

산·학·연 논문

천연물과 기능성 육제품

김수민

경산대학교 생명자원공학부

Natural Resources and Functional Meat Products

Soo-Min Kim

Faculty of Life Resources and Engineering, Kyungsan University, Kyungsan 712-240, Korea

서론

우리가 섭취해온 식품은 생명유지를 위한 중요한 역할을 감당하여 왔으나 공업화 및 기계화로 인한 생활의 변화로 인해 영양적인 기능보다는 미각, 후각, 시각적인 기호적 기능들을 선호하게 되었다. 그러나, 최근에는 식품의 섭취로 생명활동을 위한 조절기능인 생체방어, 질병의 방지와 회복, 신체의리듬의 조절, 노화억제 등의 기능들이 대두되고 있다. 또한, 국민들의 건강에 대한 관심이 증가함에 따라 건강 지향적인 식품개발이 활발히 진행되고 있으며, 기호식품에 있어서도 건강유지를 위한 기능성 제품이 상품화되고 있다.

기능성식품은 안전한 천연물을 이용하여 특별한 기능이 강화되어 식품자체와 생체내에서 그 기능이 발현되도록 만든 식품으로 이 분야에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히, 항산화제는 산화에 의해서 일어나는 식품의 냄새나 풍미의 변화, 유지의 산패, 그리고 식품의 변색을 방지하거나 지연시킬 수 있는 기능을 가진 화합물을 총칭하며 인공합성품을 비롯하여 동식물체 내에서도 이러한 기능을 갖고 있는 물질이 많이 밝혀지고 있다. 그러나, 대부분의 천연 항산화제들은 나무, 줄기, 뿌리, 잎, 꽃 등의 식물체에 대부분 존재하며 이들은 주로 폴리페놀물질로 알려져 있다. 현재 천연으로부터 산화반응 및 radical의 반응성을 억제할 수 있는 항산화물질을 찾는 연구가 활발히 이루어지고 있으며(1,2), 일부는 상품화되고 있는 실정이다.

식품의 가공, 저장 및 조리중 식품성분들의 상호반응으로 식품의 저장성과 기호성 향상을 목적으로 첨가되는 식품첨가물이 식품성분과의 반응에 의하여 돌연변이를 유발시키거나 발암작용을 갖는 유전독성물질의 생성이 식

품의 안전성 측면에서 중요한 문제로 대두되고 있다(3). 그 대표적인 예로 육제품이나 수산가공품 등에 발색제로 첨가되는 질산염이나 아질산염은 육색의 발색 및 안정화뿐만 아니라, *Clostridium botulinum*에 대한 정균작용, 육제품의 풍미 향상, 산패취 발생감소 등을 개선하는데 중요한 역할을 하나 식품 및 생체내의 잔존 아질산염은 그 자체가 독성을 나타내며 일정농도 이상 섭취하게 되면 혈액 중에 hemoglobin이 산화되어 methemoglobin을 형성하여 메트헤모글로빈증 등 각종 중독을 일으키며, 단백질 식품이나 의약품 및 잔류농약 등에 함유되어 있는 2급 및 3급 아민류와 반응하여 발암성 니트로사민을 생성하는 것으로 알려져 있다. 이에 nitrite는 온도, 산성 pH 또는 ascorbate 존재하에 염지액이나 염지육에서 감소한다는 보고 등이 있으나, 실제적으로 육제품에 적용하여 nitrite 소거작용을 검토한 연구는 미비한 실정이다.

국내의 농·수산가공업체들로부터 배출되는 껍껍질, 감귤껍질, 참깨박 등 폐자원의 효율적인 이용을 위하여 여러 가지 연구들을 한 결과 이들 폐자원으로부터 유용성분들을 얻을 수 있었다. 갑각류에서 얻어지는 chitosan은 dietary fiber로서 가능성이 검토되었으며, 이것이 hypolipidemic, hypocholesterolemic activity가 있다는 것이 보고되었다(4,5). 또한, 감귤류에 존재하는 플라보노이드는 항알러지성, 항염성, 항바이러스성, 항암성 등의 활성을 갖고 있으며, 한국산 조생종 감귤의 과육과 과피에 존재하는 플라보노이드 성분인 naringin은 항균작용, hesperidin은 혈압저하효과를 나타내며, 이들은 과육보다 과피에 더 많이 함유되어 있다고 보고되어 있다. 참깨의 부산물인 참깨박은 유지의 산패와 생체내 산화물을 방지하는 항산화 기능뿐만 아니라 콜레스테롤 강화작용, 화학적 유발유방암 예방효과, 피부미용 및 노화방지 등의 다양한 생리

† Corresponding author. E-mail: kims@kyungsan.ac.kr
Phone: 82-53-819-1427, Fax: 82-53-813-4907

기능들이 밝혀져 있고 팽이버섯, 마늘, 녹차, allspice, 하수오, 오미자, 은행, 솔잎 등의 식물체의 유용한 기능들에 대한 많은 연구들이 이루어져 있다.

이미 많은 기능들이 알려진 식물체를 가지고 free radical 반응 및 지방산화 억제에 미치는 영향과 니트로사민 생성의 직접적인 영향인자인 아질산염에 대한 천연물의 분해효과를 검토하여 건강 지향적인 기능성 육제품 개발에 대한 연구가 필요하다.

기능성 식품의 정의

기능성 식품은 식품에 물리적, 화학적, 생명공학적 기법 등을 이용하여 식품성분이 가진 생체방어, 신체리듬의 조절, 질병의 방지와 회복 등에 관계하는 신체조절 기능을 생체에 대하여 충분히 발휘하도록 설계하여 가공된 식품으로 정의하고 있다. 이들은 functional food, pharma food, designer food, medical food, genetically engineered food 등으로 표현하며, 이들 용어의 의미는 일반적인 식품과는 다른 식품의 기능을 표시하기 위한 것으로 영양 보급적인 식품의 1차 기능, 향미·미각 등 관능적 만족감을 부여하는 식품의 2차적인 기능이 아니라 생명활동에 대한 고차원적 조절기능인 식품의 3차 기능을 특별히 강조한 식품이다(6).

기능성 축산식품의 개발 배경

- 천연자원으로 부터 얻어진 유용성분의 이용방안 확대
- 질병의 예방과 치료를 요하는 기능성 식품의 개발요구
- 축산물의 기능성 강화로 인한 부가가치의 증진
- 급속한 산업화로 인한 가공식품의 소비증대에 따른 안전성 문제 해결

축산식품은 유사 이래 인간의 주요 식품자원으로 매우 유용하게 사용되어 왔으며 인체 기능의 정상적 유지 및 발달에 필수적인 영양소가 다량 함유되어 있어 중요한 식품소재로 인식되어 왔다. 최근 고혈압, 동맥경화, 뇌졸중 등의 심혈관질환이나 암, 당뇨병 등의 성인병의 위험인자(risk factor)로 알려진 콜레스테롤, 포화지방의 함량이 축산식품에서 높다는 이유로 일부 계층에서는 이를 기피하는 경향을 나타내고 있다. 그러나 이들 소비자는 건강지향적 사고와 대중매체에 의한 건강 및 영양정보의 습득으로 다양하면서도 차별화된 고급 축산물에 대한 구매경향은 높은 것으로 파악되고 있다. 따라서 질병의 예방이나 치료에 효과적이면서 건강증진에 도움이 될 수 있는 부가가치가 높은 고급 축산물의 개발은 필연적인 것으로 보인다.

천연항산화제 연구방향

활성산소가 지방산화에 미치는 영향

항산화제의 역할은 크게 금속이온의 착염화 기능, enzyme (superoxide dismutase) 활성과 enzyme 유사활성 물질에 의한 free radical 포집력으로 radical 반응을 종결시키는 기능으로 분류되고 있다(7-11). 지금까지 알려진 것으로 인간이 섭취하는 산소의 95% 이상이 수소이온과 세포의 대사과정에서 생기는 전자를 받아 가장 안전한 물질인 물로 전환된다(Fig. 1). 이때 산소는 4개의 전자를 받아 물 두 분자가 되는 것이다. 그러나, 섭취된 산소의 3% 정도는 전자를 4개까지 받지 못하고 불안정한 상태에 머물게 된다. 따라서 이들은 더 안전한 화합물인 물이 되기 위해 주위의 물질로부터 전자를 뺏으려는 성질을 강하게 띠게 되며, 이러한 산소를 활성산소 또는 유해산소라 한다.

원래 사람의 체내에서는 항상 산소를 소비하는 과정에서 또는 에너지 소비가 심할 때 활성산소가 다량으로 발생하는데, 이를 소거하는 방어계가 존재하고 백혈구에 의한 살균작용에서와 같이 활성산소를 생체방어기구에도 이용하고 있다. 그래서 젊을 때에는 산소장해를 받는 것보다도 방어계에 의한 회복기능이 더 월등히 작용하기 때문에 병에 걸리지 않지만 나이가 먹어감에 따라 회복기능이 저하하여 질병을 일으킨다고 한다(12).

활성산소(유해산소)는 생체계나 식품 중에 존재하는 불포화지방산을 다량 함유한 지질을 쉽게 산화시켜 hydroperoxide 등을 생성하며, 생체내에서 DNA에 손상을 일으켜 발암 및 돌연변이 등의 세포기능 장애를 유발시킨다. 또한 활성산소는 동맥경화 및 노화 등에도 관여하며, 식품의 품질을 저하시킨다고 알려져 있다. 활성산소종과 radical은 주로 불포화 지방산이 많이 분포하는 생체막 부위를 공격하여 lipid radical을 형성하고 이어 연쇄 산화반응을 일으켜 막 손상을 초래하며, 산화촉진제인 Fe²⁺이나 heme 단백질과 결합할 경우 산화는 더욱 촉진된다. Superoxide radical 반응은 세포의 구성요소에 매우 유해한 작용을 하며, 여러 가지 질병을 유발시켜 세포의 변이, 발암, 조직손

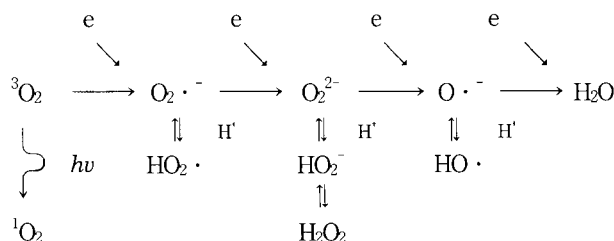


Fig. 1. Scheme to illustrate the formation of reactive oxygen species (shown in bold type) from the stable triplet oxygen, ³O₂.

상과 노화에 관여한다. 활성산소의 유해성에 대한 생체방어 체계로서는 superoxide dismutase(SOD), catalase, glutathion 등이 있어 유해 산소종을 분해시켜 안정된 물까지 전환시켜 산소상해에 대한 방어 기능을 한다고 알려져 있다. 최근에는 식품분야에서 효소는 아니지만 활성산소의 반응성을 감소 또는 무력화할 수 있는 물질의 발굴과 이용에 관한 연구가 커다란 관심이 되고 있다. 유지의 지방산화에서 알 수 있듯이 어느 산화방지제가 모든 종류의 유지류에 같은 산화방지 효과를 나타내지는 못하듯이 특정 물질이 생체의 산화반응 또는 radical 반응 전반에 걸쳐 반응성을 억제하지는 못한다. 즉, 활성산소의 종류나 radical source에 따라 또한 반응기작에 따라 반응성을 억제할 수 있는 항산화 물질이 다르며 이러한 항산화 물질에 대한 체계적인 연구가 필요하다고 생각한다.

오의 종류가 지방산화에 미치는 영향

유지의 산화에 의한 산패는 크게 free radical chain reaction에 의한 자동산화와 lipoxygenase 등에 의한 효소적 산화로 만들어진 일중항산소(singlet oxygen)가 불포화 지방산과 반응하여 생성된 nonconjugated diene 화합물에 의한 산패로 구분할 수 있다. 이러한 유지 산패에 대한 항산화 연구로는 팜유, 돈지, 참기름, 어유, 대두유, 면실유, 유지 등에 관한 연구가 이루어져 있다. 지방의 산화방지에 사용되는 항산화제로는 항산화성이 강하고 가격이 저렴한 butyl hydroxy anisole이나 butyl hydroxy toluene 등이 있으나, 인체에 미치는 독성이 크기 때문에 사용이 제한되고 있다. 따라서, 항산화능이 높고 보다 더 안전한 항산화제를 개발하고자 하는 연구가 활발히 진행되어 왔다(13). 지금까지 연구 보고된 천연 항산화 성분으로는 tocopherol, sesamol, flavonoid, phenol 유도체, oryzanol 등이 있으나 유지 산화방지 효과는 항산화성분의 이화학적 성질과 유지의 종류에 따라 많은 영향을 받는 것으로 보고되고 있다. 천연 항산화제로서 이용성이 넓은 tocopherol은 실용적이나 식물성 유지에는 효과가 낮으며, linoleic acid 보다는 oleic acid에 효과적인 것으로 알려져 있다(14). 인체에 무독하며 항산화력이 강한 천연 항산화제를 검색하기 위한 연구결과로 향신료 추출물, 차잎 추출물, 생약제 등이 tocopherol과 병행하여 유지식품의 가공, 저장에 이용되고 있으나 식품의 색이 변하거나 냄새가 강하고 가격이 비싼 결점을 가지고 있는 것으로 알려져 있다. 지방산화를 예방하는 주요한 방법으로는 free radical terminator에 의한 phenolic 항산화제 이데면, butylated hydroxytoluene(BHT), butylated hydroxyanisole(BHA), tertiary-butylhydroxyquinone(TBHQ) 그리고, α -tocopherol를 첨가하거나, 금속이온 봉쇄작용을 위해 EDTA, citric acid, phosphate

를 이용할 수 있으며 환경적인 요인에는 ascorbate 를 이용할 수 있다. 또한, 물리적 조건과 포장조건 등을 달리하여 지방산화를 막을 수 있다(15). 기능성 육제품의 개발을 위해서는 육제품의 지질과 가장 상호 호환성이 높으며 지질 산패 억제능이 강한 항산화제에 대한 연구가 필요하다고 생각한다.

고기 자체가 지방산화에 미치는 영향

지방산화는 육제품에 있어서 풍미, 색, 조직 그리고 영양가 등의 품질 저하를 일으키며, 지방산화로 형성된 여러 종류의 산화물은 세포와 동물계에서 질병을 일으키는 원인으로 작용한다. 지방 산화속도에 영향을 미치는 인자로서 지방산 조성, 금속성 촉매제, 산소분압, 온도, 광선 등이 연구되고 있다. 특히, 근육에 존재하는 미오글로빈은 그 존재형태에 따라 자유라디칼의 형성을 촉매함으로써 지방산화를 가속화시킨다고 알려져 있다(15). Lie와 Watt(16)는 미오글로빈에 의한 산화촉매 기능은 신선육에서 두드러진다고 하였고, Green과 Prince(17)는 가열 등에 의하여 미오글로빈이 변성되면 철 이온과 불포화 지방산이 쉽게 반응하는데, non-heme iron과는 달리 산화형(Fe^{3+})일 때보다 강력한 산화촉매작용을 한다고 하였다. Liwis와 Willis(18), Kunsman 등(19)은 헴 화합물의 산화촉진작용은 불포화지방산에 비해 상대적으로 낮은 비율로 존재할 때 뚜렷하였고, 반면 높은 비율로 존재할 경우에는 지방산화를 촉진하기보다는 오히려 억제한다고 하였다. Yoon 등(20)은 미오글로빈을 첨가하였을 때 triglyceride 분자종의 안정성은 분자종의 이중결합수가 같은 경우는 구성지방산의 불포화도가 낮을수록 높았다고 보고하였는데, 이들에 대한 반응기작이 정확히 알려져 있지 않다. 이러한 육에 대한 항산화 연구는 고농도의 α -tocopherol은 육색 개선, carbonyl 화합물 형성 지연과 drip의 감소효과를 나타내었다고 보고하였으며 α -Tocopherol의 함량이 돼지근육조직의 지방 안정성을 측정하는 요인이 된다. 지방산화를 억제하는 carnosine(β -alanyl-L-histidine)은 척추동물의 골격근에 dipeptide 형태로 존재하고, carnosine synthetase에 의해 β -alanine과 L-histidine으로부터 합성된다. 지방산화도의 측정방법인 2-thiobarbituric acid(TBA) 시험은 Kohn과 Liversedge가 meat의 산화정도를 평가시 제일 먼저 사용하였으며, 동물조직을 호기성배양에서 TBA와 함께 반응할 때 핑크색 화합물로 발색되는 것을 관찰하였다. 지방 중 불포화지방산의 자동산화과정 동안 지방산화의 2차산물인 malonaldehyde(MA)가 발생하며, 이는 높은 반응성을 가지고 있고, 다른 식품요소에 결합된 상태로 존재한다. 식품의 산/열처리는 MA의 결합력을 약하게 하며, MA는 Fig. 2과 같이 TBA시약과 반응하는 주된 물질이며,

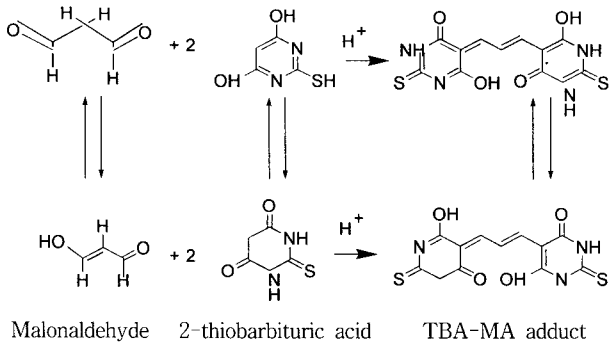


Fig. 2. Adduct formation between malonaldehyde and the 2-thio-barbituric acid reagent.

분홍색을 띠는 발색 물질은 532 nm가 최대 흡수 파장이다. 532 nm에서 흡수되는 분홍색 색소산물 들은 MA, 2, 4-alkadienals 그리고, 2-alkenals 등이다.

기능성 육제품의 개발방향

생활 수준이 향상됨에 따라 국내 식육 소비량은 계속 증가하고 있으며 식육을 이용한 가공제품의 생산도 매년 증가하고 있다. 그 중 국내에서 소비하는 소시지양은 1970년대 중반부터 크게 증가하기 시작하여 1990년대에는 전 생산량의 47%에 달하는 생산규모로 발전하였으며, 앞으로도 소시지의 생산시장은 계속 확대되리라 예상된다. 이에 식육가공품에 대한 연구 개발이 더욱 필요하며 특히, 기능성 육제품의 개발, 연구가 필요한 실정이다. 현재 유통중인 가공 육제품 중 소시지가 그 비중을 가장 많이 차지하고 있으므로 기능성 육제품의 개발 방향은 소시지를 중심으로 살펴보도록 하겠다.

소시지 제조시 첨가되는 소금의 역할

최근 소비자들은 간편하게 조리할 수 있는 육제품을 선호하기 때문에 예비가열을 거친 재구성육의 수요가 급증하고 있다. 그러나, 재구성육 제조공정의 한 과징인 sodium chloride(NaCl)의 첨가와 예비가열이 산패를 촉진시키기 때문에, warmed-over flavor로 알려진 산패취가 재구성육에 대한 주요한 결점이 되어왔다. 또한, NaCl은 육제품의 품질, 기호성의 결정에 중대한 요인인 미생물의 생육억제, 보존기간의 연장, 단백질 용해성의 증진, 육조직의 개선 및 풍미개선 등의 역할을 하지만 소금의 과량 섭취는 고혈압, 심장질환, 뇌졸중 등의 원인이 된다고 알려져 있기(21,22) 때문에 가공육에서의 sodium의 첨가수준이 소비자의 관심을 불러일으키고 있다(23). 따라서, NaCl의 첨가수준을 낮추면서도 재구성육의 효과적인 결착력 강화를 위하여 단백질 추출을 높일 수 있도록 인산염을 첨가하

기 시작하였고, 이것이 육제품 내의 이온강도, pH, 이온 형태에 따른 변화를 야기하게 되는 것으로 사료된다.

소시지 제조시 증량제의 역할

소시지 제조시 단백질 증량제는 증량 목적으로 많이 사용되고 있으나, 제품의 기호성을 떨어뜨리는 것으로 알려져 있다. 이와는 달리 지방성분은 제품의 액즙성, 연도 등 기호성을 증진시키므로 유화형 육제품에 필수적으로 사용되어야 한다. 그러므로, 품질의 손상을 막고 단백질증량제와 지방의 사용량을 늘리기 위하여 지방을 미리 단백질증량제와 지방의 사용량을 늘리기 위하여 지방을 미리 단백질증량제와 유화시켜 제품에 그대로 첨가하거나 동결 후 육각형 등의 모양으로 잘라서 고기유화물에 넣는 기술인 예비유화물(hot emulsion, fat-batter or emulsified fat)의 제법이 유럽 등지에서 개발되어 이용되고 있다(24). Hand 등(25)은 Mortadella 제조시 여러 가지 단백질을 사용하여 예비유화물을 사용할 경우 Na-caseinate가 가장 효과적이었다고 밝혔으며, Zayas(26)는 예비유화물을 이용하여 소시지를 제조할 경우 보수력과 수율을 증가시킬 수 있었으며, 예비유화물을 제조하여 사용하기 전 냉장기간을 충분히 늘수록 가공적성이 다소 향상시킬 수 있다고 보고하였다. 그리고, 이러한 예비유화물의 제법은 염용성단백질의 양이 적은 고기를 이용하여 육제품을 만들 경우 적합하며, 그밖에도 예비유화물의 이용에 관한 보고들에 의하면 가공적성 향상에 기여를 하는 것으로 알려져 있다.

소시지 제조를 위한 유화력 비교

단백질의 유화 형성에는 염용성단백질(salt-soluble protein)과 수용성단백질(water-soluble protein)이 주로 관여하며, 이와 성(27)은 식육 단백질은 지방을 유화하고 물을 결합하는 기능을 하는데, 그 중에서 염용성단백질은 고기 유화물에 있어 matrix 형성에 주된 영향을 끼치며, 수용성단백질은 형성된 조직을 감싸는 기능을 한다고 보고하였다. Hansen(28), Swift 등(29) 그리고 Helmer와 Saffle(30)도 염용성단백질이 소시지 유화에 있어서 유화제로서 작용함을 밝혔다. 염용성 단백질(근원섬유 단백질) 중 미오신은 강직전, 그리고 액토미오신은 강직후의 근육에서 최종 가공육제품들의 모든 기능성에 기여함이 알려진 바 있고, 근원섬유단백질들은 총 근육단백질 함량의 약 50~60% 정도를 차지한다. 미오신(50~55%)과 액틴(20~25%)은 주된 근원섬유 단백질들이며 이들의 기능성은 충분히 연구된 바 있으며, 미오신과 액틴을 제외한 나머지 20~25% 근원섬유단백질들이 나머지 염용성단백질 부분을 차지하며 최종 가공육제품들의 기능성에는 주로 관여하지 않지만, 액틴과 미오신의 기능성에 관여한다는 보고가 있다(31-33). Hansen(28)은 세절시간, 단백질 농도, 혼화 속

도, 기름 첨가 속도, 그리고 온도 등을 유화 형성과 유화 안정도에 영향을 미치는 주된 요인이라 보고하였다.

Nitrite 함량이 소시지 저장성 및 인체에 미치는 영향

아질산염은 B.C. 13세기경 중국에서 암염을 이용 육 보 존제로 사용하였고, 로마에서는 소시지 가공에 염과 질산 염을 첨가하였다. 고대로부터 현재에 이르기까지 염지방 법에 별다른 변화 없이 수 십세기 동안 질산염과 아질산염 의 첨가가 사용되어 왔으며, 오늘날 사용되고 있는 방법도 오래전부터 연구되어 1890년대에 이미 학문적으로 체계 화되고 염지육에 대한 기작도 밝혀졌으며, Polenske(34)는 염지로 첨가되는 질산염은 세균의 작용을 받아 아질산염으 로 전환되어 염지효과를 나타낸다고 하였으며, 암염이나 질 산염을 첨가한 육제품에서 아질산염의 축적을 확인하였 다(35).

염지육의 육색발달은 아질산염의 작용에 의해서 일어 나고, 질산염에 의해서는 성립되지 않으며, 아질산염 없이 질산염만을 가지고 염지한 육제품은 갈색으로 발색되나, 아질산염을 첨가하여 염지한 육제품은 더욱 좋은 육색으 로 발색된다. Haldane(36)에 의하면 육색발달은 육색소와 nitric oxide의 결합으로 이루어진다고 하였고, Kerr 등 (37)은 육 100 lbs당 아질산염 1/4 ounce 첨가로 가능하다고 하였다. 또한, Hoagland(38)는 염을 첨가한 육에서 질산염 대신 아질산염 대체가 이상적이라고 하였다.

한국인의 일일 질산염(NO_3) 섭취량이 WHO의 질산염 일일섭취허용량인 ADI (Acceptable Daily Intake) 219 mg /60 kg 보다 1.77배 내지 3.37배나 많고, 일일 NO_3 섭취량 의 90.6~95.1%를 채소를 통해 섭취한다는 보고(39)가 알 려진 후 채소내 NO_3 함량, 허용기준치 및 일일 섭취량 등 에 대한 관심이 고조되고 있다.

성인의 경우 유아와는 달리 NO_3 섭취가 청색증을 야기 하지는 않으나, 오줌으로 배설되는 85% 이외의 NO_3 는 구 강타액으로 재분비되고, 이중 15~25%가 아질산(NO_2)으로 환원되어 위액 분비시 강산성 조건하에서 NO_2 가로 전환 되어 amine류와 결합하면 nitrosoamine을 생성할 수 있다.

Maugh(40)는 “한달에 핫도그를 12개 이상 먹는 아이는 핫도그를 먹지 않는 아이에 비해 백혈병에 걸릴 확률이 9배 높다”는 보고와 혈관 확장 기능에 대한 복용량은 0.03~0.12 g인데 비하여 1 g을 섭취하게 되면 사망한다고 하였 다. 이러한 아질산염의 위해성에 대해 미국에서는 1990년 대 초부터 USDA(미농무성)에 의해 엄격히 규제되어 왔 으며, 최고허용기준은 156 ppm(1/4 oz or 7.09 g/100 lb of meat)으로 정하고, 실제적으로는 120 ppm이나 그 이하로 사용하며, 환원제(ascorbate, erythorbate)와 같이 염지공 정에 사용하도록 규제하고 있다.

한편, nitrite의 항산화효과는 산화촉진제로서 작용하는 생육의 heme 성분을 nitrosomyoglobin으로 변형 고착시 키기 때문인 것으로 추정하고 있다. 또한, 생육은 cytochrome C의 존재로 가열한 육제품보다 산패가 지연되기도 한다. Nitrite가 지방의 산패를 억제하는 항산화제로 작용하고 200 ppm 첨가된 nitrite는 500 ppm 첨가된 nitrite와 큰 차이를 보이지 않으며, 제조 14일 후 ham의 TBA값이 0.7 정도로 나타났고, salt만 첨가한 ham의 TBA 값이 2.0 보 다 훨씬 낮은 TBA 값을 나타내고 있다고 하였다. 이것은 nitrite의 적정량 첨가가 항산화제인 BHT나 citric acid 보 다 유의성 있는 항산화효과를 나타냄을 시사하는 것이다.

Nitrite는 온도, 산성 pH 또는 ascorbate 존재하에 염지 액이나 염지육에서는 감소한다. Ando(41)는 ascorbate 존 재하에 ferrous와 ferric iron은 시험용액에서 nitrite의 감 소를 증가시켰다.

액체배양에서 clostridial 성장에 관한 nitrite의 억제효 과는 Fe^{2+} , Fe^{3+} 염과 황 함유화합물의 첨가로 증가하였다. Clostridial 성장억제에 요구되는 최종농도는 0.1~0.2 mM Fe^{2+} , 0.04~0.29 mM nitrite와 1~10 mM cysteine이다. Van Roon(42)은 $[\text{Fe-S-NO}]$ 복합물은 조리육제품에서 clostridial 성장억제 작용이 있는 것으로 추측하였다.

아질산염은 미오글로빈을 화학적으로 안정한 니트로소 미오글로빈으로 변화시키고 아질산염에서 환원된 nitric oxide가 효과적인 자유라디칼의 수용체로 이용하여 지방 산화를 억제시킨다고 하였다. 그러나, 아질산염은 저농도 에서 Fe^{2+} 또는 $\text{Fe}^{2+} + \text{EDTA}$ 등과 공존시 지질산화속도를 현저하게 감소시켜 산화억제제로서 적합하나, 고농도(25 mg/Kg meat)에서는 prooxidant의 작용을 나타낸다고 하 였다.

반면, 식염(NaCl)은 산화를 촉진시키는 작용을 가지고 있고, Huffman 등(43)은 육제품의 저장시간에 따른 TBA 값의 증가속도가 식염의 첨가농도에 비례한다고 보고하 였다. 이러한 작용에 대하여 anion (Cl^-)이 미오글로빈을 메트미오글로빈(met-Mb)으로 산화되는 반응을 촉진시키 기 때문에 지방산화가 가속화되는 것이라고 추측하였다.

Nitrosamine 생성기작 및 억제방안

Nitrosamine은 1956년에 Magee와 Barnes(44)가 N-nitro-sodimethylamine의 발암성을 보고한 이래로 많은 종류의 nitrosamine의 발암성이 입증되었고, 그중에서도 N-methyl-N'-nitro-N-nitrosoguanidine(MNNG)은 경구투여로 쥐 나 개에 위암을 일으킨다고 알려지고 있으며, 생체내의 산화효소군에 의하여 활성화되어 alkonium ion(RCH_2^+)을 생성하는데, 이것이 DNA를 alkyl 화함으로써 발암성을 나타낸다고 하였다. 이러한 nitrosamine의 생성을 억제하

는 것으로는 ascorbic acid, tannic acid 유도체 및 sorbic acid, tocopherol 등이 효과가 있는 것으로 밝혀지고 있으며, 식품성분간 반응생성물인 melanoidin의 nitrosamine 생성억제 효과도 보고되고 있다(45). 이 melanoidin의 아질산염 분해능은 melanoidin 분자중의 NH_2 기와 HNO_2 와의 직접반응 및 melanoidin에 의하여 HNO_2 가 NO 와 HNO_3 등으로 변환하기 때문이라고 보고되고 있다.

식품에서 nitrosamine 이 생성될 가능성이 높은 제품은 식육 및 어육제품, 우유 및 우유제품, 맥주 등이다. 지금까지 연구결과에 의하면 식육 및 어육제품에서는 N-nitrosopyrrolidine(NPYR), N-nitrosothiazolidine(NTHZ)이 가장 많이 검출되었고, N-nitrosodimethylamine(NDMA), N-nitrosopiperidine(NPIP), N-nitroso-morpholine(NMOR)이 미량 검출되었다. 식육제품중의 nitrosamine은 아질산염의 첨가량, 어육의 혼합비율, 육질과 지방질의 비율, 염지액중의 억제제의 존재, 제조방법, 조리방법, 식육의 두께, 조리온도 및 시간, 수분함량에 따라 생성량이 다르다고 보고하였다.

장유를 사용한 nitrosamine 생성억제효과는 주로 아미노산의 아질산염 소거작용에 기인한다고 밝혀져 있다. Guaiacol, resorcinol과 같은 페놀 화합물은 니트로소화 반응을 강력히 억제한다고 밝혀져 있다. 그리고, 천연물에 의한 아질산염소거작용에 대한 연구로는 해조추출물, 야채추출물, 한약재추출물, 유산균에 관한 보고가 있으며, 중국 오얏에서 분리한 3-hydroxy-2-pyranone이 아질산염을 분해하면서 니트로소화반응을 억제한다고 알려져 있다.

어류에는 N-nitrosamine(NA)의 주요 전구 물질의 하나인 아민류가 상당량 함유되어 있어 아질산염과 반응할 경우 NA를 형성할 가능성이 높다. 어류중에서도 고등어, 꽁치 및 새우 중에 2급 아민이 많고, 특히 고등어 중에 존재하는 2급아민은 니트로화가 용이한 dimethylamine(DMA)이 많은 양이 존재한다고 보고되어 있다. 어류중에 DMA의 생성 요인에 대한 Amino 등(46)의 보고에 의하면 formaldehyde가 많은 조직이나 기관에 DMA가 존재한다고 하였고, Yamada(47)는 TMAO가 cysteine에 의하여 환원되어 다량의 trimethylamine(TMA)이 생성되는데 이때 약간의 formaldehyde와 DMA가 생성된다는 보고를 근거로 DMA는 TMAO의 환원에 의해 생성된다는 것이 지배적인 학설이다.

해산 식품 중 NA에 관한 연구를 보면 Fong과 Chan(48)은 염건어 N-nitroso-dimethylamine(NDMA)의 생성 원인을 밝힌 결과 염장시 사용한 시판 소금 중에 존재하는 질산염이 염장 및 건조 중 오염된 미생물에 의해 환원되어 아질산염을 생성하고, 어육 중의 DMA와 반응하여 NDMA

를 생성한다고 보고하였다.

Matsui 등(49)은 염건어의 조리방법에 따라 NDMA, N-nitrosodiethylamine(NDEA), N-nitrosopyrrolidine(NPYR)의 생성을 비교한 결과 동일한 시료를 가스레인지 및 전자레인지로 구운 결과 가스레인지로 구운 시료가 전자레인지로 구운 시료보다 이들 화합물의 생성이 현저히 높았고, 또 이것을 알루미늄박으로 포장하여 구울 경우 NA의 함량이 훨씬 낮게 검출되었는데, 이 같은 현상은 굽는 과정 중 연료의 연소로 인해 생성된 산화질소 유도체와 어패류 중에 존재하는 아민과 반응하여 높은 함량의 NA화합물을 생성하기 때문이라고 주장하였다. 이와 유사한 보고로서는 어패류를 천연가스나 프로판 가스로 구울 때 많은 양의 NA가 생성된다는 Kawabata 등(50)의 연구도 있다.

고등어 염장중 휘발성 염기질소는 계속 증가하였으며, 열에 대한 NDMA는 전자레인지와 같은 간접적인 열원을 사용하여 조리한 경우보다 가스레인지, 연탄불과 같은 직접적인 열원으로 조리한 시료에서 그 증가폭이 높았다고 하였다.

결론

오늘날 현대인에게 육제품을 저장하는데 미치는 화학약품의 폐해는 날이 갈수록 심각해짐을 절실히 느끼게 된다. 육제품은 저장기간에 따라 변질, 변패되고 미생물이 발육하기 때문에 이를 방지하기 위해 식품보존제를 첨가하여 변질을 지연시키고 있으며, 일반적인 경우 식품보존제로서 화학약품인 보존제(potassium sorbate)를 사용함으로써 인체에 대한 유해성 야기를 논란하고 있다. 따라서, 인간의 건강증진을 위하여서는 자연적으로부터 얻어지는 천연물들과 질병을 치료할 수 있는 물질을 찾는 것은 매우 중요한 과제이다. 따라서, 천연물들의 기능성검토와 가공적성 검토를 통해서 유해성 논란이 되고 있는 식품첨가물들의 피해를 최소로 줄이는 것이 기능성 육제품의 개발 방향이 될 것이며 이에 대한 연구가 지속적으로 이루어져야 한다.

참고 문헌

1. Kasuga, A., Aoyagi, Y. and Sugahara, T.: Antioxidants activities of edible plants. 日本食品工業學會誌, **35**, 22 (1988)
2. Larson, R.A.: The antioxidants of higher plants. *Phytochemistry*, **27**, 969 (1988)
3. Ahn, B.W., Lee, D.H., Yeo, S.G., Kang, J.H., Do, J.R., Kim, S.B. and Park, Y.H.: Inhibitory action of natural food components on the formation of carcinogenic nitrosamine. *Bull. Korean Fish Soc.*, **26**, 289 (1993)
4. Nagyvary, J.J., Falk, J.D., Hill, M.L., Schmidt, M.L., Wilkins,

- A.K. and Bradbury, E.L. : The hypolipidemic activity of chitosan and other polysaccharides in rats. *Nutrition Reports Int.*, **20**, 677 (1979)
5. Sugano, M., Fujikawa, T., Hiratsuji, Y., Nakashima, K., Fukuda, N. and Hasegawa, Y. : A novel use of chitosan as a hypocholesterolemic agent in rats. *A. Clin. Nutr.*, **33**, 787 (1980)
 6. 권태환 : 식품의 3차 기능에 걸맞는 표현에 대하여. *식품과학과 산업*, **28**, 64-67 (1995)
 7. Babizhayev, M.A., Seguin, M.C., Gueyne, J., Evstigneeva, R.P., Ageyeva, E.A. and Zheltukhina, G.A. : L-carnosine (β -alanyl-L-histidine) and carbinine (β -alanylhistamine) act as natural antioxidants with hydroxyl radical-scavenging and lipid-peroxidase activities. *Biochem. J.*, **304**, 509 (1994)
 8. Chan, W.K.M., Decker, E.A., Lee, J.B. and Butterfield, D.A. : EPR spin trapping studies of the hydroxyl radical scavenging activity of carnosine and related dipeptides. *J. Agric. Food Chem.*, **42**, 1407 (1994)
 9. Dahl, A., Midden, W.R. and Hartman, P.E. : Some prevalent biomolecules as defenses against singlet oxygen damage. *Photochem. Photobiol.*, **47**, 357 (1988)
 10. Decker, E.A., Crum, A.D. and Calvert, J.T. : Differences in the antioxidant mechanism of carnosine in the presence of copper and iron. *J. Agric. Food Chem.*, **40**, 756 (1992)
 11. Kohen, R., Yamamoto, Y., Cundy, K.C. and Ames, B.N. : Antioxidant activity of carnosine, homocarnosine, and anserine present in muscle and brain. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **85**, 3175 (1988)
 12. 이근임 : 활성산소가 관계하는 질환과 그 소거물질의 개발 동향. *신기술*, **9**, 15 (1995)
 13. Hiroe, K. and Nobuji, N. : Structure of a new antioxidative phenolic acid from oregano. *Agric. Biol. Chem.*, **53**, 519 (1989)
 14. Cort, W.M. : Antioxidant activity of tocopherols, and ascorbyl palmitate ascorbic acid and their mode of action. *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **51**, 321 (1974)
 15. Love, J.D. : The role heme iron in the oxidation of lipid in red meat. *Food Technol.*, **37**, 117 (1983)
 16. Lie, H. and Watt, B.M. : Catalysis of lipid peroxidation in meat 3. Catalysis of oxidative rancidity in meats. *J. Food Sci.*, **35**, 596 (1970)
 17. Green, B.E. and Prince, I.G. : Oxidative induced color and flavor changes in meats. *J. Agric. Food Chem.*, **23**, 164 (1975)
 18. Lewis, S.E. and Willis, E.D. : Inhibition of autoxidation of unsaturated fatty acids by hematin protein. *Biochem. Biophys. Acta.*, **70**, 336 (1963)
 19. Kunsman, J.E., Field, R.A. and Kazantzis, D. : Lipid oxidation in mechanically deboned red meat. *J. Food Sci.*, **43**, 1375 (1978)
 20. Yoon, H.S., Kim, S.B. and Park, Y.H. : Oxidative characteristic of triglyceride molecular species in the presence of prooxidant. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **22**, 7 (1990)
 21. Park, G.B., Kim, Y.H., Lee, H.G., Kim, Y.J. and Park, T.S. : Changes in pH, WHC and texture of ham cured with replaced levels of sodium chloride. *Korean J. Anim. Sci.*, **35**, 139 (1993)
 22. Altschul, A.M. and Grommet, J.K. : Sodium intake and sodium sensitivity. *Nutr. Rev.*, **38**, 393 (1980)
 23. Sebranek, J.G., Olson, D.G., Whiting, R.C., Benedict, R.C., Rust, R.E., Kraft, A.A. and Woychik, J.H. : Physiological role of dietary sodium reduction in muscle foods. *Food Technol.*, **37**, 51 (1983)
 24. Yoo, I.J. and Song, I.S. : Effects of lipid sources on properties of sausage with hot-emulsion. *Korean J. Anim. Sci.*, **30**, 251 (1988)
 25. Hand, L.W., Terrell, R.N. and Smith, G.C. : Effects of non-meat protein products on properties of fatbatters and Mortadella sausage. *J. Food Sci.*, **48**, 119 (1983)
 26. Zayas, J.F. : Structural and water binding properties of meat emulsions prepared with emulsified and unemulsified fat. *J. Food Sci.*, **50**, 689 (1985)
 27. 이무하, 성삼경 : 가공육제품 제조. *식육과 가공의 과학*. 선진문화사, 제6장 (1992)
 28. Hansen, L.J. : Emulsion formation in finely comminuted sausage. *Food Technol.*, **14**, 565 (1960)
 29. Swift, C.E., Locker, C. and Fryar, A.J. : Community meat emulsions, the capacity of meats for emulsifying fat. *Food Technol.*, **15**, 468 (1961)
 30. Helmer, R.L. and Saffle, R.L. : Effect of chopping temperature on the stability of sausage emulsion. *Food Technol.*, **17**, 115 (1963)
 31. Acton, J.C., Ziegler, G.R. and Burge, D.L.Jr. : Functionality of muscle constituents in the processing of comminuted meat products. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, **18**, 99 (1983)
 32. Asghar, A., Samejima, K. and Yasui, T. : Functionality of muscle proteins in gelation mechanisms of structured meat products. *CRC Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, **22**, 27 (1985)
 33. King, N.L. and MacFarlane, J.J. : Muscle proteins. In *Advances in Meat Research-Restructured Meat and Poultry Products*, Pearson, A.M. and Dutson, T.R. (eds.), Van Nostrand Reinhold Co., New York, Vol. 3, p.21 (1987)
 34. Polenske, E. : Ueber den verlust, welchen das rindfleisch und nährwerth durch das pökeln erleidet, sowie über die veränderungen Saltpete rkaltiger pokellaken. *Arb. Kais. Gesundh.*, **7**, 471 (1981)
 35. Anonymous : Nitrites, nitrosamines and cancer. *Lancet*, **2**, 1071 (1968)
 36. Haldane, J. : The red color of salted meat. *J. Hygiene.*, **1**, 115 (1901)
 37. Kerr, R.H., Marsh, T.N., Schroeder, W.F. and Boyer, E.A. : The use of sodium nitrite in the curing of meat. *J. Agr. Res.*, **33**, 41 (1926)

38. Hoagland, R. : Coloring matter of raw and cooked salted meats. *J. Agr. Res.*, **3**, 211 (1914)
39. 손상목 : 채소를 통한 일일 NO₃ 섭취량과 안전농산물 NO₃ 함량 허용기준 설정. *한국유기농업학회지*, **2**, 45 (1995)
40. Maugh, T.H. : Study links hot dogs, cancer. *Washington Post*, June, p.3 (1994)
41. Ando, N. : Some compounds influencing color formation. Kori, B. and Tinbergen, J. (eds.), *Proc. Int. Symp. Nitrite Meat Prod. Pudoc.*, Wageningen, The Netherlands, p.149 (1974)
42. Van Roon, P.S. : Inhibitors in cooked meat products. *Proceedings of the 1st International Symposium on Nitrite in Meat Products*, Zeist, The Netherlands, p.117 (1974)
43. Huffman, D.L., Ly, A.M. and Cordray, J.C. : Effect of salt concentration on quality of restructured pork chop. *J. Food Sci.*, **46**, 1563 (1981)
44. Magee, P.N. and Barnes, I.M. : The production of malignant primary hepatic tumours in the rat by feeding dimethylnitrosamine. *Br. J. Cancer.*, **10**, 114 (1956)
45. Kato, H., Lee, I.E., Chuyen, N.V., Kim, S.B. and Hayase, F. : Inhibition of nitrosamine formation by nondialyzable melanoidins. *Agric. Biol. Chem.*, **51**, 1333 (1987)
46. Amino, K., Yamada, K. and Bito, M. : Contents of formaldehyde and volatile amines in different tissues of gadoid fish. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish*, **29**, 860 (1963)
47. Yamada, K. : Post-mortem breakdown of trimethylamine oxide in fishes and marine invertebrates. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish*, **34**, 541 (1968)
48. Fong, Y.Y. and Chan, W.C. : Dimethylamine in Chinese marine salt fish. *Fd. Cosmet. Toxicol.*, **11**, 841 (1973)
49. Matsui, M., Ohshima, H. and Kawabata, T. : Increase in the nitrosamine content of several fish products upon broiling. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish*, **46**, 587 (1980)
50. Kawabata, T., Uibi, J., Matsui, M., Hamano, M. and Tokiwa, H. : Occurrence, formation and precursors of N-nitroso compounds in Japanese diet, In *N-nitroso compounds*, International Agency for Research on Cancer, Sci. Pub., Lyon, Vol. 31, p.481 (1980)