

육가공 모델 시스템에서 아질산염의 역할에 미치는 향신료 환원성분의 영향

김 인 호 · 이 성 기* · 김 재 육

서울대학교 농과대학 식품공학과, *한국식품개발연구원

초록 : 향신료의 첨가가 육제품에서 아질산염의 효과에 미치는 역할을 구명하기 위하여, 마쇄한 돈육에 8가지 향신료, ascorbic acid, nitrite를 첨가한 다음, 가열하지 않거나, 70°C 30분 또는 121°C 15분 가열처리한 모델식품을 5.5°C에서 12일간 저장하면서 pH, 아질산염 잔존량, 적색도, TBA값, 항생역가 등을 측정된 결과 비 가열 시료의 pH는 5.6~5.8로 일정하였으나 아질산염, anise, ascorbic acid, black pepper 처리구의 경우에는 5일 후에 급상승하여 12일 후에는 6.7~7.8로 상승하였다. 한편 70°C 및 121°C로 가열구는 5.9~6.1로 거의 변화가 없었다. 아질산염량은 첫날에 큰 감소를 보이며, 저장기일에 따른 감소효과는 ascorbic acid 구가 가장 높고, clove, eugenol, thyme도 상당한 효과를 보였으나 peppermint구는 효과가 적었다. 시료의 적색도는 대조구 보다 낮은 peppermint를 제외하면 ascorbic acid, clove, eugenol, thyme, anise, black pepper, coriander, rosemary 처리구가 대조구 보다 높았으며 그중 ascorbic acid, clove, eugenol 첨가구의 경우 저장 12시간 후에 2~3정도 높았다. TBA가는 clove, eugenol, ascorbic acid 처리구가 아질산염만 처리한 구보다 4~6.5정도 낮아 강력한 항산화성을 나타냈다. 미생물의 생육을 저해하는 항생역가는 *Penicillium*에 대해 clove, eugenol, peppermint, thyme 처리구가 강력하였으며, *Salmonella*에서는 모든 처리구에서 다같이 어느 정도의 저해 역가를 나타냈다. 따라서 eugenol, clove, thyme oil을 육제품에 첨가하면 아질산염의 첨가량을 줄일 수 있을 것이다(1989년 12월 29일 접수, 1990년 5월 25일 수리).

우리나라에서도 식생활 형태의 변화로서 소시지, 햄, 베이컨 등의 육가공품의 소비가 많아지고 있는데 이들 제조중 아질산염의 사용이 문제가 되고 있다.

1891년 Polenske¹⁾가 질산염이 미생물에 의하여 아질산염으로 환원된다고 한 이후 이들에 대한 연구가 많다.

Fox와 Thomson²⁾은 아질산염에서의 나트로소기 고기중의 미오글로빈과 결합하여 가열될 때 육색이 고정된다고 하였고 Dymicky 등³⁾은 아질산염이 육색의 선명도를 높인다고 하였으며, Draudt와 De-attherage⁵⁾는 육색고정이 빛, 공기, 열, pH등에 영향을 받는다고 하였다.

Greene과 Price⁶⁾, Hadden⁷⁾ 등은 돼지고기에 아질산염을 첨가하면 TBA 값이 낮아짐을 보고 하였다. 이 밖에 Benedict⁸⁾는 아질산염이 미생물의 성장을 억제한다고 하였는데, Tompkin 등⁹⁾은 곰팡이 보다 세균에 억제효과가 더 크다고 하였다. Hechelmann 등¹⁰⁾은 발효소시지에서, Christiansen 등¹¹⁾은 햄에서, 아질산염을 첨가하면 각각 *Salmonella*와 *Clostridium*의 생육을

억제한다고 하였다.

이와같이, 육가공 제품에서 아질산염은 여러효과가 있으나, 성인에 대한 치사량이 1g 정도¹²⁾인 매우 유독한 물질이다. 그리고 Bharucha 등¹³⁾은 낮은 pH에서 아질산염과 아민이 N-nitrosamine과 같은 발암성 물질을, 고기의 proline과 반응하면 N-nitrosopyrrolidine과 같은 발암성 물질을 형성 한다고 하였다. 따라서 아질산염 사용시 식품위생법 등으로 그 사용량은 규제를 받게 된다.

Mirvish 등¹⁴⁾과 Reddy 등¹⁵⁾은 ascorbic acid와 tocopherol의 환원력으로 아질산염의 분해를 촉진하여 효과를 높일수 있어 육제품에 그 첨가량을 줄일 수 있다고 하였다. 이 밖에 Fujio 등¹⁶⁾이 향신료의 항산화성을 보고 하였는데 본 연구에서는, 향신료의 항산화성을 기초로 해서, 육가공제조에 통상 사용하는 향신료를 모델시스템에 첨가하여 몇가지 온도로 처리한 것에 대하여 pH, 잔존아질산염 양, 적색도, 산화방지 및 항생역가 등을 각각 측정해서 아질산염의 역할에 미치는 효과를 규명하였다.

재료 및 방법

재 료

1) 돈육 및 향신료 oil

돈육은 정상도살한 신선한 것을 trimming하여 살코기 부분을 chopping하여 모델 제조에 사용하였으며 일반성분은 Table 1과 같다.

Table 1. Approximate composition of uncured meat

Moisture(%)	Crude protein(%)	Crude fat(%)	Ash(%)
80.06	13.68	4.51	0.09

향신료 oil은 (주) 한불화농으로부터 anise, clove, coriander, black pepper, engenol, peppermint, rosemary, thyme white oil을 구입하였다.

2) 시약 및 기타

Sodium nitrite, glacial acetic acid, sulfanilic acid, alfa-naphthyl amine, thiobarbituric acid는 특급시약을, 소포제로는 일본의 신월화학 제품인 KM-72를 사용하였다.

3) 균주 및 배지

곰팡이는 서울대학교 식품공학과에 보관중인 *Penicillium notatum*을, 세균은 서울대학교 수의학과에 보관중인 *Salmonella typhimurium*을 사용하였다.

곰팡이용 배지로는 PDA배지를, 세균용은 LB배지를 사용하였다⁷⁾.

방 법

1) 모델시스템의 제조

Trimming한 후 grinding한 돈육에 아질산염 200ppm을 첨가하고, waring blender로 고르게 섞은 다음 500 ml beaker에 300 g 씩 나누어 담고, 여기에 anise(An), clove(Cv), coriander(Cr) black pepper(Bp), eugenol(Eu), peppermint(Pp), rosemary(Rm), thyme white(Tw) oil은 3ml씩, ascorbic acid(As)는 500ppm을 첨가하였다.

Table 2. Approximate composition of model system

Moisture(%)	Crude protein(%)	Crude fat(%)	Ash(%)
75.79	13.73	4.46	0.09

이상과 같이 제조된 raw model과 70°C, 121°C로 각

각 cooking한 model의 세가지를 제조하여 만든 모델 시스템의 일반성분은 Table 2와 같다.

2) 일반성분분석

수분, 조지방, 조회분, 조단백질은 A.O.A.C.법에 따라 각각 정량하였다.

3) pH측정

세가지 모델에 50배의 탈염 증류수를 넣고 mixer로 처리하여 얻은 slurry에 대하여 상온에서 pH meter로 pH를 측정하였다.

4) 잔존아질산염의 측정

잔존 아질산염은 Koniacko의 방법¹⁹⁾에 따라 정량하였다.

5) 색도의 측정

각 시료에 20배의 탈염증류수를 부어 mixer로 간 다음 color and color difference meter(Nippon Denshoku Kogyo사)로 Hunter system에 따라 rehdness(a)를 측정하였다.

6) TBA의 측정

TBA가는 Tarladgis의 방법²⁰⁾에 따라 측정하였다. 즉 시료 10 g에 탈염증류수 97ml와 sulfanilamide 1ml 및 염산용액 2ml를 넣고 mixing한 다음 증류한다. 이렇게 얻어진 증류물에 TBA시약을 넣고 발색시킨 후 측정된 O.D.로 부터 TBA가를 구하였다.

7) 항생역가 측정

항생 역가는 cylindrical method²¹⁾로 측정 하였다. 세균은 24시간 정치 배양 하였고, 곰팡이는 2주간 액침배양하여 시험용 균주로 하였다.

Petri dish에 agar배지를 부어 굳힌 것에, 시험용 균주를 도말하여 검정 plate에 직경 7mm 높이 12mm의 steel cylinder를 놓고 nitrite 및 An, Cv, Cr, Bp, Eu, Pp, Rm, Tw oil을 50μl씩 각각 주사하여 2시간 정치 시킨 후, 생육 최적 온도에서 배양하여 plate 뒷면에 나타난 clear zone의 직경을 측정함으로써 항균력을 비교하였다.

결과 및 고찰

pH변화

잔존 아질산염의 농도에 영향을 줄수 있는 pH를 알기 위하여, raw, 70°C, 121°C cooking한 모델식품에 대한 pH를 측정된 결과는 Fig. 1, Fig. 2 및 Fig. 3과 같다. 즉 raw에서 처음에는 pH가 5.6~5.8로 거의 변화가 없으나 5일후 부터 급격히 올라갔는데 이것은 오염된 저온균이 5일후에 번식하여 부패하기 때문이라

생각된다.

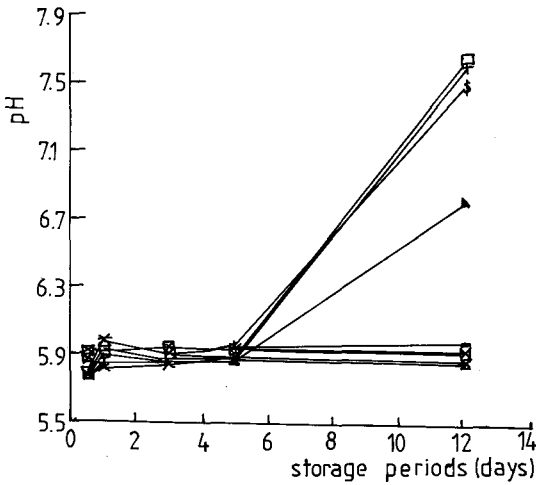


Fig. 1. Changes on pH value for ten samples in raw model systems.

Control(nitrite) \blacktriangle ,	Cr \ast ,
An \blacktriangleright ,	Eu \boxtimes ,
As \blacktriangleleft ,	Pp \boxplus ,
Bp \square ,	Rm \times ,
Cv \ast ,	Tw — .

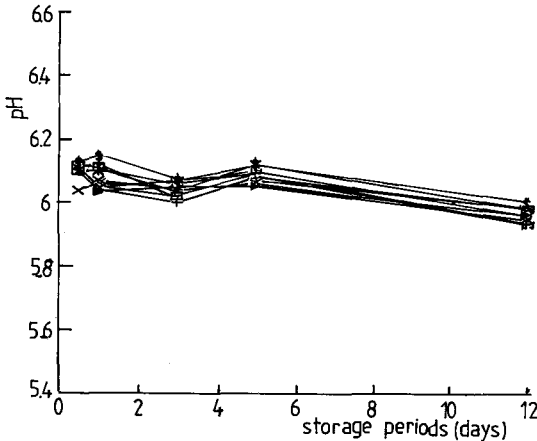


Fig. 2. Changes on pH value for ten samples in model systems cooked at 70°C.

Control(nitrite) \blacktriangle ,	Cr \ast ,
An \blacktriangleright ,	Eu \boxtimes ,
As \blacktriangleleft ,	Pp \boxplus ,
Bp \square ,	Rm \times ,
Cv \ast ,	Tw — .

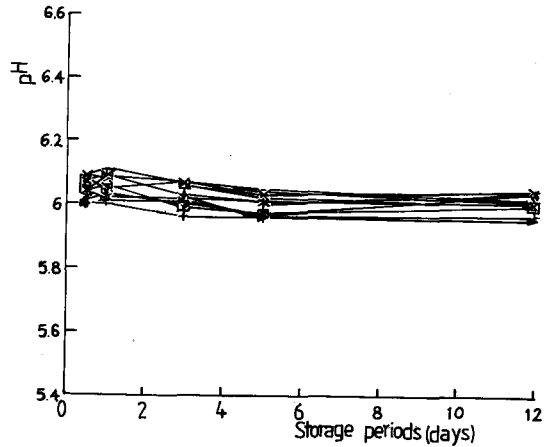


Fig. 3. Changes on pH value for ten samples in model systems cooked at 121°C.

Control(nitrite) \blacktriangle ,	Cr \ast ,
An \blacktriangleright ,	Eu \boxtimes ,
As \blacktriangleleft ,	Pp \boxplus ,
Bp \square ,	Rm \times ,
Cv \ast ,	Tw — .

70°C 및 120°C로 cooking한 모델식품에서는 다같이 5.9~6.1의 일정한 값을 유지하고 있어 cooking한 모델식품의 pH가 일정하다고한 Skjelvale 등²⁾의 보고와 유사한 결과인데, 이것은 cooking처리로 살균되어 부패가 지연되는 까닭이라 생각된다.

잔존 아질산염의 변화

세가지로 처리한 모델식품의 잔존 아질산염 함량을 측정된 것은 Fig. 4, Fig. 5 및 Fig. 6과 같다.

세가지 모델 다같이, 첫날에 아질산염이 크게 감소하였고, 그 후는 비교적 완만하게 감소하였는데, 향신료의 종류에 따라 raw 모델에서는 Pp첨가구의 감소가 가장 적고, 표준구, Bp, Cr, Rm, An, Tw, En, Cv, As 첨가구 순서로 크게 감소하였으며, 70°C cooking모델에서는 Bp, Pp, Rm, control, An, Cr, Tw, Ew, Eu, Cv, As 첨가구 순서로 아질산염의 감소효과가 컸다. 121°C cooking모델에서는 아질산염이, 표준구만은 거의 없어지는데 3일이 걸렸으나, 나머지 첨가구는 다같이 1일에 거의 다 없어졌다.

이상과 같은 결과에서, 아질산염의 분해효과는 ascorbic acid처리구가 매우 높았는데, 이는 Sebranek 등^{24, 25)}의 연구 결과와 일치하고, terpene류보다는 clove, thyme, eugenol과 같은 phenol성 향신료에서 ascorbic acid와 유사한 분해반응을 나타내었다.

모델의 pH가 일정함에도 아질산염의 분해량에 차이를 보이는 것은 향신료에 의한 분해촉진효과가 다를 수 있고, 또한 온도가 높으면 분해반응을 크게 촉진하는 것으로 볼 수 있다.

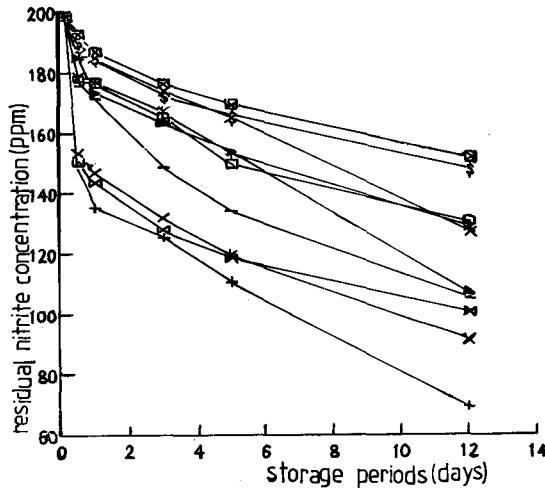


Fig. 4. Effect of ten samples on scavenging of residual nitrite in raw model systems.

Control(nitrite) ◆,	Cr *
An ▲,	Eu ▧,
As +,	Pp ▨,
Bp □,	Rm ×,
Cv ×,	Tw —

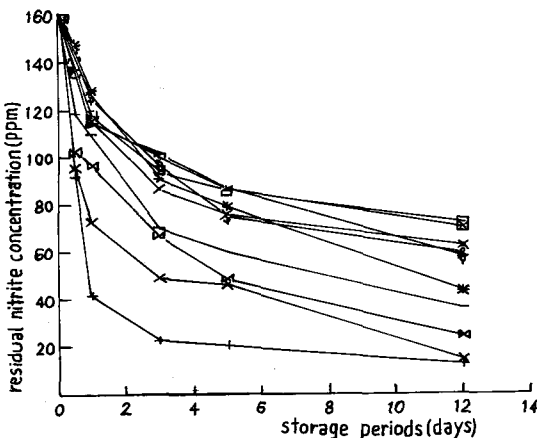


Fig. 5. Effect of ten samples on scavenging of residual nitrite in model systems cooked at 70°C.

Control(nitrite) ◆,	Cr *
An ▲,	Eu ▧,
As +,	Pp ▨,
Bp □,	Rm ×,
Cv ×,	Tw —

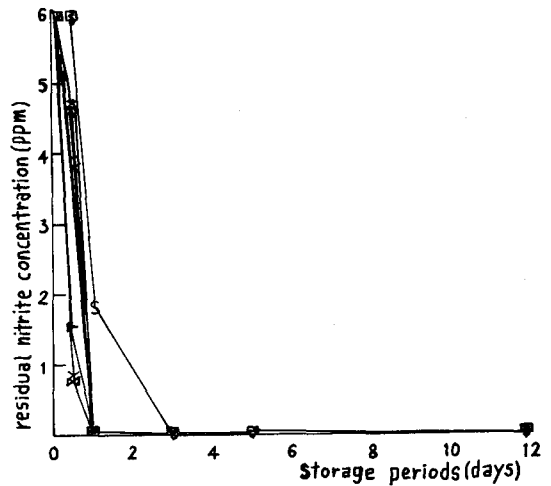


Fig. 6. Effect of ten samples on scavenging of residual nitrite in model systems cooked at 121°C.

Control(nitrite) ◆,	Cr *
An ▲,	Eu ▧,
As +,	Pp ▨,
Bp □,	Rm ×,
Cv ×,	Tw —

적색도

아질산염의 분해와 적색도의 관계를 알기 위하여 세가지 모델시스템에서 적색도를 측정 한 것으로 Table 3과 같다.

비 염지육에서는 염지육에 비하여 낮은 적색도를 나타냈으나, raw모델에서는 As, Eu, Tw, Cv, Rm, An, Cr, Bp, nitrite, Pp첨가구 순서로, 그리고 70°C cooking, 121°C cooking모델에서는 As, Eu, Cv, Tw, Cr, An, Bp, Rm, nitrite, Pp첨가구 순서로 적색도가 높았다. Pp첨가구를 제외하면, As, Eu, Cv, Tw, Cr, An, Bp, Rm 첨가구가 nitrite만 첨가한 것보다 적색도가 높았는데 그중 As, Eu, Cv, Tw의 네가지가 특히 높았다. 또한 처리온도가 높으면 적색도도 높아져서 nitroso-myoglobin이 많이 형성되었음을 알 수 있다.

TBA가

아질산염의 분해와 환원력과의 관계를 알기 위하여, 세가지 모델식품의 TBA값을 측정 한 것은 Fig. 7, Fig. 8 및 Fig. 9와 같다.

Raw 모델에서는, control, Rm, Cr, nitrite, Bp, Pp, An, Tw, Cr, As, Eu 첨가구 순서로, 70°C cooking모델에서는 control, Rm, Cr, Bp, Pp, An, nitrite, Tw, Eu, Cv, As 첨가구 순서로, 121°C cooking모델에서는 control, Cr, Bp, An, Pp, Rm, nitrite, Tw, As, Cv, Eu, 첨가구 순서로

낮은 TBA 값을 보였는데 그중 세가지 처리구를 통하여 Tw, Cv, Eu, As 첨가구가 강력한 항산화성을 나타

내었다. 이것은 An, Bp, Cv, Rm, Eu 등에서 향산화성을 보고한 Saito등²⁶⁾과 유사한 결과였다.

Table 3. Redness of eleven samples in model system stored for 12hr and 5 days at 5.5°C

Model Storage periods Sample	Raw		70°C		121°C	
	12hr	5days	12hr	5days	12hr	5days
Uncured meat	5.86	5.01	5.41	4.92	5.02	4.34
Nitrite	5.91	5.95	16.21	9.32	14.31	10.91
Anise	7.00	6.60	17.12	11.68	15.88	12.72
Ascorbic acid	8.95	7.91	19.03	13.14	19.32	15.00
Black pepper	6.25	6.15	17.02	11.70	15.84	11.32
Clove	8.01	9.45	18.50	13.11	18.21	14.21
Coriander	6.63	6.45	17.41	10.98	15.88	12.04
Eugenol	8.45	11.05	18.86	13.26	19.00	15.27
Peppermint	5.73	5.85	15.42	10.21	14.26	10.12
Rosemary	7.82	6.95	16.68	11.02	15.40	12.88
Thyme	8.25	8.32	18.01	12.85	16.99	14.00

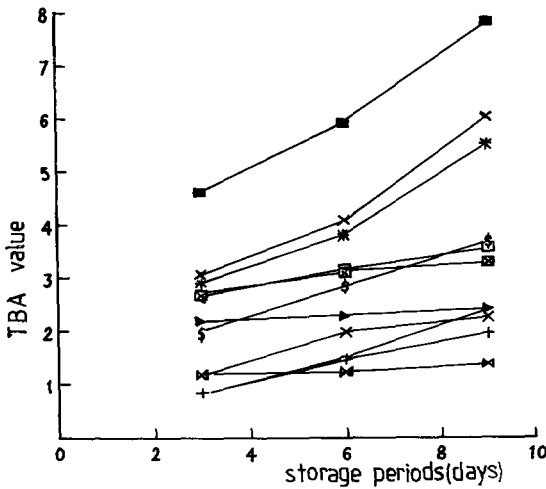


Fig. 7. TBA value of ten samples in raw model systems.

- Control(Uncured meat) ■
- Nitrite ▲
- An ▼
- As +
- Bp □
- Cv *
- Cr *
- Eu ⊠
- Pp ⊞
- Rm ⊗
- Tw —

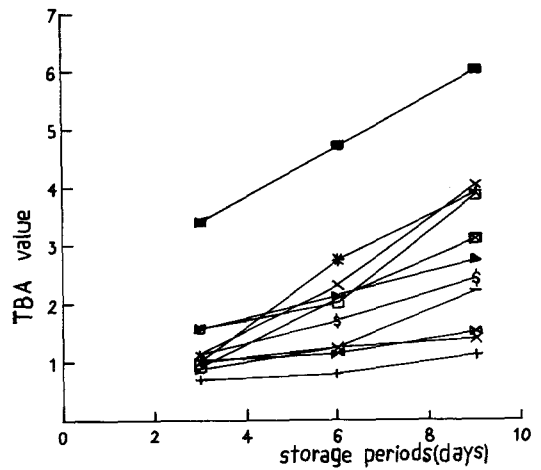


Fig. 8. TBA value of ten samples in model systems cooked at 70°C.

- Control(Uncured meat) ■
- Nitrite ▲
- An ▼
- As +
- Bp □
- Cv *
- Cr *
- Eu ⊠
- Pp ⊞
- Rm ⊗
- Tw —

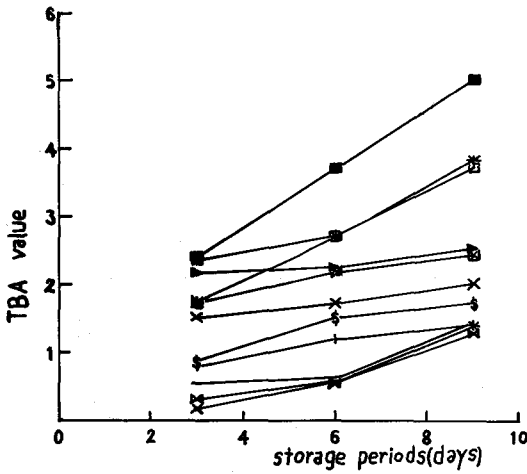


Fig. 9. TBA value of ten samples in model systems cooked at 121°C.

Control(Uncured meat) ■, Cr *
 Nitrite ●, Eu ⊠,
 An ▲, Pp ⊞,
 As ◆, Rm ⊙,
 Bp ◻, Tw —,
 Cv *

항생역가 측정

아질산염과 향신료의 미생물 억제효과를 비교하기 위하여 cylindrical method²⁾에 의한 항생역가 측정결과는 Table 4와 같다.

*Penicillium*에 대하여는 Cv, Bp, Rm, An도 각각 56 mm, 24mm, 10mm, 9mm zone을 나타내 어느정도의 항생역가를 보였으나 nitrite와 As는 전혀 항생력을 보이지 않았는데, 이것은 nitrite가 곰팡이에 대한 항균 작용이 없다는 Tompkin의 보고⁹⁾와 일치한다.

*Salmonella*에 대하여는 전 처리구에서 7~10mm zone의 항생역가를 보여 nitrite가 세균에 대해 항균작용이 있다는 Hechelmann 등¹⁰⁾의 보고와 일치한다.

이상의 결과로부터, 육제품제조에서 인체에 유해한 아질산염의 사용은 제품의 발색 및 보틀리즘의 예방 등으로 불가피하나 eugenol, clove, thyme oil을 첨가하면, 이들의 항산화성에 의하여, 아질산염의 분해를 돕고, 제품의 색도를 향상시켜 아질산염의 효과를 올릴 수 있으므로, 그만큼 아질산염을 적게 첨가하여도 소기의 효과를 거둘 수 있으므로 그 화합물에 의한 독성을 줄일 수 있을 것이다.

그러나, 향신료의 사용으로 제품의 맛과 생산비에 영향을 줄 수 있으므로, 그 적절한 사용량과 함께 생산 단가를 줄일 수 있는 방법 등에 관한 연구가 더 이루어져야 할 것이다.

Table 4. Antimicrobial activity of ten samples for mold and bacterium

Test strain	Inhibition zone diameter(mm)	
	<i>Penicillium notatum</i>	<i>Salmonella typhimurium</i>
Antibiotics		
Nitrite	0	7
Anise	9	14
Ascorbic acid	0	13
Black pepper	24	12
Clove	perfect inhibition	7
Coriander	56	10
Eugenol	Perfect inhibition	11
Peppermint	Perfect inhibition	8
Rosemary	10	10
Thyme white	Perfect inhibition	10

참 고 문 헌

1. Binkerd, E.F. and Kolari, O.E.: Cosmet. Toxicol., 13 : 655 (1975)
 2. Fox, J.B. Jr. and Thomson, J.S : J. Biochemistry, 2 : 465 (1963)
 3. Dymicky, M., Fox, J.B. and Wasserman, A.E. : J. Food Sci., 40 : 360 (1975)

4. Eakes, B.D. and Blumer, T.N. : J. Food Sci., 40 : 973 (1975)
5. Draudt, H.N. and Deatherage, F.E. : Food Res., 21 : 122 (1956)
6. Greene, B.E. and Price, L.G. : J. Agr. Food Chem., 23(2) : 164 (1975)
7. Hadden, J.P., Ockerman, H.W., Cahill, V.R., Parett, N.A. and Borton, R.J. : J. Food Sci., 40 : 626 (1965)
8. Benedict, R.C. : J. Food Protection, 43(11) : 877 (1980)
9. Tompkin, R.B., Christiansen, and Shaparis, A.B. : J. Food Sci., 42 : 1046 (1977)
10. Hechelmann, H. Bem., Uchida, K. and Leistner, L. : Fleischwirtschaft, 54 : 1515 (1974)
11. Christiansen, L.N., Johnston, R.W., Kautter, D.A., Howard, J.W. and Aunan, W.J. : Appl. Microbiol., 25 : 357 (1973)
12. Cassens, R.G., Ito, T., Lee, M. and Buege, D. : Bioscience, 28(10) : 633 (1978)
13. Bharucha, K. R., Cross, C. K. and Rubin, L. J. : J. Agric. Food Chem., 27(1) : 63 (1979)
14. Mirvish, S.S., Wallcave, L., Eagen, M. and Shubik, P. : Science, 177 : 65 (1972)
15. Reddy, S.K., Gray, J.I., Price, J.F. and Wilkness W. F. : J. Food Sci., 47 : 1598 (1982)
16. Fujio, H. Hiyoshi, A. and Suminoe, K. : Nippon Shokukhin Kogyo Gakkai-Shi, 16(6) : 241 (1969)
17. Waksman, S.A. : Antibiot. Chemother., 6 : 90 (1956)
18. A.O.A.C. Official method of analysis, 13th ed., Association of Official Analytical Chemist, Washington, D.C. (1980)
19. Koniecko, E. S. : Handbook for meat chemist, Avery Publishing Group INC., Wayne, New Jersey (1979)
20. Tarladgis, B.G., Watts, and Younathan, M.T. : J. Amer. Oil Chem. Soc., 37 : 44 (1960)
21. Lee, S.H. Ahn, B.W. and Shin, C.S. : Kor. J. Microbiol. Bioeng., 14(4) : 271 (1986)
22. Skjellkvale, R., Tjoberg, T.B., Norway, N. and Valand, M. : J. Food Sci., 39 : 520 (1974)
23. Sofos, J.N., Busta, F.F., Bhothipaksa, K., Allen, C.E., Robach, M.C. Robach, and Paquette, M.W. : J. Food Sci., 45 : 1285 (1980)
24. Sebranek, J.G. : Food Tech., 93 : 58 (1979)
25. Sebranek, J.G., Schroder, B.G., Rust, R.E. and Jopel, D.G. : J. Food Sci., 42 : 1120 (1977)
26. Saito, Y., Kimura, Y. and Skamoto, T. : Eiyo to Shokuryo, 29(9) : 505 (1976)

Effect of reducing components in spice oils on the nitrite role in model meat systems.

In-Ho Kim, Seong-Ki* Lee and Ze-Uook Kim(Department of Food Science and Technology, Seoul National University, Suwon 440-744, Korea, *Korea Food Research Institute, Hwa Seong 445-820, Korea)

Abstract : To investigate the effect of spice oils on the nitrite role in processed meat products, eight spice oils, ascorbic acid, and nitrite at different combinations were added to marcerated pork, and cooked at 70°C for 30min or 121°C for 15min. The cooked sample were stored at 5.5°C for 12days and pH, residual nitrite, redness, TBA value, and antimicrobial activity were analyzed. pH of the uncooked samples were stable at 5.6~5.8 except in samples with nitrite alone, anise, ascorbic acid, and black pepper in which pH increased to 6.7~7.8 after 5 days of storage. The pH of the cooked samples were stable at 5.9~6.1 during the storage. Residual nitrite decreased rapidly on the first day of storage in each model. Residual nitrite decreased rapidly on the first day of storage in each model. The nitrite reducing effect was greatest in sample with ascorbic acid, followed by clove eugenol and thyme, but was small with peppermint. The redness of the sample was increased with ascorbic acid, colve, eugenol, thyme, anise, black pepper, coriander and rosemary except peppermint, specially samples with ascorbic acid, clove and eugenol were prominent. The TBA values of the samples with cloves, eugenol and ascorbic acid, stored after nine days, were 4~6.5 lower than that of nitrite added sample and indicated strong antioxidant activity. The antimicrobial activity determined by inhibition zone, was strong in samples with clove, eugenol, peppermint, thyme, coriander, black pepper, rosemary and anise had antimicrobial activity to the *Penicillium* sp. Specially with clove, eugenol, peppermint and thyme, while all the samples showed 7~10mm inhibition zone to the *Salmonella* sp. The above results suggest that addition of eugenol, clove and thyme oil to the processed meat may increased the antioxidant, antimicrobial activity, and redness of the product so that could provide a way of reducing nitrite addition into meat products.