pISSN 1229-1153 *J. Food Hyg. Saf.*
Vol. 30, No. 3, pp. 265~271 (2015)
http://dx.doi.org/10.13103/JFHS.2015.30.3.265

Journal of Food Hygiene and Safety
Available online at http://www.foodhygiene.or.kr

축산물 중 천연유래 질산염 및 아질산염 함유량 조사

최재천† · 박소라† · 임호수 · 고경육 · 김미혜*
식품의약품안전처 첨가물포장과

The Naturally Occurring Levels of Nitrate and Nitrite in Livestock Products

Jae-Chun Choi†, So-Ra Park†, Ho-Soo Lim, Kyung-Yuk Ko, and Meehye Kim*
Food Additives and Packages Division, Ministry of Food and Drug Safety, Cheong-ju, Chungcheongbuk-do, Korea
(Received May 6, 2015/Revised July 10, 2015/Accepted August 13, 2015)

ABSTRACT - This study was done in order to investigate the naturally occurring levels of nitrate and nitrite in livestock products. Total samples of 458 consisting of meats (n = 223), processed meat products (n = 51), raw milks (n = 30), processed milk products (n = 142), eggs (n = 5) and processed egg products (n = 7) were analyzed for contents of nitrate and nitrite by ion chromatography (IC). That methods showed good results in terms of linearity, limit of detection (LOD), limit of quantitation (LOQ), recovery, reproducibility and uncertainty. Nitrate and nitrite were detected in 167 and 40 samples, respectively. The nitrate levels (mg/kg) were not detected (ND)~40.23 for modified milks, ND~37.97 for sauce meats, ND~32.40 for process cheeses, ND~31.50 for processed egg products, ND~27.73 for dry milks, ND~24.76 for sausages, ND~22.45 for bacons, ND~21.55 for natural cheeses, ND~20.82 for hams and fermented milks, ND~13.57 for eggs, ND~12.77 for butters, ND~9.31 for milks and ND~3.88 for meats while the nitrite levels (mg/kg) were ND~17.35 for processed egg products and ND~1.92 for meats. In conclusion, the result of this study of nitrate and nitrite in livestock products could be used as one of scientific base datum to determine whether they are naturally occurring or not, including ingredients and their percentage, manufacturing processes, other papers relating to naturally occurring levels of them, and so on.

Key words : food additives, livestock products, nitrate, nitrite, ion chromatography

질산염(nitrate)과 아질산염(nitrite)은 일반적으로 식육가공품 중 식육의 색소 고정작용, 보툴리누스균(Clostridium botulinum)에 의한 독소 생성의 방지작용 및 유해한 병원균과 질병 유발 세균에 대한 생장의 억제작용 등을 위해 인위적으로 첨가하여 사용하고 있으나[1,2] 토양, 물 및 식품 원료에도 자연적으로 존재하고 있으며[3] 이는 미생물에 의한 질소고정작용에서 순환에 의해 천연적으로 존재한다고 보고되고 있다[4]. 식품 원료 중에는 채소 및 과일류에 많은 함유량을 나타내고 있으며 이는 질소비료의 과다시비와 시설재배로 인한 일조량의 부족 등으로 인해 가식부내에 축적되는 것으로 보고되고 있다[5]. 아일랜드의 국가식품 잔류물질 데이터베이스(NFRD, national food residue database)에 따르면 질산염은 탈지분유에 5~120 ppm, acid casein에 5~88 ppm, rennet casein에 5~56 ppm, 아질산염은 각각 0.5~3.8 ppm와 0.5~5.9 ppm의 수준으로 천연적으로 존재한다고 한다[6]. 또한, 일본의 국립위생시험소에 따르면 육류, 난류, 유류와 유지류 등에 질산염이 각각 ND~4.5, ND~3.8, ND~14.4와 ND~8.8 ppm으로, 아질산염이 각각 ND~0.2, ND~0.3, ND~0.8과 ND~12.5 ppm의 범위로 존재한다고 보고되고 있다[7].

식품에 함유된 질산염이 인체에 독성이 있다는 보고가 최초로 1973년에 있었으며 이로 인해 질산염 및 아질산염의 급원과 질환과의 상관관계에 대해 관심이 증가하기 시작했다[8]. 이의 상관관계를 통해 유아에게 메트헤모글로빈혈증을 유발시키며 이로 인해 산소 운반능력의 저하, 무기력증, 구토, 설사, 청색증 및 무산소혈증이 일어날 수 있다는 보고가 있었다[9-13]. 또한, 이 성분들이 체내에서 아민류와 반응할 경우 N-nitrosamine이라는 발암성 물질을 생성한다는 보고가 있었다[9,14]. 한편, 질산염은 아질산염에 비해 독성이 낮고 안정하지만 식품에서 미생물을 매개로한 환원 반응(microbial reduction)을 통해 아질산염이 되는 것으로 밝혀져 이에 대한 우려가 증가하고 있는 실정이다[15-18].

†These authors contribute equally to this work
*Correspondence to: Meehye Kim, Food Additives & Packages Division, Ministry of Food and Drug Safety, Cheong-ju, Chungcheongbuk-do, Korea
Tel: 82-43-719-4351, Fax: 82-43-719-4350
E-mail: meehkim@korea.kr

질산염과 아질산염의 분석에는 과거 분광광도계를 이용한 디아조화법이 사용되었었지만 감도가 낮고, 방해물질에 의한 간섭으로 인한 정량상의 어려움이 있어 근래에는 이보다 감도가 높고 정확한 IC (Ion chromatography)와 HPLC (High performance liquid chromatography)를 이용한 분석법이 주로 사용되고 있다[19]. 이외의 분석법으로 AOAC에서는 육류 및 염지된 육류에 적합한 xylenol법과 colorimetric법, 치즈에 적합한 modified jones reduction법을 소개하고 있으며[20], British standard institution에서는 채소류, 육류, 우유류 등에 적합한 분석법을 제시하고 있다[21].

질산염과 아질산염은 한국, 미국, 일본 및 유럽에서 사용기준을 정하여 관리하고 있으며[22], 국제암연구소(IARC, International agency for research on cancer)에서는 질산염과 아질산염을 그룹 2A(인체 발암 추정 물질)로 분류하고 있다[23]. 한편, 국제합동식품첨가물전문가위원회(JECFA, Joint FAO/WHO expert committee on food additives)는 질산염과 아질산염의 일일섭취허용량(ADI, Acceptable daily intake)을 3.7 mg/kg·bw/day과 0.06 mg/kg·bw/day로 각각 설정하고 있다[24].

질산염과 아질산염은 이를 인위적으로 첨가하지 않은 식품 중에도 천연적으로 존재할 가능성이 있어 인위적 첨가 여부에 대한 논란의 소지를 안고 있다. 이와 같은 천연유래 또는 원료유래 여부에 대한 판단을 위해서는 다양한 자료와 문헌이 요구되나 축산물 및 축산가공품 중 천연유래 질산염과 아질산염에 대한 모니터링 자료는 많이 부족한 실정에 있다.

따라서 본 연구에서는 국내에 유통되고 있는 축산물 및 축산가공품 중 천연유래 질산염과 아질산염에 대한 함유량을 조사하여 인위적 첨가여부에 대한 과학적 근거자료를 마련하고자 하였다.

Materials and Methods

대상시료

식육(소고기, 돼지고기, 닭고기, 오리고기) 223건, 식육가공품(햄류, 소시지류, 베이컨류, 건조저장육류, 양념육류) 51건, 원유 30건, 유가공품(우유류, 분유류, 조제분유류, 발효유류, 자연치즈류, 가공치즈류, 버터류) 142건, 알류 5건 및 알가공품 7건, 총 458건의 시료를 백화점 및 대형마트와 인터넷에서 구입하여 실험에 사용하였다.

표준품 및 시약

표준품은 질산나트륨(sodium nitrate, ≥ 99.0%) (Wako, Tokyo, Japan)과 아질산나트륨(sodium nitrite, ≥ 99.0%) (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA)을, 추출용 시약은 수산화나트륨과 황산아연(zinc sulfate heptahydrate, ≥ 99.5%) (Merck, Frankfurt, Germany)을, 이동상용 시약은 탄산나트륨(sodium carbonate, ≥ 99.5%) (Wako, Tokyo, Japan)을 각각 사용하였으며, 기타 여지와 필터는 왓트만 4 (No. 4, Whatman, Little Chalfont, UK)와 0.45 μm 멤브레인 필터(PTFE, Adventec, Tokyo, Japan)를, 증류수는 Mili-Q ultra pure water purification system (Millipore Co., Massachusetts, USA)에 의해 18.2 Ω 수준으로 정제된 물을 이용하였다.

분석조건

질산염과 아질산염의 분석에 사용된 IC는 Dionex사의 ICS-1100 모델(Dionex, Sunnyvale, OA, USA) 이었으며 이동상으로는 9 mM 탄산나트륨을 사용하였다. 이의 분석조건은 Table 1에 나타내었다.

표준용액의 조제

질산염과 아질산염은 증류수에 녹여 표준원액(1000 ppm)을 제조한 후 0.5, 1, 5, 10, 20, 50 ppm으로 증류수를 이용하여 희석하고 표준용액으로 사용하였다.

시험용액의 조제

질산염과 아질산염은 축산물 가공기준 및 규격[25]에 제시된 전처리법과 기기조건을 사용하였다. 균질화한 시료 10 g을 정밀히 취한 후 80°C의 증류수 20 mL을 가하여 잘 혼합하고 삼각플라스크에 넣었다. 이에 80°C의 증류수 80 mL, 0.5 N 수산화나트륨 용액 10 mL과 12% 황산아연 용액 10 mL을 추가로 첨가한 후 항온수조에서 20분간 반응시켰다. 이를 실온이 될 때까지 식힌 후 200 mL 용량의 플라스크에 옮기고 증류수를 가하여 최종 용량이 200 mL이 되도록 하고 혼합하여 10분간 방치시켰다. 이를 여지로 여과하되 최초의 여액 20 mL은 버리고 얻은 시험용액을 0.45 μm 멤브레인 필터를 이용하여 여과한 후 IC에 주입하여 질산염과 아질산염을 분석하였다.

통계 분석

모든 시료는 3번 반복하여 분석하였고, 그결과에 대해

Table 1. Analytical conditions of nitrate and nitrite by IC

Parameters	
IC system	ICS-1100
Software	Chromeleon 7
Guard column	IonPac AG-9-HC (4 × 50 mm, Dionex)
Analytical column	IonPac AS-9-HC (4 × 250 mm, Dionex)
Detector	Conductivity detector
Conductivity	45 mA
Flow rate	1.0 mL/min
Injection volume	50 μL
Column temperature	30°C
Mobile phase	9 mM sodium carbonate

$p < 0.05$의 수준에서의 각 시료간 유의적인 차이 여부를 SAS software (Version 9.4, SAS Institute Inc, Cary, NC, USA)를 이용하여 General linear model (GLM)과 Duncan's multiple range test로 검증하였다.

Results and Discussion

직선성

축산물 및 축산가공품에서 질산염과 아질산염을 분석하기 위해 표준용액을 농도별로 IC에 주입하여 검량선을 작성하였다. 각각의 직선성은 R^2(상관계수, coefficient of correlation)로 나타냈으며 이는 Table 2에 제시하였다. 질산염과 아질산염은 0.5~50 ppm의 농도 범위에서 각각 0.9985와 0.9997로 나타나 모두 우수한 직선성을 나타내었다.

검출 및 정량한계

검출한계(Limit of detection, LOD)는 검출한계라고 예상되는 농도를 3회 반복 분석한 피크의 면적으로부터 표준편차를 구하였으며 이에 3.3을 곱한 값에 대하여 검량선의 기울기로 나눈 값을 검출한계로 나타냈었다. 정량한계(Limit of quantitation, LOQ)는 정량한계로 예상되는 농도를 3반복 분석한 피크의 면적으로부터 표준편차를 구하였으며 이에 10을 곱한 값에 대하여 검량선의 기울기로 나눈 값을 정량한계로 제시하였다(Table 2)[26]. 질산염과 아질산염의 검출한계와 정량한계는 각각 0.05 mg/kg과 0.15 mg/kg, 0.07 mg/kg과 0.21 mg/kg으로 나타났다.

회수율 및 재현성

질산염과 아질산염은 각각 1, 5, 10 ppm의 농도로 시료에 첨가한 후 각 농도를 측정하였으며 첨가한 농도 대비 측정된 농도를 계산하여 회수율을 구하였다[27]. 한편, 정밀성을 확인하기 위하여 상기 농도와 동일하게 시료에 첨가하여 각 농도를 측정하였으며 하루에 3회 반복 분석한 결과의 상대표준편차(Relative standard deviation, RSD)로부터 일내 재현성(Intra day)을, 3일 동안 분석한 결과의 상대표준편차로부터 일간 재현성(Inter day)을 검증하였다. 이는 Table 3에 나타내었으며 모든 회수율이 90.56~ 96.82%로, 일내 및 일간 상대표준편차는 10% 이하로 나타나 양호한 수준이었다.

Table 2. The results of linearity, LOD and LOQ (n = 3)

Compounds	Range (mg/kg)	R^2	LOD (mg/kg)	LOQ (mg/kg)
Nitrate	0.5~50	0.9985	0.05	0.15
Nitrite	0.5~50	0.9997	0.07	0.21

Table 3. The results of recovery and reproducibility (n = 3)

Compounds	Fortification (mg/kg)	Recovery (%)	RSD (%)	
			Inter day	Intra day
Nitrate	1	94.86 ± 2.44[1)]	7.68	2.52
	5	95.14 ± 1.70	4.90	0.97
	10	96.82 ± 1.00	4.16	0.98
Nitrte	1	90.56 ± 3.22	6.51	3.59
	5	92.43 ± 2.16	6.44	2.43
	10	93.23 ± 1.21	6.47	1.30

[1)]Means ± SD

측정불확도

측정불확도의 산출은 ISO 지침과 EURACHEM 가이드라인에 근거하여 질산염과 아질산염에 대한 측정불확도 모델 관계식을 설정하고, 각각의 불확도 요인들로부터 불확도를 추정하였다[28]. 분석법에 대한 불확도 인자를 검토한 후, 요인별 표준불확도 및 자유도를 계산하여 합성불확도를 구하였다. 불확도의 요인은 크게 시료전처리(sampling), 표준용액제조(STD), 첨가시료의 회수율(matrix) 및 검량선(calibration curve)으로 4개로 나뉘며 각각의 상대불확도와 자유도를 구한 후 이를 통해 얻은 합성불확도와 포함인자(k)를 이용하여 확장불확도를 계산하고 측정불확도를 산출하였다. 이는 Table 4에 제시하였으며 확장불확도는 산출된 합성표준불확도에 약 95% 신뢰수준에 상당하는 포함인자를 곱하여 산출한 것으로 질산염이 5.0 ± 0.39 mg/kg, 아질산염이 5.0 ± 0.44 mg/kg 이었다. 각 불확도의 요인이 전체 불확도에서 차지하는 비율을 살펴보면, 질산염은 sampling 5%, STD 25%, matrix 37% 및 calibration curve 33%로, 아질산염은 sampling 5%, STD 21%, matrix 37% 및 calibration curve 37%로 나타나 matrix와 calibration curve가 불확도의 주된 요인임을 확인할 수 있었다.

축산물 및 축산가공품 중 천연유래 질산염 및 아질산염 검출율

축산물 및 축산가공품에 대해 수거한 총 458건에 대한 질산염과 아질산염의 검출건수 및 검출율을 Table 5에 나타내었다. 질산염은 오리고기, 건조저장육류와 원유를 제외한 모든 시료에서 검출되었으며 36.46%의 검출율을 보였다. 특히, 알가공품의 모든 시료에서 검출되었으며 유가공품 중에서는 발효유류가 90% 이상의 검출율을 보였다. 또한, 식육가공품에서는 양념육이 70%의 검출율을 보였으며 식육에서도 24.63~34.28%의 검출율을 나타냈다. 한편, 아질산염은 소고기, 돼지고기, 닭고기, 알가공품에서만 40건이 검출되어 8.73%의 검출율을 나타내었다. 특히, 알가공품에서는 모든 시료에서 검출되었으며 식육에서는 7.24~28.57%로 나타났다.

식육 및 식육가공품 중 질산염 및 아질산염의 함유량

식육(소고기, 돼지고기, 닭고기, 오리고기)을 총 223건을

Table 4. The uncertainty results[1)]

Compounds	Analysis results (mg/kg)	Relative uncertainty (u_r)	Combined standard uncertainty (u)	Coverage factor (k)	Expand uncertainty (mg/kg)
Nitrate	5.0	0.0354	0.1768	2.1788	0.3852
Nitrite	5.0	0.0434	0.2172	2.0484	0.4449

[1)]Basis of 95% confidence

Table 5. Detection rate (%) of nitrate and nitrite in samples used in this study

Group[1)]	Sample	Number of tested sample	Nitrate		Nitrite	
			Number of detected sample	Detection rate (%)	Number of detected sample	Detection rate (%)
I	Beef	69	17	24.63	5	7.24
	Pork	70	24	34.28	20	28.57
	Chicken	48	13	27.08	8	16.66
	Duck	36	ND[2)]	-	ND	-
	Ham	12	3	25.00	ND	-
	Sausage	8	6	75.00	ND	-
	Bacon	3	1	33.33	ND	-
	Beef jerky	8	ND	-	ND	-
	Sauce meat	20	15	75.00	ND	-
II	Raw milk	30	ND	-	ND	-
	Milk	15	11	73.33	ND	-
	Dry milk	4	3	75.00	ND	-
	Modified milk	30	22	73.33	ND	-
	Fermented milk	17	16	94.11	ND	-
	Natural cheese	32	11	34.37	ND	-
	Process cheese	29	13	44.82	ND	-
	Butter	15	3	20.00	ND	-
III	Egg	5	2	40.00	ND	-
	Egg product	7	7	100.00	7	100.00
	Total	458	167	36.46	40	8.73

[1)]Groups were categorized with meats or processed meat products (I), raw milks or processed milk products (II) and eggs or processed egg products (III).
[2)]ND : Not detected < LOQ.

수거하여 질산염과 아질산염을 분석한 결과(Table 6), 오리고기에서는 두 성분 모두 검출되지 않았으며 질산염은 54건에서, 아질산염은 33건에서 검출되었다. 먼저, 질산염의 경우 소고기는 17건에서 0.20~3.81 mg/kg으로, 돼지고기는 24건에서 0.77~3.86 mg/kg으로, 닭고기는 13건에서 0.88~3.88 mg/kg으로 나타났다. 이러한 결과 값은 소고기, 돼지고기 및 닭고기에서 각각 2.6, 4.5 및 3.2 mg/kg의 천연유래 질산염이 검출되었다는 일본의 국립위생시험소의 보고와 비교해 볼 때 유사하거나 다소 낮은 수준이었다[7)]. 다음으로 아질산염의 경우 소고기는 5건에서 0.49~1.32 mg/kg으로, 돼지고기는 20건에서 0.32~1.13 mg/kg으로, 닭고기는 8건에서 0.44~1.92 mg/kg으로 나타났다. 이러한 결과 값은 소고기와 돼지고기에서 각각 0.2 mg/kg의 천연유래 아질산염이 검출되었다는 일본의 국립위생시험소의 보고와 비교해 볼 때 다소 높은 수준이었다[7)].

다음으로 식육가공품(햄류, 소시지류, 베이컨류, 건조저장육류, 양념육류)을 총 51건을 수거하여 질산염 및 아질산염을 분석한 결과(Table 6), 질산염은 25건에서 검출되었으며 아질산염은 모든 시료에서 검출되지 않았다. 이를 살펴보면, 햄류는 3건에서 11.69~20.82 mg/kg으로, 소시지류는 6건에서 8.74~24.76 mg/kg으로, 베이컨류는 1건에서 22.45 mg/kg으로, 양념육류는 15건에서 7.7~37.97 mg/kg의 범위로 질산염이 검출되었다. 통계 분석 결과, 질산염은 오리고기와 소시지류 및 오리고기와 양념육류 간에, 아질

Table 6. Nitrate and nitrite levels in meats and processed meat products retailed in market (unit: mg/kg)

Sample	Nitrate			Nitrite		
	Range	Tested mean value	Detected mean value	Range	Tested mean value	Detected mean value
Beef	ND[1)]~3.81	0.42[a,c2)]	1.72	ND~1.32	0.05[a]	0.69
Pork	ND~3.86	0.63[a,c]	1.85	ND~1.13	0.19[c]	0.66
Chicken	ND~3.88	0.67[a,c]	2.48	ND~1.92	0.14[a,b,c]	0.84
Duck	ND	ND[a]	ND	ND	ND[a,b]	ND
Ham	ND~20.82	3.76[a,c]	15.05	ND	ND[a,b,c]	ND
Sausage	ND~24.76	10.02[b]	13.37	ND	ND[a,b,c]	ND
Bacon	ND~22.45	7.48[b,c]	22.45	ND	ND[a,b,c]	ND
Beef jerky	ND	ND[a]	ND	ND	ND[a,b,c]	ND
Sauce meat	ND~37.97	14.19[b]	18.92	ND	ND[a,b,c]	ND
SEM[3)]		0.33			0.02	

[1)] ND : Not detected < LOQ.
[2)] Values with different letters within a same column (a, b, c) differ significantly ($p < 0.05$).
[3)] SEM: standard error of the means.

Table 7. Nitrate and nitrite levels in raw milks and processed milk products retailed in market (unit: mg/kg)

Sample	Nitrate			Nitrite		
	Range	Tested mean value	Detected mean value	Range	Tested mean value	Detected mean value
Raw milk	ND[1)]	ND[a2)]	ND	ND	ND	ND
Milk	ND~9.31	3.09[a,b]	4.22	ND	ND	ND
Dry milk	ND~27.73	13.23[b,c]	17.64	ND	ND	ND
Modified milk	ND~40.23	11.85[c]	16.16	ND	ND	ND
Fermented milk	ND~20.82	11.65[c]	12.38	ND	ND	ND
Natural cheese	ND~21.55	3.40[a,b]	9.90	ND	ND	ND
Process cheese	ND~32.40	7.29[b,c]	16.27	ND	ND	ND
Butter	ND~12.77	1.80[a,b]	9.01	ND	ND	ND
SEM[3)]		0.65				

[1)] ND : Not detected < LOQ.
[2)] Values with different letters within a same column (a, b, c) differ significantly ($p < 0.05$).
[3)] SEM: standard error of the means.

Table 8. Nitrate and nitrite levels in eggs and processed egg products retailed in market (unit: mg/kg)

Sample	Nitrate			Nitrite		
	Range	Tested mean value	Detected mean value	Range	Tested mean value	Detected mean value
Egg	ND[1)]~13.57	4.24[a2)]	10.61	ND	ND[a]	ND
Egg product	4.92~31.50	23.45[b]	23.45	1.84~17.35	12.95[b]	12.95
SEM[3)]		4.07			2.49	

[1)]ND : Not detected < LOQ.
[2)]Values with different letters within a same column (a, b) differ significantly ($p < 0.05$).
[3)]SEM: standard error of the means.

산염은 소고기와 돼지고기 간에 유의적인 차이가 나타났다($p < 0.05$). 이러한 결과 값은 햄류와 소시지류에서 각각 6.3과 8.8 mg/kg의 천연유래 질산염이 검출되었다는 일본의 국립위생시험소의 보고와 비교해 볼 때 다소 높은 수준이었다[7]. 이는 식육가공품의 제조시 사용하는 원료(물, 소금, 설탕, 과일추출물, 난백분 등)에 대해 질산염 및 아질산염의 함유량을 조사한 문헌을 살펴본 결과[1,7,29)], 천연적으로 질산염과 아질산염이 함유되어 있는 것을 확인하여 원료에서 기인되는 것으로 보이며 이로 인해 본 연구의 결과 값이 다소 높게 나타나는 것으로 판단된다.

원유 및 유가공품 중 질산염 및 아질산염의 함유량

원유 총 30건과 유가공품(우유류, 분유류, 조제분유류, 발효유류, 자연치즈류, 가공치즈류, 버터류)을 총 142건을 수거하여 질산염 및 아질산염을 분석한 결과(Table 7), 질산염은 79건에서 검출되었으며 아질산염은 검출되지 않았다. 이를 살펴보면, 우유류는 11건에서 1.51~9.31 mg/kg으로, 분유류는 3건에서 4.46~27.73 mg/kg으로 검출되었다. 조제분유류는 22건에서 3.21~40.23 mg/kg으로, 발효유류의 경우 16건에서 7.67~20.82 mg/kg으로 자연치즈류는 11건에서 6.95~21.55 mg/kg으로, 가공치즈류는 13건에서 7.45~32.40 mg/kg으로 질산염이 검출되었다. 마지막으로 버터류는 3건이 검출되었으며 6.75~12.77 mg/kg의 범위로 나타났다. 질산염에 대한 통계 분석 결과, 원유와 조제유류간 및 원유와 발효유류 간에 유의적인 차이가 존재하였다($p < 0.05$). 이러한 결과 값은 우유류, 분유류, 발효유류, 가공치즈류 및 버터류에서 각각 2.2, 14.4, 1.5, 6.2와 2.2 mg/kg의 천연유래 질산염이 검출되었다는 일본의 국립위생시험소의 보고와 비교해 볼 때 다소 높은 수준이었다[7]. 이는 유가공품의 제조시 사용하는 원료(탈지분유, 물, 소금, 설탕, 과일, 채소추출물 등)에 대해 질산염의 함유량을 조사한 문헌을 살펴본 결과[1,7,29], 천연적으로 질산염이 함유되어 있는 것을 확인하여 원료에서 기인되는 것으로 판단되며 이로 인해 본 연구의 결과 값이 다소 높은 것을 확인하였다.

알류 및 알가공품 중 질산염 및 아질산염의 함유량

알류 총 5건과 알가공품(전란분, 난황분) 총 7건을 수거하여 질산염 및 아질산염을 분석한 결과(Table 8), 질산염은 9건에서, 아질산염은 7건에서 검출되었다. 먼저, 질산염의 경우 알류 2건에서 7.65와13.57 mg/kg으로, 알가공품은 7건에서 4.92~31.50 mg/kg으로 검출되었다. 한편, 아질산염의 경우 알류에서는 검출되지 않았으며 알가공품은 7건에서 1.84~17.35 mg/kg으로 나타났다. 통계 분석 결과, 알류와 알가공품간에 유의적인 차이가 존재함을 확인하였다($p < 0.05$).

전체적으로 살펴볼 때 이러한 결과는 인위적으로 첨가되지 않은 질산염과 아질산염이 원료 등으로부터 유래되어 존재할 수 있음을 보여주는 것으로, 본 연구의 결과는 원재료 및 함량, 제조공정, 다른 천연 유래 함유량 모니터링 자료 등과 함께 종합적으로 검토될 경우 질산염 및 아질산염의 천연유래 여부 판단에 유용한 자료로 사용될 수 있을 것으로 기대된다.

Acknowledgement

본 연구는 2014년도 식품의약품안전처 연구개발사업의 연구비지원(14161 MFDS 874)에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

국문요약

본 연구에서는 축산물 및 축산가공품에서 천연적으로 유래되는 질산염과 아질산염의 함유량을 조사하였다. 식육 223건, 식육가공품 51건, 원유 30건, 유가공품 142건, 알류 5건 및 알가공품 7건으로 총 458건에 대해 이온크로마토그래피(IC)를 이용하여 질산염과 아질산염을 분석하였다. 이 때, 축산물 가공기준 및 성분규격의 전처리법과 기기조건을 이용하여 분석하였으며 축산물 및 축산가공품에 적용하여 시험법 검증(직선성, 검출한계, 정량한계, 회수율, 재현성 및 측정불확도)을 실시한 결과, 모두 양호한 값으로 나타났다. 총 458건을 분석한 결과, 질산염이 167건에서 아질산염이 40건에서 검출되어 질산염이 아질산염에 비해 검출된 건수가 많았다. 질산염의 경우, 조제분유류에서 ND~40.23 mg/kg으로, 양념육류에서 ND~37.97 mg/kg으로, 가공치즈류에서 ND~32.40 mg/kg으로, 알가공품에서 4.92~31.50 mg/kg으로, 분유류에서 ND~27.73 mg/kg으로, 소시지류에서 ND~22.45 mg/kg으로, 베이컨류에서 ND~22.45 mg/kg으로, 자연치즈류에서 ND~21.55 mg/kg으로, 햄류와 발효유류에서 ND~20.82 mg/kg으로, 알류에서 ND~13.57 mg/kg으로, 버터류에서 ND~12.77 mg/kg으로, 우유류에서 ND~9.31 mg/kg으로, 식육류에서 ND~3.88 mg/kg의 순으로 나타났다. 한편, 아질산염은 알가공품에서 1.84~17.35 mg/kg으로 나타났으며 식육류에서는 ND~1.92 mg/kg의 범위로 검출되었다.

References

1. Korea food and drug administration (KFDA).: Monitoring of naturally occurred sulfur dioxide and nitrite in raw materials and processed foods. The Annual Report of KFDA (2011).
2. Hotchkiss, J.H.: A review of current literature on N-nitroso compounds in foods. *ADV FOOD RES*, **31**, 53-115 (1987).
3. Yeh, T.S., Liao, S.F., Kuo, C.Y., Hwang, W.I.: Investigation of the nitrate and nitirite contents in milk and milk powder in Taiwan. *J. FOOD DRUG ANAL*, **21**(1), 73-79 (2013).
4. Gangolli, S.D., Van Den Brandt, P.A., Feron, V.J., Janzowsky, C., Koeman JHm Spijers, G.J.A., Spiegelhalder, B., Walker, R., Winshnok, J.S.: Assessment nitrate, nitrite and N-nitroso compounds. *EUR J. PHARM-ENVIRON*, **292**, 1-38 (1994).
5. Sohn, S.M., Oh, K.S.: Influence of nitrogen level on the accumulation of NO_3^- on edible parts of chinese cabbage, radish and cucumber. *J. Korean Soc. Soil. Sci. Fert*, **26**(1), 10-19 (1993).
6. National Food Residue Database.: Food Residue Database 1995-2000 (final report) http://nfrd.teagasc.ie/. Ireland (2001).
7. National institute of health sciences (NIHS).: Naturally

occurring of several food additives in various raw and processed foods. *FOOD HYG RES*, **47**(7), 29-67 (1997).
8. Beck, E.G.: Toxic effects from bismuth subnitrate with reports of cases to date. *JAMA-J. AM MED ASSOC*, **52**, 14-18 (1909).
9. Walker, R.: The metabolism of dietary nitrites and nitrates. *BIOCHEM SOC T*, **24**, 780-785 (1996).
10. Bodansky, O.: Methemoglobinemia and methemoglobin producing compounds. *PHARMACOL REV*, **3**, 144-196 (1951).
11. Greenberg, L.A., Lester, D., Haggard, H.W.: The reaction of hemoglobin with nitrite. *J. BIOL CHEM*, **151**, 665-763 (1943).
12 Marshall, W. and Marchall, C.R.: The action of nitrites on blood. *J. BIOL CHEM*, **158**, 187-208 (1945).
13. Gamgee, A.: Researches on the blood-on the action of nitrites on blood. *PHILOS T R SOC LOND*, **158**, 589-625 (1868).
14. Leaf, C.D., Wishnok, J.S., Tannenbaum, S.R.: Endogenous incorporation of nitric oxide from L-arginine into N-nitrosomorpholine stimulated by Escherichia coli lipopolysaccharide in the rat. *CARCINOGENESIS*, **12**, 537-539 (1991).
15. Avery, A.A.: Infantile methemoglobinemia: reexamining the role of drinking water nitrates. *ENVIRON HEALTH PERSP*, **107**, 583-586 (1999).
16. World health organization (WHO).: Evaluation of certain food additives and contaminants. Join FAO/WHO Expert Committe on food additives. Geneva, pp. 29-35 (1995).
17. Dennis, M.J., Key, P.E., Papworth, M., Pointer, R.C.: Use of ion chromatography in food and beverage analysis. *FOOD ADDIT CONTAM*, **7**, 455-461 (1990).
18. Cassens, R.G.: Use of sodium nitrite in cured mats today. *FOOD TECHNOL*, **49**, 72-81 (1995).
19. Chou, S.S., Chung, J.C., Hwang, D.F.: A high performance liquid chromatography method for determining nitrate and nitrite levels in vegetables. *J. FOOD DRUG ANAL*, **11**(3), 233-238 (2003).
20. AOAC International.: AOAC Official method of analysis (2000).
21. British standard institution.: Foodstuffs-determination of nitrate and/or nitrite content. General considerations, BS EN 12014-1 (1997).
22. Ministry of food and drug safety (MFDS).: Designation of food additives handbook, Seoul, Korea (2013).
23. International agency for research on cancer (IARC).: Agents classified by the IARC monographs. 1-109 (2014).
24. World health organization.: Toxicological evaluation of certain food additives and food contaminants. WHO FOOD ADDITIVES SERIES NO. 35 (1996).
25. Ministry of food and drug safety (MFDS).: Livestock product in the processing standards and ingredient specifications, Seoul, Korea (2012).
26. AOAC.: Guidelines for single laboratory validation of chemical methods for dietary supplements and botanicals (2002).
27. WHO.: Codex alimentarius commission procedural manual, 21 editions (2013).
28. Elison, S.L.R., Roesslein, M.I., Williams, A.: Quantifying uncertainty in analytical measurement. EURACHEM. london UK. 32094 (2000).
29. Wang, G.F., Satake, M., Horits, K.: Spectrophotometric determination of nitrate and nitrite in water and some fruit samples using column preconcentration. *TALANTA*, **46**(4), 671-678 (1998).