

아질산염의 대체제로 고분자 키토산의 첨가가 저지방 소시지의 냉장 저장 중 이화학적 성상 및 미생물의 변화에 미치는 영향

진구복 · 오미영 · 박성용

전남대학교 동물자원학부 및 농업과학기술연구소

Evaluation of High Molecular Weight of Chitosan as a Replacer of Sodium Nitrite on the Physico-Chemical Properties and Microbial Changes of Low-fat Sausages During Refrigerated Storage

K. B. Chin, M. Y. Oh and S. Y. Park

Dept. of Animal Science and Institute of Agricultural Science and Technology, Chonnam National University, Gwangju, 500-757, Korea

ABSTRACT

This study was performed to investigate if high molecular weight (~200 kDa) of chitosan can be a potential possibility to replace with the sodium nitrite in low-fat sausages. pH, proximate analysis, Hunter color values, vacuum purge, expressible moisture(EM, %), texture profile analysis(TPA), shelf-life effect were measured. No differences in physico-chemical properties were observed between controls and chitosan treatments(p>0.05). Since Hunter-a-values(redness) were reduced with the addition of chitosan as compared to the sausages containing sodium nitrite and sodium lactate, it could not be replaced by chitosan completely. However, total plate counts(TPC), thiobarbituric acid reactive substance(TBARS), volatile basis nitrogen(VBN) did not differ between chitosan treatments and controls. These results indicated that the addition of chitosan into meat products would be replaced with sodium nitrite partially, but it may not be completely replaced due to the reduced Hunter-a-values. Further research will be continuously performed to screen the natural ingredients which might have a cured pigment in meat products.

(Key words : Chitosan, Sodium nitrite, Low-fat sausages)

I. 서 론

경제가 발전함에 따라 소비자들의 식품에 대한 기호성이 다양화되어 육가공품에 있어서도 이러한 소비자들의 기호를 맞추기 위한 많은 다양한 육제품이 개발되고 있다. 고급화된 소비자의 기호에 맞는 육가공품을 개발하기 위해 다양한 첨가물을 개발하는데 많은 연구를 추진

하고 있다. 이러한 첨가물들이 식육에 우수한 효과를 나타내기 위해서는 먼저 맛과 풍미가 좋아야 하고 품질에 영향을 주지 않으며 저장성에서도 효과가 있어야 한다(Lin과 Chao, 2001). 현재 아질산염을 대체하여 천연의 젯산나트륨 등의 다양한 첨가물들을 첨가하여 풍미와 발색 효과, 저장성에서 탁월한 성과를 거두고 있다 (Kook 등, 2003; Park 등, 2005).

Corresponding author : Koo Bok Chin, Department of Animal Science, Chonnam National University, PukGwangju, P.O. Box 205, Gwangju, Korea 500-600.
Tel : 062-530-2121, Fax : 062-530-2129, e-mail : kbchin@chonnam.ac.kr

아질산염은 식육에 첨가되어 발색, 향미생성, 항산화작용 및 향미 증진 등 다양한 효과를 나타낸다. 특히 아질산염의 제일 중요한 효과로 염지에 의한 발색효과를 들 수 있으며, 육색의 안정과 저장성에서 탁월한 효능을 가지고 있다. 송과 이(1983)는 아질산염의 첨가에 의한 염지 육제품의 풍미와 육색은 아질산염의 첨가량이 많아질수록 더 좋아진다고 보고하였다. 그리고 아질산염 첨가수준이 증가할수록 산화 방지와 항균 작용에 효과가 있다고 보고 하였다(한 등, 2000). 이로 인해 여러 다양한 육제품에서 아질산염을 사용하고 있지만, 베이컨의 고온가열 중 아질산염으로부터 유도된 nitric oxide가 amine과 반응하여 발암 물질인 nitrosamine을 생성하였고 이것은 아질산 염을 줄임으로써 방지할 수 있다고 보고되었다(Robach 등, 1980).

이에 대하여 많은 아질산염 대체 첨가물에 대한 연구가 이루어지고 있는데, 특히 계 껍질에서 추출되는 키토산에 대한 관심도가 높아져 가고 있다. 키토산은 천연 다당류의 일종으로 식품 산업에서의 사용 용도가 다양해지고 있으며, 특히 저장 안전성에 특별한 효과가 있는 것으로 보고되고 있다(Chun 등, 1997). 키토산은 화장품에서 의약품까지 다양하게 이용되고 있으며, 키토산의 항균활성으로 인해 저장성이 증대되고(윤 등, 2000) 저장 기간 중에 식육의 발색에 많은 효과를 부여한다고 보고되고 있다. 이러한 키토산의 효과를 이용하여 키토산을 저지방 소시지에 일정량을 첨가하여 아질산염의 대체 첨가물로써 발색과 저장성에서 효과가 있는지 측정하기 위하여 본 실험을 실시하였다. 아질산염을 첨가한 시료를 대조구로 하여 키토산에 젯산나트륨을 첨가하여 8주간의 저장 기간 동안 발색과 저장 안정성을 측정하였다.

II. 재료 및 방법

1. 공시재료 및 저지방 소시지 제조(Processing of low-fat sausages)

식육 도매점으로부터 도축 후 하루가 지난

돈육의 후지 부분을 구입하여 외부 지방과 결체 조직을 제거하고 0.32 cm 만육판이 장착된 분쇄기(M-12s, 한국후지 플랜트(주), 부산, 한국)로 만육 시킨 후 시료로 이용하기 전까지 -20℃에서 동결시켰다. 본 실험에 사용할 키토산은 탈 아세틸화도가 90%인 수용성 키토산(MW = 200 kDa)을 경북 울진 소재 금화화학에서 구입하였으며, 10%의 젯산 용액에 용해시켜 소시지 제조시 첨가하였다. 본 실험에 이용된 첨가물은 Table 1과 같은 조성으로 Chin 등(1999)의 방법에 따라 저지방 소시지를 제조하였다. 제조 후 8주 동안 냉장실(4±1℃)에서 저장하였고 각 주별로 pH, 일반성분, 이화학적 성상, 기능성 및 저장 안전성을 측정하였다.

2. 분석 방법

(1) pH 및 일반 성분분석

저지방 소시지의 pH는 시료 10 g 과 증류수 90 mL를 잘 균질화 한 뒤 pH meter(Mettler Toledo, Model 340 pH Meter Schwarzerbach, Shitzerland)를 사용하여 5회 반복 측정하였다. 수분, 지방 그리고 단백질 함량은 AOAC(1995) 방법에 따라 수분은 oven 건조법, 지방은 soxhlet법 그리고 단백질은 kjeldahl법을 사용하여 측정하였다.

(2) 유리수분(Expressible moisture, %)과 진공감량(Vacuum purge, %)

유리수분은 Jauregui 등(1981)의 방법을 변형하여 실시하였다. 세 겹의 여과지(Whatman #3)에 시료를 약 1.5 g 쥘 후 원심분리기(VS-5500, Vision Scientific Co. Ltd., Korea)를 이용하여 3000×G에서 약 20분간 원심 분리 후 유리된 수분 양을 측정하였으며, 유리수분의 함량이 많으면 보수력이 낮음을 의미한다. 진공 감량은 진공상태의 시료로부터 유리되어진 수분 함량을 측정하였으며, 보수력과 진공 감량은 다음과 같은 계산식으로 값을 산출하였다.

$$\text{유리수분(Expressible moisture, EM)} = \frac{\text{유리수분의 양} \times 100}{\text{시료무게}}$$

Table 1. The composition of low-fat sausages

Items	Amount(%)	Amount(g)
Pork, lean(95/5)	55.0	1100
Water	3.0	5500
Salt	1.5	30
Sugar	2.0	40
Non-fat dry milk	1.0	20
Hydrolyed milk protein	1.0	20
Sodium tripolyphosphate	0.4	8
Beef stock	0.5	10
Spice	1.0	20
*Fat replacement	2.5	250
Sodium erythorbate	0.033	0.66

Treatments	Contents	Amount
CTL 1	NaNO ₂	156 ppm
CTL 2	NaNO ₂ + sodium lactate (SL, 60%)	156 ppm + 66 ml
CTL 3	NaNO ₂ + SL + 10% lactic acid(LA)	156 ppm + 66 ml + 34 ml
TRT 1	SL + 10% LA + Chitosan 0.1%	66 ml + 32 ml + 2 g
TRT 2	SL + 10% LA + Chitosan 0.2%	66 ml + 30 ml + 4 g
TRT 3	SL + 10% LA + Chitosan 0.3%	66 ml + 28 ml + 6 g

* Fat replacement = konjac flour, carrageenan, soy protein (1:1:3) combination.

(3) 수분활성도 검사

수분활성도는 표준화 되어 있는 Novasina hygrometer(EEJA-3, Switzerland)를 이용하여 측정하였다.

(4) 색 도

색도는 Color Reader(CR-10, Minolta Co., Ltd, Japan)를 이용하여 시료의 표면과 측면의 Hunter L(lightness, 명도), a(redness, 적색도), b(yellowness, 황색도) 값을 3회 반복 측정하여 평균값을 구하였다.

(5) 조직감 검사

Bourne(1978)의 방법에 따라 제품의 부서짐성(Fracturability), 경도(Hardness), 응집성(Cohesiveness), 검성(Gumminess) 및 저작성(Chewiness) 등의 조직감을 Instron universal testing machine(TA-XT2, Stable micro system, Hasemere, England)을 이용

하여 저장 0, 4 그리고 8주에 측정하였다. 소시지를 13 mm로 균질하게 자른 후 500 N load cell을 이용하여 2번 물림으로 원래 높이의 약 75% 정도 가압하고, 500 mm/min의 cross head speed와 100 mm/min의 chart speed로 10회 측정하여 평균값을 구하였다.

(6) Thiobarbituric acid reactive substance (TBARS)

TBARS 값은 Ziper와 Watt(1962)의 방법에 따라 측정하였다. 시료 30 g에 증류수 45 mL, Ethylenedichloroacetic acid(EDTA)와 propyl gallate를 항산화제로 15 mL를 넣고 잘 균질한 후 혼합물 30 g을 증류수 77.5 mL 와 4 N HCl 2.5 mL를 넣고 증류 후 5 mL를 Thiobarbituric acid (TBA) 시약과 반응시켜 530 nm에서 흡광도를 측정하고 표준곡선을 이용하여 Malonaldehyde (mg/100g)의 함량을 구하였다.

(7) Volatile Basic Nitrogen(VBN)

휘발성 염기태 질소(Volatile Basic Nitrogen)는 소시지 시료 10 g을 증류수 90 mL와 혼합, 균질화한 후에 여과 후 conway 용기를 이용하여 여과액 1 mL를 conway 용기의 외실에 넣고 0.01 N 붕산 1 mL와 지시약을 내실에 넣은 후 외실에 다시 50% K₂CO₃ 1 mL를 신속히 주입 후 밀폐하여 37°C에서 2시간 배양시켰다. 내실의 붕산액에 0.01 N H₂SO₄로 적정한 후 휘발성 염기태 질소 함량을 mg %로 계산하였다.

(8) 저장성 실험

시료 약 250 g을 취한 뒤 *Listeria monocytogenes*를 10³ cells/g으로 접종하여 8주간 저장하면서 Total bacteria, *Enterobacteriaceae* 그리고 *Listeria monocytogenes*를 Total plate count agar, Violet red bile agar 그리고 Palcam agar base를 이용하여 37°C에서 2일간 배양 후 colony를 측정하였으며, 그 결과를 cfu/g으로 나타내었다.

(9) 통계분석

본 실험은 3개의 대조구와 3개의 처리구로 키토산을 이용한 저지방 소시지의 저장성 및 품질특성을 측정하기 위한 것으로 6(처리구) × 6(0, 1, 2, 4, 6, 8주)의 two-way 분산분석으로 SAS program(1989)을 이용하였으며, 각 처리구별 유의성 검정은 Duncan의 다중검정법(p<0.05)으로 결과를 분석하였다. 처리구와 저장기간 사이에 상호관계가 있으면(p<0.05) data를 분리하여 검증하고, 상관관계가 없으면(p>0.05) 저

장기간이나 처리구별로 data를 종합하여 분석하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 키토산 첨가에 의한 품질변화

(1) pH와 일반성분의 변화

pH는 5.85~6.18의 범위로 아질산염과 젖산나트륨을 복합 첨가한 CTL 2가 6.18로 가장 높게 나타났으며(p<0.05) 아질산염과 젖산나트륨 그리고 10%의 젖산을 첨가한 CTL 3이 5.85로 가장 낮은 값을 보였다(p<0.05)(Table 2). 반면 키토산을 첨가한 경우 pH가 상승하였다. 이러한 결과는 pH가 낮은 10% 젖산을 키토산을 녹이기 위한 용매로써 사용한 결과에 기인된 것으로 사료된다. 키토산을 첨가한 소시지의 품질 특성을 연구한 Youn 등(1999)은 키토산 용해 시 이용되는 젖산이 제품의 pH를 저하시키는 원인이라고 하였으며, 키토산이 첨가된 저지방 Chinese-style 소시지의 품질 특성을 연구한 Lin과 Chao(2001)는 최종제품에 있어서 pH 저하는 키토산 용해 시 사용된 젖산에 기인된 것이라고 언급하였다. 젖산이 첨가된 TRT1, TRT2, TRT3의 pH는 CTL 3 보다는 높게 나타났고(p<0.05) 젖산나트륨과 아질산염만을 첨가한 CTL 2 보다는 낮은 수치를 나타냈다(p<0.05). 수분, 지방 그리고 단백질 함량은 각각 76.6~78.4%, 1.3~1.6% 그리고 15.2~15.6% 수준으로 수분을 제외하고는 처리구와 대조구간 차이는 나타나지 않았다(p>0.05).

Table 2. Mean pH and chemical composition of low-fat sausages as affected by the replacement of sodium nitrite with chitosan

Parameters	Controls*			Treatments*		
	1	2	3	1	2	3
pH	6.07 ^{ab}	6.18 ^a	5.85 ^c	5.99 ^b	6.04 ^b	6.06 ^b
Moisture	78.4 ^a	77.4 ^{bc}	77.7 ^b	76.6 ^c	77.7 ^b	77.3 ^{bc}
Fat	1.4 ^a	1.5 ^a	1.3 ^a	1.5 ^a	1.6 ^a	1.5 ^a
Protein	15.6 ^a	15.2 ^a	15.2 ^a	15.4 ^a	15.6 ^a	15.5 ^a

^{a-c} Means with same row with same superscripts are not different(p>0.05).

* Control 1, 2, 3, Treatment, 1, 2 3 : Same as Table 1.

(2) 처리구별 저장 기간 중 유리수분, 진공감량 및 수분활성도의 변화

Table 3에서 보는바와 같이 유리수분과 진공감량은 젖산나트륨과 키토산의 첨가에 따른 통계적인 유의차는 나타나지 않았다($p>0.05$). 보수력은 제품의 pH와 밀접하게 관련되어 있으며 일반적으로 제품의 등전점에 가까운 pH는 근원섬유 단백질의 총 전하를 감소시키고 초원섬유 사이의 반발력을 감소시킨다. 이러한 결과로 더 많은 유리수분이 식육으로부터 방출되고 결과적으로 보수력이 낮아진다(Lin과 Chao, 2001). 식육 내 단백질을 구성하는 아미노산들의 등전점은 pH 5.0~5.4의 범위로 이러한 pH에 가까울수록 보수력이 낮아진다. 수분활성도에 있어서는 키토산 0.1%를 첨가한 처리구(TRT 1)와 아질산염과 젖산나트륨을 첨가한 대조구(CTL 2)가 아질산염만 첨가한 대조구(CTL 1) 보다 낮게 나타났으나($p<0.05$) 그 차이는 미미하였고, 대조구(CTL 3)와 처리구(TRT 1, 2,

3)를 비교시 키토산 첨가에 의한 효과는 없는 것으로 나타났다($p>0.05$). 이러한 결과는 키토산의 첨가는 수분활성도에 영향을 미치지 않는다고 보고한 Lin과 Chao(2001)의 결과와도 일치한다.

(3) 색의 변화

Table 4는 색도 실험의 결과로 앞면에서 명도를 나타내는 L값과 황색도를 나타내는 b값은 키토산을 첨가한 처리구가 높게 나타났지만 적색도를 나타내는 a값은 시료를 육안으로 보았을 때 확연히 차이가 보일 정도로 키토산을 첨가한 처리구의 적색도가 낮았다($p<0.05$). 이러한 결과는 수용성 키토산 올리고머를 첨가한 돈육 소시지의 품질 특성을 연구한 Jo 등(2001a)의 결과와 일치하였다. Jo 등(2001a)은 5 kDa의 저분자 수용성 키토산 올리고머를 소시지에 첨가하였으며, 키토산 올리고머가 소시지의 명도와(CTL = 69.9, chitosan oligomer = 70.9)

Table 3. Mean expressible moisture(EM, %), vacuum purge(VP, %), water activity values(Aw) of low-fat sausages as affected by the replacement of sodium nitrite with chitosan

Parameters	Controls*			Treatments*		
	1	2	3	1	2	3
Expressible moisture(%)	31.1 ^a	30.7 ^a	32.7 ^a	33.4 ^a	32.1 ^a	31.7 ^a
Vacuum purge(%)	1.72 ^a	1.44 ^a	1.40 ^a	1.77 ^a	1.72 ^a	1.39 ^a
Water activity	0.943 ^a	0.939 ^b	0.940 ^{ab}	0.938 ^b	0.940 ^{ab}	0.941 ^{ab}

^{a,b} Means with same row with same superscripts are not different($p<0.05$).

* Control 1, 2, 3, Treatments, 1, 2, 3 : Same as Table 1.

Table 4. Hunter color values of low-fat sausages as affected by the replacement of sodium nitrite with chitosan

Parameters		Controls*			Treatments*		
		1	2	3	1	2	3
Core	L	66.6 ^{cd}	64.8 ^d	66.8 ^{bc}	69.4 ^a	69.1 ^a	68.5 ^{ab}
	a	11.3 ^a	11.8 ^a	11.8 ^a	4.94 ^b	5.33 ^b	5.22 ^b
	b	9.74 ^b	10.1 ^b	9.85 ^b	15.6 ^a	13.4 ^a	15.6 ^a
Surface	L	66.0 ^a	63.5 ^a	66.3 ^a	63.4 ^a	68.8 ^a	68.0 ^a
	a	12.0 ^a	12.4 ^a	12.5 ^a	6.11 ^b	5.48 ^b	5.02 ^b
	b	10.5 ^b	10.3 ^b	10.5 ^b	20.9 ^a	16.4 ^a	16.4 ^a

^{a-c} Means with same row with same superscripts are not different($p<0.05$).

* Control 1, 2, 3, Treatment 1, 2, 3 : Same as Table 1.

항색도(CTL = 12.3, chitosan oligomer = 13.0)를 증가시킨 반면 적색도를(CTL = 9.75, chitosan oligomer = 9.44) 감소시켰다고 보고하였다. 하지만 a 값에 있어서 본 실험에 사용된 키토산(MW = 200 kDa)의 효과(L: CTL = 64.8~66.8, TRT = 68.5~69.4; a: CTL = 11.3~11.8, TRT = 4.94~5.33; b: CTL = 9.74~10.1, TRT = 13.4~15.6)와 비교시 그 차이는 미미하였다. 이러한 차이는 키토산의 분자량에 기인된 것으로 사료된다. 즉 Youn 등(1999)은 120 kDa의 분자량을 갖는 키토산은 1, 5 그리고 30 kDa 분자량을 갖는 키토산 보다 소시지의 적색도를 더 많이 감소시켰다고 보고하였고 따라서 키토산의 발색 효과 조사에 있어서 200 kDa의 분자량을 갖는 고분자 키토산은 발색에 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 측면의 경우 L값은 앞면과는 달리 대조구와 처리구에서 별다른 차이가 보이지 않았지만(p>0.05) a와 b값의 경우는 앞면과 마찬가지로 대조구와 처리구간 차이를 보였다(p<0.05).

(4) 조직감 검사

Table 5는 대조구들과 처리구들간의 조직감 검사 결과로써, 부서짐성은 1180~1836 g, 경도는 1842~2608 g, 검성은 400~693 그리고 저작성은 254~426의 수준으로 젓산나트륨과 젓산 및 키토산의 첨가에 따른 효과는 나타나지 않았다(p>0.05). 하지만 응집성은 키토산을 첨가한 처리구(0.23~0.25)가 첨가하지 않은 대조구(0.20~0.21) 보다 높게 나타났다(p<0.05). Jo 등

(2001a)은 소시지의 기계적인 조직감 평가와 관능 평가에 있어서 수용성 키토산 올리고머(MW = 5 kDa)는 소시지의 조직감에 영향을 미치지 않는다고 보고하였다. 하지만 Youn 등(1999) 그리고 Lin 과 Chao(2001)는 소시지에 키토산의 첨가는 경도와 전단력을 증가시킨다고 발표하였다. 이 뿐만 아니라 Kook 등(2003) 그리고 Park 등(2005)은 키토산의 첨가는 정도뿐만 아니라 탄력성, 응집성, 저작성, 검성 및 부서짐성 등 전반적인 소시지의 조직감에 영향을 미친다고 보고하였다. 이러한 차이는 소시지에 첨가된 키토산의 분자량과 첨가되는 원료육 및 복합 첨가물과의 상호작용에 의하여 최종 제품 내에서 키토산의 조직적인 효과가 다르게 나타날 수 있다는 것을 시사한다.

(5) 저장 중 총균수, *Listeria*균수, 지방 산화 및 휘발성 염기태 질소

Table 6에서 볼 수 있듯이 총 균수의 경우 아질산염과 젓산나트륨을 첨가한 대조구인 CTL2가 8.2×10^2 로 가장 낮은 값을 보였으며(p<0.05) 나머지 대조구인 CTL1은 1.18×10^4 , CTL3은 4.2×10^3 , 그리고 처리구들은 각각 4.8×10^3 , 1.5×10^4 그리고 8.8×10^3 으로 TRT2를 제외하고는 대조구인 CTL2와 차이가 없었다(p>0.05). *Listeria monocytogenes*는 $3.1 \times 10^3 \sim 1.1 \times 10^4$ 수준으로 처리구와 대조구간 차이를 보이지 않았으며(p>0.05), 키토산 첨가에 의한 항 미생물 효과는 나타나지 않았다(p>0.05). 일반적으로 키토산은 합성 보존료를 대체할 수 있는 천연 물질

Table 5. Texture profile analysis values of low-fat sausages as affected by the replacement of sodium nitrite with chitosan

Parameters	Controls*			Treatments*		
	1	2	3	1	2	3
Fracturability (g)	1,488 ^a	1,836 ^a	1,483 ^a	1,180 ^a	1,320 ^a	1,748 ^a
Hardness (g)	1,842 ^a	2,048 ^a	2,341 ^a	1,888 ^a	2,608 ^a	2,531 ^a
Cohesiveness (ratio)	0.20 ^c	0.21 ^{bc}	0.20 ^c	0.25 ^a	0.24 ^a	0.23 ^{ab}
Gumminess	400 ^a	454 ^a	488 ^a	693 ^a	615 ^a	568 ^a
Chewiness	254 ^a	292 ^a	291 ^a	426 ^a	387 ^a	349 ^a

^{a-c} Means with same row with same superscripts are not different(p<0.05).

* Control 1, 2, 3, Treatment 1, 2, 3 : Same as Table 1 .

Table 6. Mean Microbial changes, TBA and VBN values of low-fat sausages as affected by the replacement of sodium nitrite with chitosan

Parameters*	Controls**			Treatments**		
	1	2	3	1	2	3
TPC	1.2×10^{4a}	8.2×10^{2b}	4.2×10^{3ab}	4.8×10^{3ab}	1.5×10^{4ab}	8.8×10^{3ab}
TSA	5.5×10^{3a}	3.1×10^{3a}	8.4×10^{3a}	2.4×10^{3a}	1.1×10^{5a}	8.8×10^{3a}
TBA	0.123 ^a	0.113 ^a	0.112 ^a	0.106 ^a	0.108 ^a	0.106 ^a
VBN	2.84 ^{ab}	2.70 ^b	2.75 ^b	3.33 ^a	3.20 ^{ab}	3.12 ^{ab}

^{a,b} Means with same row with same superscripts are not different($p < 0.05$).

* Parameters : TPC = Total plate counts(cfu/g); TSA = Tryptic soy agar(cfu/g); TBA = Thiobarbituric acid(mg malonaldehyde/100 g sample); VBN = Volatile basic nitrogen.

** Control 1, 2, 3, Treatment 1, 2, 3 : Same as Table 1.

로 분자량이 클수록 그리고 첨가량이 증가할수록 키토산의 항균 효과는 뛰어난 것으로 밝혀졌다(Park 등, 1999; Youn 등, 1999; Youn 등, 2001). Jo 등(2002)은 식중독 균의 증식에 있어서 키토산의 항균효과를 평가하여 40과 200 kDa의 분자량을 갖는 키토산이 *Escherichia coli* O157:H7, *Salmonella typhimurium* 그리고 *Listeria monocytogenes* 같은 병원성 균들의 증식을 억제하였고 그 증식 억제 효과는 첨가된 키토산의 농도에 비례하였으며 분자량이 클수록 억제효과는 뛰어나다고 보고하였다. 또한 키토산은 냉각된 돈육 제품에 있어서 *Saccharomyces ludwigii*, *Lactobacillus viridescens* 그리고 *Listeria innocua* 와 같은 부패성 미생물의 성장억제효과도 있는 것으로 나타났다(Sagoo 등, 2002). 하지만 다양한 분자량의 키토산이 첨가된 Chinese-style 소시지의 총 균수에 있어서 키토산의 항균 효과는 나타나지 않았으며(Lin과 Chao, 2001), 젖산 나트륨과 키토산을 첨가한 소시지에 있어서도 젖산 나트륨의 첨가로 *Listeria monocytogenes*의 성장 억제 효과는 나타난 반면 키토산에 의한 효과는 나타나지 않아(Kook 등, 2003) 키토산의 항균 효과 또한 소시지에 첨가된 여러 가지 복합 첨가물과의 상호작용과 키토산 고유의 특성에 따라 그 효과가 다르게 나타날 수 있다는 것을 시사하고 있다.

지방 산화의 정도를 평가하기 위해 실시한 TBARS는 처리구와 대조구간 차이를 보이지 않았다($p > 0.05$). 식육 및 육제품에 있어서 키토

산의 항산화 활성은 가열하는 동안 hemoglobin 으로부터 방출된 제일철과 키토산과의 착화합물(chelating activity)을 형성할 수 있는 능력에 기인된다(Shahidi 등, 1999). Yoon 등(2001)은 키토산을 첨가한 돈육 소시지에서 TBARS와 전자공여능(DPPH-radical scavenging activity)을 측정하여 키토산의 항산화 활성을 입증하였고 키토산의 분자량과 첨가량이 증가할수록 항산화 활성은 뛰어나다고 보고하였다. 또한 키토산의 전자공여능은 3번과 6번의 OH와 분자간 결합이 개열될 때 발생하는 4번 위치의 OH에서 이루어지는 것으로 추측했다. 하지만 연어에 첨가된 다양한 키토산의 항산화 활성을 연구한 Kim과 Thomas(2006)는 상대적으로 저분자인 30 kDa의 키토산이 90과 120 kDa 키토산보다 0.5%의 첨가수준까지는 더 큰 항산화 활성을 보였다고 보고 하였으며, 전자공여능에 있어서도 90과 120 kDa 키토산보다 30 kDa의 키토산이 scavenging 효과가 뛰어나다고 하여 키토산의 분자량이 클수록 항산화력이 뛰어나다고 보고한 Yoon 등(2001)의 결과와 차이를 보였다. 분쇄우육에서 Darmadji와 Izumimoto(1994)는 키토산의 항산화 활성은 저장 초기에는 나타나지 않았으나 저장기간이 증가할수록 지방 산화율을 감소시켰으며, 첨가한 키토산의 농도가 증가할수록 산화율은 감소되었다고 보고하였다. 그리고 수용성 키토산 올리고머를 첨가한 소시지의 항산화활성을 연구한 Jo 등(2001a)도 유사한 결과를 발표하였으나 진공 포장한 조

건에서는 키토산 첨가에 의한 항산화 효과는 미미하였다고 보고 하였다. 또한 진공 포장한 Chinese-style 소시지에서도 150, 600 그리고 1250 kDa의 분자량을 갖는 키토산을 첨가하여도 항산화 효과는 나타나지 않았다(Lin과 Chao, 2001). 이러한 결과는 진공포장이 합기포장에 비해 상대적으로 산화율을 저해시키기 때문에 키토산과 같은 천연 항산화제의 활성이 그만큼 미미해진 것으로 사료된다. 본 실험의 결과 역시 제품을 진공 포장하여 보관하였기 때문에 키토산의 항산화 활성이 나타나지 않은 것으로 사료되며, 휘발성 염기태 질소는 대조구인 CTL2, CTL3가 2.70과 2.75로 낮은 수치를 보여

0.1% 키토산을 첨가한 처리구보다 낮았다($p < 0.05$).

2. 냉장 저장 중의 품질 변화

Table 7은 키토산이 첨가된 저지방 소시지의 저장기간 중의 이화학적·조직적인 성상 및 미생물적 특성을 나타낸 결과로, pH는 저장 후반부로 갈수록 감소하는 경향이였다. Jo 등 (2001b)은 유화형 소시지에서 분자량 5 kDa의 키토산 올리고머의 첨가는 저장기간에 따른 pH 감소율(6.39–6.08 키토산 비첨가구; 6.43–6.29 키토산 첨가구)을 저하시켰으며, 키토산 올리고

Table 7. pH, chemical composition, physico-chemical and textural properties of low-fat sausages as affected by storage times(weeks)

Parameters	Storage times (weeks)						
	1	2	3	4	6	8	
pH	6.11 ^a	6.11 ^a	6.11 ^a	6.03 ^a	5.84 ^b	6.06 ^a	
Moisture (%)	78.2 ^a	—	—	—	—	76.8 ^b	
Fat (%)	1.5 ^a	—	—	—	—	1.4 ^a	
Protein (%)	15.9 ^a	—	—	—	—	14.9 ^b	
Expressible moisture(%)	33.3 ^a	31.2 ^a	31.4 ^a	30.2 ^a	32.6 ^a	32.9 ^a	
Vacuum purge(%)	—	1.48 ^a	1.37 ^a	1.22 ^a	1.71 ^a	2.07 ^a	
Water activity	0.943 ^a	0.939 ^b	0.941 ^a	0.938 ^b	0.938 ^b	0.938 ^b	
Core	L	69.2 ^a	67.6 ^{ab}	67.6 ^{ab}	66.9 ^b	67.0 ^b	67.0 ^b
	a	8.53 ^a	8.33 ^a	8.05 ^a	8.09 ^b	8.73 ^a	8.73 ^a
	b	10.9 ^c	11.8 ^b	12.8 ^b	13.3 ^{ab}	13.7 ^a	13.7 ^a
Surface	L	66.3 ^a	67.6 ^a	62.1 ^a	67.2 ^a	66.5 ^a	66.3 ^a
	a	8.03 ^b	9.12 ^{ab}	9.71 ^a	8.58 ^{ab}	8.99 ^{ab}	9.08 ^{ab}
	b	11.2 ^b	12.9 ^{ab}	18.1 ^a	14.1 ^{ab}	14.2 ^{ab}	14.3 ^{ab}
Total bacteria (cfu/g)	4.8×10^{3b}	8.1×10^{3b}	3.5×10^{3b}	1.9×10^{3b}	1.5×10^{5a}	1.2×10^{5a}	
Listeria (cfu/g)	3.5×10^{3b}	1.9×10^{3b}	3.1×10^{3b}	4.8×10^{3b}	2.6×10^{3b}	1.8×10^{4a}	
Thiobarbituric acid	0.102 ^a	0.110 ^a	0.110 ^a	0.114 ^a	0.111 ^a	0.120 ^a	
Volatile basic nitrogen	2.68 ^b	2.83 ^b	3.14 ^b	3.73 ^a	2.74 ^b	2.83 ^b	
Fracturability (g)	1,125 ^a	—	—	1,276 ^a	—	2,168 ^a	
Hardness (g)	2,102 ^a	—	—	2,278 ^a	—	2,459 ^a	
Cohesiveness (ratio)	0.19	—	—	0.22 ^b	—	0.26 ^a	
Gumminess	453 ^a	—	—	530 ^a	—	633 ^a	
Chewiness	239 ^a	—	—	300 ^a	—	462 ^a	

^{a-c} Means with same row with same superscripts are not different($p < 0.05$).

머와 함께 아질산염을 첨가시 저장 3주까지 pH를 안정화시켰다고 보고하였다. 아질산염은 식육속에서 일산화질소로 환원되는데 이러한 환원은 환원촉진제의 첨가나 가열에 의해 촉진되어 pH를 상승시키는 원인이 된다(김과 최, 1999). 따라서 소시지내에 키토산과 아질산염의 첨가는 저장에 따른 pH의 감소를 완화 할 수 있다. 본 실험에서도 저장 6주째를 제외한 모든 기간에서 비슷한 수준의 pH값(6.11-6.06)을 보여 키토산 첨가에 의해 pH가 안정화 된 것으로 사료된다. 수분 함량은 78.2-76.8% 그리고 단백질 함량은 15.9-14.9%로 약간의 감소를 보인 반면 지방 함량은 차이를 보이지 않았다($p>0.05$).

저장 기간 중 보수력과 진공 감량은 유의차가 나타나지 않았고($p>0.05$) 수분 활성도는 저장 기간이 경과할수록 다소 낮아지는 결과를 보였다($p<0.05$). Lin과 Chao (2001)는 지방이 감소된 Chinese-style 소시지에서 저장기간이 경과할수록 보수력이 낮아지지만 키토산의 첨가는 약간의 보수력을 증가시킨다고 보고하였다. 하지만 김과 최 (1999)는 키토산(MW = 15-30 kDa)의 첨가는 소시지의 보수력을 저하시켰으나 소량의 아질산염과 함께 키토산이 첨가되었을 때에는 보수력이 개선되었다고 보고하였으며, 다양한 분자량의 키토산을 첨가한 저지방 소시지의 이화학적 특성을 연구한 Park 등 (2005)도 보수력과 진공 감량에 있어서 키토산의 첨가는 저장기간에 따른 뚜렷한 효과를 보이지 않았다고 보고하였다. 이러한 결과는 첨가된 키토산의 분자량이 제품의 보수력에 다르게 작용할 수 있다는 것을 시사한다. 앞에서 언급했듯이 보수력은 pH와 밀접하게 연관되어있으며 본 실험에서 보수력은 저장초기 33.3%에서 최종 저장시기에 32.9%로 유의적 차이 없이 비슷한 수준을 유지하였다. 보수력에서 이러한 결과는 저장 초기부터 최종 저장일 까지 비슷한 수준의 pH값에 기인된 결과라 사료된다. 또한 Lin과 Chao (2001)는 본 실험에서 사용한 200 kDa의 키토산과 비슷한 분자량을 갖는 키토산(MW = 150 kDa)을 지방이 감소된 Chinese-style 소시지에 첨가시 수분 활성도가 감소한다고 보고하

여 본 실험의 결과와 일치하였다. 소시지의 앞면 부위에 있어서 L값은 66.9-69.2의 범위로 저장 기간이 경과할수록 낮아졌다($p<0.05$). 적색도인 a 값은 8.05-8.73의 범위로 저장 4주까지는 감소하다 다시 증가하는 경향을 보였다($p<0.05$). 반면, 황색도인 b 값은 초기 10.9에서 저장 말기에 13.7로 저장기간이 경과할수록 증가하는 경향을 나타냈다($p<0.05$). Lin과 Chao (2001)는 L값에 있어서 키토산이 첨가되지 않은 대조구는 저장기간이 경과할수록 감소하였으나, 저분자(MW = 150 kDa), 중분자(MW = 600 kDa) 그리고 고분자(MW = 1250 kDa) 키토산이 첨가된 소시지들에서는 몇몇 경우를 제외하고는 최종 저장일 까지 유의적 차이 없이 L 값이 유지되었으며, a 값은 키토산 첨가유무에 상관 없이 증가하였고 저분자와 중분자 키토산을 첨가시 저장기간이 경과할수록 b값이 감소하였다고 보고하였다. 하지만 키토산 올리고머(MW = 5 kDa)가 첨가된 유허형 소시지에서 Jo 등 (2001a)은 함기포장시 키토산 올리고머는 저장기간이 경과할수록 L, a 그리고 b 값을 증가시켰고 진공포장시에도 저장기간이 경과할수록 L 값을 제외한 a와 b 값을 증가시켰다고 보고하였다. 이러한 결과들은 식육제품에 첨가된 키토산의 분자량이 저장기간 중 발색 및 색 안정성에 있어서 다르게 작용할 수 있다는 것을 시사한다. 측면 부위에서 L값은 앞면과는 달리 저장기간에 따른 효과는 나타나지 않았고($p>0.05$), a와 b 값은 저장 2주째를 제외하고는 큰 차이가 없었다($p>0.05$).

미생물 검사에 있어서 총균수는 저장 초기의 10^3 cells/g 수준이었으나 저장 4주째까지 유지되었고 6주째부터 유의적인 차이를 보이며 증가하였으나 저장 8주까지 10^5 수준을 유지하였다. 이러한 결과는 미생물에 의한 부패 수준인 10^7 cells/g 이하이기 때문에 키토산과 젖산 나트륨과 같은 첨가물들에 의해 균들의 성장이 저해되었음을 시사한다. *Listeria monocytogenes*에 있어서도 초기 10^3 cells/g 접종 수준이 저장 6주째까지 유지되었으며, 저장 8주째에 유의적인 차이를 보이며 10^4 cells/g 수준으로 증가하였다. 일반적으로 그람(-) 균들은 열에 민감하여

가열처리한 소시지에서는 존재하기 어렵기 때문에 축육 소시지에 있어서는 주로 그람(+)균이 부패에 관여한다(Youn 등, 2000). 키토산의 항균 활성은 그람(+) 균의 세포벽에서 작용하여 그들의 생육을 억제한다고 보고하였다(Leuba와 Stossel, 1986). 축육 소시지에 있어서 키토산의 분자량에 따른 보존성의 차이를 연구한 Youn 등(2000)은 분자량 30과 120 kDa의 키토산을 첨가한 경우 높은 보존효과를 나타냈고 특히 분자량 120 kDa의 키토산을 0.5% 첨가한 경우는 아질산염을 완전히 대체하는 보존효과를 나타냈다고 보고하였다. 또한 Park 등(1999)은 0.2% 수준으로 키토산을 첨가시 보존효과가 미약하였으나 아질산염과 함께 첨가시 상승효과가 나타났으며, 0.2% 수준의 키토산과 함께 아질산염의 함량을 절반 수준으로 첨가하여도 뛰어난 보존효과를 나타냈다고 보고하였다. 하지만 아질산염(156 ppm)과 함께 5 kDa의 상대적으로 분자량이 적은 키토산(0.2%)이 첨가된 유허형 소시지에서는 대조구와 비교시 저장기간에 따른 차이가 없어 키토산의 보존효과가 나타나지 않았다. 이러한 결과 차이는 키토산에 의한 식육제품의 보존성 효과가 키토산의 분자량과 농도에 의존적이라는 Youn 등 (2001)과 Sago 등(2002)의 보고에 의해 뒷받침 될 수 있다. TBARS 값은 저장기간에 따른 차이가 나타나지 않았으며, VBN 단백질 변패에 있어서도 저장 4주를 제외하고는 차이가 없었다($p>0.05$). 저장 초기부터 최종 저장일 까지 차이가 나타나지 않은 TBARS 값은 소시지를 진공포장하여 저장한 결과에 기인된 것으로 사료된다. 즉, 진공포장 조건에서 5 kDa의 키토산 올리고머를 0.2% 수준으로 첨가한 돈육 소시지에서도 저장 3주까지 대조구와 비교시 그리고 저장기간이 경과하여도 TBARS 값에서는 어떠한 차이도 발견되지 않았다(Jo 등, 2001b). 또한 5 kDa의 키토산을 0.2% 수준으로 첨가한 소시지에서도 진공포장 조건으로 저장한 소시지에서는 차이가 나타나지 않았지만, 합기 포장하여 저장한 소시지에서는 대조구와 비교시 증가 없이 낮은 TBARS 값을 보였다(Jo 등, 2001a). 하지만 다양한 분자량(MW = 1, 5, 30, and 120 kDa)의 키토산이 0.2와 0.35% 수준으로 첨가된 소시지는

진공포장 되어 저장되었을지라도 키토산의 항산화 효과는 나타나며 분자량이 클수록, 첨가량이 증가할수록 대조구에 비해 낮은 TBARS 값을 보였다(Youn 등, 2001). 이러한 결과는 키토산에 의한 식육제품의 항산화 효과 또한 키토산에 의한 항미생물 효과와 마찬가지로 키토산의 분자량과 농도에 의존적이라는 것을 시사한다.

저장 중에 소시지의 조직감에 있어서 부서짐성은 1125–2168 g, 경도는 2102–2459 g, 검성은 453–633 그리고 저작성은 239–462의 범위로 저장 초기에 비해 증가하는 경향을 보였으나 유의적인 차이는 나타나지 않았다($p>0.05$). 하지만 응집성은 초기 0.19에서 저장 8주째에는 0.26로 증가하여 저장기간이 경과할수록 높아지는 경향을 보였으며, 이는 저장 중 유리된 수분에 의해 조직의 응집력이 더욱 강해진 것에 기인된 것으로 사료된다.

IV. 요약

본 실험은 아질산염의 대체제로서 키토산과 젯산나트륨을 이용하여 저장성과 발색도 효과를 조사하기 위해 실시하였다. 그 결과 저장성에서는 아질산염의 대체제로서 젯산나트륨과 비교하여 저장 기간 중 차이점은 나타나지 않았지만 색도에서는 아질산염을 첨가한 시료에 비해 키토산과 젯산나트륨을 첨가한 시료의 적색도가 많은 차이를 보임으로써 키토산에 의한 아질산염의 완전대체는 불가능한 것으로 판단된다. 하지만 접종한 *Listeria monocytogenes*는 아질산염 및 젯산나트륨과는 유사한 항균효과를 보여주고 있어서 키토산의 항균효과는 나타난 것으로 평가되며 앞으로 아질산염을 대체할 수 있는 천연소재의 개발이 필요할 것으로 판단된다.

V. 인용 문헌

1. AOAC. Official Method of Analysis, 1995. 15th ed Arlington. Va., Association of official

- analytical Chemist. Washington D. C. USA.
2. Bourn, M. C. 1978. Texture profile analysis. *Food Technol.* 32(7):62-66, 72.
 3. Chin, K. B., Keeton, J. T., Longnecker, M. T. and Lamkey, J. W. 1999. Utilization of soy protein isolate and konjac bland in a low-fat bologna(model system). *Meat Sci.* 53:45-57.
 4. Chun, L. H., Kim, B. Y., Son, T. I. and Hahm, Y. T. 1997. The extension of tofu shelf-life with water soluble degraded chitosan as immersion. *Korean J. Food Sci. Technol.* 29(3):476-481.
 5. Darmadji, P. and Izumimoto, M. 1994. Effect of chitosan in meat preservation. *Meat Sci.* 38:243-254.
 6. Jauregui, C. A., Regenstein, J. N. and Baker, R. C. 1981. A simple centrifugal method for measuring expressible moisture, a water-binding property of muscle foods. *J. Food Sci.* 46:271-273.
 7. Jo, C., Lee, J. W., Lee, K. H. and Byun, M. W. 2001 a. Quality properties of pork sausage prepared with water-doluble chitosan oligomer. *Meat Sci.* 59:369-375.
 8. Jo, C., Lee, J. W., Lee, K. H., Lee, H. J. and Byun, M. W. 2001 b. Effect of irradiation on pH, color, and sensory quality of cooked pork sausage with added chitosan oligomer. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 6(3):147-151.
 9. Jo, G., Jin, Y. L., Chin, K. B. and Park, R. D. 2002. Effect of chitosan on the growth of food poisoning bacteria. *J. Chitin Chitosan* 7(4):219-224.
 10. Kim, K. W. and Thomas, R. L. 2007. Antioxidative activity of chitosans with varying molecular weights. *Food Chem.* 101(1):308-313.
 11. Kook, S. H., Choi, S. H., Kang, S. M., Park, S. Y. and Chin, K. B. 2003. Product quality and extension of shelf-life of low-fat functional sausages manufactured with sodium lactate and chitosans during refrigerated storage. *Korean J. Food Sci. Ani. Resour.* 23(2):128-136.
 12. Leuba, J. L. and Stossel, P. 1986. Chitosan and other polyamines; antifungal activity and interaction with biological membranes. In *Chitin in nature and technology.* Muzzarelli, R., Jeuniaux, C. and Gooday, G. (eds.), Plenum Press, New York, pp. 215-221.
 13. Lin, K. W. and Chao, J. Y. 2001. Quality characteristics of reduced-fat chinese-style sausage as related to chitosan's molecular weight. *Meat Sci.* 59:343-351.
 14. Park, S. M., Youn, S. K., Kim, H. J. and Ahn, D. H. 1999. Studies on the improvement of storage property in meat sausage using chitosan-I. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 28(1):167-171.
 15. Park, S. Y., Chin, K. B. and Yoo, S. S. 2005. Flavor compounds and physicochemical properties of low-fat functional sausages manufactured with chitosans during refrigerated storage. *Korean J. Food Sci. Ani. Resour.* 25(3):285-294.
 16. Robach, M. C., Owens, J. L., Paquette, M. W., Sofos, J. N. and Busta, F. F. 1980. Effects of various concentrations of sodium nitrite and potassium sorbate on nitrosamine formation in commercially prepared bacon. *J. Food Sci.* 45: 1280-1284.
 17. Sagoo, S., Board, R. and Roller, S. 2002. Chitosan inhibits growth of spoilage micro-organisms in chilled pork products. *Food Microbiol.* 19:175-182.
 18. SAS User's Guide Statistical Analysis System. 1989. Cary, NC : SAS Institute Inc.
 19. Shahidi, F., Arachchi, J. K. V. and Jeon, Y. J. 1999. Food applications of chitin and chitosans. *Trends in Food Sci. and Technol.* 10:37-51.
 20. Youn, S. K., Kim, Y. J. and Ahn, D. H. 2001. Antioxidative effects of chitosan in meat sausage. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 30(3):477-481.
 21. Youn, S. K., Park, S. M. and Ahn, D. H. 2000. Studies on the improvement of storage property in meat sausage using chitosan-II. Difference of storage property by molecular weight of chitosan. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 29(5):849-853.
 22. Youn, S. K., Park, S. M., Kim, Y. J. and Ahn,

- D. H. 1999. Effect on storage property and quality in meat sausage by added chitosan. *J. Chitin Chitosan* 4(4):189-195.
23. Ziper, M. W. and Watt, B. M. 1962. A modified 2-thiobarbituric acid(TBA) method for the determination of malonaldehyde in cured meat. *J. Food Technol.* 16:102-104.
24. 김언현, 최윤희. 1999. 키토산 첨가 소시지 개발에 관한 연구. 건국대학교 생명자원학부 논문. pp. 95-121.
25. 송계원, 이성기. 1983. 아질산염, 아스코르빈산 및 소금의 첨가량이 세절육의 특성에 미치는 영향. *한국축산학회지* 25(4):288-295.
26. 윤선경, 이현영, 김연주, 이보희, 박선미, 안동현. 2000. 키토산의 항산화 효과에 미치는 분자량의 영향. *부경대학교 식품생명공학부 학위논문.*
27. 한승관, 박형기, Yamauchi, K. 2000. 냉장중 염지육의 지방산 조성과 인지질 함량에 미치는 아질산염의 효과. *한국식품영양과학회지* 42:349-360. (접수일자 : 2006. 6. 8. / 채택일자 : 2006. 7. 19.)