

김치의 N-Nitrosamine 오염

김 수 현* · 오 창 경*** · 오 명 철** · 송 대 진* · J.H. Hotchkiss****

Contamination of N-Nitrosamine of Kimchi

Soo-Hyun Kim*, Chang-Kyung OH***, Myung-Cheol Oh**, Dae-Jin Song*
and Joseph. H. Hotchkiss****

ABSTRACT

Changes in *N*-nitrosamines during Kimchi fermentation were investigated. Thirteen unknown *N*-nitrosamines were detected during Kimchi fermentation, but *N*-nitrosodimethylamine(NDMA) and *N*-nitrosodiethylamine(NDEA) were not. Most of these *N*-nitrosamines were originated from chinese cabbage and some of from fermented anchovy sauce. The content of *N*-nitrosamines decreased remarkably at the initial stage of fermentation, but increased slightly at the final stage.

Key words : *N*-nitrosamine, Kimchi fermentation, Chinese cabbage, Fermented anchovy sauce

I. 서 론

김치는 발효 과정에서 생성되는 유기산의 신선미, 야채 특유의 조직감, 각종 향신료에 의한 풍미가 조화를 이루어 김치 특유의 맛을 나타낸다. 또한 발효에 관여하는 유산균에 의한 정장작용은 물론 식이섬유질, 비타민, 무기질 등의 우수한 공급원이며, 미

생물의 계속적인 대사작용으로 인하여 살아 숨 쉬는 합리적인 식품이라 할 수 있다.

김치의 주재료인 야채류는 질산염이 다량 함유되어 있고^{1,2)}, 질산염은 발효 과정에서 미생물의 작용에 의하여 아질산염으로 전환된다³⁻⁵⁾. 것갈류에는 dimethylamine(DMA), trimethylamine (TMA) 등의 아민류가 다량 함유되어 있으며⁶⁾, 이들 아민류는 pH 3~4에서 아질산염과 반응하여 nitrosamine을 생성할 수 있다⁷⁾. 김치는 또한 발효·숙성 중에 pH 가 4.0이하로 떨어지게 되므로⁸⁾ 발암성 nitrosamine 이 생성될 가능성이 높다. 이전의 연구에서 Kim 등⁹⁾ 은 멸치젓과 새우젓을 첨가한 김치에서 *N*-nitrosodimethylamine(NDMA)가 검출되었다 하였으며, Park과 Cheigh¹⁰⁾도 김치에서 미량의 NDMA 가 검출된다 하였다. 한편 배추에는 살충제로 사용되

* 제주대학교 식품공학과, 산업기술연구소

Dept. of Food Sci. & Eng., Res. Insti. Ind. Tech.,
Cheju Nat'l Univ.

** 제주대학교 대학원

Graduate School, Cheju Nat'l Univ.

*** 제주산업정보대학

Cheju College of Technol.

**** 미국 코넬대학교

Dept. of Food Sci. Cornell Uni., USA

는 농약들이 잔류할 가능성이 높고, 실제로 여러 종류의 농약들 및 대사물질들이 발견되고 있으며¹¹⁾, 니트로화 전구물질들이 확인^{12~14)}되고 있다. 또한 농약에서는 여러 종류의 nitrosamine들이 발견되고 있다^{15~17)}.

김치와 관련된 재료에서 nitrosamine 생성에 관한 연구로는 전구물질인 질산염, 아질산염에 대한 보고들^{8,18)}이 있은 후, 것갈류를 대상으로 한 연구^{9,19)}, 김치 숙성 중 N-nitrosamine 생성에 관한 연구^{8,9,20,21)} 등이 있었으나 이들이 다른 물질들과 상호 작용하는 기구나 소멸 기구에 대하여 구체적으로 연구된 사례는 없는 실정이다. 국내에서 이루어지고 있는 연구들은 김치류, 수산 건조품, 발효식품 등에 한정되어 있고, 또한 분석방법의 복잡성과 안전성의 문제 및 산업보호 차원으로 인해 이 분야에 대한 연구가 미비하여 한국 고유의 식품에 대하여 보다 깊이 있는 연구가 절실했던 실정이다.

따라서 본 연구에서는 김치를 제조하여 숙성하는 중에 N-nitrosamines의 생성 및 오염 출처를 밝히고자 하였다.

II. 재료 및 방법

2.1. 김치 시료의 조제

김치의 모든 재료와 부재료는 미국 뉴욕주 Syracuse시에 소재하고 있는 한인 상점에서 구입하여 Cornell대학교 식품공학과에서 절임 배추와 김치를 제조하였으며, 이를 시료는 적당한 양으로 나누어

병입한 후 5°C 냉장고에 저장하면서 숙성 중에 N-nitrosamine이 생성 여부를 분석하였다. 김치를 제조하기 위한 혼합 비율은 Table 1과 같다.

2.2. N-Nitrosamine의 동정

N-Nitrosamine이 UV에 의해 완전 파괴되는 원리를 이용하여 김치 시료 2.5~5.0g을 3시간 30분 동안 UV에 노출시킨 후 Hotchkiss 등²²⁾의 방법에 따라 Fig. 1과 같이 수증기 증류법으로 추출하였으며, 이를 gas chromatography-thermal energy analyzer(GC-TEA)를 이용하여 Table 2와 같은 조건으로 정량하였다.

2.3. N-Nitrosamine 함량 분석

김치 및 김치 재료 중 N-nitrosamine의 분석은 혼합 마쇄한 시료 2.5~5.0g을 취하여 Hotchkiss 등(1980)의 방법에 따라 Fig. 1과 같이 수증기 증류법으로 추출한 후 GC-TEA를 이용하여 Table 2와 같은 조건으로 정량하였다.

2.4. Morpholine의 첨가 시험

김치 시료 2.5~5.0g을 취하여 morpholine(Sigma Co.) 127ng/ml을 가하고 이를 니트로화시켜 nitrosomorpholine을 생성시킨 후 Fig. 1과 같이 수증기 증류법으로 추출하여 GC-TEA로 정량하였다.

2.5. Sulfamic acid의 첨가 시험

김치 시료 2.5~5.0g을 취하고 sulfamic acid(0.5g)를 가하여 니트로화 반응을 정지시킨 후 Fig.

Table 1 Mixed ratio of materials for Kimchi preparation(g)

Materials	Without sauce	With sauce
Chinese cabbage	500	500
Red pepper powder	10	10
Garlic	10	10
Ginger	10	10
Anchovy sauce(ml)	-	50
3% Salt solution	50	-

- Put a small dab of anti-foam inside each of 3-neck flask
 ↓
 Blend sample(or mince sample with scissors)
 ↓
 Mix 200 μ l of 2.5M sodium azide with 25g sample and place in 3-neck flask
 ↓
 Add 25ml of 20% ammonium sulfate solution, pH 1~1.5
 ↓
 Add 1ml spiking solution
 ↓
 Collect 125ml distillate in a 250ml erlenmeyer on ice(This takes ca. 150ml)
 ↓
 Add 40g sodium chloride to distillate
 ↓
 Extract distillate with 40ml of dichloromethane(three times)
 ↓
 Boil off the extract at a rate of ca. 1~1.5ml/min
 ↓
 Concentrate the extract to 1.0ml or 0.5ml, under a "gentle" stream of nitrogen
 ↓
 Transfer to a crimp-top vial and store in freezer

Fig. 1 Procedure for determination of nitrosamine

Table 2 GC-TEA condition for analysis of *N*-nitrosamine

Instrument	GC : Hewlett-Packard Model 5890A TEA : Thermal Electron Corp., Model 543
Column	2m×2mm i.d. glass column
Packing material	3% OV-351 on 80~100 Chromosorb WHP
Carrier gas and flow rate	He, 25ml/min
Oven Temperature	80~200°C at 8°C/min
Injection temperature	180°C
Pyrolyzer temperature	550°C
Interface temperature	200°C
Cold trap temperature	-160°C
Ozone pressure	0.85 torr
Analyzer pressure	1.10 torr
Chart speed	0.5 cm/min

1과 같이 수증기 증류법으로 추출하여 GC-TEA로 정량하였다.

III. 결과 및 고찰

3.1. pH와 염도의 변화

김치 숙성 중에 pH와 염도의 변화는 Table 3과 같다. pH는 발효 초기부터 13일까지 젓갈 첨가구나 무첨가구 모두 거의 일정한 수준을 유지하여 발효가 거의 이루어지지 않았다. 그러나 발효 27일 경과시에는 젓갈 무첨가 대조구에서의 감소 폭이 별로 크지 않은 반면, 젓갈 첨가구에서는 pH 4.3으로서 발효가 많이 진행되었음을 알 수 있었다.

염도는 젓갈 무첨가구와 첨가구간의 차이는 있었으나 모든 김치 시료에서 3일에서 9일까지 거의 변화 없이 일정하였다.

3.2. N-Nitrosamine의 유래

본 연구에서 실험한 시료는 발효 전반에 걸쳐 여러 식품에서 흔히 검출되고 있는 것으로 보고되고 있는 NDMA와 *N*-nitrosodimethylamine (NDEA) 등의 nitrosamine^(8,20); Park과 Cheigh⁽¹⁰⁾은 전혀 검출되지 않았으나, nitrosamine으로 추정되는 13종류의 미확인 peak들이 검출되었다(Fig. 2B). 이들이 nitrosamines 인지를 확인하기 위하여 GC-TEA의 chromatogram에서 nitrosamine으로 추정되는 추출액에 대하여 3.5시간 동안 UV를 조사하여 시료 분

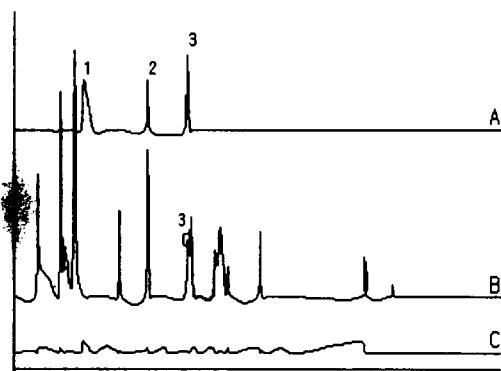


Fig. 2 GC-TEA chromatograms for standard nitrosamines(A), Kimchi sample(B), and Kimchi sample irradiated by UV light for 3.5hr(C)
1. NDMA, 2. NDEA,
3. NDIBA (Internal standard).

석시와 동일한 조건으로 GC-TEA에 주입하여 peak 소실 유무를 확인한 결과, 대부분의 peak가 소실(Fig. 2C)되었다. 이로써 이들이 nitrosamine이라고 추정되었다.

또한 김치의 제조 당일부터 다량의 nitrosamine이 검출(Fig. 3B)되었기 때문에, 이들이 추출 과정 중에 생성 또는 외부 오염의 여부를 확인하기 위하여 추출 시료에 morphorine을 첨가하여 천연 식품에서는 거의 발견되지 않는 *N*-nitrosomorphorine (NMOR)의 생성 여부를 확인한 결과, NMOR이 검출되지 않았다(Fig. 3C).

Sulfamic acid를 첨가하여 니트로화 반응을 정

Table 3 Changes in pH and salinity during Kimchi fermentation

		Fermentation days								
		0	1	3	5	7	9	11	13	27
pH	Without sauce	6.3	6.5	6.2	6.4	6.2	6.2	6.1	6.1	5.0
	With sauce	6.3	6.5	6.5	6.3	6.3	6.2	6.2	6.1	4.3
Salinity (%)	Without sauce	-	-	5.0	-	-	5.6	-	-	-
	With sauce	-	-	6.1	-	-	6.4	-	-	-

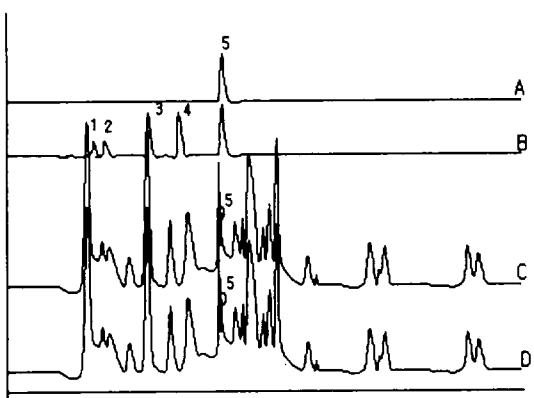


Fig. 3 GC-TEA chromatograms for internal standard(A), standard nitrosamines(B), Kimchi sample added with morpholine(C), and Kimchi quenched by sulfamic acid(D)
 1. NDMA; 2. NDEA; 3. NDPA;
 4. NMOR; 5. NDIBA(Internal standard).

지시킨 후 nitrosamine을 추출하여 확인한 결과, 김치 추출 시료의 chromatogram과 잘 일치(Fig. 4D) 함으로써, 추출과정 중에 니트로화 반응이나 외부 오염이 없었음이 확인되었다.

본 연구에 사용된 김치 시료는 발효 초기부터 다량의 nitrosamine이 검출되었기 때문에 이들의 출처를 추적하기 위하여 김치의 주된 재료인 배추와 멸치 젓갈에 대하여 nitrosamine을 분석한 결과, 젓갈에는 nitrosamine의 종류가 소수이고 그 함량도 적었으나 (Fig. 4B), 배추에서는 여러 종류의 nitrosamine이 검출되었고 양적으로도 비교적 높은 편이었다(Fig. 4C와 5). 이로부터 김치 발효 초기에 다량으로 검출된 nitrosamine은 주로 김치 원료로 사용된 배추와 일부 젓갈에서 유래된 것으로 판단되었다. 배추에는 재배시에 살충제로 사용되는 농약들이 잔류할 가능성 이 높고, 여러 종류의 농약과 대사물질들이 발견^(11,23)되고 있다. 배추에는 니트로화 전구물질인 indole-3-acetonitrile, 4-methoxyindole-3-acetonitrile, 4-methoxyindole-3-carboxyaldehyde이 존재하고, indole-3-acetonitrile이 니트로화 변이원인 1-nitrosoindole-3-acetonitrile이 확인되고 있다¹²⁻¹⁴⁾. 또한 농약 제품에서 NDMA, NDEA, nitro-

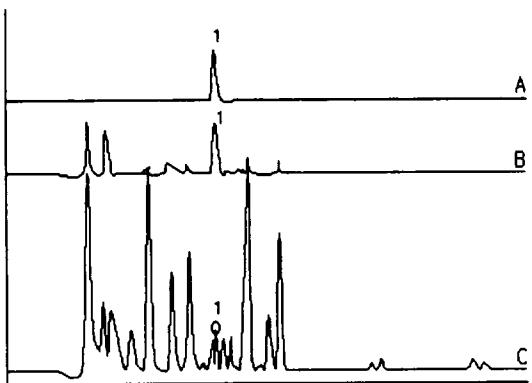


Fig. 4 GC-TEA chromatograms of internal standard(A), fermented anchovy sauce(B) and Chinese cabbage(C)
 1. internal standard(NDIBA).

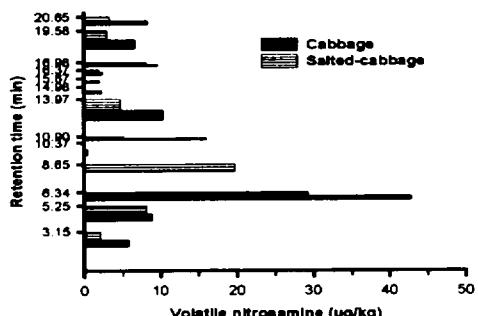


Fig. 5 Distribution of nitrosamines with retention time in cabbage and salted cabbage

sodipropylamine(NDPA), nitrosocarbamate, nitro-sodiethanolamine 등 여러 종류의 nitrosamine이 발견되고 있다¹⁵⁻¹⁷⁾. 이렇게 배추에서 여러 종류의 nitrosamine이 검출된 것은 재배 과정 중에 살포되었던 농약이나 그 대사물질들이 잔류하였거나 또는 운반, 저장 중에 외부 오염이 있었던 것으로 생각되었다.

3.3. *N*-Nitrosamine의 변화

김치 숙성 중 nitrosamine의 함량 변화는 Fig. 6에 나타내었다. 대부분의 nitrosamine은 김치 숙성 중에 ppb($\mu\text{g}/\text{kg}$) 수준으로 검출되었으며, 모든 nitrosamines은 발효 초기에 다량으로 검출되었으

나. 발효 하루만에 급격히 감소하는 경향을 보였다. 것갈 무첨가 대조구의 경우 retention time(RT) 20.65분에 나타난 nitrosamine 이외에는 모두 발효 13일까지 계속 감소하다가 발효 27일에 약간 증가하였다. 것갈 첨가 김치 시료의 경우는 대조구와는 달리 미량으로 검출되고 있는 것을 제외하고는 대부분의 nitrosamine들이 발효 1일을 정점으로 5일까지 급격히 증가하다가 그 이후 다시 9일까지 감소하였으며, 발효 9일부터 완만히 증가하여 불규칙한 증감 현상을 보였다. 특히 RT 6.34와 8.65에서 검출된 nitrosamine은 다른 것들에 비하여 발효 초기에 멀치젓 첨가구와 무첨가구 모두에서 높은 함량을 나타내었다. 이와는 별개로 대조구에서는 이 두 종류의 nitrosamine 이외에 RT 10.37에서 검출된 nitrosamine이 높은 함량으로 검출된 반면, 김치 시료구에서는 RT 10.90에서 검출된 nitrosamine 함량이 높게 나타난 것은 매우 특이한 결과였다. 이는 배추에 존재하고 있던 RT 10.37의 nitrosamine이 김치 담금에 의하여 소실됨과 동시에 새로운 RT

10.90의 nitrosamine을 생성한 것과 밀접한 관계가 있는 것으로 추정되나, 이들간의 상호 전환 관계에 대해서는 연구가 앞으로의 과제라 하겠다. 이처럼 발효 초기에 불규칙한 증감 현상이 나타난 것은 배추에 잔류하고 있는 nitrosamine들이 배추 등의 재료에 존재하고 있는 비타민 C, β -carotene, 페놀화합물 및 함황 화합물질 등^{24~26)}에 의하여 파괴되는 것으로 생각되며, 발효 1일 이후 급격히 증가하는 이유는 발효 초기에 성장한 *Bacillus*속 등의 세균^{27,28)}에 의해 김치 제조시에 첨가된 것갈류에 존재하는 아민류⁸⁾와 배추에 존재하는 질산염 또는 아질산염과의 반응을 촉진^{3,4,29)}함으로써 nitrosamine이 생성³⁰⁾된 것으로 생각된다. 이후에 다시 감소하는 것은 호기성 세균의 성장으로 인하여 산소가 제거되어 내염성 유산균들이 생육^(27,28)하여 이들 유산균에 의해 nitrosamine이 부분적으로 파괴되기 때문인 것으로 생각된다. 한편 Hosono 등³¹⁾은 유산균들이 nitrosamine에 의해 유도되는 돌연변이원성을 저해할 수 있다고 하였다. Morotomi와 Matai³²⁾는 장내

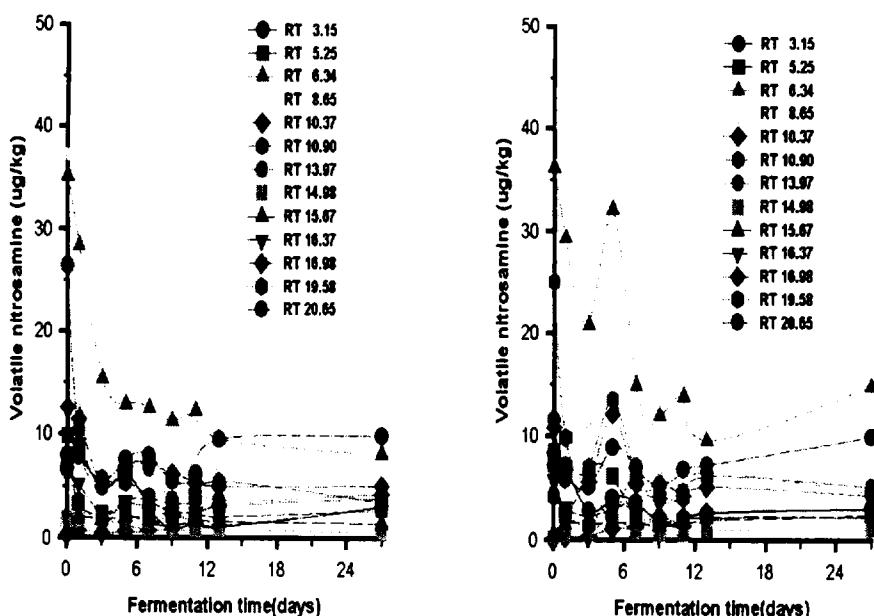


Fig. 6 Changes in nitrosamines during Kimchi fermentation
Left : without sauce; right : with sauce.

미생물과 *Lactobacillus casei*는 발암물질인 heterocyclic amine을 흡수할 수 있기 때문에 nitrosamine의 생성 억제와 관련이 있다고 하였고, Shahani³³⁾는 몇 종류의 *lactobacilli*가 발암성 nitrosamine을 분해할 수 있다고 하였다. 이러한 결과들과 관련하여 숙성 중기에 nitrosamine 함량이 감소한 것으로 생각된다. 이후 다시 일부 nitrosamine이 발효 13일부터 27일까지 완만하게 증가하는 것은 발효의 진전에 따라 유산이 생성되어²⁷⁾ 니트로화 반응에 적합한 pH로 됨은⁷⁾ 물론, 발효 말기에 이르러 부패균들이 성장하기 시작하는 시기이기 때문에^{27,28)} 이들 부패균들에 의하여 nitrosamine이 생성된 것으로 생각된다.

김치 발효 중 발효 초기와 발효 최종일의 nitrosamine 함량을 Fig. 7과 같다. 발효 초기에는 RT 8.65를 제외한 나머지 RT에서 검출되고 있는 모든 nitrosamine들이 것갈 무첨가 대조구에서 함량이 높았으나, 발효 말기에는 몇몇 RT에서 발견되는 것들을 제외하고는 대부분 것갈 첨가 시료구에서 함량이 높아지는 현상을 보였다. 이는 배추에 잔류하고 있던 nitrosamine이 미생물학적 요인이나 기타 다른 요인들에 의하여 발효 중에 거의 대부분이 소거되고, 발효 말기에 접어들면서 pH가 산성화됨에 따라 nitrosamine이 생성될 수 있는 적당한 조건이 됨으로써 nitrosamine이 새로이 생성된 것으로 판단되었다. 그러나 김치에서 발견되고 있는 NDMA나 NDEA^{20,21)}는 전혀 검출되지 않았으나, 같은 종류의 nitrosamine들이 계속해서 검출되는 것으로 보아 배

추에 잔류하고 있던 농약이나 이들의 대사물질들에 의한 것이 주된 생성 경로라고 추정된다.

이상의 결과로부터 김치를 담그는 원료 배추를 선정할 경우에는 농약이나 기타 환경적 요인에 의한 오염 여부를 철저히 검토한 후 사용하여야 할 것이며, 한편으로는 nitrosamine류의 생성과 소멸에 대한 보다 종합적이고 체계적인 연구가 이루어져야 할 것으로 생각된다.

IV. 요 약

김치 발효 중 N-nitrosamine의 함량 변화 및 오염 출처에 대한 연구를 수행한 결과, 식품에서 흔히 발견되는 NDMA와 NDEA가 검출되지 않은 반면, 13종의 미확인 N-nitrosamine이 검출되었으며, 이들은 모두 N-nitrosamines으로 동정되었다. 이들은 주로 배추와 일부 멸치 것갈에서 유래된 것이었다. 김치 발효 초기에는 배추에서 유래된 N-nitrosamine들이 감소되었으며, 발효 말기에는 일부 N-nitrosamine이 미량 증가되었다.

참고문헌

- Gangolli, S.D., van den Brandt, P. A., Feron, V. J., Janzowsky, C., Koeman, J. H., Speijers, G.J.A., Spiegelhalder, B., Walker,

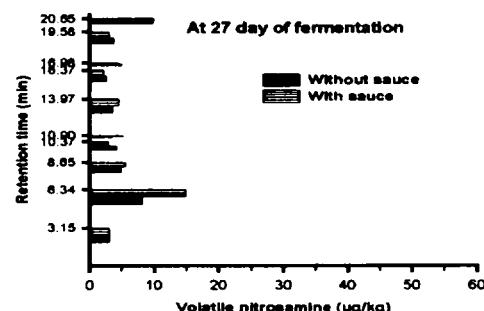
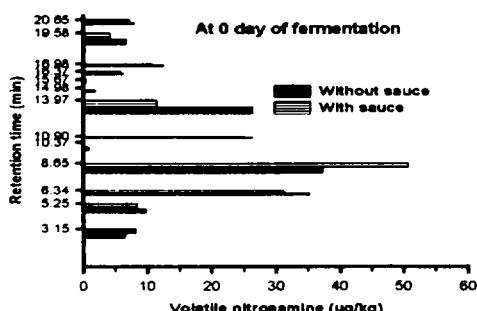


Fig. 7 Changes in nitrosamines at the initial and the final days during Kimchi fermentation.

- R. and Wishnok, J.H., 1994, Nitrate, nitrite and N-nitroso compounds. *Eroup. J. Pharmacol.*, 292, pp.1~13.
- 2) National Academy Science: *The Health Effects of Nitrate, Nitrite, and N-Nitroso Compounds.*, 1981, National Academy Sciences, National Academy Press, Washington, D.C., Chapter 9, p.56~57.
- 3) Calmels, S., Oshima, H., Crespi, M., Leclerc, H., Cattoen, C. and Bartsch, H., 1987, N-Nitrosamine formation by microorganisms isolated from human gastric juice and urine : Biochemical studies on bacteria-catalysed nitrosation. In: *Relevance of N-Nitroso compounds to Human Cancer*, B. Bartsch, I. O'Neill, R. Schulte-Hermann(eds.), International Agency for Research on Cancer, IARC Scientific Publications. No. 84, pp. 391~395.
- 4) Leach, S. A., Cook, A. R., Challis, B. C., Hill, M. J. and Thompson, M. H., 1987, Bacterially mediated N-nitrosation reactions and endogenous formation of N-nitroso compounds. In: *N-Nitroso compounds to Human Cancer*, B. Bartsch, I. O'Neill, R. Schulte-Hermann(eds.), IARC Scientific Publications, International Agency for Research on Cancer, No. 84, pp.396~403.
- 5) Muller, R. L., Greim, H. J., Ruppin, H. and Domschke, W., 1984, Nitrate and nitrite-forming bacteria in the healthy stomach. *Micro. Theraphy*, Vol. 14, pp. 299~232.
- 6) 차용준, 이응호, 1985, 저식염수산발효식품의 가공에 관한 연구. 6. 저식염 멸치젓 및 조기젓의 정미성분. *한국수산학회지*, Vol. 18, No. 4, pp. 325~332.
- 7) Mirvish, S.S., 1970, Kinetics of dimethylamine nitrosation in reaction to nitrosamine carcinogenesis. *J. Natl. Cancer Inst.*, Vol. 44, pp. 633~639.
- 8) 김수현, 이응호, 河端俊治, 石橋亭, 松居正己: 1984, 김치숙성 중 N-nitrosamine의 생성요인에 관한 연구, *한국영양식량학회지*, Vol. 13, pp. 291~306.
- 9) Kim, S. H., Wishnok, J. S. and Tannenbaum, S.R., 1985, Formation of N-nitrosodimethylamine in Korean seafood sauce, *J. Agric. Food Chem.*, Vol. 33, pp. 17~19.
- 10) Park, K. Y. and Cheigh, H. S., 1992, Kimchi and nitrosamines. *J. Korean Soc. Food Nutri.*, Vol. 21, No. 1, pp. 109~116.
- 11) Ames, B.N., Profet, M., and Gold, L.S., 1990, Dietary pesticides(99.99%). *Proc. Natl. Acad. Sci.*, Vol. 87, pp. 7777~7781.
- 12) Wakabayashi, K., Nagao, M., Tahira, T., Sahito, H., Katayama, M., Marumo M. and Sugimura, T., 1985a, 1-Nitrosoindole-3-acetonitrile, a mutagen produced by nitrite treatment of indole-3-acetonitrile. *Proc. Japan Acad.*, Vol. 61(B), pp. 190~192.
- 13) Wakabayashi, K., Nagao, M., Tahira, T., Yamaizumi, Z. and Sugimura, T., 1985b, A mutagen precursor in Chinese cabbage, indole-3-acetonitrile, which becomes mutagenic on nitrite treatment. *Mutat. Res.*, Vol. 143, pp. 17~21.
- 14) Wakabayashi, K., Nagao, M., Tahira, T., Yamaizumi, Z., Katayama, M., Marumo M. and Sugimura, T., 1986, 4-Methoxyindole derivatives as nitrosable precursors of mutagens in Chinese cabbage *Mutagenesis*, Vol. 1, No. 6, pp. 423~426.
- 15) Hathaway, J. S., 1989, An environmentist's perspective on the magnitude of the health risk from pesticide residues in food. *Fd. Drug Cosmetic Law J.*, Vol. 44, pp. 659~669.
- 16) Richard, R. W., Walter-Echola, G., Lawrence, L. J. and Dorough, H.W., 1982, Importance of pH in assessing the potential for

- nitrosocarbamate formation in the stomach. *Pesticide Biochem. Physiol.*, Vol. 18, pp. 325~333.
- 17) Wigfield, Y. Y. and Lanouette, M., 1985, Liquid Chromatographic and gas chromatographic determination of *N*-nitrosodethanolamine in 2,4-D diethanolamine pesticide. *J. AOAC*, Vol. 68, No. 6, pp. 1142~1148.
- 18) 최선미, 1991, 김치발효중 Nitrite와 Nitrite 함량변화와 *N*-nitrosodimethylamine 생성. 부산대학교 석사학위청구논문
- 19) 김성수, 오창경, 오명철, 송대진, 김수현, 1996, 오징어젓 숙성 중 *N*-nitrosamine 생성에 관한 연구. 제주대학교 산업기술연구소 논문집, Vol. 7, No. 1, pp. 13~21.
- 20) 김수현, 현재석, 오창경, 오명철, 박제석, 강순배, 1994, 멸치젓 첨가 김치 숙성 중 제2급, 제3급 아민 및 제4급 암모늄 화합물의 함량 변화와 *N*-nitrosamine의 변화. 한국영양식량학회지, Vol. 23, No. 4, pp. 704~710.
- 21) Park, K. Y., 1996, Antimutagenic and anticancer functions of Kimchi. *Kimchi Research Institute*, Pusan National University, Vol. 2, pp. 71~98.
- 22) Hotchkiss, J. H., Barbour, J. F. and Scanlan, R.A., 1980, Analysis of malted barley for *N*-nitrosodimethylamine. *J. Agric. Food Chem.*, Vol. 28, No. 3, pp. 678~681.
- 23) Pariza, M. W., 1992, Foods of new biotechnology vs traditional products: Microbiological aspects. *Food Technol.*, Vol. 46, No. 3, pp. 971~973.
- 24) Hwang, W. I., Lee, S. D., Son, H. S., Baik, N. G. and Ji, R.H., 1990, Effect of fresh garlic extract on the tumor cell growth and immunopotentiating activity. *J. Korean Soc. Food Nutri.*, Vol. 19, No. 5, pp. 494~508.
- 25) 박건영, 최홍식, 1994, 김치의 항돌연변이 및 항암성. 제1회 김치의 과학, 심포지움 발표 논문집, 한국식품과학회, pp. 205~225
- 26) Suzuki, T. and Iwai, K., 1984, *The Alkaloids*, A. Brossi(ed.), Academic Press, New York, NY, Vol. 23, p. 227
- 27) 조재선, 1991, 김치숙성중 미생물의 동태와 성분변화. *한국식문화학회지*, Vol. 6, NO. 4, pp. 479~501
- 28) 박현근, 임종락, 한홍의, 1990, 각 온도에서 김치발효 중 미생물의 천이과정. 인하대학교 기초과학연구소 논문집, Vol. 11, pp. 161~169.
- 29) Collins-Thompson, D. L., Sen, N. P., Aris, B., and Schwinghamer, L., 1972, Non-enzymatic *in vitro* formation of nitrosamines by bacteria isolated from meat products. *Can. J. Microbiol.*, Vol. 18, No. 12, pp. 1968~1971.
- 30) Calmels, S., Oshima, H. and Bartsch, H., 1984, Nitrosamine formation by denitrifying and non-denitrifying bacteria: Implication of nitrite reductase and nitrate reductase in nitrosation catalysis. *J. Gen. Microbiol.*, Vol. 134, No. 1, pp. 221~226.
- 31) Hosono, A., Wardojo, R. and Otani, H., 1990, Inhibitory effects of lactic acid bacteria from fermented milk on the mutagenicities of volatile nitrosamines. *Agric. Biol. Chem.*, Vol. 54, pp. 1639~1643.
- 32) Morotomi, M. and Matai, M., 1986, *In vitro* binding of potent mutagenic pyrolyzates to intestinal bacteria. *J. Natl. Cancer Inst.*, Vol. 77, pp. 195~201.
- 33) Shahani, K. M., 1983, Anticarcinogenic effects of lactic acid bacteria. *3th International Symposium for Lactic acid Bacteria and Health*, Korea, pp. 3~20.