

깍두기 숙성 중 N-Nitrosamine의 생성

구경숙 · 신정혜 · 정미자 · 이수정 · 성낙주[†]
경상대학교 식품영양학과 · 농어촌개발연구소

The Formation of N-Nitrosamine during Fermentation of *Kakdugi*

Kyung-Suk Ku, Jung-Hye Shin, Mi-Ja Chung, Soo-Jung Lee and Nak-Ju Sung[†]

Dept. of Food and Nutrition, and the Institute of Agriculture and Fishery Development,
Gyeongsang National University, Chinju 660-701, Korea

Abstract

Traditional *kakdugi* prepared from salted radish by the addition of fermented shrimp or anchovy sauce along with seasonings and spices, e.g., red pepper powder, garlic or ginger, which has been examined for the formation of volatile N-nitrosamine(NA) during its fermentation at 5°C and 17°C. Changes of acidity were increased; while, those of ascorbic acid and pH were continually de-creased and besides concentrations of salt were scarcely observed during the fermentation of *kakdugi* at 5°C and 17°C. High initial levels of nitrate in radish followed by a gradual decreased in nitrate concentration, along with increasing levels of nitrite, during its fermentation. During the fermentation of *kakdugi*, NA such as N-nitrosodimethylamine(NDMA) and N-nitrosodiethylamine(NDEA) was identified; these NA in *kakdugi* that had been prepared with shrimp sauce contained in the higher levels than *kimchi* that had been prepared with anchovy sauce, and both NDMA and NDEA were detected higher levels in the fermented sample at 17°C than in the fermented sample at 5°C. In *kakdugi*, NDMA and NDEA levels were continually increased during its fermentation; its levels after 35 days fermentation at 17°C were 0.5~16.7 and 0~5.2µg/kg in added shrimp sauce sample, 0.5~8.7 and 0~4.7µg/kg in added anchovy sauce sample and 0.4~4.8 and 0~2.4µg/kg in control, respectively. The occurrence of NA such as NDMA and NDEA appeared to arise from the fermented sauce and radish used in preparation of the *kimchi*.

Key words: *kakdugi*, N-nitrosamine, nitrate, nitrite

서 론

우리 고유의 전통식품인 김치는 배추김치, 깍두기, 동치미 등 그 종류가 다양하며(1) 독특한 맛과 향기 등을 지닌 채소 발효식품으로 부식으로 가장 많이 섭취되고 있으며 밥과 어울림이 뛰어난 식품으로 평가받고 있다(2). 그러나 김치의 주원료가 되는 배추와 무는 질산염을 다량 축적할 수 있는 채소이고(3), 기호상 필수적으로 첨가되는 것갈류에는 각종 아민류가 함유되어 있어 이들의 상호반응에 의해 발암성 N-nitrosamine(NA)의 생성 가능성이 높다.

NA는 다른 발암물질에 비해 발암력이 강하고 전구물질이 식품중에 널리 분포되어 있는데(4,5) Mirvish

(6,7)가 방사선 동위원소로 표식시킨 아민을 이용한 실험에서 dimethylamine(DMA)과 아질산염이 반응하여 NA의 일종인 N-nitrosodimethylamine(NDMA)이 생성된다는 것을 밝히고, 이때 니트로소화의 최적 pH는 3.4이고 생성 속도는 DMA의 농도에 비례하며 아질산염 농도의 제곱에 비례한다고 보고한 이래로 이에 대한 연구가 활발히 진행되어왔다. Marguardt 등(8)은 사람의 위액 pH가 1~4 범위이므로 위 내에 이들 전구물질이 공존할 경우 인체 내에서 NA의 생성 가능성을 시사하기도 하였다. Scanlan(9)은 아민류나 아질산과의 반응에 적합한 pH를 2.5~3.5 범위라고 하였으며, 최적 pH를 벗어나면 NA의 생성은 급격히 줄어들지만 가열이나 formaldehyde 및 장내세균과 같은 촉매인자가 존

[†]To whom all correspondence should be addressed

재할 경우 중성이나 알칼리 조건에서도 니트로소화 반응이 진행된다고 보고하였다. 1979년 Oshima 등(10)은 체내에 흡수된 2급 아민 등이 뇨 중으로 배설되기 전에 장내에서 미생물에 의한 NA의 합성 가능성을 암시하였고 미생물이 pH 6.5 부근에서도 2급 아민의 니트로소화 반응을 촉진시킴을 확인하였다.

김치의 NA 생성 가능성은 우리나라에서 많이 발생하는 위암과 관계가 있을 것으로 추정되는데, Lee 등(11)에 의하면 우리나라 사람들의 암 발생은 섭취하는 음식과 관련지어 역학조사를 한 결과 위암 환자들이 김치를 특히 선호한다는 것이 밝혀져 있다. 김치는 숙성에 관여하는 미생물의 환원작용에 의해 질산염이 아질산염으로 전환(12), 젖산균의 증식에 의한 pH의 저하 등으로 인해 숙성과 더불어 NA의 생성 가능성은 높아지게 된다.

최근 국내에서도 김치중의 NA의 함량과 김치숙성 중 NA의 생성에 관한 연구보고가 많이 이루어지고 있으나(13-15) 분석방법이나 사용기기가 불합리하여 정확한 결과를 기대하기가 어려운 실정이며, 무를 주원료로 한 김치에 관한 연구는 의외로 적다. 본 실험에서는 무를 주원료로 하는 깍두기 김치를 제조하여, 5°C와 17°C에서 숙성시키면서 pH, 염도, 산도, 아스코르브산, 질산염과 아질산염 및 NA의 변화를 실험하였다.

재료 및 방법

재료 및 시료의 조제

김치 제조시의 무, 마늘, 생강, 고추가루, 새우젓, 멸치젓은 진주시 중앙시장에서 구입하였으며, 무는 세척하여 2×2×2cm의 크기로 썰어서 15%(w/v)의 소금에 30분간 절인 후 흐르는 물에서 2회 세척하여 1시간 동안 물빼기 하여 Table 1과 같은 조건으로 김치를 담구어 300g씩 유리병에 나누어 담아 20°C에서 24시간 예비 숙성시킨 후 5°C와 17°C에서 저장하면서 7일 간격으로 한병의 시료를 모두 취하여 균질화한 후 실험에 사용하였다.

pH, 염도 및 산도의 측정

pH는 균질하게 마쇄한 시료 10g을 취하여 pH meter로 측정하였고, 염도는 Mohr법으로, 산도는 시료 5g을 마쇄하여 증류수로 100ml로 만든 후 여과하여 얻은 여액 10ml에 1% 페놀프탈레인을 가하여 0.1N NaOH로 적정하고 젖산(%)으로 환산하였다.

아스코르브산의 정량

시료 10g에 5% methaphosphoric acid 50ml를 가하여 혼합한 후 200ml로 만들어, 원심분리(4,000rpm, 10min)한 상층액을 총 비타민 C 추출액으로 하여 hy-drazin 비색법에 따라 520nm에서 흡광도를 측정하였다.

질산염 및 아질산염질소의 정량

질산염 및 아질산염질소는 혼합 마쇄한 시료 5g에 완충용액 5ml, alumina cream 50ml와 증류수 50ml를 가해 homogenizer로 균질화한 후 증류수를 가하여 200ml로 만들어 여과한 여액을 Len Kamm 등(16)의 방법에 따라 분광광도계(Gilford Responce-Spectrophotometer)로 555nm에서 흡광도를 측정한 후 표준곡선으로부터 정량하였다.

N-nitrosamine의 분석·동정

Sung 등(17)의 방법에 따라 Fig. 1과 같이 수증기를 증류하고 이 증류물을 dichloromethane으로 추출, 농축하여 gas chromatography(GC)-thermal energy analyzer(TEA)를 이용하여 분석하였다. GC-TEA의 조건은 10% Carbowax 20M/80~100 chromosorb WHP로 충전한 칼럼을 이용하였고, He 가스의 유속은 25ml/min, injection port의 온도는 110°C, pyrolyzer 온도는 550°C, interface 온도는 200°C, 압력은 1.9 torr로 하였다.

상기 GC-TEA의 조건하에서 7종의 표준물질 [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, 8.25

Table 1. Mixed ration of material for test *kakdugi kimchi*

(g)

Materials	Groups	Control (K-1)	Addition of fermented fish sauce		
			No addition(K-2)	Shrimp(K-3)	Anchovy(K-4)
Salted radish(100%)		3,000	3,000	3,000	3,000
Red pepper powder(3%)		-	90	90	90
Garlic(2%)		-	60	60	60
Ginger(1%)		-	30	30	30
Fermented shrimp juice(10%)		-	-	300	-
Fermented anchovy juice(10%)		-	-	-	300

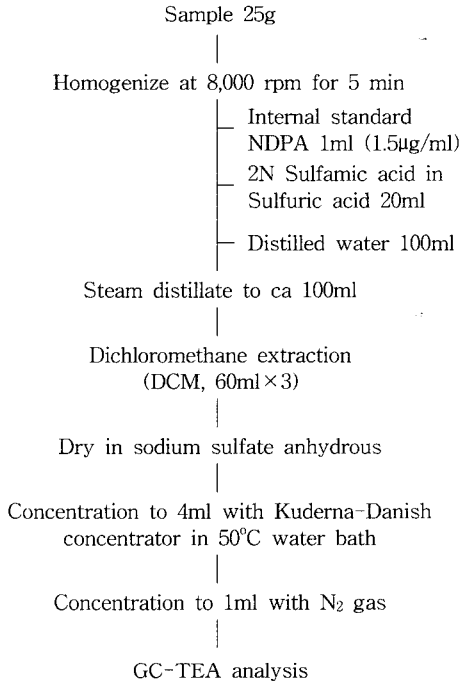


Fig. 1. Scheme to analysis of N-nitrosamines in *kak-dugi kimchi*.

µg/ml), N-nitrosopyrrolidine(NPYR, 6.83µg/ml), N-nitrosomorpholine(NMOR, 10.3µg/ml)] 혼합액을 GC-TEA에 주입하여 용출위치의 비교, co-injection 및 UV를 조사하여 동정하였다.

결과 및 고찰

재료의 성분조성

김치의 제조에 이용된 무 및 부재료의 일반성분, 질산염 및 아질산염 질소와 NA의 분석결과는 Table 2와 같다. 재료의 pH는 4.3~7.4의 범위였으며, 새우젓과 멸치젓의 염도는 각각 28.5%와 19.7%였다. 산도는 고추가루가 0.2%로 가장 낮았고 새우젓이 0.8%로 가장 높았다. 아스코르브산은 무가 17.5mg/100g, 고추가루는

105.2mg/100g으로서 다른 시료에 비하여 그 함량이 월등히 높았다. 아질산염질소는 0.2~0.4mg/kg으로 검출되었고 재료의 종류에 따라 함량에 대차를 보이지 않았으며 질산염질소는 무에서 343.3mg/kg으로 월등히 높았고 NA는 모든 재료에서 전혀 검출되지 않았다.

pH, 염도 및 산도의 변화

온도와 숙성기간에 따른 pH, 염도 및 산도의 변화는 Fig. 2~4와 같다. 소금에 절인 후 무의 pH는 5.5였으나 김치를 담구어 1일 예비발효시킨 깍두기 김치의 pH는 4.0~5.6의 범위였다. 5°C에서 저장한 시료는 숙성 14일까지, 17°C에서 저장한 시료는 숙성 7일까지 급격히 저하되었으나 그 이후부터는 완만한 변화를 보였다. 숙성 35일 후 5°C에 저장한 시료는 pH 4.3~4.8의 범위였으나, 17°C에서 저장한 시료는 3.5~3.6으로 저장 온도가 높을 때 pH가 더 큰 폭으로 산성화 되었다. 숙성 초기

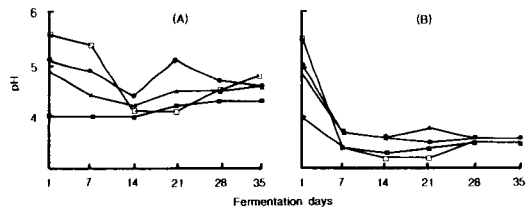


Fig. 2. Changes of pH in radish during fermentation of *kaktugi kimchi*. (A) Fermentation at 5°C (B) Fermentation at 17°C. □ K-1, ■ K-2, ▲ K-3, ● K-4

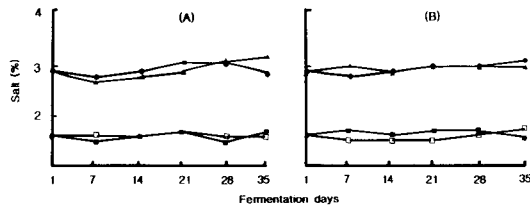


Fig. 3. Changes of salt concentration in radish during fermentation of *kaktugi kimchi*. (A) Fermentation at 5°C (B) Fermentation at 17°C. □ K-1, ■ K-2, ▲ K-3, ● K-4

Table 2. Analytical components of material for *kakdugi kimchi*

	pH	Salt (%)	Acidity (%)	Ascorbic acid (mg/100g)	NO ₂ (mg/kg)	NO ₃ (mg/kg)	N-Nitrosamine (µg/kg)
Radish	6.3	-	0.3	17.5	0.4	343.3	-
Red pepper powder	4.3	-	0.2	105.2	0.3	19.9	-
Ginger	7.4	-	0.3	7.8	0.3	13.5	-
Garlic	7.0	-	0.4	4.9	0.2	0.5	-
Fermented shrimp juice	6.4	28.5	0.8	6.2	0.3	0.7	-
Fermented anchovy juice	6.5	19.7	0.7	3.9	0.3	0.4	-

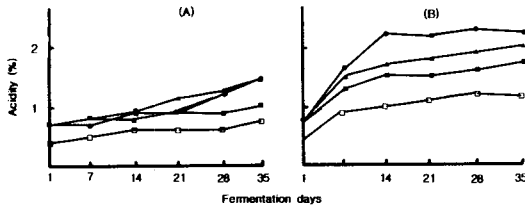


Fig. 4. Changes of titrable acidity in radish during fermentation of *kaddugi kimchi*. (A) Fermentation at 5°C (B) Fermentation at 17°C. □— K-1, ■— K-2, ▲— K-3, ●— K-4

에는 pH가 저하되다가 숙성 후기에 약간 높아졌는데 이는 숙성 초기에 그람양성균의 노화 및 사멸로 인해 숙성 후기에 출현하는 그람음성균군이 pH를 상승시켰다는 Han 등(18)의 보고와 유사한 경향이였다.

염도는 대조군과 것갈을 첨가하지 않은 군은 예비발효 1일 후 1.6%에서 35일 숙성 후에는 1.6~1.7%였고 새우젓과 멸치젓을 첨가한 군은 예비발효 1일 후 2.9%에서 숙성 35일 후에는 2.9~3.2%로 숙성기간이나 저장온도에 따른 큰 변화를 보이지 않았다.

소금에 절인 직후 무의 산도는 0.3%였으나, 1일 예비발효 후는 0.4~0.7%였고 숙성 35일 후 5°C에 저장한 시료는 0.7~1.4%, 17°C에서 저장한 시료는 1.2~2.3%로 숙성기간에 따라 점차 증가하는 경향을 보였다. 대조군의 경우 5°C에서 저장한 시료는 숙성 35일 후에 산도가 1.8배 증가한 반면 17°C에서 저장한 시료는 3.0배 증가하여 저장온도가 높을수록 증가폭도 컸다. 17°C에서 저장한 경우 새우젓 및 멸치젓 첨가구 시료는 숙성 7일에 산도가 예비발효시의 0.7%에 비해 2배 이상 증가하였으며, 숙성 35일 후에는 다른 실험구에 비하여 월등히 높았다. 이는 저장 온도가 높거나 김치의 영양성분, 특히 단백질 함량이 높을수록 산도의 상승은 급격하며, 것갈의 함량이 많을수록 미생물의 활성을 촉진시키기 때문에 산도가 높아진다는 보고(19)와 유사한 경향을 나타내었다. 본 실험에서 멸치젓과 새우젓 첨가구의 산도가 다른 실험군보다 높은 이유는 것갈에 기인한 것으로 생각된다. 17°C 저장의 경우 숙성 14일까지는 평균 2.5배 증가하였고, 숙성 14일부터 35일까지는 1.1배 증가하여 증가폭이 완만해졌는데 이는 김치 발효에 관여하는 미생물에 의하여 생성된 질산으로 pH의 저하와 더불어 미생물의 생장이 억제되고 총균수가 어느 정도 일정한 값을 유지하기 때문이라 사료된다(20).

아스코르브산의 함량변화

아스코르브산은 숙성기간 동안 감소하는 경향을 보였다(Fig. 5). 1일 예비발효시킨 후에는 19.7~23.8mg/

100g였으나 5°C에서 35일간 숙성시킨 시료는 8.9~13.0 mg/100g로 약 51%, 17°C에서 저장한 시료는 6.2~8.3 mg/100g로 약 66% 감소하여 17°C 저장의 경우 그 감소폭이 더 컸다. 17°C에 저장한 새우젓 첨가구의 경우 숙성 35일 후 아스코르브산 잔존량이 6.2mg/100g으로 전체 실험구 중에서 가장 낮았고 아스코르브산 감소율은 73.6%로 가장 컸는데 숙성 7일까지는 급격히 감소하고 그 이후로는 완만한 감소를 보였다. 이는 아스코르브산이 숙성 초기에 산화속도가 빨라 감소폭이 크나 숙성 중기 이후부터는 전반적인 아스코르브산 잔존율이 낮아져 상대적인 감소폭이 적어졌기 때문으로 생각된다.

김치 숙성 중에 일어나는 비타민의 변화는 여러가지 요소의 영향을 받는데 식초, 설탕, 소금, 합성조미료, 파, 마늘, 깨, 간장, 고추, 후추, 생강 등의 조미료와 향신료는 비타민 C의 파괴를 억제하고 서로의 상호작용에 의해 증강되며, 지방이 풍부한 조미료와 새우젓은 비타민 C의 잔존율을 감소시킨다는 보고(19)와 비교해볼 때 17°C 저장 시료의 경우 새우젓 첨가구에서 숙성 35일 후 그 감소폭이 가장 큰 것도 상기 보고와 같은 원인으로 추정된다.

질산염질소 및 아질산염질소의 변화

숙성기간 중 질산염질소와 아질산염질소의 변화는 Fig. 6, 7과 같다. 질산염질소는 1일 예비발효시킨 후 평균 25.0mg/kg이었으나 숙성기간 중 계속해서 감소하는 경향을 보여 5°C에서 35일간 저장시킨 시료에서 평균 17.2mg/kg으로 약 31%, 17°C에서 저장한 시료는 평균 15.9mg/kg으로 약 37% 감소하였다. 숙성기간 중 질산염질소의 함량은 발효초기는 것갈 무첨가구에서 가장 높았고 멸치젓과 새우젓 첨가구에서 비교적 낮게 나타났으나 것갈의 첨가 여부에 관계없이 질산염질소는 발효 중 계속 감소하는 경향이였다. 각두기 김치를 담근 직후의 질산염질소는 409.5mg/kg이었으나 저장 20일째에 최고 농도인 743.5mg/kg으로 증가하였으며,

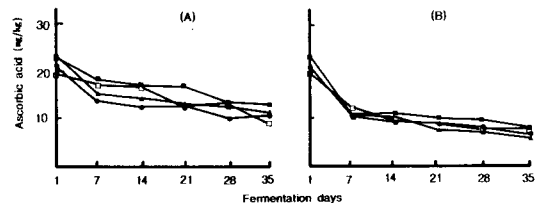


Fig. 5. Changes of ascorbic acid in radish during fermentation of *kaddugi kimchi*. (A) Fermentation at 5°C (B) Fermentation at 17°C. □— K-1, ■— K-2, ▲— K-3, ●— K-4

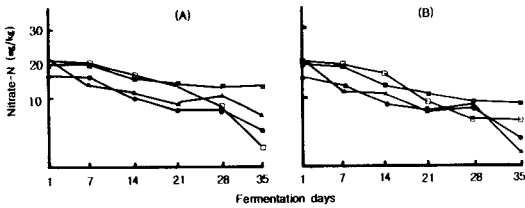


Fig. 6. Changes of nitrate nitrogen in radish during fermentation of *kakkugi kimchi*. (A) Fermentation at 5°C (B) Fermentation at 17°C. —□— K-1, —■— K-2, —▲— K-3, —●— K-4

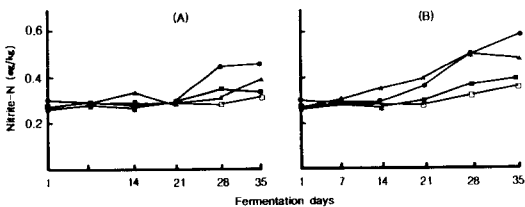


Fig. 7. Changes of nitrite nitrogen in radish during fermentation of *kakkugi kimchi*. (A) Fermentation at 5°C (B) Fermentation at 17°C. —□— K-1, —■— K-2, —▲— K-3, —●— K-4

이후부터는 감소되어 24일째는 161.6mg/kg에 달하였다는 보고(21)와 비슷한 경향을 보였다.

아질산염질소는 예비발효 후 약 0.3mg/kg 수준이었으나 5°C에서 35일간 저장한 시료에서는 0.3~0.4mg/kg, 17°C에서 저장한 시료는 0.3~0.6mg/kg으로 저장 중 완만한 증가를 보였다. 아질산염질소는 pH 6~7에서 그 생성량이 최대가 되며 pH가 산성화될수록 감소하고, pH 4.0 이하에서는 검출되지 않는다는 보고와 pH 4.5 부근에서는 아질산염질소의 함량이 급격히 감소하여 0.1mg/kg 이하 또는 혼적량 정도가 검출되었다는 보고(19,22)와는 상반된 결과였다. 그러나 실온저장의 경우 pH가 알칼리화함에 따라 아질산염질소의 감소가 현저한 반면에 아질산염질소의 함량은 증가되었다는 보고(21)와는 유사한 경향을 보였으나, 본 실험결과 pH와 아질산염질소의 생성량 사이의 뚜렷한 상관관계는 없었다. 숙성기간에 따른 아질산염질소의 증가는 김치 숙성과정 중 미생물이나 재료로부터 질산염 환원 효소의 활성이 증가되기 때문으로 추정된다.

NA의 분석 및 동정

깍두기김치 숙성 중 NA는 NDMA와 NDEA가 검출되었으며 숙성기간이 증가함에 따라 점차로 증가하는 경향을 보였다. 숙성기간과 저장온도에 따른 NDMA의 변화는 Fig. 8과 같다. NDMA는 새우젓 첨가구에서 1일

예비발효 후 0.5μg/kg이었으나 5°C에서 35일간 숙성된 시료는 9.6μg/kg으로 19.2배, 17°C에서 35일간 숙성시킨 시료는 16.7μg/kg으로 33.4배 증가하였다. 전 숙성기간 동안에 새우젓 첨가구의 NDMA 함량은 0.5~16.7μg/kg으로 평균 7.6μg/kg이었고, 멸치젓 첨가구(0.5~8.7μg/kg)는, 평균 5.2μg/kg으로 대조구 및 젓갈 무첨가구에 비해 NDMA 함량이 다소 높게 나타났는데 이는 젓갈 중에 존재하는 TMAO가 환원되어 TMA 및 DMA로 전환되어 니트로화가 용이한 제 2급 아민이 많아졌기 때문이라 생각된다. 또한 5°C에서 저장한 경우보다 17°C에서 저장한 시료에서 NDMA가 더 많았는데 이는 숙성과정중 저장온도가 높아 결국 산성조건이 빨리 형성되었고, 동시에 니트로화가 용이하였기 때문이라 판단된다.

Kim 등(23)은 김치를 90일간 숙성시킬때 NDMA가 3~45μg/kg 검출되었는데 숙성 75일까지는 0.1~2μg/kg 검출되었으며, 80일 경과시 45μg/kg으로 최고치였고 90일 간 숙성시킨 후에는 감소하여 20μg/kg 수준이라고 하였다. Choe(12)는 6주간 발효시킨 결과 NDMA가 숙성말기에 미량 검출되었으나 젓갈을 첨가한 김치에서는 0.044μg/kg 검출된다고 하였다. 또, 이 등(24)은 멸치젓을 첨가한 김장 김치를 5°C에서 25일간 숙성시켰을 때 0.15μg/kg의 NDMA가 검출되었다고 하였다. 본 실험결과와 상기 실험결과들과는 다소간 차이를 보이는데 이는 같은 식품이라도 개체에 따라 질산염 및 아질산염질소의 함량이 다르며 김치는 그 재료가 아주 다양하여 품질을 좌우하는 요인이 너무 많기 때문에 재현성이 희박하다는 보고(23)와 김치의 담금법과 염농도, 원료의 신선도에 따라 맛성분, 조직감 및 미생물상 등이 달라진다는 구와 최(25)의 보고로 미루어 볼 때 김치는 여러 재료를 이용하여 만들어지기 때문에 숙성 환경에 따라 관여하는 미생물이 다양하고, 상기 실험들의 주재료인 배추와 본 실험의 주재료인 무의 질산염질소 축적량의 차이로 인하여 상이한 결과가 도출된 것이라 생각된다.

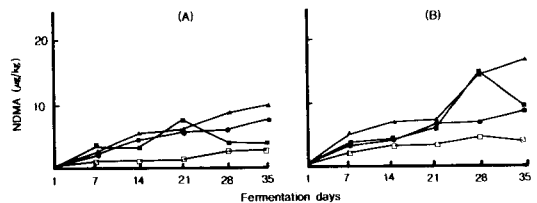


Fig. 8. Changes of NDMA in radish during fermentation of *kakkugi kimchi*. (A) Fermentation at 5°C (B) Fermentation at 17°C. —□— K-1, —■— K-2, —▲— K-3, —●— K-4

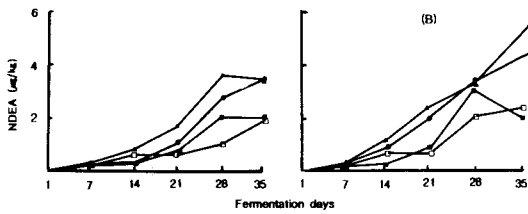


Fig. 9. Changes of NDEA in radish during fermentation of kakkugi kimchi.
(A) Fermentation at 5°C (B) Fermentation at 17°C.
—□— K-1, —■— K-2, —▲— K-3, —●— K-4

각두기 김치 숙성 중 NDEA의 변화는 Fig. 9와 같다. NDEA는 전 실험구에서 1일 예비발효 후에는 검출되지 않았고, 숙성 7일 후에는 흔적량으로 검출되었다. 그 이후로는 점차로 증가하여 5°C에서 35일간 저장한 시료에서는 1.9~3.4µg/kg, 17°C에서 저장한 시료는 2.2~5.2µg/kg의 범위로 17°C에서 저장한 시료가 5°C의 시료에 비하여 NDEA의 생성량이 더 많았다. 대조구와 젓갈 무첨가구에서는 각각 0.2~2.4µg/kg, 0.2~2.2µg/kg의 범위였으나 새우젓과 멸치젓을 첨가한 시료에서는 각각 0.3~5.2µg/kg, 0.3~4.7µg/kg으로 젓갈 무첨가구에 비해 NDEA의 생성량이 더 높았다.

Kim(26)은 멸치젓을 첨가한 김치를 장기간 숙성시켰을 때 숙성 90일에 이르러 NDEA가 흔적량으로 검출된다고 하였다. Oh(15)의 연구결과에 의하면 김치발효 초기부터 다량의 NA가 검출되었는데 이는 주로 김치 원료로 사용된 배추와 일부 젓갈에서 유래된 것으로 배추에는 재배시에 살충제로 사용되는 농약들이 잔류할 가능성이 높다고 주장하였다.

본 실험결과 NDEA의 검출을 추정컨데 농약으로부터 오염되어 토양에 잔류하고 있던 아민류의 전구체가 원료의 생육과정 중 흡수되었고, 이들이 각두기 김치 숙성 중 미생물이 생산한 효소에 의해 생성된 아민류와 무로부터 환원된 아질산염의 상호작용에 의한 것이라 사료된다.

요 약

김치는 우리나라 사람의 식생활에 중요한 위치를 차지하는 전통식품으로 야채류에 젓갈류를 첨가하여 일정기간 숙성시키므로 N-nitrosamine(NA) 생성에 필요한 전구물질과 생성을 억제시키는 물질을 동시에 함유하고 있고 억제인자와 촉진인자가 발효과정 중 새로이 생성될 가능성도 있다. 따라서 본 실험에서는 새우젓, 멸치젓 및 양념류를 첨가하여 각두기 김치를 제조

하고 5°C와 17°C에서 35일간 숙성시키면서 NA의 생성과 억제에 미치는 제인자를 분석하였다. 각두기 김치 숙성 중 산도는 증가되었고 pH와 아스코르브산은 점차 저하되었으며 염도는 온도와 숙성기간에 따라 큰차를 보이지 않았다. 질산염질소는 점차로 감소하는 경향을 보였으며 아질산염질소는 저장 중 완만한 증가를 보였다. 각두기 김치 숙성 중 NA는 NDMA와 NDEA가 검출되었는데, NDMA는 멸치젓 첨가구에 비해 새우젓 첨가구에서 높은 함량을 보였고, NDMA와 NEDA는 5°C에서 저장하였을 때보다 17°C에서 저장하였을 때 더 높은 함량으로 검출되었다. NDMA와 NEDA는 숙성 중 계속적으로 증가하였는데 17°C에서 35일간 숙성시킨 후 각각 새우젓 첨가구는 0.5~16.7µg/kg, 0~5.2µg/kg, 멸치젓 첨가구는 0.5~8.7µg/kg, 0~4.7µg/kg 그리고 대조군은 0.4~4.8µg/kg, 0~2.4µg/kg이었다.

문 헌

1. 조재신, 황선연 : 김치류 및 절임류의 표준화에 관한 조사연구. 한국식품과학회지, 3, 301(1971)
2. Ryu, J. Y., Lee, H. S. and Rhee, H. S. : Changes of organic and volatile flavor compounds in kimchi fermented with different ingredients. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 13, 134(1984)
3. Sohn, S. M., Oh, K. S. and Lee, I. S. : Effects of shading and nitrogen fertilization on yield and accumulation of NO₃ in edible parts of Chinese cabbage. *J. Korean Soc. Soil. Fert.*, 28, 154(1995)
4. Hilderum, K. L., Williams, J. L. and Scamlan, R. A. : Effect of sodium concentration on the nitration of proline at different pH levels. *J. Agric. Food Chem.*, 23, 439(1979)
5. Alliston, T. G., Cox, G. B. and Kirk, R. S. : The determination of steam-volatile N-nitrosamines in foodstuffs by formation of electron-capturing derivatives from electrochemically derived amines. *Analyst.*, 97, 915(1972)
6. Mirvish, S. S. : Kinetics of dimethylamine nitrosation in relation to nitrosamine carcinogenesis. *J. Nat. Cancer Inst.*, 44, 633(1970)
7. Mirvish, S. S. : Formation of N-nitroso compounds; Chemistry, kinetics and *in vivo* occurrence. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 31, 325(1975)
8. Marguardt, F., Rufino, R. and Weisburger, J. H. : On the etiology of gastric cancer. Mutagenicity of food extracts after incubation with nitrite. *Food Cosmet. Toxicol.*, 15, 97(1977)
9. Scanlan, R. A. : Formation and occurrence of nitrosation in food. *Cancer Res.*, 43, 2435(1983)
10. Oshima, H. and Kawabata, T. : Mechanism of the N-nitrosodimethylamine formation from trimethylamine and trimethylamine oxide. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, 44, 77(1978)
11. Lee, K. Y., Lee, Y. C., Park, Y. S., Yoon, K. H. and

- Kim, B. S. : A study of relation between dietary vitamin a intake and serum vitamin A levels and cancer risk in Korea. *Korean J. Nutr.*, **18**, 301(1985)
12. 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)
 13. Park, K. Y. and Cheigh, H. S. : Kimchi and nitrosamine. *J. Korean Soc. Food Nutr.*, **21**, 109(1992)
 14. 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)
 15. Oh, C. K. : Antimutagenic and mutagenic activity of *kimchi* and depletion of nitrite by lactic acid bacteria. The requirement for the Degree of Doctor of philosophy in Cheju National Univ., Korea(1997)
 16. Len Kamm, G., Mckeown, G. G. and Smith, D. M. : New colorimetric method for the determination of the nitrate and nitrite content of baby foods. *J. A.O.A.C.*, **48**, 892(1965)
 17. Sung, N. J., Klausner, K. A. and Hotchkiss, J. H. : Influence of nitrite, ascorbic acid and nitrate reductase microorganisms on N-nitrosamine formation during Korean-Style Soysauce fermentation. *Food Additives and Contaminants*, **8**, 291(1991)
 18. Han, H. U., Lim, C. R. and Park, H. K. : Determination of microbial community as an indicator of kimchi fermentation. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **22**, 26(1990)
 19. 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)
 20. Choi, S. Y., Kim, Y. B., Yoo, J. Y., Lee, I. S., Chung, K. S. and Koo, Y. J. : Effect of temperature and salts concentration of *kimchi* manufacturing on storage. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **22**, 707(1990)
 21. Namkung, S., Cho, J. H. and Shin, K. S. : Effect of storage on pH and the contents of nitrate and nitrite of various *kimchi*. *Korean J. Nutr.*, **15**, 39(1982)
 22. Bruning-Fann, C. S. and Kaneene, J. B. : The effect of nitrate, nitrite and N-nitroso compounds on human health(A Review). *Veterinary and Human Toxicology*, **35**, 521(1993)
 23. Kim, S. H., Hyon, J. S., Oh, C. K., Oh, M. C., Park, C. S. and Kang, S. B. : Changes of secondary, tertiary amines and quarternary ammonium compounds and formation of N-nitrosamine during fermentation of *kimchi* with anchovy sauce. *J. Korean Soc. Food Nutr.*, **23**, 704(1994)
 24. 이태규, 권태영, 양희천 : High pressure liquid chromatography에 의한 김치중의 nitrosodimethylamine의 검출. 전주우석대 논문집, **5**, 729(1983)
 25. 구영조, 최신양 : 김치의 과학기술. 한국식품개발원, p. 53 (1990)
 26. Kim, S. H. : Possibility of N-nitrosamine formation during fermentation of *kimchi*. *Ph.D. Dissertation*, Pukyong National Univ., Pusan(1982)

(1998년 10월 8일 접수)