

Chitin의 분자량과 Phosphorylation 정도가 Microcrystalline Chitin의 유화안정 능력에 미치는 영향

이영춘 · 임지순*

중앙대학교 식품공학과, * 건양대학교 식품공학과

The Effect of Molecular Size and Degree of Phosphorylation on the Emulsion Stability of Microcrystalline Chitin

Young Chun Lee and Ji Soon Im*

Department of Food Science and Technology, Chung-Ang University

*Department of Food Science, Gun Yang University

Abstract

This study was carried out to investigate the emulsion stability of microcrystalline chitins (MCC) prepared from chitins of different molecular sizes and different degrees of phosphorylation in a model fatty food system. Chitins of low, medium and high molecular size prepared from crabshells were phosphorylated to 30-50% to make MCC. MCC prepared from chitin of medium molecular size revealed a high emulsion stability. The best emulsion stability was observed in MCC prepared from medium size chitin with 40% phosphorylation (M-40-MCC). The fat binding capacity of MCC was not significantly different among the samples. MCC with 50% phosphorylation had more fat binding capacity, ranging from 650-690%. When 2.4-6% of M-40-MCC was applied to a coconut oil-water system as an emulsifier, emulsion separation was observed from 10 min after emulsification, indicating that it could not be used as a sole emulsifier. When 50% of emulsifier (Span-60 & Tween-60) in a liquid coffee creamer, selected as a model of fatty foods, was replaced by M-40-MCC, emulsion stability was as good as control. Consistency of liquid creamer was decreased and L value increased as the amount of MCC replacement increased. A liquid creamer with 50% emulsifier replaced by MCC had sensory characteristics equivalent to control.

Key words: microcrystalline chitin, emulsion stability, quality of liquid creamer

서 론

Chitin은 게, 새우 등에 널리 분포되어 있는 천연 고분자 물질이며, 최근 식품첨가물 및 의료용의 신소재로 개발하기 위한 연구가 활발하다⁽¹⁾. 그리고 동물실험 결과 chitin 및 그 유도체는 인체에 무해할 뿐만 아니라, hypolipidemic, hypocholesterolemic activity를 가지고 있다는 연구결과가^(2,3) 보고되어, chitin을 식품첨가물로 개발하기 위한 연구가 상당히 진행되고 있다.

Chitin은 분자량이 100만 이상이므로 물에 용해되지 않아 식품의 첨가물로 사용하는데 어려움이 많다. Chitin을 약간 가수분해시켜 제조한 microcrystalline chitin (MCC)은 분자량이 약 70,000 정도로 물에 잘 분산되는 유용한 특징이 있다⁽⁴⁾. 그래서 MCC는 여러가지 식품에

식이첨유로 사용할 수 있으며, 식품의 유화제와 유화안정제로 이용이 가능하다고 보고되어 있다^(5,6).

본 연구에서는 chitin의 여러가지 특성 중 유화안정제와 유화제로서의 기능을 식품에 응용하고자, 분자량이 서로 다른, 게 껍질에서 얻은 chitin을 phosphorylation시켜 MCC를 제조하고, 분자량과 phosphorylation 정도가 MCC의 유화안정성 내지 유화능력에 미치는 영향을 조사하려고 하였다. 그리고 여기에서 얻은 결과를 식품에 응용하고자 유화안정성이 좋은 MCC를 선정하여 model 유지식품에 적용하고, 제품의 유화안정성과 품질특성을 조사하였다.

재료 및 방법

실험 재료

본 실험에 사용한 chitin은 이화여대 전동원교수 실

Corresponding author: Young Chun Lee, Department of Food Science and Technology, Chung-Ang University, Nae-ni, Daeduk-myun, Ansung, Kyunggi-do 456-756, Korea

험실에서 만든 분자량 약 300,000(저분자), 500,000(중분자), 700,000(고분자) 정도의 것으로, 게 껍질을 원료로 하여 제조하였다. 모델식품에 사용한 아자유 및 기타 원료는 food grade를 구입한 것이었다.

MCC의 제조

Chitin 150 g을 85% 인산 475 ml에 팽윤시키고 85% isobutyl alcohol 1000 ml를 가한 다음, 80°C에서 1시간 반응시켰다. 반응 후 여과하여 고형물만 취하고, 붉은 색이 제거될 때까지 수세하였다. 고형물에 2배 가량의 물을 가한 다음 블랜더로 10분간 전단하여 유백색 분산액이 되면, 5% NaOH 용액을 사용하여 pH 7로 중화시키고, gel 상태로 된 것을 고속 냉동기에서 냉동시킨 다음, 가열판의 온도를 20°C 되게 하여 수분함량이 5% 이내가 될 때까지 냉동건조시켰다.

유화 안정성

MCC의 유화안정능력을 측정하기 위하여, MCC를 model system (아자유 :증류수, 25:75)에 적용하여 Inklaar 등⁽⁷⁾의 방법을 수정하여 평가하였다. 시험관에 18.75 g의 증류수를 담고 0.15 g의 MCC를 분산시킨 다음 60°C로 가열하면서 6.25 g의 아자유를 첨가하였다. 시험관의 혼합액을 10,000 rpm에서 2분간 유화시킨 다음 실온에 1시간 방치하면서 분리되는 증류수 층의 부피를 10분 간격으로 측정하였다. MCC를 사용한 liquid creamer의 유화 안정성을 평가하기 위하여 준비된 시료를 100 ml 눈금 실린더에 담아 1주일간 냉장온도에서 보관하면서 분리되는 물의 부피를 측정하였다.

지방 결합 능력

Lin 등⁽⁸⁾의 방법을 변형하여 측정하였다. 0.5 g의 시료를 플라스틱 원심분리관에 넣고, 5 g의 대두유를 첨가하여 1분간 저온 다음 30분간 방치하였다. 3000 rpm에서 25분간 원심분리하여 분리된 대두유를 제거한 다음 남은 pellet의 무게를 측정하였다. 지방 결합력은 건조시료 무게와 pellet 무게와 차이를 계산하여 건조시료 1 g당 보유한 지방의 무게의 비율(%)로 표현하였다.

커피용 liquid creamer의 제조

Liquid creamer의 조성은 Table 1과 같았다. Na-caseinate와 malto-dextrin을 55°C 물에 용해시키고, 이 용액에 dipotassium phosphate, carrageenan 및 유화제를 차례로 첨가하여 용해시켰다. 이것을 70°C에서 20분간 살균한 다음, 130 kg/cm²에서 2분간 균질화시켰다. 제

Table 1. Compositions of liquid coffee creamer made from commercial emulsifier and commercial emulsifier plus MCC

Ingredients	Control	50% MCC	70% MCC
Coconut oil	25.0%	25.0%	25.0%
Maltodextrin (DE=21)	10.0	10.0	10.0
Na-caseinate	3.0	3.0	3.0
K ₂ HPO ₄	0.9	0.9	0.9
Carrageenan	0.15	0.15	0.15
Emulsifier (Span 60)	0.6	0.3	0.18
MCC	0.0	0.3	0.42
Water	60.35	60.35	60.35

조된 liquid creamer는 냉장온도에서 보관하였다.

점도 및 색도 측정

시료를 200 ml 비이커에 100 g 취하고, 22°C의 항온에서 Brookfield 점도계로 점도를 측정하였다. 이때 spindle No. 1을 사용하여 12 rpm에서 5분간 회전시켜 측정하였다. 색도측정은 Hunter 색차계를 사용하여 L, a, b값을 측정하였다. 이때 yellow reference tile을 표준으로 사용하였다.

관능검사

커피용 liquid creamer에 대한 관능적 품질 평가는 분산도, 용해도, 백탁도, 색깔의 균일성, feathering, 크림 향, 맛, 전체적인 선호도를 9점 척도로 측정하여, 점수가 높을수록 특성이 강해지는 것을 나타내도록 하였다. 커피용 액상크림의 관능검사는 커피와 함께 평가해야 하므로, 커피를 선호하는 패널요원 15명을 선정하여 세 차례 훈련시킨 다음 실시하였고, 결과는 분산분석 방법으로 분석하였다.

결과 및 고찰

MCC의 유화 안정 능력 및 지방 결합 능력

분자량의 크기와 phosphorylation 정도가 MCC의 유화 안정 능력에 미치는 영향을 조사한 결과는 Fig. 1과 같았다. Chitin 분자량의 영향을 보면, 중분자 chitin으로 제조한 MCC가 유화 안정 능력이 컸으며, chitin의 분자량에 상관 없이 40% phosphorylation한 MCC가 유화 안정 능력이 컸다. 가장 유화 안정 능력이 좋은 MCC는 중분자량의 chitin에 40% phosphorylation하여 만든 것이었다(Fig. 2).

MCC의 사용량에 따른 유화 안정 능력을 평가하기 위하여 coconut oil-물 model에 MCC (M/40)의 사용량을 증가시키면서 유화 안정 효과를 조사한 결과(Fig.

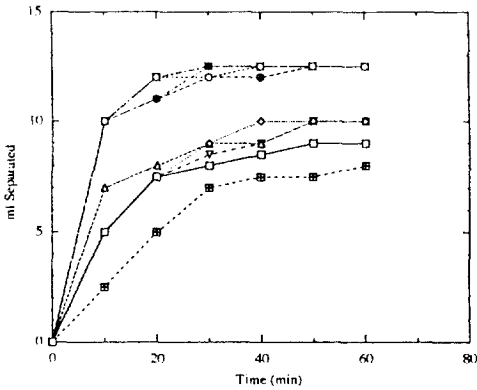


Fig. 1. Emulsion stability by the degree of phosphorylation and molecular weight of chitin as emulsifier in coconut oil and water mixture system □—□, High molecular weight/30% phosphorylation; ◇····◇, H/40%; ○····○, H/50%; △····△, Medium molecular weight/30% phosphorylation; 田····田, M/40%; 田····田, M/50%; 田····田, Low molecular weight/30% phosphorylation; ▽····▽, L/40%; *····*, L/50%

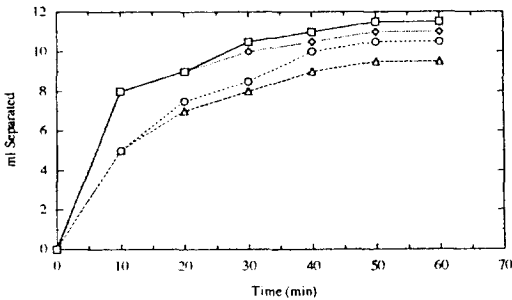


Fig. 2. Emulsion stability of various MCC with medium molecular weight chitin in coconut oil and water mixture system □—□, 28% phosphorylation; ◇····◇, 32%; ○····○, 36%; △····△, 40%

3), MCC 사용량을 6%까지 증가시키면 유화액의 분리 정도가 감소하나 분리를 완전히 막을 수는 없었다. 이는 MCC를 단독 유화제로 사용할 수 없음을 시사해 주었다. Fig. 4는 MCC의 지방 결합 능력을 조사한 결과이다. Chitin의 분자량 크기는 MCC의 지방 결합 능력에 별 영향을 주지 않았으며, phosphorylation 정도는 높을수록 지방 결합 능력이 증가하는 경향을 보였으나, 통계적으로 유의성 있는 차이는 아니었다.

MCC를 첨가한 액상 커피 creamer의 품질

액상 커피 creamer에 사용하는 상업용 유화제의 50-70%를 MCC로 대체해도 유화 안정성이 만족스럽다는 결과에 따라, Span-60과 Tween-60의 일부를 MCC로 대체하여 액상 커피 creamer를 제조하고 그 점도를

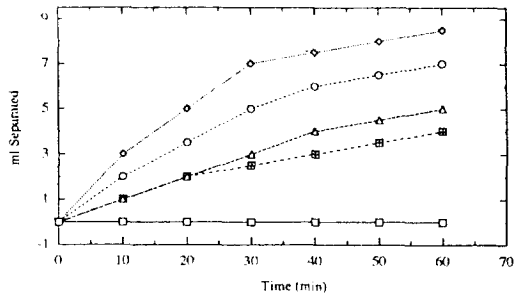


Fig. 3. Emulsion stability of coconut oil and water mixture system with various amounts of MCC □—□, 2.4% (Tween & Span); ◇····◇, 2.4% (MCC); ○····○, 3.6% (MCC); △····△, 4.8% (MCC); 田····田, 6.0% (MCC)

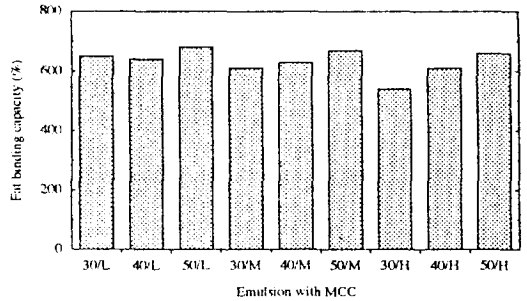


Fig. 4. Fat binding capacity of emulsion with various phosphorylated MCC

Table 2. Viscosity and emulsion stability of liquid coffee creamer

Samples	Viscosity (cps) ¹⁾	Emulsion stability
Control	355	stable ²⁾
50% MCC	225	stable
70% MCC	145	stable

¹⁾Viscosity was measured by Brookfield viscometer with spindle No. 1 at 12 rpm and 22°C

²⁾Stable without separation of emulsion for a week storage at 4°C

측정한 결과는 Table 2와 같았다. 즉, MCC의 사용량이 증가함에 따라 제품의 점도는 현저하게 감소하였으며, 이는 온도가 낮은 계절에 점도가 높으면 제품이 굳기 쉽고 소비자의 선호도가 낮아진다는 사실을 감안할 때 MCC 첨가의 좋은 효과로 평가되었다. MCC의 첨가가 액상 creamer의 점도를 감소시키는 것은 MCC의 지방 결합 능력과 관계가 있을 것으로 생각되나, 이에 관한 정확한 설명을 위해서는 더 많은 연구가 필요하다.

액상 커피 creamer를 커피에 첨가한 다음 크림이 섞인 커피의 표면색을 측정한 결과는 Table 3과 같았다. 액상 커피 creamer의 백탁 능력(whitening power)을 나

Table 3. Color measurements of whitened coffee samples with different MCC levels

Samples	L-value	a-value	b-value	Chroma ¹⁾	Hue angle ²⁾
Control	43.9	4.1	15.6	16.1	75.3
50% MCC	44.2	4.0	14.5	15.0	74.6
70% MCC	46.9	3.7	13.9	14.4	75.1

¹⁾Chroma=(a²+b²)^{1/2}

²⁾Hue angle=tan⁻¹(b/a)

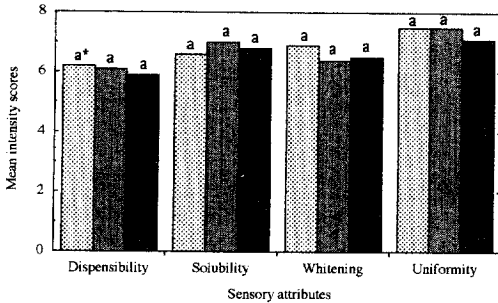


Fig. 5. Mean sensory intensity scores for whitened coffee samples with different MCC level (Scores with the same letter are not significantly different from each other) ■, CONTROL; ▨, 50% MCC; ▩, 70% MCC

타내는 L 값은 MCC를 첨가한 creamer가 높았으며, MCC의 사용량이 많을수록 L 값이 높았다. 이는 MCC를 사용하면 creamer의 백탁능력이 향상됨을 의미하는 좋은 효과이다. 이 밖에도 시료간에 a(적색) 및 b(황색) 값의 차이가 나타났으나 품질상 별 의미가 있는 것은 아니었다.

액상 커피 creamer의 관능적 품질평가

Fig. 5-6에서 볼 수 있듯이 시료간에 분산도, 용해도, 색깔의 균일성, 백탁도, feathering 및 크림향에 있어서는 유의성 있는 차이가 없었다. 그러나 creamer에 70% MCC를 첨가한 경우 맛이 대조구보다 떨어짐이 지적되었고, 전체적인 선호도에 있어서도 70% MCC를 첨가한 creamer가 대조구보다 낮았다. 이런 품질요인들을 종합해 볼 때 액상 커피 creamer에 MCC 첨가량은 50%를 넘는 것이 바람직스럽지 못하다고 생각되었다.

MCC 사용량이 70%인 경우 creamer의 맛이나 전체적인 선호도가 대조구보다 떨어지는 것은 MCC가 creamer 중의 지방을 상당량 결합하여 구수한 기름맛이 감지되지 못하도록 한 결과인 것으로 생각되었다.

요 약

계껍질로부터 얻은 분자량이 다른 chitin을 phos-

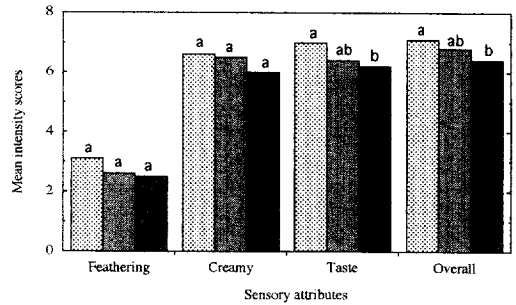


Fig. 6. Mean sensory intensity scores for whitened coffee samples with different MCC level ■, CONTROL; ▨, 50% MCC; ▩, 70% MCC

phorylation하여 얻은 MCC의 유화 안정능력은 중간 분자량의 chitin에 40% phosphorylation시킨 것(M-40-MCC)이 가장 좋았다. 그리고 MCC의 지방 결합 능력은 사용한 chitin의 분자량 크기에 별 영향을 받지 않았으나, phosphorylation 정도가 높은 MCC는 지방 결합 능력이 커지는 경향을 보였다.

액상 커피 creamer에 사용되는 유화제의 50-70%를 MCC로 대체하여 제품을 만들어 품질을 평가한 결과 유화 안정성이 만족스러웠고, MCC를 첨가하면 creamer의 점도가 감소하는 경향을 나타내었다. 그리고 creamer의 백탁능력을 커피에 평가한 결과 MCC 첨가한 creamer의 L 값이 대조구보다 우수하였다. 그리고 creamer 제품의 관능검사 결과 시료간에 여러가지 관능적 특성에 차이가 없었으나, MCC를 70% 첨가하면 creamer의 구수한 맛이 대조구보다 떨어지고 전체적인 선호도도 감소하는 것으로 나타났다. 이들 결과를 종합해 보면 액상 커피 creamer에 50% 정도의 MCC를 첨가하는 것이 적당한 것으로 평가되었다.

문 헌

- Muzzarelli, R.A.A.: *Natural Chelating Polymers*. Pergamon Press, Oxford. p.108 (1973)
- Nagyvary, J.J., Falk, J.D., Hill, M.L., Schmidt, M.L., Wilkins, A.K. and Bradbury, E.L.: The hypolipidemic activity of chitosan and other polysaccharides in rats. *Nutrition Reports Int.*, **20**, 677 (1979)
- Sugano, M., Fujikawa, T., Hiratsuji, Y., Nakashima, K., Fukuda, N. and Hasegawa, Y.: A novel use of chitosan as a hypocholesterolemic agent in rats. *Am. J. Clin. Nutr.*, **33**, 787 (1980)
- Knorr, D.: Use of chitinous polymers in food. *Food Technol.*, **38**, 85 (1984)
- Austin, P.R., Brine, C.J., Castle, J.E. and Zikakis, J.P.: Chitin; New facets of research. *Science*, **212**, 749 (1981)
- Knorr, D.: Functional properties of chitin and chitosan.

- J. Food Science*, **47**, 593 (1982)
7. Inklaar, P.A. and Fortuin, J.: Determining the emulsifying and emulsion stabilizing capacity of protein meat additives. *Food Technol*, **23**, 103 (1970)
8. Lin, M.J.Y. and Humbert, E.S.: Certain functional pro-

erties of sunflower meal products. *J. Food Sci.*, **39**, 365 (1974)

(1996년 3월 14일 접수)