

## 식품을 통한 니트로사민 노출량 평가

조천호 · 박희라 · 김동술 · 이광호 · 김미혜\*  
식품의약품안전평가원 식품위해평가부 오염물질과

### Exposure Assessment of *N*-nitrosamines in Foods

Cheon-Ho Jo, Hee Ra Park, Dong-Sul Kim, Kwang Ho Lee, and Meehye Kim\*

Food Contaminants Division, Food safety Evaluation Department, National Institute of Food and Drug Safety Evaluation

**Abstract** In this study, contamination levels of 7 *N*-nitrosamine were investigated in processed meat products (n=51), processed fish products (n=62), salted fish pickles (n=20), and beer and malt beverages (n=21) using a GC/PCI-MS/MS method. The limits of detection (LOD) of the *N*-nitrosamines ranged from 0.2 to 0.5 µg/kg. In addition, methods were used to estimate the recovery of 7 *N*-nitrosamines, which ranged from 84 to 112%. *N*-nitrosamines were detected in 89 (58%) out of 154 samples. The exposure of an entire population group to *N*-nitrosamines through food intake was estimated using the average body weight of the total population and average daily food consumption, to perform risk assessment based on reports of a national health and nutrition survey. The results indicated that the daily intake of *N*-nitrosamines over a life time was  $4.92 \times 10^{-7}$  mg/kg b.w./day. The margin of exposure (MOE) for the general population, estimated using the benchmark dose lower confidence limit 10 (BMDL<sub>10</sub>) of *N*-nitrosodimethylamine, was 208,939, which was found to be safe.

**Key words:** *N*-nitrosamine, survey, exposure assessment

## 서 론

*N*-nitrosamines(이하 니트로사민)은 단백질 식품과 질소화합물(아질산염)이 만날 때 생기는 물질로(1,2), 실험용 쥐 사료에 *N*-nitrosodimethylamine(NDMA)를 혼합하여 투여한 결과, 간암을 일으켰다는 보고(3)와 노르웨이에서 산양과 밍크 등의 가축이 아질산을 첨가한 어분을 먹고 집단 폐사한 원인 물질이 NDMA로 밝혀지면서 식품 중 니트로사민의 존재와 인체 위해성에 대한 본격적인 연구가 시작되었다(4,5).

아질산염이 첨가된 다양한 식품을 검사한 결과, 특정 조건하에서 니트로사민이 형성됨을 알 수 있었는데, 굽거나 튀긴 베이컨과 같은 육류에서는 단백질이 조리 중에 분해되어 아민이 생기고, 아민이 아질산염과 반응하여 니트로사민이 생성된다(6). 또한, 맥주의 경우, 맥아를 열로 건조시키는 과정 중 뜨거운 공기 중에서 질소와 산소가 반응하여 생성된 산화질소 화합물이 맥아 속 아민과 반응하여 니트로사민이 생성된다(7-10). 식품 중 니트로사민의 생성과 인체 위해성에 대한 본격적인 연구가 시작되면서, 많은 연구자들에 의해 니트로사민은 식품뿐만 아니라, 의약품, 화장품, 농약, 고무제품, 환경 등에 광범위하게 분포되어 있는 것으로 보고되었다.

니트로사민은 발암 가능물질로 그 종류가 현재 300여종이 넘게 알려져 있으며, µg/kg 수준으로도 동물실험에서 90% 이상의 각종 암을 일으켰다고 보고되었다(11). 니트로사민에 대한 발암 구분은 WHO/IARC(International Agency for Research on Cancer)에서 인체 발암 추정(group 2A, probably carcinogenic to humans) 또는 인체 발암 가능(group 2B, possibly carcinogenic to humans) 물질로 NDMA와 *N*-nitrosodiethylamine(NDEA)가 group 2A에, *N*-nitrosodipropylamine(NDPA), *N*-nitrosodibutylamine(NDBA), *N*-nitrosopyrrolidine(NPYR), *N*-nitrosopiperidine (NPIP), *N*-nitrosomorpholine(NMOR)이 group 2B에 속한다(12).

한국인의 식습관이 식육 및 어육가공품의 소비량이 많은 서구형 식습관으로 변화되었고, 니트로사민 생성을 증가하게 만드는 아민과 아질산염이 풍부한 식사를 즐기는 니트로사민 세대가 되면서 다양한 식품으로부터 쉽게 니트로사민에 노출되고 있다.

외국의 많은 나라에서는 식육 및 어육가공품, 음료류, 유지류, 치즈, 맥주 등 다양한 식품에 대하여 니트로사민에 대한 모니터링이 진행되어 왔으며, 현재 미국(13)과 중국(14)에서는 NDMA와 NDEA에 대하여 기준을 정하여 관리하고 있다(Table 1). 국내의 경우, 외국 국가와 비교 시 식품 중 니트로사민에 대한 연구 활동의 초기단계로 노출량 평가 및 기준규격 설정 등 식품 섭취를 통한 니트로사민의 안전관리를 위한 과학적인 근거자료가 요구되고 있다. 따라서 본 연구에서는 7종의 대표적인 니트로사민을 대상물질로 선정하고 식품의 제조가공 중 니트로사민 생성 가능성이 높은 어육가공품(베이컨, 소시지, 햄), 어육가공품(맛살, 어묵, 어육소시지), 젓갈(명란젓 등), 주류 및 음료(맥주, 보리음료) 등 154건의 국내유통 식품에 대한 오염도를 조사하였고, 우리나라 국민들의 평균섭취량과 평균체중을 고려하여 1일 1인 인체노출량을 평가하였다.

\*Corresponding author: Meehye Kim, Food Contaminants Division, Food safety Evaluation Department, National Institute of Food and Drug Safety Evaluation, Seoul 122-704, Korea  
Tel: 82-2-380-1669~1672  
Fax: 82-2-357-4735  
E-mail: meehkim@korea.kr  
Received June 9, 2010; revised July 20, 2010; accepted July 22, 2010

**Table 1. Maximum permissible level of other NDMA in USA and China**

Classification	Maximum limits	
	USA (13)	China (14)
Barley malt	NDMA <sup>1)</sup> : 10.0 µg/kg	-
Malt beverages	NDMA: 5.0 µg/kg	-
Salted fish	-	NDMA: 4.0 µg/kg NDEA <sup>2)</sup> : 7.0 µg/kg
Meat products	-	NDMA: 3.0 µg/kg NDEA: 5.0 µg/kg

<sup>1)</sup>NDMA: *N*-nitrosodimethylamine<sup>2)</sup>NDEA: *N*-nitrosodiethylamine

## 재료 및 방법

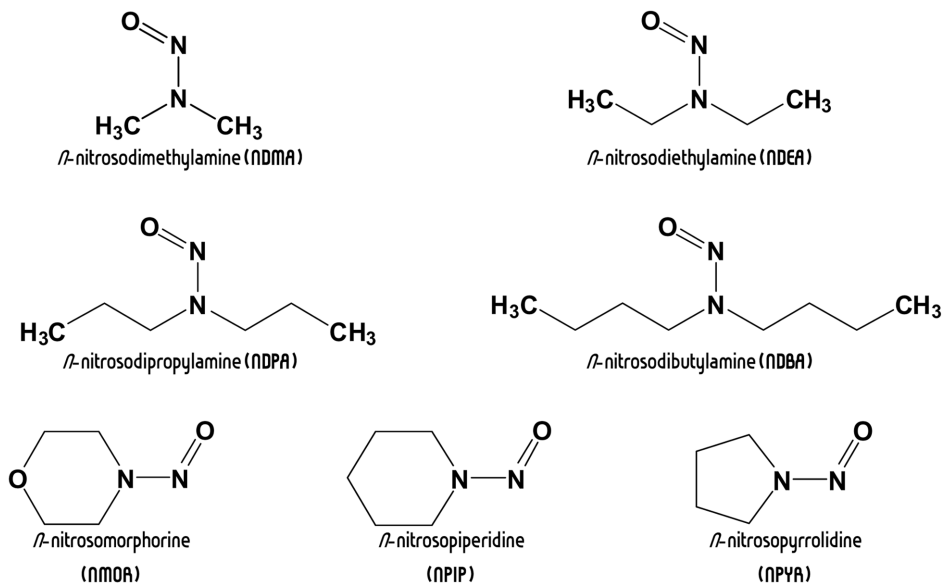
### 실험재료

대상식품 선정은 니트로사민 검출 가능성이 높고, 2005년도 국민건강영양조사표의 국민 다소비식품 중 섭취량이 많은 식품군을 대상으로 선정하였다.

국내 유통 식육가공품 3종(베이컨, 소시지, 햄) 51건, 어육가공품 3종(맛살, 어묵, 소시지) 62건, 젓갈 5종(명란젓 등) 20건, 주류 및 음료 2종(맥주, 보리음료) 21건, 총 13종 154건을 서울, 경기지역의 백화점, 할인마트 등에서 1 kg 이상 구입하였다. 시료는 포장단위로 분쇄기에 넣어 마쇄한 후 시료의 손상과 반복실험을 대비하여 진공 저장 가능한 지퍼백(시료의 보관 중에 침식되거나 녹이 나는 재질의 것을 사용금지)에 나누어 유기용매의 오염이 없는 냉암소에 보관하였으며, 구매일로부터 2주 이내에 분석하였다.

### 분석대상물질

분석할 대상물질은 NDMA, NDEA, NDPA, NDBA, NPYR, NPIP, NMOR 7종의 니트로사민이며 각 니트로사민에 대한 구조와 물리화학적 성질 등을 Fig. 1과 Table 2에 나타냈다.

**Fig. 1. Structure of 7 *N*-nitrosamines.****Table 2. Physicochemical properties of *N*-nitrosamines**

MF <sup>1)</sup> MW <sup>3)</sup> Abbrev.	Physicochemical properties				IARC <sup>2)</sup>
	Appearance	WS <sup>4)</sup>	Log K <sub>ow</sub> <sup>5)</sup>	Vapor pressure (mmHg)	
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O 74 NDMA	Yellow liquid	1,000	-0.57	2.7	2A <sup>6)</sup>
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O 102 NDEA	Slightly yellow liquid	106	0.48	0.86	2A
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O 130 NDPA	Liquid Vaporizing press.: 997.5 mmHg at 31°C	13	1.36	0.389	2B <sup>7)</sup>
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O 158 NDBA	Yellow liquid	1.3	2.63	0.0469	2B
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 116 NMOR	Yellow crystal Melting point: 29°C	862	-0.44	0.036	2B
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O 114 NPIP	Light yellow oil	76	0.36	0.14	2B
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O 100 NPYR	Yellow liquid	1,000	-0.19	0.06	2B

<sup>1)</sup>Molecular formula<sup>2)</sup>International agency for research on cancer<sup>3)</sup>Molecular weight<sup>4)</sup>Water solubility (g/L)<sup>5)</sup>Log K<sub>ow</sub><sup>octanol-water</sup><sup>6)</sup>Probably carcinogenic to humans (Group 2A)<sup>7)</sup>Possibly carcinogenic to humans (Group 2B)

### 시약 및 기구

실험에 사용한 7종의 니트로사민과 내부표준물질인 D<sub>14</sub>-*N*-

**Table 3. Reagents and apparatus used in this study**

Materials	Manufacturer
<i>N</i> -nitrosamines standard	Chem service, West Chester, PA, USA
D <sub>14</sub> - <i>N</i> -nitrosopropylamine	Chem service, West Chester, PA, USA
Acetone, ACN, DCM, MeOH	Merck, Darmstadt, Germany
n-Hexane	Thermo Fisher, Waltham, MA, USA
NaOH	Waco, Osaka, Japan
Extrelut NT	Merck, Darmstadt, Germany
Glass wool	Supelco, Bellefonte, PA, USA
Sep-pak florisisil cartridge	Waters, Milford, MA, USA
Rotary evaporator	EYELA, Tokyo Rikakikai Co. Ltd., Japan
Nitrogen condenser	Zymark, Denver, CO, USA
Vacuum Manifold	Supelco, Bellefonte, PA, USA
VF-5ms column	Varian, Palo Alto, CA, USA

nitrosopropylamine(D<sub>14</sub>-NDPA)은 Chem service(Chem service, West Chester, PA, USA)사의 고순도 시약을 구매사용하였다. Acetone, acetonitrile, dichloromethane(DCM), methanol은 Merck(Merck, Darmstadt, Germany)사, hexane은 Thermo Fisher(Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA)사 제품을 사용하였고, NaOH는 Wako(Wako, Osaka, Japan)사, 증류수는 Milli-Q system을 통과한 3차 증류수를 사용하였다. Extrelut NT는 Merck(Merck)사, glass wool은 Supelco(Supelco, Bellefonte, PA, USA)사, Sep-Pak Florisisil Cartridge는 Waters(Milford, MA, USA)사 1 g, 6 cc를 사용하였다.

회전감압농축기는 EYELA(Tokyo Rikakikai Co. Ltd., Tokyo, Japan)를, 질소농축기는 Turbo VapII(Zymark, Denver, CO, USA)를 사용하였고, 시료 정제과정에서 사용된 Vacuum Manifold는 Supelco(Bellefonte)를 사용하였다. 컬럼은 VF-5ms column(Varian, Palo Alto, CA, USA)을 사용하였다(Table 3).

**표준용액 조제**

NDMA 등 7종과 내부표준물질은 100 mg/kg 표준용액 상태의 애플로 구매하여 이를 표준원액으로 하였고, 냉장보관 후 사용 때마다 개봉하여 사용하였다. 표준용액과 내부표준용액은 acetone에 녹여 각각 1 mg/kg이 되도록 하였고, 내부표준첨가용액은 내부표준용액을 물로 희석하여 25 µg/kg이 되도록 하였다. 김량곡선 표준용액은 표준용액과 내부표준용액을 혼합하여 dichloromethane으로 희석하여 내부표준용액이 25 µg/kg, 표준용액이 6 개 농도(2.5-100 µg/kg)가 되도록 희석하여 사용하였다.

**Table 4. Operating conditions of GC/PCI-MS/MS for *N*-nitrosamines analysis**

Parameters	Conditions
Column	VF-5ms (30 m×0.25 mm I.D., 1.0 µm df)
Flow rate	He, 1.0 mL/min
Inlet Temp.	250°C
Inj. Vol.	2 µL
Oven	40°C (3 min, hold) → 4°C/min → 100°C (12 min, hold) → 15°C/min → 250°C (2 min, hold)
Delay time	9 min
Transfer line Temp.	250°C
Source Temp.	150°C
Reagent gas	Ammonia (NH <sub>3</sub> ) gas (pressure: 4.5 Torr)
Collision gas	Ar (cell pressure: 1.0 mTorr)
Collision energy	5 eV

**분석기기**

GC/PCI-MS/MS는 시료 자동주입기(CTC Analytics, Zwinger, Switzerland)가 장착된 Varian사의 CP-3800 GC를 사용하였고, 분리된 각 물질의 분자량 확인을 위한 triple quadrupole tandem mass spectrometer는 Varian사의 1200L을 사용하였으며, 이온화 원은 화학 양이온화법(Positive Chemical Ionization, PCI)을 사용하였다(Table 4).

**니트로사민 전처리 방법**

액체 시료의 경우, 균질화한 검체 5 g을 정밀히 달아 50 mL 시험관에 넣고 여기에 내부표준첨가용액 1 mL 및 0.1 N NaOH 5 mL을 넣어 교반기로 1분간 진탕하였다. 이를 Extrelut NT 6 g을 채운 칼럼관(내경 1.5 cm, 길이 35 cm)에 넣고 4분간 정지하였다. 이 칼럼에 dichloromethane:hexane (70:30, v/v) 혼합액 5 mL로 위의 시험관에 남은 잔류물을 2회 씻고 그 액을 칼럼에 부었다. 이어서 dichloromethane:hexane(70:30, v/v) 혼합액 20 mL로 용출하여 250 mL 등근바닥 플라스크에 받았다. 다시 칼럼에 dichloromethane:hexane(70:30, v/v) 혼합액(20 mL)을 넣어 용출한 후 앞의 용출액과 합하여 30°C의 수욕상에서 400 mbar 이상의 압력으로 2-3 mL가 되도록 감압 농축하였다.

고체 시료의 경우, 균질화한 검체 5 g을 정밀히 달아 50 mL 시험관에 넣고 이에 내부표준첨가용액 1 mL 및 0.1 N NaOH 5 mL을 넣어 교반기로 3분간 진탕하였다. 이에 Extrelut NT 6 g을 넣고 다시 1분간 교반기로 진탕한 후 깔때기를 사용하여 칼럼관(내

**Table 5. GC/PCI-MS/MS retention times and characteristic ions of *N*-nitrosamines**

Compounds	R.T. (min)	Precursor ion (m/z)	Confirm ion (m/z)	Quantification ion (m/z)	Collision Energy (eV)	
NDMA	10.0	92	75	92	75	5
NDEA	16.9	120	103	120	103	5
NPYR	28.3	118	101	118	101	5
NDPA	28.4	148	131	148	131	5
NMOR	28.8	134	117	134	117	5
NPIP	32.0	132	115	132	115	5
NDBA	36.4	176	159	176	159	5
D <sub>14</sub> -NDPA	27.5	162	145	162	145	5

경 3.2 cm, 길이 35 cm)에 넣고 유리막대로 잘 다졌다. Dichloromethane:hexane(70:30, v/v) 혼합액 5 mL로 시험관, 유리막대 및 깔때기에 남은 잔류물을 2회 씻어 합친 후 칼럼에 넣었다. 이어서 dichloromethane:hexane(70:30, v/v) 혼합액 20 mL로 용출하여 250 mL 등근바닥 플라스크에 받았다. 다시 칼럼에 dichloromethane:hexane(70:30, v/v) 혼합액(20 mL)을 넣어 용출한 후 앞의 용출액과 합하여 30°C의 수욕상에서 400 mbar 이상의 압력으로 2-3 mL가 되도록 감압 농축하였다.

정제과정은 미리 hexane 6 mL로 활성화시킨 후로리실 카트리지에 위 농축액을 넣고 플라스크를 hexane 1 mL씩 3회 씻었다. 이 액을 다시 후로리실 카트리지에 넣고 헥산 3 mL를 더 넣어 용출하여 버리고 이어서 dichloromethane:methanol(95:5, v/v) 혼합액 6 mL로 용출하여 K-D 수기에 받아, 30°C 수욕상에서 질소를 통과시키면서 정확히 1 mL로 농축하여 시험용액으로 하였다(15-17).

### GCPCI-MS/MS에 의한 정량

7종의 휘발성 니트로사민을 빠르고 감도 있게 분석하기 위하여 기체크로마토그래프와 효과적인 가격/성능비율을 가진 Triple quadrupole 기반의 tandem MS를 사용하였고, 헬륨을 이동상으로 사용하였으며, VF-5ms(30 m×0.25 mm I.D., 1.0 µm df) 컬럼을 이용하여 분석하였다. 화학 양이온화법(PCI)의 적용을 위해서 수소 친화도(hydrogen affinity)가 가장 높은 ammonia(NH<sub>3</sub>) gas를 시약 기체로 사용하여 니트로사민을 분석하였다(15-17).

### Method Validation

일정량의 검량곡선 표준용액을 기체크로마토그래프에 주입하여 얻어진 6개 농도의 크로마토그램상에서 각각의 표준용액과 내부표준용액의 피크 높이비 또는 면적비를 Y축으로 하고 각 표준물질의 해당 농도를 X축으로 하여 검량곡선을 작성하였다.

회수율(recovery)은 표준물질을 바탕시료에 첨가하여 전처리를 거친 값과 시료 전처리를 거치지 않은 최종 표준물질의 피크 면적을 비교하여 구하였다.

시료의 검출한계(limit of detection, LOD)와 정량한계(limit of quantitation, LOQ)는 표준용액을 GC/PCI-MS/MS에 주입한 후 결과분석 프로그램에서 정성 이온을 선택하여 EIC(extracted ion chromatogram)상에서 피이크로 인정할 수 있고 일정한 질량의 비율을 가지는 농도의 신호대 잡음비(signal to noise ratio)가 3이상 되는 최저의 농도로 검출한계를 정하였고, 신호대 잡음비가 10 이상, 정밀도가 20% 이내인 농도로 정량한계를 결정하였다.

### 식품 중 니트로사민 노출량 평가

본 연구에서 조사된 니트로사민 오염도 자료와 2005년 국민건강영양조사표의 섭취량 및 체중(55 kg) 자료를 이용하여 식품 섭취에 의한 니트로사민 1일 평균 인체노출량을 산출하였다(Eq. 1).

$$= \sum_{i=1}^n \frac{\text{식품 } i \text{의 니트로사민 평균 오염도(mg/kg)}}{\text{평가대상인구집단의 평균 체중(kg b.w.)}} \times \text{평가대상인구집단의 식품 } i \text{ 평균 섭취량(g/day)} \quad (1)$$

또한, 산출된 인체노출량을 가지고 WHO/JECFA의 니트로사민 발암 위해평가 전략을 활용한 MOE(margin of exposure)를 산출하여 위해수준을 추정하며 마우스에서의 간암(간세포암종)에 대한 BMDL<sub>10</sub> 0.06 mg/kg b.w./day을 근거로 산출하였다(Eq. 2).

$$\text{MOE}^{\text{a)}} = \frac{\text{BMDL}_{10}(0.06 \text{ mg/kg b.w./day})^{\text{b)}}}{\text{만성 1일 인체노출량(mg/kg b.w./day)}} \quad (2)$$

- a) 노출안전역(margin of exposure, MOE): 유전독성을 가지며 발암물질로 역치가 없는 경우, 적용되는 위해평가 방법으로 위해관리를 위한 우선순위 결정 등에 주로 사용
- b) BMDL<sub>10</sub>(benchmark does lower confidence limit): 동물실험 결과로부터 외삽된 그래프에서 통상 control로부터 10% (BMD<sub>10</sub>) 종양발생 용량(dose) 최저치의 95% 신뢰구간의 용량(18)

## 결과 및 고찰

### GC/PCI-MS/MS 분석

이온원의 압력이 약 4.5 Torr가 유지되도록 계속적으로 주입되는 암모니아(NH<sub>3</sub>) 시약기체는 높은 이온화 에너지(150 eV)에 의해 이온화(NH<sub>3</sub><sup>+</sup>)된 후 중성 암모니아와의 이차 반응으로 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>과 같은 이온이 생성된다. NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 이온은 시료 분자(M)와 반응하여 유사분자 이온(pseudo-molecular ion) 즉, [M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>을 생성시킨다. 이를 선구이온(precursor ion)으로 선택하고 충돌 에너지(collision energy)를 주어 생성이온(product ion)을 생성시켜 특성이온을 선택하는 MRM(multiple reaction monitoring) 방법을 사용하였다(Table 5).

온도 프로그래밍 조건에서 7종의 니트로사민 중 NDMA는 10.0 min, NDEA는 16.9 min, NPYR은 28.3 min, NDPA는 28.4 min, NMOR는 28.8 min, NPIP는 32.0 min, NDBA는 36.4 min 그리고 내부표준물질인 D<sub>14</sub>-NDPA는 27.5 min에서 검출되었다(Fig. 2, 3).

### Method validation

앞에서 조제한 표준용액 2.5, 5, 10, 25, 50, 100 µg/kg를 GC/PCI-MS/MS로 분석하여 내부표준물질(internal standard method)으로 검량곡선을 작성하였고 상관계수(r<sup>2</sup>)가 0.99 이상의 양호한 직선성을 나타냈다.

회수율 측정은 바탕시료에 표준용액의 농도가 25 µg/kg가 되도록 조제한 후 시료 전처리를 거쳐 GC/PCI-MS/MS로 분석하였다.

니트로사민에 대한 회수율은 84-112%의 값을 나타냈고, CV는 8.5% 이하로 정밀한 값을 보였으며, -12-10.5%의 정확도를 보였다. 또한 검출한계는 0.5 µg/kg 이하, 정량한계는 1.5 µg/kg 이하의 값을 나타냈다(Table 6).

### 식품 중 니트로사민 오염도

국내 유통 중인 식육 및 어육가공품, 젓갈, 주류 및 음료 등 154건에 대한 7종 니트로사민의 오염도를 조사하였으며, 정량한계 이하의 시료는 모두 불검출로 처리하였다. 식품유형별 니트로사민의 검출건수는 식육가공품 51건 중 42건, 어육가공품 62건 중 29건, 젓갈 20건 중 11건, 주류 및 음료 21건 중 7건에서 니트로사민이 검출되었고, 전체 시료 154건 중 89건이 검출되어 검출율이 58%를 보였으며 이중 전체식품 대비 식육가공품이 27%, 어육가공품이 19%, 젓갈 7%, 주류 및 음료 5%의 검출율을 보여 주었다. 니트로사민 평균(최소-최대) 오염도는 Table 7에 나타났다.

### 식품 중 니트로사민 노출량 평가

평가대상 식품을 통한 니트로사민 인체노출량 산출을 위해 섭

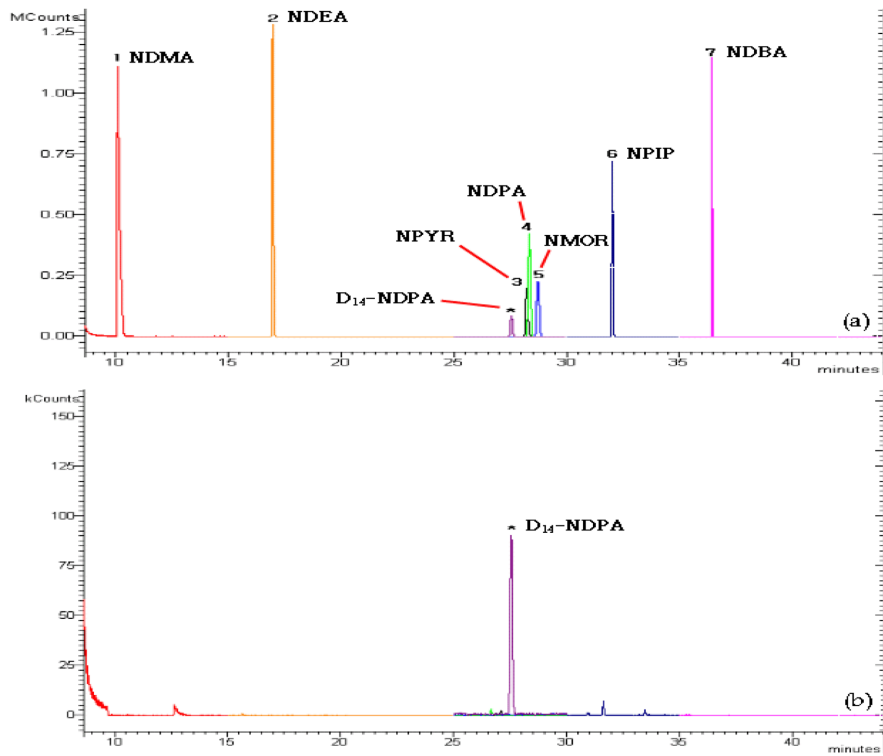


Fig. 2. GC/PCI-MS/MS chromatogram of *N*-nitrosamines standard (peak identification: 1=NDMA; 2=NDEA; 3=NPYR; 4=NDPA, 5=NMOR; 6=NPIP; 7=NDBA; \*=D<sub>14</sub>-NDPA): (a) mixed standard and (b) blank.

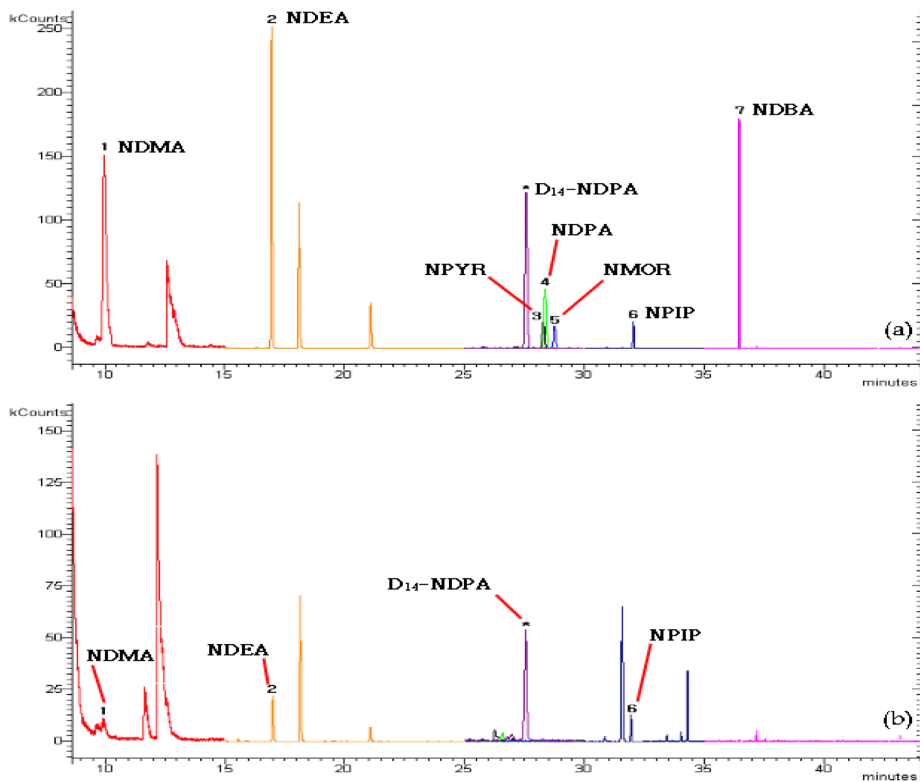


Fig. 3. GC/PCI-MS/MS chromatogram of *N*-nitrosamines in sample (peak identification: 1=NDMA; 2=NDEA; 3=NPYR; 4=NDPA, 5=NMOR; 6=NPIP; 7=NDBA; \*=D<sub>14</sub>-NDPA): (a) QC and (b) sample.

취량과 체중은 2005년도 보건복지가족부 국민건강영양조사 제3기의 식품별 1인 1일 평균 섭취량과 체중(55 kg)을 참고하였다.

식품의 1일 1인당 섭취량(평균값)을 조사한 다음 식품 중 니트로사민 검출함량을 곱하고 평균 체중인 55 kg으로 나누어 식품

**Table 6. The extraction recoveries, LOD, LOQ and precision of spiked *N*-nitrosamines in food by GC/PCI-MS/MS (n=4)**

No.	Compounds	LOD*	LOQ**	Conc. ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	Recovery (%)	CV (%)	Bias*** (%)
		Conc. ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )					
1	NDMA	0.2	0.5	25	90	2.5	10.5
2	NDEA	0.2	0.5	25	84	4.8	16
3	NPYR	0.5	1.5	25	95	5.8	4.5
4	NDPA	0.2	0.8	25	87	5.9	13.4
5	NMOR	0.3	1.0	25	112	7.5	-12
6	NPIP	0.2	0.5	25	105	6.3	-5.2
7	NDBA	0.2	0.5	25	98	8.5	2.5

\*LOD: limit of detection (at  $S/N > 3$ ),\*\*LOQ: limit of quantification (at  $20\% < \text{RSD}$  and  $S/N > 10$ ),

\*\*\*Bias=(true value-measured value)/true value\*100

**Table 7. Level of *N*-nitrosamines in food samples**

Category	Commodity	Level of <i>N</i> -nitrosamines ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) Mean (Min-Max)							
		NDMA	NDEA	NMOR	NDPA	NPYR	NPIP	NDBA	Total
Processed meat product	Bacon	2.36 (1.21-3.92)	0.11 (ND-0.77)	ND	ND	ND	0.07 (ND-0.50)	ND <sup>1)</sup>	2.54 (ND-3.92)
	Sausage	1.32 (ND-3.28)	0.11 (ND-1.78)	ND	ND	ND	0.06 (ND-1.02)	0.04 (ND-0.60)	1.53 (ND-3.28)
	Ham	1.27 (ND-3.45)	0.07 (ND-0.77)	ND	ND	ND	ND	ND	1.35 (ND-3.45)
Processed fish product	Crab meat	1.45 (ND-9.36)	ND	ND	ND	ND	0.09 (ND-1.01)	ND	1.54 (ND-9.36)
	Fish paste	0.94 (ND-6.44)	0.05 (ND-0.74)	ND	ND	ND	0.05 (ND-0.80)	ND	1.04 (ND-6.44)
	Fish sausage	0.86 (ND-2.71)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.86 (ND-2.71)
Salted fish pickle	Salted Pollack roe	2.19 (ND-4.08)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2.19 (ND-4.08)
	Pickled fish	0.61 (ND-2.13)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.61 (ND-2.13)
	Pickled roe	0.30 (ND-0.59)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.30 (ND-0.59)
	Pickled shrimps	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Pickled clams	0.29 (ND-0.57)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.29 (ND-0.57)
Beer and malt beverage	Beer	ND	0.07 (ND-1.14)	ND	ND	ND	0.22 (ND-0.84)	ND	0.29 (ND-1.14)
	Malt beverage	ND	0.11 (ND-0.54)	ND	ND	ND	0.15 (ND-0.73)	ND	0.25 (ND-0.73)

<sup>1)</sup>ND=not detected

중 니트로사민의 인체노출량을 구한 결과는 Table 8과 같다. 니트로사민의 함량이 불검출로 표시된 자료는 모두 “0”으로 계산하였으며, 식품 유형별 니트로사민의 인체 노출 기여도는 주류 및 음료 37%, 어육가공품 35%, 식육가공품이 24%, 젓갈에서 4%로 나타났다. 평가대상 식품 섭취를 통한 니트로사민 인체노출량은 평균  $4.92 \times 10^{-7}$  mg/kg b.w./day, 극단(95<sup>th</sup>)  $1.51 \times 10^{-6}$  mg/kg b.w./day 수준으로 Lutz와 Schlatter(19)가 제시한 니트로사민 인체노출량  $1.4 \times 10^{-5}$  mg/kg b.w./day와 비교하면 각각 3.5% 및 10.8%로 매우 낮은 수준으로 평가되었다.

산출된 인체노출량을 가지고 식품 섭취를 통한 전 인구집단의

니트로사민 노출안전역(MOE)은 208,939로 위해영향이 거의 없는 수준으로 나타났다(Table 9).

미국과 중국에서는 식품 중 니트로사민에 대하여 maximum level을 설정하여 관리하고 있으나, Codex, EU, 일본 등에서는 기준규격을 설정하기 보다 저감화 연구가 활발히 진행되고 있고, 국내 식품업계에서도 니트로사민 생성 가능성이 높은 식품에 대하여 천연소재의 항산화물질을 함유한 식품첨가물을 개발하는 등 지속적인 저감화 노력이 진행되고 있어, 이에 대한 지속적인 연구 및 지원을 통해 니트로사민 안전관리 방안이 마련되어야 할 것이다.

**Table 8. Estimated daily intake to the *N*-nitrosamines in food consumed by the Korean overall population**

Category	Commodity	Level (µg/kg)	Food intake (g/day)		Estimated intake of <i>N</i> -nitrosamine (mg/kg b.w./day)		% of Total
			Mean	95 <sup>th</sup> percentile	Mean	95 <sup>th</sup> percentile	
Processed meat product	Bacon	2.54	0.189	0.544	8.75×10 <sup>-9</sup>	2.51×10 <sup>-8</sup>	24.0
	Sausage	1.53	1.642	4.884	4.57×10 <sup>-8</sup>	1.36×10 <sup>-7</sup>	
	Ham	1.35	2.599	8.554	6.38×10 <sup>-8</sup>	2.10×10 <sup>-7</sup>	
Processed fish product	Crab meat	1.54	0.114	0.405	3.18×10 <sup>-9</sup>	1.13×10 <sup>-8</sup>	35.2
	Fish paste	1.04	7.613	24.544	1.44×10 <sup>-7</sup>	4.64×10 <sup>-7</sup>	
	Fish sausage	0.86	1.642	4.884	2.57×10 <sup>-8</sup>	7.64×10 <sup>-8</sup>	
Salted fish pickle	Salted Pollack roe	2.19	0.274	0.990	1.09×10 <sup>-8</sup>	3.94×10 <sup>-8</sup>	4.2
	Pickled fish	0.61	0.325	0.988	3.60×10 <sup>-9</sup>	1.10×10 <sup>-8</sup>	
	Pickled roe	0.30	0.061	0.151	3.33×10 <sup>-10</sup>	8.23×10 <sup>-10</sup>	
	Pickled shrimps	-	0.131	0.500	-	-	
	Pickled clams	0.29	1.139	4.564	6.00×10 <sup>-9</sup>	2.41×10 <sup>-8</sup>	
Beer and malt beverage	Beer	0.29	34.008	97.820	1.79×10 <sup>-7</sup>	5.16×10 <sup>-7</sup>	36.6
	Malt beverage	0.25	0.096	0.181	4.36×10 <sup>-10</sup>	8.22×10 <sup>-10</sup>	
Sum	-	-	-	-	4.92×10 <sup>-7</sup>	1.51×10 <sup>-6</sup>	100

**Table 9. Estimated MOE for overall population to *N*-nitrosodimethylamine in food samples**

Category	Commodity	MOE	
		Mean	95 <sup>th</sup>
Processed meat product	Bacon	7,380,945	2,568,437
	Sausage	1,522,879	511,854
	Ham	999,799	303,751
Processed fish product	Crab meat	20,017,897	5,616,128
	Fish paste	461,144	143,034
	Fish sausage	2,337,442	785,636
Salted fish pickle	Salted Pollack roe	5,500,718	1,521,544
	Pickled fish	16,651,761	5,472,864
Salted fish pickle	Pickled roe	180,405,239	72,900,985
	Pickled shrimps	-	-
	Pickled clams	9,992,721	2,493,391
Beer and malt beverage	Beer	-	-
	Malt beverage	-	-
Sum	-	208,939	65,222

※ Interpretation for the MOE Band  
 <10,000: Possible concern  
 10,000-100,000: Low concern  
 >100,000: Negligible concern with action minimizing future exposure  
 >1,000,000: Negligible concern

**요 약**

GC/PCI-MS/MS를 이용하여 식육가공품 등 총 154건을 대상으로 니트로사민의 함량을 조사하여 노출량을 평가하였다. 니트로사민의 회수율은 84-112%였고, 검출한계는 0.5 µg/kg 이하, 정량한계는 1.5 µg/kg 이하의 수준이었다. 니트로사민은 전체 시료 154건 중 89건이 검출되어 검출율이 58%를 보였으며 이중 전체식품 대비 식육가공품이 27%, 어육가공품이 19%, 젓갈 7%, 주류 및 음료 5%의 검출율을 보였다. 1일 평균 섭취량과 체중을 근거

로 전체 인구집단의 니트로사민 인체노출량을 산출한 결과, 평균 노출에서 4.92×10<sup>-7</sup> mg/kg b.w./day으로 나타났으며, 노출안전역(MOE)은 208,939로 위해영향이 거의 없는 수준으로 나타났다.

**문 헌**

- Challis BC, Shuker DE, Fine DH, Goff EU, Hoffman GA. Amine nitration and nitrosation by gaseous nitrogen dioxide. IARC Sci. Publ. 41: 11-20 (1982)
- Shahidi F, Pegg RB. Absence of volatile *N*-nitrosamines in cooked nitrite-free cured muscle foods. Meat Sci. 37: 327-336 (1994)
- Magee PN, Barnes JM. The production of malignant primary hepatic tumors in the rat by feeding dimethylnitrosamine. Brit. J. Cancer 10: 114-122 (1956)
- Ender F, Havre G, Helgebostad A, Koppang N, Madsen R, Ceh L. Isolation and identification of a hepatotoxic factor in herring meal produced from sodium nitrite preserved herring. Naturwissenschaften 51: 637-638 (1964)
- Koppang N. An outbreak of toxic liver injury in ruminants. Nord. Vet. Med. 16: 305-322 (1964)
- Tricker AR, Preussmann R. Carcinogenic *N*-nitrosamines in the diet: Occurrence, formation, mechanisms, and carcinogenic potential. Mutat. Res. 259: 277-289 (1991)
- Goff EU, Fine DH. Analysis of volatile *N*-nitrosamines in alcoholic beverages. Food Cosmet. Toxicol. 17: 569-573 (1979)
- Spiegelhalter B, Eisenbrand G. Contamination of beer with trace quantities of *N*-nitrosodimethylamine. Food Cosmet. Toxicol. 17: 29-31 (1979)
- Mangino MM, Scanlan RA. Nitrosation of the alkaloids horde-nine and gramine, potential precursors of *N*-nitrosodimethylamine in barley malt. J. Agr. Food Chem. 33: 699-705 (1985)
- McWeeny DJ. Nitrosamines in beverages. Food Chem. 11: 273-287 (1983)
- Preussmann R, Eisenbrand G. *N*-nitroso carcinogens in the environment. pp. 829-868. In: Chemical Carcinogens. Searle CE (ed). 2<sup>nd</sup> ed. American Chemical Society. Washington, DC, USA (1984)
- International Agency for Research on Cancer, IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Available from: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/index.php>. Accessed Sep. 24, 2009.
- Food and Drug Administration. Guidance for industry: Action levels for poisonous or deleterious substances in human food and

- animal feed. Available from: <http://www.fda.gov/Food/Guidance-ComplianceRegulatoryInformation/GuidanceDocuments/ChemicalContaminantsandPesticides/ucm077969.htm>. Accessed Sep. 24, 2009.
14. China Food Standard, Maximum levels of contaminants in foods, No. 11-1470000-001592-01, China, Vol. 3, p.167 (2007)
  15. Yurchenko S. *N*-nitrosodimethylamine analysis in Estonian beer using positive-ion chemical ionization with gas chromatography mass spectrometry. *Food Chem.* 89: 455-463 (2005)
  16. Yurchenko S. Volatile *N*-nitrosamines in various fish products. *Food Chem.* 96: 325-333 (2006)
  17. Yurchenko S, Molder U. The occurrence of *N*-nitrosamines in Estonian meat products. *Food Chem.* 100: 1713-1721 (2007)
  18. Dybing E, O'Brien J. Risk assessment of dietary exposures to compounds that are genotoxic and carcinogenic. *Toxicol. Lett.* 180: 110-117 (2008)
  19. Lutz WK, Schlatter J. Chemical carcinogens and over nutrition in diet-related cancer. *Carcinogenesis* 13: 2211-2216 (1992)