

## 소고기 분쇄육의 냉장 중 품질에 미치는 항산화제의 효과

김 병 숙 · \*이 영 은\*

전북과학대학 호텔조리영양계열 식품영양전공  
\*원광대학교 생활과학부 식품영양학전공 · 생활자원개발연구소

### Effect of Antioxidant on Quality of Ground Beef during the Refrigeration Storage

Byung-Sook Kim and \*Young-Eun Lee\*

Dept. of Hotel Culinary Arts & Nutrition, Jeonbuk Science College, Jeongeup 580-712, Korea  
\*Dept. of Food and Nutrition · Institute for Better Living, Wonkwang University, Iksan 570-749, Korea

#### Abstract

The objective of this study was to evaluate their effects as the meat antioxidant and on the antioxidant enzymes like superoxide dismutase(SOD) and catalase during the refrigeration storage of ground beef, respectively. Ground beef loin was treated by three natural antioxidants(pycnogenol, catechin,  $\alpha$ -tocopherol) and the synthetic antioxidant(BHT) at the level of 0.01%(w/w) of total fat. Samples were refrigerated at 4~6°C for 3, 5, 7 and 10 days to evaluate the color and the pH as the quality parameters, TBA value and fatty acid composition as the parameters of lipid peroxidation, and the activities of SOD and catalase. This study showed that catechin and pycnogenol were excellent in terms of meat color, pH and delaying lipid peroxidation and also maintained the activity of *in vivo* SOD and catalase better than  $\alpha$ -tocopherol and BHT. These results suggested that the duration of the refrigeration of ground beef may be prolonged up to 10 days in catechin and pycnogenol treated ones in terms of the lipid peroxidation, but 5 days of refrigeration will be more adequate if considering the microbial safety as food, too.

Key words: superoxide dismutase(SOD), catalase, pycnogenol, catechin,  $\alpha$ -tocopherol

#### 서 론

식육제품을 포함한 지질 성분의 저장 및 가공 중에 발생하는 산패는 “비정상적인 냄새와 맛을 갖게 되는 상태”로 오랫동안 정의되어 왔다. 산패의 원인은 지질 성분이 주변의 특유한 냄새나 맛을 가진 성분을 흡수하거나, 그로 인한 오염, 식용유지나 지방질 성분의 가수분해 및 자동 산화에 의해 발생되는 것으로 알려져 있다(Forss DA 1969; 김동훈 1994). 그 중에서 지질 식품의 가공 및 저장기간 동안 질적 저하를 발생시키는 산패의 가장 중요한 원인의 하나는 지질의 과산화이다(Park & Addis 1987). 특히 조리된 상태의 냉장 및 냉동 즉석 지방 식품에서 지질 과산화의 발생 정도는 더욱 증가되어 제

품들의 저장수명을 결정하는 주된 원인이 된다(Igene 등 1979; Pearson & Fray 1983). 지질의 과산화는 온도, 광선, 산소, 금속 및 수분과 같은 여러 개시인자에 기본적으로 의존하므로, 이들 제 요인을 조절함으로써 일차적으로 지질 과산화 방지를 고려해 볼 수 있다(Coulter BR 1988; Schuler P 1990). 즉, 금속이온이나 기타 내적 인자를 제거하는 방법(Minotti & Aust 1987), 저장온도를 낮추고 자외선을 비롯한 광선을 가능한 차단하는 등 외적인자를 최소화하는 방법(Scott D 1958), 저장 및 가공 중 산소를 가능한 제거하고 적절한 포장용기를 사용하는 방법(Scott D 1958) 등이다. 그러나 산화에 대한 완벽하고 근본적인 항산화 기술 및 과산화반응의 조절은 사실상 거의 불가능하며, 현재까지는 금속제거제나 각종 항산화제 등

\* Corresponding author: Young-Eun Lee, Dept. of Food and Nutrition · Institute for Better Living, Wonkwang University, Iksan 570-749, Korea. Tel: +82-63-850-6896, Fax: +82-63-850-6077, E-mail: yelee@wku.ac.kr

에 의존하고 있다(Privett & Blank 1962; Houlihan & Ho 1985).

지질 식품에 대한 항산화제로는 BHA(butylated hydroxyanisole) · BHT(butylated hydroxytoluene) · TBHQ(tertiary butylated-hydroxyquinone) · PG(propyl gallate) · EDTA(ethylenediaminetetraacetic acid) · citrate 등의 합성항산화제가 있다. 그러나 이러한 합성항산화제는 높은 항산화 효과 및 경제성으로 널리 이용되어 왔음에도 불구하고, 거의 모두가 발암성 및 인체 독성을 가지는 것으로 보고(Choe & Yang 1982)되고 있어 안전성에 대한 우려 등으로 인해 대부분 사용에 규제를 받고 있다. 따라서 인체에 무해한 천연항산화제에 대한 관심이 고조되면서(Houlihan & Ho 1985; Schuler P 1990), 그에 대한 연구가 절실히 요구되고 있는 실정이다. 여러 연구보고(Giese J 1996; Frankel EN 1996)에 의하면 천연물 중에는 여러 종류의 항산화 기능을 갖는 물질을 함유하고 있는 것으로 알려져 있으며, 이들 항산화 물질은 주로 식물체에 존재한다. 특히 최근에는 이들 항산화 기능을 갖는 물질들 중에서 tocopherol · ascorbic acid · carotenoids와 chlorophylls · 함황아미노산 및 아미노산 유도체 · glutathione · 갈변물질과 flavonoids를 비롯한 페놀 화합물 등이 관심의 대상이 되고 있다(Schuler P 1990).

생명체의 경우에는 프리라디칼(free radical)에 의한 손상으로부터 자신을 보호할 수 있는 여러 가지 방어기전을 가지고 있는데, 프리라디칼의 손상에 대한 방어제로는 superoxide dismutase(SOD) · catalase · peroxidase 등의 항산화효소(Fridovich I 1982; Amstad 등 1991)와 ceruloplasmmin · lactoferrin · transferrin · albumin 등 비효소계 항산화단백질 및 glutathione · tocopherol ·  $\beta$ -carotene · ascorbic acid · uric acid · bilirubin 등 비단백질 항산화 물질이 있어서 프리라디칼의 산화적 손상으로부터 세포를 보호하고 있다(Freeman & Crapo 1982; Meister & Anderson 1983).

SOD는 Mann & Keilin(1939)에 의해 소의 적혈구에서 발견된 이후 ( $O_2^-$ ) 두 분자를  $O_2$ 와 과산화수소( $H_2O_2$ , hydrogen peroxide)로 전환시키는 반응( $O_2^- + O_2^- + 2H^+ \rightarrow H_2O_2 + O_2$ )을 촉매하는 생체 내 제1의 항산화효소로서 발암원과 종양의 형성의 억제(Yim 등 1993) · 염증(Pentron 등 1980) · 노화 조절(Heichlen & Brown 1987) 등의 생물학적 역할에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.

Catalase는 Loew O(1901)에 의해 발견된 항산화효소로서, 과산화수소를  $H_2O$ 와  $O_2$ 로 변화시키는 작용을 하며, peroxidase는 환원제의 도움을 받아 과산화수소를  $H_2O$ 로 전환시키는 작용을 한다(Fridovich I 1986). 이와 같은 항산화효소의 생체 내에서의 항산화 작용 및 효과에 관하여 많이 알려져 있는 반면, 식품과 관련된 보고는 SOD의 유사활성검색(Park 등 1995; Kim & Son 1996; Hong 등 1998) 외에 거의 없으며, catalase의 활성에 대하여는 전무한 상태이다.

육류식품은 세포막 내부에 있는 고도로 불포화된 인지질 층에서 시작된 지질과산화로 근육식품에서 기인하는 바람직한 풍미, 육미 및 육색 등의 손실을 초래하여 품질에 영향을 미치는 중요한 요인이 된다. 또한 열과 산소가 지방 산화를 촉진하는 인자이므로 육류의 냉장 저장 및 가열 · 재가열 중 저장 등으로 인한 지질 과산화와 이를 효과적으로 억제시키는 여러 항산화제에 대한 연구들이 국내 · 외에서 활발하다.

생고기의 산화와 관련된 국내의 보고로는 저장 중 산화(Park 등 1988) 및 전자선에 의한 저장 중 산화(Lee 등 1998)가 있으며, 산화를 지연시키기 위한 방법으로 진공포장법(Kim 등 1996) 및 소목추출물(Lee 등 2000), 마늘(Byun 등 2001) 등의 천연 항산화제 처리에 대한 연구가 활발하다. 또한 국외에서는 저장 중 산화(Rhee 등 1996) 및 전자선 및 방사선 등에 의한 산화(Brewer & Harbers 1991; Davis DL 1995; Ahn 등 1998)에 관한 연구가 활발하며, 최근에는 합성 항산화제의 체내 독성이 문제(Branen 1974)가 되면서 천연 항산화제의 검색 및 효과의 비교(Frankel EN 1996; Chen 등 1999) 등에 관한 연구가 활발하다. 그러나 대부분의 연구가 육류의 산화를 효과적으로 방지함으로써 저장의 연장에 중점을 두고는 있으나, 육류에 존재하는 항산화효소의 활성의 변화와 관련된 보고는 거의 없는 실정이다. 따라서 본 연구는 최근 섭취량이 증가되고 있는 육류 중에서 소고기의 등심 분쇄육을 시료로 하여 천연항산화제인 pycnogenol, catechin 및  $\alpha$ -tocopherol과 합성항산화제인 BHT를 처리한 후 냉장 저장에 따른 색도 및 pH와 같은 품질 특성, TBA 값 및 지방산 조성을 통한 지질의 과산화 및 SOD와 catalase와 같은 항산화효소의 활성에 미치는 영향을 알아보고자 한다.

## 재료 및 방법

### 1. 실험 재료 및 시료 제조

항산화제는 Horphag Research(USA)로부터 pycnogenol, catechin,  $\alpha$ -tocopherol과 BHT는 Sigma사(USA)로부터 구입하여 사용하였으며, 에틸알코올[EtOH, 99.9%(v/v)]은 30%(v/v, D.W) 농도로 희석하여 사용하였다.

소고기는 도살 후 1일 숙성시킨 한우 황소의 등심부위를 정육점에서 구입하여 항산화제 처리가 되기 전까지 진공포장한 후 냉장 보관하였다.

시료는 meat chopper(D5810 Scharfen, Germany)로 3회 세절하여 균질화하였으며, 각 항산화제들은 시료가 함유한 지방 함량의 0.01%(w/w)를 취한 후 시료 중량의 0.5%(v/w)에 해당하는 에틸알코올에 용해하여 첨가하였다. 각 혼합액은 시료에 가하여 5분 동안 균질화하였다. 대조군은 에틸알코올 첨가한 군과 무첨가군의 두 군으로 한 후 에틸알코올 첨가로 인한 변화가 없음을 검증한 후 무첨가군을 대조군으로 하였다.

## 2. 실험 방법

### 1) 일반성분

수분, 조회분, 조단백 및 조지방은 AOAC 법(1991)에 준하였고, 탄수화물은 수분, 단백질, 지방, 회분의 함량(%)을 합산하여 100%로부터의 차이값으로 구하였다(신효선 1994).

### 2) 색도

색도는 Chromameter(CR-200 Minolta, Japan)를 이용하여 겉표면의 측정부위를 달리하여 명도(L; lightness), 적색도(a; redness) 및 황색도(b; yellowness)를 각각 3회 반복 측정하였으며, 사용한 표준 백색판의 L, a, b 값은 각각 97.18, -0.12, +1.97이었다.

### 3) pH

시료 중량의 5배의 증류수를 가하여 희석한 후 균질기(Ultra-Turtax T25, Germany)를 이용하여 30초 동안 균질화하고 원심분리(VS-15000 CFN II, Korea)한 후, pH meter(Beckman, USA)를 이용하여 상층액의 pH를 측정하였다.

### 4) TBA 값

지질의 산화 정도는 Ohkawa의 방법(1979)에 준하여 TBA 측정법에 따라 UV-spectrophotometer(HP8452A Hewlett Packard, USA)를 이용하여 532 nm에서 흡광도를 측정하였다. TBA 값은 최종 nmol 값에 희석배수를 곱하여 MDA mg/kg sample을 구하였다.

### 5) 지방산

지방산은 식품공전(2002)에 준하여 분석하였다. 지방산은 일정량의 시료를 시험관에 넣어 추출용매로 iso-octane를 넣고 교반하여 24시간 방치 후 추출하였다. 추출된 각 지방산은 Table 1과 같은 조건에서 Gas Chromatography(6890 series Hewlett Packard, USA)로 분석하였다.

**Table 1. Operating condition of GC for analysis of fatty acid**

Column	HP-Innowax 320 (30 m×0.32 mm×0.5 m, ID)
Detector	FID
Detector temperature	300 °C
Oven temperature	280 °C
Carrier gas	N <sub>2</sub> gas(99.99%)
Constant pressure	11.2 psi
Split ratio	30:1

## 6) SOD 활성도

### (1) 단백질 추출

Lowry 등(1951)의 방법에 따라 균질기를 사용하여 균질화하였다. 균질액은 4°C, 4,000 rpm으로 30분간 원심분리하여 상층액(세포질분획)을 취한 후 순수분리를 위해 4°C, 16,000 rpm으로 10분간 다시 원심 분리한 후 상층액을 취하여 단백질정량을 위한 추출액으로 준비하였다.

### (2) 단백질 정량

Bradford M(1976)의 방법에 따라 Bio-Rad kit(Bio-Rad Lab, USA)를 이용하여 UV-spectrophotometer(Hewlett Packard, USA) 595 nm에서 각 시료의 단백질을 비색정량하였다.

### (3) 활성도 측정

Superoxide radical에 의해 환원되는 cytochrome C가 SOD에 의해 억제되는 것을 이용하여 측정하는 McCord와 Fridovich (1969)의 방법에 따라 UV-spectrophotometer를 이용하여 측정하였으며, SOD 활성은 첨가된 cytochrome C의 환원을 50% 저해하는 양을 1 unit으로 계산하였다.

## 7) Catalase 활성도

단백질 추출과 정량은 SOD 활성도 측정 시와 동일한 방법으로 행하였다.

활성도 측정은 식품 내에 존재하는 catalase가 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 산화를 억제시키는 것을 이용한 Beers & Sizer(2000)의 방법에 따라 UV-spectrophotometer로 240 nm에서 측정하였으며, 1 unit는 1분당 1 M의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 분해시키는 catalase의 양으로 하였다.

## 3. 통계처리

본 실험을 통해 얻은 자료는 SPSS 13.0 program을 이용하였다. 처리군의 결과와 각 항산화제의 변화 추이를 검정하기 위해 각 처리군의 결과로부터 당일(0일)의 결과를 뺀 변화값에 대하여 평균과 표준편차를 구하였고, 평균 간의 유의성은 분산분석 및 Duncan의 다중범위검정(Duncan's multiple range test)을 이용하여 검정하였다(성내경 2000).

## 결과 및 고찰

### 1. 일반성분 및 무기질

#### 1) 일반성분

소고기 분쇄육의 수분, 조회분, 조단백질, 조지방 및 탄수화물의 함량은 Table 2에 제시하였다.

**Table 2. Proximate composition of ground beef loin (%)**

Composition	Contents
Moisture	56.62±0.63
Ash	0.55±0.05
Protein	11.71±0.11
Fat	30.57±0.09
Carbohydrate	0.55±0.70

Mean±SEM of 3 measurements.

수분은 56.62%, 조회분 0.55%, 조단백질 11.71%, 조지방 30.57% 및 탄수화물은 0.55%였다. 이러한 결과는 식품성분표 7차 개정판의 보고(2007)인 수분 67.4%, 조회분 1.0%, 조단백질 20.1%, 조지방 11.33% 및 탄수화물 0.2%와 차이가 있는데, 본 실험은 지방질의 과산화에 대한 연구를 목적으로 하므로 도축한 후 가시적 지방을 제거하지 않고 그대로 사용했기 때문이다.

## 2) 색도

저장 기간에 따른 색도는 Table 3에 나타내었다.

명도는 항산화제에 따라 대체로 저장 기간이 길어짐에 따라서 밝아지는 양상을 보였다. 처리 당일에는 항산화제 첨가에 따른 유의적인 차이가 없이 대조군의 명도인 50.29와 비슷한 수준인 49.83~50.94로 나타났다. 이는 Chen 등(1999)이 돼지고기에 항산화제를 첨가한 직후부터 명도가 증가했다는 보고와는 시기의 차이를 보이나, 본 실험에서는 저장 3일째부터는 명도가 유의적으로 증가하여 밝아졌다( $p<0.05$ ). Chen 등(1999)은 고기를 저장하는 동안 산화가 진행됨에 따라 생성된 프리라디칼들이 고기의 헴(heme) 분자들과 작용하여 명도를 증가시킨다고 보고한 바 있으며, 본 실험에서도 저장 기간이 길어질수록 산화가 진행되면서 명도를 증가시킨 결과로 생각된다. 특히 pycnogenol 처리군은 저장 중 대조군보다 명도가 증가되었으며, catechin 처리군의 경우 명도의 변화가 매우 적어 산화가 억제된 결과로서 생각할 수 있으나, 육류의 저장 중 산화의 진행과 명도와는 거의 무관하다는 보고들(MacDougall DB 1982; Bhattacharya 등 1988)이 있으므로 단언하기는 어렵다.

적색도는 저장 초기인 3일째까지 증가하였으나 5일 이후부터는 pycnogenol과 catechin 처리군을 제외한 모든 처리군에서 유의적으로 낮아져서 적색도가 감소하는 양상을 보였

**Table 3. Color L, a and b values of ground beef treated with different antioxidants during refrigeration**

Color values	Storage days	Control	Pycnogenol	$\alpha$ -Tocopherol	Catechin	BHT	F-value
L	0	<sup>A</sup> 50.29±0.28	<sup>A</sup> 49.83±0.47	<sup>A</sup> 50.00±0.16	<sup>A</sup> 50.76±0.32	<sup>A</sup> 50.94±0.64	1.38
	3	<sup>B</sup> 52.31±0.15 <sup>ab</sup>	<sup>B</sup> 53.39±0.50 <sup>b</sup>	<sup>A</sup> 50.79±0.53 <sup>a</sup>	<sup>AB</sup> 51.51±0.48 <sup>a</sup>	<sup>A</sup> 50.99±0.51 <sup>a</sup>	5.44*
	5	<sup>C</sup> 53.27±0.71	<sup>B</sup> 53.06±0.61	<sup>B</sup> 52.41±0.21	<sup>BC</sup> 52.44±0.09	<sup>A</sup> 52.12±1.12	0.54
	7	<sup>D</sup> 54.48±0.93 <sup>c</sup>	<sup>B</sup> 52.18±0.43 <sup>ab</sup>	<sup>B</sup> 53.52±0.61 <sup>bc</sup>	<sup>AB</sup> 51.52±0.47 <sup>a</sup>	<sup>AB</sup> 52.76±0.18 <sup>abc</sup>	3.95*
	10	<sup>BC</sup> 53.43±0.26 <sup>ab</sup>	<sup>C</sup> 55.76±0.68 <sup>c</sup>	<sup>C</sup> 55.50±0.58 <sup>c</sup>	<sup>C</sup> 53.04±0.26 <sup>a</sup>	<sup>B</sup> 54.56±0.20 <sup>bc</sup>	7.53**
	F-value	8.14**	15.56***	22.43***	6.29*	5.60**	
a	0	<sup>B</sup> 13.64±0.26	<sup>B</sup> 14.66±0.46	<sup>B</sup> 13.52±0.50	<sup>B</sup> 14.24±0.51	<sup>B</sup> 13.21±0.29	1.98
	3	<sup>C</sup> 15.49±0.90 <sup>a</sup>	<sup>C</sup> 16.05±0.28 <sup>a</sup>	<sup>C</sup> 15.30±0.02 <sup>a</sup>	<sup>C</sup> 18.94±0.42 <sup>b</sup>	<sup>C</sup> 14.60±0.33 <sup>a</sup>	12.16***
	5	<sup>B</sup> 12.95±0.06 <sup>a</sup>	<sup>D</sup> 17.44±0.20 <sup>c</sup>	<sup>C</sup> 14.76±0.13 <sup>b</sup>	<sup>D</sup> 20.64±0.09 <sup>d</sup>	<sup>B</sup> 13.43±0.53 <sup>a</sup>	70.89***
	7	<sup>A</sup> 8.81±0.04 <sup>a</sup>	<sup>BC</sup> 15.15±0.21 <sup>d</sup>	<sup>B</sup> 13.49±0.35 <sup>c</sup>	<sup>D</sup> 21.52±0.19 <sup>c</sup>	<sup>B</sup> 12.32±0.24 <sup>b</sup>	416.06***
	10	<sup>B</sup> 13.07±0.02 <sup>c</sup>	<sup>A</sup> 8.85±0.52 <sup>ab</sup>	<sup>A</sup> 8.18±0.11 <sup>a</sup>	<sup>A</sup> 9.47±0.24 <sup>b</sup>	<sup>A</sup> 8.09±0.40 <sup>a</sup>	42.37***
	F-value	24.05***	83.63***	99.94***	238.90***	45.69***	
b	0	<sup>A</sup> 10.47±0.23 <sup>a</sup>	11.34±0.32 <sup>b</sup>	<sup>A</sup> 10.30±0.27 <sup>a</sup>	<sup>A</sup> 11.01±0.20 <sup>ab</sup>	<sup>A</sup> 11.34±0.18 <sup>b</sup>	3.88*
	3	<sup>BC</sup> 12.41±0.69	12.44±0.30	<sup>B</sup> 12.03±0.24	<sup>B</sup> 12.85±0.33	<sup>A</sup> 11.81±0.07	1.11
	5	<sup>C</sup> 12.67±0.28	12.80±0.25	<sup>BC</sup> 12.69±0.21	<sup>B</sup> 13.19±0.11	<sup>A</sup> 12.16±0.50	1.52
	7	<sup>C</sup> 13.00±0.56	12.50±0.22	<sup>BC</sup> 12.43±0.69	<sup>B</sup> 13.20±0.16	<sup>A</sup> 11.97±0.20	1.30
	10	<sup>AB</sup> 11.07±0.33 <sup>a</sup>	12.62±0.52 <sup>b</sup>	<sup>C</sup> 13.48±0.45 <sup>b</sup>	<sup>B</sup> 12.63±0.24 <sup>b</sup>	<sup>B</sup> 13.38±0.64 <sup>b</sup>	4.46*
	F-value	5.78*	2.89	8.19**	16.85***	3.88*	

Mean±SEM of 3 measurements, <sup>A-D</sup> Different letters within a column are significantly different by Duncan's multiple range test( $p<0.05$ ),

<sup>a-d</sup> Different letters within a row are significantly different by Duncan's multiple range test( $p<0.05$ ), \* $p<0.05$ , \*\* $p<0.01$  and \*\*\* $p<0.001$ .

다. 처리 당일에는 항산화제 첨가에 따른 유의적인 차이가 없이 대조군의 적색도인 13.64와 비슷한 13.21~14.66로 나타났다. 이는 김 등(1996)이 진공 포장 상태에서 측정된 19.91과는 큰 차이를 보이나, 시료의 분쇄 처리 과정이나 포장 방법의 차이에 따라 다르게 나타날 수 있다고 생각된다. 고기의 저장 중 산화가 진행됨에 따라 적색도와 높은 부의 상관관계를 가지며, 적색도가 약간씩 감소된다는 보고(Brewer & Harbers 1991; Chen 등 1999)와 같았으며, 항산화제 처리군들의 산화가 대조군에 비하여 억제됨으로써 적색도 감소율이 적게 나타난 것으로 생각된다. 그러나 본 실험에서는 합성항산화제인 BHT 처리군의 경우 저장 중 적색도 유지에 거의 효과가 없었으며, catechin 및 pycnogenol 처리군의 경우 적색도는 일정 기간까지 증가하여 더 붉어지는 경향을 보였는데, 그 원인으로 catechin과 pycnogenol의 구조인 polyphenol이 공기 중에 산화하여 *o*-hydroquinone이 되어(권용주 2001) 적색도가 증가하여 나타난 결과로 생각된다.

황색도는 저장기간이 길어짐에 따라서 대체로 증가하는 양상을 보였으나 그다지 큰 변화는 없었으며, 이는 Chen 등(1999)의 보고와 같은 결과이다.

소고기의 색은 소비자가 신선도를 결정하는데 가장 중요하게 작용하고 있으며, 대체로 밝은 선홍색을 선호한다(Lynch 등 1986). 고기의 색은 80~90%가 myoglobin의 화학적 상태에 따라서 결정이 되며(Han 등 1994), 나머지 10~20%가 잔유 hemoglobin과 cytochrome C 효소의 존재에서 오는 것으로 알려져 있다(Lynch 등 1986; 김 등 1998). 고기의 색은 주로 저장기간에 따라서 영향을 받으며(Ledward & MacFarlane 1971), 신선한 고기의 육색소인 적자색의 myoglobin이 공기 중에서 산화되어 소비자가 가장 선호하는 선홍색의 oxymyoglobin이 되나, 저장기간이 길어짐에 따라 미생물의 증식으로 산소 분압이 낮아져서 생성된 프리라디칼이 헴철과 결합함으로써 갈색을 가진 metmyoglobin을 형성하게 됨으로써(Larkritz 등 1995) 명도에는 큰 영향을 주지 않지만 적색도가 감소한다는 보고가 있다(Decker & Welch 1990). 또한 생성된 metmyoglobin

은 과산화수소와 반응하여 지질산화를 개시하거나 촉매한다(황 등 1980). 따라서 본 실험의 결과 소고기를 분쇄하여 저장할 경우 대조군은 5일 이후의 명도 및 적색도의 변화가 매우 컸으나, 항산화제 처리를 함으로써 7일까지 적색도의 변화를 줄일 수 있음이 확인되었다.

### 3) pH

저장기간에 따른 pH는 Table 4에 나타내었다.

pH는 항산화제에 따라 대체로 저장 5일째까지 감소하다가 7일 이후 증가하는 경향을 나타냈다. 처리 당일에는 항산화제 첨가에 따른 유의적인 차이가 없이 대조군의 pH인 5.83과 비슷한 수준인 5.85~5.87로 나타났다. 이는 김 등(1996)이 소고기의 저장 초기에 측정된 pH인 5.61보다 약간 높은 수치로 나타났다. 한편, 저장 7일 때에는 항산화제 처리군보다 대조군의 pH가 5.54로 가장 높았으며( $p < 0.001$ ), 저장 10일째에도 항산화제 처리군의 pH 5.62~5.70와 비교하여 대조군의 pH가 5.93으로 매우 높았다( $p < 0.001$ ).

고기의 pH는 육색, 조직감, 보수성 및 미생물 오염 등과 관련이 있으며, 일반적으로 pH가 높아지면 보수성을 증진시키고, 육색이 짙어지며, 거친 조직감을 보이며 미생물의 성장에 용이한 환경을 제공한다고 한다(김 등 1998). 또한 고기의 저장 중 pH의 저하에 대하여 도살 후 근육은 산소의 공급이 중단되면서 근 세포가 혐기 상태로 되며, 혐기적 해당작용의 결과, 젖산(lactic acid) 또는 피루브산(pyruvic acid)을 생성하게 됨으로써 근육의 pH는 낮아지고, 근육 내에 축적된 ATP가 ATPase에 의하여 분해되는 과정에서 무기인산이 pH를 저하시키며(황 등 1980; Paneras & Bloukas 1988), 또한 *Lactobacilli*의 작용과 근육조직으로부터의 CO<sub>2</sub>의 해리가 pH 감소에 영향을 준다는 보고(Bendall JR 1978)도 있다. 본 실험의 결과에서는 저장 5일째까지는 모든 처리군들이 혐기적 해당작용과 미생물에 의한 pH의 감소를 크게 억제하지는 못했지만, 항산화제 처리군이 대조군에 비하여 pH의 유지에 효과가 있었으며, 특히 catechin 처리군의 pH의 변화율이 가장 적어 효과적

Table 4. pH of ground beef treated with different antioxidants during refrigeration

Storage days	Control	Pycnogenol	$\alpha$ -Tocopherolol	Catechin	BHT	F-value
0	<sup>D</sup> 5.83±0.01	<sup>E</sup> 5.85±0.00	<sup>E</sup> 5.86±0.00	<sup>A</sup> 5.87±0.00	<sup>E</sup> 5.86±0.01	3.14
3	<sup>B</sup> 5.38±0.05 <sup>a</sup>	<sup>C</sup> 5.58±0.00 <sup>b</sup>	<sup>C</sup> 5.59±0.00 <sup>b</sup>	<sup>C</sup> 5.61±0.00 <sup>b</sup>	<sup>C</sup> 5.60±0.00 <sup>b</sup>	18.61***
5	<sup>A</sup> 5.26±0.00 <sup>b</sup>	<sup>A</sup> 5.30±0.00 <sup>c</sup>	<sup>A</sup> 5.26±0.00 <sup>b</sup>	<sup>A</sup> 5.26±0.00 <sup>b</sup>	<sup>A</sup> 5.25±0.00 <sup>a</sup>	53.00***
7	<sup>C</sup> 5.54±0.00 <sup>c</sup>	<sup>B</sup> 5.52±0.00 <sup>b</sup>	<sup>B</sup> 5.52±0.00 <sup>b</sup>	<sup>B</sup> 5.52±0.00 <sup>b</sup>	<sup>B</sup> 5.51±0.00 <sup>a</sup>	22.00***
10	<sup>E</sup> 5.93±0.00 <sup>c</sup>	<sup>D</sup> 5.70±0.00 <sup>d</sup>	<sup>D</sup> 5.62±0.00 <sup>a</sup>	<sup>D</sup> 5.64±0.00 <sup>b</sup>	<sup>D</sup> 5.65±0.00 <sup>c</sup>	2,381.17***
F-value	156.51***	3,789.50***	5,216.50***	2,185.15***	1,709.15***	

Mean±SEM of 3 measurements, <sup>A-E</sup> Different letters within a column are significantly different by Duncan's multiple range test( $p < 0.05$ ), <sup>a-d</sup> Different letters within a row are significantly different by Duncan's multiple range test( $p < 0.05$ ), \*\*\*  $p < 0.001$ .

이었다. 또한 저장 중 pH가 5.5 이하가 되어 일정기간 관능 및 물성이 증가하는 숙성기가 지나면 육류는 저장함에 따라 선도가 저하되면서 미생물들이 성장함에 따라 단백질의 분해가 일어나며, 생성되는 암모니아와 암모늄염 등에 의해 육류의 pH는 높아지고 더욱 진행되면 이미와 이취도 발생하게 된다고 보고(Plaver & Hultin 1977; Cho YS 1999)하였다. 따라서 저장 7일 이후의 pH가 상승된 원인으로 육류의 선도 저하로 미생물의 증식에 의해 생성된 단백질 분해물에 의한 결과로 생각되며, 항산화제 처리군의 경우 이미 알려진 폴리페놀계 항산화제의 미생물 저지 효과(Lee 등 2000)의 결과 대조군에 비해 pH의 상승이 크지 않은 것으로 생각된다.

#### 4) TBA 값

저장기간에 따른 TBA 값은 Table 5에 나타내었다.

TBA 값은 항산화제에 따라 대체로 저장 5일째까지 증가하다가 7일 이후 감소하는 경향을 나타냈으나, catechin 처리군의 경우는 저장 중 TBA 값의 변화가 거의 없었다. 처리 당일의 TBA 값은 항산화제 첨가에 따른 유의적인 차이를 보였으며( $p < 0.01$ ), 대부분의 항산화제 처리군들은 대조군의 TBA 값인 2.97 mg/kg보다 더 낮은 2.62~2.86 mg/kg을 나타냈으나,  $\alpha$ -tocopherol 처리군의 경우는 3.02 mg/kg으로 대조군보다 높게 나타났으며 저장 5일째까지도 높은 수치를 나타냈다. 그러나 본 실험에서는 저장 7일째 이후부터의 TBA 값은 감소하는 경향을 보여서 육류를 저장하는 동안 TBA 값이 지질의 산화와 정의 상관관계를 가지며, 산화가 진행됨에 따라 그 값이 계속 증가한다는 보고(Brewer & Harbers 1991; Chen 등 1999)와는 일치하지 않으나, 저장 초기에 지방의 산화로 인해 다량 생성된 MDA는 일정시간이 경과하면 그 후에는 생성이 감소되거나 분해되며, 또는 histidine 같은 아미노산과 결합되므로 결과적으로 TBA 값이 감소된다는 보고(Park 등 2001)와 같은 결과인 것으로 생각한다.

Catechin의 식품에 대한 항산화작용으로는 돼지고기(Shahi 등 1992), 돼지기름(Hara Y 1994), 식물성유지(Chen & Chan

1996), 어유(Wanasundara & Shahidi 1996), 동물지방(Wang & Zhao 1997), 유화 식품(Huang & Frankel 1997) 등에 첨가한 후 효과적으로 산화를 억제한다고 보고된 바 있다. 특히 천연항산화제인 tocopherol이나 ascorbic acid는 전통적으로 사용되어온 합성 항산화제인 BHT, BHA, TBHQ보다도 항산화 효과가 적으나 catechin은 다양한 기질 및 저농도에서 더욱 효과적인 것으로 보고된 바 있다(He & Shahidi 1997; Wanasundara 등 1998). 한편,  $\alpha$ -tocopherol 처리군의 경우는 저장 중 대조군보다도 높은 TBA 값을 나타내서 오히려 산화가 촉진된 것으로 보인다. 이러한 원인으로  $\alpha$ -tocopherol은 유지에 대한 항산화력이 높으나, 0.1% 이상의 과량이거나(Jung & Min 1990), 수분이 많은 환경에서는 효과적으로 항산화능을 가지지 못하며, 오히려 자신이 산화되어 peroxy radical이나 superoxide radical 및 hydroxyl radical의 생성을 증가시켜 산화를 더 촉진할 수 있다는 보고들이 있다(Cillard & Cillard 1980; Rankin & Pike 1993). 따라서 본 연구에서는 시료의 수분이 56.6%인 고수분 환경에서  $\alpha$ -tocopherol 자신이 산화되었기 때문인 것으로 생각된다.

#### 5) 지방산 조성

저장기간에 따른 지방산 조성은 포화지방산(saturated fatty acid, SFA), 단일불포화지방산(monounsaturated fatty acid, MUFA) 및 다가불포화지방산(poly-unsaturated fatty acid, PUFA)으로 나타났고, 그 결과는 Table 6과 같다.

소고기 분쇄육의 포화지방산은 C<sub>12:0</sub>(lauric acid) 0.06%, C<sub>14:0</sub>(myristic acid) 3.25%, C<sub>16:0</sub>(palmitic acid) 25.75%, C<sub>18:0</sub>(stearic acid) 13.5%로 측정되어 총 42.56%로 나타났고, 단일 불포화 지방산은 C<sub>16:1</sub>(palmitoleic acid) 4.11%, C<sub>18:1</sub>(oleic acid) 43.21%, C<sub>20:1</sub>(eicosenoic acid) 0.45%로 측정되어 총 47.78%로 나타났으며, 다가 불포화지방산은 C<sub>18:2</sub>(linoleic acid) 2.53%, C<sub>18:3</sub>(linolenic acid) 0.09%로 측정되어 총 2.63%로 나타났다. 본 지방산 측정치를 농촌생활연구소의 식품성분표(2007)의 C<sub>12:0</sub>(0%), C<sub>14:0</sub>(2.8%), C<sub>16:0</sub>(21.1%), C<sub>18:0</sub>(10.3%) 및 C<sub>16:1</sub>(4.4%), C<sub>18:1</sub>(45.8%),

Table 5. TBA values of ground beef treated with different antioxidants during refrigeration

(mg/kg)

Storage days	Control	Pycnogenol	$\alpha$ -Tocopherol	Catechin	BHT	F-value
0	<sup>A</sup> 2.97±0.07 <sup>bc</sup>	<sup>A</sup> 2.62±0.01 <sup>a</sup>	<sup>A</sup> 3.02±0.05 <sup>c</sup>	2.80±0.06 <sup>ab</sup>	<sup>A</sup> 2.86±0.08 <sup>bc</sup>	6.70**
3	<sup>B</sup> 3.27±0.01 <sup>b</sup>	<sup>AB</sup> 3.00±0.07 <sup>a</sup>	<sup>B</sup> 3.39±0.07 <sup>b</sup>	2.88±0.05 <sup>a</sup>	<sup>B</sup> 3.77±0.03 <sup>c</sup>	45.54***
5	<sup>D</sup> 4.24±0.00 <sup>c</sup>	<sup>C</sup> 3.82±0.06 <sup>b</sup>	<sup>D</sup> 4.79±0.15 <sup>d</sup>	3.14±0.17 <sup>a</sup>	<sup>C</sup> 4.14±0.03 <sup>bc</sup>	33.31***
7	<sup>C</sup> 3.66±0.10 <sup>bc</sup>	<sup>B</sup> 3.25±0.33 <sup>ab</sup>	<sup>B</sup> 3.38±0.05 <sup>abc</sup>	3.00±0.08 <sup>a</sup>	<sup>B</sup> 3.86±0.01 <sup>c</sup>	4.75*
10	<sup>C</sup> 3.59±0.03 <sup>b</sup>	<sup>B</sup> 3.21±0.02 <sup>a</sup>	<sup>C</sup> 3.70±0.10 <sup>b</sup>	3.06±0.08 <sup>a</sup>	<sup>B</sup> 3.76±0.02 <sup>b</sup>	26.15***
F-value	65.36***	8.18**	55.85***	1.86	122.14***	

Mean±SEM of 3 measurements, <sup>A-D</sup> Different letters within a column are significantly different by Duncan's multiple range test( $p < 0.05$ ),

<sup>a-d</sup> Different letters within a row are significantly different by Duncan's multiple range test( $p < 0.05$ ), \* $p < 0.05$ , \*\* $p < 0.01$ , and \*\*\* $p < 0.001$ .

C<sub>20:1</sub>(0.5%)과 C<sub>18:2</sub>(1.6%), C<sub>18:3</sub>(0.1%)과 비교하면 거의 유사한 비율을 나타냈다.

저장함에 따라 포화지방산의 조성비는 증가하였고, 단일 불포화지방산 및 다가 불포화지방산은 감소하는 경향이었으나, 변화의 정도가 매우 작아 유의적인 차이는 나타나지 않았다.

처리 당일의 포화지방산의 비율은 대조군이 42.56%로 나타났고, 항산화제 처리군은 42.53~42.76%로 나타났으나, 유의적인 차이는 없었다. 저장 3일째 항산화제 첨가에 따른 유의적인 차이를 보이며 증가하였고( $p<0.01$ ), 항산화제 처리군의 증가 정도가 대조군에 비해 적었다. 저장 5일 이후에도 저장 3일째와 비슷한 경향을 보이며, catechin 및 pycnogenol 처리군의 경우 저장 중 변화가 가장 적은 것으로 나타났으나 유의적인 차이는 없었다.

처리 당일의 단일 불포화지방산의 비율은 대조군이 47.78%로 나타났고, 항산화제 처리군은 47.56~47.97%로 나타났으나 유의적인 차이는 없었다. 저장함에 따라 감소하는 경향이었고, pycnogenol 처리군의 경우는 변화가 거의 없었으나 모든 군에서 변화 정도가 매우 작아 유의적인 차이는 없었다.

처리 당일의 다가 불포화지방산의 비율은 대조군이 2.63%로 나타났고, 항산화제 처리군은 2.59~2.63%로 나타났으나 유의적인 차이는 없었다.

지방산 조성의 변화로 지질산화에 대한 민감도를 간접적으로 평가할 수 있다는 여러 보고가 있다. 이와 관련된 연구로 Keller & Kinsella(1973)는 햄버거에서 C<sub>20:4</sub>(arachidonic acid) 함량이 저장 중 25% 감소하여 지방의 산화와 지방산의 불포화도와와의 관련성을 보고하였고, Moerck & Ball(1974) 역시 육

**Table 6. SFA, MUFA and PUFA composition of ground beef treated with different antioxidants during reheating cycle (%)**

Fatty acid	Storage days	Reheating cycle	Control	Pycnogenol	$\alpha$ -Tocopherol	Catechin	BHT	F-value	
SFA	Fresh		42.56±0.12	42.76±0.01	42.68±0.08	42.53±0.06	42.58±0.08	1.51	
	Cooked	0	1	42.77±0.11	42.53±0.27	42.32±0.17	42.56±0.14	42.60±0.17	0.76
		1	2	43.03±0.02	42.78±0.09	43.03±0.19	42.56±0.05	42.81±0.00	4.22
		3	3	43.14±0.10	42.84±0.03	43.08±0.15	42.83±0.19	42.89±0.16	1.10
		5	4	43.51±0.23	43.11±0.12	43.35±0.49	43.02±0.27	43.13±0.01	0.54
		7	5	43.58±0.04	43.33±0.00	43.7±0.62	43.34±0.22	43.38±1.12	0.08
		10	6	43.60±0.41	43.55±2.17	43.71±0.36	43.56±0.48	43.61±0.06	0.00
	F-value			2.93	1.78	1.92	2.43	0.65	
MUFA	Fresh		47.78±0.25	47.56±0.10	47.62±0.15	47.97±0.05	47.6±0.06	1.46	
	Cooked	0	1	<sup>C</sup> 48.03±0.15	48.27±0.10	<sup>B</sup> 47.80±0.02	48.01±0.12	<sup>C</sup> 48.18±0.07	3.11
		1	2	<sup>C</sup> 47.83±0.29	48.16±0.46	<sup>B</sup> 47.77±0.33	47.98±0.44	<sup>BC</sup> 48.02±0.60	0.13
		3	3	<sup>BC</sup> 47.33±0.07	47.78±0.26	<sup>B</sup> 47.62±0.46	47.83±0.46	<sup>BC</sup> 47.45±0.78	0.20
		5	4	<sup>C</sup> 47.09±0.33	47.47±0.56	<sup>B</sup> 47.40±0.16	47.59±0.12	<sup>C</sup> 47.04±0.31	1.74
		7	5	<sup>A</sup> 46.84±0.20 <sup>ab</sup>	47.32±0.43 <sup>b</sup>	<sup>A</sup> 46.39±0.29 <sup>a</sup>	47.37±0.27 <sup>b</sup>	<sup>A</sup> 46.63±0.41 <sup>a</sup>	8.08*
		10	6	<sup>AB</sup> 46.65±0.03	46.44±2.21	<sup>A</sup> 46.16±0.23	47.01±0.04	<sup>AB</sup> 46.43±0.18	0.10
	F-value			10.78**	0.49	18.77***	2.64	7.17*	
PUFA	Fresh		2.63±0.03	2.60±0.03	2.59±0.02	2.63±0.02	2.60±0.03	0.43	
	Cooked	0	1	3.44±0.03	3.36±0.10	<sup>C</sup> 3.48±0.17	3.46±0.06	<sup>D</sup> 3.25±0.09	0.78
		1	2	3.23±0.01 <sup>b</sup>	3.19±0.01 <sup>ab</sup>	<sup>BC</sup> 3.16±0.05 <sup>ab</sup>	3.34±0.03 <sup>c</sup>	<sup>CD</sup> 3.11±0.01 <sup>a</sup>	9.67*
		3	3	3.07±0.19	2.99±0.25	<sup>ABC</sup> 2.94±0.26	3.05±0.22	<sup>BC</sup> 2.90±0.02	0.13
		5	4	2.95±0.25	2.88±0.38	<sup>AB</sup> 2.86±0.21	3.00±0.14	<sup>ABC</sup> 2.83±0.21	0.08
		7	5	2.81±0.15	2.65±0.14	<sup>AB</sup> 2.73±0.01	2.98±0.02	<sup>AB</sup> 2.67±0.06	1.85
		10	6	2.56±0.18	2.50±0.01	<sup>A</sup> 2.49±0.01	2.87±0.09	<sup>A</sup> 2.50±0.04	3.20
	F-value			3.77	2.73	4.81*	3.80	7.92*	

Mean±SEM of 2 measurements, <sup>A-D</sup> Different letters within a column are significantly different by Duncan's multiple range test( $p<0.05$ ),

<sup>a-c</sup> Different letters within a row are significantly different by Duncan's multiple range test( $p<0.05$ ), \* $p<0.05$ , \*\* $p<0.01$  and \*\*\* $p<0.001$ .

제품의 저장 중 지방산이 산화에 매우 민감하게 반응하려면 3개 또는 그 이상의 이중 결합을 가지고 있어야 하며, 이중결합의 수가 증가할수록 산화에 대한 민감성이 증가한다고 보고하였다. 또한 Jiang 등(1987)은 저장 중 지방산의 불포화도가 저하되며, 이러한 원인으로서는 단일불포화지방산인 oleic acid 등의 함유 비율이 감소되는 것이 주요 원인이라고 보고하였다. 국내에도 박 등(1988)은 한우육의 저장기간에 따른 지방산 조성의 변화에 관한 연구에서 oleic acid의 비율은 저장기간에 따라 점차 감소하고, 포화지방산인 palmitic acid 및 stearic acid의 비율은 증가한다고 보고한 바 있다.

본 실험에서는 소고기 분쇄육을 저장하는 동안 항산화제 첨가에 따른 포화지방산, 단일 및 다가 불포화지방산의 조성이 유의적인 변화를 보이지는 않았는데, 이러한 결과는 시료 중 다가 불포화지방산의 조성 비율이 매우 적었기 때문에 변화가 적게 나타난 것으로 생각된다. 그러나 대조군에 비해 항산화제 처리군들이 대체적으로 포화지방산의 증가 및 단일 및 다가 불포화지방산의 감소가 다소 억제되는 경향을 보였다. 특히 catechin 처리군의 경우 포화지방산의 조성 변화가 가장 적게 나타났으며, 이러한 경향은 TBA 값과 같은 경향이 있었다. 따라서 catechin은 다른 항산화제에 비해 산화 억제에 가장 효과적인 것으로 보인다.

## 6) SOD 활성

저장기간에 따른 SOD 활성은 Table 7과 같다.

저장 중 SOD 활성은 pycnogenol 처리군을 제외한 모든 군에서 저장 기간이 길어질수록 활성이 감소하는 경향을 보였으나 유의적인 차이는 없었다. 처리 당일의 SOD 활성은 항산화제 첨가에 따른 유의적인 차이를 보이지 않으나, 대조군은 217.69 unit/mg, 항산화제 처리군은 229.14~253.6 unit/mg으로 나타나 대조군에 비하여 항산화제 처리군의 활성이 높았으며, 특히 catechin 처리군의 활성이 가장 높게 나타났다. 저장 7일째까지 SOD 활성은 감소하는 경향이었고, catechin 처리군은 대조군보다 비교적 활성이 높게 유지되었으나 유의적

인 차이는 없었다. 그러나 저장 10일째에는 유의적인 차이는 없었지만 대조군의 SOD 활성이 오히려 매우 증가하는 경향을 보였는데, 이는 선도가 저하되면서 생성된 미생물 등에 의한 영향인 것으로 생각된다.

SOD는 프리라디칼을 근본적으로 제거하는 효소이고, 다른 종류의 항산화제보다 우수한 효과를 나타내기 때문에 의약 제재로서 많은 관심을 일으키고 있으며, 현재 항염증제나 피부 노화 방지를 위한 미용제재로 화장품 등에 이용되고 있다. 최근에는 건강식품으로의 이용뿐 아니라 음료수와 같은 저온 식품의 첨가제로서 많은 관심과 연구가 집중되고 있다(Kim 등 1996; 식품과 건강 1992). 식품의 조직에서 SOD의 활성이 강하더라도 peroxidase에 의해 생성된 프리라디칼은 식품의 향기나 빛깔을 변질시키는 강력한 전구물질이나 SOD는 peroxidase의 활성에 대해 품질을 보호하는 것으로 생각되고 있다(김 & 김 1997). 저장 식품의 경우, 지질의 산화로 인한 프리라디칼의 증가 및 tocopherol이나 ascorbic acid와 같은 중요한 영양물질의 산화뿐 아니라 SOD와 같은 항산화효소의 감소가 예상되므로, 항산화제를 첨가함으로써 품질의 연장을 고려해 볼 수 있다(김 & 김 1997). 따라서 본 실험에서는 소고기 분쇄육의 저장 중 SOD 활성이 항산화제 첨가에 따라 유의적인 차이를 보이지는 않았으나, catechin>pycnogenol 처리군의 순으로 항산화제 처리군의 SOD의 활성이 대조군에 비하여 높아 항산화제의 처리가 SOD의 활성에 영향을 주고 있음을 관찰하였으며, pycnogenol 처리군의 경우 5일째까지 처리 직후의 활성을 유지하는 것으로 나타났다. SOD는 항산화효소로서 식품자원이 될 수 있는 동·식물 어디에나 존재하기 때문에 식품의 보존이나 품질관리와 관련을 가질 수 있으리라 생각되며, 항산화제의 처리에 따라서 품질의 보존뿐만 아니라 SOD 활성의 유지로 인한 건강식품으로써 부가가치가 있을 것으로 예상된다.

## 7) Catalase 활성

저장기간에 따른 catalase 활성은 Table 8에 나타내었다.

Table 7. SOD activity of ground beef treated with different antioxidants during refrigeration

(unit/mg)

Storage days	Control	Pycnogenol	$\alpha$ -Tocopherol	Catechin	BHT	F-value
0	217.69±16.25	<sup>B</sup> 231.37±12.74	242.70±16.56	253.60± 6.00	229.14± 4.51	1.24
3	210.73± 3.48	<sup>B</sup> 227.50±12.79	229.88±25.67	230.29±10.56	230.15± 9.80	0.34
5	201.44± 2.52	<sup>B</sup> 229.04±13.22	216.92±14.00	235.85±13.06	205.30±25.28	0.92
7	173.35± 9.29 <sup>a</sup>	<sup>A</sup> 192.12± 9.43 <sup>abc</sup>	212.50± 1.94 <sup>bc</sup>	218.04± 9.19 <sup>c</sup>	188.37±10.41 <sup>ab</sup>	4.51*
10	184.93±18.45	<sup>A</sup> 181.12± 2.72	218.56± 0.94	220.92±16.75	173.68±18.76	2.51
F-value	2.36	4.72*	0.65	1.47	2.54	

Mean±SEM of 2 measurements, <sup>A,B</sup> Different letters within a column are significantly different by Duncan's multiple range test( $p<0.05$ ),

<sup>a-c</sup> Different letters within a row are significantly different by Duncan's multiple range test( $p<0.05$ ), \* $p<0.05$ .



**Table 8. Catalase activity of ground beef treated with different antioxidants during refrigeration** ( $\times 10^{-2}$  unit/mg)

Storage days	Control	Pycnogenol	$\alpha$ -Tocopherol	Catechin	BHT	F-value
0	<sup>AB</sup> 0.85 $\pm$ 0.04	0.87 $\pm$ 0.03	0.86 $\pm$ 0.02	0.85 $\pm$ 0.02	<sup>C</sup> 0.87 $\pm$ 0.03	0.16
3	<sup>B</sup> 0.90 $\pm$ 0.01	0.88 $\pm$ 0.05	0.86 $\pm$ 0.04	0.88 $\pm$ 0.06	<sup>BC</sup> 0.84 $\pm$ 0.01	0.30
5	<sup>AB</sup> 0.84 $\pm$ 0.02	0.79 $\pm$ 0.07	0.77 $\pm$ 0.00	0.81 $\pm$ 0.02	<sup>AB</sup> 0.77 $\pm$ 0.01	0.84
7	<sup>A</sup> 0.75 $\pm$ 0.03	0.78 $\pm$ 0.02	0.81 $\pm$ 0.03	0.79 $\pm$ 0.02	<sup>A</sup> 0.76 $\pm$ 0.04	0.67
10	<sup>A</sup> 0.79 $\pm$ 0.03	0.81 $\pm$ 0.01	0.83 $\pm$ 0.03	0.76 $\pm$ 0.01	<sup>AB</sup> 0.76 $\pm$ 0.00	1.92
F-value	3.73*	1.52	2.09	1.92	4.24*	

Mean $\pm$ SEM of 3 measurements, <sup>A-C</sup> Different letters within a column are significantly different by Duncan's multiple range test ( $p < 0.05$ ), \* $p < 0.05$ .

저장 중 catalase 활성은 항산화제 첨가에 따른 유의적인 차이를 보이지 않았으며, 활성이 거의 소실되어 나타나지 않았다. 모든 군의 catalase 활성이  $0.84 \sim 0.90 \times 10^{-2}$  unit 수준을 유지하였고, 저장 5일째와 7일째는 활성이 더욱 감소하는 양상이었다.

Catalase가 동물체내에서 항산화제로서 중요한 생리작용을 한다는 보고(Fridovich I 1986)는 이미 발표된 바 있다. 근육세포인 oxymyoglobin이 산화하면서 metmyoglobin과  $\cdot O_2^-$ 을 형성하며 SOD에  $\cdot O_2^-$ 가  $H_2O_2$ 로 되면 catalase는  $H_2O_2$ 를 제거하는데 참여한다. 한편, metmyoglobin과  $H_2O_2$ 가 반응하여 산화를 촉진하므로 catalase의 활성으로 근육조직 내에 존재하는  $H_2O_2$ 의 효과적인 제거는 아주 중요하다. 따라서 소고기의 경우 다른 육류에 비하여 헴철의 함량이 큰 반면 catalase의 활성이 크지 않기 때문에 산화에 민감할 수 있다(Rhee 등 1996). 육류의 냉장 저장 중 catalase는 활성을 거의 보이지 않는 것으로 보고되었다(Rhee & Ziprin 1987). 한편, 식물체에서 NADPH의 catalase 보호작용에 의해 발아기에는 활성이 높으며, 노화기인 개화 및 과수기에는 NADPH의 catalase 보호작용이 매우 약하여 낮은 활성으로 인한 유해한  $H_2O_2$ 의 피해가 보고된 바 있다(Park & Kim 1993). 또한 catalase는 온도, 산소, 염분농도 및 pH에 따라 활성의 차이를 보이며, 그 예로 Jang 등(1996)은 신선한 오이의 조직에서 추출된 catalase는 비교적 높은 활성을 가지지만 피클을 제조한 후에는 낮은 pH로 활성의 저하를 보이며, 저장 중 생성된 과산화물의 농도에 따라 지속적인 감소를 보인다고 하였다.

## 요약 및 결론

본 연구의 목적은 천연항산화제인 pycnogenol, catechin 및  $\alpha$ -tocopherol과 합성항산화제인 BHT가 소고기 분쇄육의 냉장에 따라 항산화제로서의 효과 및 SOD 및 catalase와 같은 항산화효소에 미치는 영향에 대해 평가해 보고자 하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

1. 일반성분의 조성은 수분은 56.62%, 조회분 0.55%, 조단백질 11.71%, 조지방 30.53%, 탄수화물 0.59%이었다.

2. 명도는 대조군에 비하여 항산화제 처리군의 변화가 적었고, 특히 catechin 처리군은 변화가 매우 적었다. 적색도는 catechin과 pycnogenol 처리군을 제외한 모든 군에서 감소하였으며, 대조군에 비하여 항산화제 처리군의 변화가 적게 나타났다. 황색도는 항산화제 첨가에 따른 유의적인 차이를 나타내지 않았다.

3. pH는 처리 당일 5.83~5.87에서 저장 5일째에 5.25~5.30으로 감소한 후 저장 10일째에는 항산화제 처리군에서 5.62~5.70, 대조군은 5.93으로 증가하였으며, 이러한 증가 양상은 저장기간이 길어지면서 나타나는 미생물 증식에 의한 영향으로 생각된다. 항산화제 처리군이 대조군에 비해 pH의 변화가 적었고, 특히 catechin 처리군의 변화가 가장 적었다.

4. TBA 값은 저장 5일째 이후 급격히 산화되어 증가하였으며,  $\alpha$ -tocopherol 처리군은 대조군보다도 산화가 촉진되었으나, 반면에 catechin 및 pycnogenol 처리군은 저장 중 변화가 매우 적어서 가장 산화를 억제시키는 것으로 나타났다.

5. 지방산의 조성은 항산화제 첨가에 따른 유의적인 차이를 거의 나타내지는 않았지만, 저장기간이 길어질수록 포화지방산은 증가하였다. 단일 불포화지방산과 다가 불포화지방산은 감소하는 경향을 보였으며, 대조군에 비해 항산화제 처리군의 지방산 조성의 변화가 적었고, 특히 catechin>pycnogenol 처리군의 순으로 변화가 적어 산화를 억제시키는 효과가 있는 것으로 보인다.

6. SOD 활성은 저장 10일 동안 항산화제 첨가에 따른 유의적인 차이를 거의 보이지는 않았으나, 모든 군에서 저장기간이 길어짐에 따라 활성이 감소하였으며, 항산화제 처리군의 활성은 비교적 서서히 감소하여 catechin 처리군의 경우 저장 중 가장 높은 활성을 유지하였다.

7. Catalase는 저장 10일 동안 항산화제 첨가에 따른 유의적인 차이를 보이지 않았다.

본 연구에서는 catechin과 pycnogenol이 고기의 색, pH, 지

질 산화의 억제뿐만 아니라 *in vivo*에서 SOD 및 catalase 활성의 유지에  $\alpha$ -tocopherol과 BHT보다 매우 효과적이었다. 이러한 결과는 소고기 분쇄육에 catechin과 pycnogenol을 처리함으로써 냉장 저장을 10일까지 연장시킬 수 있음을 시사한다. 그러나 미생물로부터 안전성을 고려한다면 5일까지 저장함이 바람직할 것으로 생각된다. 결과적으로 catechin과 pycnogenol은 고기의 품질 유지와 지질산화의 억제 효과가 탁월하여 고기에 대한 항산화제로써 매우 효과적이었다.

## 감사의 글

이 논문은 2009년도 원광대학교 교비지원에 의해서 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

- 권용주, 권중호, 박근형, 박양균, 양희천. 2001. 식품화학. p.304. 영지문화사, 서울
- 김동훈. 1994. 식용유지의 산패. pp.20-36. 고려대학교출판부, 서울
- 김병철, 박구부, 성삼경, 이무하, 이성기, 정명섭, 주선태, 최양일. 1998. 근육식품의 과학. pp.96-99. 선진문화사, 서울
- 김영근, 김영균. 1997. 프리라디칼. pp.359-503. 여문각, 서울
- 농촌진흥청 농업과학기술원 농촌자원개발연구소. 2007. 식품성분표 7차 개정판(제 I 편).
- 성내경. 2000. 실험설계와 분석. 자유아카데미, 서울
- 식품과 건강. 1992. 기적의 물질. Vol.4, pp.54-59
- 식품의약품안전청. 2002. 식품공전(별책), pp.25-28.
- 신효선. 1994. 식품분석. pp.87-88. 신광출판사, 서울
- 황칠성, 박형기, 유제현, 한석현, 문윤희. 1980. 축산제조학. pp.66-67. 선진문화사, 서울
- Ahn DU, Olson DG, Lee JI, Jo C, Wu C, Chen X. 1998. Packaging and irradiation effects on lipid oxidation and volatiles in pork patties. *J Food Sci* 63:15-19
- Amstad P, Peskin A, Shah G, Mirault ME, Moret R, Zbinden I, Cerutti P. 1991. The balance between Cu, Zn-superoxide dismutase and catalase affects the sensitivity of mouse epidermal cells to oxidative stress. *J Biochem* 30:9305-9313
- AOAC. 1991. Official Methods of Analysis. 16th (Ed.), pp.15-17. Association of Official Analytical Chemists, Washington, D.C.
- Beers RF, Sizer IW. 1951. A spectrophotometric method for measuring the break down of hydrogen peroxide by catalase. *J Biol Chem* 195:133-140
- Bendall JR. 1978. Variability in rates of pH fall and of lactate production in the muscles on cooling beef carcasses. *Meat Sci* 2:91-94
- Bhattacharya M, Hanna MA, Mandigo RW. 1988. Lipid oxidation in ground beef patties as affected by time-temperature and product packaging parameters. *J Food Sci* 53:714-719
- Bradford M. 1976. A rapid and sensitive method for the quantification of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. *Anal Biochem* 72:248-254
- Branen AL. 1974. Toxicology and biochemistry of butylated hydroxyanisole and butylated hydroxytoluene. *J Am Oil Chem Soc* 52:59-63
- Brewer MS, Harbers CAZ. 1991. Effect of packaging on color and physical characteristics of ground pork in long-term frozen storage. *J Food Sci* 56:363-366
- Byun PH, Jung JH, Kim WJ, Yoon SK. 2001. Effects of garlic addition on lipid oxidation of ground pork during storage. *Korean J Soc Food Cookery Sci* 17:117-122
- Chen X, Jo C, Lee JI, Ahn DU. 1999. Lipid oxidation, volatiles and color changes of irradiated pork patties as affected by antioxidants. *J Food Sci* 64:16-19
- Chen ZY, Chan PT. 1996. Antioxidative activity of green tea catechins in canola oil. *Chem & Physics of lipids* 82:163-172
- Cho YS. 1999. Studies on developments of functional sausage and functional properties of national resources. pp.21-35, M.S. Thesis, Kyungsan University
- Choe SY, Yang KH. 1982. Toxicological studies antioxidants, butylated hydroxytoluene(BHT) and butylated hydroxyanisole (BHA). *Korean J Food Sci Technol* 14:283-288
- Cillard J, Cillard P. 1980. Behavior of alpha, gamma, and delta tocopherols with linoleic acid in aqueous media. *J Am Oil Chem* Janu:39-42
- Coulter BR. 1988. Extending shelf life by using traditional phenolic antioxidants. *Cereal Foods World* 33:207-210
- Davis DL. 1995. Effect of end-point temperature and time on color and denaturation of myoglobin in broiler thigh meat. *Poult Sci* 74:1699-1702
- Decker EA, Welch B. 1990. Role of ferritin as a lipid oxidation catalyst in muscle food. *J Agric Food Chem* 38:674-677
- Forss DA. 1969. Role of lipids in flavors. *J Agric Food Chem* 17:681-689
- Frankel EN. 1996. Antioxidants in lipid foods and their impact on food quality. *Food Chem* 57:51-55
- Freeman BA, Crapo JD. 1982. Free radicals and tissue injury. *Lad Invest* 47:412-417

- Fridovich I. 1982. The Discovery of Superoxide Dismutases. A History Superoxide Dismutase. Vol. 1, pp.1-9, Oberley, L.W. (Ed.), CRC Press, Florida
- Fridovich I. 1986. Biological effects of superoxide radical. *Arch Biochem Biophys* 247:1-15
- Giese J. 1996. Antioxidants; Tools for preventing lipid oxidation. *Food Technol* 50:73-76
- Han D, McMillin KW, Godber JS. 1994. Hemoglobin, myoglobin and total pigments in beef and chicken muscle. Chromatographic determination. *J Food Sci* 59:1279-1282
- Hara Y. 1994. Prophylactic Functions of Tea Polyphenols. 547: 34-50. AOCS, Washington, D.C.
- Harman D. 1968. Free radical theory of aging: Effect of free radical reaction inhibitors on the mortality rate of male LAF I mice. *J Gerontol* 23:476-482
- He Y, Shahidi F. 1997. Antioxidant activity of green tea and its catechins in a fish meat model system. *J Agric Food Chem* 45:4262-4266
- Hong HD, Kang NK, Kim SS. 1998. Superoxide dismutase-like activity of apple juice mixed with some fruits and vegetables. *Korean J Food Sci Technol* 30:1484-1487
- Houlihan CM, Ho CT. 1985. Natural Antioxidants. Flavor Chemistry of Fats and Oils, pp.117-143. AOCS, St. Louis
- Huang SW, Frankel EN. 1997. Antioxidant activity of green teas in different lipid systems. *J Agric Food Chem* 45:3033-3038
- Igene JO, Peason AM, Merkle RA, Coleman TH. 1979. Effect of frozen storage time, cooking and holding temperature upon extractable lipids and TBA values of beef and chicken. *J Anim Sci* 49:701-704
- Jang MJ, Cho IY, Lee SK. 1996. Effects of dill picking process, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and storage duration on lipoxygenase, peroxidase and catalase activities in cucumber and brin. *Agric Chem & Biotech* 39:222-226
- Jiang ST, Tsao CY, Lee TC. 1987. Effect of free amino acid on the denaturation of mackerel myofibrillar proteins *in vitro* during frozen storage at -20°C. *J Agric Food Chem* 35:28-33
- Jung MY, Min DB. 1990. Effect of  $\alpha$ -,  $\gamma$ - and  $\delta$ -tocopherols on oxidative stability of soybean oil. *J Food Sci* 55:1464-1465
- Keller JI, Kinsella JE. 1973. Phospholipid changes and lipid oxidation during cooking and frozen storage of ground beef. *J Food Sci* 38:1200-1204
- Kim DG, Lee SH, Kim SM, Seok YS, Sung SK. 1996. Effects of packaging method on physico-chemical properties of Korean beef. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 25:944-950
- Kim DG, Lee SH, Kim SM, Seok YS, Sung SK. 1996. Effects of packaging method on physico-chemical properties of Korean beef. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 25:944-950
- Kim JG, Son JH. 1996. The quantity of superoxide(SOD) in fresh royal jelly. *Korean J Apiculture* 11:8-12
- Larkritz L, Fox Jr JB, Hampson J, Richardson R, Kohout K, Thayer DW. 1995. Effect of gamma radiation on levels of  $\alpha$ -tocopherol in red meats and turkeys. *Meat Sci* 41:261-271
- Ledward DA, MacFarlane JJ. 1971. Some observation on myoglobin and lipid oxidation in frozen beef. *J Food Sci* 36:987-991
- Lee JI, Min JS, Kim IS, Park GB, Lee MH. 1998. Effects of electron-beam irradiation and storage on cholesterol oxides products of beef meat. *Korean J Food Sci Technol* 30:1312-1320
- Lee SH, Moon WS, Park KN. 2000. Antimicrobial activity of *Caesalpinia sappan* L. extracts and its effect on preservation of ground meats. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 29:888-892
- Loew O. 1901. U.S. Dept. *Agric Report* 68:47-51
- Lowry OH, Rosebrough NJ, Farr AL, Randall RJ. 1951. Protein measurement with the folin phenol reagent. *J Biol Chem* 193:265-275
- Lynch JA, Macfie HJH, Mead GC. 1986. Effect of irradiation and packing type on sensory quality of chill-stored turkey breast fillets. *J Food Sci Technol* 26:653-668
- MacDougall DB. 1982. Changes in the color and opacity of meat. *Food Chem* 9:75-79
- Mann T, Keilin D. 1939. Haemocuprein and heterocuprein, copper-protein compounds of blood and liver in mammals. *Proc R Soc London* 128:303-315
- McCord JM, Fridovich I. 1969. Enzymic function erythrocuprein. Superoxide dismutase. *J Biol Chem* 244:6049-6055
- Meister A, Anderson ME. 1983. Glutathione. *Ann Revi Biochem* 52:711-760
- Minotti G, Aust SD. 1987. The role of iron in the initiation of lipid peroxidation. *Chem Phys Lipids* 44:191-208
- Moerck KE, Ball HR. 1974. Lipid autoxidation in mechanically de boned chicken meat. *J Food Sci* 39:876-879
- Ohkawa H, Ohishi N, Yagi K. 1979. Assay for lipid peroxides in animal tissues by thiobarbituric acid reaction. *Anal Biochem* 95:351-358
- Paneras ED, Bloukas JG. 1988. A study of quality characteristics of frank-furters during processing and storage. Proceedings of 2nd Hellenic Congress in Food Science and Technology.

- pp.411-417. Athens, Greece
- Park GB, Kim YJ, Lee HG, Kim JS, Kim YH. 1988. Changes in freshness of meats during postmortem storage II. Changes in freshness of beef. *Korean J Anim Sci* 30:672-677
- Park SW, Addis PB. 1987. Cholesterol oxidation products in some muscle foods. *J Food Sci* 52:1500-1503
- Park YJ, Kang MH, Kim JI, Park OJ. 1995. Changes of vitamin C and superoxide dismutase(SOD)-like activity of persimmon leaf tea by processing method and extraction condition. *Korean J Food Sci Technol* 27:281-285
- Pearson AM, Fray JI. 1983. Mechanism responsible for warmed-over flavor in cooked meat. In "The Maillard Reaction in Food and Nutrition." Waller GR and Feather MS. feather 287. Am Chem Soc Washigton, D.C.
- Pentron WF, English DK, Wong K, McCord JM. 1980. Free radicals and inflammation:Superoxide dependent activation of a neutrophil chemostatic factor in plasma. *Proc Natl Acad Sci* 77:1159-1163
- Player TJ, Hultin HO. 1977. Some characteristics of the NAD(P)H-dent lipid peroxidation system in the microsomal fraction of chicken breast muscle. *J Food Biochem* 1:153-159
- Prak SW, Kim DS. 1993. Studies on the catalase activities of tomato(*Lycoper sicum esculentum*) as a function of age. *J Korean Chem Soc* 37:1068-1075
- Rankin SA, Pike OA. 1993. Cholesterol autoxidation inhibition varies among several natural antioxidants in an aqueous model system. *J Food Sci* 58:653-655
- Rhee KS, Ziprin YA. 1987. Modification of the Schricker nonheme iron method to minimize pigment effects for red meats. *J Food Sci* 52:1174-1176
- Rhee KS, Anderson LM, Sams AR. 1996. Lipid oxidation potential of beef, chicken, and pork. *J Food Sci* 61:8-12
- Schuler P. 1990. Natural antioxidants exploited commercially. *Food Antioxidants*. pp.99-170. Elsevier Applied Science, London and New York
- Scott D. 1958. Enzymatic oxygen removal from packed foods. *Food Technol* 12:7-11
- Shahidi F, Ke PJ, Zhao X, Yang Z, Wanasundara PKJ. PD. 1992. Antioxidant activity of green and black tea in meat model systems. In Proceedings of 38th International Conference of Meat Science and Technology. pp.599-602. Clermont-Ferrand, France
- Wanasundara UN, Shahidi F. 1996. Stabilization of seal bluber and menhaden oils with green tea catechins. *J Am Oil Chem Soc* 73:1183-1190
- Wanasundara UN, Shahidi FC. 1998. Antioxidant and pro-oxidant activity of green tea extract in marine oils. *Food Chem* 63:335-342
- Wang SM, Zhao JF. 1997. Antioxidant activities of tea polyphenol on edible oils. *Western Cereal & Oil Technol* 22:44-46
- Yim MB, Chock PB, Stadtman ER. 1993. Enzyme function of copper, zinc superoxide dismutase as a free radical generator. *J Biol Chem* 268:4099-4105

---

접 수 : 2011년 8월 22일  
 최종수정 : 2011년 9월 14일  
 채 택 : 2011년 9월 21일