

시판 식육가공품(햄류, 소시지류 등)에 대한 최근 4년간(2000-2003) 아질산이온 함량

함희진¹, 홍인석, 임홍규, 양윤모, 최윤화, 김창기, 권택부, 이정학

서울특별시보건환경연구원
(접수 2004. 6. 17, 개재승인 2004. 8. 25)

Nitrites contents on processed meat products (ham, sausage etc) in market during 2000-2003

Hee-Jin Ham¹, In-Suk Hong, Hong-Kyu Lim, Yoon-Mo Yang,
Yoon-Hwa Choi, Chang-Gi Kim, Taek-Boo Kweon, Jung-Hark Lee

Seoul Metropolitan Health & Environment Research Institute, Seoul, 137-734, Korea
(Received 17 June 2004, accepted in revised from 25 August 2004)

Abstract

Contents of nitrites was tested in 2,290 meat products during 2000-2003, in Seoul by Diazoa method. It was detected over 40 ppm NO₂⁻ contents in 20 hams, 7 sausages, one bacon, and one crushed meat product respectively. Also, over 20ppm nitrites was 21.8%(240/1,103) in hams, 20.7%(122/589) in sausages, 6.8%(14/205) in crushed meats, and in 6.0%(5/83) bacons respectively. In case of average contents and contents range, 0.012 g/kg, ND-0.116 g/kg in hams, 0.012 g/kg, ND-0.066 g/kg in sausages, 0.010 g/kg, 0.001-0.089 g/kg in bacons, and 0.006 g/kg, ND-0.040 g/kg in crushed meats etc. Specially, in sausages, it was increased continually by years, in not only average nitrites contents but also their contents range, also, in case of bacons, increased continually by years on only average nitrites contents.

According to results, the NO₂⁻ contents monitoring for the processed meat products must be reinforced to supply safety food for the citizens.

Key words : Nitrite, Processed meat products

¹Corresponding author

Phone : +82-2-570-3434, Fax : +82-2-570-3043
E-mail : hhj3814@seoul.go.kr

서 론

질산염이나 아질산염을 식품에 첨가하는 이유는 육색소인 myoglobin 및 hemoglobin과 작용함으로써 nitromyoglobin과 nitrosohemoglobin을 생성하여 발색을 좋게 하며, 제품의 풍미도 향상시키기 때문이다¹⁾. 육색의 고정은 육색의 주성분인 myoglobin이 아질산염의 환원에 의하여 생성되는 nitric oxide와의 결합으로 이루어진다고 하고 이때 nitrosyl hemochrom을 생성함으로 발색을 양호하게 한다²⁾. 이러한 염지육색을 고정시키는 데 필요한 아질산염의 양은 20~50ppm이라고 한다³⁾. 그러나 육제품 제조시 다량 첨가할 경우 최종 육제품에 많이 잔류하게 되는데, 이러한 잔류 아질산염 함량은 낮은 pH에서 아질산염과 아민이 반응하면 N-nitrosamine(NA)과 같은 발암성 물질을 형성하고, 특히 이 때문에 염간어품 가운데 높은 함량의 NA가 생성된다고 한다¹⁾. 고기의 proline과 반응하면 N-nitrosopyrrolidine과 같은 발암성 물질을 형성하며, 가열처리 중에도 강력한 발암물질인 nitrosamines의 생성을 유도할 수도 있다^{4~7)}. 식품 및 생체내의 잔존 아질산염은 성인에 대한 치사량이 1g정도로 알려져 있는 매우 유독한 물질일 뿐 아니라 다량 섭취시 methemoglobin병 등 중독 증상을 일으킨다^{1,5)}. 우리나라와 일본에서는 식육제품 내 아질산염 함량을 70ppm이하로, 미국에서는 식육제품에서 잔존 아질산염의 함량을 150ppm이하로, 영국, 독일 등지에서는 100~200ppm으로 각각 제한하고 있다^{2,5,7)}.

본 실험은 시판 식육가공품(햄류, 소시지류, 건조저장육류 등)에 대한 아질산 이온의 함량을 2000년에서 2003년까지 4년에 걸쳐 조사하여 식육가공품에 대한 발색제 사용실태를 파악코자 실시하였다.

재료 및 방법

시험재료

2000~2003년 4년간 시판 의뢰된 시판 식육가공품 총 2,290건에 대하여 검사를 실시하였고, 유형별로는 햄류 1,103건, 소시지류 589건, 분쇄가공육 205건, 건조저장육류 112건, 베이컨류 83건 그리고 기타식육가공품류(통조림 등) 198건 등이었고, 연도별로는 2000년 581건, 2001년 815건, 2002년 433건 그리고 2003년 461건 등이었다(Table 1).

시험방법

국립수의과학검역원 고시 중 축산물 시험방법⁸⁾에 준하여 디아조화법에 의한 아질산 이온 (NO_2^-) 함량검사를 실시하였다.

시험용액 제조 : 200ml의 메스플라스크에 세절한 검체 10g과 적당량의 D.W.를 넣은 후 다시 0.5N NaOH 10ml와 12% ZnSO_4 10ml를 넣고 80°C 항온수조에서 20분 가열한다. 식힌 후에 Ammonium Acetate Buffer(pH9.1) 20ml를 첨가하고 D.W.를 첨가하여 200ml로 채운이후 10분간 실온에서 방치한다. 삼각플라스크와 깔대기를 사용하여 filter paper(5A, ø110mm)로

Table 1. Distribution of meat products samples for nitrates contents test in 2000~2003

Years	Numbers of meat products samples						Total
	Ham	Sausage	Bacon	Crushed meat	Dried meat	Meat can etc	
2000	215	98	19	109	24	116	581
2001	426	233	34	52	36	34	815
2002	231	112	16	16	32	26	433
2003	231	146	14	28	20	22	461
Total	1,103	589	83	205	112	198	2,290

여과하여 시험 용액으로 사용하고, 별도로 D.W. 10ml를 공 시험 용액으로 사용하였다.

시험방법 : 시험용액 및 공 시험 용액 20ml에 Sulfanilamide 용액 1ml와 Naphthyl-ethylenediamine 용액 1ml 및 D.W.를 넣어 25ml로 하고 잘 혼합한 후에 20분간 방치하여 발색시킨다. D.W. 20ml로 동일하게 조작한 것을 대조액으로 하여 DU 800 spectrophotometer(Beckman Coulter사)를 사용하여 파장 540nm에서 흡광도를 측정하였다.

결과 및 고찰

2000년에서 2003년까지 4년간 시험 의뢰된 식육가공품 총 2,290건에 대하여 아질산 이온 함량을 시험, 조사한 결과, 햄류에서는 평균함량 12 ppm, 함량 범위 ND-116 ppm이었고, 소시지류 12 ppm, ND-66 ppm, 베이컨류 10

ppm, 1-89 ppm, 분쇄가공육류 6 ppm, ND-40 ppm, 건조저장육 1ppm, ND-12ppm, 그리고 기타식육가공품 1ppm, ND-56ppm 등으로 각각 나타났다. 연도별로는 평균함량의 경우, 2000, 2001, 2002, 2003년 4년간에 걸쳐, 소시지는 0.009, 0.011, 0.014, 0.012 g/kg이었고, 베이컨은 0.009, 0.008, 0.011, 0.012 g/kg으로 각각 나타나 증가 추세를 보인 반면, 햄, 분쇄가공육, 건조저장육, 기타식육가공품 등에서는 특이변화가 없었고, 함량범위에 있어서는, 2000, 2001, 2002, 2003년 4년간에 걸쳐, 소시지에서 0.038, 0.038, 0.045, 0.066 g/kg으로 나타나, 연도가 지나면서 증가 추세를 보인 반면, 햄, 베이컨, 분쇄가공육, 건조저장육, 기타식육가공품 등에서는 특이변화가 없는 것으로 나타났다(Table 2 및 3).

아질산염 함량이 염지육 색을 고정시키는 데에는 최소한 20-50ppm이 필요하다고 하였는데³⁾,

Table 2. Nitrite contents range in each meat products in 2000-2003

Years	NO ₂ ⁻ contents range (g/kg)					
	Ham	Sausage	Bacon	Crushed meat	Dried meat	Meat can etc
2000	ND*-0.052	ND-0.038	0.002-0.025	ND-0.037	ND-0.012	ND-0.056
2001	ND-0.116	ND-0.038	0.001-0.017	ND-0.032	ND-0.012	ND-0.008
2002	ND-0.055	ND-0.045	0.001-0.089	ND-0.040	ND-0.002	ND-0.001
2003	ND-0.082	ND-0.066	0.003-0.020	ND-0.034	ND-0.003	ND-0.033
Total	ND-0.116	ND-0.066	0.001-0.089	ND-0.040	ND-0.012	ND-0.056

*ND=Not detective

Table 3. Nitrite average contents in each meat products in 2000-2003

Years	Average NO ₂ ⁻ contents(g/kg)					
	Ham	Sausage	Bacon	Crushed meat	Dried meat	Meat can etc
2000	0.012	0.009	0.009	0.006	0.001	0.002
2001	0.011	0.011	0.008	0.005	0.001	0.001
2002	0.011	0.014	0.011	0.005	0.000	0.000
2003	0.012	0.012	0.012	0.007	0.001	0.002
Average	0.0115	0.0115	0.0100	0.00525	0.00075	0.00125

Table 4. Nitrite contents distribution of 2,290 meat products in 2000-2003

Meat Products	Detected NO ₂ ⁻ contents (mg/kg)									
	<1	1.0-4.9	5.0-9.9	10-19	20-29	30-39	40-49	50-59	60-70	>70
Ham	193*	227	142	301	162	58	10	4	2	4
Sausage	44	174	89	160	87	28	3	3	1	
Bacon		23	24	31	4					1
Crushed meat	110	30	15	36	5	8	1			
Dried meat	81	24	3	4						
Meat can etc	102	81	10	3	1	1				
Total (100.0%)	429 (23.1%)	479	278	542	278	124	54	57	63	75

* Numbers of samples

아질산염 검출농도에 따른 식육가공품의 분포도를 조사한 바, 20ppm이상 되는 경우들은 햄류 21.8%(240/1,103), 소시지류 20.7%(122/589), 분쇄가공육 6.8%(14/205), 베이컨 6.0%(5/83), 그리고 기타식육가공품 1.0%(2/198)로 각각 나타났고, 40 ppm 나타난 식육가공품은 햄류 20건에서 각각 0.040, 0.040, 0.040, 0.040, 0.041, 0.041, 0.042, 0.044, 0.046, 0.046, 0.052, 0.052, 0.055, 0.056, 0.066, 0.069, 0.071, 0.075, 0.082 그리고 0.116 g/kg이었고, 소시지류 7건에서 각각 0.041, 0.045, 0.049, 0.050, 0.054, 0.056 그리고 0.066 g/kg이었으며, 분쇄가공육 1건에서 0.040 g/kg 그리고 베이컨 1건에서 0.089 g/kg 등이었다. 결국, 건조저장육류 및 식육 통조림 등보다는 햄, 소시지에서 아질산이온이 상용되고 있고, 분쇄가공육, 베이컨의 경우도 일부 소량씩 상용되는 것으로 나타났으며, 국내 허용한계치 0.07 g/kg을 초과하는 경우도 햄류 4건, 베이컨 1건 등이었다(Table 4).

햄류에서의 아질산 이온 평균함량 12 ppm, 함량범위 ND-116 ppm은, Nrisinha 등⁹⁾이 캐나다에서 1983-1985년 사이에 조사한 평균 33.8ppm, 함량범위 1-132ppm에 비해 낮은 수치였고, 국내에서 하 등¹⁰⁾이 1998년에 조사한 평균 8.20±4.99, 함량범위 1.12-14.71ppm에 비해서는 다소 높은 수치를 나타내었으며, 함 등¹¹⁾이 2002년 조사한 14ppm, ND-45ppm과, Michalski^{12~13)}가 1995년 폴란드에서 조사한 함량범위 21.3-63.7, 1996년 동일국가에서 조사한 함량범위 15.5-64.1과는 유사한 결과를 보였다.

냈다.

소시지류에서의 평균 12ppm, 함량범위 ND-66 ppm은, Nrisinha 등⁹⁾이 캐나다에서 1983-1985년 사이에 조사한 평균 33.8ppm, 함량범위 1-132ppm에 비해 낮은 수치였고, 국내에서 하 등¹⁰⁾이 1998년에 조사한 평균 8.20±4.99, 함량범위 1.12-14.71ppm에 비해서는 다소 높은 수치를 나타내었으며, 함 등¹¹⁾이 2002년 조사한 14ppm, ND-45ppm과, Michalski^{12~13)}가 1995년 폴란드에서 조사한 함량범위 21.3-63.7, 1996년 동일국가에서 조사한 함량범위 15.5-64.1과는 유사한 결과를 보였다.

Cassens¹⁴⁾는 1970년대 중반 미국에서 상업용 염지 육제품의 잔류 nitrite 함량이 평균 52.5ppm 이었으나 최근 대략 10ppm이하로 줄었다고 보고하였고, Sen 등¹⁵⁾은 캐나다에서 1970-1990년 사이에 생산된 염지육에서 조사한 결과 잔류 아질산염 함량이 평균 43.6ppm이었으며 그 범위는 0-206ppm이었다고 보고하여 국내 뿐 아니라 국외에서도 식육가공품에 대한 아질산 이온의 사용이 일반화되어 있는 것으로 나타났다.

한편, 아질산염은 염지 육제품 제조시 바람직한 풍미와 육색, 조직감을 부여하고 또한 지방 산폐와 대표적인 병원성 미생물인 *clostridium botulinum*, *salmonella* spp의 생육을 억제하는데 매우 중요한 역할을 한다고 알려져 있다^{1~2)}.

^{4~7)}. 식중독 세균에 대한 발육억제 효과는 첨가량이 많을수록 증식이 크게 억제되어 독소의 생성이 억제되며^{7,16)} *clostridium botulinum* 균의 발육억제에 필요한 아질산염의 최저 수준은 150ppm이라고 한다³⁾. 염지육 고유의 풍미 생성에만 필요한 아질산염의 양은 50ppm정도인 것으로 알려져 있고, 아질산염의 산화방지 효과는 지질의 산화 방지에 관계되며, 염지육은 heme 색소가 오랫동안 Fe²⁺형태로 있어 지질의 산화가 매우 서서히 나타난다³⁾. 소금의 농도가 높으면 bacon에서 아질산염 잔류량은 감소되고¹²⁾, 인체에 섭취되는 아질산염의 공급원은 침(71.8%), 육제품(21.1%), 채소류(1.8%)로서 주요공급원은 사실상 침으로 알려져 있는데, 이는 채소류, 염지육, 빵, 과일, 음료수, 우유 및 유제품으로부터 인체에 공급되는 질산염이 대부분 입안에 있던 *staphylococcus* 등과 같은 세균에 의해 아질산염으로 환원되기 때문이다^{1~2)}. 또한, 타액중에 있는 이러한 기전이 위산이 감소할 경우, 위 내에서도 질산염이 환원되어 아질산염을 생성할 수가 있다고 주장하는 이도 있다¹⁾. 식품에서 N-nitrosamine이 존재하리라는 가능성은 1957년 노르웨이에서 아질산염을 보존료로 첨가한 어분을 먹은 링크, 산양 등의 가축이 물사한 사건이 일어났는데 그 원인은 사료에 보존료로 첨가한 아질산 나트륨과 dimethylamine(DMA)과 같은 아민류와의 상호반응으로 N-dimethylamine(NDMA)이 생성되었고 이 물질이 간 괴사를 일으켜 가축이 물사한 것으로 밝혀졌다³⁾. 이러한 잔류 아질산염의 양은 저장 및 유통 후 최종 소비자가 소비할 때까지 지속적으로 감소되고, 암 발생과 관련해 ascorbic acid 및 tocopherol 등의 성분 첨가가 N-nitrosamines의 생성을 제어하는데^{1~5)}, 현재 상업적으로 제조되는 소시지는 대부분 550ppm의 아스콜빈산을 첨가하고 있으며⁴⁾, 보존제로써 첨가한 potassium sorbate도 아질산염과의 상호반응으로 NA 생성을 어느 정도 저해시키는 것으로 알려져 있다¹⁾. 또한, melanoidin, 간장, phenol guaiacol, resorcinol, 플라보노이드화합물 그리고 결명자 등에 의해서도 니트로 소화반응이 억제되었고¹⁾, 감마선 조사에 의해 베이

컨에서의 잔류 아질산염 함량이 감소되었다¹⁷⁾.

육제품 제조에서 eugenol, clove, thyme oil, chitin, ascorbic acid, sorbic acid 등을 아질산염과 동시에 첨가하면 이들의 항산화성에 의하여 아질산염의 분해를 돋고 제품의 색도를 향상시켜 아질산염의 효과를 올릴 수 있고, 또한 아질산염을 그만큼 적게 첨가하여도 소기의 효과를 거둘 수 있어서 그 화합물에 의한 독성을 줄일 수 있다³⁾. 이 외에 아질산염에 의한 육색 고정 작용이 빛, 공기, 열, pH 등에 영향을 받고, 돼지고기에 아질산이 첨가되면 지방의 산화가 방지되며, 곱팡이보다 세균에 대한 억제 효과가 더 크다⁵⁾.

결 론

2000-2003까지 4년간 식육가공품 총 2,290건에 대해 아질산 이온 함량을 디아조화법에 의해 시험, 조사한 결과, 햄류에서는 평균함량 12 ppm, 함량 범위 ND-116 ppm이었고, 소시지류 12 ppm, ND-66 ppm, 베이컨류 10 ppm, 1-89 ppm, 분쇄가공육류 6 ppm, ND-40 ppm, 건조저장육 1ppm, ND-12ppm, 그리고 기타식육가공품 1ppm, ND-56ppm 등으로 각각 나타났고, 20ppm 이상 되는 경우들은 햄류 21.8%(240/1,103), 소시지류 20.7%(122/589), 분쇄가공육 6.8%(14/205), 베이컨 6.0%(5/83), 그리고 기타식육가공품 1.0%(2/198)로 각각 나타났으며, 40 ppm 이상 나타난 식육가공품은 햄류 20건, 소시지류 7건, 분쇄가공육 1건 그리고 베이컨 1건 등이었다. 특히, 연도별로는 소시지류가, 평균함량과 함량범위에서, 베이컨류가 함량범위에서 증가추세를 보였다. 결국, 식품의 안전성과 위생적인 식품 보급을 위해서는 아질산 이온 등 발색제에 대한 지속적인 감시가 필요함을 알 수 있었다.

참고문헌

- 윤선경, 박선미, 김연주 등. 2001. 돈육소시지에 첨가한 키토산의 아질산염 대체 효과

- 에 관한 연구. *한국식품과학회지* 33(5) : 551-559.
2. 고명수. 1997. 아질산염의 첨가량이 발효소시지의 미생물학적 성질에 미치는 영향. *동남보전논문집* 14(2) : 87-96.
 3. 최현채. 1984. Bacon 육의 염적시 아질산염과 ascorbic acid 및 sorbic acid 첨가수준이 발색에 미치는 영향. *전국대 석사학위논문* : 1-27.
 4. 조철훈, 안현주, 김재현 등. 2002. 포장방법과 감마선 조사에 의한 소시지의 잔류 아질산염 감소효과. *한국식품과학회지* 34(4) : 741-745.
 5. 김인호. 1990. 육가공 모델 시스템에서 아질산염의 역할에 미치는 향신료 환원성분의 영향. *서울대 대학원 석사학위논문* : 1-28.
 6. 김연주. 2001. 축육 소시지에 있어 chitosan의 항산화 및 아질산염 대체효과에 관한 연구. *부경대 산업대학원 석사학위논문* : 1-45.
 7. 송상현, 서정유, 장형찬. 1994. 아질산염의 첨가수준 및 염적온도에 따른 염지돈육의 아질산염 잔류량의 변화. *대한군진의학학술지* 25(1) : 104-108.
 8. 국립수의과학검역원. 2002. 축산물의 가공 기준 및 성분규격 : 38-42, 236-237.
 9. Nrisinha PS, Philander AB. 1997. Trends in the levels of residual nitrite in Canadian cured meat products over the past 25 years. *J Agricul Food Chem* 45(12) : 4714-4718.
 10. 하정욱, 이승철, 윤이란. 1998. 육제품 중 아질산염 잔류량과 몇 가지 농산물의 질산염 함량. *경남대학교 부설 공업기술연구소 제16집*, 16 : 219-225.
 11. 함희진, 양윤모, 윤은선. 2003. 시판 햄류, 소시지, 베이컨 중 아질산이온 함량조사. *한국식품위생안정성학회* 18(1) : 33-35.
 12. Michalski MM. 1997. Residues of nitrites and nitrates in selected meat products examined in Poland within the frame network of sanitary-hygiene supervision in 1996. *Bull Vet Inst Pulawy* 41(2) : 127-130.
 13. Michalski MM. 1996. Residues of nitrites and nitrates in selected meat products examined in veterinary laboratories within the framework of sanitary- hygiene supervision in the year 1995. *Bull Vet Inst Pulawy* 40(2) : 117-120.
 14. Cassens RG. 1996. Composition and safety of cured meats in the USA. *Food Chem* 59 : 561-566.
 15. Sen NP, Baddoo PA. 1997. Trends in the levels of residual nitrite in Canadian cured meat products over the past 25 years. *J Agri Food Chem* 45 : 4714-4718.
 16. 박계란. 1997. 시판 식육제품 중 질산염, 아질산염 및 N-Nitrosamine의 분포. *경상대 산업대학원 석사학위논문* : 1-42.
 17. Fiddler W, Gates R, Pensabene JW, et al. 1981. Investigation on nitrosamines in irradiation-sterilized bacon. *J Agri Food Chem* 29 : 551-554.