J. East Asian Soc. Dietary Life
Vol. 10, No. 6(2000)

항균성 물질이 첨가된 도자기가 우육의 저장성에 미치는 영향

최 태 현 · 정 인 철*
대구공업대학 세라믹공업과, 대구공업대학 식품공업과*

Effect of Pottery Containing Antimicrobial Materials on Shelf Life of Beef Meat

Tae-Hyun Choi and In-Chul Jung*
Dept. of Ceramic, Taegu Technical College
*Dept of Food Technology, Taegu Technical College**

Abstract

This study was conducted to investigate the shelf life of beef stored in antimicrobial pottery during 12 days storage at 4℃ and Five kinds of antimicrobial potteries were prepared with antimicrobial materials such as TiO_2, Ag $(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$ and $Zn(NO_3)_2$. In changes of color during storage, Hunter's L- and b-value of beef were not changed, but Hunter's a-value was low significantly. The pH of beef meats were low at 6 days, but were added from 6 days. TBA value of beef in "A" pottery containing TiO_2 1% and "C" pottery containing TiO_2 0.5%, $Cu(NO_3)_2$ were lower than "B", "D" and "E" pottery. VBN contents of beef in "A", "B", "C", "D" and "E" pottery stored during 12 days were 9.8, 12.5, 9.3, 11.9 and 13.7mg%, respectively. In changes of total plate count of beef during storage at 4℃, the antimicrobial activity of "A" and "C" pottery were superior.

Key words : antimicrobial pottery, shelf life, TBA, VBN, total plate count.

Ⅰ. 서 론

식품의 저장법이 발달함에 따라 식품을 장기간 저장하기 위한 수단으로 다양한 형태의 식품 저장이 이루어지고 있다. 그 중에서도 동결은 식육의 장기 저장에 많이 이용되고 있지만 동결에 의한 드립 발생, 기호성 저하, 영양 및 조리수율의 감소로 다소의 문제점을 가지고 있다[1,2]. 식육 및 식육제품을 제외한 다른 식품군들도 동결 및 냉장하거나, 보존료, 항산화제 등의 합성 식품첨가물을 사용하여 저장기간을 연장시키고 있다.

식육 및 식육제품의 저장성을 향상시키기 위한 방법은 국내외에서 많은 연구가 이루어져 왔다. Amundson 등[3]은 진공포장과 솔빈산 처리가 베이컨의 지방산화를 억제한다고 하였으며, Huffman[4]은 포장지 내의 가스조성에 따라 돈육 중의 미생물 성장이 달라진다고 보고하였다. Young 등[5]은 환경기체조절 포장이 적색육의 미생물 성장을 억제하여 저장성을 향상시킨다고 하였으며, Mendonca 등[6]은 진공포장

과 유기산 처리한 돈육의 저장성에 대해 보고한 바가 있고, 近藤[7]은 항생물질과 축육의 저장성에 관하여 보고하였다. 또 Bell 등[8] 및 Acuff 등[9]은 유기산이 우육의 저장성에 미치는 영향에 관해 연구하는 등 식육의 저장성 향상에 관한 연구는 활발하게 진행되어 왔다.

그러나 최근 언론 매체의 발달과 생활수준의 향상으로 소비자들이 식품에 대한 관심과 지식이 과거보다 한층 높아지면서 냉장, 포장, 유기산 등에 의한 저장법 외에 합성 식품첨가물의 사용에 대하여 크게 우려하고 있는 실정이다. 식품에 사용이 허용되어 있지만 합성 식품첨가물들은 독성으로 인하여 장기간 섭취하면 인체의 위해 요인으로 작용하여 건강장해를 일으킬 수도 있다[10]. 이러한 인체의 위해 요인을 방지하기 위해서 식물에서 천연의 항균물질이나 항산화물질을 분리하고 작용기전을 규명하는 연구가 진행되고 있다. 식물체 중에서 마늘 추출물의 항균작용[11], 녹차 추출물의 항균작용[12], 식물에 함유된 flavonoid의 항산화 작용[13] 등 천연의 식품첨가물에 대한 관심과 기대가 커지고 있다. 그러나 식품의 저장에 관한 연구가 많이 이루어지고 있으나 저장 용기에 관한 연구는 찾아보기 어렵다. 다만 일본의 경우 도자기 원료를 이용한 항균제품들이 개발되고 있을 뿐이다[14,15].

우리 나라는 흙을 원료로 하는 도자기 산업이 발달되어 있고, 흙을 이용한 그릇을 비롯한 많은 주방용품들이 생산·유통되고 있지만, 이러한 도자기류들이 식품의 저장에 어떠한 영향을 미치는가에 대한 연구는 잘 이루어지고 있지 않다. 따라서 도자기가 식품의 저장에 어떠한 영향을 미치는가를 밝히는 것은 매우 의미있는 일이다. 본 연구는 도자기용 흙에 항균성이 있는 것으로 알려진 TiO_2, $Ag(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$ 및 $Zn(NO_3)_2$[16]를 첨가하여 도자기를 제조하고, 우육등심을 넣어 12일간 4±1℃에 보관하면서 저장성을 검토하였기에 보고하고자 한다.

Ⅱ. 재료 및 방법

1. 도자기 제조 및 식육 원료

본 실험에 사용된 도자기의 제조는 점토, 장석, 규석 등이 포함되어 있는 자기질 흙과 항균성이 있는 것으로 알려진 TiO_2, $Ag(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$ 및 $Zn(NO_3)_2$를 Table 1과 같은 비율로 배합하고 1,270℃의 전기로에서 뚜껑이 있는 항아리 형태(2,000 ml)의 도자기를 제조하였다. 즉 도자기 A는 흙 99%에 TiO_2 1%, B는 TiO_2 및 $Ag(NO_3)_2$ 각각 0.5%, C는 TiO_2 및 $Cu(NO_3)_2$ 각각 0.5%, D는 TiO_2 및 $Zn(NO_3)_2$ 각각 0.5% 그리고 도자기 D는 TiO_2, $Ag(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$ 및 $Zn(NO_3)_2$를 각각 0.25% 첨가하여 제조하였다. 그리고 본 실험에 사용된 식육은 우육 등심부위를 시중에서 구입하고 350g씩 나누어 제조된 도자기에 넣고 뚜껑을 덮어 4±1℃의 냉장고에서 12일간 보관하면서 시료로 이용하였다.

2. 색도 및 pH의 측정

저장 중 우육의 색깔 변화는 색차계(Chroma meter, Model No. CR-200b, Minolta Camera Co., Japan)를 이용하고 L(명도), a(적색도) 및 b(황색도) 값으로 표시하였으며, 이때 색보정을 위해 사용된 표준 백색판의 Yxy는 Y=93.9, x=0.315, y=0.333이었

Table 1. Formulation of pottery (%)

Ingredient	Potteries				
	A	B	C	D	E
Body	99.0	99.0	99.0	99.0	99.0
TiO_2	1.0	0.5	0.5	0.5	0.25
$Ag(NO_3)_2$	-	0.5	-	-	0.25
$Cu(NO_3)_2$	-	-	0.5	-	0.25
$Zn(NO_3)_2$	-	-	-	0.5	0.25
Total	100	100	100	100	100

다. 그리고 pH는 pH meter(ATI Orion Model 370, USA)를 이용하여 육표면에 유리전극을 꽂아 측정하였다.

3. TBA(2-thiobarbituric acid)가 측정

TBA가는 Taladgis 등[17]의 방법을 약간 변형하여 측정하였다. 즉 마쇄 우육 10g에 증류수 97.5ml를 넣고 균질화한 후 3.99N HCl을 2.5ml 첨가하여 증류액이 50ml가 되도록 증류하였다. 얻어진 증류액 5ml와 0.02N TBA용액 5ml를 가하여 혼합한 후 water bath에서 35분간 가열하였다. 이때 공시 대조구도 같이 처리하였다. 가열한 것을 10분간 흐르는 물에 냉각시키고 538 nm에서 공시 대조구를 0으로 조정한 다음 시료의 흡광도를 측정하였다. 흡광도에 7.8을 곱하여 시료 kg당 mg malonaldehyde로 환산하여 나타내었다.

4. VBN(volatile basic nitrogen: 휘발성 염기질소) 함량

우육의 휘발성 염기질소는 Conway unit를 이용한 미량확산법[18]에 의하여 측정하였다. 즉 시료 2g을 증류수 16ml와 20% perchloric acid 2ml를 넣고 균질화한 후 3,000rpm에서 15분 동안 원심분리하여 그 상등액을 취하였다. 상등액 1ml와 50% K_2CO_3 1ml를 외실에 넣고, 내실에는 10% 붕산흡수제를 1ml 가한 후 37℃에서 80분간 방치한 다음 0.01N HCl로 적정하여 구하였다. 이때 공시 대조구도 같이 처리하였다.

5. 일반세균수

우육의 저장 중 일반세균수는 식품공전[19]에 준하여 실험하였다. 즉 plate count agar를 이용한 표준평판법으로 37℃에서 48시간 배양한 후 colony수를 계측하였다.

6. 통계처리

얻어진 자료에 대한 통계분석은 SAS program[20]을 이용하여 Duncan의 multiple test로 5% 수준에서 유의성을 검정하였다.

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. 저장 중 색도의 변화

도자기 제조용 흙에 항균성 물질인 TiO_2, $Ag(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$ 및 $Zn(NO_3)_2$를 첨가하여 도자기를 제조하고, 여기에 우육 등심을 넣어 4±1℃의 냉장고에서 12일간 저장하고 저장 중 색깔의 변화를 관찰한 결과는 Table 2와 같다. Hunter's L값(명도)과 b값(황색도)은 모든 도자기에서 저장 중 현저한 변화가 없었다. 그러나 a값(적색도)은 저장초기보다 저장 12일째에 현저하게 낮아지는 경향이었고, 항균성 물질의 종류에 관계없이 비슷한 변화양상을 보여주고 있다.

식육의 색깔은 근육 중의 myoglobin과 혈액 중의 hemoglobin 색소들의 농도와 화학적 상태에 의해서 결정되는데[21], hemoglobin은 도축 후 방혈 과정에서 많이 제거되기 때문에 근육의 색깔은 주로 myoglobin에 의하여 결정된다. Myoglobin은 산소를 함유하게 되면 oxymyoglobin이 되어 보기 좋은 육색을 나타내게 되는데, 진공상태에서는 oxymyoglobin의 형성이 지연되어 명도가 낮아진다[22]고 알려져 있다. 본 연구에서는 도자기 내부가 진공상태는 아니지만 산소 및 빛과 차단되어 있기 때문에 명도의 변화가 없는 것으로 판단되고, 적색도가 저장 중 감소하는 것은 도자기 원료 또는 첨가된 항균물질 중 myoglobin을 변성시키는 물질이 함유되어 있기 때문인 것으로 생각된다.

2. 저장 중 pH의 변화

Fig. 1은 항균성 도자기에서 저장한 우육의 pH의 변화를 나타낸 것이다. 모든 시료들의 pH가 저장 6일까지 감소하다가 그 이후 증가하는 경향이었고, pH의 감소 속도는 C 도자기에 저장한 우육이 가장 컸으며, 다음으로는 A도자기에 저장한 우육이었다. 그리고 B, D 및 E 도자기에 저장한 우육의 변화양상은 비슷하였다.

식육의 pH는 도축 후 근육 내에 존재하던 glycogen이 혐기적 대사과정에서 젖산을 생성하기 때문에 낮아지게 된다[23]. 그러나 저장기간이 경과함에 따라 증가한 염기성 물질들이 생성되기 때문에 pH는 높아지게 된다. 본 연구에서 12일 동안 B, D 및 E 도

Table 2. Changes in Hunter's value of beef various kind of pottery during storage at 4℃

Measurement		Storage period(days)				
		0	3	6	9	12
Hunter's L	A	40.4±1.1	41.0±0.9	41.5±1.2	41.3±1.2	41.6±1.3
	B	40.4±1.1	40.9±1.2	41.2±1.1	41.0±1.1	41.5±1.2
	C	40.4±1.1	41.3±1.2	41.1±1.1	41.5±1.3	41.6±1.3
	D	40.4±1.1	40.5±0.9	40.9±1.1	41.2±1.1	41.3±1.1
	E	40.4±1.1	40.6±1.2	40.4±0.9	40.7±1.1	41.1±1.0
Hunter's a	A	19.5±0.9^{a}	18.1±0.8^{a}	15.3±0.9^{b}	14.1±1.2^{b}	12.3±0.7^{c}
	B	19.5±0.9^{a}	19.4±1.1^{a}	17.6±1.1^{b}	15.0±1.0^{c}	13.1±0.9^{d}
	C	19.5±0.9^{a}	18.9±1.0^{a}	17.1±1.1^{b}	14.9±1.1^{c}	12.5±0.9^{d}
	D	19.5±0.9^{a}	17.6±1.1^{b}	17.1±1.0^{b}	15.3±0.9^{c}	13.5±1.0^{d}
	E	19.5±0.9^{a}	18.3±1.0^{ab}	17.5±0.9^{b}	14.2±1.1^{c}	12.9±1.0^{d}
Hunter's b	A	9.0±0.5	8.8±0.4	9.1±0.8	8.9±0.5	9.0±0.6
	B	9.0±0.5	8.7±0.3	9.0±0.3	9.1±0.4	9.1±0.6
	C	9.0±0.5	8.7±0.3	9.1±0.3	8.9±0.4	9.1±0.4
	D	9.0±0.5	8.7±0.4	9.0±0.4	8.9±0.4	9.0±0.4
	E	9.0±0.5	8.8±0.3	8.9±0.4	9.1±0.6	9.1±0.3

Mean±SD(n=3)

$^{a-d}$ Values with different superscripts in the same row are significantly different($p<0.05$)

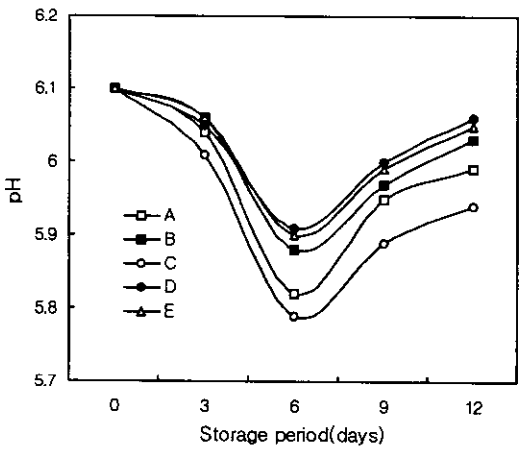

Fig. 1. Changes in pH of beef various kind of pottery during storage at 4℃.

자기에 저장한 우육의 pH가 A 및 C 도자기에 저장한 우육보다 높은 것은 염기성 물질들을 생산하는 효소가 더 많이 존재할 수 있는 환경을 만들었기 때문으로 생각된다.

3. 저장 중 TBA가의 변화

여러 종류의 항균 물질을 첨가하고 제조한 도자기에 우육을 저장할 때의 TBA가를 측정하고 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 모든 시료들이 저장기간이 경과함에 따라 증가하는 경향이었으나 증가 속도는 A 및 C 도자기에 저장한 우육이 더 낮았다. 저장초기 A 및 C 도자기의 TBA가는 0.03mg malonaldehyde/kg이었지만 저장 12일에는 각각 0.19 및 0.20 mg malonaldehyde/kg으로서 B, D 및 E 도자기에 저장한 우육보다 낮은 수준을 보였다.

우육의 TBA가는 지방의 산패 정도를 나타내는 척도로서 이용되고 있는데, 문과 정[24]은 우육의 TBA가는 0.5~1.0일 때에 산패취가 난다고 하였으며, 돈육의 TBA가는 1.0 부근에서 산패취가 난다고 보고한 바가 있다. 본 연구에서는 A 및 C 도자기에 저장한 우육의 TBA가가 낮기는 하지만 다른 도자기에 저장된 우육의 TBA가도 0.3mg malonaldehyde /kg 이하를 보여 12일 동안 저장 중 지방의 산패는 많이 억제되었던 것으로 생각된다. 이러한 결과들이 항균성 도자기에 저장하였기 때문에 나타난 결과라고는

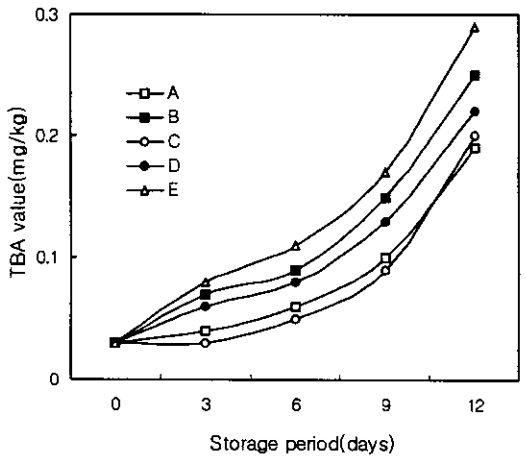

Fig. 2. Changes in TBA of beef various kind of pottery during storage at 4℃.

단정짓기 어렵지만 일단 도자기 내의 저장은 산소와 어느 정도 차단할 수 있기 때문에 지방의 산패가 억제되었을 수도 있을 것으로 판단된다.

4. 저장 중 VBN 함량 변화

도자기 내에 저장한 우육의 VBN(휘발성 염기질소) 함량을 측정하고 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 저장초기 VBN 함량은 5.2mg%이던 것이 저장 중 증가하여 A, B, C, D 및 E 도자기의 VBN 함량은 각각 9.8, 12.5, 9.3, 11.9 및 13.7mg%를 나타내었다.

VBN 함량의 증가 속도는 A 및 C 도자기에 저장된 우육이 완만하게 증가한 반면, B, D 및 E 도자기에 저장된 우육은 이들보다 증가 속도가 컸다.

우리 나라 식품 위생법에는 원료육 및 포장육에 한하여 VBN 함량을 20mg% 이하로 규정하고 있으며[25], 일반적으로 육제품의 경우는 VBN 함량이 5~10mg%일 때 신선하고, 30~40mg%일 때에 초기부패 단계로 알려져 있다[26]. 본 연구에서는 모든 시료들이 저장 12일 동안 생육의 신선도 기준인 VBN 함량 20mg% 이하를 유지하고 있었다.

5. 저장 중 총균수의 변화

우육의 저장 중 총균수의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 저장 초기 우육의 총균수는 2.12 log CFU/g이었으나 저장기간이 경과하면서 총균수는 급격하게 증가하였다. 식육의 경우 미생물수의 증가는 초기 오염 정도에 따라 다르고, 저장 중의 미생물 증가 경향이 다른 것은 도자기 내의 오염 정도와 저장 중 2차 오염에 의하여 달라지게 된다.

따라서 식육의 미생물수를 줄이기 위해서는 초기의 오염을 최소화하면서 저장 중 2차 오염이 되지 않도록 포장하는 것이 가장 좋은 방법이라고 할 수 있을 것이다. 본 연구에서 이용된 도자기의 항균성 여부를 판별하자면 A 및 C 도자기의 항균성이 우수하다고 할 수 있다.

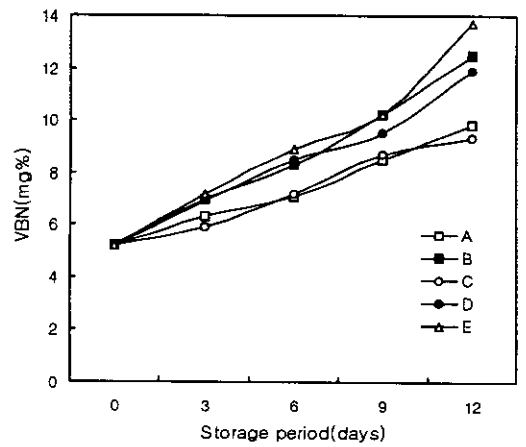

Fig. 3. Changes in VBN of beef various kind of pottery during storage at 4℃.

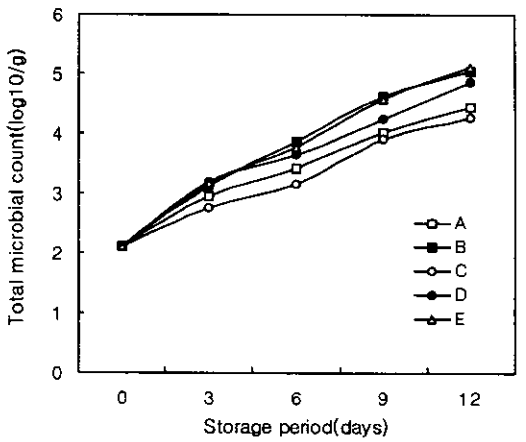

Fig. 4. Changes in total plate count of beef various kind of pottery during storage at 4℃.

이상의 결과에서 알 수 있는 것은 우육의 색깔은 항균성 여부와는 관계가 없었지만, 저장성에 직접적으로 영향을 미치는 TBA가, VBN 함량 및 총균수의 결과 TiO_2 1%를 첨가한 A 도자기와 TiO_2 0.5%와 $Cu(NO_3)_2$ 0.5%를 첨가한 C 도자기의 저장성이 우수하다고 할 수 있다.

Ⅳ. 요 약

본 연구는 도자기용 흙에 항균성 물질로 알려진 TiO_2, $Ag(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$ 및 $Zn(NO_3)_2$를 첨가하여 도자기를 제조하고, 4℃에서 우육을 12일간 저장하면서 저장성을 검토하였다. 저장 중 색도의 변화에서 L 및 b값은 변화가 없었으나, a값은 현저하게 낮아지는 경향이었다. pH의 경우 모든 시료들이 저장 6일까지 낮아지다가 그 이후 다시 증가하였다. TiO_2 1% 첨가한 A 도자기와 TiO_2 0.5% 및 $Cu(NO_3)_2$ 0.5% 첨가한 C 도자기의 TBA가가 B, D 및 E 도자기보다 낮았다. VBN 함량은 12일 동안 저장된 A, B, C, D 및 E 도자기 내의 우육이 각각 9.8, 12.5, 9.3, 11.9 및 13.7mg%를 나타내었다. 저장 중 총균수의 변화에서는 A 및 C 도자기의 항균성이 우수하였다.

Ⅴ. 참고문헌

1. Cohen, T.: Aging of frozen parts. J. Food Sci., 49:1174-1177, 1984.
2. 정인철: 동결온도가 해동후 숙성한 우육의 품질에 미치는 영향. 한국식품영양과학회지, 28:871-875, 1999.
3. Amundson, C. M., Sebranek, J. G., Kraft, A. A., Rust, R. E., Winger, M. K. and Gehrke, W. H.: Effect of packaging film and vacuum level on regular and sorbate-cured bacon. J. Food Sci., 47:355-362, 1982.
4. Huffman, D. L.: Effect of gas atmospheres on microbial quality of pork. J. Food Sci., 39:723-725, 1974.
5. Young, L. L., Reviere, R. D. and Cole, A. B.: Fresh and meat: A place to apply modified atmospheres. Food Technol., 42:65-69, 1988.
6. Mendonca, A. F., Molins, R. A., Kraft, A. A. and Walker, H. W.: Microbiological, chemical, and physical changes in fresh, vacuum-packaged pork treated with organic acids and salts. J. Food Sci., 54:18-21, 1989.
7. 近藤 房生: 畜産物中の殘留抗菌性物質. 肉の科學, 31:231-241, 1990.
8. Bell, M. F., Marshall, R. T. and Anderson, M. E.: Microbiological and sensory tests of beef treated with acetic and formic acids. J. Food Rrot., 49:207-210, 1986.
9. Acuff, G. R., Vanderzant, C., Savell, J. W., Jones, D. K., Griffin, D. B. and Ehlers, J. G.: Effect of acid decontamination of beef subprimal cuts on the microbiological and sensory characteristics of steaks. Meat Sci., 19:217-226, 1987.
10. Maeura, Y., Weisburger, J. H. and Williams, G. : Dose-dependent reduction of N-2-fluorenylacetamide-induced liver cancer and enhancement of bladder cancer in rats by butylated hydroxytoluene. Cancer Res., 44:1604-1610, 1984.
11. Didry, N., Dubreuil, L. and Pinkas, M.: Antimicrobial activity of naphtoquinones and *Allium* extracts combined with antibiotics. Pharm. Acta. Helv., 67:148-151, 1992.
12. Sakanaka, S., Kim, M., Taniguchi, M. and Yamamoto, T.: Antibacterial substances in Japanese green tea extract against *Streptococcus mutants*, a cariogenic bacterium. Agric. Biol. Chem., 53:2307-2311, 1989.
13. Faure, M., Lissi, E., Torres, R. and Videla, L. A.: Antioxidant activities of lignans and flavonoids. Phytochemistry, 29:3773-3775, 1990.
14. 일본특허공고, 95-042100, 항균, 방미 및 결로방지 기능을 가진 제오라이트 성형체의 제법, 1995.
15. 일본특허공고, 93-065460, 항균 · 항곰팡이성을 가진 규산칼슘재, 1993.

16. 이경석: 항균성 도자기 소지의 개발. 경남대학교 석사학위논문, p. 1, 1999.
17. Taladgis, B. G., Watts, B. M., Younathan, M. T. and Dugar, L. Jr.: A distillation method for the quantitative determination of malonaldehyde in rancid food. J. Am. Dil. Chem. Soc., 37:44-48, 1960.
18. Pharmaceutical Society of Japan: Standard Methods of Analysis for Hygienic Chemists. Tokyo, p. 163, 1980.
19. 식품의약품안전청: 식품공전 별책, pp. 78-94, 2000.
20. SAS/STAT User's Guide : Release 6.03 edition SAS Institute, Inc., Cray, NC, USA, 1988.
21. Han, D., McMillin, K. W. and Godber, J. S.: Hemoglobin, myoglobin and total pigments in beef and chicken muscle : Chromatographic determination. J. Food Sci., 59:1279-1282, 1994.
22. 문윤희, 홍대진, 김미숙, 정인철: 진공포장한 소 등심육의 냉장저장중 이화학적·관능적 특성의 변화. 한국식품영양과학회지, 27:214-219, 1998.
23. Hamm, R.: Postmortem changes in muscle with regard to processing of hot-boned beef. Food Technol., 36:105-115, 1982.
24. 문윤희, 정인철: 훈제품 제조시 유출되는 Shrink를 이용하여 제조한 소시지의 품질 변화. 한국식품영양과학회지, 28:865-870, 1999.
25. 식품의약품안전청: 식품공전, p. 210, 2000.
26. 정인철, 문귀임, 이돈우, 문윤희: 가열온도와 시간이 돈육소시지의 특성에 미치는 영향. 한국영양식량학회지, 23:832-836, 1994.