J. Fd Hyg. Safety 13(3), 274 - 277(1998)

니트로스아민의 전구 및 억제물질 첨가가 김치 숙성중 니트로스아민의 생성에 미치는 영향

김준환 · 신효선†
동국대학교 식품공학과

Effects of Addition of Precursor and Inhibitor on Formation of N-nitrosamines During Kimchi Fermentation

Jun-Hwan Kim and Hyo-Sun Shin†
Department of Food Science and Technology, Dongguk University, Seoul 100-715, Korea

ABSTRACT — The study was focused to investigate the effect of nitrosodimethylamine (NDMA) formation due to nitrosamine (NA) precursor and/or inhibitor addition to Kimchi during the fermentation of Kimchi at room temperature (16±2°C). The addition of nitrite and dimethylamine (DMA) to Kimchi showed the average 32-fold (21.3~113.9 μg/kg) and 9-fold (1.3~40.3 μg/kg) higher NDMA formation than control (0~5.6 μg/kg), respectively. Also, the addition of both nitrite and DMA resulted in the increase of NDMA formation to average 42-fold (39.4~155.7 μg/kg) higher than control. On the other hand, the addition of 4 mM ascorbic acid to Kimchi with nitrite and DMA inhibited the formation of NDMA down to 71.3% of control. However, the addition of cysteine and erythorbic acid affected no inhibition to NDMA formation during the test. The addition of sodium sulfite increased NDMA formation. Accordingly, this showed that the amount of ascorbic acid generated during Kimchi fermentation played an important inhibition role for NA formation.

Key words □ Kimchi, Nitrosamine, Nitrosodimethylamine, Nitrite, Dimethylamine, Ascorbic acid

각종 식품 중에서 발암성물질인 nitrosamine(NA)이 생성된다는 것이 알려짐에 따라 NA생성의 전구 및 저해물질에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다.[1] 특히 Mirvish 등[2]이 ascorbic acid가 NA의 생성을 억제할 가능성이 있음을 발표한 이래 식품중 NA의 생성을 억제하는 저해물질에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 현재까지 NA생성의 저해제로는 sodium ascorbate와 sodium erythorbate 등[3,4]의 ascorbic acid 유도체, gallic acid,[5] propyl gallate,[6] catechol,[7] 탄닌산[8] 등의 polyphenol 화합물, tocopherol,[9] methionine, threonine, cysteine 등의 아미노산,[10] 일부의 콩제품[11] 등이 보고되고 있다. 이러한 저해제들은 모델실험 또는 식품에서 NA의 생성을 억제함이 알려져 있어 실제로 몇가지 식품에서 실용화되어 응용되고 있다.

김치는 NA가 생성될 가능성이 높은 식품임에 불구하고 그 생성량은 미량으로 안전성에 문제가 없는 것으로 보고되고 있다.[12-14] 그러나 NA는 자연 중에서 쉽게 생성될 수 있기 때문에 김치에서도 여러 가지 조건에 따라 NA의 생성량은 증가 또는 억제될 수 있을 것이다. 따라서 김치 제조중 NA의 생성량을 최소화 할 수 있는 각종 조건을 수립하는 것은 매우 의의 있다고 생각된다. 본 연구에서는 NA의 전구물질 및 억제물질의 첨가가 김치숙성중 NA 생성에 미치는 영향을 알아보고져 하였다. 즉, 김치에 NA의 전구체인 아질산염과 dimethylamine(DMA)을, 저해제로 알려진 ascorbic acid, erythorbic acid, cysteine, 아황산염 등을 각각 첨가하여 숙성하는 동안 N-nitrosodimethylamine(NDMA)의 생성량 변화를 연구하였다.

재료 및 방법

재료

김치제조에 사용된 배추, 고춧가루, 생강, 파, 부추, 마늘, 새우젓은 서울지역의 재래시장에서 구입하였다.

† Author to whom correspondence should be addressed.

김치 담그기와 저장조건

배추는 2×3 cm로 절단하여 25% 소금물에 약 4시간 절인다음 수돗물로 4회 씻었고, 젓갈은 waring blender로 균질하게 마쇄하였으며, 마늘과 생강은 잘게 다졌으며, 파와 부추는 적당한 크기로 절단하였다. 소금에 절인 배추 1 kg, 고춧가루 20 g, 마늘 20 g, 새우젓 25 g을 배합하여 김치를 담근 다음 200 g씩을 폴리에틸렌 용기에 넣어 실온(16±2°C)에서 4주간 발효 숙성하면서 1주일마다 김치를 취하여 분석시료로 사용하였다.

NA의 전구 및 억제물질을 첨가한 김치

위와 같이 담근 김치에 NA의 전구물질인 sodium nitrite (Sigma Co., St. Louis, MO, USA)와 dimethylamine hydrochloride(Fluka Co, Germany)를 단독 또는 혼합하여 2 M 농도로 각각 만들어 김치중의 최종농도가 4 mM이 되도록 첨가하였다.

한편, NA의 저해물질인 L(+)-ascorbic acid(Junsei Chemical Co., Japan)는 0.4 M, sodium erythorbate(Wako Chemical Co., Japan), cysteine hydrochloride monohydrate와 sodium bisulfite(Sigma Co., St. Louis, MO, USA)는 0.2 M 농도로 각각 만들어 김치중의 최종농도가 4 mM이 되도록 첨가하였다.

시료의 전처리 및 NA의 분석방법

한 개의 용기에 들어있는 김치내용물을 전부 취하여 잘게 절단하고 같은 양의 증류수를 넣고 waring blender로 마쇄한 다음 4겹의 거즈로 거르고 그 거른 액을 NA의 분석시료로 사용하였다. NA는 시료를 알칼리로 하여 증류한 액을 dichloromethane으로 2회 추출하고 Kuderna-Danish evaporator로 농축한 것을 gas chromatograph-thermal energy analyzer(GC-TEA)15)로 김등[13]과 같은 조건에서 분리 정량하였다.

결과 및 고찰

NA전구물질의 첨가가 김치숙성중 NDMA 생성에 미치는 영향

아질산염과 DMA를 단독 또는 혼합하여 첨가한 배추김치를 실온에서 4주간 숙성하는 동안 NDMA의 생성량 변화를 측정한 결과는 Fig. 1과 같다.

아질산염과 DMA를 단독 또는 혼합하여 첨가한 김치는 이들 전구물질을 첨가하지 않은 김치에 비해 모두 NDMA의 생성량이 많았으며, 숙성기간이 경과함에 따라 그 생성량도 증가하였다. 전구물질을 첨가하지 않은 대조군은 숙성

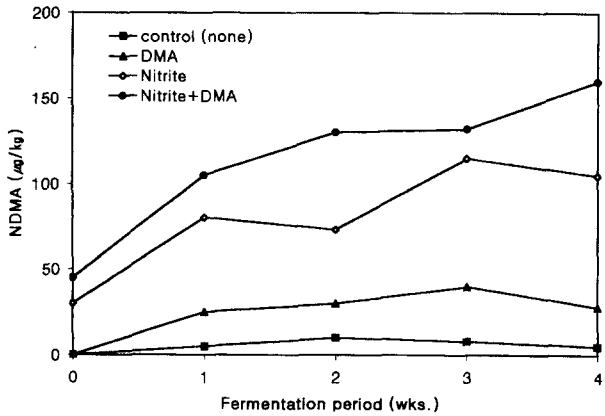

Fig. 1. Effects of addition of nitrite and DMA on NDMA contents in Chinese cabbage Kimchi during fermentation at room temperature.

기간중 NDMA의 생성량은 0~5.86 μg/kg이었으나 DMA를 첨가한 것은 NDMA 생성량이 1.3~40.3 μg/kg으로 대조군보다 평균 9배 증가하였으며, 아질산염을 첨가한 것은 NDMA 생성량이 21.3~113.9 μg/kg으로 대조군보다 평균 32배 증가하였으며, 아질산염과 DMA를 동시에 첨가한 것은 NDMA 생성량이 39.4~155.7 μg/kg으로 대조군보다 평균 42배 증가하였다. Mirvish[16]는 NA 생성 메카니즘에서 그 생성량은 $K\times[R_2NH]\times[HNO_2]^2$으로 아질산염량의 제곱근에 비례한다고 하였다. 김치숙성중 NDMA의 생성량은 이 이론에 완전히 일치하지는 않았지만 DMA보다는 아질산염의 양에 더욱 크게 좌우됨을 알 수 있다. 따라서 김치에서 NA의 전구체인 아질산염과 DMA의 생성을 최대한 억제하는 것이 NA 생성을 억제하는데 효과적이며, 특히 질산염으로부터 아질산염으로의 환원을 억제하는 것이 더욱 중요할것으로 생각된다.

NA 억제물질의 첨가가 김치숙성중 NDMA의 생성에 미치는 영향

아질산염과 DMA를 첨가한 배추김치에 ascorbic acid, erythorbic acid, cysteine 및 아황산염을 각각 첨가하여 실온에서 4주간 숙성하는 동안 NDMA의 생성량 변화를 측정한 결과는 Fig. 2와 같다. 아질산염과 DMA를 첨가한 대조군의 김치에서는 NDMA가 숙성기간동안 39.4~155.7 μg/kg 생성되었다. 대조군의 김치에 NA 생성을 억제하는 것으로 보고된 cysteine[10]과 erythobic acid[4]를 첨가하였을 때 숙성기간 동안 NDMA의 생성량은 대조군과 거의 비슷하여 이들 물질은 김치숙성에서 NA 생성에 대하여 억제효과를 나타내지 못하였다. 그러나 대조군의 김치에 ascorbic acid를 첨가한 것은 숙성기간 동안 NDMA의 생성량은 39.0~107.3 μg/

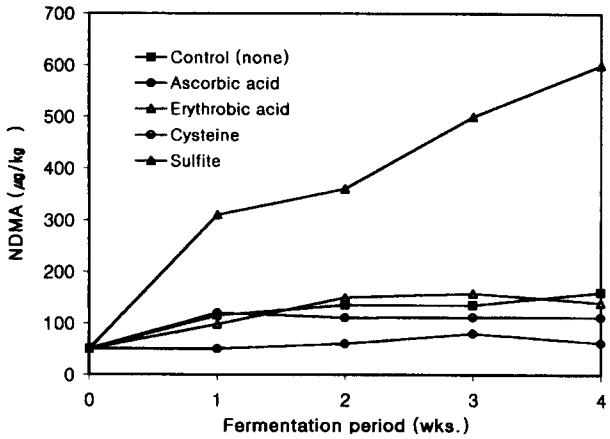

Fig. 2. Effects of addition of inhibitors on NDMA contents in Chinese cabbage Kimchi with nitrite and DMA at room temperature.

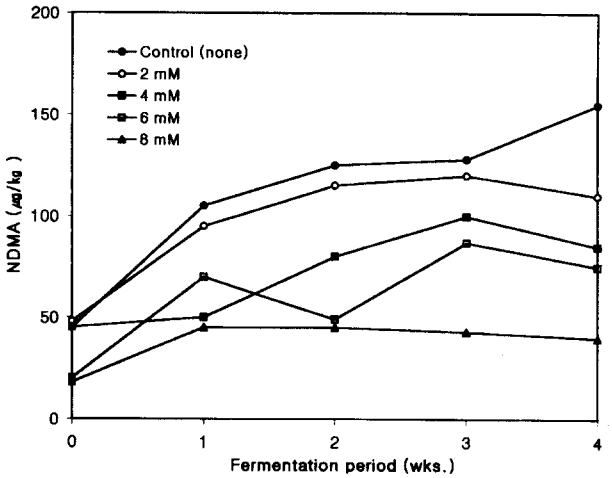

Fig. 3. Effects of different amounts of ascorbic acid on NDMA contents in Chinese cabbage Kimchi with nitrite and DMA during fermentation at room temperature.

kg으로 대조군보다 평균 34.5% 적게 생성되어 NA 생성에 의한 억제효과가 있었다. 따라서 김치숙성중 생성될 가능성이 있는 NA의 생성을 억제하는데 크게 기여할 것으로 추정되었다. 한편, 대조군의 김치에 아황산염을 첨가한 것은 숙성기간 동안 NDMA의 생성량은 47.3~616.8 μg/kg으로 대조군보다 크게 증가되어 오히려 NA 생성이 촉진되었다. 맥아를 이산화황으로 처리하면 맥아의 pH를 저하시켜 배조(焙燥)과정에서 생성되는 이산화질소를 산화질소로 환원시켜 NA의 생성을 억제하는 것으로 보고[17]되었으나, 김치에서는 첨가한 아황산염이 배추 중에 다량 함유되어있는 질산염을 아질산염으로 환원시키고 이것은 인위적으로 첨가된 DMA와 반응하여 NDMA를 생성하는데 관여하는 것으로 추정된다.

아질산염과 DMA를 첨가한 배추김치에 ascorbic acid의 양을 달리하여 첨가하여 실온에서 4주간 숙성하는 동안 NDMA의 생성량 변화를 측정한 결과는 Fig. 3과 같다. 아질산염과 DMA를 첨가한 김치에 ascorbic acid를 김치 중의 최종농도가 각각 0, 2, 4, 6, 8 mM이 되게 첨가하였을 때 NDMA의 생성량은 숙성 4주째 각각 155.7, 114.5, 84.0, 74.3, 44.7 μg/kg으로 대조군보다 26.5. 46.1, 52.3, 71.3% 각각 감소 되었다. 이와 같이 ascorbic acid의 첨가농도의 증가에 따라 NA 생성 억제효과도 증가되었다. 따라서 김치숙성중 생성되는 ascorbic acid의 함량은 김치숙성중 NA생성의 억제제로 매우 중요한 역할을 하는 것으로 판단되었다.

감사의 글

본 연구는 1998년도 동국대학교 전문학술지 논문게재 연구비 지원에 의해 수행되었다.

국문요약

NA의 전구 및 억제물질의 첨가가 김치숙성중 NA 생성에 미치는 영향을 알아보고져 하였다. 배추김치에 NA의 전구물질인 아질산염과 DMA를, 저해물질인 ascorbic acid, erythorbic acid, cysteine 및 아황산염을 각각 첨가하여 실온에서 4주간 숙성하는 동안 NDMA의 생성량 변화를 연구하였다. 김치에 아질산염과 DMA를 단독 첨가한 것은 NDMA의 생성량이 대조군(0~5.86 μg/kg)보다 각각 평균 32배(21.3~113.9 μg/kg), 9배(1.3~40.3 μg/kg) 증가하였으며 혼합첨가한 것은 42배(39.4~155.7 μg/kg) 증가하였다. 아질산염과 DMA를 첨가한 김치에 ascorbic acid를 첨가하였을 때 숙성기간동안 NDMA의 생성량은 감소하였고, ascorbic acid을 4 mM 첨가한 것은 대조군보다 71.3%가 감소하였다. 따라서 김치숙성중 생성되는 ascorbic acid의 양은 NA의 생성을

억제하는데 매우 중요한 저해제역활을 하는 것으로 판단되었다. Cysteine과 erythorbic acid의 첨가는 김치숙성 중 NDMA의 생성을 억제하는 효과가 거의 없었으며, 아황산염을 첨가하였을 때는 오히려 NDMA 생성이 증가되었다.

참고문헌

1. Concon, J.M.: Food Toxicology, Marcel Dekker Inc., pp. 634-651 (1988)
2. Mirvish, S.S., Wallcave, L., Eagen, M. and Shubik, P.: Ascorbate nitrite reaction; Possible means of blocking the formation of carcinogenic N-nitrosocompounds. *Science,* **177**, 65 (1972).
3. Fiddler, W., Pensabene, J.W., Piotrowski, E.G., Doerr, R. C. and Wassermann, A.E.: Use of sodium ascorbate or erythorbate to inhibit formation of N-nitrosodimethylamine in frankfurt. *J. Food Sci.,* **38**, 1084 (1973).
4. Pensabene, J.W., Fiddler, W., Feinberg, J. and Wassermann, A.E.: Evaluation of ascorbyl monoesters for the inhibition of nitrosopyrrolidine in a model system. *J. Food Sci.,* **41**, 199 (1976).
5. Walker, E.A., Pignatelli, B. and Castegnaro, M.: Effects of gallic acid on nitrosamine formation. *Nature,* **258**, 176 (1975).
6. Sen, N.P., Donaldson, B., Seaman, S., Iyengar, J.R. and Miles, W.F.: Inhibition of nitrosamine formation in fried bacon by propyl gallate and L-ascorbylpalmitate. *J. Agric. Food Chem.,* **24**, 397 (1976).
7. Shenoy, N.R. and Choughuley, A.S.U.: Effect of certain plant phenolics on nitrosamine formation. *J. Agric. Food Chem.,* **37**, 721 (1989).
8. Gray, J.I. and Dugan Jr. L.R.: Inhibition of N-nitrosamine formation in model food system. *J. Food Sci.,* **40**, 981 (1975).
9. Fiddler, W., Pensabene, J.W., Piotrowski, E.G., Phillips, J.G., Keating, J., Mergens, W.J. and Newmark, H.L.: Inhibition of formation of volatile nitrosamines in fried bacon by the use of cure-solubilized α-tocopherol. *J. Agric. Food Chem.,* **26**, 653 (1978).
10. Druckrey, H., Pressmann, R., Ivankovic, S. and Schmahl, D.: Organotrope carcinogene wikungen bei 65 verschiedene N-nitrosoverbindungen an BD-ratten. *Z. Krebsforsch,* **69**, 103 (1967).
11. Kurechi, T., Kikugawa, K., Fukuda, S. and Hasunuma, M.: Inhibition of N-nitrosamine formation by soya products. *Food Cosmet. Toxicol.,* **19**, 425 (1981).
12. 박건영, 최홍식: 김치와 니트로소아민. 한국식량영양학회지, **21**, 109 (1992).
13. 김준환, 신효선: 김치숙성중 니트로스아민의 생성에 대한 주원료 및 젓갈의 영향. 한국식품위생안전성학회지, **12**, 333 (1997).
14. 김준환, 장영상, 신효선: 김치숙성중 니트로스아민의 생성에 대한 숙성온도, pH 및 소금농도의 영향. 한국식품위생안전성학회지, **13**(4), in press (1998).
15. 佐藤昭男, 木川 寬, 鈴木幸夫, 河村太郎: 食事に由來するN-nitroso化合物の一日攝取量. 日本食品衛生學雜誌, **26**, 184 (1985).
16. Mirvish, S.S.: Formation of N-nitroso compounds; Chemistry, Kinetics and *in vivo* occurrence. *Toxicol. Appl. Pharmacol.,* **31**, 325 (1975).
17. Hisatune, I.C.: Thermodynamic properties of some oxides of nitrogen. *J. Phys. Chem.,* **65**, 2249 (1961).