축산식품 오염 살모넬라균의 화학적 제어기술 연구동향

Trends in technologies to control *Salmonella* contamination in animal foods

변계환, 박희대, 하지원, 나경원, 하상도*

Kye-Hwan Byun, Heedae Park, Angela Jiewon Ha, Kyung Won Na and Sang-do Ha*

중앙대학교식품공학부

School of Food Science and Technology, Chung-Ang University, Korea

I. 서론

축산물은 농산물에 비해 미생물 오염에 취약해 부패 및 변질이 용이하고 사료 중 혼입되는 내분비장애물질, 농약, 항생제의 잔류 문제가 발생하기 때문에 안전성에 가장 취약한 식품군이라 볼 수 있다. 그 간 영국산 쇠고기 광우병, 미국산 수입쇠고기 대장균 O157, 벨기에산 수입 돼지고기 다이옥신, 국내 조류인플루엔자(AI), 중국산 분유의 멜라민, 수입 분유 쇳가루 이물, 불량 만두사건, 가금류와 과채류의 살모넬라, 계란 살충제, 원산지와 등급 속이기 등 크고 작은 축산물 관련 사건이 끊임없이 발생해 오고 있다.

수 년 전 미국에서는 살모넬라균에 오염된 계란으로 인해 2,000여명의 식중독 환자가 발생하고 5억5천만 개의 계란이 회수되면서 사회적으로 큰 이슈가 된 적이 있었다. 미국 CDC(질병통제센터)는 1985-1995년간 살모넬라균에 의해 582건의 식중독 사고, 24,058명의 환자 발생, 2,290명이 입원치료를 받았으며, 그 중 70명이 사망했다는 통계를 발표했다. 미국 내 계란 1만개 당 2개가 살모넬라균에 오염되어 있다고 하고, 2010년에도 5-10월 사이 살모넬라에 오염된 계란으로 1,813명의 환자가 발생한 적이 있었다. 이에 2010년 7월부터 5만수 이상 대규모 산란계 양계장에 살모넬라균 검사를 의무화하는 엄격한 관리가 시행되고 있는 상황이다.

우리나라도 마찬가지인데, 과거 급성설사 환자의 대변으로부터 분리된 세균의 양상을 보면 살모넬라 감염증이 꾸준히 증가하고 있다고 한다. 특히 계란의 살모넬라 식중독 위험이 문제시되고 있어 농식품부는 지난 2010년 3월 '계란제품 위생관리 종합대책'을 마련해 계란 유통·판매업 신설, 계란 포장 및 유통기한/생산자 표시 의무화(2011년 4월부터), 사료·산란계 살모넬라 불검출 기준 적용, 계란집하장, 식용란판매업에 대한 HACCP (위해요소중점관리기준) 적용 확대 등을 제시한 바 있다.

그리고 올 9월 우리나라 55개학교에서 2,207명의 살모

* Correspondence to: Sang-Do Ha
School of Food Science & Technology, Chung-Ang University, Ansung 456-756, South Korea.
Tel: 82-31-670-4831 Fax: 82-31-675-4853 E-mail: sangdoha@cau.ac.kr.

넬라 식중독 환자가 발생해 전국을 떠들썩하게 한 적이 있었다. HACCP인증업체인블유원에프엔비가 풀무원 푸드머스를 통해 175개학교 등 총 190 곳에 납품한 '우리밀초코블라썸케익'이원인으로 밝혀졌다. 역학조사 결과 환자 가검물, 학교 보존식, 납품 예정인 완제품, 원료인 난백액에서 모두 유전자 지문 유형까지도 동일한 살모넬라 톰슨균이 검출됐다.

살모넬라균은 전염병균인 장티푸스균(*Salmonella* Typhi), 파라티푸스균(*Salmonella* Paratyphi)과 식중독균인 비티푸스계 살모넬라균(*Salmonella* Typhimurium, *Salmonella* Enteritidis 등)으로 크게 나눌 수 있다. 일반적인 비티푸스계 살모넬라균은 포유동물, 파충류, 조류, 곤충 등 여러 동물의 위장관 내에 존재하여 주로 오심, 구토, 설사 등 위장관염을 일으키며 간혹 심한 복통과 발열(38-39 ℃)을 동반하기도 한다. 이 살모넬라균은 닭, 계란과 관련이 가장 크며, 계란은 산란 과정 중 난관을 지나 총배설강을 통과하면서 닭의 분변 미생물에 오염이 된다. 다행히도 난각, 난백, 난황막 등의 자연 항균기작이 있어 침입한 세균이 신선계란 내에서 쉽게 성장을 하지는 못한다. 그러나 난관 자체에 살모넬라와 같은 식중독 세균이 직접 감염된 경우 난황이 바로 오염되므로 속수무책이다. 이런 과정을 거쳐 살모넬라에 오염된 계란을 충분한 조리과정 없이 섭취할 경우 식중독의 위험이 있으며, 다른 식품을 교차 오염시켜 더욱 위험하다.

식품으로부터 위해미생물의 성장을 저해하는 정균법은 냉장/냉동, 건조, 가스저장 등 물리적 방법과 절임, 보존료 등 화학적 방법이 있다. 그리고 이들을 죽이는 살균법으로는 열처리, 방사선조사, 살균소독제 등이 이용돼 왔다. 이 같은 전통적인 식품 보존법들은 단독 혹은 병합형태로 식품에 처리돼 왔으며, 식품에 오염된 부패균을 억제해 저장기간을 연장하고 위해미생물을 제어함으로써 식품의 안전성을 확보할 수 있었다.

현재 축산물의 미생물학적 안전성 확보를 위해 다양한 물리적, 화학적, 생물학적 비열 가공기술이 연구되고 있다. 물리적인 방법으로 초고압, 고전압 펄스 자기장, 진동 자기장, 방사선조사, 초임계 이산화탄소, 광 펄스, 초음파 등이 있으며, 화학적 방법에는 정균 목적의 보존료와 염소, 과산화수소, 과초산, 오존, 전기분해수, 리소자임(lysozyme) 등 미생물 세포벽 분해효소, 살균소독제 등을 이용하는 살균법이 있다. 그 밖에 미생물을 이용한 발효나 미생물이 생산한 박테리오신(bacteriocin)과 같은 천연항균물질을 이용한 생물학적 방법도 있으나 본 고에서는 화학적 제어법에 한정해 소개하겠다.

II. 본론

가. 보존료

인류의 역사가 시작되면서 음식의 맛과 기능을 향상시키고 저장성을 확보하기 위해 식품첨가물이 사용되어 왔는데, 특히, 생존을 위해 수렵해 놓은 원료식품을 장기간 보존하고자 갖가지 방법을 시도했다. 가열, 건조 등 원시적인 물리적 방법과 소금, 연기(smoke), 아질산염(nitrate) 등 보존료(preservatives)가 간편함 때문에 주로 사용되어 왔다.

그러나 그 간 저장성을 해결해 인류의 기아 해결과 식량공급에 공헌한 보존료는 화학물질이라 독성과 안전성에 대한 재평가를 받으며, 현재는 계륵처럼 취급 받고 있다. 수년 전 비타민음료에서 벤젠(benzene)이 검출되어 떠들썩했던 적이 있었다. 과채음료의 자연균총인 진균류(효모와 곰팡이)를 억제하는 보존료로서 사용된 안식향산나트륨(Na-benzoate)이 비타민 C와 작용하여 벤젠(benzene)을 생성했기 때문이었다.

보존료는 안전성이나 저장성 문제를 일으키는 미생물을 억제하는 "항균제(antimicrobials)"와 화학적 품질저하를 일으키는 산화반응을 저해하는 항산화제(antioxidants)로 나뉜다. 그러나 보존료의 꽃은 역시 항균제인데, 미생물을 죽이는 살균효과나 단순히 생장을 억제하는 정균효과를 갖는다. 항균제는 미생물을 억제하는 물질을 총칭하며, 항생제는 미생물이 생산한 대사산물 중 미생물을 억제하는 물질을 말하므로 항생제가 더 좁은 의미지만, 대중적

으로 같은 의미로 사용된다.

항생제는 1929년 플레밍(Fleming)이 푸른곰팡이인 페니실리움(Penicillium)에서 발견한 물질과 1940년 영국 오스포드대학의 플로리(Florey)와 체인(Chain)에 의해 주사약으로 개발된 페니실린(Penicillin)으로부터 시작된다. 이는 2차대전 당시 인류의 희망으로 부상하면서 20세기 가장 위대한 발견 중 하나로 꼽힌다. 이후, 많은 항생제들이 급속히 개발되었는데, 볼리비아에서 발진티푸스 환자를 완치시킨 클로람페니콜(chloramphenicol), 화이자(Pfizer) 공장부근 흙 속에서 발견된 테라마이신(teramycin), 해변으로 흘러드는 하수 속에서 발견한 "세팔로스포린(cephalosporin)" 등이 유명하다.

이들 항균제는 의료 목적으로 주로 사용되는데, 그 살균 대상에 따라 미생물이면 살균제, 충해(蟲害) 방지면 살충제로 나뉜다. 식품살균제로는 과산화수소(H_2O_2), 표백분, 하이포아염소산, 하이포아염소산나트륨 등이 주로 사용된다. 과산화수소는 국수, 어육연제품 등에 허용되어 있으나 독성문제로 잔존량을 엄격히 규제하고 있다. 그 외 음료에는 표백분이, 식기류 · 가공기계의 살균에는 표백분과 하이포아염소산나트륨이 허용되어 있다. 식품살충제 중에는 피페로닐부톡시드(piperonyl butoxide)가 있는데, 곡류 kg당 0.024 g 이하까지 허용돼 있다.

식품보존료도 대상에 따라 부패세균 등 세균의 발육을 억제시키는 '방부제(防腐劑)'와 곰팡이의 발육을 억제시키는 '방미제(防黴劑)'로 나뉜다. 방부제 중에는 소르빈산류(sorbic acids), 안식향산류(벤조산, benzoic acids)가 가장 널리 사용된다. 방미제 중에는 파라히드록시벤조산에스테르류(일명 paraben)가 간장, 식초, 탄산을 함유하지 않은 청량음료, 과일소스, 과일 및 채소의 표피 등에 허가되어 있고, 프로피온산염은 빵 · 양과자에 허용되고 있다.

식품보존료의 사용은 동전의 양면처럼 이익과 손해를 모두 갖고 있는데, 음식의 부패와 식중독 방지, 식품수급 및 가격의 안정면에서 이익이 크나, 비교적 독성이 강한 물질들이라 인체에 해를 준다는 단점이 있다.

즉 보존료는 미생물의 발육을 억제 또는 살균시키므로 생체에 독성을 주기 때문에 첨가할 대상 식품과 사용량이 엄격히 규제되고 있다. 즉, 보존료는 모든 식품에 첨가되는 것이 아니라 세균성 식중독 등 심각한 미생물 위해가 발생하기 쉬운 햄이나 소시지 등 육류식품, 유통기한 연장을 위한 빵류 등에 주로 첨가되고 있으며, 섭취량과 섭취빈도가 많은 식품에는 허용되지 않는다.

결국 보존료(항균제)는 법적 한도 이내의 소량만을 사용하고 있어 보존료가 첨가된 식품이라도 안전하다. 또한 무한정 오래 보존되는 것이 아니라 부패 도달시간을 한시적으로 연장하는 것에 불과하므로 소비자는 보존료가 첨가된 식품이라 하더라도 유통기한에 주의해야 한다.

최근 소비자의 건강 지향적 성향과 함께 천연물에 대한 요구가 높아지고 있고 합성 보존료가 첨가된 식품의 사용을 꺼리고 있다(Oh et al., 1998). 이와 같은 경향으로 인하여 식품산업계에서도 합성보존제의 사용을 될 수 있는 한 제한하려는 추세이고, 안전성이 확보된 천연항균성 물질을 식품의 보존에 이용하고자 하는 연구가 집중적으로 이루어지고 있다. 천연 항균물질에는 전통적으로 사용해 온 소금, 식초 등 일반 식품 소재뿐만 아니라 동물이나 식물에 천연적으로 존재하는 특정 단백질 및 효소류, 갑각류의 키틴질에서 추출한 키토산, 유기산, 식물의 정유(essential oil) 및 미생물에서 유래된 nisin, ε-polylysine, natamycin 등이 있다(Kim과 Shin, 2003). 이들 중에는 특유의 맛과 냄새, 자극성으로 인하여 식품에 적용하기 위해서는 관능적 측면에서 해결되어야 할 문제가 남아있는 것도 있고, 항균력이 약하거나 항균 스펙트럼이 좁아 아직까지 천연항균제로 개발되어 상품화 된 제품은 극히 일부에 지나지 않고 있다(An, 1999). 다양한 요인들로 인해 천연항균제의 사용이 아직까지는 활발하지 않지만, 합성보존료를 대체할 수 있는 살균제로서 천연항균제의 이용 가능성은 매우 높다고 할 수 있다(조미희 등, 2005).

1) 안식향산(benzoic acid)

안식향산나트륨은 과채음료, 탄산음료, 기타음료 등 일

부 품목에만 허용돼 있다. 최근에는 쇠고기와 돈육을 혼합, 우육포로 둔갑시켜 유통시킨 업체가 행정처분을 받은 사건도 있었다. 문제가 된 돈육혼합 육포는 쇠고기 육포와 달리 냄새가 나고 쉽게 부패되는 특성 때문에 보존료인 안식향산을 첨가했다고 한다. 우리나라에서는 축산물가공품에 그 사용을 금하고 있는 보존료인데, 최고 147 ppm 수준까지 검출되었다.

안식향산(benzoic acid, $C_7H_6O_2$)은 덩굴월귤(cranberry), 서양자두(plum), 말린자두(prune), 계피(cinnamon), 딸기류 열매 등에 천연적으로 존재하며, 그 염인 안식향산나트륨(sodium benzoate)과 함께 식품산업에 사용되는 보존료 중 가장 오랜 역사를 갖고 있다. 안식향산은 값이 싸고 변색을 유발하지 않는 장점이 있으나, 사용 pH 범위가 산성 쪽으로 편중되어 비교적 사용 범위가 좁고 저장 시 맛의 변화를 초래할 수 있는 단점이 있다. 안식향산이 항균활성을 보이는 최적 pH는 소르빈산이나 프로피온산보다 낮은 2~4로서 탄산음료류, 과일 · 채소음료, 오이초절임 등 산성식품의 보존에 적합한 반면 알칼리성에서는 거의 작용하지 않는다.

탄산음료는 탄산가스 자체가 살균효과를 내기 때문에 보존료가 덜 필요하며, 비탄산음료라도 강산성일 때 세균 및 곰팡이가 거의 생육하지 못하나 일부 당을 발효하는 효모가 생육할 수 있어 보존료를 사용하고 있다. 그러나 높은 농도로 사용하면 맛에 영향을 미치므로 파라옥시안식향산에스테르류 또는 아황산염류와 병용하여 사용한다. 안식향산염은 마아가린 제조 시에도 교반(churning)하기 전에 수용액 혼합물 내에 용해된 소금이나 다른 성분과 혼합되어 사용된다.

파라옥시안식향산(p-hydroxybenzoic acid)의 알킬(메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, 헵틸) 에스테르인 "파라옥시안식향산에스테르"는 오래 전부터 화장품과 의약품에 폭넓게 사용되고 있는 항균제다. 식품에 사용된 것은 그 이후의 일이며, 특정 pH(산성)에서만 이용 가능한 안식향산의 단점을 보완하기 위해 사용되었다. 현재 우리나라에서 허용되고 있는 것은 에틸, 부틸, 이소부틸, 이소프로필, 프로필에스테르인데, 일반적으로 항균제로 사용하나 항산화제로도 사용되고 있다.

파라옥시안식향산에스테르는 에스테르종류에 따라 용해도 및 항균효과가 약간씩 차이가 있어 혼합하여 사용하는 경우가 많다. 높은 보존효과와 높은 수용성의 장점을 살리기 위해 미국에서는 파라옥시안식향산프로필과 우리나라에 허용되어 있지 않은 파라옥시안식향산메틸을 혼합하여 사용하는 경우가 많다.

간장에 사용 시, 보통 4~5 %의 수산화나트륨용액에 20~25 %의 부틸에스테르를 녹이고, 약 80 ℃로 가열한 간장에 서서히 첨가한다. 또 수산화나트륨에 녹이는 대신, 프로필렌글리콜로 10 % 용액을 만들어 첨가하면 잘 녹는다. 보통 0.01~0.02 % 정도 첨가하면 간장의 산막효모의 발생이 방지된다.

간장과 마찬가지로 식초에도 안식향산을 첨가하며, 에스테르의 공융혼합물을 첨가하기도 한다. 기타 과일소스 제품의 산량이 초산으로서 1.7 % 전후, 식염농도가 11% 이상인 것은 파라옥시안식향산부틸 0.01 % 이하를 첨가하고 산이 1.0 % 이하, 식염이 6~7 %인 것은 0.02~0.03 % 첨가한다.

수년 전에는 비타민음료에서 벤젠(benzene)이 검출되어 떠들썩했던 적이 있었다. 보존료로 사용된 안식향산나트륨이 원인이었다. 과일음료의 자연 오염균인 진균류(효모와 곰팡이)를 억제하는 보존료로서 사용된 안식향산나트륨이 비타민 C와 작용하여 벤젠을 생성했기 때문이었다. 이런 영향으로 안식향산은 미국에서 GRAS-1 등급으로 매우 안전한 첨가물임에도 불구하고 산업에서 사용을 꺼리고 있는 상황이다.

2) 소르빈산(Ssorbic acid)

소르빈산은 자연치즈, 가공치즈, 버터류 등에 허용된 첨가물로 묵류에는 첨가할 수 없는데, 불법으로 첨가하여 '無방부제'로 허위 표시했던 사건이 있었다.

소르빈산(Sorbic acid, $C_6H_8O_2$)은 치즈, 식육가공품, 잼류 등에 주로 사용되는 항균제로서 살균보다는 정균효과

를 내며, 그 칼륨(K), 칼슘(Ca) 또는 나트륨(Na)염을 소르빈산염이라고 부른다. 세균에도 효과적이나 곰팡이 방지가 주목적이다. 이들 다양한 염류는 식품의 유형별 특징에 따라 제품에 첨가, 침지, 분무, 살포 등의 방법으로 다양하게 사용된다. 자연계에도 블루베리 등에 천연으로 다량 존재하는 물질이다.

치즈, 식육가공품, 된장, 고추장, 염분 8% 이하의 젓갈류, 절임류, 팥 등의 앙금류, 잼류, 건조 과실류, 토마토케첩, 발효음료류, 과실주, 마가린류, 당류가공품 등에 사용한다. 물에 잘 녹는 소르빈산칼륨(potassium sorbate)은 10~20% 의 용액으로 만들어 음료와 오이초절임에 직접 첨가하고, 치즈와 건조과실에는 분무나 침지방식으로 사용한다. 특히 가열처리하는 경우, 소르빈산이 증발하여 항균효과가 저하되므로 가열 후 혼입해야 한다.

소르빈산은 소시지, 햄, 어묵, 음료, 포도주 등의 식품에 주로 사용된다. 소시지나 햄은 케이싱으로 밀봉되고, 가열처리되어 비교적 보존성이 좋은 식품이지만 내열성 포자형성균이 잔존할 우려가 있다. 혐기성균인 *Clostridium*은 내부에서, 호기성균인 *Bacillus*는 표면에서 육질 연화와 부패취를 발생시킨다.

어묵의 경우에도 수분함량 70~75 %로 미생물 생육에 좋은 조건이므로 표면에 *Streptococcus, Leuconostoc, Micrococcus* 등이 번식하여 점액성 물질을 분비하고 부패취를 내며, 때로는 곰팡이가 증식한다.

음료 역시 당 함량이 높아 내당성 곰팡이 또는 효모의 발육이 가능하다. 잼류, 토마토케첩과 같이 당 농도가 높고 pH가 낮은 식품에서는 세균보다는 곰팡이와 내삼투압성 효모에 의해 발효, 변패가 일어날 우려가 있다. 건포도, 말린자두, 무화과와 같은 건조과실은 수분함량이 높아 곰팡이와 효모의 성장을 증가시킨다. 치즈 생산 시에도 곰팡이에 의한 변질과 곰팡이독(mycotoxin) 생성이 가능하며, 소금을 첨가하지 않은 마아가린에도 곰팡이가 증식한다.

포도주 역시 효모의 2차 발효가 문제시 된다. 소르빈산이나 그 염은 0.1 % 가량 포도주나 포도주 재료에 살균과 보존 목적으로 사용된다. 일반적으로 용해도 때문에 염 형태가 많이 사용되며 아황산염류와 병용해 사용된다. 소르빈산염은 저장 중인 효모의 2차 발효를 저해하며 아황산염류는 효소적 및 산화적 변화와 세균성 발효를 방지하는 역할을 한다. 소르빈산염은 0.03 % 이상의 농도에서 포도주 등 과실주의 맛에 영향을 미치기 때문에 0.02 % 이하 사용해야 한다. 그러나 효모로 부풀리는 발효 제빵에는 효모의 활동을 저해하기 때문에 사용할 수 없다.

소르빈산은 미국에서는 Generally Recognized As Safe(GRAS-1) 등급으로 매우 안전한 첨가물이며, 급성독성의 지표인 쥐의 경구투여에 대한 반수치사량(LD_{50})은 7.2~10.5 g이다. 소금이 4 g이고 초산(acetic acid)이 3.1 g이므로 이들 보다는 독성이 2~3배 적고, 11.9 g인 비타민 C, 11.7 g인 구연산보다는 독성이 약간 더 강한 물질이다.

1일섭취허용량(ADI)은 체중 kg당 25 mg/kg인데, 이는 체중 60 kg인 성인이 소르빈산이 함유된 일반적인 50 g 짜리 조미건어포(소르빈산 269 ppm 함유를 가정)를 하루에 111봉지 섭취해야만 ADI를 초과하여 위해성을 초래할 수 있다고 하니 매우 안전한 첨가물이라 볼 수 있다. 식약처에서는 식품첨가물에 대한 소비자의 관심이 매우 크기 때문에 소르빈산에 대한 표시기준을 엄격히 적용하고 있다.

3) 이산화황(sulfur dioxide)

중국산 건표고버섯에서 이산화황이 기준치의 10배 초과 검출되어 폐기처분되고 유통금지 조치가 내려진 사건이 있었다. 또한 대형마트에서 판매중인 표고버섯에서 이산화황이 초과 검출된 적이 있었고, 한국소비자원이 목이, 상황, 영지, 송이 등 수입버섯 60개 제품을 수거 검사한 결과, 35 %에서 최고 18배까지 허용기준을 초과한 이산화황이 검출되었다고 했다. 이산화황의 식품위생법상 기타식품(버섯 등)에서의 허용기준은 30 ppm이다.

이산화황과 이들의 다양한 염류(sulfites)는 오래 전부터 식품에 항균제와 항산화제 두 가지 용도로 폭넓게 사용되었다. 이산화황을 식품에 사용한 가장 오래된 사례는 고

대 로마에서 포도주 제조에 사용한 것이다. 고대 이집트인들과 로마인들은 포도주 제조 시 살균제로서 황을 연소시켜 그 연기를 사용하였는데, 이는 지금의 와인산업에서도 그대로 사용되고 있다.

이산화황(SO_2)은 황(S)과 산소(O_2)의 화합물로서 황이 연소할 때 발생하는 기체인데, 아황산가스, 아황산무수물이라고 한다. 아황산처리는 과채류 건조에 있어서 특히 중요한 공정이다. 이 처리는 19세기에 이르러 식육가공품과 어육가공품에까지 확대되었고, 그 후 광범위하게 식품의 갈변 방지를 위해 사용되고 있다.

이는 아황산(H_2SO_3)이 들어 있어 산성을 띠며, 수분 존재 시 환원성을 갖게 되어 색소를 표백할 수 있다. 천연에는 화산, 온천 등에 존재하며, 황화수소(H_2S)와 반응하여 황을 생성한다. 석유, 석탄 속에 들어 있는 유황화합물의 연소로 인해 대기오염, 산성비, 호수와 늪의 산성화 등의 원인이 되고 있다고 한다. 급성독성으로는 불쾌한 자극성 냄새, 생리적 장애, 압박감 등이 있고, 만성독성으로는 폐렴, 기관지염, 천식, 폐기종 등이 있다.

아황산과 그 염류들은 다른 보존료와 비교해 항균효과가 강하다. 효모, 곰팡이, 세균에 대해 골고루 저해작용을 하지만 특히 세균에 더 강한 면이 있다. 실제로 아황산염류는 초산 · 젖산생성세균, 발효 및 변패효모(fermentation and spoilage yeast), 곰팡이(molds)를 저해하기 위해 과실 · 채소류에 주로 사용된다.

이산화황은 과실, 과즙, 포도주, 소시지, 새우, 오이초절임 등에 오염미생물의 증식을 저해하기 위해 사용되며 전분의 추출과정에도 사용된다. 이산화황은 휘발성이며, 소실되기 쉽고, 식품성분과의 결합에 의하여 불활성화가 용이하다. 또한 티아민 (vitamin B1) 파괴 이외에 다소 부식성이 있고, 고농도 첨가 시 뚜렷한 맛의 차이를 보여 사용에 제한요소가 되고 있다.

와인 제조 시 아황산염의 역할은 특히 중요하다. 이산화황 수용액은 장비를 살균하는데도 사용되며 곰팡이, 세균, 효모의 생장을 저해하기 위해 와인의 원료인 포도즙에 첨가된다. 사용되는 이산화황의 농도는 포도의 청결도, 숙성도, pH, 온도, 당농도 등에 따라 달라지지만 보통 50~100 ppm 정도가 사용된다. 산도가 낮고 통상적인 온도에서 제조된 포도즙에는 40~50 ppm 정도의 이산화황이 요구되며, 산도가 높은 경우에는 30~40 ppm 정도의 양이면 충분하다. 서유럽 국가처럼 높은 온도에서 제조된 포도즙의 경우라도 최고 200 ppm을 넘지는 않는다.

기타 이산화황은 가공, 저장과정에서 효소반응과 발효를 막기 위해서 전분제품과 과실류가공품에 사용되며, 곰팡이의 발육을 막기 위해 오이절임류에도 사용된다. 이렇듯 이산화황은 보존료의 조건인 “항균”, “항산화” 두 가지 모두의 특성을 갖고 아주 폭넓게 사용되어 왔으나, 안전성 문제로 최근 그 용도가 점점 줄고 있는 추세다.

4) 프로피온산(Propionic acid)

프로피온산과 그 염류가 항균효과가 있다는 사실은 오래 전부터 널리 알려져 왔다. 1938년 이전 빵 및 케이크류에 발생하는 로프(rope, 변패)에 대해 유기산류가 효과적이라고 알려져 있음에도 불구하고 이 때 처음으로 프로피온산을 빵 및 케이크류에 사용하였다. 1930년대 말부터 미국에서 빵의 보존을 위해 폭넓게 사용하기 시작하였으며, 치즈 보존에도 어느 정도 사용하였다. 그 이후로 다른 국가에서도 이 보존료를 빵 및 케이크류에 널리 사용하고 있다.

프로피온산과 그 염류를 사용하는 것은 일차적으로는 곰팡이의 생육을 방지하기 위한 것이며 그 예로 치즈의 곰팡이 번식 저해가 있다. 또한 빵의 “로프”를 발생시키는 *Bacillus mesentericus*에 특히 효과적이다. 프로피온산나트륨은 *Saccharomyces cerevisiae*, *Sarcina lutea*, *Proteus vulgaris*, *Lactobacillus plantanum*, *Torula* 그리고 *Saccharomyces ellipsoideus* 등의 생육을 저해한다.

프로피온산나트륨과 프로피온산칼슘은 빵 및 케이크류에 사용될 수 있다. 그러나 나트륨염을 사용할 경우 나트륨에 의한 염기성 때문에 빵효모의 활성저해가 일어나서 효모의 기능을 저하시키므로 가능한 한 가지의 칼슘염

을 사용하는 것이 좋다. 하지만 팽창제를 사용하는 생과자인 경우에는 나트륨염을 사용하는 것이 좋다. 왜냐하면 칼슘염의 Ca^{2+}이 팽창제의 탄산수소나트륨과 상호작용하여 불용성 탄산칼슘를 형성하여 이산화탄소 발생을 억제하므로 팽창제 본래의 기능을 상실하게 만들기 때문이다. 따라서 칼슘과 염을 형성할 수 있는 식품성분이 함유된 경우에는 나트륨염을 사용하는 것이 바람직하다. 그러나 칼슘형은 영양강화 기능을 동시에 가지고 있는 장점이 있다.

대부분의 곰팡이는 굽는 과정에서 열에 의해 파괴되기 때문에 빵 및 케이크류의 오염은 굽는 과정 후에 일어나고 미생물의 성장은 습한 상태의 포장 속에서 왕성해진다. 높은 저장온도는 이 과정을 활성화시킨다. 0.2 %(basis total dough weight)의 프로피온산염을 함유한 빵을 포장된 것과 포장되지 않은 것 모두 실온에서 8일 동안 곰팡이의 번식을 볼 수 없었으나 보존료가 함유되지 않은 빵은 낮은 온도에서도 4일 만에 곰팡이를 볼 수 있었으며, 보다 높은 온도에서도 4일 내에 곰팡이가 나타났다. 0.188 %의 프로피온산칼슘이 pH 5.8 이상의 빵에서 로프를 저해하는데 효과적이며 pH 5.6에서는 0.15 %의 농도가 효과적인 저해작용을 나타내었다.

프로피온산염은 곰팡이를 저해하지만 대부분의 효모에는 해를 끼치지 않으므로 로프 생성방지제로서 적당하다. 이들은 제품의 색, 맛, 부피, 또는 굽는 시간 등을 변화시키지 않는다. 미생물의 성장은 온도가 높으면 촉진되기 때문에 프로피온산염의 사용량은 계절에 따라 차이가 있다.

5) 아질산염 [Nitrites (NO_2)/ Nitrates (NO_3)]

소시지와 햄의 보존성을 더욱 더 증가시키기 위해 노력하면서 소금, 훈연에다가 다양한 첨가물까지 사용하게 되었다. 특히, 고기의 부산물에는 나쁜 냄새와 맛이 있어 이들을 마스킹함으로써 맛과 향을 향상시키고, 육질의 색을 선홍색으로 보이기 위해 아질산염을 첨가하게 되었다.

2011년 4월 25일 중국에서 길거리 판매 치킨을 먹고 1세 여자 아기가 사망한 사건이 발생했다. 놀랍게도 사망원인은 아질산염 중독으로 밝혀졌다. 잇따라 중국 영유아 3명이 아질산염 우유중독으로 사망하는 사고가 발생해 충격을 더해 주고 있다. 아질산염은 자연계, 특히 식물체 중에 널리 분포해 있는데, 그 함유량은 질산염에 비해서는 훨씬 적다. 시금치, 쑥갓, 그린아스파라거스, 청고추, 떡잎무우(1~15 ppm) 등의 함유량이 높은 편이다.

아질산염이란 식품산업에서는 아질산나트륨 또는 아질산칼륨을 말한다. 질산나트륨을 납과 함께 녹여서 만든 무색의 결정이며, 염료의 제조, 식품첨가물, 의약품 등으로 쓰인다. 특히, 햄, 소시지, 이크라(ikura) 등에 색소를 고정시키기 위해서 이용되는데, 가열조리 후 선홍색 유지에 도움을 준다. 우리나라에서는 법적으로 발색제로 허용되어 있으며, 미국 등지에서는 보툴리눔(botulinum)이라는 *Clostridium botulinum*균이 생산하는 독소 생성을 억제하는 보존료로서도 사용된다. 19세기 초 독일에서 잘못 보관된 소시지 식중독으로 한 번에 200명 이상이 목숨을 잃는 사건이 발생함에 따라 보존료의 사용이 필요하게 되었던 것이다.

아질산염을 육제품에 사용하기 시작한 것은 기원전 9세기경 호메로스의 시에 그 사용이 최초로 기술되어 있으며 고대 로마시대에도 사용한 기록이 있다. 1581년 독일의 Rumpolt가 쓴 '소시지 제조법'에 염지의 발색에 관한 서술이 있으며 1758년 독일 과학잡지에 염지이론이 소개되었다. 또 1891년 Polenska의 아질산염작용기작이 발표된 것을 시작으로 본격적으로 연구되어 왔다.

아질산나트륨과 질산나트륨은 국제기구인 JECFA (FAO/WHO합동식품첨가물전문가위원회)에서 안전성을 평가하여, 일일섭취허용량(acceptable daily intake, ADI)이 설정되어 있다. 또한 CODEX(국제식품규격위원회), EU, 미국 및 일본 등 국제적으로 사용되고 있는 식품첨가물이다. 우리나라는 아질산나트륨(Sodium nitrite) 사용을 식육가공품(포장육, 식육추출가공품, 식용우지, 식용돈지 제외) 및 고래고기제품 kg당 최대 0.07 g까지 허용하고 있고 어육소시지에는 0.05 g, 명란젓 및 연어알젓에는 0.005 g까지 하용하고 있다.

아질산염은 육류의 아민(amine)과 반응하여 니트로사

민(nitirosamine)이라는 발암성 논란 물질을 만든다고 알려져 있으며, 미국 농무성(USDA)에서는 사용량을 줄이도록 권고하는 등 위해성이 논란이 뜨거운 물질이다. 이 물질이 체 내에 흡수되면 혈액 내 적혈구 산소 운반능력을 떨어뜨려 산소부족 증세를 일으키는데, 0.3 g 이상 섭취 시 중독을 일으키고 심하면 사망에 이를 수 있다. 반수치사량(LD50)은 쥐의 체중 kg당 180 mg인데, 농약인 DDT(150 mg/kg)와 비슷한 독성이며, 니코틴(24 mg/kg), 청산가리(10 mg)에 비해서는 독성이 약 10배 정도 약하다.

2005년 한국보건산업진흥원의 위해성평가 결과, 국민들은 평균적으로 ADI 대비 6.8 %의 아질산염을 섭취하고 있어 국민 대부분은 안전한 것으로 나타났다. 그러나 일부 어린이들이 극단적으로 과다하게(매끼 마다 육제품섭취) 섭취하는 경우에는 ADI 안전수준을 초과할 수 있다고 한다. 따라서 어린이 및 노약자와 같은 취약집단이 아질산이 함유된 가공식품을 과다 섭취할 경우, 첨가물의 위험에 심각하게 노출되는 것이기 때문에 아질산염 함유 가공식품을 과다하게 먹는 것을 주의하여야 한다.

6) 스모킹(훈연, Wood smoke)

스모킹(훈연)한 소시지, 햄, 연어가 인기를 더해 가고 있다. 향이 좋고 보존효과가 탁월해 옛날부터 사용해 왔었는데, 화학보존료가 개발되기 시작한 20세기 중반부터 퇴조하기 시작했다. 최근 네추럴, 웰빙 분위기에 힘입어 다시 관심을 받기 시작했었으나 연기 속 벤조피렌(benzopyrene), 벤즈안트라신(benzanthracene) 등 발암성 물질의 존재가 부각되면서 스모킹식품에 대한 논란이 커지고 있다. Smoking(훈연법)은 식품에 연기를 쬐어 특유의 향과 보존성을 증가시켜 주는 가공법을 말한다. 특히, 목재를 연소시켜 만든 연기 속 항균 및 항산화성분을 식품표면에 흡착시켜 건조와 함께 저장성을 향상시킨다.

스모킹은 가장 오래된 식품보존법의 하나로, 불을 조리에 활용한 직후 발견한 것으로 보인다. 일부 문화권에서는 특히 많이 사용했는데, 스칸디나비아와 북아메리카의 훈연생선, 유럽과 미국의 훈연 햄 등이 유명하다. 고대로 부터 고기를 보존하기 위해 건조, 염장, 스모킹의 세 가지 방법을 주로 사용했다. 특히, 이 방법은 온도와 습도가 높은 독일, 폴란드, 러시아 등 북유럽 지역에서 육류를 저장하는데 적합해 이 지역을 중심으로 스모킹 소시지가 발달됐다. 그리스에서는 기원전 10세기경부터 고기 보관을 위해 스모킹하거나 소금에 절여 왔다는 기록이 있다.

태워서 발생하는 연기는 불완전연소에 의해서 생기는 물질의 혼합물이며 수증기, 미세입자 등 200종 이상의 성분이 포함된 것으로 알려져 있다. 연기 중 스모킹효과를 내는 중요한 성분으로는 페놀, 유기산, 알코올, 카보닐 화합물, 탄화수소 등이 있다.

이 중 페놀류, 포름알데하이드 및 유기산은 항균성이 있어 미생물의 증식을 억제한다. 페놀성분과 알데하이드의 상호작용에 의해서 미생물의 내부 침입을 방지하고, 훈연색을 나타내고 스모킹제품 특유의 향미를 갖게 한다. 스모킹된 육가공 제품들이 높은 지방함량에도 불구하고 잘 산화되지 않고 변질되지 않는 이유는 연기성분 중 페놀화합물이 강한 항산화성을 갖기 때문이다. 훈연식품의 향미를 좋게 하는 성분으로는 알데하이드류와 케톤(keton) 등의 화합물이 있고, 알코올도 항균력과 함께 다른 휘발성분의 운반 역할을 해 스모크향을 강하게 한다.

가문비나무, 소나무(침엽송)와 같이 목질이 무른 나무는 빨리 타버려 연기 발생시간이 짧아 훈연제로 부적합하다. 훈연재는 단단한 나무의 원목을 조각내어 절편(chip)이나 톱밥의 형태로 사용하는데, 히코리(hickory, 미국산 호두과) 톱밥이 가장 유명하다. 스모킹은 햄, 소시지, 베이컨 등의 육류와 청어, 고등어, 정어리, 꽁치, 연어 등 어류에 많이 이용된다. 향이 좋고 보존력을 높여줘 식량 확보에 중요한 역할을 하고 있지만 연기 중 포함된 독성물질의 안전성 문제가 발목을 잡고 있다.

나. 화학적 살균소독제

일반적으로 식품에 허용되고 있는 화학적 살균 · 소독제는 다음 표1과 같다.

표 1

품목	정의
에탄올제제	– 유효성분으로 에탄올 함유
염화–N–데실–N,N–디메틸–1–데칸아미늄 제제	– 유효성분으로 염화–N–데실–N,N–디메틸–1–데칸아미늄
염화알킬(C_{12}–C_{18})벤질 디메틸 암모늄 제제	– 유효성분으로 염화알킬(C_{12}–C_{18})벤질디메틸암모늄 또는 염화알킬(C_{12}–C_{18})벤질디메틸 암모늄에 염화–n–알킬(C_{12}–C_{14})디메틸에틸벤질암모늄, 염화–n–알킬(C_{12}–C_{18})디메틸 에틸벤질암모늄, 염화디–n–알킬(C_8–C_{10})디메틸암모늄, 폴리(헥사메틸렌비구아니드)하이드로클로라이드를 1종 이상 함유
이염화이소시아눌산나트륨 제제	– 유효성분으로 이염화이소시아눌산나트륨 함유 – 이염화이소시아눌산나트륨이수화물을 함유하는 것도 포함
차아염소산나트륨 제제	– 유효성분으로 차아염소산나트륨 함유 – 식염수를 전기분해의 방법으로 얻어지는 것도 포함
차아염소산수	– 염산 또는 식염수를 전기분해의 방법으로 얻어지는 것 – 유효성분으로 차아염소산을 함유하는 수용액 – 강산성 차아염소산수, 약산성 차아염소산수, 미산성 차아염소산수 포함
폴리(헥사메틸렌비구아니드)하이드로클로라이드 제제	– 유효성분으로 폴리(헥사메틸렌비구아니드)하이드로클로라이드, 또는 폴리(헥사메틸렌비구아니드)하이드로클로라이드에 염화디–n–알킬(C_8–C_{10})디메틸암모늄함유
과산화수소 제제	– 유효성분으로 과산화수소 함유
과산화초산 제제	– 과산화수소 및 초산을 반응하여 얻어지는 것으로, 유효성분으로 과산화초산, 과산화수소 및 초산 함유 – 과산화수소, 초산 및 옥탄산을 반응하여 얻어지는 것으로, 유효성분으로 과산화초산, 과산화옥탄산, 과산화수소, 옥탄산 및 초산 함유
구연산 제제	– 유효성분으로 구연산 함유
요오드 제제	– 유효성분으로 요오드 함유
이산화염소 제제	– 과산화수소, 아염소산, 아염소나트륨, 염산, 염소, 염소산나트륨, 차아염소산, 차아염소산나트륨, 치오황산나트륨 또는 황산을 1종 이상 반응하여 얻어지는 것 – 유효성분으로 이산화염소 함유
젖산 제제	– 유효성분으로 젖산 함유

1) 염소(Chlorine)

식품산업 현장에서는 위해미생물을 제어하기 위해 다양한 방법이 활용되고 있다. 물리적, 화학적 및 생물학적 방법이 사용되고 있는데, 저렴하고 편리한 식품첨가물, 살균제, 소독제 등을 이용하는 화학적 방법이 가장 많이 사용되고 있다. 국내에서 법적으로 허용되어 식품에 직접 사용할 수 있는 화학적 살균제는 차아염소산나트륨, 차아염소산수(hypocholours acid water), 오존수, 이산화염소수 등이 있다. 일본에서는 식품산업체 대부분이 살균세정제를 사용하고 있는데, 알코올계와 염소계 제품이 가장 많이 사용되고 있다. 우리나라도 식품공장, 급식소, 레스토랑 등에서 식품과 기구 등의 살균에 대부분 염소계를 사용하고 있다.

가장 오래된 대표적인 화학적 살균소독제인 염소는 음용수의 정수처리나 환경 소독, 생식품 소독 등에 널리 사용되고 있으며, 우리나라에서는 락스의 주 원료로 잘 알려져 있다. 염소의 가장 기본적인 형태는 염소가스(Cl_2)다. 1774년 스위스 화학자 Scheele에 의해 발견된 염소는 1825년 프랑스에서 공중보건의 목적으로 차아염소산칼슘과 차아염소산염의 형태로 사용되기 시작하였으며, 이후 농업이나 축산업 등 다양한 분야에 이용되었다.

특히 영국 화학자 Dakin이 1차 세계대전 중 감염된 창상의 소독을 위하여 Dakin's solution, 즉 차아염소산나트륨 용액(sodium hypochlorite solution, 0.4~0.5 %)

을 사용하면서 염소계 화합물이 살균소독제로서 가치를 인정받기 시작하였다. 그러나 차아염소산나트륨이 pH, 온도, 유기물, 빛 등에 불안정하고, 트리할로메탄(trihalomethane, THM)과 같은 발암성 물질을 형성한다는 문제가 제기되고 있어 그 안전성을 검토 중에 있고, 많은 소비자들이 사용을 망설이고 있다.

이산화염소와 오존은 차아염소산나트륨의 단점을 해결할 수 있는 대체 성분으로 국내에서도 2007년부터 과일과 야채 등의 살균을 목적으로 사용이 허가되어 있다. 현재 국내 단체급식소에서는 신선농산물의 소독법으로 유효염소농도 100 ppm에서 5분간 사용하는 것을 권장하고 있다. 1811년 영국 화학자 Davey는 염소산나트륨(sodium chlorate, $NaClO_3$)에 염산을 반응시켜 발생한 황록색 가스인 이산화염소를 발견하고 Euchlorine이라 명명하였다. 1944년 미국에서 나이아가라 폭포에서 이미 · 이취 및 살균을 목적으로 최초로 상업적으로 사용되었다. 이산화염소는 강력한 산화제로서 빛에 매우 불안정하고 대기 중 농도가 10 % 이상이면 열에 의해 폭발할 수 있는 위험성을 가지고 있다. 또한 휘발성이 있는 라디칼 형태의 가스라 저장이나 운반할 수가 없어 사용 장소에서 장치로 직접 제조하여 사용해야만 했으나 4-5년 전 스웨덴 라이프크린社에서 안정화 기술을 개발해 현재 병에 담긴 보틀링 형태의 이산화염소 제품이 출시되고 있고 국산 제품도 몇 종류 출시되고 있다.

이산화염소는 미국의 경우 2차 식품첨가물(Secondary food additive)로 규정되어 있어 과실 · 채소류나 가금류의 살균 · 소독에 직접 사용이 가능하다. 또한, 미 환경청(EPA)에서는 음용수의 정수처리 시 발암물질인 THM을 생성하지 않기 때문에 이산화염소를 안전한 살균소독제로 권장하고 있으며, 2004년 탄저균 테러로 폐쇄된 미국 의원회관의 살균 · 소독에 사용한 적도 있다. 일본에서 이산화염소는 식품첨가물로 지정되어 있지만, 소맥분 처리제로서의 사용만 허가되고 있다.

염소는 이렇듯 오랜 역사를 갖고 있는 대표적 화학적 살균소독제다. 환경 중 불안정하고, 독성물질을 형성하긴 하나, 그 양이 미미하여 인체 위해를 주지는 않는다. 특히, 강한 휘발성으로 식품 처리 시 금방 사라지므로 가공공장에서 염소처리 후 판매 매장으로 운반된 식품에는 잔류하지 않는다.

또한 살균공정이 없는 신선편의채소, 과일 등 생식품의 경우, 염소 소독을 하지 않을 경우, 식중독 미생물의 오염을 제거할 수단이 없어 더욱 심각한 인체의 위해를 야기할 수 있다. 염소소독을 사용할까 말까 망설이는 식품제조 및 조리자는 지금이라도 사용하는 편이 더 이익임을 명심해야 한다.

2) 오존(ozone, O_3)

오존은 산소(O_2)가 방전에 의해 산소원자(O) 1개가 더해지면서 자연적으로 발생한다. 그러나 인위적으로 발생시키기 위해 산소에 물리, 화학적인 자극으로 에너지를 가해 오존으로 변화시키는 무성 방전 방법, 전해법, 광화학반응법, 방사선조사법, 고주파 전계법이 있다. 산업적으로는 무성 방전 방법이 에너지 효율성, 성능의 안정성, 조작 및 제어의 편리성으로 가장 널리 이용되고 있다. 오존은 산화작용을 통해 미생물들을 불활성화 시키고 무해한 산소로 분해되어 식품 산업에서 유용하게 사용될 수 있는 잠재성이 높은 항균 물질이라고 할 수 있다. 오존 가스는 공기 중에서 지속성이 짧아 대부분은 이를 물에 녹인 오존수 형태로 이용한다. 불소 다음으로 산화력이 높아 유 · 무기물 등과 높은 반응성을 가지고, 살균, 탈취, 탈색 효과가 있다.

오존에 의한 살균 작용은 주로 당단백질, 당지질, 트립토판 등으로 구성된 미생물의 세포막을 공격함으로써 시작된다. 이렇게 오존이 세포 내부로 침투하여 각종 호흡관련 효소(respiratory enzyme), 불포화지방산(unsaturated fatty acid), 단백질(protein)과 핵산(nucleic acid), 포자(spore) 등의 구성 요소들을 산화시키며, 세포막의 투과도가 증가하면서 세균의 사멸 속도가 가속화되고 결국 세포 용해가 일어난다. 열이나 외부 요소로부터 안정한 세포의 특정한 구조인 spore도 오존에 의해 불활성화 된다는 것이 증명되었다(Foegeding, 1985).

오존 살균법은 다른 가공법에 비해 초기 설비비가 저렴하고 식품의 표면뿐만 아니라 조직 내부까지 살균할 수 있어 효과가 높다. 또 오존 자체가 매우 불안한 상태의 고에너지 분자로서 반감기가 짧기 때문에 처리 후 자연적으로 무해한 산소로 분해되어 잔존에 대한 우려가 없다. 또한 세균에 의해 생성된 이취를 제거할 수 있고, 비교적 낮은 농도에서 높은 살균 효과가 나타나며, 과일 수확 후 저장기간을 연장시킬 수 있다. 그러나 오존을 고농도로 사용할 경우 탈색되거나 원치 않는 이취가 생성될 수 있다(Rice et al., 1982). 오존 살균법은 수십 년 전부터 유럽 등지에서 상하수도 관리와 음용수 정화에 이용되어 왔으며, 국내에서는 주로 폐수 처리에 이용되어 왔다. 최근에 수족관, 공기청정기, 식품 저장고 등의 다양한 범주에서 오존을 이용하는 사례가 늘고 있다. 오존수는 과채류를 비롯한 육류, 가금류, 유제품과 같이 다양한 식품에 존재하는 세균, 바이러스, 효모 등 식품 관련 미생물에 대해 효과가 높으며, 이중에서도 그램 양성세균 보다는 그램 음성세균이 유기물의 유무에 따라 더 민감한 것으로 보고되었다(Restanio et al., 1995). 오존의 살균력은 이미 오래전부터 연구되었지만 안전성 문제가 확증되지 않아 오존 살균법의 사용은 제한적이었다. 하지만 1997년 미국 FDA에 의해 GRAS(generally recognized as safe)로 안전성을 인정받은 이후 식품 분야에 대한 사용이 증가하고 있다(Graham, 1997). 현재 고농도의 오존을 발생시키는 장치가 없다는 기술적인 문제와 안전하고 적절한 관리가 이루어지지 않고 있다는 관리상의 문제로 인해 산업화에 어려움을 겪고 있다. 오존이 현재 식품의 살균 공정에 직접 이용되고 있는 사례는 적지만 오존을 이용한 식품 살균에 대한 다양한 연구 사례들이 보고되어 그 이용 가능성을 높이고 있다. 또한 단독 처리 시 뿐만 아니라 다른 항균 물질들과 병행 처리할 경우 상승효과를 나타낼 수 있어 더욱 유용하게 사용될 수 있다.

하지만 오존은 매우 불안정한 상태의 물질로 그 효과에 비해 직접적인 식품에의 적용은 아직 조심스러운 것이 사실이다. 위험에 대한 약간의 가능성에도 유의해야 하고 작업장 내 환기시설 설치를 철저히 해야 하며, 보다 근본적인 해결 방법으로는 식품에 직접 적용할 수 있도록 활발한 연구를 진행하는 것이 중요하다.

3) 전기분해수(electrolyzed water)

전기분해수는 수용액 상태에서 양이온과 음이온으로 분리되는 염 성분과 물을 전기 분해시켜 얻은 산성 이온수와 알칼리 이온수를 의미한다. 보통 염화나트륨(NaCl) 수용액을 넣고 격막을 경계로 한 쪽에는 양극판을 반대쪽에는 음극판을 설치하여 양극 측에서는 수산 이온(OH^-)과 염소 이온(Cl^-) 등의 음이온이 많이 포함된 알칼리전해수를, 음극 측에서는 수소 이온(H^+)과 나트륨 이온(Na^+) 등의 양이온이 많이 포함된 산성전해수를 얻을 수 있다. 산성전해수의 살균 작용 기작은 정확히 밝혀지지 않았으나, 일반적으로 식품 표면에 있는 미생물에 흡착, 확산하여 축적 농도가 높아지면서 미생물 세포 성분과 화학반응을 일으켜 정상적인 기능과 대사 작용을 저해하여 미생물을 불활성화 시키는 것으로 알려져 있다. 산성 전해수에 존재하는 유효성분들의 작용을 보면 차아염소산(HClO)은 불안정하여 공기 중에 노출되면 급속히 분해되어 미생물과 결합한 후 세포 구성 물질을 파괴시키거나 세포 대사 작용을 불활성화 시키고 여분은 유리염소(Cl_2)와 산소(O_2)로 방출된다. 염소는 세균 세포벽의 합성을 저해하거나 세포막의 아미노기를 공격하여 변성시키고, 유리산소는 미생물의 세포벽과 조직을 산화시켜 파괴하며, 수소 이온은 pH를 낮춰 균의 성장을 지연시키거나 사멸시킨다(Kim et al., 2000). 전기분해수는 광범위한 항균 스펙트럼을 가지며 빠르게 살균력을 나타내어 유용한 살균법이라고 할 수 있으며, 특히 산성전해수는 낮은 pH와 높은 산화환원전위 때문에 강한 살균력을 가지고 있다(Len et al., 2000). 다른 살균법에 비해 상대적으로 사용 방법이 간단하며 이취나 특정 색을 유발하지 않는 것 또한 장점이다(White, 1999). 미생물이나 유기물과 접촉하여 살균효과를 발휘한 다음 염소나 산소와 같은 휘발성 기체와 물로 전환되어, 일반적으로 사용되는 화학적 살균소독제와는 달리 물

자체의 오염을 유발하지 않으며 인체에 해가 없다. 또한 일반적인 화학물질 처리는 일부 잔류 미생물이 스스로 적응하여 내성 등 생존 방어기전을 만들 위험이 있는 반면, 이 방법은 미생물이나 유기물과 접촉한 후 빛에 노출되면 순간적으로 분해되기 때문에 사멸되지 않은 균이 내성을 획득할 조건이 형성되기 쉽지 않다. 최근에는 각종 기능수를 이용한 수처리 방법에 대한 관심이 증대하면서 식품 가공 분야를 중심으로 식물 재배, 의약 등에 대한 전기분해수의 광범위한 응용이 시도되고 있다(Wullaert, 1997). 일본에서는 딸기 출하 직전에 산성전해수를 분무하여 유통기한을 연장시키거나, 병원에서 손의 소독이나 의료도구 세정용으로 사용하는 등 의료현장, 농작물 재배, 식품공업의 현장위생관리 등에 널리 활용되고 있으며, 식품의 가공이나 보존을 위한 채소류의 표면 살균, 양념류의 살균, 깐밤의 저장성 향상 등에 활용하기 위한 연구가 보고되고 있다. 2002년 일본에서는 식품에 직접 전기분해수를 이용해도 된다고 허가하였으며 소독용으로서 후생성의 승인을 받은 상태이다. 산성전해수는 1996년 손세척용 의료용구로서 허가된 이래 각종 독성 및 안전성 연구 결과를 바탕으로 2002년 차아염소산수로서 강산성전해수와 약산성전해수가 식품첨가물로서 지정되었다. 전기분해수는 유효성분 중 염소를 포함하고 있어 염소의 살균 효과를 가지면서도 고농도가 아니라 염소 처리에 비해 상대적으로 위험성이 적고, 다른 성분들의 효과와 상승작용을 일으켜 현 과채류 살균체제의 대안으로 적합하다고 볼 수 있다. 하지만 산성전해수 생성 시 발생하는 기체 성분인 염소 가스 등은 미생물 뿐 아니라 인간의 단백질이나 세포 등에도 유해할 수 있으므로 환기 시설을 제대로 갖춰야 하며, 효과의 유지를 위해 정기적인 관리가 필요하다.

4) 구연산(citric acid)

산미료는 식품에 신맛을 내기 위해 사용하는 식품첨가물로 구연산, 아세트산, 말산, 푸마르산, 글루코노델타락톤 등이 있다. 이들은 신맛 외에 향미료이기도 하며 pH를 조절함으로써 완충제 또는 보존료 역할을 해 가공식품에 널리 사용되고 있다. 그 중에서도 구연산(拘椽酸)은 상쾌한 신맛을 더해주는 유기산으로 자연에서는 감귤류에 많이 존재한다. 구연산은 처음에는 상업적으로 레몬으로부터 추출, 제조됐고, 1920년대 이후에는 진균을 이용한 당발효를 통해 대량 생산됐다. 이는 미생물의 생육억제, 청량감과 상큼한 맛 전달, 피로회복, 산화방지 등 많은 기능을 갖고 있어 식품가공에서 매우 중요하게 대접받고 있다.

구연산은 백색의 결정 또는 분말로, 냄새가 없고, 강한 산미를 가진다. 결정물과 무수물이 있어 결정구연산과 무수구연산으로 나뉜다. 결정구연산은 청량음료, 혼성주, 캔디, 젤리, 잼, 빙과, 통조림 등의 산성조미료 및 식용유의 산패방지제로 사용되며, 무수구연산은 분말주스, 가루발포주스, 분말샤벳, 분말켓첩, 츄잉껌 등 수분함량이 적은 식품이나 가루식품의 산미료로 사용된다. 구연산은 미국, EU를 포함 우리나라에서도 식품에 직접 사용되는 식품첨가물 이외에 기구 등의 살균소독제로 널리 사용되고 있다. 식기류나 도마, 칼 등의 조리기구 살균 · 소독 목적 이외에 음료용 PET병, 유리병, 금속캔 등의 용기 · 포장의 살균 · 소독 목적에도 사용 가능하다.

생물 세포 내 미토콘드리아에서 일어나는 가장 보편적인 물질대사 주요 경로인 TCA cycle(Tricarboxylic Acid Cycle, 크레브스사이클, 구연산사이클)을 보면 인간이 포도당을 섭취해 에너지(ATP)를 생성하는 과정에서 구연산이 생성된다. 즉, 구연산은 인체 대사과정에서 자연스럽게 생성되므로 다른 첨가물보다 상대적으로 인체에 안전하다고 볼 수 있다.

구연산의 쥐를 대상으로 한 반수치사량(LD_{50})은 체중 kg당 11.7 g으로 비타민C(11.9 g/kg)와 비슷한 독성을 가진다. 또한 GRAS-1에 속하는 물질이며, 일일섭취허용량(ADI)을 별도로 제한하지 않을 정도로 안전한 물질이다. 식품첨가물로 사용되는 구연산은 일반적으로 식품에 0.001~1 % 정도 밖에 첨가되지 않으므로 식품을 통한 구연산 섭취의 위해성은 무시해도 된다는 것이다.

단, 구연산이 첨가된 음료 섭취 시 주의할 점은 치아(齒牙)다. 특히, 치아의 범랑질을 상하게 할 수 있는데, pH

5.5 이하 환경에서 치아의 범랑질이 손상되기 시작한다. 소량의 구연산 첨가만으로도 pH 2~3 정도의 산성상태를 유도할 수 있어 구연산 섭취 후에는 치아 건강을 위해 바로 양치를 하거나 음료를 마실 때는 빨대를 사용하는 것이 좋다. 또한 다량복용 시 낮은 산도에 의한 위장장애를 일으킬 수 있어 주의가 필요하다.

5) 요오드 (Iodine)

2011년 3월 11일, 일본에서 대규모 쓰나미로 인해 후쿠시마 원자력발전소가 폭발했다. 사건 당시 엄청난 양의 요오드, 세슘과 같은 방사성물질이 누출됐고, 아직도 계속 바다로 침출수가 쏟아져 들어가고 있다고 한다. 전 세계가 방사능 두려움에 떨고 있고 일본산 수산물은 누구도 거들떠보지 않고 있다. 일본과 가까이 위치한 우리나라는 직접적 영향을 받고 있어 상황이 심각하다. 요오드(iodine, I)는 원자번호 53번의 할로겐족 원소로 체내 대사를 조절하는 갑상선(甲狀腺) 호르몬인 티록신(T4)과 트리요오드티로닌(T3)의 구성성분이 되는 필수 무기질이다. 요오드는 금속 같은 검보라색 바늘모양의 고체로 존재하며, 자극성 기체로 승화하면 보라색을 띤다. 이는 지각 암석에 0.3~0.6 ppm 들어 있는데, 존재량 순서로 대략 60번째다.

서양에서는 요오드를 첨가한 식탁염(iodized salt)과 식용유(iodized oil)를 판매하고 있다. 또한 미국에서 판매되고 있는 식용소금(table salt)에는 요오드 첨가가 허용되며, 그 함유 여부를 반드시 표시하고 있다. 또한 요오드는 식품첨가물 외 소독제로도 사용된다. 대표적인 요오드계 소독제는 요오드팅크(tincture of iodine), 루골요오드 용액(Lugol's iodine), 포비돈요오드(povidone iodine) 등이 잘 알려져 있다. 요오드 화합물은 화학반응 및 분석용 시약, 촉매, 의약품, 염료, X-선촬영 조영제, 사진필름 광감제, 인공구름 형성제 등 다양하게 사용되고 있다. 특히, 금속의 정제와 LCD 등에 들어가는 편광필름에도 사용되며, 요오드화합물을 제조하는데도 사용된다. 식품첨가물인 요오드칼륨(KI)은 방사성 요오드(^{131}I)에 오염됐을 때 해독제로 사용돼 일본 후쿠시마 원전 폭발사고 후 일본 약국에서 동이 났었으며, 우리나라 약국에서도 난리가 난 적이 있었다. 이렇듯 요오드를 포함한 많은 방사성 동위원소들은 의학적으로 중요하게 이용된다.

우리 몸에 꼭 필요한 좋은 요오드와 전 세계가 걱정하고 있는 나쁜 방사능요오드의 차이는 동위원소(isotope)에 있다. 요오드(I)는 30종 이상의 동위원소를 갖고 있는데, 가장 안정한 것은 ^{127}I이며, 우리 몸에 꼭 필요하다. 그러나 원전 폭발사고 혹은 핵폭탄실험 과정에서 생성되는 것은 ^{129}I와 ^{131}I인데, 이 중 ^{131}I이 더 많이 생성된다. 방사성 요오드는 우라늄-235(U235)의 핵분열로 생성된다. 우라늄-235는 1935년 캐나다 물리학자인 뎀스터가 발견했고, 1942년 미국 시카고대학에서 연쇄반응에 성공했다. 1945년 미군 폭격기로 일본 히로시마에 투하돼 제2차 세계대전을 끝내는데 활용된 것이 바로 이 우라늄-235다.

방사성 요오드는 붕괴하면서 β선을 주로 방출한다. 이 β선은 세포에 침투해 변형을 일으켜 암을 유발하며, 그 선량이 아주 큰 경우에는 세포를 바로 죽일 수도 있다. 방사능물질 누출사고 등 고농도의 방사성 요오드에 노출되면 요오드의 20~30 % 정도는 갑상선에 축적되고 방사성 요오드가 방출하는 β선을 쪼인 갑상선 세포들은 나중에 암으로 발전하게 된다.

III. 결론 및 요약

본 고에서는 현재 주로 활용되고 있는 축산물의 살모넬라균 제어를 위한 화학적 제어법에 대해서 살펴보았다. 전 세계적으로 축산물의 미생물학적 안전성 확보를 위해 다양한 물리적, 화학적, 생물학적 가공기술이 연구 또는 실용화되고 있다. 이 중 화학적 방법에는 정균 목적의 보존료와 염소, 과산화수소, 과초산, 구연산, 요오드, 오존, 전기분해수, 살균소독제 등을 이용하는 살균법이 있다. 그 밖에 미생물을 이용한 발효나 미생물이 생산한 박테리오신(bacteriocin)과 같은 천연항균물질을 이용하거나 리소

자임(lysozyme) 등 미생물 세포벽 분해효소를 이용한 생물학적 방법이 최근 활발하게 연구되고 있다. 본문 중 설명된 화학적 제어법은 대부분 식품첨가물로 허용돼 식품산업에 활발히 이용되고 있지만, 가열과 방사선조사를 제외한 대부분의 물리적 살균법과 개량된 미생물이 생산하는 효소, 박테이오파지 등 생물학적 식품보존법들은 법적, 제도적, 환경적 제약으로 인해 아직까지 그 이용이 제한되고 있는 형편이다. 하지만, 전통적인 식품보존법에 비해 비가열 등 새로운 방법들은 효율성이나 안전성, 품질면에서 많은 장점을 갖고 있어 머지않은 장래에는 이러한 새로운 기술들이 시장과 규제의 벽을 넘어 식품산업에 폭넓게 이용될 수 있을 것으로 기대된다.

IV. 감사의 글

본 연구는 2018년도 식품의약품안전처 용역연구개발과제(18162축산선525)의 연구개발비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. An, B.J. 1999. The material of natural anti-bacterial agents for the food preservative. *J. Kor. Soc. Food. Sci. Nutr.* 4(2): 5-16
2. Cho, I.H., Moon, I.Y., Lee, H.K. and Zoh, K.D. 2001. Photocatalytic disinfection of *E. coli* using continuous TiO_2/UV and TiO_2/natural solar light system. *Journal of Kor. Society of Environmental engineers*. 23(7): 1219-1229
3. Davidson, P.M. and Post, L.S. 1983. Naturally occurring and miscellaneous food antimicrobials. In Antimicobials in foods. Branen, A. L. and Davidson, P. M. (Eds.), Marcel Dekker, Inc., New York. p. 371
4. Foegeding, P.M. 1985. Ozone inactivation of *Bacillus* and *Clostridium* spore populations and the importance of the spore coat to resistance. *Food Microbiology*. 2: 123-134.
5. Graham, D.M. 1997. Use of ozone for food processing. *Food Technology*. 51: 72-75
6. Joo, H.K., Jeon, M.S. and Lee,T.K. 1999. Photocatalysts; theory and its application. *J. of Kor. Society of Environmental engineers*. 21(6): 1231-1240
7. Horie, Y., Kimura, K., Ida, M., Yosida, Y. and Ohki, K. 1991. Jam preparation by pressurization. *Nippon Nogeikagaku Kaishi*. 65(6): 975-980
8. Kim, C., Hung, Y.C., Brackett, R.E. 2000. Efficacy of electrolyzed oxidizing(EO) and chemically modified water on different types of foodborne pathogens. *Int. J. Food Microbiol*. 61: 199-207
9. Kim, Y.S. and Shin, D.H. 2003. Researches on the volatile antimicrobial compounds from edible plants and their food application. *Kor. J. Food Sci. Technol.* 35(2): 159-165
10. Len, S.V., Hung Y.C., Erickson, M.C. and Kim, C. 2000. Ultraviolet spectrophotometric characterization and bactericidal properties of electrolyzed oxidizing water as influenced by amperage and pH. *J. of Food Protection*. 63: 1534-1537
11. Lewis, R.J. 1989. Their regulatory status their use by the food industry. In Food additives handbook, Robert, W. D. (Ed.), Nostrand Reinhold, New York. p. 3-27
12. Oh, D.W., Ham, S.S. and Park, B.K. 1998. Antimicrobial activities of natural medicinal herbs on the food spoilage or foodborne disease microorganisms. *Kor. J. Food Sci. Technol.* 30(4): 957-963
13. Restanio, L., Frampton, E. Hemphill, J. and Palnikar, P. 1995. Efficacy of Ozonated water against various food related microorganisms. *Appl. Environ. Microbiol*. 61: 3471-3475
14. Rice£—R.G., Farquhar,b W. and Bollyky, L.J. 1982. Review of the application of ozone for increasing storage time for perishable foods. *Ozone Sci. Eng*. 4: 147-163
15. Sibel, R. 2003. Natural antimicrobials for the minimal processing of foods. Sibel, R. (Ed.). Woodhead Publishing Limited, Cambridge, UK.
16. White, G.C. 1999. Chemistry of Chlorination. In Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants, 4th ed. John Wiley & Sons, New York, Chapter 4, pp 212-287
17. WHO. 1981. Wholesomeness of irradiated food. Report of a Joint FAO/IAEA/WHO Expert Committee. Technical Report Series 659
18. Wullaert, R.A., 1997. Electrolysis Ionization Technology in the United States. 4th Annual Functional Water Symposium. Tokyo, Japan.
19. 조미희, 배은경, 하상도, 박지용. 2005. 천연항균제의 식품산업에의 응용. *식품과학과 산업* 38(2): 36-45