

豚肉加工貯藏食品의 Nitrite 잔존량과 脂肪酸敗

— 家內製造한 dry sausage 와 ham 의 Nitrite 및 Nitrate 잔존량 —

禹 順 子 · 李 慧 濬

고려대학교 농과대학 식품공학과

Residual Nitrite and Rancidity of Dry Pork Meat Products

— Residual Nitrite and Nitrate in Home-Processed Dry Sausage and Ham —

Soon-Ja Woo and Hye-June Lee

Dept. of Food Technology, College of Agriculture, Korea University

= ABSTRACT =

Dry hams and sausages were processed manually under the environmental conditions in Seoul, Korea, by addition with NaNO_2 , -equivalent of 264ppm and 185 ppm, respectively. The residual nitrites levels throughout the processing and storage periods were 32-67ppm which are below the maximum legal allowance of 70ppm. The nitrites showed the highest levels at 2-weeks processing of dry sausages and at 5-weeks processing of dry hams, and the levels were gradually decreased thereafter.

The residual nitrites in sausages dried in intestinal cases were lower and dropped below 10ppm after 3-weeks processing. The dry hams processed in summer also contained lower levels of nitrites, below 10ppm after 4-weeks processing. The levels of residual nitrates, however, showed highest when that of nitrites were lowest and were increased gradually with the duration of storage.

序 論

Dry ham 이나 dry sausage 는 영양가가 높고 저장 기간이 비교적 길며 빵에 곁드릴 수 있는 중요한 단백질 식품으로 식생활 간편화는 물론 돈육수요공급균형을 위

접수일자 : 1982. 7. 23.

해서도 넓은 보급은 바람직한 일이다. 육제품의 특이한 풍미를 높이고 *Clostridium botulinum* 등 부패성균의 억제로 製品의 品質과 저장성을 높여주는 Nitrite 또는 Nitrate 는 발암성분인 N-Nitroso-化合物生成의 위험을 갖고 있으므로 많은 연구^{1)~7)} 결과 Nitrite 의 허용한 제량을^{7)~10)} 최소한으로 감소시키는 추세에 있다.

肉製品의 赤發色效果를 위한 Nitrite 의 최적첨가량은

Grau¹¹⁾는 0.03~0.05% 황등¹²⁾은 0.04~0.05% Na-NO₂/肉量으로 보고하였고 Sausage 왕국인 독일의 肉製品 Rezept¹³⁾에는 肉1kg 당 0.5g의 질산염 또는 Nitrite가 0.05% 함유된 “Nitrite 염적소금 (Nitritpökelsalz)”을 20g 정도 첨가한다. “Nitrite 소금”의 사용은 Ham 종류나 dry sausage 같이 숙성과정을 요하는 장기저장식품에만 허용되고 볶거나 찜과정을 거치는 혼합 sausage 류나 저장할 수 없는 肉製品, 유아식품, 환자식품등에는 엄격히 금지된다⁹⁾. Nitrite 사용량규제는 一般적으로 美國이 첨가량 156ppm과 殘存量 50~125ppm¹⁴⁾, 西獨의 殘存量 100ppm⁹⁾, 소련 100ppm¹⁵⁾, 韓國 70ppm¹⁶⁾, 노르웨이 5ppm¹⁵⁾ 이하로 되어 있으며 乾性鹽

續製品인 dry ham 이나 dry sausage 에 질산염첨가량은 300~500ppm, Nitrite 잔존량은 200ppm 까지 허용된다. 美國에서 Cauned cured ham¹⁴⁾의 경우 加工 후 60日間の 관찰에서 Nitrite 잔존량을 제조초기 51~66ppm 까지上昇하였다가 점차로 하강하여 저장기간에 따라 10ppm 이하로 낮아졌다. 한편 Nitrate의 함량은 dry ham 이나 생저장 sausage 같이 저장肉製品에서 저장기간이 길수록 높았다.

본실험은 우리나라 환경여건 하에서 家內加工한 dry ham과 dry sausage의 제조 및 저장과정중의 Nitrite와 Nitrate 잔존량을 관찰하여 보았다.

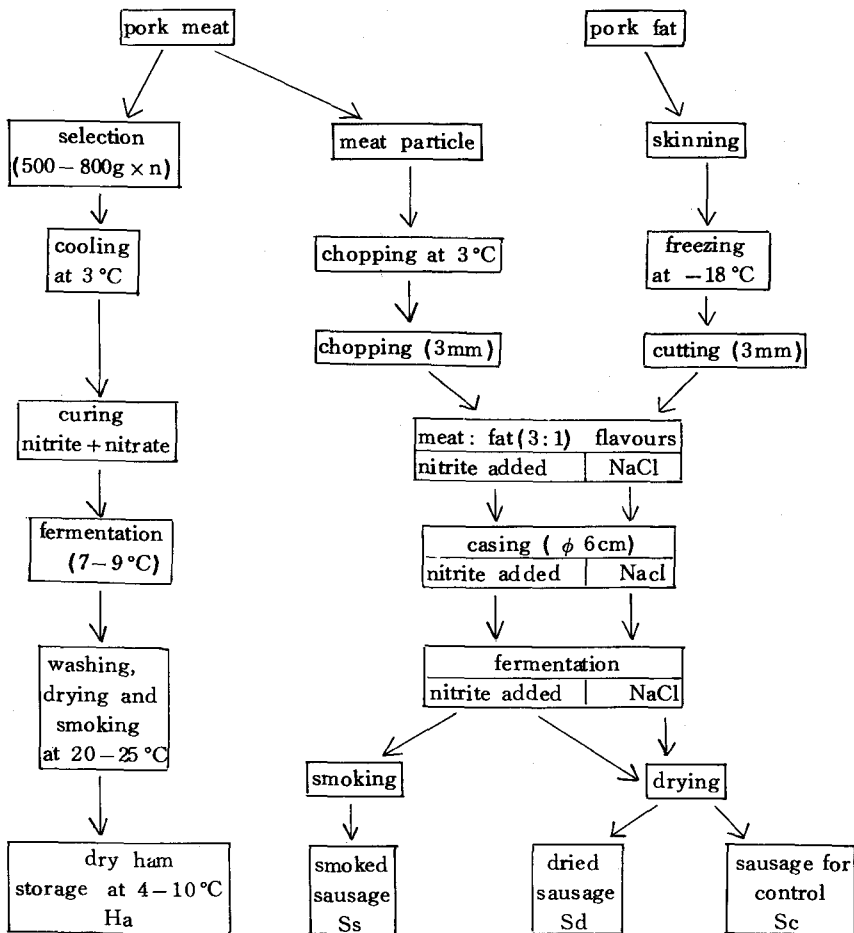


Fig. 1. Processes for the pork meat products.

Table 1. Composition of sausage mixture

Ingredient	Amounts (%)	Contents/kg mixture	Sc	Sd	Ss
Pork meat (ham)	70 %	700 g			
Fat (Lard)	30 %	300 g	+	+	+
Nitrite (NaNO ₂)	0,06g/100g NaCl	13 ppm	-	+	+
Nitrate (N NO ₃)	1,2 g/100g NaCl	172 ppm			
Salt (NaCl)	2,1 %	2g			
Sugar	0,4 %	4g			
Pepper	0,2 %	2g	+	+	+
Ginger (raw)	0,5 %	5g			
Garlic (raw)	1,0 %	10g			

+: added. -: not added. Sc: control sausage. Sd: dry sausage. Ss: smoked dry sausage.

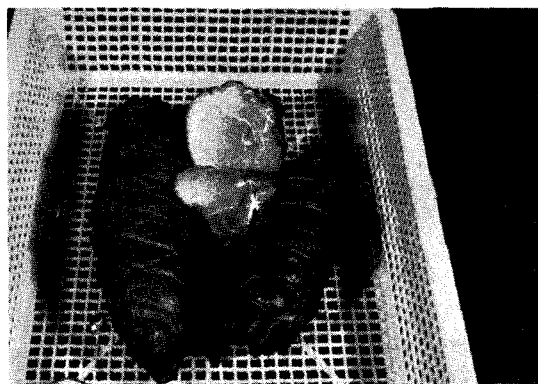


Fig. 2. Smoked dry ham.

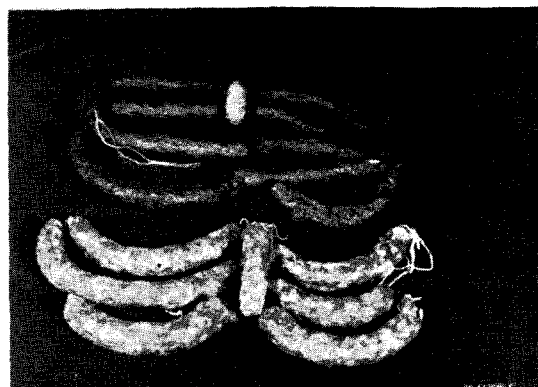


Fig. 3. Dry sausage and smoked dry sausage in intestinal cases.

材料 및 方法

1. 試料의 調製

屠殺後 1日이 경과하지 않은 80kg 生豚(우)의 後肉(ham)을 3°C에서 2日間 冷蔵하고 (pH 6.2), pork fat는 外皮를 除去하여 -15°C 이하에서 冷凍하였다. 작업장온도가 10°C 이하 (겨울철)인 조건에서 Hermann Koch Rezept¹³⁾에 따라 이 원료육으로 dry sausage와 dry ham을 自家製造하였다. 製造工程은 Fig. 1과 같다.

使用한 添加物은 다음과 같다. 우선 소금, Nitrite와 Nitrate (100g NaCl + 1.2g KNO₃ + 60 mg NaNO₂)를 균일하게 잘 混合한후 肉1kg 당 dry ham에는 30g, dry sausage에는 21g을 첨가하였다. 첨가된 Nitrite와 Nitrate 총량은 肉量에 대하여 sausage에 185 ppm, ham에 264 ppm의 NaNO₂ 당량이다.

조미료로는 설탕 0.4%, 후추 0.2% 생강 0.5%, 생마늘 1%를 첨가하였다 (Table 1).

Sausage의 casing은 면망사로 직경 5.5cm 길이 10~15cm의 원통형으로 만들었고 시료는 Control sausage (Sc), dry sausage (Sd) 및 smoked dry sausage (Sc)를 각각 2개씩 제조하였다.

훈연은 박달나무 톱밥으로 연기를 발생시켜 24~28°C에서 2일간 훈연하였다. Fig. 2는 완성된 ham이고 Fig. 3은 dry sausage로 예비실험시에 내장에 casing

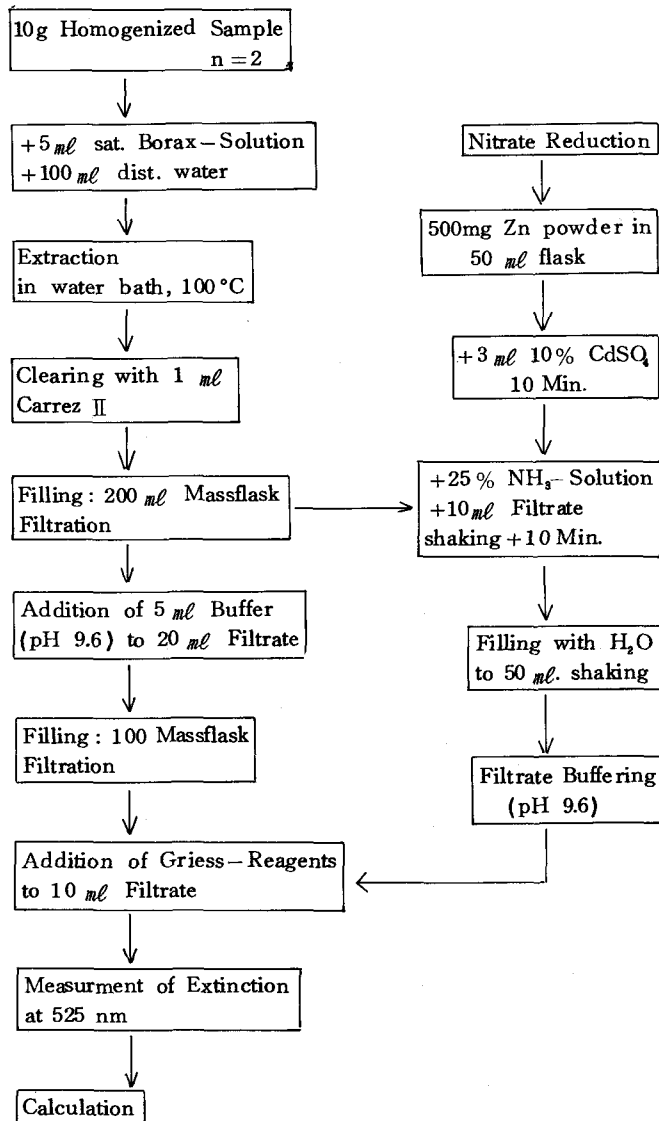


Fig. 4. Steps for Nitrite and Nitrate Determination (Grau - Mirna)¹⁷⁾

한 것으로 색이 짙은것은 혼연한 것이고 연한것은 그 대로 말린것이다.

2. 實驗方法

Nitrite 定量은 Grau, Mirna¹⁷⁾의 方法에 따라 Griess-Reagents로 反應시켜 Nitrite의 Diazo-Coupling을 525 nm에서 比色定量하였다. 測定值算出은 각 실험구마다 二重으로 준비한 試料溶液과 함께 일련의 standard solution (0.2 ~ 1ppm NaNO₂ 당량)을 만들어 그

extinction에 依한 Regressions coefficient를 구하고 이를 根據로 試料의 Nitrite 含量을 換算하였다. Fig. 4는 Nitrite 測定法을 요약한 것이다.

Nitrate는 Rebelin¹⁸⁾와 Stoya¹⁹⁾의 方法에 따라 Ammonium-ion 溶液에서 Cadmium에 依해 試料溶液內의 Nitrate를 Nitrite로 還元시킨 후 Grau Mirna¹⁷⁾의 方法에 따라 測定하였다.

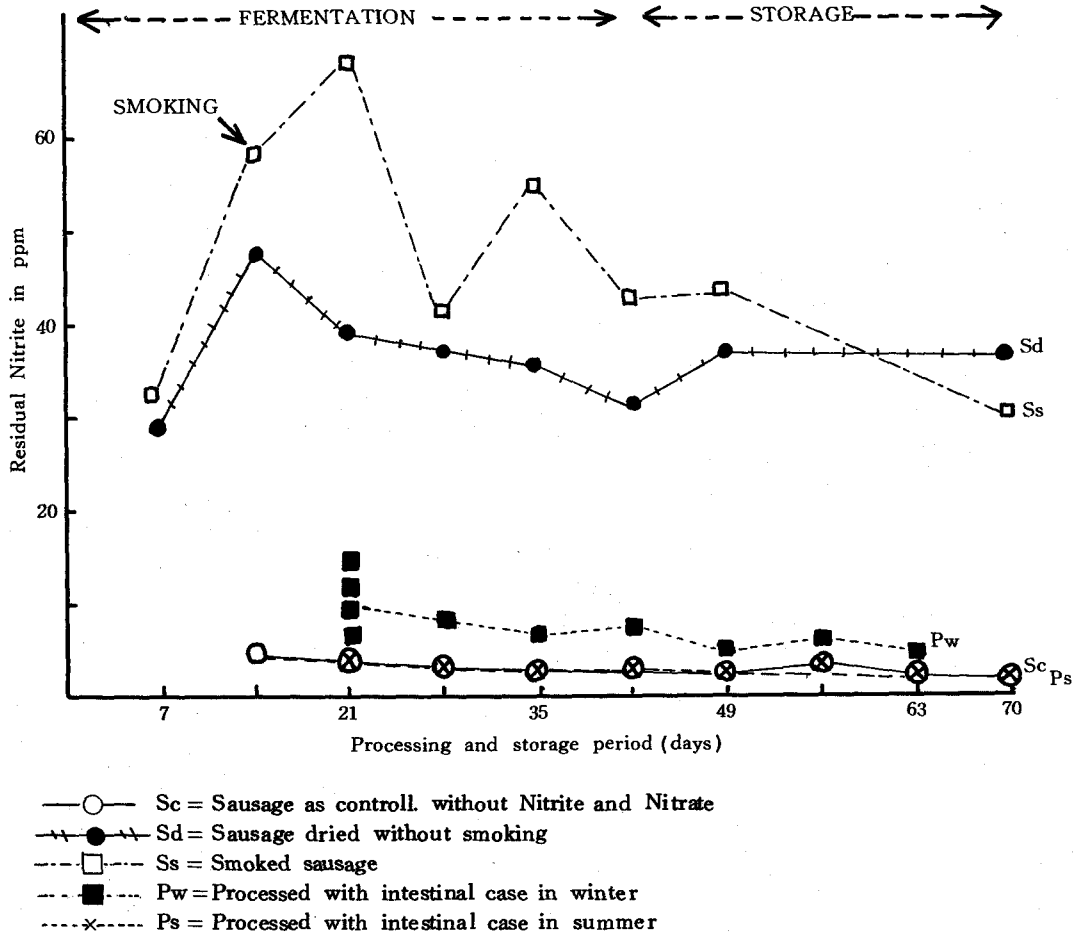


Fig. 5. Change of residual Nitrite (NaNO_2) in dry sausages during the processing and storage periods.

結果 및 考察

1. Nitrite 殘存量

Sausage의 加工貯藏過程中 Nitrite의 含量은 Fig. 5와 같다. 대체로 Sausage casing 후 熟成 ($7 \sim 9^\circ\text{C}$ 에서) 2週間 48~67 ppm (NaNO_2 당량) 까지 上昇하고 3週後부터 서서히 下降하여 製品이 完成된 4~5週後에는 30~40ppm으로 나타났다. 특히 suoking 한 Ss는 온전한 生 sausage 製造過程을 거친 완제품으로 기대했던 바와 같이 sausage 절단면이 유리하고 같이 굳고 잘 영켜서 있었으며 肉色도 잘 赤化되고 맛도 좋은 성공적제품으로 보였다. Nitrite의 殘存量은 그중 가장

높았으며 이는 훈연오도의 영향을 받아 Nitrate의 Nitrite로의 환원율이 높았던 것으로 생각된다. 그러나 그 저장성은 서구의 salami 류(5~6개월이상)에 비하면 본제품 Ss는 50일경 부터는 짙은맛을 보여 장기 저장이 불가능하였다. Smoking 하지 않고 그대로 건조시킨 Sd는 Nitrite 잔존량이 Ss보다는 낮으나 맛이나 색상, 조직감도 Ss와 별 큰차 없었으며 다만 저장성에 있어 30일이 경과한 후부터 중심에 검은 반점이 나타나 40일 이상의 저장은 불가능하였다. 예비실험에서 내장에 casing 한 dry sausage는 수공으로 내장에 casing 한 탓인지 Nitrite 잔존량은 2週後부터 이미 10ppm 이하로 떨어지고 3週後에 벌써 짙은맛을 나타냈다.

Nitrite나 Nitrate를 첨가하지 않은 sausage Sc의

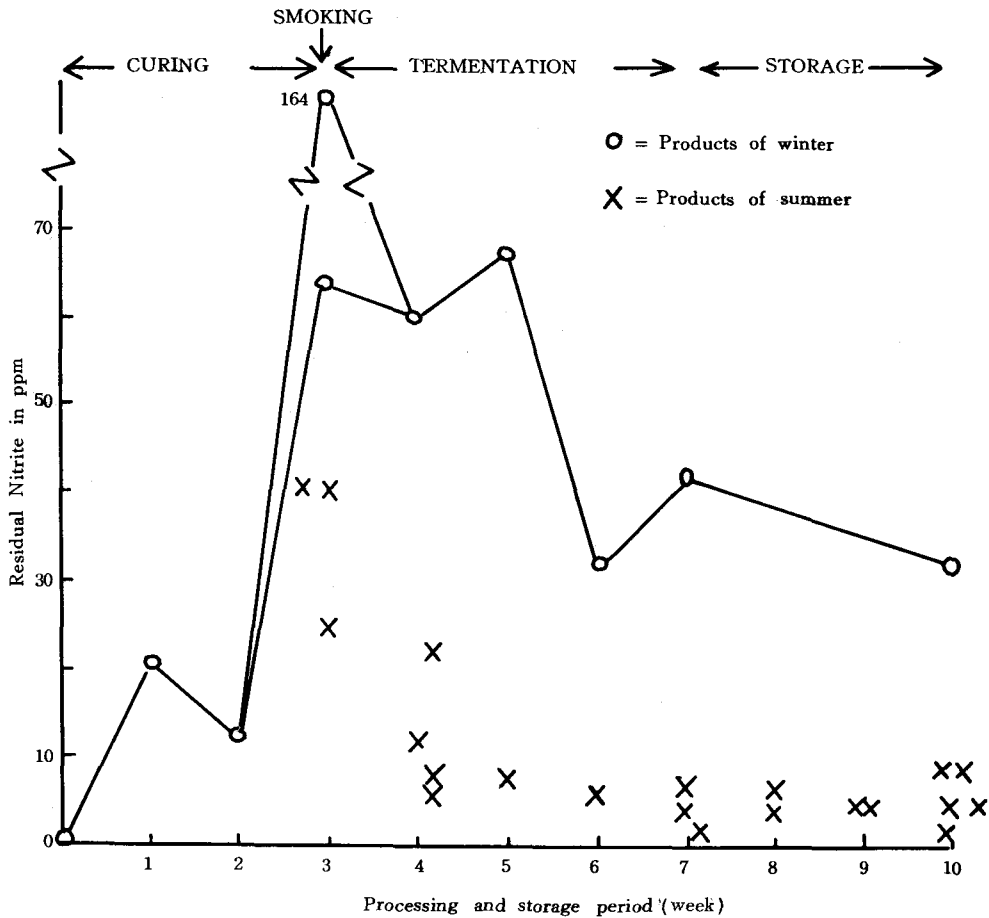


Fig. 6. Change in residual Nitrite (NaNO_2) in dry ham during the processing and storage periods.

Nitrite 잔존량은 Fig. 5에서 보는 바와 같이 5ppm 이하로 낮은 값을 보였고 맛, 발색상, 조직감등에서 처음에는 Ss 나 Sd와 큰차가 없었으나 4주후 부터 表面에 흰 곰팡이가 생기면서 짙은맛을 나타내었다.

Ham의 加工貯藏中 Nitrite 殘存量의 변화는 Fig. 6에 제시한 바와 같이 sausage의 경우보다 Nitrite의 Nitrosomyoglobin 含成過程이 더 오래 持續되는 것으로 볼수 있었다. 즉 Nitrite 잔존량은 염적후 숙성기간에 67ppm 까지 上昇하고 5週이후 부터 32~42ppm으로 감소하여 10週에도 30ppm 선에 머물고 있었다. 3주에 나타난 Nitrite 잔존량 164ppm은 염적과정을 단축하기 위해 Nitrite 염용액을 ham에 주입하였던고로 시료一部分에 나타난 현상이 아닌가 생각된다.

실험결과 sausage나 ham의 Nitrite 잔존량은 使用 규제량을 초과하지 않는한, 충분히 숙성시킨 제품에는 70ppm을 超過할수 없을 것으로 보인다.

한편 市中에서 구입한 press ham의 Nitrite 함량은 예비실험결과, J제품이 41ppm, P제품이 2.6ppm, H제품 4ppm, L제품 Salami와 ham이 각각 15와 39ppm으로 法的 규제량을 훨씬 미달한다. 그러나 製造品質은 Nitrite 잔존량이 30~40ppm 제품이 맛과 조직감 등에서 우월했고 5ppm 이하인것은 제품의 성숙과정에서 좋지 못했거나(예비실험 intestinal casing의 경우)製造後 오랜 시일이 경과한¹⁴⁾ 것으로 생각된다. 따라서 제품품질 평가에 Nitrite 잔존량을 관련시킬 수도 있지 않을까 생각된다.

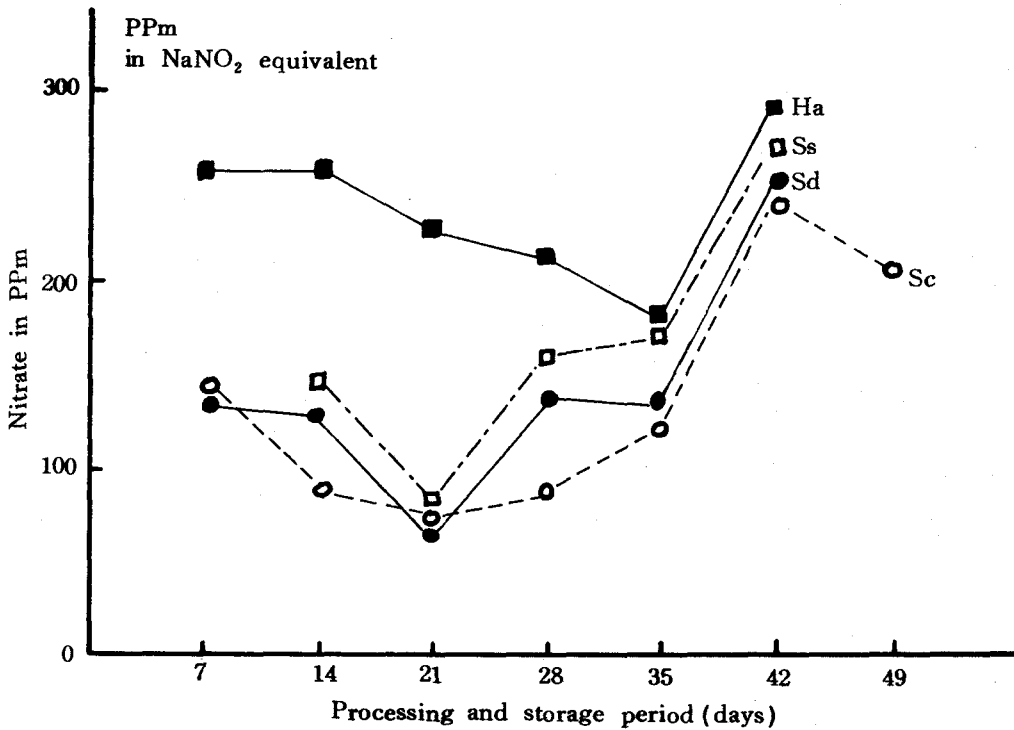


Fig. 7. Change in Nitrate Contents in dry ham and dry sausages during the processing and storage periods.

2. Nitrate 含量

Nitrate 잔존량은 Fig. 7에 제시한바와 같이 Sausage는 3週, ham은 5週에 最低値를 보이고 점차上昇하였다. 이결과는 Nitrite 잔존량이 Sausage에선 (Fig. 5) 2~3週, ham에선 (Fig. 6) 3~5週에 最高에 달하고 점차 하강한결과와 상반된 현상으로 선행연구 보고들과 일치한다. dry sausage와 dry ham의 Nitrate含量은 숙성과정중엔 Nitrite로의 환원으로 낮아지나 저장기간에 다시 상승하여 첨가량보다도 더 높은 200~300 ppm (NaNO₂ 당량) 을 나타내고 있다.

西獨의 dry meat products에는 Nitrate 함량이 대개 43~630 ppm NaNO₂ 당량으로 보고 되었고 그이상으로 측정 한계를 넘었던 시료도 있었다고 한다¹⁰⁾. 따라서 뼈제절여훈연한제품 "Rohschinken"의 경우 Nitrate 함량은 600ppm 까지 허용된다.

본실험 결과는 숙달되지 않은 가공기술과 시설비등으로 육색소발색 및 숙성과정에 미칠 수 있는 여러가지영

향들¹⁰⁾ 즉 제조과정에서 일어날 수 있는 化學的, 효소적, 미생물학적 반응과 이로 인한 pH의 변화 온도, 자체성분 또는 Nitrite의 분해를 돕는 염적보조물질등에 대한 세밀한 Control이 없는가운데 이루어진 확신할 수 없는 수치들이다. 그러나 一般的으로 문헌에 제시된 수치들을 잘 반영해 주었다고 본다.

要 約

肉製品에 대한 세계적 Nitrite 함량 규제한계를 검토하고 우리나라의 환경조건하에서 家內加工한 dry ham과 dry sausage의 Nitrite 잔존량을 조사하였다. 그 결과는 다음과 같다.

1) Nitrite와 Nitrate를 합하여 ham에 264ppm, sausage에 185ppm NaNO₂ 당량을 첨가하여 自家製造한 dry meat products의 Nitrite 殘存量은 법적허용한 제량 70ppm에 미달한 32~67 ppm이었다. 市中販賣

製品 press ham 들도 Nitrite 잔존량이 40ppm이 이하이며 제품회사마다 많은 차가 있었다.

2) Nitrite 잔존량은 제조첫날로부터 증가하여 dry sausage는 2週, 또는 3週에, dry ham은 5週에 가장 높은 67ppm을 나타냈고 저장기간이 길수록 점차 낮아졌다. 내장에 Casing 한 Sausage와 여름철에 제조한 ham에선 각각 3週와 4週에 이미 10ppm 이하로 떨어져 있었다. 이는 Nitrite 잔존량이 제품의 염적 및 숙성과정에서 여러가지 여건에 따라 차가 심한 것을 보여준다.

3) Nitrate 함량은 Nitrite 함량이 가장 높을때 (sausage 3주, ham 5주에) 가장 낮은 상반된 값을 보였고 저장기간이 길수록 높아졌다.

<本 研究는 産學協同財團의 學術研究費의 一部로 이루어졌으므로 이에 심심한 謝意를 표하는 바이다.>

參 考 文 獻

- 1) Hofmann, K.: *Die Nitrosamine ein Problem, das alle angeht. Die Fleischwirtschaft (D. Flw.)* 59: 823-825, 1979.
- 2) Klare, H. J.: *Nitrit in Fleischerzeugnissen. D. Flw.* 54: 45, 1974.
- 3) Mirna, A. U. Coretti, K.: *Möglichkeiten zur Verringerung des Zusatzes von Nitrit und Nitrat bei Fleischerzeugnissen. D. Flw.* 57: 1121-1123, 1977.
- 4) Liepe, H. H. U. Pfeil, E.: *Nitrite, Nitrate und Nitrosamine. D. Flw.* 59: 826-830, 1979.
- 5) Preussmann, R. Eisenbrand, G. U. Spiegelhalter, B.: *Krebserzeugende Nitrosamin in Nahrungsmitteln. D. Flw.* 59: 683-685, 1979.
- 6) Mirna, A., Spiegelhalter, B. U. Eisenbrand, G.: *Über den Einfluss verschiedener Herstellungsverfahren und Zusätze auf den N-Nitrosamingehalt in gepökelten Fleischerzeugnissen. D. Flw.* 59: 553-556, 1979.
- 7) Kotter, L., Walter, C. L. U. Hauser, E.: *Zum*

Vorkommen von Nitrosaminen in Fleischerzeugnissen und Untersuchungen an schnittfesten Rohwürsten bei unterschiedlichen Ansätzen. D. Flw. 56: 997-1007, 1976.

- 8) N. N.: *Nitritgesetz. BGBl. IS. 2313-2318, 1980. from Archive Lebensmittelhygiene* 32: 29, 1981.
- 9) N. N.: *Nitritverbot wird verschäuft. Ernährungsumschau* 28: 100, 1981.
- 10) Mirna, A. U. Coretti, K.: *Zusatzstoffe für Nitrite. D. Flw.* 58: 1526-1528, 1978.
- 11) Grau, R.: *Salzen, Pokeln. Fleisch und Fleischwaren, Verlag Paul Parey, Berlin und Hamburg.* 149, 1969.
- 12) Hwang, C. S., Park, H. K. a. Moon, Y. H.: *The Effect of Sodium Nitrite on Meat Color Development of Cured Pork. Korean J. Ani. Sci.* 15: No. 1 82-86, 1973.
- 13) Hermann, K.: *Die Fabrikation feiner Fleisch und Fleischwaren. Spornholz, Frankfurt am Main,* 484, 1966.
- 14) Nitrite Safty Council: *A Survey of Nitrosamines in Sausages and Dry-Cured Meat Products. Food Technology* 46: July 45-53, 1980.
- 15) Klettner, R. G.: *Verminderung der Zugabe von Nitrit and Nitrat zu Pokelfleischwaren. D. Flw.* 59: 178-181, 1979.
- 16) 농수산부령 제 605 호 : 축산가공처리법 시행규칙 개정령, 관보 제 7136 호 고시
- 17) Grau, R., Mirna A.: *Zeitschrift Analyt. Chem.* 158: 182-186, 1957. *Über die Bestimmung von Nitrit Nitrat und Kochsalz in Fleischwaren u. Laken.*
- 18) Rebelein, H.: *Dtsch. Lebensm. Rundsch.* 63: 1, 1967. *In Untersuchungsmethoden in der Konservenindustrie von Lange, H. - J. Paul Parey p. 216, 1972.*
- 19) Stoya, W.: *Dtsch. Lebensm. Rundsch.* 65: 144, 1969. *In Untersuchungsmethoden in der Konservenindustrie. Von Lange, H. - J. Paul Parey, p. 216, 1972.*