대한위생학회지. 제17권 제3호(2002)
Korean J. Sanitation. Vol. 17, No. 3, pp14~20(2002)

위생캔으로 제조한 Bacillus Starter 발효대두의 품질 평가와 금속물질 함량에 관한 연구

허 윤 행
서울보건대학 식품가공과

Studies on the Quality Evaluation and Metal Content of Sanitary Canned by Fermented Soybean of *Bacillus* starter

Yun-Haeng Heo
Dept. of Food Technology, Seoul Health College, Sungnam, Korea

Abstract

In order to improve the quality and sensory evaluation of Fermented Soybean (Chungkugjang meju) were investigated. The samples were prepared and fermented by the inoculation of *Bacillus* strains (*B. subtilis,* number 1, *B. natto,* number 2) that the product made with sanitary canned food.

1. The water content of samples was 46.75~50.60 %, pH 5.35~6.95 and total acidity 3.26~3.62
2. The reducing sugar of content for sample was 9.49~10.05%, Amino-N, 67~396mg% and the activity of protease was 0.36~1.49unit/g.
3. The heavy metals analyzed from sample cans, iron, tin and lead content of samples were 5.32~5.84ppm, 27.31~29.04ppm and 0.019~0.021ppm.
4. Therefore, results that Chungkugjang-meju manufactured from B. natto starter induced better product Quality and sensory test than that of the *B. subtilis strain.*

I. 서 론

청국장은 볏짚에 존재하는 Bacillus 계통의 호기성 세균인 점질물균, 고초균(枯草菌) 또는 청국장균이라고 불리는 균류를 이용하여 40℃전후에서 약 48시간 발효시켜서 만든 청국장 메주, 낱알 발효대두 또는 낫도(納豆)에 향신료, 파, 마늘, 소금 등을 넣어 만든 우리나라 전통 발효식품중의 하나이다. 일반적으로 청국장 메주를 만든 후 부재료를 첨가하여 찧어서 독에넣어 저장한다. 청국장 메주는 발효대두식품으로 높은 온도에서 발효되는 동안 생성되는 인체에 이로운 각종 효소류, 영양성분을 비롯하여 생리활성 및 기능성 물질이 존재하기 때문에 이 발효제품에 대한 관심과 연구는 끊이지 않고 있는 실정이다.

특히, 익힌 대두의 소화흡수율은 65 %인데 반하여 발효된 것은 93 %이상이며 단백질 약 40 % 탄수화물 30%, 지질 15~20%정도와 각종 비타민

및 무기질을 함유하고 있을 뿐 아니라 isoflavone diadzein류 genestein류 등의 항암성물질, 콩펩타이드, 불포화지방산, 인지질등의 콜레스테롤 감소물질, 치매 예방, 고혈압 예방, 토코페롤, V-E 사포닌성분등의 노화 방지물질, 레시친등의 두뇌활동 증진물질, 섬유질에 의한 변비 예방, 그리고 각종 생리활성물질등에 대한 효능이 밝혀졌거나 이들에 대해 구체화하기 위한 실험이 지속적으로 연구되고 있다. 일본사람들은 이들 대두발효제품, 일명 낫도를 그대로 식반과 같이 섭취하는 습관도 있지만 우리나라에서는 이들 유용한 발효식품성분에 파, 마늘, 생강, 소금등으로 영양을 강화하며 좀더 과학적이고 문화적으로 이용하고있다. 단일식품으로 영양학적으로 우수하고 혈전 용해, 면역 강화, 항산화 효과, 생리 효과등의 우수성에도 불구하고 제조의 계절적 한계성, 강한 방향성, 품질의 저하성등으로 소비자에게 널리, 가까이 제공되지 못하는 점이 현실이라 하겠다.

특히, 전통생산품은 볏짚을 이용하여 *B. subtilis* 속 계통의 세균이 대두발효에 관하여 만들어지는데 이들 제품은 계절적으로 제한적일 뿐만 아니라 특유의 맛, 성상, 영양성분등이 제 각각이며 이들 제품들은 시중에 좋은 제품으로 관리 판매되기도 하지만 소량식 제조되어 위생상태의 검증없이 판매되는 경우도 많다. 즉, 이들 제품은 소금첨가등의 방법으로 삼투압 및 수분 활성도의 조절로 부패 미생물의 생육을 저지하는 다른 제품과는 달리 보존 및 유통의 어려운 문제점이 상존하고 있다 하겠다.

일부 조사에 의하면 청국장의 이용에서 불만족은 조사 소비자의 50 %의 불만족에서 품질 저하, 불쾌취를 지적하고 있다고 보고되고 있다.

청국장의 연구는 제조공정 개선, 생리활성 특성, 영양물질 변화, 점질물 생성, 향기성분 검출, 기능성, 항암성등 다양한 연구가 진행되고 있다.[1~26]

본 연구는 불쾌취가 적은 우수제품의 제조와 품질 저하 방지, 상시 섭취가능성 제고, 제품의 표준화 제고, 콩알형 발효제품, 조리를 다양화 할수 있는 제품, 즉석 그대로 식용(인스턴트)이 가능하게 영양성, 기능성이 제고 될수있는 발효대두식품인 즉, 청국장 메주 제품을 곧바로 캔으로 제조하여 그 품질이 위생적으로 유통될수 있는 청국장의 제조 가능성을 확인하고자 한다.

Ⅱ. 실험재료 및 방법

1. 실험 재료

실험 대두(Glycine max Merr)는 2001년 이천시 마장면에서 재배한 백태를 구입하여 공시 재료로 하였다.

균주는 청국장 발효균인 *Bacillus subtilis* (KCCM 11314 Sample Number 1), *B. natto*(KCTC 3239 Sample Number 2)를 공시 균주로 하였다.

원료 대두는 23℃ 물에 15시간 수침 후 정선하여 autoclave에서 121℃에서 25분간 증자하였다.

위생공관캔은 tinplate lacqured in body epoxy 계 plain in Top & body 301-7(74x113mm 454.4mℓ)를 사용하였다.

2. 실험 방법

(1) 청국장 메주의 제조

시료 1번으로하는 *B. subtilis*와 *B. natto*(시료2)의 두 균주는 Nutrient agar plate media에서 증식한 colony를 별도로 23℃에서 15시간 수침대두를 음용수를 넣어 가열한 액즙을 용매로하여 Nutrient broth에서 40℃에서 36시간 배양한 후 10^6cells/mℓ 희석균주배양액을 500g 대두량의 0.1%(w/w)되게 접종하여 발효시켰다.

발효 조건은 40℃±2℃, 습도는 포화습도로 하였고 0, 20, 30시간이 경과 할때의 시료와 48시간 배양후 위생캔에 430g되게 넣어 일반 통조림 제조공정에 따라 double seaming 한 발효제품캔을 37℃에서 30일 저장 보존한 캔 제품을 공시 시료로 하여 실험하였다.[1~6]

(2) 일반성분의 분석

시료의 수분함량은 적외선 수분측정법으로 측정하였고 pH는 pH meter(Orion 520A, USA)로 시료 10g을 Mortar에서 분쇄후 mess flask에 넣은 후 DW 100mℓ로 하여 혼합교반 후 5℃ 냉장(2시간)

Table 1. The composition of NAPM(g).

Nutrient agar difco	0.001
Bacto - Beef extract	3.000
Bacto - Peptone	5.000
Bacto - agar	20.000

* NAPM : Nutrient Agar Plate Media

후 원심분리하여 상등액을 시료로하였다.

적정산도는 pH측정 후 0.1N-NaOH로 적정하였고 환원당은 Somogy변법으로, 아미노태 질소는 Formol 적정법으로 하였다. Protease활성은 0.5% Casein용액(50mM phosphate buffer pH 7.5)용액을 사용하였으며, 효소반응 후 생성된 tyrosine량을 Folin법으로 측정하였으며 효소의 1 unit는 1분당 1 μmol의 tyrosine을 유리시키는 효소의 양으로 하였다.

청국장 메주 캔제품의 관능검사는 대학 식품가공과 학생 20명을 관능평가원으로 선발하여 색, 냄새, 점질물 생성정도(실 생성정도), 맛, 전체적인 기호도의 5개 항목에 대하여 10점 평점법으로, 캔제품의 특성이 매우 좋다 10, 비교적 좋다 8, 보통이다 6, 비교적 나쁘다 4, 매우나쁘다 2로하여 실험하였고 실험결과는 다중범위 실험법(Duncan's multiple range test)으로 유의성을 검증하였다.

관능평가시료는 청국장 50g, 두부 30g(2×2×2cm), 다진마늘 1g, 소금 3g, 끓는 물 250m ℓ에 넣은 다음 3~5분 끓여 제조하였다.

중금속의 시료분석은 AA(AA-1100-B)를 사용하였고 분석조건은 표 1과 같다.

Ⅲ. 결과 및 고찰

Table 2. Analytical condition of automatic absorption spectrophotometer for heavy metal analysis(AA-1100-B).

Wave length(nm)	286.0
Lamp Current(mt)	30.0
Slit	4.0(0.7)
Gas	NO_2:C_2H_2(46:72)
Automizing temp(℃)	2500.0
Relative noise	1.0

Table 3. Change of water content, pH value, Total acidity and reducing sugar of samples.

	Sample number	Fermentation time(hrs) 0	20	30	40
Water content(%)	S-1	50.30	49.30	48.70	46.80
	S-2	50.60	49.35	48.00	46.75
pH value	S-1	5.35	6.01	6.54	6.80
	S-2	5.60	6.04	6.25	6.95
Total acidity(%)	S-1	3.34	3.35	3.50	3.62
	S-2	3.26	3.30	3.45	3.60
Reducting sugar(%)	S-1	9.51	9.60	9.84	9.95
	S-2	9.49	9.71	9.80	10.05

1. 수분, pH 및 산도

청국장 메주의 발효과정중의 수분의 변화는 표 1에서와 같이 시료간의 유의차는 없었고 수분함량은 46.75~50.60% 범위의 함량이었다. 발효가 진행되면서 수분은 감소하였다. 이러한 점은 발효가 진행되면서 점질물이 생성되기 때문으로 생각된다.

증가대두의 pH는 5.35~5.60에서 발효 후기에는 6.80~6.95로 증가하였다. 이는 발효에 의한 알카리성 물질의 증가로 보여진다. 이는 연 등16)의 혼합 Starter로 제조한 청국장 제조의 품질특성의 결과보다는 낮은 수치였고 Kim등[25]의 볏짚이용 청국장 제조의 결과와는 비슷하였다.

산도의 변화는 표 3에서 보는바와 같이 3.26~3.62이었다. pH와 산도의 관계에서 큰 유의차는 없었다. pH가 낮으면 산도는 일반적으로 약간 증가하는 경향이었다.

2. 환원당, 아미노태 질소 및 단백질 분해 효소

환원당의 함량은 표 3에서와 같이 9.49~10.05%이었다. 환원당은 발효가 진행되면서 점차 증가하였으나 유의적인 증가는 없었다. 이는 발효 과정에서 생성된 당이 알코올, 초산등의 화합물로 변화된 점으로 생각된다.

발효과정에 따른 아미노태 질소는 표 4에서와 같이 67~69 mg%에서 387~396 mg% 범위였다.

아미노태 질소는 단백질 분해 효소에 의한 대두 단백질의 분해과정도를 나타낸다. 대두 발효제품의

Table 4. The content of amino-N and protease activity of samples.

Amino-N (mg%)	Sample number	0	20	30	48
	S-1	67	120	258	387
	S-2	69	123	262	396
Protease activity (unit/g)	S-1	-	0.36	0.71	1.27
	S-2	-	0.38	0.85	1.49

Table 5. The sensory evaluation of samples.

Sample number	Sensory test				
	Color	Flavor	Viscosity (filament shape)	texture	Overall preference
S-1	7.6	7.2	3.2	7.6	7.2
S-2	7.4	8.8	8.7	8.4	8.8

발효효율을 나타내는 척도로 표현되기도 하는데 아미노산량이 많이 생성되기 위해서는 이들 분해물질의 함량이 높을수록 발효효율이 높다.

발효 20시간에서 120~123 mg%이던 함량은 30시간 발효에서 258~262 mg%로 급격히 증가하였으며 48시간에서 387~396 mg%로 나타났다. 이는 우리나라 식품공전에서의 청국장의 아미노태 질소 함량의 280 mg% 이상의 규정에 비해 높은 함량이었다. 이 수치는 연 등[16]의 혼합 Starter에 의한 청국장 제조에 비해서는 낮은 함량이었다.1

단백질 분해효소의 활성은 표 4에서 보는바와 같이 발효 20시간에서 0.36~0.38 unit/g에서 48시간후의 1.27~1.49 unit/g으로 나타났다. 단백질 분해효소의 활성변화와 아미노태 질소의 함량 변화가 유사하게 나타났다.

이는 아미노태 질소의 함량변화는 단백질 분해효소의 활성에 의하여 결정된다는 보고[16]와 같은 경향이었다. 또 김 등25)의 청국장의 0.96 unit/g 결과보다는 높은 경향이었다.

3. 관능 검사

실험 요원에 의한 시료에 대한 관능검사의 결과는 표 5와 같다.

제품의 선택에서는 *B. subtilis*제품이 *B. natto*제품보다 밝은 색이었으나 큰 유의차이는 없었다. 향기의 선호도 검사에서는 *B. subtilis*의 7.2와 *B. natto*의 8.8로 *B. natto*의 경우가 부드러운 냄새를 나타냈다. 점도 검사에서는 *B. subtilis*가 3.2인데 반하여 *B. natto*의 경우는 8.7로 큰 유의차를 보였다. 이는 *B. natto*경우는 끈적끈적하며 여러겹의 실모양의 형태를 보였고 점질물이 많은데 비하여 *B. subtilis*의 경우는 실모양 형태, 점질물의 양에서 낮은 점수를 보였다.

맛의 검사에서도 *B. subtilis*가 7.6이고 *B. natto*의 경우는 8.4로 나타났다.

색, 맛, 향, 점질물생성정도 등의 전체적인 선호도에서도 *B. subtilis*의 7.2에 비하여 *B. natto*의 8.8로 유의차를 보였다.

이러한 점으로 보아 *B. subtilis*로 제조하는 것보다는 생리활성과 기능성이 많이 존재한다고하는 점질물이 많이 발생하는 *B. natto*로 발효제품을 만드는 것이 품질 제고성 등의 측면에서 효과적일 것으로 판정되었다.

4. 금속물질의 함량

분석기기의 분석조건은 표 2에 나타난 바와 같다.

캔의 일반검사에서 Head space는 8.7~8.9mm로 일반적인 캔 제품의 상부공격의 정도였으며 Net weight는 430g 정도로 정상관이었고 진공도 측정에서는 35~36CmHg로 정상관이상이었다. 외관, 타검시험, Flipper degree, Springer degree, Leaker test에서도 정상적인 검사결과를 보였다.

37℃에서 30일 저장하여 캔 검사 및 중금속 함량의 조사에서 주석의 함량은 27.31~29.04ppm, 철분의 5.32~5.84ppm, 납성분의 0.019~0.021ppm으로 나타났다.

주석은 인체에 무해한 것으로 알려져 있으나 너무 과량인 경우에만 인체에 유해한 것으로 알려졌고 본 실험치에서는 일반적인 시판 통조림에서의 31~48.60ppm결과[26]와 비교할 때 본 실험치가 낮은 수치였으며 납성분의 시판 통조림의 0.093ppm의 결과와 비교할 때 본 실험이 낮은 수치였다. 대두 발효제품에서 철분과 주석의 제한 함류규정은 없다.

Table 6. The ordinary inspection result of sample Can.

Sample number	Head space (mm)	Net weight (g)	Vacuum degree (cmHg)	External appearance
S-1	8.7	430.1	35	+++
S-2	8.9	430.3	36	+++
	Beating test	Flipper degree	Springer degree	Leaker test
S-1	+++	+++	+++	+++
S-2	+++	+++	+++	+++

+++ : Excellent, ++ : Good, + : Normal, - : Abnormal

주석 캔에서 주석의 용출은 관내에 잔존하는 산소, 과즙액과 pH의 영향에 의해 미량의 주석이온이 생성되며 이 주석이온이 질산이온을 환원하여 아질산이온을 생성하게 된다. 이 아질산이온은 주석을 용해하는 동시에 자신은 암모니아로 환원된다.

전 등[26-35]은 납성분의 독성은 heme 합성장애, 혈색색소량의 감소와 이에 따른 적혈구의 생존기간 단축등이다. 즉, ALA(Amino Levulinic Acid)에서 prophobilinogen으로 전환하는데 필요한 ALA-dehydrase 효소작용을 억제하므로 혈중의 ALA 농도를 증가시켜 heme 합성의 중간단계인 CPG3에서 PPG3으로의 전환에 필요한 Coprophyrinogen decarboxylase 효소의 작용을 억제시킴으로써 heme 합성이 감소되고 전구물질이 증가하게 된다.

또한, 혈액중의 납농도가 증가하면 K와 수분의 손실을 가져와 삼투압이 증가되며 적혈구는 위축되고 그에따른 적혈구내 전해질의 감소로 적혈구 생존기간이 짧아지고 골수에 조혈기능이 항진되어 망상 적혈구와 호염기성 적혈구가 증가된다.[26-35]

본 실험결과의 납함량은 전 등[26]의 과일통조림 0.041ppm보다는 본 실험치가 낮았고 농수산물 통조림의 0.024ppm과는 유사한 함량이었으며, 과일

Table 7. The content of metals for sample Can(ppm).

Sample number	Tin	Iron	Lead(X10)
S-1	29.04	5.84	0.021
S-2	27.31	5.32	0.019

쥬스캔의 0.043ppm 보다도 낮은 수치로 나타났다.

Ⅳ. 결 론

산업화에 유용한 우수 종균인 *B. subtilis* 속을 이용하여 낱알형 청국장 메주의 제조와 이의 캔 저장으로 제품을 제조하여 우수균주의 발굴, 냄새와 맛이 우수하고 표준화된 청국장의 제조, 위생적으로 안정한 제품을 개발하려는 목적으로 *B. subtilis*와 *B. natto*로 제조하여 캔 제품으로한 청국장 메주의 실험결과는 다음과 같다.

1. 제품의 수분함량은 46.75~50.60 %, pH 5.35~6.95, 그리고 산도는 3.26~3.62였다.

2. 제품의 환원당은 9.49~10.05 %, 아미노태 질소 67~396mg %, protease 활성은 0.36~1.49 unit/g이었다.

3. 제품의 중금속함량은 철분 5.32~5.84 ppm, 주석 27.31~29.04 ppm 그리고 납성분은 0.019~0.021 ppm이었다.

4. 제품의 품질검사와 관능실험을 실행한 결과로 *B. subtilis* 보다는 *B. natto*로 제조하여 낱알형태의 캔 제품의 제조가 점질물의 생성, 부드러운 냄새와 맛, 그리고 영양학적으로 우수하였다.

참 고 문 헌

1. 허윤행, 대두(조사)의 발효에 의한 Amino acid의 함량변화에 관한 연구, 대한위생학회지, 3, 13-22-1987.
2. 허윤행, 대두발효를 위한 *B. subtilius* 균주의 순수분리에 관한 연구, 한국환경위생학회지, 12, 2, 67-74, 1986.
3. 허윤행, 발효제품에서 분리한 *B. subtilis*의 발효성에 관한 연구, 서울보건대학 논문집, 18, 181-192, 1988.
4. 허윤행, 윤정의, 채수규, 이수한, 국산 및 수입대두의 발효품질의 변화에 관한 연구, 한국보

건과학연구소 논문집, 2, 1-12, 1995
5. 허윤행, 위생 캔으로 제조한 감주음료의 품질 평가와 금속물질 함량에 관한 연구, 대한위생학회지, 15, 2, 18-26, 2000.
6. 박건영, 임선영, 이숙희, 된장의 항돌연변이 및 항발암효과, Journal of Korean Association of Cancer Prevention, 1, 99-107, 1997.
7. 손미현, 문숙희, 최종원, 박건영, In vitro 및 in vivo에서 된장의 암예방 효과, Journal of Korean Association of Cancer Prevention, 4(3), 143-154, 1999.
8. 송희섭, 우리 콩의 기능성 식품화, 한국콩연구회 제 158호, 2, 25, 2000.
9. 박건영, 된장의 안전성과 암예방 효과, Journal of Korean Association of Cancer Prevention, 2, 27-37, 1997.
10. Park, J.S, Lee, M.R., Kim, J.S and Lee, T.S. Compositions of nitrogen compound and amino acid in soy-bean paste(Doenjang) prepared with different microbial sources, Kor. J. Food Sci. Tech., 26, 609-615, 1994.
11. 장윤수, 한국 전통 된장과 그 유래 균주로부터 생산되는 면역조절물질에 관한 연구, 연세대학교 산업대학원, 식품생물공학전공 석사학위논문, 10, 2000.
12. 김종규, 노우섭, 한국산 전통 간장과 된장의 숙성 중 aflatoxin변화와 그 특징 - 제 1보경쟁미생물(*B. subtilis*)이 A. parasitincus의 성장과 aflatixin생성에 미치는 영향, 1998.
13. 최신양, 최미정, 이정진, 김현정, 홍석산, 정건섭, 이봉기, 순창 재래식 된장이 암세포 성장억제 효과 J. Korean Soc. Food Sci. Nutr., 28(2), 458-463, 1999.
14. 허윤행, 발효과학 실험, 지구문화사, 1999
15. 손혜숙, 식품 평가 및 품질관리론, 유림문화사, 1999.
16. 연규춘, 김동호, 김정옥, 박병론, 윤홍선, 조재민, 변명우, *B. natto*와 *B. licheniformis*의 혼합 starter로 제조한 청국장의 품질특성, 한국식품영양과학회지, 31, 2, 204-210, 2002.
17. Kim WK, Choi KH, Kim YT, Park HH, Choi JY, Lee YS, Oh HI, Kwon IB, Lee SY. 1996. Purification and characterization of fibrinolytic enzyme produced from *Bacillus* sp. Strains CK 11-4 screened form *chungkookjang*. *Appl Environ Microbiol* 62: 2482-2488.
18. Lee BK, Immunomodulation materials of fermented soybean products. Lecture 3 presented at 2nd Symposium for Soybean Fermentation Foods, The Research Institute of Soybean Fermentation Foods, Yeungnam Univ, Korea, 1999.
19. Cheigh HS, Lee JS, Lee CY, Antioxidative characteristics of melanoidin related products fractionated from fermented soybean sauce, J Korea Soc Food Nutr 22, 570-575, 1993.
20. Shon MY, Seo KI, Lee SW, Choi SH, Sung NJ, Biological activities of Chungkookjang prepared with black bean and changes in phytoestrogen content during fermentation, Korea J Food Sci Technol 32, 936-941, 2000.
21. Ahn BS, Studies on the volatile compounds in Chungkookjang irradiated with high-dose gamma irradiation, Ph. D Thesis. Korea University of Seoul, Korea, 2000.
22. Lee OS, Hong DK, Koo Ms, Shin DB, Chung KS, Changes in the quality characteristics of freeze-dried chungkookjang soup, Korean J Food Sci Technol 26, 250-254, 1994.
23. Choe JS, Kim JS, Yoo SM, Park HJ, Kim TY, Chang CM, Shin SY, Survey on preparation method and consumer response of chungkukjang, Kor J Soybean Research 13, 29-43, 1996.
24. Kim DH, Lim DW, Bai S, Chun SB, Fermetation characteristics of whole soybean meju model system inoculated four bacillus strains, Korean J Food Sci Technol 29, 1006-1015, 1997.
25. Kim KJ, Ryu MK, Kim SS, Chungkookjang

koji fermentation with rice straw, Korean J Food Sci technol 14, 301-308.
26. 전옥경, 김연천, 한선희, 시중 유통 가공식품중의 중금속 함량에 관한 연구, 서울시 보건환경연구원보, 16, 4, 308-314, 2001.
27. Klimme, D.R. and Johnson, D.R. : Amelroration of mercuric chloridenduced acute failure by dithiothreitol, Toxicol. Appl. Pharmacol, 70, 459-466, 1983.
28. Sakurai H. Sugita M. Tsuchiya K. : Biological response and subjective symptoms in low level lead exposure. Arch Environ Health : WHO. 29, 157-163.
29. Wimeyer, Stanley N., Bernad M. Mulbern, Frank J. Ligas, Richard J. Hensel, John E. Mahtisen, Fred C. Rovards and Serigei Postuplasdy : Residues of organochlorine pesticides, Polychrinated Biphenyls and Mercury in Baldi Eagle Eggs nd changes in shell thickness: 1969 and 1990. Pesticides Monitoring Journal, 6, 50-55, 1972.
30. Hutzinger,. And A. A. M. Roof: Polychlorinated biphenyls and related halogenate compound, Analytical techniques in environmental Chemistry, Pergamon series on Environmental Science, 3, 167-184, 1978.
31. 허남칠, 김충모, 최경철, 나환식 : 농산물 통조림의 저장기간에 따른 pH 및 중금속 변화, 한국식품영양과학회지, 29(3), 380-383, 2000.
32. Lee, N.K.,Yoon, J.Y. and Lee, S.R. : Changes in heavy metals and vitamin C content during the storage of canned and bottled orange juices. Koran J. Food Sci. Technol., 27, 742-747, 1995.
33. 한국식품공학협회. 식품공전, 2001.
34. De Groot, A.P. : Subacute toxicity of inorganic tin as influenced by dietary levels of iron and copper. Food & Cosmetic Toxicology, 11, 955-959, 1971.
35. Greger, J.L. and Johnson, M.A. : Effect of dietary tin on zinc, copper and iron utilization by rats. Food & Cosmetic Toxicology, 19, 163-168, 1981.