

육제품생산에 첨가되는 아질산염에 대한 고찰

다음 글은 지난해 11월21일 건국대에서 개최된 식육연구회의 발표연구 논문중 申鉉吉교수(건국대 축산가공학과)의 논문 내용으로 육가공업에 종사하는 분들과 소비자들의 이해를 돕고자 필자의 양해를 얻어 이를 전재한다(편집자 주)

1. 서론

육제품 소비량의 증대에 따라 육제품에 대한 관심이 더욱 높아 가는 가운데 육제품의 발색과 보존을 위해 필수적으로 첨가되는 아질산염의 발암가능성에 대한 보도가 자주 되고 있어, 소비자들은 육제품에 대한 불신과 아울러 막연히 육제품을 위협시보는 경향이 있다. 이에 대해 본고에서는 육제품을 통해서 섭취하는 아질산염의 량과 또한 인체내에서의 작용, 또한 우리나라에서 규제하고 있는 아질산염의 량과 외국과의 비교, 육제품에 의한 발암성 물질인 nitrosoamine의 생성등에 관해서 이 때까지 연구된 결과와 자료들을

종합해서 아질산염에 대한 올바른 이해를 돕고자 본고를 발표한다.

2. 아질산염의 사용역사

염지육에 있어서 아질산염의 사용역사는 아마도 기원전까지 거슬러 올라갈 것이다. 소금에 고기를 절여서 저장하기 시작할 당시, 소금속에 불순물의 형태로 존재하던 질산이 질소환원균에 의해 아질산염으로 환원되어 아질산염의 사용 목적을 달성시켜 주었을 것이다. 이미 1581년 독일의 Rumpolt가 쓴 sausage 제조 방법에 대한 기록을 보면 염지의 발색에 대해 서술하고 있으며 1758년 독일의 과학잡지 "Der physikalische u. Rkonomishe

Patriot"에 이미 염지의 이론이 소개되고 있다. 19세기 중엽부터 그때까지 경험적인 방법에 의해서 사용하던 육가공품이 새로운 기술에 의하여 생산되기 시작하였고 아울러 아질산염의 염지효과과 과학적으로 알려짐에 따라 인위적으로 육제품의 생산에 아질산염을 소량씩 첨가하기 시작하였다. 1950년대 부터 아질산에 대한 연구가 활발하게 진행되면서 아질산의 각종 효과가 밝혀지게 되었다.

아질산의 첨가 효과는 :

1. 육색의 고정
2. 미생물의 발육억제 및 저장성 향상
3. 풍미의 생성

4. 산패에 의한 산패취의 생성 억제 등의 사실이 밝혀지면서 육제품 생산에 있어서 가장 필수적인 첨가제가 되었다. 하지만 최근에 아질산이 분해되면서 육속에 있는 Amine과 결합하여 Nitrosoamine이라는 발암성 물질이 생성될 수 있다는 이론이 소개되면서 이에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

3. 육제품에 있어 아질산염의 역할

1) 육속에서 아질산의 반응

원료육에 첨가된 아질산염은 여러 화학적인 반응에 의해서 대부분 소멸하게 되며, 산화에 의한 질산염의 생성외에 NO_2 , N_2O , N_2 등의 기체를 생성하는데 이중 NO

가 고기 색소와 결합하여 발색작용에 관여하게 되며 실제 이러한 NO기가 육색소인 myoglobin과 결합하는 것은 5-15%로 알려져 있다.

2) 발색작용

육제품속에 첨가된 아질산염의 가장 중요한 효과는 myoglobin 과의 반응에 의하여 생기는 염지육색이다. 질산염 (NaNO_3 , KNO_3)이 염지중 질소환원균인 micrococci나 Streptococci 등에 의하여 아질산염 (NaNO_2)으로 환원되어 다시 육속에서 glycogen등의 분해에 의해서 생성된 $[\text{H}^+]$ 와 결합된다. 이렇게 생성된 HNO_2 는 산화물인 NO로 분해되므로 NO가 myoglo-

효과는 아질산염을 필수적으로 육가공품에 첨가해야 하는 원인이 되고 있다. Cl. botulinum은 육속에서 존재하며 포자를 생성하기 때문에 가열에 의하여 죽지 않으며 botulism이라고 하는 식중독의 원인균인데 이 독소는 지구상에서 가장 독한 신경독을 유발하는 것으로 알려져 왔다. botulinus란 어원이 Sausage에서 유래된 것을 볼 때, 아질산염의 첨가량의 한도를 마음대로 낮출 수 없는 가장 큰 이유는 이러한 식중독의 위험성 때문이다 (Benedict, 1980; Sofos 1979; 1981). 이러한 식중독균 외에도 아질산염의 부패성 microorganism의 증식억제 효과에 관한 보고도 많다 (Gardner, 1971; Leistner, 1973)

따라서 육제품에서 Nitrite첨가량을 줄이려면 완전한 Cold Chasin Sysyem이 되어 있어야 할 것이다.

4) 풍미의 증진

아질산염이 염지중에 육의 성분이 결합하여 풍미를 가진 물질이 생성된다는 많은 보고가 있으

육제품에 첨가한 아질산염의 화학적 반응

화학적 반응의 종류	%아질산염
Fixes heme pigment	5-15
Bound to non-heme protein	20-30
Bound to sulfhydryl groups	5-15
Residual	5-20
Converted to nitrate	1-10
Bound to lipid	1-5
Converted to gas	1-5

Cassens et al.(1976)

bin과 결합하고 다시 안정된 염지육색 (nitrosyl-hemochrome) 으로 고정된다.

3) 미생물의 성장 억제

아질산염의 세균 발육 억제 효과는 특히 혐기성균에 대하여 강하고 무엇보다 육제품에서 가장 문제가 되고 있는 식중독균인 Clostridium botulinum의 생육억제

육제품에 있어서 Nitrite 첨가와 Salmonella sp.의

생존 관계($10^2/\text{g}$ Salmonella 접종 8°C 보관)

저장일수	2% NaCl		2% NaCl과 50-60 ppm Nitrit	
	2% NaCl	2% NaCl과 50-60 ppm Nitrite	2% NaCl과 100-120 ppm Nitrit	2% NaCl과 100-120 ppm Nitrite
0	10^2	10^2	10^2	10^2
6	10^2	10^2	10^2	10^2
12	10^2	10^2	10^2	<100
18	10^3	<100	<100	<100

(Leistner, 1973)

나 (Barnett, 1969 : Mottram,) 아직 끊임없는 연구에도 불구하고 염지에 의한 풍미생성에 관한 화학적인 반응 기작은 밝혀지지 않고 있다.

Wilson (1976) 등의 많은 학자들은 아마도 염지육의 풍미는 염려하지 않은 고기에서 생성되는 hexanal과 Valeraldehyde 등과 같은 산화물질이 생성되지 않기 때문일 것이라고 설명하고 있다.

5) 산패취의 생성 억제

아질산의 지방산패작용의 억제 효과는 발효육제품이나 기타 장기 저장 육제품의 저장기간을 결정하는데 직접적인 영향을 미친다. 이러한 육제품은 숙성이나 건조 과정 중에 수분활성도의 저하와 낮은 pH 등으로 인하여 미생물에 대하여는 안정되기 때문에 저장기간의 결정은 결국 지방 산화에 의한 산패취에 의하기 때문이다.

아질산염은 근육중에 존재하는 Fe-heme 화합물이 산화된 상태 (Fe⁺⁺⁺)로 존재할 때 지방산화

의 촉매제로서의 작용을 하게 되나 heme이 아질산염과 작용하여 염지육색을 형성하면 heme 중의 철분이 환원상태로 존재하게 되므로 (Fe⁺⁺) 지방 산화의 촉매제로서 작용을 하지 못하게 되므로 산패억제 효과를 가져오게 된다. (Tarladgis, 1961).

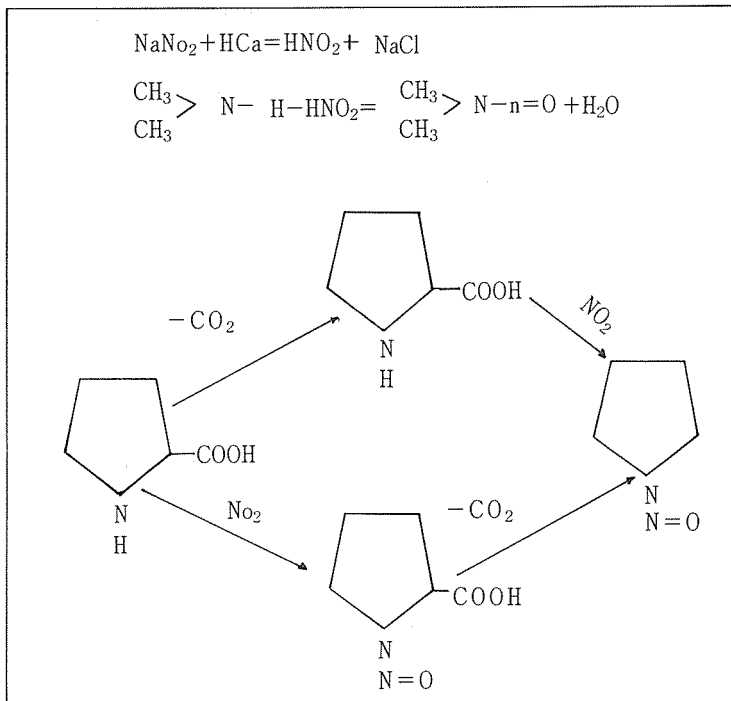
4. 아질산염과 발암 가능성

아질산이나 질산염이 분해되어 질소를 함유하는 유기물과 작용하여 생성된 Nitrosoamine이 동물 실험 결과에 의해서 유력한 발암물질로 알려지면서 이에 대한 수많은 연구가 현재까지 진행되고 있다. 특히 육제품에 있어서 생성되는 Nitrosoamine은 dimethylamine과 NO가 결합하여 생성되는 dimethyl-nimethyl-nitrosoamine, 그리고 prolin에 의해서 생성되는 nitrosopyrrolidin이다.

이러한 N-nitroso 화합물의 생성은 주위 산도에 의해서 영향을 받으며 대개 pH가 낮을수록 반응속도가 높아진다 (Mirvish, 1975), 사람이 N-nitroso 화합물을 섭취하는 경로는 이미 식품에서 형성된 것을 섭취하는 경우와 아질산염을 섭취하여 체내에서 Nitrosoamine이 생성되는 것의 경우가 있다.

1) 우리가 섭취하는 아질산염의 량

아질산이나 질산은 우리 주위 어디에도 존재하며 우리가 알든지 모르든지 직접 간접으로 섭취하여 생활한다. 다음표에서 볼 수 있는 바와 같이 질산염의 주 공급원은 채소류이며 곡류와 과일은 소량의 질산염이 존재하고 있다.



Nitrate	microorganism	Nitrite
Nitrite		Nitric oxide
Nitric oxide + myoglobin		Cured meat color

1인당 1일질산염 및 아질산염의 섭취량(U.S.A)

섭 취 원	Nitrate-N		Nitrite-N	
	mg %		mg %	
채 소 류	19.4	86.0	0.06	1.8
과일 및 주스	0.3	1.3	0.00	0.0
우유 및 유제품	0.05	0.2	0.00	0.0
빵	0.5	2.2	0.01	0.3
음 료 수	0.2	0.9	0.00	0.0
염지 육제품	2.1	9.3	0.72	21.1
타액(침)	(6.8)	—	2.62	76.8
총 계	22.55	99.9	3.41	100.0

타액속에도 상당량의 질산염이 존재하며 질산염의 주 공급원은 침과 육제품을 통해서이다. 육제품에서 섭취하는 아질산염은 침에서 공급받는 것과 비교할 때 약 1/5정도이다. 하지만 Leistner (1979)은 우리 국민보다 수백배의

육류를 소비하는 독일 사람의 경우 섭취하는 총 아질산염의 양은 침속에서 생성되는 아질산염과 장내에서 생성되는 양을 비교할 때 약 3%정도가 될 것이라고 보고하고 있다.

성인 1인이 섭취하는 Nitrite량

섭 취 원	mg/1일	%
Nitrite를 포함하는 식품(유제품 포함)	3	3
침속에서 Nitrate로부터 Nitrite 생성(미생물 작용)	15(10-20)	15
장내 ammonia로부터 Nitrite 생성(미생물 작용)	90(65-100)	82

(Leistner, 1979)

따라서 우리국민이 육제품을 통하여 섭취하는 아질산염을 계산해 볼 때 섭취량중에서 극히 낮은 수치라 생각된다. 다음표에서 볼 수

있는 바와 같이 질산염은 거의 모든 식물속에 존재하고 있으며 또한 이들은 쉽게 아질산으로 미생물에 의하여 환원되어 진다.

야채류에 함유되어 있는 Nitrite의 함량(ppm)

양배추	35-580
상 치	396-3,550
시금치	308-3,784
사탕무우	682-8,008
당 근	18-600
무 우	528-3,520
감 자	39-119

(J. Sci. Fd. Agric.26(1975))

따라서 우리가 가장 널리 섭취하는 김치에 있어서도 무어나 배추에 함유되어 있는 질산염이 김치의 숙성중 미생물에 의하여 환원되어 김치중에 상당량 아질산염이 존재한다고 보고하고 있으며(양, 1982), 실제 아질산염은 다시 분해되어 김치를 담글때 첨가된 젓갈 등에서 생성된 Amine과 작용하여 Nitrosoamine의 생성 가능성은 육제품과 달리 김치의 pH가 높기 때문에 연구의 대상이 될 수 있을 것이다. 김치 중 아질산염의 함량이 육제품에서의 아질산염 함량보다 낮지만 김치의 소비량이 워낙 많기 때문에 육제품과 비교하여 볼 때 김치를 통해서 섭취하는 아질산염의 양이 비교할 수 없을 정도로 높을 것이다.

2) 육제품내의 Nitrosoamine의 함량

Nitrosoamine이 암을 유발할 수 있다는 보고와 함께 육제품내에 Nitrosoamine의 생성에 관한 많은 연구가 있다. 위에서 언급한 바와 같이 육제품에서 주로 Dimethylnitrosoamine(DMNA)와 Nitrosopyrrolidin(NPYR)이 문제가 되며 DMNA는 주로 일반 육제품에서 NPYR은 베이컨 등의 염지육제품을 높은 온도에서 fry할 때 생성된다고 보고되고 있다(Mirna, 1982). 하지만 시중의 육제품을 다량 수거하여 DMNA를 조사하였던 바 대부분 아주 극소량이 검출되었으며 우리나라에서는 소비가 없는 raw Ham류에서 평균 7.6ppb(1ppb = 10⁻⁹ g/g)으로 나타났다 일반 Sausage에서는 0.

우리나라 각두기 김치의 발효중 Nitrite 및 Secondary amine의 변화(4°C 저장 : 5% 젓갈 첨가)

숙성일	Nitrite	Nitrite	Sec.Amine
0	167.3	—	—
4	159.2	3.14	3.93
10	136.3	6.52	5.14
25	120.4	trace	2.79

단위 : ppm

(양희천의 1982)

일으킬 수 있는 한계점이라 하였다. 따라서 쥐와 동일한 조건이라면 Nitrosoamine이 10 ppb 함유된 육제품을 수천 Kg 지속적으로 먹어야 NPYR로 인해 간암을 유발할 수 있다는 결론이다.

8ppb로 나타났다(Kühne, 1981). 따라서 실제 일반육제품에서는 DMNA로 인하여 발암에 대한 우려는 할 필요가 없다. Hauser (1980)에 따르면 베이컨류의 육제품을 기름에 튀겨 NPYR을 조사하였는데 아주 낮게 나타났으며 최고 20ppb가 나타났으나 튀기지 않은 육제품에서는 나타나지 않았다(Kühne 1981). 최근의 연구에 따르면 Sodium ascorbate Potassium Sorbate가 현저하게 NPYR을 줄이며, Potassium Sorbate (0.26%)와 함께 육제품을 fry한다.

NPYR을 분석한 결과 1-3 ppb가 생성되었다고 보고하고 있다(Shaver, 1979). 따라서 미국에서는 베이컨의 생산에 이러한 첨가제의 혼합을 의무화 하고 있다. 국내에서는 Nitrosoamine에 대한 연구는 없으나 국내 베이컨류의 제조에 이미 0.2%의 솔빈산을 첨가하며 또한 그 소비량도 1년 총생산량이 1986년도 376톤으로 극히 낮아 NPYR의 위험성은 소비자가 우려할 근거가 없다고 보겠다(이등, 1980). 실제 쥐를 통한 Nitrosoamine 급여 실험에서 5000ppb를 지속적으로 급여하였을 때 70% 이상이 암을 일으켰으며 1000ppb의 지속적인 급여가 암을

각국의 질산염과 아질산염의 법적 사용 규제(ppm)

구분 나라명	아질산염 (Nitrite)	질산염 (Nitrate)
	NaCl과 Nitrite 완제품 혼합사용 첨가	NaCl과 Nitrate 완제품 혼합사용 첨가
미국	80 - 200	*700 - 2188
일본	** 70	
네덜란드	+ 500	2000
벨기에	+ 200	500
덴마크	+ 200	-
스웨덴	+ 200	500
스위스	+ 200	200
프랑스	+ 150	500 / 1500
이태리	150	250
영국	200	500
노르웨이	+ (18 - 165) (약5 - 80)	500
유고	+ 200	200
폴란드	200	+ 2000
헝가리	150	2000
FAO/WHO	125	

*NaNO₃의 함량(Bacon은 혼합사용 금지) (Fischer, 1980)

*NO₂로서의 함량.

독일의 질산염과 아질산염의 법적 허용량(ppm)

육제품	허용량	*NaNO ₂ 단독사용 (잔존량)	KNO ₃ 단독사용 (잔존량)	NaNO ₂ 와 KNO ₃ 사용 (첨가량)	KNO ₃ 사용 (잔존량)
	Pickled cured Products	150	600	600	300
Fermented Sausage	100	300	100	-	-
전 육제품	100	100	-	-	-
다이어트 육제품	-	300	100	-	-

*NaNO₂ 단독사용은 Nitrite salt (0.4-0.5% NaNO₂ 함유) 와 혼합사용

5. 아질산염의 허용 기준량을 낮추어야 할 것인가?

앞의 표에서 볼 수 있는 것처럼 우리나라의 아질산염의 사용 기준은 세계에서 가장 낮은 국가 중에 하나이며 육류의 소비량도 이들 국가와 비교할 때 극히 낮기 때문에 육류를 통한 아질산염에 의한 발암성의 주장은 근거없는 주장이라 할 수 있다.

아질산염의 허용 기준량을 더욱 낮출 경우 육제품은 색과 꾸미를 잃게되어 소비자들의 기호를 충족시킬 수 없음은 물론 거의 완전무결하게 Cold Chain System이 되어 선진국의 경우와 비교할 때 구체적인 연구도 없이 막연하게 발암의 불안에 의해 아질산염을 금지시키거나 그 함량을 줄인다면 그 결과는 아주 증대할 것이다. 무엇보다 botulism에 의한 식중독 사고가 사회 문제화될 것이며 특히 육제품들은 유통 기간이 짧게 되어 육제품의 생산 원가 상승의 큰 원인이 될 것이다.

최근 「소비자 시민 모임」에서는 WHO와 FAO에서 몸무게 1 Kg당 아질산염의 하루 최대 섭취허용량이 0.2mg이기 때문에 보사부의 허용기준량을 낮추어야 한다고 주장하며 사회 여론화 시키고 있으나 실제 이것은 허용량이 아니라 이하를 먹어야 한다는 일일 평균 섭취 권장량(recommend)이며, 육가공품을 거의 주식으로 하는 나라와는 달리 우리나라 육가공 소비량을 볼 때 실제 우리나라의 육가공품 소비량은 구미제국의 수백분의 1에 불과하다.

이 권장량보다 많은 아질산염을 일일 평균 섭취하는 경우는 극히 드물다.

6. 결론

1. 육제품에 첨가된 아질산염은 제조후 저장중 빨리 분해되어지므로 소비자가 육제품을 구입시 10-40ppm 정도이며 육가공품을 통해서 섭취되는 아질산염은 자연식품으로부터 대기오염에 의해 섭취되는 것 등을 합친 총 섭취량에 비할 때 극히 미량에 불과하다.
2. 아질산염은 발색, 기호성 및 미생물의 성장을 억제하여 육제품의 저장성을 좋게 할 뿐만 아니라 *Cl. botulinum*에 의한 식중독을 예방한다. 또한 육제품 중 발암의 원인이 되는 nitrosoamine은 거의 검출되지 않으며, 염지 육제품을 fry할때 생성되었으나 as-

corbate의 첨가로 그 생성량을 대단히 줄일 수 있어 발암의 위험은 문제시 되지 않는다.

3. 우리나라의 아질산 첨가 허용량이 외국 어느나라보다 낮고 또한 육가공 소비량이 극히 낮을 뿐만 아니라 cold chain이 제대로 되어있지 않은 상태에서 유통되므로 아질산에 대한 사용 제한은 신중히 연구되어야 한다.
4. 육가공 업체는 소비자(홍보를 통해서) 현재의 아질산염에 대한 철저한 연구가 되고 있음을 홍보하여 소비자들의 불안감을 해소하도록 노력하며, 아울러 이러한 분야의 연구에 지원을 계속하여 소비자들의 오해를 불식하도록 노력하여야 할 것이다.

참고문헌 생략(발표자에게 문의)

