J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.
30(5), 865~869(2001)

Chitosan 첨가가 메밀묵의 저장성 및 품질에 미치는 영향

이명희 · 노홍균*†

경북과학대학 발효식품과
*대구가톨릭대학교 식품공학과

Effect of Chitosan on Shelf-life and Quality of Buckwheat Starch Jelly

Myung-Hee Lee and Hong-Kyoon No*†

Dept. of Fermented Food Science, Kyongbuk College of Science, Chilkok 718-850, Korea
**Dept. of Food Science and Technology, Catholic University of Daegu, Kyungsan 712-702, Korea*

Abstract

Isolation and identification of the major bacteria causing spoilage of buckwheat starch jelly, and the effects of chitosan concentrations (0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0%) on shelf-life and quality of buckwheat starch jelly were investigated. Eight strains were isolated from spoiled buckwheat starch jelly and identified as *Serratia liquefaciens* and *Staphylococcus lentus*. During storage of buckwheat starch jelly for 6 days at 18°C, viable counts were lower at higher chitosan concentrations, especially at 1.5% and 2.0%. Water activity was less reduced at higher chitosan concentrations. Color L* value decreased, and a* and b* values increased slightly with storage periods. In sensory evaluation, buckwheat starch jelly containing 1.0% chitosan was evaluated the best, with lower overall acceptability at higher chitosan concentrations. Buckwheat starch jelly containing 1.0% chitosan showed a longer shelf-life by 1~2 days than the control.

Key words: buckwheat starch jelly, chitosan, shelf-life, quality

서 론

메밀(*Fagopyrum esculentum* Moench)은 건과류에 속하는 일년생 초본이나 그 낟알의 조성이 곡류와 비슷하여 보통 잡곡으로 취급된다(1). 메밀은 다른 곡물에 비하여 우수한 단백질을 함유하고 있고 특히 flavonoid 화합물인 rutin을 함유한 영양학적 가치가 높은 식품으로 알려져 있다(2,3).

지금까지 국내에서 메밀의 가공품과 관련된 연구로는, 메밀의 영양성분과 냉동건조 막국수의 이화학적 성질에 관한 연구(4), 메밀가루를 이용한 제빵적성 연구(2,5,6), 메밀묵의 제조조건에 따른 텍스쳐 및 관능적 특성 변화(7) 등으로 극히 제한적이다. 메밀묵은 우리나라의 전통음식으로 최근에 기호성 식품으로 새롭게 인식되고 있으나 우리나라의 식품공전(8)상 권장유통기한이 냉장(0~10°C)시 3일로 되어 있어 저장성이 극히 짧으므로 상품화에 많은 어려움이 있다. 따라서 메밀묵의 소비를 증대시키기 위해서는 저장성을 향상시킬 수 있는 방법의 개발이 절실히 요구되나 국내외적으로 저장성과 관련된 연구는 거의 찾아볼 수 없는 실정이다.

Chitosan은 게, 새우 등 갑각류의 껍질에 존재하는 chitin을 고온, 강알칼리로 처리하여 탈아세틸화시킨 천연고분자 물질로서 분자내 유리아미노기가 존재하여 식품, 의학 및 화학분야 등에 다양한 용도로 이용되어 왔으며(9,10), 식품분야에서는 응집제, 결합제, 안정제, 콜레스테롤 강하제, 항미생물제 등으로 이용(11-13)되고 있다. 특히 chitosan은 부패미생물에 대한 항균력이 높아 김치(14,15), 두부(16), 축육 소시지(17) 등 여러 식품의 저장성 향상에 효과적인 것으로 보고된 바 있으므로 묵의 저장성 연장에 그 이용이 기대된다.

본 연구에서는 메밀묵 부패에 관련된 주요 미생물을 분리 동정하고, chitosan 첨가가 메밀묵의 저장성 및 품질에 미치는 영향을 조사하였기에 그 결과를 보고하고자 한다.

재료 및 방법

재료

본 실험에 사용한 메밀은 경북 성주군 농협에서 구입하였으며, 메밀을 풍건한 후 분쇄하고 80 mesh 체를 통과시켜 전분을 분리하여 묵의 재료로 사용하였다. Chitosan(Mw 37,000)은 (주)바이오테크(전남, 목포)에서 구입하였으며 1%(v/v) 초산용액에 0.5, 1.0, 1.5, 2.0%(w/v) 농도로 각각 용해하여 사용하였다.

부패 균주의 분리 및 동정

메밀묵을 30°C에서 3일 이상 방치하면서 기포발생, 탁도의

†Corresponding author. E-mail: hkno@cuth.cataegu.ac.kr
Phone: 82-53-850-3219. Fax: 82-53-850-3219

변화와 냄새에 의하여 10명의 관능요원이 모두 변패를 인정할 때를 메밀묵의 부패시점으로 하고 부패균 분리원으로 사용하였다. 부패한 메밀묵 시료 10 g에 생리멸균수 90 mL를 가하여 교반기로 균질화하고 10^{-5}~10^{-7}으로 희석한 후 nutrient agar 배지에 도말하여 37°C에서 48시간 배양하였다. 배지에 나타난 단일 colony를 크기와 모양에 따라 순수 분리하고 gram 염색법으로 양성, 음성 균주로 판정한 후 0.85% NaCl 용액에 현탁하여 turbidity 범위가 그람 음성균(GN)은 54~58%, 그람 양성균(GP)은 37~43% 되도록 조절하였다. 이 현탁액을 GN 및 GP microplate에 각각 150 μL씩 접종하여 30°C에서 24시간 배양한 후 Biolog microstation(Biolog Inc., Hoyward, CA)으로 동정하였다.

묵의 제조 및 저장실험

묵의 제조는 Jeong 등(7)의 방법에 따라, 메밀 전분 100 g에 물 600 mL(대조구인 경우 700 mL)와 상기에서 농도별로 제조한 chitosan 용액을 각각 100 mL씩 넣어 최종 chitosan 농도가 메밀 전분 중량에 대하여 0.5, 1.0, 1.5, 2.0%(w/w)가 되게 하였으며, 이들을 일정한 속도로 저어주면서 80°C에서 14분간 호화시킨 뒤 plastic tray(10×12×7 cm)에 부어 응고시켰다. 응고된 메밀묵은 nylon(Ny)/casted polypropylene(CPP) 필름으로 heat sealing한 후 18°C(봄과 여름철의 통상유통온도 실온) incubator에서 6일간 저장하면서 분석시료로 사용하였다.

총균수 측정

마쇄한 묵 5 g을 0.85% NaCl 용액에 혼합하고 5분간 방치한 다음 희석액(40 μL)을 plate count agar 배지에 도말하고 37°C에서 48시간 배양한 후 형성된 colony수를 colony forming unit(CFU/g)로 표시하였다.

수분활성도 및 색상 측정

수분활성도는 수분활성도 측정기(Novasina Type Humidat-RC, Swiss)로 측정하였다. 색상은 색차계(Model CR-200, CT-210, Minolta Camera Co., Japan)을 이용하여 측정하였으며 그 결과는 L*(lightness), a*(redness), b*(yellowness) 값으로 표시하였다.

관능검사

관능검사는 경북과학대학 전통식품연구소 연구원 10명(남녀 각각 5명)을 관능검사 요원으로 선발하여 맛, 조직감, 색깔 및 종합적인 기호도에 대해 5점 채점법(1점=매우 나쁘다, 5점=매우 좋다)으로 행하였다.

통계분석

모든 결과는 3반복 실험의 평균치로 나타내었으며, 관능검사 결과와 평균간의 유의성은 SAS software package를 이용하여 Duncan's multiple range test에 의하여 검증하였다.

결과 및 고찰

부패관련 미생물의 분리 동정

메밀묵의 부패에 관여하는 미생물을 분리 동정한 결과, Table 1에서와 같이 그람 음성균 4종과 그람 양성균 4종으로 분리되었으며 N1은 *Serratia liquefaciens*(similarity 0.94), P3은 *Staphylococcus lentus*(similarity 0.87)로 동정되었고 나머지 균주는 similarity가 낮게 나타났으나, 메밀묵의 부패에 관여하는 주요균은 *Serratia liquefaciens*와 *Staphylococcus lentus*로 판단되었다. 지금까지 메밀묵의 부패에 관여하는 미생물의 분리 및 동정에 관한 연구는 찾아볼 수 없는 실정이다. 본 실험의 결과는 두부에서 분리 동정한 부패균(18,19)과는 다르게 나타났으며 이러한 결과는 전분질 원료 메밀묵과 단백질 원료 두부에 따른 부패 관련 미생물의 차이로 간주되었다.

저장성 실험-외관의 변화

Chitosan의 첨가량을 달리한 메밀묵을 18°C에서 6일간 저장하면서 외관의 변화를 육안으로 관찰한 결과(data not shown), 대조구는 저장 4일째 표면이 부풀어 올라 묵의 외관이 손상되었으며 저장 6일째는 침출수가 유출되고 완전히 부패하였다. 반면 0.5% chitosan 처리구에서는 저장 6일째 부분적으로 곰팡이가 발생하였으며, 1.0% 이상 chitosan 처리구에서는 외적으로 큰 변화가 없었다. 따라서 chitosan을 1.0% 이상 첨가시 메밀묵의 저장성은 대조구에 비하여 상당히 연장되리라 기대되었다. 본 연구 결과는 Moon 등(20)이 chitosan을 0, 0.5, 0.7, 1.0% 첨가한 도토리묵을 6일간 저장하면서 외관의 변화를 관찰한 결과와 거의 유사하였다.

총균수의 변화

묵의 저장중 총균수는 Fig. 1과 같이 저장기간이 경과함에 따라 증가하였으며, 대조구에 비해 chitosan 처리구가 낮았다. 대조구의 경우 저장 4일째에 총균수는 8.6×10^6 CFU/g이었으며 5일째에는 5.5×10^7 CFU/g으로 쉰냄새가 나기 시작하고 점질물이 생성되어 부패가 진행되었다. 한편 0.5% chitosan 처리구는 5일째에 3.1×10^6 CFU/g, 6일째에 1.4×10^8 CFU/g을 나타내었으나 1.0, 1.5, 2.0% 처리구는 6일째에 각각 1.2×10^7, 9.7×10^5, 7.3×10^5 CFU/g을 나타내어 chitosan 첨가

Table 1. Identification of eight strains isolated from spoiled buckwheat starch jelly

Isolate No.	Gram stain[1)]	Identification	Similarity
N1	-	*Serratia liquefaciens*	0.94
N2	-	*Serratia liquefaciens*	0.70
N3	-	*Serratia liquefaciens*	0.62
N4	-	*Serratia liquefaciens*	0.60
P1	+	*Staphylococcus lentus*	0.52
P2	+	*Staphylococcus lentus*	0.68
P3	+	*Staphylococcus lentus*	0.87
P4	+	*Staphylococcus lentus*	0.60

[1)]-, negative; +, positive.

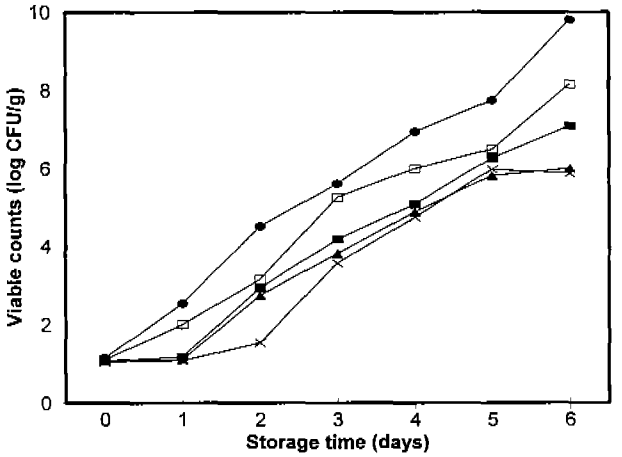

Fig. 1. Changes in total viable counts of buckwheat starch jelly containing various concentrations of chitosan during storage at 18°C.
● Control, □ 0.5%, ■ 1.0%, ▲ 1.5%, × 2.0%.

량이 증가할수록 균의 성장도 억제되었다. 따라서 메밀묵의 저장성을 향상시키기 위해서는 chitosan을 1.0% 이상 첨가시키는 것이 효과적이라 여겨졌으며, 이러한 chitosan의 항균력은 여러 식품의 저장성 실험에서도 그 효과가 입증된 바 있다(16,17,20,21). Chitosan의 항균활성에 대한 기작은 아직까지 명확하게 밝혀지지는 않았지만 양이온성을 띠는 키토산의 아민기가 음전하를 띠는 미생물의 표면에 부착하여 미생물의 정상적인 생리작용을 억제하므로써 항균활성을 나타내는 것으로 알려져 있다(22).

현행 우리나라의 식품공전(8)에 의하면 묵의 권장유통기한은 4월~10월에는 24시간, 11월~3월에는 48시간, 냉장(0~10°C)시에는 3일로 규정하고 있으나 세균수에 대한 기준은 없는 실정이다. Kim and Lee(23)는 두부중의 총세균수가 10^7 CFU/g 이상일 때 초기부패로 간주하였으며, Wu and Salunkhe(24)는 두부의 저장기간을 총세균수가 10^8 CFU/mL 이하일 때로 설정하였다. 따라서 메밀묵의 세균수 기준을 두부와 같은 조건인 1×10^7 CFU/g을 기준으로 하여 살펴보면, 대조구에 비하여 chitosan을 1.0% 첨가한 메밀묵은 1~2일 정도 그리고 chitosan을 1.5%와 2.0% 첨가한 메밀묵은 적어도 3일 이상 저장성이 연장되리라 사료되었다.

Chitosan의 항균력은 분자량에 따라 다르며(17,25), 이러한 현상은 chitosan의 분자량에 따라 그들의 전하밀도가 달라지면서 미생물 표면에 대한 흡착력에 차이가 생기기 때문인 것으로 보고(25)된 바 있다. 따라서 메밀묵의 저장성을 보다 향상시키기 위해서는 차후 chitosan의 분자량에 따른 효과에 대한 연구가 필요하리라 여겨진다.

수분활성도의 변화

Table 2는 수분활성도의 변화를 나타낸 결과이다. 대조구는 초기 0.93에서 저장중 서서히 감소하여 저장 6일째에는 0.87로 감소되었으며, 0.5% chitosan 처리구도 유사한 감소

Table 2. Changes in water activity of buckwheat starch jelly containing various concentrations of chitosan during storage at 18°C

Chitosan conc. (%)	Storage time (days)						
	0	1	2	3	4	5	6
0	$0.93^{a1)}$	0.92^{a}	0.91^{b}	0.90^{b}	0.89^{b}	0.88^{b}	0.87^{c}
0.5	0.93^{a}	0.93^{a}	0.92^{ab}	0.91^{ab}	0.90^{b}	0.89^{b}	0.88^{bc}
1.0	0.93^{a}	0.93^{a}	0.93^{a}	0.92^{a}	0.92^{a}	0.91^{a}	0.90^{ab}
1.5	0.93^{a}	0.93^{a}	0.93^{a}	0.93^{a}	0.92^{a}	0.92^{a}	0.91^{a}
2.0	0.93^{a}	0.93^{a}	0.93^{a}	0.93^{a}	0.92^{a}	0.92^{a}	0.91^{a}

[1)]Means with different superscripts within a column indicate significant differences ($p<0.05$).

경향을 나타내었다. 그러나 chitosan의 첨가량이 1.0% 이상일때는 수분활성도의 변화는 초기 0.93에서 6일째 0.90~0.91를 나타내었으며 이와 같은 현상은 chitosan의 강한 보수력(26,27)과 연관성이 있으리라 여겨진다. Chitosan의 수분결합력은 355~805% 범주로 제품에 따라 차이가 있으며, 이와 같은 차이는 bulk density와 역(-) 상관관계가 있는 것으로 보고되고 있다(26,28).

색상의 변화

묵의 저장중 색상 변화는 Fig. 2와 같이, L*값은 대조구와 chitosan 처리구 모두 저장기간이 경과함에 따라 약간씩 감소하였으나 chitosan의 농도에 따른 차이는 크게 나타나지 않았다. 반면 a*값은 모든 실험구간에서 저장중 약간 증가하였으며 대조구와 0.5%, 1.0% chitosan 처리구에 비하여 1.5%와 2.0% chitosan 처리구가 증가폭이 다소 높았다. b*값은 저장 기간이 경과함에 따라 약간 증가하는 경향이었으나 chitosan 농도에 따른 차이는 뚜렷하게 나타나지 않았다.

관능검사

메밀묵을 제조한 직후 관능검사를 한 결과는 Table 3과 같다. 관능적 특성인 맛, 조직감, 색깔 및 종합적인 기호도가 1.0% chitosan 처리구에서 모두 가장 높게 평가되었으며, chitosan 농도가 1.5% 이상에서는 기호도가 대조구에 비하여 낮았다. 따라서 관능적인 품질을 고려할 때 메밀묵 제조시 적합한 chitosan 첨가량은 1.0%로 간주되었다.

Chitosan은 분자량이 클수록 특유의 강한 떫은맛이 나타

Table 3. Results[1)] for sensory evaluation of buckwheat starch jelly containing various concentrations of chitosan

Chitosan conc. (%)	Taste	Texture	Color	Overall acceptability
0	$3.2^{b2)}$	3.0^{b}	3.3^{b}	3.2^{b}
0.5	3.4^{b}	3.2^{b}	3.5^{b}	3.4^{b}
1.0	4.2^{a}	4.6^{a}	4.3^{a}	4.4^{a}
1.5	2.1^{c}	2.3^{c}	2.3^{c}	2.2^{c}
2.0	2.0^{c}	2.0^{c}	2.0^{c}	1.9^{c}

[1)]Sensory score: 1, very poor; 2, poor; 3, moderate; 4, good; 5, very good.
[2)]Means with different superscripts within a column indicate significant differences ($p<0.05$).

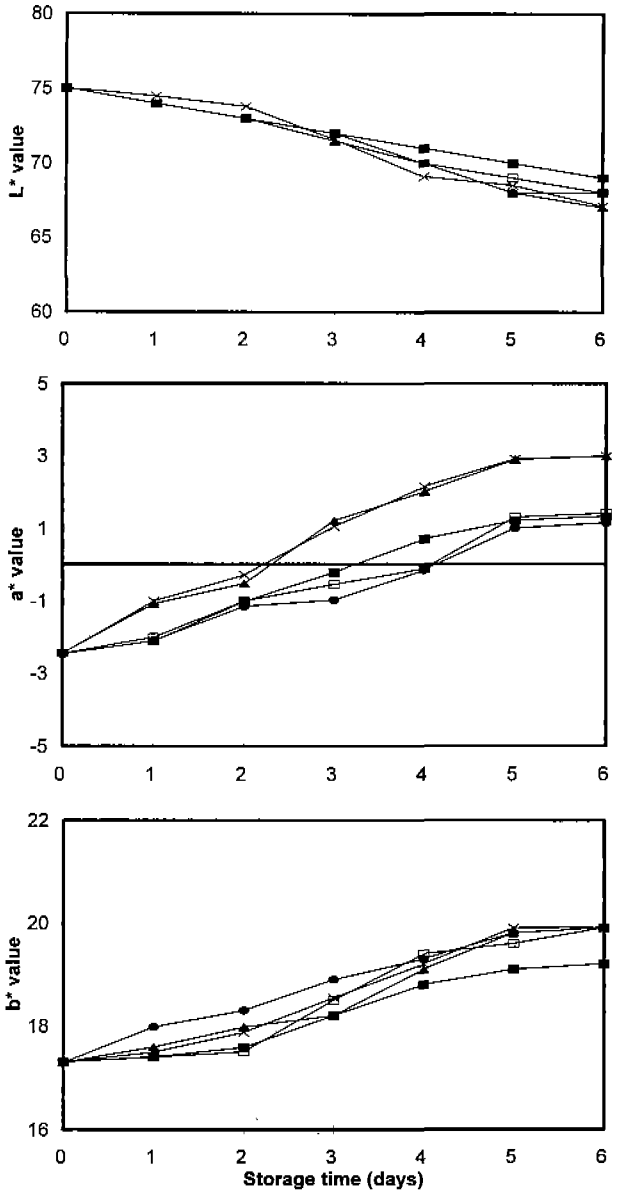

Fig. 2. Changes in color values of buckwheat starch jelly containing various concentrations of chitosan during storage at 18°C.
● Control, □ 0.5%, ■ 1.0%, ▲ 1.5%, × 2.0%.

나며, 분자량이 적을수록 떫은맛이 감소하는 것으로 알려져 있다(29). 본 연구에서 사용한 키토산은 회사의 제품사양에 따르면 저분자 키토산(Mw 37,000)에 속하나 제품을 섭취시 떫은맛이 잔류하므로 기호도에 다소 영향을 미친 것으로 판단되었다.

요 약

메밀묵의 부패에 관련된 주요 미생물을 분리 동정하고, chitosan을 농도별(0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0%)로 첨가하여 메밀묵의 저장성과 품질에 미치는 영향을 조사하였다. 그 결과, 묵의 부패에 관여하는 주요균은 *Serratia liquefaciens*와 *Staphylococcus lentus*로 간주되었다. 메밀묵을 18°C에서 6일간 저장시 chitosan의 첨가량이 1.5% 이상일 때는 균의 성장이 상당히 억제되었으며, 수분활성도는 chitosan의 첨가량이 1.0 % 이상일 때 변화가 적었다. 색상은 대조구와 chitosan 처리구 모두 뚜렷한 차이는 나타나지 않았다. 관능적 평가에서는 1.0% chitosan 처리구가 가장 좋은 것으로 평가되었으며 chitosan 농도가 1.5% 이상에서는 기호도가 떨어졌다. 따라서 메밀묵 제조시 chitosan을 1.0% 첨가함으로써 대조구에 비하여 관능적 품질 향상뿐만 아니라 저장성도 1~2일정도 연장시킬수 있으리라 여겨졌다.

문 헌

1. Lee, M.S. and Sohn, K.H. : A study on the physicochemical properties of buckwheat starches. *Korean J. Soc. Food Sci.*, **8**, 291-296 (1992)
2. Kim, B.R., Choi, Y.S. and Lee, S.Y. : Study on bread-making quality with mixture of buckwheat-wheat flour. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, **29**, 241-247 (2000)
3. Kim, B.R., Choi, Y.S. and Lee, S.Y. : Rheological properties of buckwheat-wheat flour mixture. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, **29**, 369-374 (2000)
4. Lee, S.Y., Shim, H.H., Ham, S.S., Rhee, H.I., Choi, Y.S. and Oh, S.Y. : The nutritional components of buckwheat flours and physicochemical properties of freeze-dried buckwheat noodles. *J. Korean Soc. Food Nutr.*, **20**, 354-362 (1991)
5. Chung, J.Y. and Kim, C.S. : Development of buckwheat bread : 1. Effects of vital gluten and water-soluble gums on dough rheological properties. *Korean J. Soc. Food Sci.*, **14**, 140-147 (1998)
6. Chung, J.Y. and Kim, C.S. : Development of buckwheat bread : 2. Effects of vital wheat gluten and water-soluble gums on baking and sensory properties. *Korean J. Soc. Food Sci.*, **14**, 168-176 (1998)
7. Jeong, Y.J., Lee, M.H., Seo, J.H. and Lee, G.D. : Changes of textural and organoleptic properties as influenced by preparation conditions of buckwheat mook. *J. East Asian Diet. Life*, **8**, 155-161 (1998)
8. Official Books of Foods : The Ministry of Health and Social Affairs, p.167-169 (1988)
9. Knorr, D. : Use of chitinous polymers in food - a challenge for food research and development. *Food Technol.*, **38**, 85-97 (1984)
10. Muzzarelli, R.A.A. : *Chitin*. Pergamon Press, Oxford, U.K. (1977)
11. No, H.K. and Meyers, S.P. : Crawfish chitosan as a coagulant in recovery of organic compounds from seafood processing streams. *J. Agric. Food Chem.*, **37**, 580-583 (1989)
12. Li, Q., Dunn, E.T., Grandmaison, E.W. and Goosen, M.F.A. : Applications and properties of chitosan. *J. Bioactive Comp. Polym.*, **7**, 370-397 (1992)
13. 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**, 787-793 (1980)
14. No, H.K., Park, I.K. and Kim, S.D. : Extension of shelf-life of kimchi by addition of chitosan during salting. *J. Korean Soc. Food Nutr.*, **24**, 932-936 (1995)
15. Son, Y.M., Kim, K.O., Jeon, D.W. and Kyung, K.H. : The effect of low molecular weight chitosan with and without other preservatives on the characteristics of *kimchi* during

fermentation. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **28**, 888-896 (1996)
16. Chun, K.H., Kim, B.Y. and Hahm, Y.T. : Extension of tofu shelf-life with water soluble degraded chitosan as a coagulant. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, **28**, 161-166 (1999)
17. Youn, S.K., Park, S.M. and Ahn, D.H. : Studies on the impro vememt 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**, 849-853 (2000)
18. Shin, D.H., Kim, M.S., Bae, K.S. and Kho, Y.H. : Identification of putrefactive bacteria related to soybean curd. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **24**, 29-30 (1992)
19. Joo, G.J., Hur, S.S., Choi, Y.H. and Rhee, I.K. : Characterization and identification of bacteria from putrefying soybean curd. *Korean J. Postharvest Sci. Technol.*, **5**, 292-298 (1998)
20. Moon, C.S., Kim, B.S., Park, K.S. and Hur, J.W. : Preservative effects of chitosan on acorn starch gels. *Food Eng. Prog.*, **1**, 91-97 (1997)
21. Cho, H.R. : Antimicrobial activity and food preservative function of a low molecular weight chitosan. *Ph.D. Dissertation*, National Fisheries University of Pusan, Busan (1989)
22. Sudarshan, N.R., Hoover, D.G. and Knorr, D. : Antibacterial action of chitosan. *Food Biotechnol.*, **6**, 257-272 (1992)
23. Kim, D.H. and Lee, K.S. : Effects of coagulants on storage of packed tofu. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **24**, 92-96 (1992)
24. Wu, M.T. and Salunkhe, D.K. : Extending shelf-life of fresh soybean curds by in-package microwave treatments. *J. Food Sci.*, **42**, 1448-1450 (1977)
25. Yun, Y.S., Kim, K.S. and Lee, Y.N. : Antibacterial and antifungal effect of chitosan. *J. Chitin Chitosan*, **4**, 8-14 (1999)
26. Cho, Y.I., No, H.K. and Meyers, S.P. : Physicochemical characteristics and functional properties of various commercial chitin and chitosan products. *J. Agric. Food Chem.*, **46**, 3839-3843 (1998)
27. Knorr, D. : Functional properties of chitin and chitosan. *J. Food Sci.*, **47**, 593-595 (1982)
28. No, H.K., Lee, K.S. and Meyers, S.P. : Correlation between physicochemical characteristics and binding capacities of chitosan products. *J. Food Sci.*, **65**, 1134-1137 (2000)
29. Cho, H.R., Chang, D.S., Lee, W.D., Jeong, E.T. and Lee, E. W. : Utilization of chitosan hydrolysate as a natural food preservative for fish meat paste products. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **30**, 817-822 (1998)

(2001년 6월 20일 접수)