

## 시판 무김치 중의 N-Nitrosamine

구경숙 · 신정혜 · 정미자 · 이수정 · 성낙주<sup>†</sup>

경상대학교 식품영양학과

### N-Nitrosamine of Marketing Radish *Kimchi*

Kyung-Suk Ku, Jung-Hye Shin, Mi-Ja Chung, Soo-Jung Lee and Nak-Ju Sung<sup>†</sup>

Dept. of Food and Nutrition, Gyeongsang National University, Chinju 660-700, Korea

#### Abstract

A total of 18 marketing radish kimchi samples, 7 species of *kakdugi*, 6 species of *chonggak kimchi* and 5 species of *dongchimi* were analyzed for their N-nitrosamine levels by gas chromatography-thermal energy analyzer(GC-TEA). N-nitrosodimethylamine(NDMA) was the only volatile N-nitrosamine found in this study and was positive in all collected samples. The average amount of NDMA for *kakdugi*, *chonggak kimchi* and *dongchimi* were 22.9, 13.7 and 23.4 $\mu$ g/kg, and the range were 3.3~35.9, 2.6~50.6 and 4.5~65.1 $\mu$ g/kg, respectively. The range of pH for all samples were 3.6~5.4 and the average recovery of internal standard(N-nitrosodipropylamine) were 82.0%. NDMA amounts were highest in *chonggakkimch* (50.6 $\mu$ g/kg) and *dongchimi*(65.1 $\mu$ g/kg) among collected samples.

**Key words:** radish *kimchi*, N-nitrosodimethylamine, volatile N-nitrosamine

#### 서론

김치는 무 및 배추 등의 야채를 소금에 절인 후 젓갈류, 향신료 및 조미료를 첨가하여 숙성시킨 우리나라 고유의 채소 발효식품으로 겨울철 채소류가 부족한 시기에 비타민과 무기질의 공급원으로 또한 주식인 밥과 잘 어울리는 최적의 부식으로 우리의 식생활과 가장 밀접한 복합적인 전통식품이다.

국민영양조사에 의하면 김치의 1일 섭취량은 하루 총 식품섭취량의 약 10%를 차지하며(1) 거의 매일 1끼 이상 먹는 식품으로 양적으로나 섭취 빈도면에서 우리 국민의 식단에서 차지하는 비중은 아주 크다고 할 수 있다.

김치는 주로 각 가정에서 담구어 섭취해 왔으나 최근에 이르러 사회활동에 참여하는 주부의 증가와 핵가족화에 따라 공장 김치에 대한 수요가 점차 늘어나고 있다. 김치를 구입하는 가정이 점차 늘면서 공장에서 생산되는 김치가 전체 김치소비량의 13%를 넘어서고 있다(2). 최근 김치의 식품학적 과학성이 입증됨에 따라 세계적인 식품으로서의 관심이 증가되고 해외교포 뿐만 아니라 외국인에 대한 수출이 증가되는 추세에 있

어 시판 김치의 수요는 계속 증가될 전망이다.

김치는 주재료로 이용되는 배추와 무가 다른 야채류에 비하여 질산염의 축적량이 높으며(3), 부재료로서 젓갈류의 첨가가 필수적으로 요구된다. 김치의 숙성으로 인하여 젓산균을 비롯한 각종 미생물의 생육, 산도의 증가, pH의 저하 등의 조건에 의해 주재료 중의 질산염이 환원되어 아질산염이 되고 이것이 젓갈 중에 존재하는 여러가지 아민류와 반응하면 발암성의 N-nitrosamine(NA)이 생성될 가능성이 높다. 김치의 부재료로 이용되는 마늘, 고추잎, 들미나리, 파 등의 녹황색 채소류들에 함유된 각종 항산화성 비타민류 및 polyphenol 화합물과 배추나 무 중에 함유된 비타민 등은 NA의 생성을 어느 정도까지는 억제할 수 있으나(4) 숙성기간의 증가에 따라 이들의 항산화력은 점차로 저하되는 반면 김치의 숙성 조건은 NA생성의 최적 pH 조건인 3~4에 가까워지게 된다(5). 따라서 김치가 어느 정도 이상 숙성되면 NA의 생성력이 억제능을 능가할 가능성이 높아 NA의 완전한 억제는 기대하기 어렵다.

김치에 대한 연구는 저장성의 향상, 발효조건에 의한 영향, 숙성중 각종 성분들의 변화에 대한 것이 주제를 이루고 있으나, 최근 김치 중의 NA 생성과 관련된

<sup>†</sup>To whom all correspondence should be addressed

연구보고(4-8)가 발표되고 있다. 그러나 이들 연구의 대부분은 NA의 분석이 재래적인 방법에 의한 것이라 정확한 결과로 인정하기에는 부족함이 많다고 생각된다. 그래서 시판 무김치 중 NA를 Gas chromatography (GC)-Thermal energy analyzer(TEA)를 이용하여 완벽하게 분석·동정하였다.

재료 및 방법

재료

진주시 중앙시장 및 슈퍼마켓에서 시판되고 있는 무를 주원료로 한 깍두기 7종, 총각김치 6종, 동치미 5종으로 총 18종을 1997년 7월 20일부터 9월 30일 사이에 거쳐 구입하였으며, 구입한 즉시 실험에 사용하였다.

분석방법

pH는 혼합 마쇄한 시료 10g에 탈 이온수 30ml를 가하여 균질화한 후 원심분리한 상층액을 pH meter로 측정하였다.

NA의 정량은 Hotchkiss 등(9)의 방법을 개량한 Sung 등(10)의 방법에 따라 수증기 증류법에 의해 추출한 후 Fig. 1과 같이 dichloromethane(DCM)으로 추출, 농축하여 GC-TEA를 이용하여 Table 1과 같은 조건에서 분석하였다.

N-Nitrosodimethylamine(NDMA, 12.5µg/ml), N-nitrosodiethylamine(NDEA, 11.4µg/ml), N-nitrosodipropylamine(NDPA, 6.22µg/ml), N-nitrosodibutylamine(NDBA, 7.16µg/ml), N-nitrosopiperidine(NPIP, 8.25µg/ml), N-nitrosopyrrolidine(NPYR, 6.83µg/ml), N-nitrosomorpholine(NMOR, 10.3µg/ml) 7종의 표준물질 혼합액(Thermo Analytical Co., USA)을 동일조건 의 GC-TEA에 주입하여 retention time을 비교하고 co-injection 및 UV 조사를 통해 확인·동정하였다. 내부 표

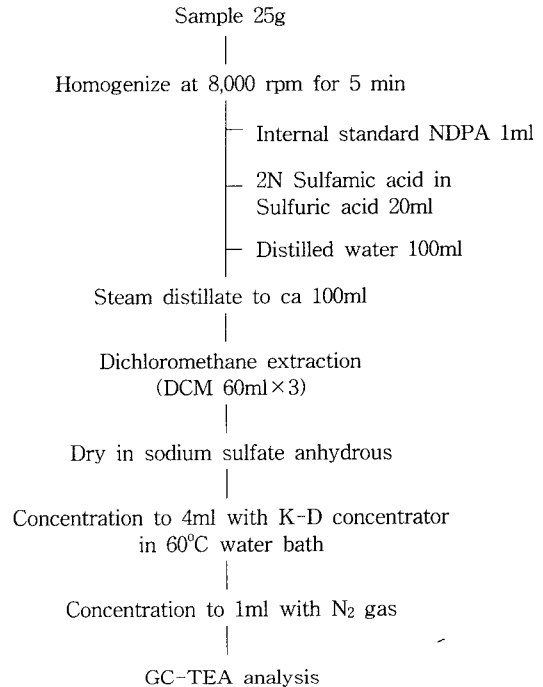


Fig. 1. Scheme to analysis of N-nitrosamines in radish kimchi.

준물질로서 NDPA(1.45µg/ml) 1ml를 분석시료에 첨가하여 회수율을 조사하였다.

결과 및 고찰

시판 무김치의 pH 및 NA 함량을 조사한 결과는 Table 2와 같다. pH는 3.6~5.4의 범위였고, 모든 시료에서 NA는 NDMA만이 검출되었고, UV조사 결과 NDMA 임이 확인되었다(Fig. 2). NDPA의 회수율은 53.1~130.0%로 평균 82.0%였다. 분석된 시료 중 NDMA는 2.6~65.1µg/kg의 범위로, 깍두기는 3.3~35.9µg/kg, 총각김

Table 1. GC-TEA condition for analysis of N-nitrosamine

Items	Conditions
Instrument	GC, Hewlett-Packard Model 5890A, TEA, Thermo Electron Corp., Model 543
Column	10ft x 2mm i.d. glass column
Packing material	10% Carbowax 20M/80~100 mesh Chromosorb WHP
Carrier gas & Flow rate	He, 25ml/min
Oven temp.	140~170°C, at 5°C/min
Injector temp.	180°C
Pyrolizer temp.	550°C
Interface temp.	200°C
Analyzer pressure	1.9 torr
Chart speed	0.5cm/min

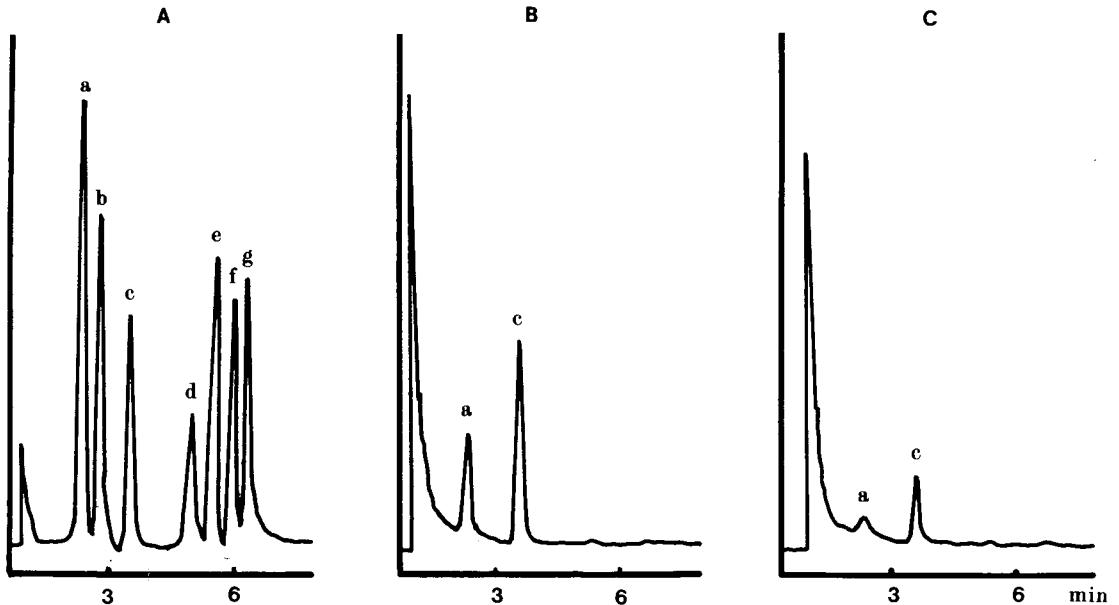


Fig. 2. GC-TEA chromatogram of standard N-nitrosamine(A), marketing *kakdugi*(B) and UV light irradiated for 3.5hr from B(C).

(a: NDMA, b: NDEA, c: NDPA, d: NDPA, e: NPPI, f: NPYR, g: NMOR)

Table 2. The levels of N-nitrosamine in marketing radish *kimchi*

Sample no.	pH	Levels of		Kinds
		NDMA ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	Recovery of NDPA (%)	
A-1	4.2	19.5	61.7	<i>Kakdugi</i>
A-2	4.1	20.2	64.2	<i>Kakdugi</i>
A-3	3.7	35.9	86.4	<i>Kakdugi</i>
A-4	3.8	31.4	91.4	<i>Kakdugi</i>
A-5	4.3	28.3	53.1	<i>Kakdugi</i>
A-6	4.8	21.8	65.5	<i>Kakdugi</i>
A-7	5.4	3.3	68.8	<i>Kakdugi</i>
B-1	5.3	6.2	73.9	<i>Chonggak kimchi</i>
B-2	4.8	5.8	76.0	<i>Chonggak kimchi</i>
B-3	5.2	6.0	100.0	<i>Chonggak kimchi</i>
B-4	5.2	2.6	60.0	<i>Chonggak kimchi</i>
B-5	4.3	50.6	100.0	<i>Chonggak kimchi</i>
B-6	5.0	11.2	100.0	<i>Chonggak kimchi</i>
C-1	4.0	4.5	87.9	<i>Dongchimi</i>
C-2	4.0	10.6	130.0	<i>Dongchimi</i>
C-3	3.6	17.0	80.0	<i>Dongchimi</i>
C-4	3.8	19.9	95.0	<i>Dongchimi</i>
C-5	4.2	65.1	82.2	<i>Dongchimi</i>
Average	4.4	20.0	82.0	

치는 2.6~50.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$  및 동치미는 4.5~65.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 이었으며 평균 함량은 20.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 이었다. 총각김치와 동치미 시료에서는 각각 50.6, 65.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 타시료에 비하여 월등히 높은 값을 나타내었고, 이들을 제외하면 총각김

치에서 2.6~11.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 깍두기나 동치미에 비하여 대체로 낮은 수준의 NDMA 함량을 나타내었다. 이는 김치 담금시 총각김치와 깍두기의 부재료가 동일하다고 가정할 경우 단위무게당 무 표면적이 깍두기가 훨씬 넓기 때문에 부재료 중에 함유되어 있는 NA 생성에 영향을 미치는 젓갈류, 소금, 기타 부재료 중에 포함된 질산염 및 아질산염의 침투가 더 용이하기 때문이라고 생각되며, 한편 젓갈류 및 기타부재료의 첨가가 거의 없는 동치미에서 NDMA 함량이 다소 높게 검출된 것은 동치미 담금시 사용되는 물이나 소금 중에 불순물로서 질산염이나 아질산염의 혼입이 불가피하기 때문이라 추정된다.

Kim과 Shin(11)은 새우젓을 첨가한 배추김치, 오이김치 및 무김치를 제조하여 4°C에서 저장하였을 때 NDMA만이 검출되었는데 김치의 종류와 숙성기간에 따라 그 생성량이 차이를 나타낸다고 하였다. 즉 배추김치는 담금직후 NDMA가 0.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 숙성 3주까지 큰 변화가 없었으나 4주째에 2.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 증가하였고, 오이김치는 담금직후 0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 였던 것이 2, 3주째 급격히 증가하여 최고 9.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 까지 생성된 후 4주째부터는 급격히 감소하였으며, 무김치는 2주째까지는 검출되지 않았으나 3주째에 10.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 높게 정량되었으나 4주째부터는 완전히 감소한다고 하였다.

Shin 등(12)은 각종 시판 김치 중의 NA를 조사한 결과 전 시료에서 NDMA만이 검출되었으며, 배추김치 9

중에서 ND~39.5 $\mu$ g/kg(평균 13.0 $\mu$ g/kg, 회수율 81.7%), 5종의 총각김치에서는 7.5~42.4 $\mu$ g/kg(평균 20.2 $\mu$ g/kg, 회수율 76.4%), 깍두기 3종에서는 14.6~46.4 $\mu$ g/kg(평균 31.4 $\mu$ g/kg, 회수율 93.9%)이 검출되었다고 하였다.

Choe(6)는 김치 중의 NDMA가 숙성 말기에 미량 검출되고 6주간 발효 후의 젓갈김치에서 최고량인 0.044 $\mu$ g/kg이 검출되었다고 하였으며, Kim(7)은 숙성 75일까지 0.05~2 $\mu$ g/kg의 미량만이 검출되었다고 하였다. 그러나 이 등(8)은 멸치젓을 첨가한 김장김치를 5°C에서 25일간 숙성시켰을 때 0.15 $\mu$ g/kg의 NDMA가 검출되었다고 하였다. Kim 등(5)은 김치 숙성중 NDMA가 3~45  $\mu$ g/kg 검출되었으며, 80일 경과시 45 $\mu$ g/kg으로 최고치였고, 90일 경과시 감소하여 20 $\mu$ g/kg 수준이라고 하였다. 또한 멸치젓 첨가구의 김치를 장기간 숙성한(60, 80, 90일) 시료에서는 NDEA도 흔적량으로 검출된다고 하였다.

Lee 등(3)은 시판 젓갈류와 채소류의 질산염 및 아질산염의 함량을 조사한 결과 무에서 질산염이 345.1~554.6 $\mu$ g/kg, 아질산염이 불검출~2.1 $\mu$ g/kg이 검출되었고, 10종의 각종 젓갈류에서 질산염이 0.7~13.8 $\mu$ g/kg, 아질산염이 불검출~0.9 $\mu$ g/kg 검출되었다고 하였다. Chung 등(13)은 김치 담금직후의 아질산염의 함량은 0.2~0.3 $\mu$ g/kg의 수준을 보였으나 발효 2일째에는 0.1~0.3  $\mu$ g/kg으로 감소하였고, 발효 4일째에는 0.1 $\mu$ g/kg 이하로 감소되었으며, dimethylamine(DMA)은 발효가 진행됨에 따라 불규칙하게 증가되었는데, 젓갈의 첨가량이 많을수록 DMA가 많이 검출된다고 하였다. 김치의 숙성 과정 중 질산염 질소는 약 70~80% 정도 감소된다는 보고가 지배적이며, 이러한 질산염의 감소 현상은 김치숙성과정 중 미생물이나 재료로부터의 질산염 환원효소의 활성증가 때문이며(14), Sung(15)은 굴비육에서 아질산염을 첨가한 실험에서 DMA와 아질산염 질소가 동시에 감소하는 것으로 미루어 아질산염과 DMA 질소와의 반응 가능성을 확인할 수 있었다고 보고한 바 있다.

본 실험의 결과가 여타 실험의 결과와 차이를 보이는 것은 같은 식품이라도 개체와 생육 조건에 따라 아질산염과 질산염의 함량이 다르고(3) 김치는 그 재료가 매우 다양하여 품질을 좌우하는 요인이 너무 많기 때문에 재현성이 희박하고, 담금법과 염농도, 원료의 신선도에 따라 맛성분, 조직감 및 미생물상 등이 달라진다고 한 구와 최(16)의 보고로 미루어 볼 때 시판 김치는 관능적인 영향을 고려하여 젓갈의 첨가가 필수적으로 요구되고 있으며, 또한 각종의 부재료를 첨가함으로써 재료가 다양하며, 제조방법 및 부재료의 첨가량 차이, 숙성환경의 차이 등 여러 인자의 영향을 받기 때문으로

사료된다. 그리고 상기 보고들은 대부분의 NA 분석 결과가 국제적으로 인정받을 수 있는 GC-TEA에 의한 분석이 아니기 때문에 NA의 함량을 정확하게 평가하기에는 무리가 따른다고 판단된다.

## 요 약

본 실험에서는 무김치 중 N-nitrosamine(NA)의 생성에 대한 기초자료를 얻고자 시판되고 있는 깍두기 7종, 총각김치 6종 및 동치미 5종으로 총 18종의 무김치를 수집하여 gas chromatography-thermal energy analyzer(GC-TEA)를 이용하여 NA를 분석한 결과 모든 시료에서 N-nitrosodimethylamine(NDMA)이 검출되었으며, 그 함량을 보면 깍두기에서는 3.3~35.9  $\mu$ g/kg, 총각김치에서는 2.6~50.6 $\mu$ g/kg, 동치미에서는 4.5~65.1 $\mu$ g/kg의 범위로 정량되었으며, pH 범위는 각각 3.7~5.4, 4.3~5.3, 3.6~4.2였으며, 평균회수율은 각각 70.2, 85.0, 89.6%였다. 총각김치와 동치미 1종에서 각각 50.6 및 65.1 $\mu$ g/kg으로 다른 시료에 비하여 월등히 높은 값을 나타내었고, 이들을 제외하면 총각김치에서 2.6~11.2 $\mu$ g/kg으로 깍두기나 동치미에 비하여 대체로 낮게 검출되었다.

## 문 헌

1. 보건사회부 : 국민영양조사보고서(1987, 1991, 1994)
2. 농협중앙회 : 주유 농산가공 식품 구매 형태 조사연구. 농협중앙회 조사부 조사보고서, '90-제6집(1990)
3. Lee, E. H., Kim, S. K., Jeon, J. K., Chung, S. H. and Cha, Y. J. : Nitrate and nitrite content of some fermented sea foods and vegetables. *Bull. Korean Fish Soc.*, **15**, 147(1982)
4. Park, K. Y. : The nutritional evaluation, and antimutagenic and anticancer effects of kimchi. *J. Korean Soc. Food Nutr.*, **24**, 169(1995)
5. Kim, S. H., Lee, E. H., Kawabata, T., Ishibashi, T., Endo, T. and Matsui, M. : Possibility of N-nitrosamine formation during fermentation of kimchi. *J. Korean Soc. Food Nutr.*, **13**, 291(1984)
6. Choe, S. M. : Changes in the contents of nitrate and nitrite, and formation of N-nitrosodimethylamine during kimchi fermentation. *M.S. thesis*, Pusan National Univ., Pusan(1991)
7. Kim, S. H. : Possibility of N-nitrosamine formation during fermentation of kimchi. The requirement for the Degree of Doctor of philosophy in Pukyong National Univ., Korea(1982)
8. 이태규, 권태영, 양희천 : High pressure liquid chromatography에 의한 김치중의 nitrosodimethylamine의 검출. 전주우석대 논문집, **5**, 729(1983)
9. Hotchkiss, J. H., Barbour, J. F. and Scanlan, R. A.

- : Analysis of malted barley for N-nitrosamine. *J. Agric. Food Chem.*, **28**, 678(1980)
10. Sung, N. J., Klausner, K. A. and Hotchkiss, J. H. : Influence of nitrate, ascorbic acid and nitrate reductase microorganisms on N-nitrosamine formation during Korean-Style Soysauce fermentation. *Food Additives and Contaminants*, **8**, 291(1991)
  11. Kim, J. H. and Shin, H. S. : Effects of main raw material and jeot-kal(fermented fish sauce) on formation of N-nitrosamines during *kimchi* fermentation. *J. Food Hyg. Safety*, **12**, 333(1997)
  12. Shin, J. H., Kim, K. R. and Sung, N. J. : The formation of N-nitrosamine in making *kimchi*. *J. Inst. Agri. & Fishery Develop. Gyeongsang Nat'l. Univ.*, **15**, 101 (1996)
  13. Chung, M. E., Lee, H. J. and Woo, S. J. : Effect of soured shrimp and cooked glutinous rice flour on the changes of low molecular nitrogen compounds content during *kimchi* fermentation. *Korean J. Dietary Culture*, **9**, 125(1994)
  14. Yang, H. C., Kwon, Y. J. and Chio, J. S. : Studies on nitrite and nitrate in the various *kimchi* during the fermentation and raw materials. *Chonbuk Nat'l. Univ.*, **13**, 51(1982)
  15. Sung, N. J. : Studies on the N-nitrosamine formation in yellow corvenia during its processing. *Ph.D. Dissertation*, Korea Univ., Seoul(1986)
  16. 구영조, 최신양 : 김치의 과학기술. 한국식품개발원, p.53 (1990)

(1998년 7월 15일 접수)