



육제품의 저장 중 아질산이온 잔류량, TBARS 함량과 육색의 변화

김기숙 · 최성희*

선문대학교 자연과학대학 식품과학과

Changes in Residual Nitrite, TBARS and Color of Meat Products during Storage

Gi-Suk Kim and Seong-Hee Choi*

Department of Food Science, Sunmoon University, Asan 336-708, Korea

ABSTRACT

Changes in nitrite content, TBARS content and color of meat products during storage were examined as part of studies addressing the reduction of residual nitrite and to ensure the safety of meat products. All 4 kinds of domestic meat product tested, Vienna sausage, bacon, smoked-ham and *Dduggalbi*, manufactured by C and L domestic companies had very low contents of residual nitrite, far below the legal tolerance limit of 70 ppm, and the residual nitrite decreased with storage. The reduction in nitrite content differed with each product, showing the greatest reduction in Vienna sausage and the least reduction in bacon when stored at 4°C. On the other hand, when stored at -20°C, the nitrite content of bacon decreased more rapidly than the other meat products. The results of this study show that the nitrite content of meat products decreases during storage, and that the rate of decrease is quite dependent on the storage temperature. In addition, the nitrite contents of most domestic meat products are very low compared to the legal limits, thus the health risks of nitrite in meat products might not be of great concern. More research on the reduction of residual nitrite and on the development of alternatives to nitrite is necessary.

Key words : meat product, nitrite, safety, sausage, ham, bacon

서 론

육제품의 제조시 첨가되는 질산염과 아질산염은 육색의 발색과 안정화(Fox Jr., 1966; Giddings, 1977), *Clostridium botulinum*의 성장과 독소생성 억제(Johnston *et al.*, 1969), 풍미 향상(MacDougall *et al.*, 1975; Sanz *et al.*, 1998), 산패취 발생 억제(Eakes *et al.*, 1975) 등 중요한 역할을 하여 전 세계적으로 대부분의 육제품에 보편적으로 사용되고 있다. 그러나 아질산염은 혈액의 hemoglobin을 methemoglobin으로 산화시켜 hemoglobin의 산소 운반능력을 저하시킴으로써 6개월 미만의 영아에게 있어 청색증을 일으키는 등 중독증을 유발할 수 있다. 또한 아질산염은 제 2급 및 3급 아민류와 반응하여 발암성으로 알려진 nitrosamine을 생성하기도 한다(Fiddler *et al.*, 1972; Massey *et al.*, 1978). 그러나 이러한 부작용과 위해 가능성에도 불구하고

아질산염은 그 사용을 금지할 경우 파생될 수 있는 부작용과 위해가 오히려 더 클 수 있고 그가 가지는 다양한 기능을 대체하기에 적합한 다른 물질이 마땅치 않아 이의 사용을 허용하고 사용량과 잔류량을 규제하고 있다. 미국은 잔류량 기준으로 아질산나트륨 200 ppm 이하, EU는 첨가량과 잔류량 기준으로 각각 아질산나트륨 80 ppm과 50 ppm 이하, 일본과 우리나라는 잔류기준으로 아질산이온 70 ppm 이하, CODEX 기준은 첨가량과 잔류량 기준으로 각각 아질산나트륨 200 ppm과 125 ppm 이하를 허용하고 있다(CODEX Alimentarius Commission, 2007; FDA, 2006; Fisher-Boel, 2006). 그러나 각 국에서 엄격한 규정 아래 그 사용이 허용되고 있음에도 불구하고 아질산염의 독성과 아민과의 반응에 따른 니트로사민의 생성 등 유해성 시비가 계속 제기되고 있어 아질산염 사용의 안전성과 대체물질 개발 및 저감화 방안에 대한 많은 연구가 필요 한 실정이다.

아질산염의 대체 물질 개발에 관한 연구로는 dinitrosyl-ferrohemochrome 색소(O'Boyle, 1990), 홍국 색소(Rhyu *et al.*, 2003; Vösgen, 1997), lac 색소(Kook *et al.*, 2003), red

*Corresponding author : Seong-Hee Choi, Department of Food Science, Sunmoon University, 100 Galsan-ri, Tangjeong-myeon, Asan-si, Chungnam 336-708, Korea. Tel: 82-41-530-2281, Fax: 82-41-541-7425, E-mail: choish@sunmoon.ac.kr

beet 색소(Kang and Lee, 2003) 등을 직접 제품에 첨가하여 발색효과를 얻고자 하는 연구와, 미생물 성장 억제와 저장성 향상을 위해 젖산, 초산, 구연산, 솔빈산 등 유기 산(Chin *et al.*, 2006; O'Boyle, *et al.*, 1990, Sofos *et al.*, 1980a,b)이나 키토산(Park *et al.*, 1999; Youn *et al.*, 2001)을 첨가하거나 방사선에 노출시키는 방법(Ahn *et al.*, 2004) 등 아질산의 건강상 위해 가능성을 줄이기 위하여 다른 대체 물질을 찾아 아질산염 첨가량을 줄이고자 하는 다양한 방법이 연구되어 왔다(Lee *et al.*, 2005).

이에 본 연구에서는 육제품의 아질산이온 잔류량 감소 방안 연구의 일환으로 육제품의 저장 중 아질산이온 잔류량의 변화와 이에 따른 육제품의 지방산패 정도와 육색의 변화를 관찰하였다.

재료 및 방법

공시재료

실험에 사용한 육제품은 국내 C 사와 L 사에서 제조된 비엔나소시지, 베이컨, 스모크햄과 냉동육제품 등 4 종류의 제품이었으며, 공장으로부터 직접 수거한 시료는 얼음이 채워진 ice box에 담아 가능한 한 신속히 실험실로 운반하였다.

단기간 냉장저장 중 육제품의 아질산이온 잔류량의 변화

단기간 냉장저장 중 육제품의 아질산이온 잔류량의 변화를 살펴보기 위하여 C 회사로부터 제공받은 베이컨, 햄 및 냉동육제품과 L 회사로부터 구입한 비엔나소시지를 4°C 냉장고에 보관하면서 8일동안 이를마다 아질산이온 잔류량을 분석하였다. 이 때 아질산이온 잔류량 분석 시작(0 day)은 소시지와 햄은 제조일로부터 2일, 베이컨은 4일, 냉동 육제품은 14일이 지난 시료였다.

중장기간 저장 중 육제품의 아질산이온 잔류량, 지방산 패 정도 및 육색의 변화

중장기간 냉장 및 냉동 저장 중 육제품의 아질산이온 함량, 지방산패 정도, 육색의 변화를 알아보기 위하여 C 회사로부터 제공받은 비엔나, 베이컨, 햄과 L 회사로부터 구입한 냉동 육제품 시료들을 2 그룹으로 나누어 한 그룹은 4°C 냉장고에 보관하면서 1주에 1회씩 1개월간, 다른 한 그룹은 -20°C 냉동고에 보관하면서 4주에 1회씩 4개월간 분석하였다. 이 때 아질산이온 잔류량 분석 시작(0 day)은 소시지는 제조일로부터 3일, 베이컨은 4일, 햄은 2일, 냉동 육제품은 4일이 지난 시료였다.

일반성분 분석

시료의 수분 및 조지방은 AOAC(1994) 방법에 따라 수분은 상압 건조법, 조단백은 microkjeldahl법, 조지방은

Soxhlet 추출법을 이용하여 측정하였다.

염용성 단백질

육제품의 염용해성 단백질 함량은 3% NaCl 용액에 용해되는 단백질을 Biuret 방법에 의하여 분석하였다. 육제품 시료 5 g을 3% NaCl 20 mL과 함께 homogenizer(DIAX 900, Heidolph Co., Germany)를 사용하여 15,000 rpm으로 2분 동안 ice 상태에서 균질하였다. 균질액을 4°C, 10,000 ×g에서 10분간 원심분리(Mega 17R, Hanil Science Industrial Co., Korea) 후 bovine serum albumin을 표준액으로 사용하여 Biuret 방법으로 단백질을 분석하였다.

염화물

육제품의 염화물 분석은 AOAC(1994) 방법에 의해 시료 2.5 g을 분쇄한 후 0.5 N 질산은 20 mL를 넣고 70%의 nitric acid 15 mL를 첨가하여 시료가 녹을 때까지 hot plate에서 약 10분정도 가열하였다. 시료가 용해된 후 hot plate에 있는 동안 5 mL의 7.43% KMnO₄ 용액을 첨가하여 청보라색이 사라지거나 밝은 노란색이 될 때까지 가열한 후 25 mL의 증류수를 넣고 약 5분간 더 가열하였다. 시료를 식힌 후 총 volume을 150 mL로 맞추고 dietyl ether를 25 mL 첨가하여 섞은 후 적정하기 직전에 ferric 지시용액 5 mL를 넣고 시료가 밝은 오렌지에서 갈색이 될 때까지 0.5 N ammonium thiocyanate 용액으로 적정하였다.

아질산이온 분석

육제품 중 아질산이온 함량은 식품공전(2002)의 디아조화법에 따라 분석하였다. 시료 10 g을 80°C 증류수 90 mL과 함께 homogenizer(AM-8, Nissei Co., Japan)에 10,000 rpm으로 30초간 균질하여 250 mL flask에 옮기고, 80°C 증류수 50 mL로 1회 homogenizer를 잘 씻어 flask에 합쳤다. 여기에 0.5 N NaOH 용액과 12% 황산아연 용액을 각각 10 mL 씩 넣은 후 잘 흔들어 섞어 80°C water bath에서 20분간 shaking한 후 식히고, 초산암모늄 완충액 20 mL을 넣고 증류수로 최종 부피를 200 mL로 맞춘 다음 잘 혼화하여 10분간 방치한 후 여과하여 최초의 여액 약 20 mL는 버리고 맑은 여액을 flask에 받아 시험용액으로 사용하였다. 이와 함께 시료를 넣지 않고 위와 동일하게 처리한 sample blank를 준비하였다. 준비된 시료용액 2 mL에 sulfanilamide 용액 0.1 mL, NED 용액 0.1 mL, 증류수 0.3 mL를 첨가하여 잘 섞은 후 20분 후에 파장 540 nm에서 흡광도를 측정하였다.

Thiobarbituric Acid Reactive Substances(TBARS) 분석

육제품의 지방산패 정도를 평가하기 위하여 TBARS 함량을 Witte 등(1970)의 방법에 따라 분석하였다. 육제품 시료 5 g을 20% trichloroacetic acid(TCA) in 2 M phosphoric

acid 12.5 mL과 함께 ice 용기 안에서 homogenizer(AM-8, Nissei Co., Japan)를 이용, 14,000 rpm으로 1분간 균질하였다. 이 용액을 메스실린더에 옮긴 후, 중류수 5 mL로 homogenizer를 씻어 메스실린더에 합치고 중류수로 총 25 mL가 되도록 하였다. 원심분리기(UNION 32R, Hanil Science Industrial Co., Korea)를 사용하여 4°C, 1,500 rpm에서 15분간 원심분리한 후 여과하였다. 여과액 2 mL에 0.005 M thiobarbituric acid(TBA) 용액 2 mL을 넣어 혼합한 후 95°C 항온수조에서 30분간 가열하여 식힌 후 파장 530 nm에서 흡광도를 측정하였다.

육색

육제품의 색은 색차계(Chromameter CR-300, Minolta Corporation, Ramsey, NJ, USA)를 이용하여 측정하고 그 결과를 Hunter L(lightness), a(redness) 및 b(yellowness) 값으로 나타내었으며, 이때 표준색은 L = 96.94, a = 0.13, b = 1.93인 표준색판을 사용하였다.

통계처리

실험결과는 SAS program(SAS Institute Inc., Cary, NC., USA)의 General Linear Model procedure를 이용하여 ANOVA 분석하였으며, 각 저장 기간 사이의 유의성은 $p < 0.05$ 수준에서 Fisher's least significant difference test (Steel and Torrie, 1980)를 통하여 검정하였다.

결과 및 고찰

일반성분

국내 C사의 비엔나, 베이컨, 햄 및 L사 냉동 육제품의 일반성분을 분석한 결과를 Table 1과 2에 나타내었다. 수

분 함량은 비엔나 52.99%, 베이컨 58.48%, 스모크햄 63.74%, 냉동 육제품 53.29%의 값을 보였으며, 조지방 함량은 각각 25.26, 24.25, 11.46, 23.87%이었다. 베이컨의 지방 함량은 최대 34.84%, 최저 14.09%로 제품에 따라 큰 차이를 보였으며, 이는 베이컨의 제조시 원료육의 부위선정 및 지방의 두께 등에 의해서 batch 마다 차이가 있는 것으로 보인다(Park *et al.*, 1998). Person 등(2005)은 돈육의 복부 두께에 따라 수분함량과 지방함량이 다르다고 하였으며, Brewer 등(1995) 역시 복부의 두께가 두꺼워질수록 수분 함량은 감소하며 지방함량은 증가한다고 하였다. 비엔나, 베이컨, 햄 및 냉동육제품의 조단백질 함량은 14.71, 17.21, 13.47과 15.28%였으며, 염용성 단백질 함량은 1.04, 1.14, 0.71과 1.20%, 염의 함량은 각각 1.38, 1.76, 1.74와 1.07%로 나타났다.

단기간 냉장저장 중 육제품의 아질산이온 잔류량의 변화

단기간 냉장저장 중 육제품의 아질산이온 잔류량의 변화를 살펴보기 위하여 이들을 4°C 냉장고에 보관하면서 이를마다 아질산이온 잔류량을 측정한 결과를 Table 3에 나타내었다. 비엔나소시지는 0일째 7.53 ppm 이었으며 2 일째 7.29 ppm으로 별 변화가 없었으나 4, 6, 8일에는 각각 4.96, 3.71과 4.89 ppm으로 감소하였다. 베이컨에서 아질산이온 함량은 0일째 15.74 ppm으로 분석되었고 2일째에는 16.67 ppm, 4일과 6일에는 15.69와 14.50 ppm으로 유의적 차이가 없었으나 8일째에는 13.91 ppm으로 감소하였다. 그리고 햄에서는 0, 2, 4일까지 각각 17.21, 16.84와 15.95 ppm으로 크게 차이가 없었으나 6일과 8일째에는 10.42와 12.83 ppm으로 크게 감소하였다. 냉동육제품에서 아질산이온 함량은 0일째 15.91 ppm이었으며, 2일과 4일에는 각각 15.61 ppm과 15.73 ppm을 유의적 차이가 없었

Table 1. Moisture and fat contents of meat products

Meat product	Moisture	Fat	(%)
Vienna sausage	52.99±1.66 ^c	25.26±1.77 ^a	
Bacon	58.48±7.05 ^b	24.25±9.31 ^a	
Smoked ham	63.74±0.74 ^a	11.46±0.76 ^b	
Frozen product	53.29±0.41 ^c	23.87±0.30 ^a	

Values are mean±standard deviation (SD), n=6. Values sharing a common superscript letter(s) in a column are not significantly different ($p>0.05$).

Table 2. Protein, salt-soluble protein and salt contents of meat products

Meat product	Protein	Salt-soluble protein	Salt	(%)
Vienna sausage	14.71±1.23 ^b	1.04±0.07 ^c	1.38±0.22 ^{ab}	
Bacon	17.21±2.66 ^a	1.14±0.06 ^b	1.76±0.83 ^a	
Smoked ham	13.47±1.13 ^b	0.71±0.01 ^d	1.74±0.28 ^a	
Frozen product	15.28±1.55 ^{ab}	1.20±0.05 ^a	1.07±0.09 ^b	

Values are mean±SD (n=6). Values sharing a common superscript letter(s) in a column are not significantly different ($p>0.05$).

Table 3. Changes in nitrite concentrations in meat products during storage at 4°C for 8 days (μg/g)

Meat product	0 day	2 day	4 day	6 day	8 day
Vienna sausage	7.53±0.56 ^a	7.29±0.68 ^a (2.14±16.93)	4.96±1.01 ^b (34.27±11.35)	3.71±0.80 ^c (50.45±11.52)	4.89±0.31 ^b (34.77±7.19)
Bacon	15.74±2.09 ^{ab}	16.67±0.92 ^a (-7.45±14.73)	15.69±2.38 ^{ab} (0.35±5.86)	14.50±2.11 ^{ab} (7.27±11.88)	13.91±0.55 ^b (9.80±16.08)
Smoked ham	17.21±1.75 ^a	16.84±0.96 ^a (1.02±13.36)	15.95±1.70 ^a (6.84±11.12)	10.42±1.73 ^b (38.84±12.62)	12.83±1.16 ^b (25.30±3.61)
Frozen product	15.91±0.64 ^a	15.61±0.87 ^a (1.69±8.66)	15.73±0.47 ^a (1.10±3.01)	13.29±1.00 ^b (16.43±6.85)	14.09±0.26 ^b (11.37±3.47)

The Vienna sausage was purchased from manufacturer L. The bacon, smoked ham and the frozen product were manufactured by company C. The 0 day determination of nitrite ion content was done at 2, 4, 2 and 14 days after production of the sausage, bacon, ham and the frozen meat product, respectively.

Values are mean±SD (n=6). Values sharing a common superscript letter(s) in a row are not significantly different ($p>0.05$).

Values in the parenthesis are calculated as percentage of diminution.

으나 6일과 8일째에는 13.29와 14.09 ppm으로 유의적으로 감소하였다. 육제품의 아질산이온 함량은 제조 후 저장 기간이 길어짐에 따라 잔존 아질산이온이 감소하고, 특히 제조 후 1주일 이내에 그 감소폭이 매우 큰 것으로 보고 된 바 있다(Bard, 1973; Choi *et al.*, 2003). 본 실험에서 분석한 모든 제품에서도 아질산이온 잔류량이 저장시간이 경과함에 따라 감소한다는 것을 알 수 있었으며, 감소폭은 제품의 종류에 따라 차이가 있어 비엔나소시지가 가장 크고 베이컨이 가장 작았다.

저장기간 저장 중 육제품의 아질산이온 잔류량, 지방산 패 정도 및 육색의 변화

육제품을 4°C에서 4주, 그리고 -20°C에서 4개월간 저장하면서 아질산이온 잔류량을 측정한 결과를 Table 4와 5에 나타내었다. 4°C에서 저장한 비엔나소시지의 아질산이온 잔류량은 초기에 18.16 ppm에서 14.49, 10.33, 8.58과 6.06 ppm으로 4주 동안 점차 감소하였으며, 베이컨은 초기에 13.93 ppm이었으며 3주까지는 약 12.40 ppm으로 초기 농도와 유의적 차이가 없었으나 4주 후에는 9.73 ppm

으로 현저히 낮은 값을 보였다. 햄에서의 아질산이온의 함량은 16.15 ppm에서 1주일이 지나자 12.40 ppm으로 감소하였고, 2주일 후에는 10.60 ppm, 3주 후에는 11.95 ppm으로 2주째와 비교하여 유의적 차이가 없었으며, 4주 후에는 7.72 ppm으로 현저히 감소하였다. 냉동 육제품의 경우에도 초기에 17.00 ppm에서 1, 2, 3, 4주째에 각각 15.95, 14.09, 11.16과 8.36 ppm으로 점차적으로 감소하였다.

-20°C에 냉동 보관한 육제품들도 또한 저장기간이 지남에 따라 아질산이온 잔류량이 감소하였다. 비엔나소시지는 초기에 18.16 ppm에서 1개월 후에는 12.36 ppm, 2개월 후에는 8.17 ppm, 3개월 후에는 5.36 ppm, 4개월 후에는 4.09 ppm으로 초기에 비해 77.4% 감소하였다. 베이컨은 초기에 13.93 ppm이었으며 1개월 후 8.43 ppm으로 현저히 감소하였으며, 그 후 2, 3, 4개월째에 각각 5.43, 3.13과 2.03 ppm으로 4개월 동안 계속 감소하였다. 햄도 초기에 16.15 ppm이었으며, 한 달 후에는 11.53 ppm, 2개월 후에는 7.65 ppm, 3개월 후에는 5.02 ppm이었으며 4개월 후에는 3.46 ppm으로 점차 감소하였으며, 냉동육제품의 경우도 아질산이온 함량이 초기 17.00 ppm에서 1, 2개월째에

Table 4. Changes in nitrite concentrations in meat products during storage at 4°C for 4 weeks

Meat product	0 week	1 week	2 week	3 week	4 week
Vienna sausage	18.16±0.50 ^a	14.49±0.90 ^b (20.22±4.58)	10.33±0.55 ^c (43.05±3.62)	8.58±0.66 ^d (52.70±3.78)	6.06±0.11 ^e (66.62±1.16)
Bacon	13.93±1.18 ^a	12.10±1.51 ^{ab} (13.13±8.41)	12.18±2.77 ^{ab} (13.32±12.82)	12.94±2.66 ^a (7.72±12.63)	9.73±1.62 ^b (30.48±7.14)
Smoked ham	16.15±1.20 ^a	12.40±1.56 ^b (22.65±13.41)	10.60±1.51 ^c (34.03±10.78)	11.95±1.15 ^{bc} (25.93±5.00)	7.72±1.21 ^d (52.19±6.49)
Frozen product	17.00±1.40 ^a	15.95±1.08 ^a (5.97±4.81)	14.09±1.46 ^b (17.01±7.20)	11.16±0.99 ^c (34.10±6.59)	8.36±1.57 ^d (50.44±11.01)

The sausage, bacon and smoked ham were manufactured by company C. The frozen meat product was purchased from manufacturer L. The 0 week determination of nitrite ion content was done at 3, 4, 2 and 4 days after production of the sausage, bacon, ham and the frozen meat product, respectively.

Values are mean±SD (n=6). Values sharing a common superscript letter(s) in a row are not significantly different ($p>0.05$).

Values in the parenthesis are calculated as percentage of diminution.

Table 5. Changes in nitrite concentrations in meat products during storage at -20°C for 4 months (μg/g)

Meat product	0 month	1 month	2 month	3 month	4 month
Vienna sausage	18.16±0.50 ^a	12.36±1.91 ^b (32.02±9.50)	8.17±0.52 ^c (55.03±2.00)	5.36±1.43 ^d (70.28±8.75)	4.09±0.38 ^d (77.43±2.54)
Bacon	13.93±1.18 ^a	8.43±1.69 ^b (38.77±14.55)	5.43±0.62 ^c (60.79±5.45)	3.13±1.15 ^d (77.95±6.38)	2.03±0.30 ^d (85.43±1.80)
Smoked ham	16.15±1.20 ^a	11.53±1.52 ^b (28.06±11.93)	7.65±1.95 ^c (51.92±14.66)	5.02±1.95 ^d (69.17±10.40)	3.43±0.89 ^d (78.48±6.76)
Frozen product	17.00±1.40 ^a	13.42±1.00 ^b (20.66±8.07)	11.18±1.31 ^c (33.61±11.24)	11.32±0.96 ^c (32.93±8.60)	8.73±1.56 ^d (48.68±8.25)

The sausage, bacon and smoked ham were manufactured by company C. The frozen meat product was purchased from manufacturer L. The 0 month determination of nitrite ion content was done at 3, 4, 2 and 4 days after production of the sausage, bacon, ham and the frozen meat product, respectively.

Values are mean±SD (n=6). Values sharing a common superscript letter(s) in a row are not significantly different ($p>0.05$).

Values in the parenthesis are calculated as percentage of diminution.

각각 13.42와 11.18 ppm으로 감소하였고, 3개월째에는 2개월째와 유의적으로 차이를 보이지 않았으며 최종적으로 8.73 ppm으로 감소하였다.

이와 같이 분석된 시료 모두에서 저장기간이 경과함에 따라 아질산이온 함량이 감소하는 경향을 보였고, 베이컨을 제외한 비엔나소시지, 스모크햄 및 냉동육제품은 4°C에 저장할 때가 -20°C에 저장할 때보다 더 빠른 속도로 아질산이온 함량이 감소하였다. 반면 베이컨의 경우는 -20°C에 저장할 때가 4°C에 저장할 때보다 더 빠른 속도로 아질산이온 함량의 감소를 보였다. 한편 Kim 등(2000)은 잔존 아질산이온 함량의 변화가 낮은 저장 온도에서 저장기간의 경과에 따라 단계적으로 서서히 감소하였으나, 높은 저장 온도에서는 급속히 감소하다가 서서히 감소하였다고 보고하였다. 또한 아질산이온은 육제품의 가공 중과 저장 시에 계속 분해 소실되며, 그 정도는 가공 시간, 온도, 식염의 농도, 아질산염 첨가량, 육의 pH와 이화학적 상태 및 육 내의 미생물에 따라 다르며, 저장온도가 높을수록, pH가 낮을수록, 염농도가 높을수록, 가열처리 온도를 서서히 높일수록 잔존 아질산이온 함량이 낮아지는 것으로 보인다(Kim et al., 2000; Lee and Cassens, 1983).

Thiobarbituric Acid Reactive Substances(TBARS) 함량

식품 중에 존재하는 불포화지방산은 산화되어 hydroperoxide 등 과산화물을 생성하여 단백질과 DNA에 손상을 주어 돌연변이 및 발암을 유발하며, 동맥경화와 노화를 촉진시킨다. 육류 및 육가공품의 품질은 지질산화와 관계가 크며 지질산화는 인지질, 불포화지방산, 육색소, 가열처리 조건, pH 및 아질산염 등에 의하여 영향을 받는다(Jeong and Kim, 1986). 불포화지방산 산화의 2차 생성물인 malondialdehyde(MDA)는 두 개의 TBA 분자와 반응하여 안정된 적색을 띠게 되며(Rosmini et al., 1996; Sun et al., 2001), 육제품의 산폐에 따른 TBARS의 생성은 산폐취의 생성과 밀접한 관계가 있어 TBARS 함량은 육제품의 신선도를

평가하는 지표가 된다. TBARS 값에 따른 가식한계의 판단에서 TBARS 값이 1 MDA ppm 이상일 때는 산폐도가 높아서 먹을 수 없으며, 가열된 돈육의 경우 0.1~0.2 MDA ppm 정도이면 양호하다고 할 수 있다(Kim et al., 2002).

육제품의 지방산폐 정도를 평가하기 위하여 온도별 저장기간 동안 TBARS 값을 측정한 결과를 Table 6과 7에 나타냈다. 4°C에서 냉장 보관한 비엔나소시지의 TBARS 값은 1주에 초기보다 약 25% 정도 증가하여 가장 높은 값을 보였으나 2주째에는 다소 감소하였다가 3주와 4주에서는 다시 증가하였으나 초기와 유의적으로 차이가 없었다. 햄의 TBARS 값도 비엔나소시지와 유사하게 1주에 가장 높은 값을 나타냈으며, 2주와 3주에는 감소하는 경향을 보였으나 4주에는 1주와 거의 유사한 값을 나타내어 초기 값보다는 약 24% 정도 증가하였다. 냉동육제품의 경우도 1주에 초기보다 약 16% 가 증가하였고 2주에는 1주와 유의적 차이를 보이지 않았으며 3주에는 다소 감소하는 경향을 보이다가 4주에는 1주와 거의 유사한 값으로 증가하였다. 베이컨의 경우는 다른 제품들과는 달리 저장기간이 지날수록 꾸준히 증가하여 4주째에는 초기보다 약 56% 정도 증가된 값을 보였다. 또한 -20°C에서 냉동 보관한 육제품들 역시 냉장 보관한 것과 비슷한 현상을 보였는데 비엔나소시지와 햄은 1달 후에 가장 높은 값을 보였으며, 냉동육제품은 TBARS 값이 증가하다가 2달째에 다소 감소하였다. 하지만 초기보다는 높은 값을 보였으며 4달에는 초기보다 약 52% 정도 증가하였다. 베이컨은 1달에 급속히 증가하였다가 2달에 다소 감소하였으나 4달에 초기보다 약 77% 정도 증가하였다. 본 실험에서 아질산이온 잔류량의 감소와 비례하여 TBARS 값이 증가하리라 예상하였으나 베이컨을 제외하고는 다른 육제품들은 증가하였다가 감소하는 불규칙적인 면을 보였다. 이렇게 저장기간 중 TBARS 값이 다소 불규칙하게 변화하는 것은 각 제품의 지질 함량과 지질 조성, 단백질과 수분 함량 등에 의하여 TBARS 값이 영향을 받기 때문이라 사료된다(Lee

Table 6. Changes in thiobarbituric acid reactive substances concentrations in meat products during storage at 4°C for 4 weeks
($\mu\text{g/g}$)

Meat product	0 week	1 week	2 week	3 week	4 week
Vienna sausage	0.84±0.06 ^{ab}	1.04±0.34 ^a (25.16±44.75)	0.81±0.14 ^b (-3.09±10.40)	0.93±0.04 ^{ab} (11.96±10.64)	0.88±0.04 ^{ab} (5.24±9.97)
Bacon	0.60±0.08 ^c	0.71±0.09 ^b (21.32±26.83)	0.74±0.09 ^b (25.97±26.81)	0.76±0.03 ^b (27.69±15.29)	0.92±0.09 ^a (56.28±35.20)
Smoked ham	0.83±0.06 ^c	1.06±0.11 ^a (29.18±14.77)	0.99±0.06 ^{ab} (20.54±9.30)	0.93±0.05 ^b (13.38±10.57)	1.02±0.13 ^{ab} (23.88±14.86)
Frozen product	2.33±0.14 ^b	2.68±0.10 ^a (15.72±11.98)	2.72±0.21 ^a (17.27±10.51)	2.50±0.15 ^b (7.52±7.87)	2.77±0.10 ^a (19.42±11.95)

Values are mean±SD (n=6). Values sharing a common superscript letter(s) in a row are not significantly different ($p>0.05$).

Values in the parenthesis are calculated as percentage of increment.

Table 7. Changes in thiobarbituric acid reactive substances concentrations in meat products during storage at -20°C for 4 months

($\mu\text{g/g}$)

Meat product	0 month	1 month	2 month	3 month	4 month
Vienna sausage	0.84±0.06 ^c	1.08±0.05 ^a (29.77±11.75)	0.72±0.03 ^d (-14.17±2.54)	0.83±0.05 ^c (0.00±5.78)	0.93±0.04 ^b (12.02±5.49)
Bacon	0.60±0.08 ^c	0.99±0.09 ^a (67.68±33.66)	0.76±0.03 ^b (27.74±14.95)	0.85±0.03 ^b (42.68±19.80)	1.04±0.13 ^a (76.96±36.97)
Smoked ham	0.83±0.06 ^b	0.99±0.03 ^a (21.08±11.47)	0.81±0.08 ^b (-0.93±13.83)	0.86±0.06 ^b (4.33±13.39)	1.04±0.06 ^a (25.90±9.31)
Frozen product	2.33±0.14 ^d	3.06±0.06 ^b (31.75±9.49)	2.62±0.16 ^c (13.02±14.16)	3.01±0.28 ^b (30.10±18.11)	3.52±0.12 ^a (51.73±13.85)

Values are mean±SD (n=6). Values sharing a common superscript letter(s) in a row are not significantly different ($p>0.05$).

Values in the parenthesis are calculated as percentage of increment.

and Cho, 1995).

육색 변화

육제품의 색깔은 소비자의 제품 선택 시 기준이 되는 중요한 요인이다(Kim *et al.*, 2002). 또한 식품의 색도 변화는 식품의 내적, 외적인 품질의 변화를 보여주는 척도라 할 수 있다(Hong *et al.*, 2003). 육제품의 색깔은 소비자가 제품을 선택할 때 기준이 되는 중요한 항목 중의 하나이며, 염지육색 발현은 아질산염의 가장 중요한 작용 중의 하나이다. 육제품에 첨가된 아질산염은 식육 속에서 환원되어 일산화질소를 생성하고, 이것이 고기 중의 myoglobin과 반응하여 염지육색인 nitrosomyoglobin을 만들며, 이 염지육색은 가열에 의하여 nitrosohemochrome이 되어 염지육제품 특유의 선홍색을 구성한다.

Table 8과 9는 각각 4°C와 -20°C에서 육제품의 저장기간에 따른 색도 변화를 색차계를 이용하여 측정한 결과이다. 4°C에서 저장한 비엔나소시지는 명도를 나타내는 L값이 2주까지 점차적으로 증가하다가 3주와 4주에서는 2주와 유의적 차이가 없었으나 저장기간이 길어질수록 증가하였다. 적색도를 나타내는 a 값은 저장 초기 1주에 감소하였으나 다시 증가하여 4주에는 초기와 유의적 차이가 없었으며, 황색도를 나타내는 b 값은 적색도와 마찬가지

로 1주에는 다소 감소하였으나 그 후 저장기간이 지날수록 증가하였다. 햄은 명도가 1주에서 증가하여 그 상태를 유지하였으며, 적색도와 황색도는 1주까지는 차이가 없었으나 2주에서 증가하였다. 냉동육제품의 경우 명도는 햄과 유사한 결과를 나타내었고, 황색도는 저장기간이 지날수록 감소하였으나 적색도는 변화가 없었다. 베이컨은 다른 육제품들과는 달리 명도와 적색도가 저장기간에 따라 변화하지 않았으나, 황색도는 다소 증가하였다.

한편 -20°C에서 저장한 경우 비엔나소시지의 명도는 저장기간에 따라 차이를 보이지 않았으며, 적색도는 1개월째에 증가하였다가 다시 감소하여 초기와 유사한 값을 보였다. 황색도는 1개월째에 증가한 후 그 상태를 유지하였다. 베이컨의 적색도와 황색도는 저장기간 중 큰 변화가 없었으나 명도는 2개월째에 감소하였다가 다시 증가하였으나 초기와 유의적 차이가 없었다. 햄의 명도와 황색도는 저장기간이 지날수록 점차적으로 증가하였고 적색도는 1개월째에 증가하였다가 2개월째에 감소하고 다시 3개월째에 증가하였다가 마지막 달에는 초기와 같아졌다. 냉동육제품의 경우 명도는 햄과 마찬가지로 점차 증가하였으며 적색도는 2개월까지 증가하다가 3개월째에 급격히 감소하였으나 4개월째에는 다시 증가하였다. 황색도는 저장기간이 지날수록 감소함을 보여주었다. Hong 등(2003)은

Table 8. Changes in color of meat products during storage at 4°C for 4 weeks

Meat product	0 week	1 week	2 week	3 week	4 week
Vienna sausage	L a b	65.93±0.83 ^c 13.04±0.24 ^a 7.06±0.19 ^{bc}	66.66±1.40 ^{bc} 12.33±0.51 ^b 6.88±0.54 ^c	68.36±1.03 ^a 13.23±0.27 ^a 7.48±0.28 ^{ab}	68.64±0.93 ^a 13.06±0.23 ^a 7.47±0.22 ^{ab}
	L	62.26±3.40 ^a	62.82±1.22 ^a	62.16±2.43 ^a	64.08±6.55 ^a
	a b	11.91±1.42 ^a 6.82±0.85 ^{ab}	11.70±0.87 ^a 6.38±0.56 ^b	12.26±0.92 ^a 7.24±0.60 ^{ab}	10.83±1.57 ^a 7.41±0.86 ^a
Bacon	L a b	61.42±1.35 ^b 11.73±0.30 ^b 6.78±0.45 ^c	63.45±1.19 ^a 11.59±0.39 ^b 6.61±0.63 ^c	63.87±0.47 ^a 12.36±0.27 ^a 7.35±0.24 ^b	64.22±1.06 ^a 12.53±0.61 ^a 7.86±0.36 ^a
	L	60.96±0.77 ^b	62.55±1.08 ^a	62.49±0.45 ^a	63.12±1.19 ^a
	a b	6.58±0.23 ^a 13.44±0.34 ^a	6.33±0.29 ^a 12.77±0.49 ^{bc}	6.55±0.14 ^a 13.22±0.55 ^{ab}	6.38±0.46 ^a 12.08±0.42 ^d
Values are mean±SD (n=6). Values sharing a common superscript letter(s) in a row are not significantly different ($p>0.05$).					

Table 9. Changes in color of meat products during storage at -20°C for 4 months

Meat product	0 month	1 month	2 month	3 month	4 month
Vienna sausage	L a b	65.93±0.83 ^a 13.04±0.24 ^b 7.06±0.19 ^b	64.30±6.54 ^a 14.05±0.24 ^a 7.75±0.19 ^a	65.71±1.03 ^a 13.03±0.48 ^b 7.62±0.16 ^a	65.27±1.14 ^a 12.68±0.84 ^b 7.79±0.31 ^a
	L	62.26±3.40 ^a	62.57±1.44 ^a	58.57±2.79 ^b	60.04±3.79 ^{ab}
	a b	11.91±1.42 ^a 6.82±0.85 ^a	11.79±0.88 ^a 7.24±0.53 ^a	11.97±0.92 ^a 7.77±1.37 ^a	12.50±1.72 ^a 7.81±0.32 ^a
Bacon	L a b	61.42±1.35 ^c 11.73±0.30 ^b 6.77±0.46 ^b	62.23±0.51 ^{bc} 12.65±0.26 ^a 7.85±0.37 ^a	62.89±1.30 ^{ab} 11.77±0.34 ^b 8.20±0.28 ^a	62.75±1.18 ^{abc} 12.68±0.64 ^a 7.97±0.43 ^a
	L	60.96±0.77 ^c	63.24±1.46 ^b	62.15±1.00 ^b	64.44±0.43 ^a
	a b	6.58±0.23 ^{bc} 13.44±0.34 ^a	6.73±0.68 ^{abc} 12.75±0.57 ^b	7.12±0.39 ^a 13.04±0.25 ^{ab}	6.34±0.20 ^c 12.67±0.58 ^b
Values are mean±SD (n=6). Values sharing a common superscript letter(s) in a row are not significantly different ($p>0.05$).					

간 소시지가 4°C 냉장 저장하였을 때 저장기간이 증가할 수록 명도가 전반적으로 증가하였지만 큰 변화를 보이지 않았다고 보고하였다. 본 실험에서 사용한 육제품들 역시 명도가 전반적으로는 증가하였으나 큰 변화를 보이지 않는 비슷한 결과를 보였다. 또한 적색도는 저장기간이 지난수록 아질산이온 잔류량의 감소에 의해 감소될 것을 예상하였으나 전체적으로 큰 변화를 보이지 않은 반면 황색도는 다소 증가하였다.

요 약

육제품의 아질산이온 잔류량 저감화와 육제품 섭취의 안전성 확보 방안 연구의 일환으로 국내산 육제품의 저장 중 아질산이온 잔류량의 변화와 함께 TBARS 함량과 색

도를 살펴본 결과 비엔나소시지, 베이컨, 스모크햄, 냉동육제품 등 4종류의 육제품 모두 아질산이온 잔류량이 국내 규제 허용량 70 ppm 보다 매우 낮은 값을 보였으며, 저장기간이 길어질수록 잔류량은 더욱 감소하였다. 감소 폭은 저장 온도와 제품의 종류에 따라 차이가 있어 4°C에서 냉장 저장할 경우는 비엔나소시지에서 아질산이온 잔류량의 감소폭이 가장 커졌고 베이컨에서 가장 작았다. 반면 -20°C에서 냉동 저장한 경우에는 베이컨에서 아질산이온 잔류량 감소폭이 가장 커졌고 냉동육제품에서 가장 작았다. 또한 저장 온도에 따른 각 제품의 아질산이온 잔류량 감소 속도를 보면 비엔나소시지, 스모크햄 및 냉동육제품은 4°C에 저장할 때가 -20°C에 저장할 때보다 더 빠른 속도로 아질산이온 함량이 감소하였다. 반면, 베이컨의 경우는 -20°C에 저장할 때가 4°C에 저장할 때보다 더 빨리 아

질산이온 함량이 감소하였다. 이러한 결과들은 육제품의 제조 후 저장기간이 길어짐에 따라 잔존 아질산이온이 감소하고 저장 온도에 따라 영향을 받는 것을 보여준다. 또 한 국내산 육제품의 아질산이온 함량은 대부분 법적기준보다 매우 낮은 수준이며 우리나라의 경우 육제품 섹취에 의한 아질산염의 위해는 현 시점에서 크게 우려할 바는 아니라고 사료되나 앞으로 아질산이온 잔류량을 감소시키기 위한 연구가 지속적으로 수행되어야 하고 더불어 아질산염의 대체물질을 개발하는데 많은 연구력과 재원이 투자되어야 할 것이다.

참고문헌

- Ahn, H. J., Kim, J. H., Jo, C. R., Lee, J. W., Yook, H. S., and Byun, M. W. (2004) Effects of gamma irradiation on residual nitrite, residual ascorbate, color, and N-nitrosamines of cooked sausage during storage. *Food Control* **15**, 197-203.
- A.O.A.C. (1994) Official Method of Analysis. 16th ed, Association of Official Analytical Chemists, Washington, DC.
- Bard, J. C. (1973) Effect of sodium nitrate on botulinal toxin production and nitrosamine formation in wieners. Proceed. Meat Ind. Res. Conf. Am. Meat Inst. Found., pp. 22-23.
- Brewer, M. S., Stites, C. R., McKeith, F. K., Bechtel, P. J., Novakofski, J. E., and Bruggen, K. A. (1995) Belly thickness effects on the proximate composition, processing, and sensory characteristics of bacon. *J. Muscle Foods* **6**, 283-295.
- Chin, K. B., Oh, M. Y., and Park, S. Y. (2006) Animal products and processing : Evaluation of high molecular weight of chitosan as a replacer of sodium nitrite on the physicochemical properties and microbial changes of low-fat sausages during refrigerated storage. *J. Anim. Sci. Technol.* **48**, 563-574.
- Choi, S. H., Kwon, H. C., An, D. J., Park, J. R., and Oh, D. H. (2003) Nitrite contents and storage properties of sausage added with green tea powder. *Korean J. Food Sci. Ani. Resour.* **23**, 299-308.
- CODEX Alimentarius Commission (2007) Codex standard for cooked chopped meat. CODEX STAN 98-1981 (Rev.1 1991). In: Official website of Codex Alimentarius Commission, <http://www.codexalimentarius.net>.
- Eakes, B. D., Blumer, T. N., and Monroe, R. J. (1975) Effect of nitrate and nitrite on color and flavor of country-style hams. *J. Food Sci.* **40**, 973-976.
- FDA (2006) Sodium nitrite. In: Code of Federal Regulations, Title 21, Part 172, Sec. 172.175.
- Fiddler, W., Piotrowski, E. G., Pensabene, J. W., Doerr, R. C., and Wasserman, A. E (1972) Effect of sodium nitrite concentration on N-nitrosodimethylamine formation in frankfurters. *J. Food Sci.* **37**, 668-670.
- Fisher-Boel, M. (2006) Commission regulation (EC) No. 780/2006: Amending Annex VI to Council regulation (EEC) No. 2092/91 on organic production of agricultural products and indications referring thereto on agricultural products and foodstuffs. *Official J. European Union* **25**, L137/9-L137/14.
- Fox, Jr., J. B. (1966) The chemistry of meat pigments. *J. Agric. Food Chem.* **14**, 207-210.
- Giddings, G. G. (1977) The basis of color in muscle foods. *J. Food Sci.* **9**, 81-114.
- Hong, G. P., Lee, S., and Min, S. G. (2003) Studies on physicochemical properties of spreadable liver sausage during storage period. *Korean J. Food Sci. Ani. Resour.* **23**, 56-62.
- Jeong, H. G., and Kim, Z. U. (1986) A study on the effects of sodium nitrite on lipid oxidation of pork during cooking. *Korean J. Agric. Chem. Soc.* **29**, 148-158.
- Johnston, M.A., Pivnick, H., and Samson, J. M. (1969) Inhibition of *Clostridium botulinum* by sodium nitrite in a bacteriological medium and in meat. *J. Can. Inst. Food Technol.* **2**, 52-55.
- Kang, J. O. and Lee, G. H. (2003) Effects of pigment of red beet and chitosan on reduced nitrite sausage. *Korean J. Food Sci. Ani. Resour.* **23**, 215-220.
- Kim, S. M., Cho, Y. S., Sung, S. K., Lee, I. G., Lee, S. H., and Kim, D. G. (2002) Developments of functional sausage using plant extracts from pine needle and green tea. *Korean J. Food Sci. Ani. Resour.* **22**, 20-29.
- Kim, S. M., Cho, Y. S., Yang, T. M., Lee, S. H., Kim, D. G., and Sung, S. K. (2000) Development of functional sausage using extracts from *Schizandra chinensis*. *Korean J. Food Sci. Ani. Resour.* **20**, 272-2281.
- Kook, S. H., Choi, S. H., Kang, S. M., Park, S. Y., and Chin, K. B. (2003) Product quality and extension of shelf-life of low-fat functional sausages manufactured with sodium lactate and chitosans during refrigerated storage. *Korean J. Food Sci. Ani. Resour.* **23**, 128-136.
- Lee, J. M., and Cho, J. S. (1995) Effects of Storage Days and Cooking Method on Lipid Oxidation in Processed Meat Products. *Korean J. Oil Chemists' Soc.* **12**, 69-79.
- Lee, K. T., Kang, J. O., Kim, C. J., Lee, M. H., Lee, S. K., Lee, J. Y., Lee, J. W., Cho, S. H., Joo, S. T., Chin, K. B., and Choi, S. H. (2005) Studies on the regulation for use, metabolism, intake, and safety of sodium nitrite in meat products. *Korean J. Food Sci. Ani. Resour.* **25**, 103-120.
- Lee, M. H. and Cassens, R. G. (1983) Effect of heating rate on residual nitrite. *Korean Institute of Ani. Sci.* **25**, 675-679.
- MacDougall, D. B., Mottram, D. S., and Rhodes, D. N. (1975) Contribution of nitrite and nitrate to the colour and flavour of cured meats. *J. Sci. Food Agric.* **26**, 1743-1754.
- Massey, R. C., Crews, C., Davies, R., and McWeeny, D. J. (1978) A Study of the competitive nitrosations of pyrrolidine, ascorbic acid, cysteine and p-cresol in a protein-base model system. *J. Sci. Food Agric.* **29**, 815-821.
- O'Boyle, A., Rubin, L. J., Diosady, L. L., Aladin-Kassam, N., Comer, F., and Brightwell, W. (1990) A nitrite-free meat-curing system and its application to the production of wieners. *Food Technol.* **44**, 88-104.
- Park, G. B., Lee, J. I., Hah, K. H., Ye, B. W., Hur, S. J., Shin, T. S., and Joo, S. T. (1999) Effects of conjugated linoleic acid on the reduction of nitrite, cholesterol and fatty acid contents

- in fresh ground pork patties. *Korean J. Food Sci. Ani. Resour.* **19**, 169-178.
28. Park, K. R., Lee, S. J., Shin, J. H., Kim, J. G., and Sung, N. J. (1998) The formation of N-nitrosamine in commercial cured products 1. Occurrence of N-nitrosamine in commercial ham and sausage. *J. Food Hyg. Safety* **13**, 400-405.
29. Person, R. C., McKenna, D. R., Griffin, D. B., McKeith, F. K., Scanga, J. A., Belk, K. E., Smith, G. C., and Savell, J. W. (2005) Benchmarking value in the pork supply chain: Processing characteristics and consumer evaluations of pork bellies of different thicknesses when manufactured into bacon. *Meat Sci.* **70**, 121-131.
30. Rhyu, M. R., Kim, E. Y., and Chung, K. S. (2003) Effect of *Monascus* Koji on the quality characteristics of bologna-type sausage. *Korean J. Food Sci. Technol.* **35**, 229-234.
31. Rosmini, M. R., Perlo, F., Perez-Alvarez, J. A., Pagan-Moreno, M. J., Gago-Gago, A., Lopez-Santovena, and Aranda-Catala, V. (1996) TBA test by an extractive method applied to 'Pate'. *Meat Sci.* **42**, 103-110.
32. Sanz, Y., Vila, R., Toldra, F., and Flores, J. (1998) Effect of nitrate and nitrite curing salts on microbial changes and sensory quality of non-fermented sausages. *Int. J. Food Microbiol.* **42**, 213-217.
33. Sofos, J. N., Busta, F. F., and Allen, C. E. (1980a) Influence of pH on *Clostridium botulinum* control by sodium nitrite and sorbic acid in chicken emulsions. *J. Food Sci.* **45**, 7-12.
34. Sofos, J. N., Busta, F. F., Bhothipaksa, K., Allen, C. E., Robach, M. C., and Paquette, M. W. (1980b) Effects of various concentrations of sodium nitrite and potassium sorbate on *Clostridium botulinum* toxin production in commercially prepared bacon. *J. Food Sci.* **45**, 1285-1292.
35. Steel, R. G. D. and Torrie, J. H. (1980) Principles and procedures of statistics - A biometrical approach. 2nd ed, McGraw-Hill Book Co., New York, pp. 187.
36. Sun, Q., Faustman, C., Senecal, A., Wilkinson, A. L., and Furr, H. (2001) Aldehyde reactivity with 2-thiobarbituric acid and TBARS in freeze-dried beef during accelerated storage. *Meat Sci.* **57**, 55-60.
37. Vösgen, W. (1997) Verwendung von fermentiertem Reis in Fleischprodukten. *Fleischwirtschaft* **77**, 32-34.
38. Witte, V. C., Krause, G. F., and Bailey, M. E. (1970) A new extraction method for determining 2-thiobarbituric acid values of pork and beef during storage. *J. Food Sci.* **35**, 582-585.
39. Youn, S. K., Park, S. M., Kim, Y. J., and Ahn, D. H. (2001) Studies on substitution effect of chitosan against sodium nitrite in pork sausage. *Korean J. Food Sci. Technol.* **33**, 551-559.

(2007. 6. 23. 접수/2007. 8. 17. 채택)