

오존수 처리가 냉장 쇠고기의 화학적 품질에 미치는 영향

김민주 · 신한승*

동국대학교 식품생명공학과 및 Lotus기능성식품소재연구소

Effect of Treatment with Ozonated Water on Shelf Life of Refrigerated Meat

Min-Ju Kim and Han-Seung Shin*

Department of Food Science and Biotechnology and Institute of Lotus Functional Food Ingredient,
Dongguk University-Seoul, Seoul 100-715, Korea

Abstract

Ozone is a strong oxidant and potent disinfecting agent. In this study, volatile basic nitrogen, thiobarbituric acid reactive substances, acid value and pH all of which are quality indicators in meat products, were evaluated. The meat was treated with the ozonated water (0.2 ppm) for 0, 5, 10, 30, and 60 min and then stored at 5°C for 24 d. The volatile basic nitrogen content of meat was 22.40 mg% after 9 d of storage and 23.24 mg% at 15 d of storage with ozonated water (0.2 ppm) treatment. During 24 d of storage, the pH, thiobarbituric acid reactive substances, and acid value were decreased when subjected to ozonated water treatment. These results suggested that the ozonated water treatment effectively improved the chemical properties and food safety.

Key words: ozonated water, volatile basic nitrogen, meat product, food safety

서 론

쇠고기는 수분과 단백질, 지방 등의 우리 몸에 필요한 영양소를 포함하고 있지만 그로 인하여 수분활성도, pH, 미생물 성장과 같은 내인성 요소에 의하여 유통 및 저장 기간 중 품질 저하를 초래한다. 최근 서구화된 식습관과 축산물 시장의 개방으로 인한 쇠고기 소비량의 증가는 2008년 수입 쇠고기 시장이 완전 개방되면서 저가의 수입 쇠고기의 유통화에 따라 더욱 증대되어 2008년도의 1인당 연간 소비량은 7.5 kg이며 2009년에는 약 8.1 kg로 추정하였다(Jeong *et al.*, 2002). 이러한 쇠고기의 소비 증가 추세는 수입 쇠고기의 수입 위생조건 개정에 따라 앞으로도 계속적으로 증가될 것이라 판단된다. 쇠고기의 수요와 공급이 늘어남에 따라서 쇠고기의 유통 및 소비에 이르기까지의 과정 중 일어날 수 있는 품질저하를 해결할 수 있는 저장성 향상 방안이 쇠고기 유통시장의 중요한 사항으로 대두되고 있다. 쇠고기는 동물조직이 사후에 세포 내의 여러 가지 효소에 의해 조직이 분해되는 자가소화 과정을 거친

다. 이후에 잔존하는 효소와 미생물에 의해서 쇠고기 내 단백질이 펩타이드와 아미노산으로 분해되며 이에 따라 탈탄산반응과 탈 아미노산 과정을 거쳐 생긴 여러 부패산물로 인하여 부패가 진행되어 품질 저하를 초래한다(Bendixen *et al.*, 2002). 또한 쇠고기는 부위에 따라 2-11%의 지방을 함유하고 있어 지방산패에 의한 품질저하를 초래할 수 있다(Keum *et al.*, 2004). 이러한 품질 저하는 쇠고기 저장성에 영향을 미치며 저장성을 증대하기 위해서는 미생물에 의한 부패와 지방산화에 따른 산패를 억제하여 쇠고기 품질 저하를 막아야 한다. 현재 널리 사용되는 저장성 증대 방안으로는 포장방법, 보존료 첨가, 온도조절 등의 방법이 사용되고 있다(Kim *et al.*, 1996). 포장 방법 중 가스치환 포장(modified atmosphere packaging; MAP)은 포장 시 공기를 모두 제거한 후에 인위적으로 조성된 가스를 채워 넣어 쇠고기 저장 중 발생할 수 있는 미생물의 성장을 억제하고 효소에 의한 오염을 지연시켜 품질저하를 억제하는 방법이다(Kenneth *et al.*, 2007). 이 같은 가스 치환포장에 의한 미생물 생육억제는 육제품의 저장성 향상에 효과가 있다고 보고되고 있다(Gill *et al.*, 1989; Laleye *et al.*, 1984). 또한 Brewer 등(1992), Lee 등(2004), Park 등(2004)은 포장 필름종류에 따라 공기 투과성 정도와 항산화 효과로 인해 산화를 방지하여 쇠고기의 지방산화를 억제하고 그에 따라

*Corresponding author: Han-Seung Shin, Department of Food Science and Biotechnology, Dongguk University-Seoul, Seoul 100-715, Korea. Tel: 82-2-2260-8590, Fax: 82-2-2290-1352, E-mail: spartan@dongguk.edu

저장성이 향상된다고 보고하였다. 하지만 이러한 방법들은 초기 설치비용과 제한적인 사용환경으로 인한 단점이 있다. 일반적으로 사용되는 온도조절에 의한 육제품의 저장성 향상 방법으로는 동결 처리가 널리 사용되고 있지만 동결에 따른 식육 내 수분 중 분산되어 콜로이드 상태를 유지하고 있던 단백질, 당질 등의 성분들이 수분의 동결에 따라 그 위치가 고정될 뿐만 아니라, 염류, 당류 등의 수용성 성분들이 분리되어 단백질의 변성을 초래하고 탄력성을 잃게 되어 품질 저하를 초래할 수 있다(Bustabad, 1999; Winger and Fennema, 1976). 쇠고기를 냉동저장하였을 때 Miller 등(2006)은 육표면의 탈수, 건조에 의한 동결소의 형성, 지방산패에 의한 풍미의 변화, 단백질의 변성과 세포조직의 파괴에 따른 보수성 및 물성변화로 인해 품질의 저하를 초래한다고 보고하였다. 또한 약용식물이나 천연 항산화제를 첨가하거나 이산화염소 등의 처리를 통하여 쇠고기의 저장성을 높이는 다양한 연구가 진행되었다(Jung *et al.*, 2009; Lee *et al.*, 2007). 오존수는 산소원자 세 개가 결합한 형태로 산소의 동소체이다. 또한 강력한 산화력을 가지고 있어 주변의 물질들을 산화시키며 화학적 변화를 일으킨다(Zeynep *et al.*, 2004). 쇠고기의 품질저하를 방지하기 위한 목적으로 오존수가 대체 방안으로 보고되고 있다. 따라서 본 연구에서는 오존수 처리와 처리시간에 따라 쇠고기의 화학적 품질 측정 지표라 할 수 있는 휘발성 염기태 질소(volatile basic nitrogen, VBN), 지방산패도(thiobarbituric acid reactive substances, TBARS), 산가(acid value, AV), pH를 측정하여 오존수 처리가 냉장 저장중의 쇠고기의 화학적 품질에 미치는 영향을 평가하고자 하였다.

재료 및 방법

실험재료

본 실험용 쇠고기는 서울에 위치한 대형마트에서 미국

산 등심 쇠고기를 분쇄한 상태로 구입하여 5°C 이하에서 저장한 뒤 1일 이내에 실험에 사용하였다.

오존수 생성장치

실험에 사용된 오존수 생성장치는 고압, 고주파 무성방전에 의해 1.0 ppm 이하의 저 농도의 오존수를 생성하는 장치(Blue tap, Boryung, Ltd, Korea)를 사용하였다(Fig. 1). 용존 오존농도는 오존 모니터(Ebara Jitsugyo Co., Ltd., Japan)로 측정하였다.

오존수 처리 및 저장 조건

분쇄한 실험용 쇠고기를 0.2 ppm의 오존수로 각 5, 10, 30, 60분 동안 침지 처리하여 drip drying한 후 5°C에서 24일간 저장하면서 3일 간격으로 9회 실험하였다.

저장기간 중 pH 측정

pH 측정은 식품공전에 제시되어 있는 방법으로 측정하였다(KFDA, 2002). 시료 5.0 g에 증류수 20 mL을 가하여 균질화한 후 여과하여 pH 4와 7로 보정된 pH meter (Thermo Scientific, Orion 3-Star, USA)를 사용하여 측정하였다.

저장기간 중 VBN 측정

단백질의 부패 정도를 나타내는 VBN은 식품공전 제시되어있는 Conway 미량 확산법을 이용하여 측정하였다(KFDA, 2002). 시료 5.0 g을 취하여 증류수 25 mL을 첨가하고 균질화한 후 30분 동안 방치하여 여과하였다. 시료 추출액을 pH 3-5로 맞춘 후 Conway dish 외실의 아래쪽에 1 mL 넣고 내실에 0.01 N H₂SO₄ 1 mL 넣은 후 외실의 위쪽에 K₂CO₃ 포화용액 1 mL 넣었다. Conway dish의 뚜껑을 닫은 후 시료와 K₂CO₃을 반응시킨 후 25°C에서 60분 동안 방치하였다. 방치한 후 Branswik 지시약으로 발

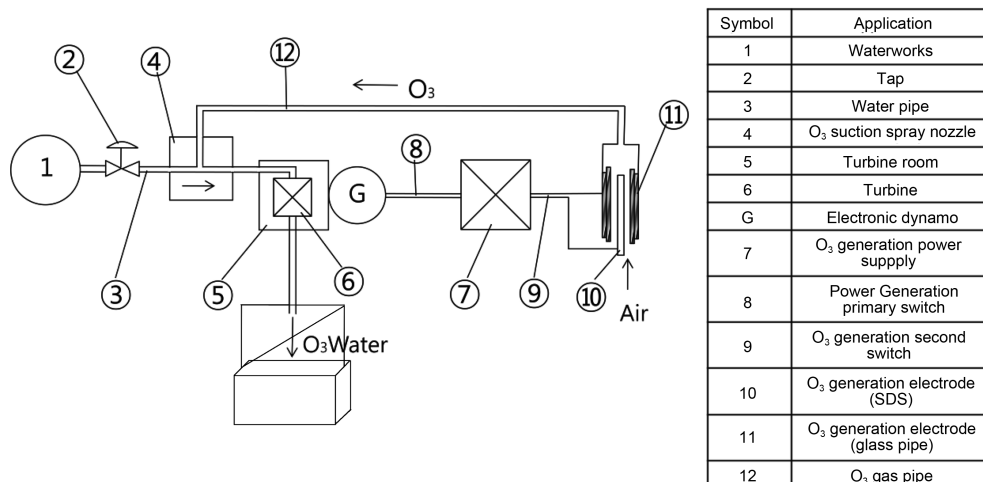


Fig. 1. Soaking or watering system of ozonated water generator.

색 후 0.01 N NaOH로 적정하여 측정하였다. 시료 중 휘발성염기태질소 양을 mg/100 g으로 나타내었으며 계산식은 다음과 같다.

$$\text{휘발성염기태질소(mg\%)} = 0.14 \times (b - a) / W \times 100 \times d$$

a: 본 실험의 적정치(mL)

b: 공 실험의 적정치(mL)

d: 회석배수

W: 시료의 양

F: 0.01 N NaOH 표준화지수

저장기간 중 TBARS 측정

지방의 산패 정도를 나타내는 TBARS 값은 측정 방법은 이용하여 측정하였다(Witte *et al.*, 1970). 시료 5.0 g에 pH 7.5 phosphate buffer 45 mL을 가한 후 7.5% BHT(butyrate hydroxy toluene) 용액을 15 μ L 가하여 균질화 후 여과하였다. 시료 추출액 2 mL 취한 후 TBA/TCA 2 mL 첨가하여 boiling water bath에서 100°C에서 15분동안 가열한 후 532 nm에서 흡광도를 측정하였다. TBARS값은 시료 중 malonaldehyde(MA) 양을 mg/kg으로 나타내어 표시하였다.

저장기간 중 산가 측정

산가의 측정은 식품공전에 제시 되어 있는 방법으로 측정하였다(KFDA, 2002). 시료 5.0 g을 취하여 삼각플라스크에 넣고 중성의 에탄올/에테르혼액(1 : 2) 100 mL를 넣어 녹인 후 페놀프탈레인 지시약을 가한 후 0.1 N 에탄올성수산화칼륨용액으로 적정하였다. 계산식은 다음과 같다.

$$\text{Acid value} = \frac{5.611 \times a \times f}{S}$$

S: 검체의 채취량(g)

a: 0.1 N 에탄올성 수산화칼륨용액의 소비량(mL)

f: 0.1 N 에탄올성 수산화칼륨용액의 역가

통계처리

통계분석을 위해 3반복하여 얻어진 실험의 결과값들은

SPSS statistics 17.0(SPSS Inc., USA)을 이용하여 $p < 0.05$ 수준에서 one-way analysis of variance(ANOVA) 분석을 시행하였고, 사후 검증을 위해 Student-Newman-Keuls method를 시행하여 유의성 검증을 하였다.

결과 및 고찰

저장기간 중 pH 변화

쇠고기를 오존수(0.2 ppm)에 0, 5, 10, 30, 60분동안 침지 처리하여 5°C에서 24일 동안 저장하면서 3일 간격으로 측정된 pH 결과를 Table 1에 나타내었다. 오존수 처리한 쇠고기와 오존 처리하지 않은 쇠고기 모두 저장기간이 경과할수록 pH가 증가하는 것을 확인하였다. Tan과 Shelef(2002), Nattress 등(2000)은 돈육과 계육의 저장기간 동안 pH가 증가하는 추세를 나타내었다고 보고하였고 Ko와 Yang(2001)은 진공 포장한 쇠고기의 저장기간이 경과함에 따라 pH가 증가하였다고 보고하여 본 연구결과의 경향과 일치하였다. 이와 같은 결과는 쇠고기 저장 중 유리 아미노산의 생성과 숙성 중 단백질 완충물질의 변화와 전해질 해리의 감소로 인해 pH가 증가하여 이 같은 결과가 나타났다고 추정된다(Shin *et al.*, 2006). 현재 국내 식품공전에서는 생육 및 포장육에 한하여 pH 6.2-6.3이면 부패초기로 보고 있다(KFDA, 2002). 본 실험의 결과 오존수로 처리하지 않은 쇠고기군에서 실험 9일째 pH 6.21의 값을 나타내어 부패초기가 의심되며 12일째부터는 부패가 진행된 것을 알 수 있었다. 또한 오존수 처리한 쇠고기는 실험 시작 15일째부터 부패초기가 의심되며 18일째부터 부패가 진행된 것을 확인할 수 있었다. 이에 따라 오존수를 처리하지 않은 쇠고기가 오존수를 처리한 쇠고기보다 부패가 더욱 빠르게 진행되었다고 판단할 수 있었다. 이 같은 결과는 오존수의 처리시간이 증가함에 따라 오존 라디칼 분자의 접촉의 기회가 많아져 강한 산화력을 가진 오존수가 쇠고기의 미생물 생육 억제에 작용하여 미생물에서 분비되는 효소들을 감소시켜 유리아미노산 생성과 단백질의 완충물질 변화에 영향을 미쳐 이 같은 pH 측정 결과가 나타났다고 판단된다(Cassene, 1994; Ishizaki *et al.*, 1986; Park *et al.*, 1997). 오존처리 시간에 따른 pH 측정

Table 1. pH change of meat stored at 5°C soaked with ozonated water

Ozonation (min)	Storage (d)									
	0	3	6	9	12	15	18	21	24	
0	5.86±0.03 ^{Aa}	6.10±0.04 ^{Ba}	6.21±0.07 ^{BCa}	6.30±0.02 ^{CDa}	6.37±0.12 ^{CDa}	6.43±0.16 ^{CDa}	6.36±0.03 ^{Da}	6.35±0.05 ^{CDa}	6.56±0.03 ^{CDa}	
5	5.89±0.02 ^{Aa}	5.92±0.12 ^{Aa}	6.05±0.23 ^{BCa}	6.16±0.05 ^{CDa}	6.28±0.03 ^{CDab}	6.21±0.01 ^{CDa}	6.31±0.04 ^{Da}	6.34±0.07 ^{Da}	6.38±0.10 ^{Db}	
10	5.87±0.04 ^{Aa}	5.91±0.07 ^{Aa}	5.91±0.04 ^{Aba}	6.21±0.13 ^{BCa}	6.26±0.05 ^{BCb}	6.16±0.11 ^{Ba}	6.28±0.04 ^{BCa}	6.30±0.09 ^{BCa}	6.36±0.04 ^{Cb}	
30	5.80±0.15 ^{Aa}	5.93±0.12 ^{Aa}	6.07±0.05 ^{Bba}	6.14±0.09 ^{Ba}	6.14±0.08 ^{Bab}	6.23±0.01 ^{Ba}	6.27±0.04 ^{Ba}	6.25±0.03 ^{Ba}	6.28±0.06 ^{Bb}	
60	5.90±0.02 ^{Aa}	6.08±0.06 ^{Ba}	6.21±0.09 ^{BCa}	6.20±0.10 ^{BCa}	6.20±0.03 ^{BCab}	6.23±0.06 ^{Ca}	6.31±0.08 ^{Ca}	6.31±0.01 ^{Ca}	6.34±0.01 ^{Cb}	

^{A-D}Means in the same row bearing different superscripts are significantly different ($p < 0.05$) by Student-Newman-Keuls method.

^{a-b}Means in the same column bearing different superscripts are significantly different ($p < 0.05$) by Student-Newman-Keuls method.

치는 실험 종결일인 24일째 유의성($p<0.05$)이 나타나 저장기간에 따라서 pH의 변화가 유의성이 뚜렷하게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 본 연구의 실험 결과를 통하여 쇠고기의 오존수 처리가 미생물의 생육의 억제과정에 작용하여 쇠고기의 부패 지표로 사용되는 pH에 영향을 끼치는 것을 확인할 수 있었고 오존수를 처리한 쇠고기가 오존수를 처리하지 않은 쇠고기보다 pH가 쇠고기의 품질기준에 더욱 적합하게 측정되어 냉장 쇠고기 저장성 향상에 효과적이라고 판단된다.

저장기간 중 VBN 변화

쇠고기를 오존수(0.2 ppm)로 각각 침수 시간을 0, 5, 10, 30, 60분간 처리하여 5°C에서 24일 동안 저장하면서 3일간격으로 측정한 결과를 Table 2에 나타내었다. 저장 6일째 각 VBN 함량은 오존수 처리 시간 별로 8.68, 4.20, 2.24, 2.24, 0.84 mg%이 측정되었다. Han 등(2003) 보고에 의하면 쇠고기의 VBN값이 5-10 mg%일 때 신선한 상태라고 보고하여 비교적 본 실험에서 쇠고기의 상태가 6일째까지 신선하다고 판단할 수 있었다. 실험 9일째부터는 VBN의 함량이 큰 폭으로 증가하였고 오존수 처리한 쇠고기와 오존수 처리하지 않은 쇠고기 모두 저장기간이 경과할수록 VBN 함량이 증가하는 것을 확인하였다. 이것은 Dierick 등(1974)가 쇠고기의 저장기간 동안에 VBN 함량을 측정 하였을 때 저장기간이 경과할수록 VBN 값이 증가하였다는 결과와 같으며, Choi 등(1998)은 분쇄한 쇠고기 등심 부위를 5°C에서 진공 포장 후 저장하여 실험한 결과 저장기간이 경과함에 따라 VBN 값이 증가하였다고 보고하여 본 연구의 실험 결과와 일치하였다. 이러한 쇠고기의 저장 기간에 따른 VBN의 함량 변화는 쇠고기 내 효소와 미생물에 의하여 근육 단백질이 아미노산으로 분해되고 저장기간이 증가함에 따라 아미노산이 저 분자의 무기질소 화합물로 분해되어 VBN 함량이 증가하는 것으로 추정된다(Lee and Seong, 1996; Sosnicki *et al.*, 1997). 이 같은 VBN의 함량은 쇠고기의 품질 판정 기준에 있어서 중요한 지표이며 저장기간 설정에도 큰 영향을 끼친다. 또한 오존수 처리한 쇠고기가 오존수 처리하지 않은 쇠고기보다 오존수 처리시간이 증가함에 따라 VBN 함량이 더

낮게 측정되었다. 오존수의 처리시간이 증가함에 따라 오존 라디칼 분자의 접촉의 기회가 많아져 강한 산화력을 가진 오존이 쇠고기의 미생물 생육 억제작용을 하여 미생물에서 분비되는 효소들에 의해 암모니아의 생성과 아미노산 분해를 감소시켜 VBN의 함량이 낮게 측정되었다고 판단된다(Cassene, 1994; Ishizaki *et al.*, 1986; Park *et al.*, 1997). Shin 등(2006)은 미생물의 오염도가 낮을수록 VBN의 함량이 더욱 감소한다고 보고하여 오존수의 미생물 사멸 기작으로 인한 본 연구의 실험결과와 유사함 경향을 나타내었다. Park 등(1988), Byun 등(1985)에 의하면 VBN 함량이 15 mg%일 때 부패취를 느낄 수 있다고 보고하였다. 본 연구에서는 오존수를 60 min동안 처리한 쇠고기에서 저장 15일째 VBN 함량이 12.32 mg%이 측정되어 가장 안전한 수치를 나타내었다. 현재 식품공전에서는 식육 및 포장육에 한하여 VBN의 값을 20 mg% 이하로 규정하고 있다(KFDA, 2002). 하지만 이 지표는 우육 돈육 계육에 모두 사용되는 지표이기 때문에 식육의 종류에 따라 약간의 차이가 있을 수 있다고 판단된다. 본 실험 결과 오존수 처리하지 않은 쇠고기에서 실험 9일째 VBN의 함량이 22.40 mg%이 측정되어 이때부터 부패가 진행된 것을 알 수 있었다. 오존수 처리구에서는 각 처리시간 별로 실험 15일째 28.28, 28.00, 19.60, 12.32 mg%을 나타내어 오존수 30, 60 min 처리구에서는 부패가 진행되지 않았음을 확인할 수 있었고 저장 18 일째에는 23.80 mg%, 23.24 mg%이 측정되어 저장 시작 18일째부터는 모든 쇠고기에서 부패가 진행 되는 것을 확인할 수 있었다. 또한 모든 쇠고기에서 부패가 시작된 후에는 VBN의 함량이 급격하게 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 실험결과 저장기간에 따른 VBN의 함량과 오존수 처리시간에 따른 VBN 함량 모두 유의성을 나타내어 오존수 처리시간과 저장기간이 VBN의 함량변화에 중요한 영향을 끼치는 것을 확인할 수 있었다. 본 연구의 실험 결과를 통하여 쇠고기의 오존수 처리가 미생물의 생육의 억제 과정에 작용하여 쇠고기의 부패 지표로 사용되는 VBN 함량에 영향을 끼치는 것을 확인할 수 있었다. 또한 오존수 처리한 쇠고기가 오존수 처리하지 않은 쇠고기보다 VBN함량이 적게 측정되어 냉장 쇠고기의 저장성 향상에 효과적인 것을 확인할

Table 2. VBN change of meat stored at 5°C soaked with 0.2 ppm ozonated water

Ozonation (min)	Storage (d)									
	0	3	6	9	12	15	18	21	24	
0	8.68±1.75 ^{Aa}	12.88±3.39 ^{Aa}	8.68±1.75 ^{Aa}	22.40±2.70 ^{Ba}	28.00±4.63 ^{Ca}	30.52±2.57 ^{Ca}	42.48±1.28 ^{Da}	52.08±3.66 ^{Ea}	63.00±3.03 ^{Fa}	
5	4.20±0.00 ^{Ab}	5.60±1.75 ^{Ab}	4.20±0.00 ^{Ab}	18.20±0.97 ^{Bb}	23.80±3.50 ^{Ca}	28.28±1.28 ^{Da}	42.56±1.28 ^{Eb}	43.96±2.70 ^{Eb}	53.20±4.31 ^{Fb}	
10	2.24±0.48 ^{Ac}	4.48±2.24 ^{Ab}	2.24±0.48 ^{Abc}	15.68±1.75 ^{Bbc}	24.64±3.79 ^{Ca}	28.00±4.63 ^{Ca}	40.60±2.70 ^{Db}	42.84±1.68 ^{Db}	40.88±2.95 ^{Dc}	
30	0.84±0.84 ^{Ac}	3.64±0.97 ^{Ab}	2.24±0.48 ^{Abc}	12.32±2.70 ^{Bcd}	16.52±0.97 ^{Cb}	19.60±6.08 ^{Cb}	23.80±1.28 ^{Dc}	30.80±1.28 ^{Ec}	39.76±1.75 ^{Fc}	
60	1.40±1.28 ^{Ac}	1.96±1.28 ^{Ab}	0.84±0.84 ^{Ac}	10.64±0.97 ^{Bd}	12.32±1.28 ^{Bb}	12.32±0.48 ^{Bc}	23.24±2.11 ^{Cc}	26.04±1.68 ^{Dd}	36.68±2.42 ^{Ec}	

^{A-F}Means in the same row bearing different superscripts are significantly different ($p<0.05$) by Student-Newman-Keuls method.

^{a-d}Means in the same column bearing different superscripts are significantly different ($p<0.05$) by Student-Newman-Keuls method.

수 있었다.

저장기간 중 TBARS와 산가 변화

쇠고기를 오존수(0.2 ppm)로 0, 5, 10, 30, 60분간 침수 처리하여 5°C에서 24일 동안 저장하면서 3일 간격으로 실험하여 측정된 TBARS 결과를 Table 3에 나타내었다. 오존수 처리한 쇠고기와 오존수 처리하지 않은 쇠고기 모두 저장기간이 경과할수록 TBARS의 값이 높아지는 것을 확인할 수 있었다. TBARS는 지방산이 분해되어 생긴 peroxide hydroperoxide 복합체가 지방 산화에 따라 alcohol, ketones, aldehydes 등의 carbonyl compounds 중의 하나인 MDA가 생성되어 TBA(thiobarbituric acid)와 반응하여 형성된 복합체의 양을 측정된 것으로 MDA는 산패취를 형성하여 쇠고기의 신선도 판정에 지표로 사용되고 있다(Pikul *et al.*, 1989; Swain, 1977). Witte 등(1970)은 저장 기간에 따라 쇠고기와 돼지고기의 TBARS의 값이 증가하였다고 보고하였고 Quilo 등(2009)은 분쇄한 쇠고기를 각각 다른 보존료로 처리하여 분석한 결과 보존료 종류에 상관없이 저장기간이 경과함에 따라 TBARS의 값이 증가 하였다고 보고하여 본 실험의 결과와 유사하였다. 또한 Sallam과 Samejima(2004)은 진공 포장하여 분쇄한 쇠고기를 5°C에 21일 동안 저장하면서 3일 간격으로 TBARS를 측정된 결과 저장기간이 경과함에 따라 증가하였다고 보고하여 본 실험의 결과와 일치하였다. 본 실험의 결과 오존수를 처리한 쇠고기가 처리하지 않은 쇠고기보다 TBARS의 값이 낮게 측정되었고 오존수 처리시간이 증가할수록 TBARS의 값이 감소하는 것을 확인하였다. 이러한 결과는 Nerantzaki

등(2005)은 송어를 오존으로 처리 후 진공 포장하여 냉장 저장하였을 때 저장기간이 경과함에 따라 TBARS가 감소하였다는 결과와 유사하고 Sheldon과 Brown(1986)의 보고에 따르면 가금류를 오존수와 수돗물로 처리하여 냉장 저장하였을 때 저장기간이 경과함에 따라 오존수 처리한 가금류의 TBARS가 수돗물 처리군보다 낮게 측정되어 본 실험의 결과와 일치하였다. 또한 오존처리시간에 따라서 측정 값에 유의성을 나타내었고 저장기간에 따라서도 오존수 비처리군과 오존수 처리군(5, 10 min)에서 유의성 ($p < 0.05$)을 나타내었다. 쇠고기를 오존수(0.2 ppm)로 각각 침수 시간을 0, 5, 10, 30, 60분간 처리하여 5°C에 24일 동안 저장하면서 3일 간격으로 산가를 측정된 결과값을 Table 4에 나타내었다. 오존수 처리한 쇠고기와 오존수 처리하지 않은 쇠고기 모두 저장기간이 경과할수록 산가가 증가하는 것을 확인할 수 있었으며, 오존수 처리한 쇠고기가 처리하지 않은 쇠고기보다 산가가 낮은 것을 확인할 수 있었고 오존수 처리시간이 증가할수록 산가가 감소하는 것을 확인하였다. 이 같은 산가 측정 결과는 본 실험의 TBARS의 측정결과와 같은 경향을 나타내었다. 이러한 결과를 종합하였을 때 오존수 처리가 쇠고기 지방산화에 미치는 영향을 확인할 수 있었다. 이 같은 본 실험의 결과는 Gokalp 등(1983)은 쇠고기를 냉장 저장하여 실험한 결과 저장기간이 경과함에 따라 증가하는 carbonyl compound, amino acid, urea 등이 반응성이 강한 MDA와 반응하여 장기간 저장 시 오히려 TBARS가 감소된다고 보고한 결과와 일치하며 Aleye 등(1984)의 실험에서 훈제 쇠고기에서 저장초기에 지방산화에 의해서 MAD가 다량

Table 3. TBA change of meat stored at 5°C soaked with 0.2 ppm ozonated water

Ozonation (min)	Storage (d)								
	0	3	6	9	12	15	18	21	24
0	1.46±0.04 ^{Aa}	1.48±0.02 ^{Ab}	1.54±0.05 ^{Aa}	1.63±0.05 ^{Ba}	1.68±0.03 ^{Ba}	1.82±0.02 ^{Ca}	1.87±0.08 ^{Ca}	1.90±0.03 ^{Ca}	1.99±0.05 ^{Da}
5	0.97±0.05 ^{Ab}	0.98±0.08 ^{Ab}	0.95±0.04 ^{Ab}	1.06±0.01 ^{Ab}	1.08±0.10 ^{Ab}	1.10±0.02 ^{Ab}	0.83±0.56 ^{Ab}	1.25±0.05 ^{Ab}	1.32±0.04 ^{Ab}
10	0.85±0.05 ^{Ac}	0.90±0.02 ^{Ab}	0.87±0.05 ^{Ab}	0.97±0.05 ^{ABc}	0.99±0.15 ^{Bb}	1.02±0.10 ^{ABbc}	1.07±0.01 ^{BCb}	1.13±0.02 ^{BCc}	1.19±0.05 ^{Cc}
30	0.78±0.10 ^{Ac}	1.21±0.56 ^b	0.90±0.07 ^{Ab}	0.91±0.06 ^{Ac}	0.92±0.02 ^{Ab}	1.00±0.11 ^{Abc}	0.71±0.51 ^{Ab}	1.02±0.08 ^{Ad}	1.05±0.07 ^{Ad}
60	0.63±0.04 ^{Ad}	0.62±0.07 ^{Ac}	0.70±0.05 ^{ABc}	0.78±0.03 ^{Bd}	0.76±0.06 ^{Bc}	0.86±0.04 ^{Cc}	0.91±0.04 ^{CDb}	0.98±0.04 ^{Dd}	1.00±0.02 ^{Dd}

^{A-D}Means in the same row bearing different superscripts are significantly different ($p < 0.05$) by Student-Newman-Keuls method.

^{a-b}Means in the same column bearing different superscripts are significantly different ($p < 0.05$) by Student-Newman-Keuls method.

Table 4. AV change of meat stored at 5°C soaked with 0.2 ppm ozonated water

Ozonation (min)	Storage (d)								
	0	3	6	9	12	15	18	21	24
0	1.81±0.14 ^{Aa}	1.89±0.12 ^{ABb}	2.28±0.18 ^{Aa}	2.19±0.00 ^{Aa}	2.73±0.23 ^{Aa}	2.67±0.03 ^{Aa}	2.52±0.10 ^{Aa}	3.68±0.06 ^{Ba}	6.25±1.40 ^{Ca}
5	2.00±0.06 ^{ABb}	2.24±0.73 ^{ABb}	1.93±0.03 ^{Ab}	2.15±0.14 ^{ABa}	2.32±0.13 ^{ABab}	2.56±0.06 ^{ABb}	2.86±0.54 ^{BCa}	3.37±0.29 ^{Cab}	5.59±0.28 ^{Da}
10	1.44±0.03 ^{Ac}	1.89±0.09 ^{Bab}	1.68±0.30 ^{ABbc}	2.06±0.13 ^{BCa}	2.56±0.12 ^{Dab}	2.39±0.03 ^{CDb}	2.52±0.50 ^{Da}	3.09±0.11 ^{Eab}	3.27±0.03 ^{Eb}
30	1.63±0.06 ^{Ad}	1.42±0.03 ^{ABab}	1.57±0.11 ^{ABbc}	1.93±0.18 ^{Bab}	1.96±0.20 ^{Bab}	2.69±0.11 ^{Cb}	2.90±0.12 ^{Ca}	3.05±0.14 ^{Cb}	3.98±0.42 ^{Db}
60	0.79±0.10 ^{Ae}	1.16±0.06 ^{ABa}	1.44±0.12 ^{Bc}	1.63±0.31 ^{Bb}	2.39±0.42 ^{Cb}	2.92±0.10 ^{Dc}	3.42±0.68 ^{DEa}	3.37±0.20 ^{DEab}	3.63±0.09 ^{Eb}

^{A-D}Means in the same row bearing different superscripts are significantly different ($p < 0.05$) by Student-Newman-Keuls method.

^{a-b}Means in the same column bearing different superscripts are significantly different ($p < 0.05$) by Student-Newman-Keuls method.

으로 생성되거나 일정시간 이후에는 MAD 생성의 감소와 분해 또는 histidine 등의 아미노산과 결합하였기 때문에 저장 기간이 경과함에 따라 TBARS가 낮게 측정되었다고 보고한 결과와 유사하다. 이러한 결과를 종합하였을 때 오존수 처리가 쇠고기 지방산화에 어떠한 영향을 끼치는지를 확인할 수 있었다. 본 실험의 pH와 VBN의 실험결과에 따르면 오존수로 인한 미생물 생육억제 작용으로 인하여 생성된 여러 단백질 분해 산물의 양이 오존수 처리시간에 따라 다르기 때문에 지방산화물질과의 반응에도 영향을 끼쳐 이와 같은 실험결과가 나타났다고 판단된다.

요 약

쇠고기를 오존수(0.2 ppm)로 0, 5, 10, 30, 60분간 침수 처리하여 5°C에서 24일 동안 저장하면서 3일 간격으로 쇠고기의 품질 측정 지표라 할 수 있는 휘발성 염기태질소 (volatile basic nitrogen, VBN), 지방산패도(thiobarbituric acid reactive substances, TBARS), 산가(acid value, AV), pH 를 측정하여 오존수 처리가 냉장 저장중의 쇠고기의 품질에 미치는 영향을 평가하였다. 휘발성 염기태질소와 pH 변화를 측정한 결과 오존수 비처리구는 9일째 부패로 인정되는 수치가 측정된 반면 오존수(0.2 ppm)로 60분간 처리한 쇠고기에서는 15일까지 안전한 수치가 측정되었다. 지방산패도와 산가 또한 모두 오존수 처리한 쇠고기가 비처리구 쇠고기보다 낮은 측정치를 나타내었다. 본 실험의 내용을 종합한 결과 저 농도 오존수가 냉장 쇠고기 화학적 특성에 영향을 끼치며 저장성 향상에 효과적이라고 판단된다.

감사의 글

본 연구는 농림수산식품부 농업연구센터사업의 지원에 의해 이루어졌으며, 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. Brewer, M. S., Ikins, W. G., and Harbers, A. Z. (1992) TBA values, sensory characteristics, and volatiles in ground pork during long-term frozen storage: Effect of packaging. *J. Food Sci.* **57**, 558-563.
2. Byun, M. W., Kwon, J. H., Cho, H. O., Lee, M. K., and Kim, J. G. (1985) Physicochemical changes of gamma-irradiation chicken. *Korean J. Food Sic. Technol.* **17**, 186-191.
3. Cassens, R. G. (1994) Meat preservation: preventing losses and assuring safety. Food & Nutrition Press, Malden, MA, USA. pp. 12-19.
4. Choi, Y. I., Cho, H. G., and Kim, I. S. (1998) A study on the physicochemical and storage characteristics of domestic chilled porks. *Korean J. Anim. Sci.* **40**, 59-60.

5. Dierck, A., Vandekerckhove, P., and Demeyer, D. (1974) Changes in nonprotein nitrogen components during dry sausages ripening. *J. Food Sci.* **39**, 301-304.
6. Gill, C. O. and Harrison, J. C. L. (1989) The storage life of chilled pork packaged under carbon dioxide. *Meat Sci.* **26**, 313-324.
7. Giese, J. (1995) Measuring physical properties of foods. *Food Technol.* **2**, 54-63.
8. Gokalp, H. T., Ockerman, H. W., Plimpton, R. F., and Harper, W. J. (1983) Fatty acid of neutral and phospholipid, rancidity scores and TBA values as influenced by packing and storage. *J. Food Sci.* **48**, 829-834.
9. Han, G. J., Shin, D. S., Kim, J. S., Cho, Y. S., and Jeong, K. S. (2006) Effects of propolis addition on quality characteristics of oriental medicinal seasoning pork. *Korean J. Food Sci. Technol.* **38**, 75-81.
10. Jung, I. C., Lee, K. S., and Moon, Y. H. (2009) Changes in the quality of ground beef with addition of medicinal plants (Cinnamon, Licorice and bokbunja) during cold storage. *J. East Asian Soc. Dietary Life* **19**, 224-230.
11. Jan, P., Leszczynski, D. E., and Kummerow, F. A. (1989) Evaluation of three modified TBA methods for measuring lipid oxidation in chicken meat. *J. Agric. Food Chem.* **37**, 1309-1313.
12. Keum, J. H., So, M. H., Son, K. M., Oh, S. H., and You, Y. M. (2004) 21C Food hygiene. Hyoil Press, Seoul, Korea, pp. 50-51.
13. Kim, D. G., Lee, S. H., Kim, S. M., and Seok, Y. S. (1996) Effect of packaging method on physic-chemical properties of Korean beef. *J. Korean Soc. Food. Sci. Nutr.* **25**, 944-950.
14. KFDA (2002) Food code. Korea Food and Drug Adimistration, Seoul. Korea. pp. 222-223.
15. Ko, M. S. and Yang, J. B. (2001) Effect of wrap and vacuum package on shelf life of chilled pork. *Korean J. Food Nutr.* **14**, 255-262.
16. Lee, S. H., Lee, M. S., Park, S. K., Bae, D. H., Ha, S. D., and Song, K. B. (2004) Physical properties of protein films containing green tea extract and its antioxidant effect on fish paste products. *J. Korea Soc. Food Sci. Nutr.* **33**, 1063-1067.
17. Lee, M. S., Park, S. K., Bae, D. H., Ha, S. D., and Song, K. B. (2004) Effect of soy protein film packaging on the qualities and the microbial growth of beef during storage. *Korean J. Food Preserv.* **11**, 565-658.
18. Lee, S. H., Shin, H. Y., Ku, K. J., Jin, Y. Y., and Jeon, S. J. (2007) Quali change of red meat by chlorine dioxide treatment during storage. *Korean J. Food Sci. Technol.* **39**, 222-227.
19. Lee, Y. B. and Seong, S. K. (1996) Meat assay. Sun Jin Press, Seoul, Korea. pp. 144-145.
20. Laleye, L. C., Lee, B. H., Simard, R. E., Carmichael, L., and Holly, R. A. (1984) Shelf-life of vaccum of nitrogen packed pastrami, effects of packaging atmosphere temperature and duration of storage on microflora changes. *J. Food Sci.* **49**, 827-831.
21. Miller, A. J., Ackerman, S. A., and Palumbo, S. A. (2006) Effects of frozen storage on functionality of meat for pro-

- cessing. *J. Food Sci.* **45**, 1466-1471.
22. Nerantzaki, A., Tsiotsias, A., Paleologos, E. K., Savvaidis, I. N., Bezirtzoglou, E., and Kontominas, M. G. (2005) Effect of ozonation on microbiological, chemical and sensory attributes of vacuum-packaged rainbow trout stored at $4\pm 0.5^{\circ}\text{C}$. *Eur. Food Res. Technol.* **221**, 675-683.
 23. Nattress, F. M., and Jeremiah, L. E. (2000) Bacterial mediated off-flavour in retail-ready beef after storage in controlled atmospheres. *Food Res. Int.* **33**, 743-748.
 24. Ofelia, M. B. (1999) Weight loss during freezing and the storage of frozen meat. *J. Food Eng.* **41**, 1-11.
 25. Pietrzak, M., Greaser, M. N., and Sosnicki, A. A. (1997) Effect of rapid rigor mortis processes on protein functionality in pectoralis major muscle of domestic turkeys. *J. Anim. Sci.* **75**, 2106-2116.
 26. Park, W. M., Choi, W. H., Yoo, I. J., Kim, W. J., Jeon, K. H., and Chung, D. H. (1997) Animal products and processing: effect of lactic acid bacteria isolated from fermented foods on the microbiological properties of fermented sausages during storage. *Korean J. Anim. Sci.* **39**, 60-61.
 27. Park, G. B., Kim, Y. J., Lee, H. G., Kim, J. S., and Kim, H. Y. (1988) Processing of animal products: changes in freshness of meats during postmortem storage 2 changes in freshness of beef. *J. Anim. Sci.* **30**, 672-677.
 28. Park, G. B., Song, D. J., Lee, Y. G., Park, T. S., Shin, T. S., and Lee, J. I. (1997) Effects of packing methods on storage and microbiology of chilled chicken breast and meats. *Korea J. Poult. Sci.* **2**, 9-15.
 29. Rene, L., Peter, R., and Eموke, B. E. (2002) Identification of protein degradation during post-mortem storage of pig meat. *J. Agric. Food Chem.* **50**, 5508-5512.
 30. Swain, T. (1977) Secondary compound as protective agents. *Annu. Rev. Plant Phys.* **28**, 16-20.
 31. Shin, H. Y., Ku, K. J., Park, S. K., and Song, K. B. (2006) Use of freshness indicator for determination of freshness and quality change of beef and pork during storage. *Korean J. Food Sic. Technol.* **38**, 325-330.
 32. Shin, H. Y., Ku, K. U., Park, S. K., and Song, K. B. (2006) Use of freshness indicator for determination of freshness quality changes of tofu during storage. *J. Korean Soc. Appl. Biol. Chem.* **49**, 158-162.
 33. Salam, K. I., Ishloroshi, M., and Samejima, S. (2004) Antioxidant and antimicrobial effects of garlic in chicken sausage. *LWT-Food Sci. Technol.* **7**, 849-855.
 34. Sheldon, B. W. and Brown, A. L. (1986) Efficacy ozone as a disinfectant for poultry carcasses and chill water. *J. Food Sci.* **51**, 305-309.
 35. Sindhuja, S., Samir, K. K., Anthony, L., Pometto III, and Leeuwen, V. J. (2008) Ozone as a selective disinfectant for nonaseptic fungal cultivation on corn-processing wastewater. *Bioresource Technol.* **99**, 8265-8272.
 36. Tan, W., and Shelef, L. A. (2002) Effect of sodium chloride and lactates on chemical and microbiological change in refrigerated and frozen fresh ground pork. *Meat Sci.* **62**, 27-32.
 37. Young, O. A., Zhang, S. X., Farouk, M. M., and Podmore, C. (2005) Effect of pH adjustment with phosphates on attributes and functionalities of normal and high pH beef. *Meat Sci.* **7**, 133-139.
 38. Witte, V. C., Krause, G. F., and Bailey, M. E. (2006) A new extraction for determining 2-thiobarbituric acid values of pork and beef during storage. *J. Food Sci.* **35**, 582-585.
 39. Winger, R. J. and Fennema, O. (1976) Tenderness and water holding properties of beef muscle as influenced by freezing and subsequent storage at -3°C or 15°C . *J. Food Sci.* **41**, 1433-1445.
 40. Yanyun, Z., John, H. W., and Kenneth, W. (2007) Applications of dynamic modified atmosphere packaging systems for fresh red meats. *J. Muscle Foods.* **5**, 299-328.
 41. Zeynep, B., Guzel, S., Annel, K., and Seydim, A. C. (2004) Use of ozone in the food industry. *Lebensm Wiss Technol.* **37**, 453-460.

(Received 2011.7.11/Revised 1st 2011.8.17, 2nd 2011.8.24/
Accepted 2011.8.24)