

— 총 설 —

## 김치와 니트로소아민

박건영<sup>†</sup> · 최홍식

부산대학교 식품영양학과

### Kimchi and Nitrosamines

Kun-Young Park<sup>†</sup> and Hong-Sik Cheigh

Dept. of Food Science and Nutrition, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

#### Abstract

Kimchi is a very popular traditional fermented vegetable in Korea, however, contaminations of NO<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> and nitrosamines in Kimchi were suspected. In this review, ingredients used in manufacturing Kimchi, kinds of Kimchi, microorganisms involved the fermentation and nutritional values of Kimchi are introduced. The quantitated levels of NO<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> and secondary amines in the ingredients of Kimchi, and the changes of the contents of NO<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> and nitrosamines during Kimchi fermentation were shown. The level of NO<sub>3</sub> during Kimchi fermentation reduced greatly, and the content of NO<sub>2</sub> was also trace amounts. NDMA is a major nitrosamine found in Kimchi, but the levels were trace or not detected.

**Key words** : Kimchi, nitrate, nitrite, nitrosamines

#### 서 론

김치는 배추나 무우 그밖의 야채류를 소금에 절인 후에 각종양념, 즉, 고추가루, 마늘, 생강, 조미료 그리고 젓갈류 등을 첨가하여 만든 전통 발효식품으로 한국민의 음식으로 가장 큰 위치를 차지하고 있다.

김치는 사용하는 재료나 배합비율, 숙성방법 등이 다양해서 형태나 맛이 다소 다르지만 숙성과정중 생기는 적당한 산미, 비타민 B 복합군의 증가, 섬유소의 급원, 유산균의 정장효과 등은 영양상으로 중요하

며, 특히 김장김치는 신선한 채소를 얻기 어려운 겨울철에 비타민 C의 급원으로써 옛부터 국민건강에 중요한 역할을 담당해 왔다.

최근에 최와 이<sup>1)</sup>는 190여종의 김치관련 연구문헌을 분류하여 분석하고 그 연구동향을 검토하였고 김치에 대한 일반적 총설도 많이 보고된 바 있다.<sup>2,4)</sup> 이러한 국내 과학자들에 의한 연구 활성화는 김치와 같은 우리 전통식품을 과학화하는데 중요한 일을 하였다고 생각된다. 김치에 대한 연구에서 중요한 분야 중의 하나는 김치의 안전성과 관련한 연구인데 특히 김치 계에서 NO<sub>3</sub>;NO<sub>2</sub>와 니트로소아민 생성 가능성에 대한 연구이다. 채소류는 NO<sub>3</sub>를 많이 함유하는데 배추

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

의 질산염 함량은 700~800ppm<sup>5)</sup>으로 상당히 높다. 질산염 자체는 무독하나 발효 숙성과정중 질산염의 환원기회가 높아지고 생성된 아질산염은 젓갈류 등으로부터 유래된 2급 아민과 반응하여 김치내에서 nitrosamines (NA)로 될 가능성이 있다.

NA는 여러 동물실험계에서 암을 유발하는 물질로 확인되었고 김치로부터의 NO<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> 그리고 2급 아민으로부터 NA 생성 가능성은 우리나라에서 많이 발생하는 위암 발생과 관계가 있지 않은가 의심해왔다. 실제로 이 등<sup>6)</sup>은 우리나라 사람들의 암 발생을 섭취 음식과 관련을 지어 역학조사를 해본 결과 위암 환자들이 김치를 선호함을 밝힐 수 있었다. 그러나 김치 내에는 암발생을 예방하는 비타민 C, β-carotene, 식이 섬유소, 젓산균 등이 듬뿍 들어있어 암예방에도 관여하고 있으리라 생각된다.<sup>7)</sup> 본 총설에서는 김치의 일반적 특성과 김치의 재료 및 발효숙성과정 중 NO<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> 함량 및 NA 생성에 대해 조사하였으며 김치 및 김치재료의 (항)발암 가능성에 대해서도 검토하였다.

## 김 치

### 김치의 종류 및 재료

김치는 크게 김치류, 깍두기류, 동치미류, 절임류, 찐지류, 식혜류 등으로 구별할 수 있고 이를 세분하면 179~187여종에 달한다.<sup>2,4)</sup> 그러나 실제로 가정에 많이 이용되는 것은 배추김치이고 그외에 깍두기, 동치미, 총각김치, 열무김치 및 나박김치 등도 많이 사용된다.

김치 및 절임류의 제조에 쓰이는 주재료는 통배추 등 28종의 식물성 재료와 가지미 등 8종의 동물성 재료가 쓰이고 부재료는 채소, 과일, 곡류, 설탕, 향신료 등 57종, 조미료 8종, 젓갈류 10종 등 총 111종의 재료가 이용되며 이 재료들 중에서 적당히 선택하여 김치를 제조한다. 흔히 제조되는 배추김치의 재료는 배추, 무우, 마늘, 파, 고춧가루, 생강, 소금이 주재료로 쓰이고 젓갈류는 사용하지 않기도 하지만 새우젓, 굴, 황새기젓, 멸치젓 등을 사용한다.<sup>3)</sup>

### 김치 발효에 관여하는 미생물

김치는 주로 배추 및 부재료로부터 유래된 미생물에 의해 발효된다. 김치를 소금에 절이면 일반세균의 수는 급격히 감소하여 총균수는 10배 정도, 효모와

곰팡이는 100배 정도 감소하나 젓산균 수는 반대로 증가한다.<sup>5)</sup> 부재료와 함께 김치를 담근 후에도 젓산균은 계속 증가하여 주발효균으로 작용한다. 한편 호기성 세균은 처음에 약간 증가하다가 생육이 억제되며 발효 후기에는 피막을 형성하는 산막효모가 번식한다.

김치의 주발효균은 *Lact. plantarum*, *Lact. brevis*, *Pediococcus cerevisiae*, *Leuconostoc mesenteroides*, *St. faecalis* 등이다. 한편 호기성 세균으로는 *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Flavobacterium*, *Achromobacter* 속의 균들이 확인되었고, *Sacch. cerevisiae* 등의 여러 효모도 발견되었다.<sup>4)</sup> 특히 총젓산균은 발효초기에는 10<sup>6</sup>/ml 이었다가 적당히 익은 시기인 3주(5℃에서 발효)에서는 10<sup>7-8</sup>/ml, 그리고 4주 이후에는 10<sup>8</sup>/ml 까지 증가하였다.<sup>5)</sup>

중요 세균의 경시적 변화를 보면<sup>4,8)</sup> *Leu. mesenteroides*는 발효 초기에 많이 번식하는데 이는 heterofermentative하며 젓산, 초산등의 유기산과 ethanol을 생성하고 CO<sub>2</sub>를 발생하며 혐기적 조건을 만든다. 한편 *Streptococcus*는 발효초기에 활발히 자라고 *Pediococcus*는 중기에 활발하다. *Lact. plantarum*은 초기부터 꾸준히 증가하는데 이 균은 homofermentative하며 젓산을 대량 생산하고 발효 말기까지 왕성하게 번식하여 산패시에 최고 성장을 나타낸다. 흥미로운 것은 김치 제조시 발효 주유산균(*L. plantarum*, *L. brevis*, *P. cerevisiae*, *Leu. mesenteroides*)을 starter로 이용하여 발효를 촉진하고 품질을 증가시키는 연구도 진행되고 있다.<sup>9)</sup>

<sup>10)</sup>

### 김치의 영양가

김치의 영양학적 역할을 보면 인체에 필요한 무기질의 급원이 되며 셀룰로즈 등의 식이섬유소는 변비를 예방하는 효과도 갖는다. 무엇보다도 채소류가 부족했던 겨울철에 비타민의 급원이 되고 특히 비타민 C의 함량이 많고, 고춧가루, 잣, 무우청, 파, 마늘 등의 녹채가 많이 섞이면 β-carotene의 좋은 급원이 된다. 마늘의 allicin은 비타민 B<sub>1</sub>의 흡수 및 체내 보유를 효과있게 하며 비타민 C, β-carotene, 마늘 및 섬유소 등은 항돌연변이 및 항암효과가 있는 것으로 보고되어 있다.<sup>5,7)</sup> 김치의 유산균수는 잘익은 김치(5℃에서 3주 숙성)에서 10<sup>7-8</sup>/ml로 요구르트내의 젓산균량(원액) 10<sup>7</sup>이상/ml<sup>10)</sup>와 비슷한 양으로 대장 내에

서 다른 유해균의 성장을 억제하며 정장작용 및 항발암작용<sup>12,13)</sup>에 큰 효과를 가진다 하겠다. 그리고 김치에 첨가하는 동물성 재료인 젓갈류, 생선류, 육류, 패류 등은 양질의 단백질원으로도 효과를 갖는다. 숙성직기에는 여러가지 유기산, 즉 젖산, 사과산, 초산, 옥살산, 시트르산 등, 그리고 알콜 및 에스테르 등을 생산하므로 구미와 식욕을 증진한다. 배추김치의 예로 그 영양가를 보면 가식부 100g 당, 에너지 32kcal, 수분 88.8%, 단백질 2.2g, 지질 0.5g, 당질 4.7g, 섬유소 0.7g, 회분 3.1g, Ca 45mg, 인 28mg, 철 0.4mg, 비타민 A 210 IU, 비타민 B<sub>1</sub> 0.05mg, 비타민 B<sub>2</sub> 0.08mg, 니아신 0.5mg, 비타민 C 21mg 등이다.<sup>14)</sup>

## 질산염, 아질산염 및 니트로소아민

### 질산염과 아질산염

채소류 및 근채류는 질산염 함량이 높는데 특히 비트, 셀러리, 시금치, 상추, 부로커리, 배추, 커리후러위가 많고 어떤 시료는 2000ppm 까지 검출<sup>15)</sup>되고 있다. 식물체에서 질산염의 함량은 시비량, 생육시기, 식물체의 부위, 저장 및 가공조건, nitrite reductase의 활성도에 따라 차이가 있는데, 아질산염은 재배조건에 따른 차이가 별로 없으며 가공저장 과정에서 미생물에 침해를 받았거나 육가공품과 같이 인위적으로 첨가하지 않으면 함량이 극히 낮다.<sup>16)</sup> NO<sub>3</sub>는 정상인에서 독성을 나타내지 않으며 빠르게 뇨로 배설되지만 어떤 조건에서, 즉 식품이나 체내에서(타액, 소화관에 존재하는 nitrifying 세균) NO<sub>3</sub>는 화학적으로 활성이온인 NO<sub>2</sub>로 환원된다.

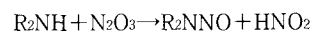
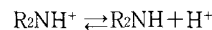
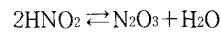
한편 NO<sub>2</sub>는 헤모그로빈의 ferrous(Fe<sup>++</sup>)를 ferric form(Fe<sup>+++</sup>)으로 산화시켜 metHb으로 전환시켜 methemoglobinemia를 발생시킨다.<sup>17)</sup> MetHb은 산소를 가역적으로 결합 못하므로 결국 산소 전달에 문제가 생겨 무산소증으로 사망하는데 주로 유아들에게 많이 발생된다고 보고되어있다.<sup>18)</sup> 그리고 NO<sub>2</sub>는 NO<sub>3</sub>와는 달리 반응성이 매우 큰데, 낮은 pH에서 protonated form인 nitrous acid(pKa=3.4)로 되어있다. Nitrous acid는 nitrosating agent와 oxidizing agent로 반응하는데 이때 2급과 3급 아민류들과 반응하여 NA를 생성한다. 그러므로 NO<sub>2</sub>는 체내에서 여러 물질과 반응하여 독성을 나타낼 수 있으며 식품에서는 좋지

않은 생성물을 만들게 된다.<sup>19)</sup>

### 니트로소아민

니트로소아민은 dialkyl NA, cyclic NA과 acylalkyl NA 또는 nitroguanidines등을 포함한 nitrosoamides로 나눌 수 있다. Cyclic NA로는 N-nitrosopiperidine과 N-nitrosopyrrolidine으로 식품에서 발견되며 가장 흔한 dialkyl NA은 dimethyl-, diethyl NA(DMN, DEN)으로 식품에서 쉽게 발견된다. Alkyl group 또는 여러 dialkyl NA은 암을 일으키는데<sup>18)</sup> 암 중에서 특히 위암과 식도암은 NA와 식품에서의 NO<sub>3</sub>와 NO<sub>2</sub>로부터 형성되는 nitroso 화합물에 의한다고 알려져있다.<sup>20,21)</sup> NO<sub>2</sub>는 반응성이 크고 흡수가 빨리 되므로 정상 성인의 위에서는 NO<sub>2</sub>함량이 낮다. 위의 pH가 높으면(pH>5) 미생물이 NO<sub>3</sub>를 환원시켜 NO<sub>2</sub> 양이 많아지고 낮으면 NO<sub>2</sub> 양이 적어진다. 이렇게 많아진 NO<sub>2</sub>는 pH가 적당하지 않아도 NA를 형성하게 된다. 즉 과량의 소금섭취가 원인이라고도 추측되는데<sup>22)</sup> 이는 위의 위축증과 무염산증을 일으키는 원인이 되며 이 조건이 위내에서 세균을 많이 자라게하여 NO<sub>3</sub>를 NO<sub>2</sub>로 환원하게 되고 더 많은 N-nitroso 화합물을 만든다.<sup>23)</sup>

NA는 체내외에서 형성될 수 있으며 주전구물질은 여러 아민류와 amides와 NO<sub>2</sub>이다.<sup>24)</sup> NA는 NaNO<sub>2</sub>와 2급 아민이 약산성조건(최적 pH=3.4)에서 생성될 수 있다. 이 조건에서 주요 nitrosating agent는 nitrous acid의 anhydride 인 N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이다. 대부분의 2급 아민이 N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>과 함께 반응하는 속도는 N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>형성 속도보다 훨씬 느리다. Nitrous acid의 2 moles이 N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 1 mole을 생산하는데 사용되기 때문에 반응 kinetic은 NO<sub>2</sub> 농도에 의존하는 2차 반응을 보여준다. 즉,



$$\text{Rate} = K(\text{R}_2\text{NH})(\text{HNO}_2)^2 \text{ 라고 할수있다. }^{19)}$$

NO<sub>2</sub>와 아민류 간의 니트로소화반응은 산성하에서 일어나지만 적당한 촉매가 있으면 중성 및 알칼리성에서도 진행된다. 즉, formaldehyde, chloral같은 aldehyde류, 장내세균 및 에탄올, 포도당, 설탕같은 알콜성 OH기를 갖는 물질은 촉매 작용이 있다고 알려져 있다.<sup>25)</sup>

이러한 NA의 형성을 방지하는 가장 좋은 방법은

반응물들의 농도를 반응계에서 미리 감소시키는 것이다. 가장 많이 알려진 NA 생성 저해제는 비타민 C인데 비타민 C는 NO<sub>2</sub>와 빠르게 반응하여 nitric oxide와 dehydroascorbic acid가 되며 비타민 C는 NO<sub>2</sub> 존재시 서로 경쟁하여 NA형성을 위한 이 반응물의 이용도를 감소시킨다.<sup>26)</sup> 비타민 C는 90% 이상 DMN 및 다른 NA형성을 감소시키나 NA가 형성된 후에는 tumor의 induction을 저해하지는 못한다.<sup>18)</sup> 또다른 NA 생성 저해제로는 gallic acid, sodium (bi)sulfate, tannic acid와 cystein과 2-mercaptoethanol, NADH 등이다.<sup>26,27)</sup> 이 때 gallic acid는 pH 3에서는 비타민 C보다 저해능력이 훨씬 크며<sup>28)</sup> α-tocopherol도 비타민 C와 같이 작용하면 비타민 C 단독보다 훨씬 저해능이 증가한다.<sup>28,29)</sup> 비타민 C는 in vivo와 in vitro에서 NO<sub>2</sub>와 amines으로부터 carcinogenic N-nitroso 화합물의 형성을 방지하며 2개의 미리 형성된 N-nitroso 화합물인 MNNG와 DMN의 돌연변이 유발성을 저해한다.

30, 31)

### 김치재료중 질산염, 아질산염 및 2급 아민 함량

김치내의 니트로소아민 생성 가능성 때문에 김치체 조시 사용되는 재료들의 NO<sub>3</sub>와 NO<sub>2</sub> 함량을 측정 한 연구가 많이 보고되어 있다.<sup>4,5,32-37)</sup> 김치의 주재료인 배추의 NO<sub>3</sub> 함량은 867ppm<sup>32)</sup>, 1573ppm<sup>36)</sup>, 790~860ppm<sup>5)</sup>, 55~441ppm<sup>35)</sup>, 157~2500ppm<sup>4)</sup>, 172ppm<sup>33)</sup> (즉, 55~2500ppm)으로 보고되어 있으며 배추 부위별로 차이를 비교해 보았는데 속부분이 202~289ppm 그리고 겉부분은 342~682ppm이 함유되어 있었고<sup>34,36,37)</sup>, 배추잎은 198ppm 줄기부분은 511~578ppm으로 속부분 보다는 겉부분, 잎보다는 줄기 부분이 NO<sub>3</sub> 함량이 높다.

한편 마늘의 NO<sub>3</sub> 함량은 2.9<sup>5)</sup>, 26.4<sup>32)</sup>, 35.1ppm<sup>36)</sup>이었고 고추가루는 17.7<sup>5)</sup>, 17.6<sup>32)</sup>, 4.1ppm<sup>36)</sup>로 보고되어 있다. 생강에서는 20.4<sup>5)</sup>, 8.4ppm<sup>32)</sup>이 측정되었으며, 소금은 0.32~0.68ppm<sup>5)</sup>이고 새우젓은 3.5~9.4ppm, 멸치젓은 0.7~21.1ppm, 여러 젓갈류는 0.7~13.8ppm<sup>36)</sup>의 NO<sub>3</sub>를 함유한다. 그래서 부재료는 0.32~35.1ppm의 NO<sub>3</sub>를 함유하여 배추에 비해 아주 적은 양이다.

김치재료중 NO<sub>2</sub>함량은 일반적으로 대단히 낮았는

데, 배추는 0.13~0.15ppm<sup>5)</sup>, 0.8~2.4ppm<sup>34)</sup>, 0~0.56ppm<sup>35)</sup>, 흔적량 또는 검출되지 않았다는 보고가 많다.<sup>4,32,33,36)</sup> 마늘에서도 NO<sub>2</sub>는 검출되지 않거나<sup>32,33,36)</sup> 0.14ppm<sup>5)</sup>이 측정되었고 고추가루 및 생강에서도 검출되지 않거나<sup>32,33,36)</sup> 0.55 및 0.42ppm을 나타내었다.<sup>5)</sup> NO<sub>2</sub>는 소금에서도 검출되지 않았거나 0.07ppm<sup>5)</sup>이었고 젓갈류에서도 검출되지 않거나 흔적량 검출되었다.<sup>4,32,33,36)</sup> 이런 결과로부터 NO<sub>2</sub>량은 김치 재료에서 거의 측정되지 않는 것으로 판단된다.

김 등은<sup>32)</sup> 김치 재료중 존재하는 2급아민량을 측정하였는데 배추에 7.0ppm, 고추가루 33.7, 마늘 3.5, 생강 3.9, 멸치젓 35.0, 새우젓 40.5, 22.5<sup>33)</sup>, 황새기젓 41.0ppm이었으며 젓갈류에 대체적으로 많았다. 결국 김치재료중 특히 배추에 NO<sub>3</sub> 함량이 높았지만 NO<sub>2</sub>는 미량이거나 검출되지 않았으며 2급아민도 고추가루 및 젓갈류들에 다소 함유되어 있다.

### 김치 발효중 질산염, 아질산염 및 니트로소아민 함량 변화

김치를 담구었을때 NO<sub>3</sub>는 생배추에서 측정된 양보다 대조김치는 68%, 젓갈김치는 57%로 감소되었다.

<sup>5)</sup> Fig. 1에서 보듯이 NO<sub>3</sub>량은 발효 초기에 대조김치

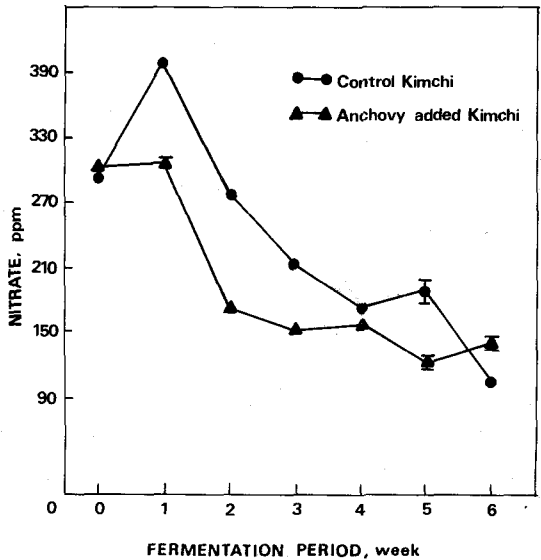


Fig. 1. Changes in nitrate content in control Kimchi and anchovy added Kimchi during fermentation at 5°C. <sup>5)</sup>

에서는 292ppm이었는데 6주째(5℃에서 발효)에는 102ppm으로 감소했으며 젓갈김치는 300ppm에서 139ppm으로 감소하였다. 양과 권도<sup>33)</sup> 김치류의 NO<sub>3</sub>는 담금초기에 27ppm(오이김치)~170ppm(동치미)로 각 원료에서의 NO<sub>3</sub>함량보다 낮으며 전체적으로 숙성후기에는 감소하였다고 보고하였다.

김치 숙성 기간중 NO<sub>3</sub> 함량은 260~490ppm이었고 숙성 3주째는 최소량으로 감소하였고<sup>30)</sup> 깍두기, 배추김치, 열무김치는 담금직후 410, 1175, 1056ppm 이었는데 24일후 각각 162, 528, 452ppm으로 감소하였으며<sup>30)</sup> 젓갈을 김치담금시 첨가하든 안하든 NO<sub>3</sub>는 발효기간중 계속 감소하였다고 했다.<sup>4)</sup> 또한 권<sup>40)</sup>은 시판 김치류 10종에서 NO<sub>3</sub>함량을 측정하였는데 그 양은 35~92ppm이었다. 이러한 NO<sub>3</sub> 감소 현상은 김치숙성과정중 미생물이나 재료들로부터의 NO<sub>3</sub> reductase 활성 증가 때문이라고 생각된다.<sup>5,33)</sup>

한편 김치 숙성중 NO<sub>2</sub> 함량변화를 보면 대조김치는 발효 1주째 0.1ppm으로 감소한후 증가하였고 5주에 1.6ppm으로 최고치를 나타내었고 6주째 0.5ppm으로 다시 감소하였다. 젓갈김치에서도 비슷한 경향을 보였으며 6주째 0.6ppm<sup>3)</sup>으로 측정되었다(Fig. 2). 이와 우<sup>30)</sup>는 숙성 초기에서는 NO<sub>2</sub>를 측정할 수 있었지만 숙성 후기에는 검출되지 않았다고 하였으며 시판 김치류 10종 및 김장 김치에서 NO<sub>2</sub> 함량은 0.

25~0.68ppm<sup>40,41)</sup>으로 측정되거나 한계미만 및 검출되지 않았다고 하였다.<sup>4)</sup> NO<sub>2</sub> 함량이 다소 높게 측정된 경우는 깍두기, 배추김치, 열무김치에서 3.7~4.1ppm<sup>30)</sup> 또는 최고량이 0.98(오이김치)~7.1ppm(배추김치C)<sup>33)</sup>이었는데 숙성하여 산도가 증가하면 대부분 소실되었다고 하였다. 그러나 뚜렷한 사실은 NO<sub>3</sub>의 감소와 NO<sub>2</sub>의 검출량과 정량적인 관계가 성립되지 않고 측정된 NO<sub>2</sub>량이 상당히 적으며 대부분이 소실되는 점이다. 이러한 NO<sub>2</sub>의 소실은 김치계 내의 비타민 C의 저해효과라고도 생각되며<sup>3)</sup>, pH 5를 한계로 그 이하에서는 NO<sub>2</sub>가 휘산<sup>42)</sup>되기 때문이며, pH 저하로 녹황색 채소류의 후라보노이드류에 의한 NO<sub>2</sub>의 소거능 증가 또는 산성 조건에서 NO<sub>2</sub>는 아미노산과 반응하여 질소가스를 생성시키는 등<sup>32)</sup>의 요인에 의한 것이라고 추정되며 이로부터 김치계에서는 NO<sub>2</sub>의 생성 가능성은 거의 없다고 사료된다.

한편 김치 내의 2급 아민량은 젓갈김치의 경우 숙성 초기에 약간 증가하다가 숙성기간중 3.3~4.2ppm이었으며 후기에는 감소하였고 대조김치에서는 0.4~0.6ppm으로 측정되었다.<sup>33)</sup> 임 등<sup>41)</sup>은 김장김치에서 0.53~0.55ppm의 2급 아민이 소량 검출되었다고하였지만 김 등<sup>32)</sup>은 젓갈김치 숙성중 2급 아민류(주로 DMA)가 현저히 증가하여 숙성 60일 후는 20~25ppm 검출되었다고 보고하였다. 2급 아민은 주로 젓갈류를 첨가하면 증가하지만 일반 김치에서는 그 함량이 대단히 낮은 것으로 생각된다.

김치 숙성중 생성된 니트로소아민의 함량을 보면 검출한계 미만 또는 흔적 정도였는데 미량의 NDMA가 검출되었으며 NPYR과 NDEA는 전혀 검출되지 않았다.<sup>32)</sup> 최근의 연구 결과를 보면(Table 1) NDMA는 발효 3주까지는 생성되지 않았으며 숙성

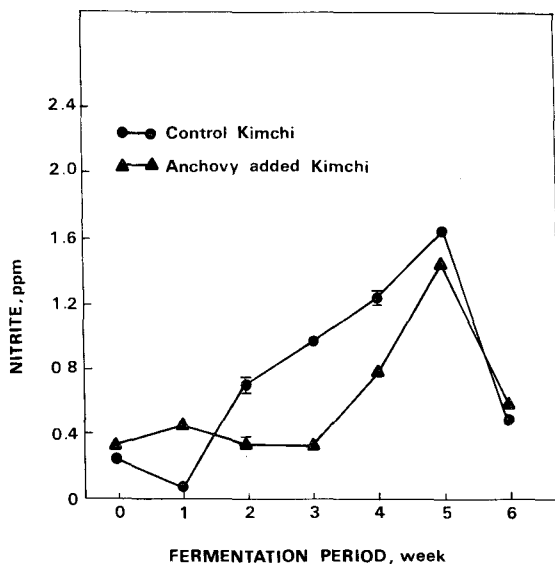


Fig. 2. Changes in nitrite content in control Kimchi and anchovy added Kimchi during fermentation at 5°C.<sup>5)</sup>

Table 1. Changes in the contents of N-nitrosodimethylamine during Kimchi fermentation at 5°C\* (unit : ppb)

| Fermentation time (week) | Control Kimchi | Anchovy added Kimchi |
|--------------------------|----------------|----------------------|
| 0                        | ND**           | ND                   |
| 1                        | ND             | ND                   |
| 2                        | ND             | ND                   |
| 3                        | ND             | ND                   |
| 4                        | ND             | 0.010                |
| 5                        | 0.016          | 0.028                |
| 6                        | 0.022          | 0.044                |

\* See the reference number 5

\*\* Not detected

말기에 미량 검출되고 6주 발효의 젓갈김치에서 최고량인 0.044ppb가 검출되었을 뿐이다.<sup>5)</sup> 그러나 이 등<sup>43)</sup>은 일반김치에 멸치젓을 첨가한 김장김치를 5°C에서 25일간 숙성시켰을 때 0.15ppm의 NDMA가 검출되었다고 하였다. 결국 김치계에서는 주원료인 배추나 무우가 NO<sub>3</sub>함량이 높고 김치 숙성중 상당량이 NO<sub>2</sub>로 환원되며 젓갈류로부터 2급 아민이 공급되고 pH가 낮아도 NA 생성은 거의 일어나지 않는다고 생각된다. 이는 NO<sub>2</sub> 함량이 크게 낮아지기 때문인 것으로 사료된다.<sup>5,32)</sup> 미량의 NDMA를 생성한 젓갈김치 시료를 Ames 돌연변이 유발실험 (rat S9, hamster S9 이용) 하였지만 NDMA가 나타낼 수 있는 돌연변이 유발성은 전혀 관찰되지 않았다.<sup>5)</sup>

### 김치재료와 김치의 (항)발암 가능성

Wakabayashi 등<sup>44)</sup>은 일본인들이 많이 먹는 절임 배추에서 신선한 배추 및 염장 배추의 물 추출물은 mutagenic하지 않았지만 NO<sub>2</sub>를 처리하면 mutagenicity를 나타낸다고 하였다. 염장 배추보다 신선한 배추 추출물이 S9 mix 없이 TA 100에 대해 mutagenic 하였는데 3개의 indole 화합물이 mutagen들의 nitrosatable precursor로 동정되었다. 즉 indole-3-acetonitrile, 4-methoxyindole-3-acetonitrile과 4-methoxyindole-3-carboxaldehyde였는데 이중 indole-3-acetonitrile의 nitrosated mutagen은 1-nitrosoindole-3-acetonitrile<sup>45)</sup>로 확인되었다.

Joossens과 Kesteloot<sup>29)</sup>는 위암의 위험인자는 소금, 절임식품, 고탄수화물식품 등이라 하였고 예방인자는 신선한 채소, PUFA, 섬유소, 비타민 C 등이라고 하였다. 특히 소금이 위험인자 중에 있는데 Takahashi 등<sup>46)</sup>은 MNNG와 동시에 소금을 20일간 쥐에 투여하면 종양의 발생 및 크기가 40일 후에 크게 증가하였다고 하였는데 MNNG를 투여한 후 소금을 처리하면 종양발생이 증가하지 않는다고 하였다. 그래서 소금은 발암물질과 함께 있으면 다소 발암성을 도와주는 역할을 하는 것으로 추정된다. 고염도의 김치 (10~11% 소금)에서도 소금으로 인한 다소의 comutagenic 효과가 관찰되었는데 박 등<sup>47)</sup>은 정상염 김치 (3% 소금)는 관계가 없었지만 고염 김치 추출물은 MNNG와 같이 처리했을 때 comutagenicity를 나타내었고 이는 다량의 소금이 원인물질<sup>48)</sup>임을 알 수 있었

다.

미량의 니트로소아민(주로 NDMA)이 생성된 김치를 분획하여 Ames mutagenicity 실험을 한 결과 대조 및 젓갈김치 추출물들의 revertant 수가 spontaneous와 비슷하게 나타나 김치속의 NDMA 또는 다른 돌연변이 유발 가능성이 있는 물질은 전혀 없는 것으로 확인되었다.<sup>5)</sup> 따라서 김치에서는 NDMA의 생성 가능성이 거의 없으며 NO<sub>2</sub> 함량이 미량이며, 김치계의 보호작용에 의해 니트로소아민 생성에 대한 우려는 없다고 판단된다. 그러나 과도한 소금은 해로울 수 있으므로 너무 짜게 김치를 담는 것은 피하는 것이 바람직하다고 하겠다.

한편 Hirayama<sup>48)</sup>는  $\beta$ -carotene, 비타민 C, minerals과 식이섬유소가 풍부한 녹색 채소류는 위암을 비롯한 많은 종류의 암발생을 감소시켜 준다고 하였다. 김치의 재료중 항돌연변이 및 항암효과가 널리 알려진 영양소는 비타민 C<sup>49,50)</sup>와  $\beta$ -carotene<sup>48,51,52)</sup>이다. 특히 고추가루는 비타민 C와  $\beta$ -carotene을 다량 함유하고 있으나 매운성분 capsaicin 때문에 돌연변이 유발 가능성이 있다고 생각되지만, capsaicin은 돌연변이 유발성이 전혀 나타나지 않았으며 오히려 aflatoxin B<sub>1</sub>에 대해 고추가루 추출물은 항돌연변이 효과가 있는 것으로 관찰되었다.<sup>53)</sup> 또한 마늘은 MNNG와 aflatoxin B<sub>1</sub>에 대해 돌연변이 유발 억제 효과가 있었으며 사람의 HT-29 결장암 세포의 성장을 크게 저해하는 효과도 있었다.<sup>54)</sup> 그리고 이때 크로로포름 분획물에서 methyl linoleate가 주요 항돌연변이 물질로 동정되었다.<sup>55)</sup> 흥미롭게도 최<sup>56)</sup>는 3주 발효 김치 추출물에서 사람의 결장암 세포 (HT-29)의 성장을 30~40% 감소시키는 효과를 관찰한 바 있다. 그리고 김치내에 다량의 젖산균은 정장작용 뿐 아니라 항암 효과가 있는 것으로 알려져 있으므로<sup>12,13)</sup> 김치가 가지고 있는 이러한 항암효과에 대한 연구가 앞으로 더 많이 진전될 필요가 있다고 하겠다. 그리고 니트로소아민의 오염은 김치계에서 일어나지 않는 것으로 판단되나 김치계에서 NO<sub>2</sub>의 파괴기작이 어떠한가에 대한 자세한 후속 연구는 더 필요하다고 하겠다.

### 결 론

김치는 이제 한국을 대표하는 식품으로 세계적으로 널리 알려지게 되었다. 그런데 채소류에 많은 NO<sub>3</sub>,

젓갈류로부터 유래된 2급 아민, 낮은 pH, 미생물들에 의한 NO<sub>3</sub>가 NO<sub>2</sub>로의 전환 등으로 김치계에서 니트로소아민 생성을 우려해 왔었다. 김치재료 중 NO<sub>3</sub>량은 많다고 하겠으나 NO<sub>2</sub> 함량은 미량이었으며 김치 숙성전에 이미 이들의 함량은 감소하였고 발효 기간을 통해서도 NO<sub>3</sub>량은 크게 감소하였다. NO<sub>2</sub>는 NO<sub>3</sub>의 감소와 비례하여 증가하지 못하고 김치 발효 중 미량, 또는 흔적 정도의 양으로 나타나 김치내의 비타민 C, 아미노산, 후라보노이드 등의 저해제에 의한 NO<sub>2</sub>의 제거와 이로부터 니트로소아민 생성 저해현상이 있는 것으로 나타났다. 생성된 니트로소아민도 주로 NDMA 정도로 그 양은 너무 소량이어서 전혀 돌연변이 유발 효과는 없었다. 김치 내에서 NA 생성은 NO<sub>2</sub> 양이 충분하다면 일어날 가능성이 있으나 이때 비타민 C 등 김치계의 다른 물질들이 NO<sub>2</sub>의 제거에 매우 중요한 일을 담당하는 것 같다. 그리고 김치내에는 오히려 암을 예방할 수 있는 비타민 C, β-carotene, 섬유소, 젓산균 등이 충분하므로 항암의 효과도 기대할 수 있겠다. 그러나 너무 짜게 담은 김치, 또는 젓갈류를 지나치게 많이 첨가하는 것 등은 지양할 필요도 있겠다.

문 헌

1. 최홍식, 이정민 : 김치관련 연구문헌의 분류분석 및 김치연구의 동향. 부산대학교 가정대학 연구보고, 17, 11(1991)
2. 조재선 : 한국 전통 발효식품 연구의 현황과 전망 논문집, 2. 김치류, 한국산업미생물학회, 한국식문화학회, 한국식품과학회 공동주최 심포지움, p. 13(1988)
3. 조재선 : 한국 발효식품 연구, 김치류. 기전연구사, p. 91(1980)
4. 구영조, 최신량 : 김치의 과학기술, 한국 식품개발 연구원, p. 9(1990)
5. 최선미 : 김치발효중 Nitrate와 Nitrite 함량변화와 N-Nitrosodimethylamine 생성. 부산대학교 대학원 석사학위 논문(1991)
6. 이기열, 이양자, 박영심, 윤교희, 김병수 : 한국인의 식이섭취와 암유발의 관계에 관한 연구. 한국영양학회지, 18, 301(1985)
7. 김소희 : 김치 성분의 보물연변이유발 및 항돌연변이 효과. 부산대학교 대학원 박사학위논문(1991)
8. 김호식, 황규찬, 이계호 : 김치발효중 세균의 동적 변화에 관한 연구. 원자력논문집, 6, 112(1966)
9. 이신호, 김순동 : Starter 첨가가 김치의 숙성에 미치는 효과 한국영양학회지, 17, 342(1988)
10. 최신양, 이신호, 구영조, 신동화 : Starter를 이용

한 숙성 발효 김치의 제조. 산업미생물학회지, 17, 403(1989)

11. 정동효 : 발효와 미생물 공학. 선진문화사, p. 340(1989)
12. Kato, I., Kobayashi, S., Yokokura, T. and Mutai, M. : Antitumor activity of *Lactobacillus casei* in mice. *Gann*, 72, 517(1981)
13. Hosono, A., Wardojo, R. and Otani, H. : Inhibitory effect of lactic acid bacteria from fermented milk on the mutagenicities of volatile nitrosamines. *Agric. Biol. Chem.*, 54(7), 1639(1990)
14. 식품성분표 : 농촌진흥청, 농촌영양개선연수원, 제4 개정판(1991)
15. Wite, J. W. : Relative significance of dietary sources of nitrate and nitrite. *J. Agric. Food Chem.*, 23, 886(1975)
16. 권태영 : 오이 즙액의 발효 과정에서 질산염과 아질산염의 변화. 전주대학교 논문집, 13, 769(1984)
17. Swann, P. F. : The toxicology of nitrate, nitrite and N-nitroso compounds. *J. Sci. Fd. Agric.*, 26, 1761(1975)
18. Concon, J. M. : *Food toxicology, part A: Principles and concepts*. Marcel Dekker, Inc., New York, p. 628(1988)
19. Archer, M. C. : Hazards of nitrate, nitrite, and N-nitroso compounds in human nutrition. In "Nutritional toxicology" Vol. 1, Hath cock, J. W. (ed.), Academic Press, New York, p. 327(1982)
20. Hartman, P. E. : Nitrates and nitrites: Ingestion, pharmacodynamics, and toxicology. In "Chemical mutagens" In de Serres F. J. and Hollaender, A. (eds.), Vol. 7, Plenum, New York, p. 211(1982)
21. Hartman, P. E. : Review : Putative mutagens and carcinogens in foods. I. Nitrate/nitrite ingestion and gastric cancer mortality. *Environ. Mutagenesis*, 5, 111(1983)
22. Joossens, J. V. and Kesteloot, H. : Salt and stomach cancer. In "Gastric carcinogenesis", Reed, P. I. and Hill, M. J. (eds.), Elsevier Science Publishers, Amsterdam, p. 105(1988)
23. Correa, P., Haenszel, W., Cuello, C., Tannenbaum, S. and Archer, M. : A model for gastric cancer epidemiology. *Lancet*, 11, 58(1975)
24. Mirvish, S. S. : Formation of N-nitroso compounds : Chemistry, kinetics, and in vivo occurrence. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 31, 325(1975)
25. 김성열, 강국희, 박동기 : 식품화학 특론 -식품성분간 상호작용-. 유한문화사, p. 316(1985)
26. Mirvish, S. S. : Kinetics of N-nitrosation reactions in relation to tumorigenesis experiments with nitrite plus amines or ureas. In "N-nitro compounds", Bogovski, P., Preussmann, R. and Walker, E. A. (eds.), International Agency for Research on Cancer, Lyon(1972)

27. Gray, J. I. and Dugan, L. R. : Inhibition of N-nitrosamine formation in model food systems. *J. Food Sci.*, **40**, 981(1975)
28. 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 nitrosamins in fried bacon by the use of cure-solubilized  $\alpha$ -tocopherol. *J. Agric. Food Chem.*, **26**, 653 (1978)
29. Mergens, W. J., Kamm, J. J., Newmark, H. L., Fiddler, W. and Pensabene, J. : Alpha-tocopherol : Uses in preventing nitrosamine formation. In "Environmental aspects of N-nitroso compounds", Walker, E. A., Castegnaro, M., Gričič, L. and Lyle, R. E. (eds.), International Agency for Research on cancer scientific publication No. 19, Lyon, France, p.199(1978)
30. Guttenplan, J. B. : Inhibition by L-ascorbate of bacterial mutagenesis induced by two N-nitroso compounds. *Nature*, **268**, 368(1977)
31. Marquardt, H., Rufino, F. and Weisburger, J. H. : Mutagenic activity of nitrite-treated foods: human stomach cancer may be related to dietary factors. *Science*, **196**, 1000(1977)
32. 김주현, 이용호, 河端俊治, 石橋亭, 遠藤隆和, 松居正己 : 김치 숙성중 N-nitrosamine의 생성 요인에 관한 연구. 한국영양식량학회지, **13**, 291(1984)
33. 양희천, 권유중, : 각종 김치 재료와 김치 숙성중 아질산염 및 아질산염에 관한 연구. 전북대학교 농대 논문집, **13**, 111(1982)
34. 김장양, 천석조, 박영호 : 과일·채소류의 질산염 및 아질산염 함량. 부산수산대학 연구보고, **24**, 129(1984)
35. 신광순, 남궁석 : 채소 및 과일 중 질산염과 아질산염의 축적에 관한 연구. 한국영양학회지, **10**, 299(1977)
36. 이용호, 김세권, 전중균, 정숙현, 차용준, 김수현, 김경삼 : 시판 것갈류와 채소류 중의 질산염 및 아질산염 함량. 한수지, **15**, 147(1982)
37. Hada, A. and Ogata, K. : Nitrate and nitrite contents in pickles of some vegetables. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, **26**, 6(1979)
38. 이선화, 우순자 : 배추김치 숙성중 일부 첨가재료가 질산염, 아질산염 및 vitamin C 함량에 미치는 영향. 한국식문화학회지, **4**, 161(1989)
39. 남궁석 : 김치류 저장중 pH 및 질산염과 아질산염 함량의 변화. 서울보건전문대학 논문집, **2**, 71(1982)
40. 권혁희 : Nitrosamine에 관한 연구(제1보). 한국영양학회지, **7**, 193(1974)
41. 임창국, 윤명조, 권숙표 : 식품중의 Nitrosamine에 관한 연구. 제1보 일상식품중의 제2급 아민과 아질산염의 분포. 한국식품과학회지, **5**, 169(1973)
42. 김미성, 고무석, 권태영 : 재래 간장덧 숙성중 식염 농도와 nitrate 함량에 따른 nitrosamine 관련 물질의 변화. 한국영양식량학회지, **14**, 329(1985)
43. 이태규, 권태영, 양희천 : High pressure liquid chromatography에 의한 김치중의 nitrosodimethylamine의 검출. 전주우식대 논문집, **5**, 729(1983)
44. Wakabayashi, K., Nagao, M., Ochiai, M., Tahira, T., Yamaizumi, Z. and Sugimura, T. : A mutagen precursor in Chinese cabbage, indole-3-acetonitrile, which becomes mutagenic in nitrite treatment. *Mutat. Res.*, **143**, 17(1985)
45. Wakabayashi, K., Nagao, M., Tahira, T., Saito, H., Katayama, M., Marumo, S. and Sugimura, T. : 1-nitrosoindole-3-acetonitrile, a mutagen produced by nitrite treatment of indole-3-acetonitrile. *Proc. Japan Acad.*, **61B**, 190(1985)
46. Takahashi, M., Kokubo, T., Furukawa, F., Kurogawa, Y., Tatematsu, M. and Hayashi, Y. : Effect of high salt diet on rat gastric carcinogenesis induced by N-methyl-N'-nitro-N-nitrosoguanidine. *Gann*, **74**, 28(1983)
47. 박건영, 김소희, 서명자 : *Salmonella* assay system에서 고염도 김치의 보들연변이 유발성. 부산대학교 가정대학 연구보고, **16**, 45(1990)
48. Hirayama, T. : Nutrition and cancer -A large scale cohort study-, In "Genetic toxicology of the diet", Knudsen, I. (ed.), Alan R. Liss, Inc., New York, p.299(1986)
49. Park, K. Y., Kweon, M. H., Baik, H. S. and Cheigh, H. S. : Effect of L-ascorbic acid on the mutagenicity of aflatoxin B<sub>1</sub> in the *Salmonella* assay system. *Environ. Mutagens Carcinogens*, **8**, 13(1988)
50. Cameron, E., Pauling, L. and Leibovitz, B. : Ascorbic acid and cancer : A review. *Cancer Res.*, **39**, 663(1979)
51. Peto, R., Doll, R., Buckley, J. D. and Sporn, M. B. : Can dietary beta-carotene materially reduce human cancer rates. *Nature*, **290**, 201(1981)
52. Wolf, G. : Is dietary  $\beta$ -carotene an anticancer agent ?, *Nutrition Rev.*, **40**, 257(1982)
53. 김소희, 박건영, 서명자 : *Salmonella* assay system에서 고추가루에 의한 aflatoxin B<sub>1</sub>의 돌연변이유발 저해효과. 한국영양식량학회지, **20**, 156(1991)
54. 박건영, 김소희, 서명자, 정혜영 : 마늘의 돌연변이유발 억제 및 HT-29 결장암 세포의 성장 저해효과. 한국식품과학회지, **23**, 370(1991)
55. Kim, S. H., Kim, J. O., Lee, S. H., Park, K. Y., Park, H. J. and Chung, H. Y. : Antimutagenic compounds identified from the chloroform fractions of garlic (*Allium sativum*). *J. Korean Soc. Food Nutr.*, **20**, 253(1991)

(1992년 1월 31일 접수)