가하였다.

이는 저장기간에 따라 ascorbic acid 함량과 아질산염의 함량은 서로 다름을 알수 있었다.

引用 文 獻

1. Archer, M.C. and Mark Weisman. 1975. Reaction of nitrite with ascorbate and its relation to nitrosamine formation, Journal of the National Cancer Institute, 54(5) : 1203-1205
2. Aworth et al. 1980. Effect of plant age and nitrogen fertilization on nitrate accumulation and postharvest nitrite accumulation

- in fresh spinach, *J. Amer. Soc. Hort. Sci.*, 105(1) : 18-20.
3. Aworth et al. 1978. Nitrate and nitrite levels in fresh spinach as influenced by post-harvest temperature, *J. Amer. Soc. Hort. Sci.*, 103(3) : 417-419.
 4. Aworth et al. 1980. Effects of chemical treatment and controlled atmospheres on post-harvest nitrate-nitrite conversion in spinach, *J. Food Science*, 45 : 496.
 5. Campbell, W.H. and Denito, O.I. 1980. Development of NAD(P)H and NADH, nitrate reductase activity in soybean cotyledons, *Plant Physiol.*, 65 : 595-599.
 6. 崔春彦. 1956. 2,4-Dinitrophenyl hydrazine에 의한 vitamin C 정량에 대하여, *科研彙報* 1 : 9, 1956.
 7. Crosby N.T. and Sawyer R. . 1973. N-nitrosamines, *Food research in advanced*, 22 : 8-23.
 3. 田村一弘. 1973. 新解食品添加物の使用法, *食品と科學社*. P.97.
 9. 東亞日報. 1986년 10월 16일자.
 10. Fan, T.Y. and Tannenbaum, S.R. 1973. Natural inhibitors of nitrosation reactions, The concept of available nitrite, *J. Food Science*, 38 : 1067-1069.
 11. Fiddler, W. and Pensabene, J.W. Use of sodium ascorbate or erythorbate to inhibit formation of N-nitrosodimethylamine in frankfurters, *J. Food Science*, 38 : 1031.
 12. Follet, M.T. and Ratcliff, P.W. 1975. Determination of in Vivo formation of nitroso compound(I), *J. Food Hyg. Soc. Japan*, 16(1) : 11-18.
 13. Harada, M. and Ishwata, H. 1975. Studies on in Vivo formation of nitroso compound(I), *J. Food Hyg. Soc. Japan*, 16(1) : 11-18.
 14. 畑明美, 茶珍和雄, 諸方邦安. 1979. 野菜の貯藏中の硝酸塩 含量の消長 生体内の代謝活性物質との關係, *日本食品工業學會誌*. 26(4) : 185.
 15. 畑明美, 緒方邦安. 1969. 園藝食品の硝酸 亞硝酸塩に關する研究(第1報), *營養と食糧*, 22(9) : 58.
 16. 林長男等. 1978. 硝酸ナトウム投與サルの 唾液中 おける 硝酸および 亞硝酸イオソの消長 なちびに口腔内微生物叢について *日食衛誌*, 19(4) : 392-400.
 17. Hayashi, N., Watanabe, K. 1978. Fate of nitrate and nitrite saliva and blood of monkey administered orally sodium nitrate solutin, and microflora of oral cavity of the monkey, *J. Food Hyg. Soc. Japan*, 19 : 392-400.
 18. Heisler et al. 1974. Changes in nitrate and nitrite content, and search for nitrosamines in storage-abused spinach and beets, *J. Agr. Food Chem.*, 22 : 1029
 19. Hicks et al. 1975. The association of bacteria and nitrites in carrot juice, *J. Amer. Soc. Hort. Sci.*, 100(4) : 402-403
 20. 井上良則. 1972. 食品中の硝酸塩, 亞硝酸塩に關する衛生學的 研究, *廣島大醫學雜誌*, 20(10, 11,12) : 341-346
 21. 井上良則. 1972. 食品中の 硝酸塩, 亞硝酸塩に關する衛生學的 研究, *廣島大醫學雜誌*, 20(10, 11,12) : 347-351.
 22. James K. Foreman and Kenneth Gothead. 1975. The formation and analysis of N-Nitrosamines, *J. Sci. Fd. Agric.*, 26 : 177-178.
 23. 金良喜. 1973. 시금치 나물의 調理方法에 따른 Vitamine C 含量의 변화에 관한 研究. 대한 가정학회지. 11(1).
 24. Klein, B.P. and Perry, A.K. . 1982. Ascorbic acid and Vitamine A activity in selected vegetables from different geographical areas of the United States, *J. Food Sci.*, 47 : 941-945.
 25. 高英秀. 1979. 韓國食品과 人唾液中의 窒酸塩 및 亞窒酸塩의 含量關係에 관한 研究. 韓國食品科學會誌, 11(3) : 147-152.
 26. Kreating, J. P. et al. 1973. Infantile methemoglobine caused by carrot juice, *New Eng. J. Med.*, 288 : 825-826.
 27. 廣喜子. 1974. 調味料 및 香辛料가 Ascorbic acid에 미치는 調理化學的 研究, *韓國營養學*

- 會誌, 7(1) : 37-43.
28. Leonard, B. .1976. Nitrogen metabolism in plants, *edward Anolod*, 19-25.
29. 丸山節子等 . 1976. セト唾液 および唾液由來の *Bacillus coagulase*による硝酸塩の還元, *日食衛誌*, 17(1) : 19-26
30. Mirvish, S.S. et al . 1972. Ascorbate-reaction(possible means of blocking the formation of carcinogenic N-nitroso compounds), *Science*, 177 : 65-68.
31. 岡部昭二 . 1977. 野菜および食品中に硝酸塩をぬく, *て化學と 生物*, 15(6) : 352.
32. Peter, F.S. 1975. The Toxicology of nitrite, nitrate and N-nitroso compounds, *J. Sci. Fd. Agric.* 26 : 1761--1770.
33. Phillips, W.E. J. 1968. Changes in the nitrate and nitrite contents of flesh and processed spinach during storage, *J. Agr. Food Chem.*, 16 : 88.
34. Takagi, S. Nakao, Y. 1971. Effect of nitrate during curing, *J. of Japan Soc. Food Sci. and Tech*, 18(1) : 1-7.
35. 禹順子, 李慧濬 . 1985. 食品中の 아질산염과 N-Nitrosomine에 관한 考察, *대한가정학회지*, 23(3) : 85-101.
36. 尹衡植, 權重浩 . 1981. 食品中の 窒酸塩 및 亞窒酸塩에 관한 研究(弟1報) *韓國營養食糧學會誌*, 10(1) : 39-45.