

국내 유통 김치 중 *N*-Nitrosodimethylamine과 그 전구물질의 함량 분석 및 안전성 평가

강경훈¹ · 김성현² · 김상현³ · 김정균¹ · 성낙주^{4,5} · 임희경⁶ · 정미자⁶

¹경상대학교 해양식품공학과·해양산업연구소, ²세계김치연구소
³경상대학교 수의학과, ⁴경상대학교 식품영양학과
⁵경상대학교 기초과학연구소, ⁶광주대학교 식품영양학과

Analysis and Risk Assessment of *N*-Nitrosodimethylamine and Its Precursor Concentrations in Korean Commercial Kimchi

Kyung Hun Kang¹, Sung Hyun Kim², Sang-Hyun Kim³, Jeong Gyun Kim¹,
Nak-Ju Sung^{4,5}, Heekyung Lim⁶, and Mi Ja Chung⁶

¹Department of Seafood Science and Technology, Institute of Marine Industry,
³College of Veterinary Medicine, ⁴Department of Food Science and Nutrition, and
⁵Research Institute of Natural Science, Gyeongsang National University
²World Institute of Kimchi
⁶Department of Food Science and Nutrition, Gwangju University

ABSTRACT Dimethylamine (DMA), nitrate, nitrite, and biogenic amines (BA) are precursors of carcinogenic *N*-nitrosamines. This study investigated contamination levels of DMA, nitrate, nitrite, and BA in various types of Korean commercial kimchi such as Baechu kimchi, Kkakduki, Chonggak kimchi, Matkimchi, ripened Baechu kimchi, and Baek kimchi. The average DMA, nitrate, and nitrite levels in Baechu kimchi were 29.7, 2,178.8, and 3.0 mg/kg, respectively. Low levels of DMA and nitrate were detected in Kkakduki. Tryptamine, putrescine, cadaverine, tyramine, and spermidine were detected in kimchi with exclusion of Baek kimchi and Chonggak kimchi. Tryptamine in Baek kimchi was only present in trace amount, and spermidine was not detected in Chonggak kimchi. The average tryptamine, putrescine, cadaverine, tyramine, and spermidine levels in Baechu kimchi were 15.0, 64.6, 18.0, 44.0, and 7.8 mg/kg, respectively. A low level of tyramine was detected in Kkakduki. In addition, contamination of *N*-nitrosodimethylamine (NDMA) was detected in Kkakduki at a level of 1.38 µg/kg. Daily exposure to NDMA in the consumer only group was estimated using average daily Kkakduki consumption and average body weight of the total population. The estimated daily intake of NDMA by Kkakduki was 2.31×10^{-7} mg/kg b.w./d. The margin of exposure to NDMA for the general population was 259,924. Accordingly, the health risk from NDMA caused by intake of Kkakduki was considered to be very low.

Key words: *N*-nitrosamines, biogenic amines, kimchi, risk assessment, margin of exposure

서 론

니트로사민(*N*-nitrosamines, NA) 중에 강력한 발암물질인 *N*-nitrosodimethylamine(NDMA)은 식품에서 주로 검출된다(1). 젓갈, 통조림, 염장어 등에는 dimethylamine (DMA)과 같은 2급 아민이 다량 함유되어 있고, 이것들은 아질산염과 반응하여 니트로사민을 생성한다(1). 수산물에 다량 함유되어 있는 DMA는 직접 아질산염과 반응하여 NDMA를 생성할 수 있으므로 니트로사민 생성과 관련된 아

민류 중에 DMA 관련 연구들이 활발하게 진행되어 오고 있다(2,3). 그러나 DMA뿐만 아니라 biogenic amines(BA)도 니트로사민 생성에 영향을 미칠 수 있다는 연구보고들(4,5)이 나오면서 니트로사민 생성과 관련된 biogenic amines에 대한 연구들이 진행되기 시작하였다.

Biogenic amines은 발효주와 각종 발효식품에서 흔히 발견되며, 주로 미생물에 의한 아미노산의 탈탄산반응 결과로 생성된다(6). Cadaverine, putrescine 등과 같은 biogenic amines은 아질산염과 반응하여 니트로사민과 같은 강력한 발암물질로 전환될 수 있는 잠재력을 가지고 있다(4). Putrescine과 cadaverine은 가열하는 동안 pyrrolidine과 piperidine과 같은 2차 아민으로 전환되며, pyrrolidine은 아질산염과 반응하여 nitrosopyrrolidine(NPYR)을 생성하고 pi-

Received 28 November 2016; Accepted 3 January 2017

Corresponding author: Mi Ja Chung, Department of Food Science and Nutrition, Gwangju University, Gwangju 61743, Korea
E-mail: mijachung@gwangju.ac.kr, Phone: +82-62-670-2049

peridine은 아질산염과 반응하여 nitrosopiperidine(NPIP)을 생성하는 것으로 알려져 있다(7,8). 다른 연구보고에 의하면 아질산염이 존재할 때 spermidine과 putrescine을 첨가하여 돼지고기를 가열하면 NDMA 형성에 영향을 미치고, spermidine과 cadaverine 첨가는 NPIP를 현저하게 증가시킨다고 하였다(5). Tyramine, putrescine 그리고 cadaverine의 축적을 NaNO_2 에 의해 저해되는 것으로 알려져 있는데(9), 이는 이들 biogenic amines이 아질산염과 반응하여 니트로사민을 생성할 수 있을 것이라는 것을 예측할 수 있다. 따라서 DMA뿐만 아니라 biogenic amines도 아질산염이 존재할 때 니트로사민이 생성될 가능성이 높아 biogenic amines과 니트로사민의 상관관계를 밝히는 연구들이 일부 진행되고 있고(4,5), biogenic amines 저해가 니트로사민 생성에 미치는 영향에 관한 연구도 진행되어야 할 것이다.

김치의 주재료인 배추와 무는 질산염과 아질산염을 다량 함유하고 있고 질산염은 환원미생물에 의해 아질산염으로 전환될 수 있다(10). 또한, 김치의 부재료로 사용하고 있는 것같은 DMA와 같은 아민류가 다량 함유되어 있고, 한국인이 김치를 담을 때 많이 사용되고 있는 멸치 액젓에는 다량의 biogenic amines이 함유되어 있다(11). 따라서 김치는 니트로사민 전구물질을 다량 함유하고 있어 니트로사민 생성 가능성이 큰 식품이다.

본 연구에서는 김치의 니트로사민 생성 가능성을 알아보기 위해 국내 유통되고 있는 다양한 종류 김치들(깍두기, 맛김치, 총각김치, 묵은김치, 백김치, 배추김치) 중 니트로사민 전구물질들(아질산염, 질산염, DMA, biogenic amines)의 오염도를 조사하였다. 또한, 김치 중 배추김치 다음으로 많이 섭취하는 깍두기 내 니트로사민을 분석한 후 우리나라 국민들의 평균섭취량과 평균체중을 고려하여 1일 1인 인체 노출량을 평가하였다. 이와 같은 연구 결과들은 김치 내 위해 요인을 분석하고 안전성 평가를 위한 자료로 활용할 수 있을 것이다.

재료 및 방법

김치 시료 구입

2015년 4~9월 서울, 광주, 순천 및 진주에서 유통되고 있는 국내산 상품화된 배추김치, 깍두기, 총각김치, 맛김치, 묵은김치 그리고 백김치를 각각 14건, 5건, 3건, 4건, 4건 그리고 3건을 구입하여 니트로사민 전구물질 분석을 위한 시료로 사용하였다. 김치는 믹서(HMF-3450, Hanil Electric, Seoul, Korea)로 갈아 균질화한 후 실험을 위한 시료로 사용하였다. 깍두기는 니트로사민 노출량 평가를 위해 5건 더 구입하여 총 10건의 깍두기 내 NDMA 함량을 분석하였다.

DMA 분석

김치에 함유된 DMA 함량은 Dyer와 Mounsey(12)의

copper-dithiocarbamate 방법을 응용한 Gou 등(13)의 방법으로 측정하였다. 상품화된 국내산 김치를 믹서(Hanil Electric)로 갈아 균질화한 김치 25 g에 찬(4~8°C) 7.5% trichloroacetic acid(TCA, Sigma-Aldrich Co., St. Louis, MO, USA) 용액을 50 mL 더한 다음, vortex mixer(VM-10, Daihan Scientific Co., Wonju, Korea)로 3분간 격렬히 진탕한 후 Shakers(SHO-1D, Daihan Scientific Co., Seoul, Korea)로 30분간 진동(shaking)하였다. 원심분리(3,000×g, 15 min, 4°C) 하여 얻은 상층액은 1 M NaOH를 이용하여 pH 7.0으로 맞추었고, 모든 시료는 3차 증류수로 60 mL로 정용한 후 DMA 측정을 위한 시료로 사용하였다. 일정 농도(5~125 mg/mL) DMA(Sigma-Aldrich Co.) 표준용액을 시료와 함께 준비한다. 시료 또는 표준용액 2 mL와 chloroform에 녹인 5% CS_2 5 mL를 섞은 후 40% NaOH와 NH_4OH 용액 0.2 mL, copper-ammonia reagent 1 mL 그리고 30% acetic acid 1 mL를 더한 다음 섞었다. 25°C에서 10분간 방치한 후 chloroform 층을 취하고 0.2 g anhydrous sodium sulphate(Junsei Chemical Co., Ltd., Tokyo, Korea)를 더한 다음 440 nm에서 흡광도를 측정하였다.

아질산염 분석

김치 내 아질산염(nitrite) 측정은 Seo 등(14)의 nitrite assay를 변형한 방법을 사용하였는데 균질화한 김치 20 g에 증류수 25 mL를 넣고 vortex mixer(Daihan Scientific Co.)를 이용하여 10분간 격렬히 진탕한 후 여과하여 분석용 시료로 사용하였다. 시료의 NO_2 농도는 100 μL 분석용 시료와 동량의 100 μL Griess reagent[A:B=1:1, A: 0.1% *N*-1-naphthyl ethylenediamine dihydrochloride(Sigma-Aldrich Co.) in H_2O , B: 1% sulfanilamide(Sigma-Aldrich Co.) in 5% H_3PO_4]를 잘 혼합하였다. 빛을 차단한 상태로 실온에 10분간 방치시킨 후 540 nm에서 흡광도를 측정하였다.

질산염 분석

김치 내 질산염(nitrate) 함량 측정을 위해 균질화된 시료 2.5 g에 증류수 22.5 mL를 넣어 vortex mixer(Daihan Scientific Co.)로 3분간 격렬히 진탕한 후 Shakers(Daihan Scientific Co.)로 30분간 진동(shaking)하였다. 그다음 60분간 95~100°C에서 증탕하여 식힌 후 15% $\text{K}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)$ 0.5 mL와 2 M ZnSO_4 1 mL를 첨가한 다음 여과하였다. 여과된 시료 용액 0.4 mL, 혼합산(H_2SO_4 : H_3PO_4 =1:1) 3 mL 그리고 0.12% 2,6-dimethylphenol-acetic acid 0.4 mL를 혼합한 후 324 nm에서 흡광도를 측정하였다(15,16).

Biogenic amine 분석

Biogenic amine 표준품인 putrescine, spermidine, tyramine, histamine, tryptamine, cadaverine(Sigma-Aldrich Co.)은 0.1 N 염산에 녹여 1 mg/mL가 되게 하였다. 내부표

준원액인 1,7-디아미노헵탄(diaminoheptane) 표준품을 정밀히 달아 0.1 N 염산에 녹여 100 mg/mL 농도로 준비하였다. 김치의 biogenic amine의 검출을 위한 전처리는 Yang 등(17)의 방법을 약간 변경하였다. 간 김치 5 g에 0.1 N HCl 15 mL를 가하여 균질화를 위해 vortex 3분하고 30분간 shaking 한 후 원심분리(4,000×g, 4°C, 15 min) 하였다. 상층액을 취하고 2회 반복하여 상층액을 모았다. 0.1 N HCl로 25 mL로 정용하여 추출용액으로 사용하였다. 추출용액 1.75 mL를 취하여 내부표준물질(1,7-diaminoheptane, 100 mg/L) 0.25 mL와 포화탄산나트륨(46 g/100 mL) 0.5 mL, 1% dansyl chloride 아세톤 용액 0.8 mL를 가하여 혼합하였다. 혼합용액은 45°C에서 1시간 유도체를 거친 후 10% proline 용액 0.5 mL를 가하여 과잉의 dansyl chloride를 제거하고, ethyl ether 5 mL를 가하여 분액한 뒤 상층액을 위하여 질소농축 하였다(18). 본 연구에 사용한 표준품의 표준용액도 시료와 동일하게 전처리하였다. Acetonitrile 0.35 mL로 정용한 뒤 0.45 µm syringe filter로 여과하여 시험용액으로 사용하였고, 기기분석 조건은 Table 1과 같다.

NDMA 분석

김치의 NDMA 분석은 식품의약품안전처 연구팀들이 사용한 Jo 등(19)의 전처리 방법을 사용하였다. 즉 균질화한 김치 10 g을 정밀히 달아 50 mL 실험관에 넣고 내부표준물질로서 *N*-nitrosodipropylamine(NDPA, 1 µg/mL; Chem Service Inc., West Chester, PA, USA) 1 mL와 0.1 N NaOH(Waco, Osaka, Japan) 10 mL를 넣어 vortex mixer(Daihan Scientific Co.)를 이용하여 3분간 진탕하였다. 이에 EXtrelut® NT(Merck, Darmstadt, Germany) 12 g을 넣고 다시 vortex mixer(Daihan Scientific Co.)를 이용하여 1분간 진탕한 후 깔때기를 이용하여 유리 깔럼관(내경 3.0 cm, 길이 30 cm)에 넣고 유리막대로 잘 다졌다. 용출된 용액을 받을 수 있도록 밑에 250 mL 둥근바닥 플라스크를

Table 1. Operating conditions of HPLC for biogenic amines analysis

Items	Conditions
Instrument	HPLC-Waters 2695
Column	CapcellPak C ₁₈ Column, 250 m×4.6 mm (ID)
Detector	UV, 254 nm
Flow rate	1.0 mL/min
Column temp.	40°C
Mobile phase	A: water, B: acetonitrile
Gradient condition	A : B=45:55, 0~7 min A : B=35:65, 7~11 min A : B=28:72, 11~15 min A : B=25:75, 15~20 min A : B=10:90, 20~28 min A : B=0:100, 28~32 min A : B=45:55, 30 min over
Injection volume	10 µL

넣고 dichloromethane(Merck)과 n-hexane(Thermo Fisher, Waltham, MA, USA)의 70:30(v/v) 혼합액 10 mL로 시험관, 유리막대 및 깔때기에 남은 잔류물을 2회 씻어 합친 후 깔럼에 넣었다. 계속해서 dichloromethane : hexane (70:30, v/v) 혼합액 40 mL로 시료의 니트로사민을 용출하고 한번 반복한 후 이때 얻은 혼합액은 250 mL 둥근바닥 플라스크로 받아 합한 다음 30°C 수욕상에서 3~4 mL가 되도록 회전감압농축기(N-1000, EYELA, Tokyo, Japan)로 감압 농축하였다.

정제과정은 미리 Sep-pak florisil cartridge(Waters, Milford, MA, USA)에 6 mL hexane을 통과시키므로 활성화시켰고, 활성화된 Sep-pak florisil cartridge에 위 농축액을 넣고 플라스크를 hexane 1 mL씩 3회 씻어 얻은 액을 다시 Sep-pak florisil cartridge에 통과시켰다. 그 후 hexane 3 mL를 더 통과시켰으며 용출된 모든 hexane은 버렸다. 이어서 dichloromethane : hexane(95:5, v/v) 혼합액 6 mL를 용출하여 Kuderna-Danish 수기에 받아 질소를 통과시키면서 정확히 1 mL로 농축한 후 0.22 µm filter(Millipore, Bedford, MA, USA)로 여과한 다음 분석용 시료로 사용하였다. 분석용 시료는 GC-MS/MS로 분석하였고 기기 분석조건은 Table 2와 같다(18).

각두기 중 NDMA 노출량 평가

본 연구에서 조사된 각두기(n=10) 내 니트로사민 오염도 자료와 2005년 국민건강영양조사표의 섭취량 및 체중(55 kg) 자료를 활용하여 김치 섭취에 의한 니트로사민 1일 평균 인체노출량을 산출하였다(식 1).

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

또한, 산출된 인체노출량을 가지고 WHO/JECFA의 NDMA 발암 위해평가 전략을 활용한 margin of exposure(MEO)를 산출하여 위해수준을 추정하고 마우스에서의 간암(간세

Table 2. Operating conditions of GC/MS/MS for *N*-nitrosamine analysis

Sample	Conditions
Column	DB-wax (30 m×0.25 mm I.D., 0.1 µm df)
Flow rate	He, 2.0 mL/min
Inlet temp.	220°C
Inj. vol.	2 µL
Oven	50°C (1 min, hold)→20°C/min→120°C→5°C/min→180°C (4 min, hold)→25°C/min→220°C (5 min, hold)
Delay time	15 min
Transfer line temp.	240°C
Source temp.	150°C

포함중)에 대한 BMDL₁₀(benchmark does lower confidence limit) 0.06 mg/kg b.w./d를 근거로 산출하고 계산식은 다음과 같다(식 2).

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

¹⁾노출안전역(margin of exposure, MOE): 유전독성을 가지며 발암물질로 역치가 없는 경우 적용되는 위해평가 방법으로 위해관리를 위한 우선순위 결정 등에 주로 사용

²⁾BMDL₁₀(benchmark does lower confidence limit): 동물실험 결과로부터 외삽된 그래프에서 통상 control로부터 10%(BMD₁₀) 중앙발생 용량(dose) 최저치의 95% 신뢰구간의 용량(19,20)

통계처리

각 실험은 3회 이상 반복(각 군당 n=3~14) 실험한 결과에 대하여 평균(mean)±표준편차(standard deviation, SD)로 표시하였고, 실험군 간 평균의 차이는 one-way ANOVA로 유의성을 확인한 후 Duncan's multiple range test를 이용하여 사후 검정하였으며 P<0.05 수준에서 유의성의 여부를 검증하였다. 모든 통계 분석은 SPSS(statistical package for the social science) version 12.0 프로그램(SPSS Inc., Chicago, IL, USA)을 이용하여 분석하였다.

결과 및 고찰

국내 유통되는 다양한 종류의 김치 내 DMA, 질산염 및 아질산염 분석

국내 상품김치로 유통되고 있는 국내산 배추김치, 깍두기, 총각김치, 맛김치, 묵은김치 그리고 백김치에 함유된 DMA, 질산염 및 아질산염 함량을 분석한 결과는 Table 3, 4 그리고 5와 같다. 배추김치와 맛김치 내 함유된 DMA 함량은 29.7과 31.0 mg/kg으로 다른 종류의 김치에 함유된 DMA 함량보다 높은 함량이 검출되었으며, 깍두기의 DMA 함량이 13.7 mg/kg으로 다른 종류의 김치 내 DMA 함량보다 낮게 검출되었다(Table 3). 젓갈 중에 새우젓, 멸치젓, 멸치액젓, 까나리액젓 등은 김치의 부재료로 김치 양념을 만들

Table 3. Levels of dimethylamine (DMA) in kimchi

Kimchi type	No. of samples	DMA (mg/kg)	
		Range (Min ~ Max)	Average
Baechu kimchi	14	12.3 ~ 42.5	29.7±8.8 ^{a1)}
Kkakduki	5	10.1 ~ 16.9	13.7±2.9 ^c
Chonggak kimchi	3	15.0 ~ 17.6	16.4±1.3 ^{bc}
Matkimchi	4	24.7 ~ 35.5	31.0±4.8 ^a
Ripened Baechu kimchi	4	15.3 ~ 34.4	23.3±8.5 ^{abc}
Baek kimchi	3	11.6 ~ 42.2	26.9±15.3 ^{ab}

¹⁾The values are expressed as the mean±SD (n=3~14), and the mean with different letters are significantly different from each other (P<0.05), as determined by Duncan's multiple range test.

때 사용하고 있다. 젓갈에 함유된 아민류는 DMA, trimethylamine(TMA), biogenic amines으로 이것들은 니트로사민의 전구물질로 알려져 있다(4). Kang 등(21)의 보고에 의하면 김치 부재료로 젓갈을 많이 사용할수록 김치 내 DMA 함량 및 NDMA 함량이 증가하였고, 따라서 김치 내 NDMA 함량 증가의 주요 원인이 젓갈에 함유된 DMA 등 아민류 함량 증가일 것이라 추측된다.

질산염 함량은 총각김치(3,104.7 mg/kg)가 배추김치(2,178.8 mg/kg), 깍두기(1,435.6 mg/kg), 맛김치(2,129.3 mg/kg), 묵은김치(2,446.7 mg/kg), 백김치(2,248.5 mg/kg)보다 많이 함유하고 있었고, 깍두기는 총각김치, 묵은김치 그리고 백김치보다 유의적으로 적게 함유하고 있었다(Table 4). 아질산염 함량은 김치 종류 간에 유의적 차이는 없었고, 모든 김치의 아질산염 함량이 0.5~5.4 mg/kg 범위였다(Table 5).

한국은 질산염 허용 기준이 설정되어 있지 않고 유럽연합(EU)인 오스트리아, 벨기에, 덴마크, 핀란드, 독일, 그리스, 스페인 등에서는 일부 채소에 대한 질산염 허용기준을 설정하여 시행하고 있다. 오스트리아에서 무의 질산염 허용기준은 겨울 무 4,500 ppm, 여름 무 3,500 ppm이고, 배추는 2,500 ppm이다(10). 본 연구 결과는 배추를 주재료로 하여 담은 배추김치, 맛김치, 묵은김치 및 백김치에 함유된 질산염의 함량은 2,500 ppm보다 낮고, 총각김치는 무의 허용기준인 3,500 ppm 또는 4,500 ppm보다 낮았다. 무가 주재료인데 깍두기의 질산염 함량이 낮은 것은 깍두기는 무를 잘게

Table 4. Levels of nitrate in kimchi

Kimchi type	No. of samples	Nitrate (mg/kg)	
		Range (Min ~ Max)	Average
Baechu kimchi	14	1,324.3 ~ 3,294.1	2,178.8±564.8 ^{bc1)}
Kkakduki	5	1,266.0 ~ 1,552.2	1,435.6±108.2 ^c
Chonggak kimchi	3	1,875.7 ~ 3,894.1	3,104.7±1078.6 ^a
Matkimchi	4	1,887.5 ~ 2,332.5	2,129.3±185.5 ^{bc}
Ripened Baechu kimchi	4	2,177.2 ~ 2,766.9	2,446.7±287.8 ^{ab}
Baek kimchi	3	1,839.0 ~ 2,658.1	2,248.5±409.6 ^b

¹⁾The values are expressed as the mean±SD (n=3~14), and the mean with different letters are significantly different from each other (P<0.05), as determined by Duncan's multiple range test.

Table 5. Levels of nitrite in kimchi

Kimchi type	No. of samples	Nitrite (mg/kg)	
		Range (Min~Max)	Average
Baechu kimchi	14	0.7~5.4	3.0±1.6 ^{NS1)}
Kkakduki	5	0.8~5.4	3.0±1.7
Chonggak kimchi	3	1.5~5.2	2.7±2.1
Matkimchi	4	1.4~2.1	1.7±0.3
Ripened Baechu kimchi	4	1.0~3.5	2.2±1.1
Baek kimchi	3	0.5~2.7	1.6±1.1

¹⁾NS: not significant.

철어 소금으로 절여 생긴 물기를 제거하거나 한번 행군 후 담아 그 과정에서 질산염이 많이 제거되었기 때문이라 생각된다. 식품첨가물로써 질산나트륨의 1일 섭취허용량(acceptable daily intake, ADI)은 3.7 mg/kg 체중으로(22), 체중 55 kg 몸무게를 가진 사람이 질산나트륨을 식품첨가물로 203.5 mg 이하를 매일 평생 섭취하여도 어떤 영향을 받지 않는다. 2005년 보건복지가족부 국민건강영양조사 제3기의 식품별 1인 1일 평균 섭취량에서 배추김치의 1인 1일 섭취량은 90.3 g/d이다. 따라서 국내산 배추김치의 평균 질산염 함량은 2,178.8 mg/kg이고 김치(90.3 g)로 하루 섭취하는 질산염의 양은 196.7 mg이므로 질산나트륨의 식품첨가물 기준으로 이들 양을 비교하면 55 kg 사람 기준 질산염 나트륨 ADI의 0.97배이므로 평생 섭취하여도 어떤 영향을 받지 않는 수준이었다. 그러나 하루에 김치 외에 자두, 포도, 양배추, 상추 등 다양한 종류의 식품으로 질산염을 섭취할 수 있으므로(23) 질산염 함량을 줄이는 연구들이 지속되어야 할 것이다. Kang 등(10)은 배추 내 질산염과 아질산염 함량이 하, 중, 상으로 나누어 각각 김치를 담았을 경우 질산염과 아질산염 함량이 높은 배추로 담은 김치 내 NDMA 함량도 가장 높았다고 하였는데, 이는 배추 내 질산염과 아질산염 함량이 김치 내 질산염 및 아질산염 함량에 영향을 미쳐 NDMA 생성에 관여하였기 때문이다.

아질산염이 김치에 어느 정도 함유되어 있을 때 안전한지 알아보기 위해 국내 유통되고 있는 국내산 상품 배추김치 내 아질산염 함량을 모니터링한 결과 배추김치에 함유된 아질산염의 평균 함량은 3.0 mg/kg이므로 한국인의 1일 김치 섭취량인 90.3 g에 함유된 아질산염은 0.27 mg이다. 식품첨가물로써 아질산염나트륨의 ADI는 0.06 mg/kg으로(22) 55 kg 몸무게를 가진 사람이 아질산나트륨을 식품첨가물로 3.3 mg 이하로 평생 섭취하여도 건강에 나쁜 영향을 미치지 않는다는 의미이다. 따라서 김치를 통해 하루 섭취하는 아질산염 함량은 0.27 mg이므로 이들 양을 아질산나트륨을 식품첨가물 기준과 비교하면 55 kg 사람 기준 아질산염나트륨 ADI의 0.08배의 아질산염을 김치로 섭취하는 것으로 김치를 평생 섭취하여도 아질산염에 의한 인체에 미치는 악영향은 없는 수준으로 김치 내에서 검출되었다.

김치 내 질산염은 환원미생물에 의해 아질산염으로 전환될 수 있고 아질산염과 DMA는 NDMA를 생성하는 직접적인 전구물질이다(21). NDMA는 강력한 발암물질로 알려져 있기 때문에 질산염, 아질산염 그리고 DMA를 저감화할 방법들에 대한 연구들이 지속되어야 할 것이다.

국내 유통되는 다양한 종류의 김치 내 biogenic amines 분석

총각김치와 백김치를 제외한 본 연구에서 분석된 김치 중 주요 biogenic amines은 tryptamine, putrescine, cadaverine, tyramine 그리고 spermidine이었고, 그 분석 결과는 Table 6과 같다. 김치 종류에 따른 tryptamine 함량을 살펴보면 맛김치(32.3 mg/kg)가 총각김치(7.3 mg/kg), 묵은김치(5.5 mg/kg), 백김치(tr)보다 유의적으로 높았으며, 배추김치(15.0 mg/kg)와 깍두기(14.2 mg/kg)보다도 유의차는 없었으나 높았다. 그러나 백김치의 tryptamine 함량은 흔적량(tr) 검출되었다. Putrescine 함량은 묵은김치(110.3 mg/kg)가 총각김치(10.7 mg/kg)와 백김치(20.7 mg/kg)보다 유의적으로 높았으며, 배추김치(64.6 mg/kg), 깍두기(30.3 mg/kg) 그리고 맛김치(72.1 mg/kg)보다 통계학적 유의적 차이는 없었지만 높았다. Cadaverine 함량은 김치의 종류에 따라 유의적 차이가 없었으며 함량의 범위는 ND~85.7 mg/kg이었고, 배추김치 내 함량은 18.0 mg/kg이었다. Tyramine은 깍두기(4.8 mg/kg)에서 가장 적은 양이 분석되었고, 이는 맛김치(78.0 mg/kg)보다 유의적으로 낮은 수준이었고 다른 종류의 김치보다도 낮았지만 유의적 차이는 없었다. 배추김치 내 tyramine 함량은 44.0 mg/kg이었다. Spermidine은 총각김치에서는 검출되지 않았고 백김치 내에서는 낮은 함량 검출되었으며 배추김치에서는 그 함량이 7.8 mg/kg이었다.

Cho 등(11)은 국내산 배추김치 내 tryptamine 함량이 12.3 mg/kg이라 보고하였는데 본 연구 결과의 배추김치 내 tryptamine 함량보다 약간 낮았지만 비슷한 수준이었으며, putrescine 함량도 69.7 mg/kg으로(11) 본 연구 결과와 유사한 수준으로 분석되었다. Cho 등(11)은 국내산 배추김치 내 cadaverine와 tyramine 함량이 각각 15.2, 49.4 mg/kg으로 보고하였는데 본 연구 결과와 유사한 경향을 보였다. 다른 연구에서 국내산 및 중국산 배추김치 내 spermidine의 함량을 분석한 결과는 12.0과 11.9 mg/kg이었는데(11) 본 연구 결과의 배추김치 내 spermidine 함량보다는 높았다.

제조·가공·조리 중 비의도적으로 생성되는 유해물질인 tryptamine, putrescine, cadaverine, tyramine 그리고 spermidine의 한국인 1일 노출량이 각각 102, 287, 61, 58, 237 µg/kg b.w./d이고 안전한 수준이라 최근 보고되었다(24). Biogenic amines에 대한 안전기준은 히스타민 BMDL₁₀ 36, 920 µg/kg b.w./d이고 다른 biogenic amines의 개별 안전기준이 없어 히스타민의 안전기준에 준용하여 평가하였을 때 MOE가 모두 100 이상이라고 하였다. 따라서 유전독성 발암물질이 아니고 인체노출안전기준이 설정되어 있

Table 6. Levels of biogenic amines in kimchi (mg/kg)

Kimchi type	No. of samples	Tryptamine			Putrescine			Cadaverine			Tyramine			Spermidine		
		Range (Min~Max)	Average	Range (Min~Max)	Average	Range (Min~Max)	Average	Range (Min~Max)	Average	Range (Min~Max)	Average	Range (Min~Max)	Average	Range (Min~Max)	Average	
Baechu kimchi	14	tr ¹⁾ ~43.9	15.0±16.1 ^{ab3)}	ND~245.9	64.6±73.1 ^{ab}	ND~45.0	18.0±18.6 ^{NS4)}	tr~103.6	44.0±35.8 ^{ab}	ND~14.9	7.8±5.8 ^{ab}					
Kkakduki	5	5.5~18.6	14.2±6.1 ^{ab}	ND~51.6	30.3±21.7 ^{ab}	ND~56.2	31.0±26.8	ND~10.8	4.8±5.6 ^b	ND~21.8	6.7±10.3 ^{ab}					
Chonggak kimchi	3	2.3~15.2	7.3±6.9 ^b	ND~20.3	10.7±10.2 ^b	ND~85.7	28.6±49.5	20.2~58.1	45.4±21.9 ^{ab}	ND	ND ^c					
Matkimchi	4	ND ²⁾ ~60.5	32.3±26.9 ^a	40.2~104.6	72.1±27.7 ^{ab}	ND~64.2	30.5±35.3	54.3~105.1	78.0±22.0 ^a	ND~10.8	5.2±4.5 ^{ab}					
Ripened Baechu kimchi	4	ND~13.6	5.5±6.7 ^b	57.2~154.6	110.3±44.4 ^a	28.0~63.3	55.7±18.9	ND~95.6	46.6±39.6 ^{ab}	tr~74.8	24.6±34.0 ^a					
Baek kimchi	3	tr	tr ^b	1.9~39.6	20.7±18.9 ^b	11.5~25.6	18.5±7.1	7.8~64.9	36.4±28.6 ^{ab}	ND~1.7	0.8±0.9 ^b					

¹⁾Trace, ²⁾Not detection.
³⁾The values are expressed as the mean±SD (n=3~14), and the mean with different letters are significantly different from each other (P<0.05), as determined by Duncan's multiple range test.
⁴⁾NS: not significant.

Table 7. Estimated daily intake of the N-nitrosodimethylamine (NDMA) from kimchi

Kimchi type	NDMA level (µg/kg)	Food intake (g/d)	Estimated intake of NDMA (mg/kg b.w./d)	
			Mean	MOE ¹⁾ Mean
Kkakduki	1.38	9.2	2.31×10 ⁻⁷	259,924

¹⁾Interpretation for the margin of exposure (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.

지 않은 물질은 MOE 100 이상인 경우 위해 우려가 없는 것으로 판단하고 있어 이들 물질들은 안전한 수준으로 평가되며, 김치가 한국인의 1인 섭취량에 포함되어 있으므로 안전한 수준으로 평가될 것으로 생각되지만 biogenic amines의 종류별 안전기준이 제시되어 위해도 평가가 진행되어야 할 것이다.

김치 내 함유된 biogenic amines 중 일부는 니트로사민의 전구물질로 알려져 있고(4,5) 특정 조건에서 아질산염과 반응하여 니트로사민을 생성할 수 있으므로 김치에서 BA를 저감화할 수 있는 연구들이 진행되어야 할 것이다.

각두기 중 NDMA 노출량 평가

국내 유통되는 국내산 각두기 10건 내 니트로사민을 분석한 결과 NDMA만 검출되었다. 김치의 니트로사민 인체노출량 산출을 위해 섭취량과 체중은 2005년 보건복지가족부 국민건강영양조사 제3기의 식품별 1인 1일 평균 섭취량과 체중(55 kg)을 참고로 하였다(19). 각두기의 1일 1인당 섭취량(평균값)은 9.2 g/d였다. 각두기 1일 1인당 섭취량에 각두기에 함유된 NDMA 검출함량 평균을 곱하고 평균 체중인 55 kg으로 나누어 식품 중 니트로사민의 인체 노출량을 구한 결과는 Table 7과 같다. 각두기의 NDMA 인체 노출량은 2.31×10⁻⁷ mg/kg b.w./d이다. 전체 총 노출량에 대한 노출안전역(MOE) 값이 >100,000일 때 안전한 수준인데 각두기는 MOE 값이 100,000~1,000,000 사이에 있으므로 위해영향이 거의 없는 안전한 수준이었다. 최근 식품의약품안전처의 “식품 안전 수준 바로 알 수 있게” 보도 자료(24)에 의하면 일반적으로 유전독성 발암물질은 MOE 10,000 이상인 경우 위해 우려가 없는 것으로 판단하였으므로 각두기는 위해 우려가 없는 것으로 판단된다.

요 약

Dimethylamine(DMA), 질산염, 아질산염, biogenic amines은 발암성 니트로사민의 전구물질이다. 본 연구는 국내 상품 김치로 유통되고 있는 국내산 배추김치, 각두기, 총각김치, 맛김치, 묵은김치, 백김치의 김치 내 DMA, 질산염, 아질산

염, biogenic amines의 오염도를 조사하였다. 배추김치 내 DMA, 질산염, 아질산염 함량은 각각 29.7, 2,178.8, 3.0 mg/kg이었다. 김치 종류 중에서 깍두기의 DMA와 질산염 함량이 가장 낮았다. Tryptamine, putrescine, cadaverine, tyramine, spermidine이 백김치와 총각김치를 제외한 분석된 김치 내 검출되었다. 백김치 내 tryptamine이 단지 흔적량 존재하고 spermidine은 총각김치에서는 검출되지 않았다. 배추김치 내 tryptamine, putrescine, cadaverine, tyramine, spermidine의 함량은 각각 15.0, 64.6, 18.0, 44.0, 7.8 mg/kg이었다. 깍두기 내 tyramine의 함량이 낮았다. 깍두기 내 NDMA의 오염도를 분석하였고, 그 평균 함량은 1.38 µg/kg이었다. 깍두기 1일 평균 섭취량과 체중을 근거로 깍두기 섭취군의 NDMA 인체노출량을 산출한 결과 깍두기 섭취로 인한 NDMA 노출량은 2.31×10^{-7} mg/kg b.w./d로 나타났으며, 노출안전역(MOE)은 259,924로 위해 정도가 매우 낮은 안전한 수준으로 나타났다.

감사의 글

이 연구는 세계김치연구소 기관고유사업(KE1501-3)의 연구비 지원을 받아 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

- Mitacek EJ, Brunnemann KD, Suttajit M, Martin N, Limsila T, Ohshima H, Caplan LS. 1999. Exposure to N-nitroso compounds in a population of high liver cancer regions in Thailand: volatile nitrosamine (VNA) levels in Thai food. *Food Chem Toxicol* 37: 297-305.
- Kim SH, Wishnok JS, Tannenbaum SR. 1985. Formation of N-nitrosodimethylamine in Korean seafood sauce. *J Agric Food Chem* 33: 17-19.
- Chung MJ, Lee SH, Sung NJ. 2002. Inhibitory effect of whole strawberries, garlic juice or kale juice on endogenous formation of N-nitrosodimethylamine in humans. *Cancer Lett* 182: 1-10.
- Al Bulushi I, Poole S, Deeth HC, Dykes GA. 2009. Biogenic amines in fish: roles in intoxication, spoilage, and nitrosamine formation. *Crit Rev Food Sci Nutr* 49: 369-377.
- Drabik-Markiewicz G, Dejaegher B, De Mey E, Kowalska T, Paelinck H, Vander Heyden Y. 2011. Influence of putrescine, cadaverine, spermidine or spermine on the formation of N-nitrosamine in heated cured pork meat. *Food Chem* 126: 1539-1545.
- Ancin-Azpilicueta C, González-Marco A, Jiménez-Moreno N. 2008. Current knowledge about the presence of amines in wine. *Crit Rev Food Sci Nutr* 48: 257-275.
- Nomura Y, Schmidt-Glenewinkel T, Giacobini E, Ortiz J. 1983. Metabolism of cadaverine and pipercolic acid in brain and other organs of the mouse. *J Neurosci Res* 9: 279-289.
- Warthesen JJ, Scanlan RA, Bills DD, Libbey LM. 1975. Formation of heterocyclic N-nitrosamines from the reaction of nitrite and selected primary diamines and amino acids. *J Agric Food Chem* 23: 898-902.
- Mey ED, Maere HD, Goemaere O, Steen L, Peeters MC, Derdelinckx G, Paelinck H, Fraeye I. 2014. Evaluation of N-nitrosopiperidine formation from biogenic amines during the production of dry fermented sausages. *Food Bioprocess Tech* 7: 1269-1280.
- Kang KH, Lee SJ, Ha ES, Sung NJ, Kim JG, Kim SH, Kim SH, Chung MJ. 2016. Effects of nitrite and nitrate contents of Chinese cabbage on formation of N-nitrosodimethylamine during storage of kimchi. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 45: 117-125.
- Cho TY, Han GH, Bahn KN, Son YW, Jang MR, Lee CH, Kim SH, Kim DB, Kim SB. 2006. Evaluation of biogenic amines in Korean commercial fermented food. *Korean J Food Sci Technol* 38: 730-737.
- Dyer WJ, Mounsey YA. 1945. Amines in fish muscle II. Development of trimethylamine and other amines. *J Fish Res Board Can* 6: 359-367.
- Gou J, Lee HY, Ahn JH. 2010. Effect of high pressure processing on the quality of squid (*Todarodes pacificus*) during refrigerated storage. *Food Chem* 119: 471-476.
- Seo J, Lim H, Chang YH, Park HR, Ham BK, Jeong JK, Choi KS, Park SB, Choi HJ, Hwang J. 2015. Effect of Jeju *Citrus unshiu* peel extracts before and after bioconversion with cytolase on anti-inflammatory activity in RAW264.7 cells. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 44: 331-337.
- Kim JD, Lee OH, Lee JS, Jung HY. 2014. Safety effects against nitrite and nitrosamines as well as anti-mutagenic potentials of kale and *Angelica keiskei* vegetable juices. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 43: 1207-1216.
- Raikos N, Fytianos K, Samara C, Samanidou V. 1988. Comparative study of different techniques for nitrate determination in environmental water samples. *Fresenius Z Anal Chem* 331: 495-498.
- Yang HJ, Jeong SJ, Jeong SY, Heo JH, Jeong DY. 2015. Screening of biogenic amine non-producing yeast and optimization of culture conditions using statistical method for manufacturing black raspberry wine. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 44: 592-601.
- Kim SH, Kang KH, Kim SH, Lee S, Lee SH, Ha ES, Sung NJ, Kim JG, Chung MJ. 2017. Lactic acid bacteria directly degrade N-nitrosodimethylamine and increase the nitrite-scavenging ability in kimchi. *Food Control* 71: 101-109.
- Jo CH, Park HR, Kim DS, Lee KH, Kim MH. 2010. Exposure assessment of N-nitrosamines in foods. *Korean J Food Sci Technol* 42: 541-548.
- Dybing E, O'Brien J, Renwick AG, Sanner T. 2008. Risk assessment of dietary exposures to compounds that are genotoxic and carcinogenic - An overview. *Toxicol Lett* 180: 110-117.
- Kang KH, Kim SH, Kim SH, Kim JG, Sung NJ, Lee SJ, Chung MJ. 2016. Effects of amount and type of Jeotgal, a traditional Korean salted and fermented seafood, on N-nitrosodimethylamine formation during storage of kimchi. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 45: 1302-1309.
- Baek HH, Kwon HJ, Choi SH, Lee KW. 2010. *Safety of food additives*. Korea Food Safety Research Institute, Seoul, Korea. p 21.
- Shin JH, Kang MJ, Yang SM, Kim HS, Sung NJ. 2002. Contents of nitrite in vegetables and fruits. *J Fd Hyg Safety* 17: 101-105.
- Korean Food and Drug Administration. 2016. *Knowing food safety level*. KFDA, Osong, Korea.