

## 분자량이 다른 키토산과 아질산염 첨가가 유화형 소시지의 냉장 저장 중 아질산염잔존량 및 저장성에 미치는 영향

박용렬 · 김영직<sup>1\*</sup>

(주)삼양사, <sup>1</sup>대구대학교 동물자원학과

### Effects of Chitosan with Different Molecular Weight and Nitrite Addition on the Residual Nitrite Contents and Self-life of Emulsified Sausage during Cold Storage

Woong-Yeoul Park and Young-Jik Kim<sup>1\*</sup>

Samyang Corporation, Seoul 110-725, Korea

<sup>1</sup>Division of Life Resources, Daegu University, Kyongsan, Kyungbuk, 712-714, Korea

#### Abstract

The objective of this study was to determine the effects of residual nitrite contents, chitosan with different molecular weight and nitrite addition on emulsified sausage during cold storage. Six types of sausages were evaluated: control, 0.5% 50 kDa chitosan (T1), 0.5% 200 kDa chitosan (T2), 150 ppm nitrite (T3), 0.5% 50 kDa chitosan+150 ppm nitrite (T4), and 0.5% 200 kDa chitosan+150 ppm nitrite (T5). Each type of sausage was tested in triplicate and assigned to one of four storage periods: 0, 10, 20 and 30 days. As the storage time increased, the presence of chitosan and nitrite resulted in decreased residual nitrite value and increased pH (in control and T2), TBARS (thiobarbituric acid reactive substance) values, and total plate counts (TPC). Values for pH, TBARS, residual nitrite and total plate counts decreased significantly in response to the addition of chitosan and nitrite relative to the control ( $p<0.05$ ). T5 was redder than the control (higher CIE a\*) at 30 d; however, no difference in the CIE L\* and b\* values was observed. T5 was significantly ( $p<0.05$ ) more effective at delaying lipid oxidation when compared to the other treatment groups. T5 presented TPC that was significantly lower ( $p<0.05$ ) than the other groups after three days of storage. In addition, the use of chitosan and nitrite in combination had much better antioxidant and antimicrobial effectiveness than other treatment groups. In conclusion, this study demonstrates that the addition of 0.5% 200 kDa chitosan and 150 ppm nitrite in combination with emulsified sausages tended to improve antioxidative and antimicrobial effects during storage when compared to other treatment groups.

**Key words:** chitosan, nitrite, TBARS, residual nitrite contents, emulsified sausage

#### 서 론

국민 소득의 증가와 국민생활의 질적 향상으로 소비자들은 식품의 양보다는 질적인 면을 더욱 선호하게 되었으며 그에 따라 건강에 대한 관심도 높아지게 되었다. 따라서 소비자들은 비만, 고혈압, 암, 그리고 관상동맥 질환을 발생시키는 고지방 식육제품과 생리적, 화학적으로 인체에 문제를 야기시킬 수 있는 합성 첨가물이 첨가된 식육제품을 기피하고 있는 추세이다(Choi and Chin, 2003).

식육 가공제품에서 발색제로 첨가되는 아질산염은 염지육색의 발현 및 안정화 뿐만 아니라 *Clostridium botulinum*에 대한 정균작용, 분비독소의 생성억제작용, 육제품의 풍미 향상, 산패취 감소 등의 중요한 역할을 하기 때문에 많이 이용되고 있다(Brooks *et al.*, 1969; Duncan and Foster, 1968; Gidding, 1977). 그러나 식품 및 생체 내의 잔존 아질산염은 그 자체가 독성을 가지며, 다량 섭취할 경우 메트로헤모글로빈산화증 등 중독증상을 일으킨다(Woo *et al.*, 1982). 아질산염과 제2급 및 3급 아민과의 nitroso화 반응은 위장 내의 낮은 산성조건에서 쉽게 일어나는 발암물질인 nitrosamine을 생성할 수 있다(Massey *et al.*, 1978). 이러한 위험성에 대해서는 식육가공제품에 첨가되는 아질산염의 양과 제조된 제품 중에 잔존하는 아질산염의 양이

\*Corresponding author: Young-Jik Kim, Division of Life Resources, Daegu University, Kyongsan 712-714, Korea. Tel: 82-53-850-6720, Fax: 82-53-850-6729, E-mail: rladudwlr1@yahoo.co.kr

크게 관계한다고 알려져 있다(Tanenbaum *et al.*, 1974; Witter *et al.*, 1979). 그러나 아질산염이 지니는 다양한 작용을 대체할 수 있는 물질이 없기 때문에 육제품에 아질산염의 잔존량을 철저히 규제하면서 사용하고 있는 실정이다. 따라서 아질산염은 가능한 한 사용하지 않는 것이 바람직하므로 천연물질로 완전히 대체하거나 그 사용량을 줄이면서 아질산염의 작용을 대체할 수 있는 방법이 강구되어야 할 것이다.

키틴 및 키토산은 천연에 존재하는 다당류로 키틴은 N-아세틸-글루코사민이  $\beta$ -1,4-글리코시드 결합한 점질 다당류의 일종으로서 셀룰로오스의 글루코오스잔기 중 C-2의 수산기가 아세틸아미노기로 치환된 화학 구조식이고, 키토산은 키틴에 존재하는 아세틸기가 제거된 구조식을 갖고 있는데, 키토산은 키틴을 강알칼리로 탈아세틸화하여 제조되며, 젓산 및 초산과 같은 유기산과 약한 염산 및 질산 등과 같은 무기산에 용해되는 물질로서 키토산 용액은 점도가 높고, 독특한 떼은 맛을 가지고 있다(Ikeyama and Morton, 1995). 생물학적 응용에 있어서 키토산 용액은 항균성과 항곰팡이성을 갖고 있으며(Moon *et al.*, 2007; Soutos *et al.*, 2008) 이러한 성질은 식품의 보존성을 향상시킨다. Youn 등(2001a)은 키토산을 첨가한 돈육 소시지에서 TBARS와 전자공여능을 측정하여 키토산의 항산화능을 보고하였으며, 키토산의 항균 효과 실험에서 키토산이 *Escherichia coli* O157:H7, *Salmonella typhimurium*, *Listeria monocytogenes* 등의 병원성균의 증식을 억제하고(Jo *et al.*, 2002), 돈육제품에 있어서 *Saccharomyces ludwigii*, *Lactobacillus viridescens*, *Listeria innocua* 등의 부패성 미생물의 성장억제효과가 있다고 보고하였다(Sagoo *et al.*, 2002). 또한, 키토산은 안전성이 높고 식육제품에서 아질산염 잔존량을 감소시킬 가능성을 보고하였다(Youn *et al.*, 2001b).

따라서 본 연구에서는 유화형 소시지 제조 시 분자량이 다른 키토산과 아질산염을 단일 혹은 혼합한 후 첨가하여 냉장 저장하는 동안 유화형 소시지의 pH, 육색, 지질 산패도, 총 미생물수 및 아질산염잔존량을 조사하여 키토산과 아질산염이 소시지 품질에 미치는 영향을 검토하였다.

## 재료 및 방법

### 소시지의 제조

소시지의 제조는 유화형 소시지의 제조방법에 준하여 제조하였다. 돼지 뒷다리 부위를 구입하여 과도한 지방과 결체조직을 제거하고, 24시간 냉장 보관한 후 5 mm 플레이트(M-12S, 한국후지공업사, 한국)로 분쇄하여 사용하였다. 분쇄한 원료육을 세절기(K15, Roman, Spain)에 넣은 후 저속으로 회전시키면서 분쇄돈육 55%, 지방 15%, 전분 5.3%, 소시지 시즈닝 3%, 소금 1.5%, 인산염 0.2%, 그리

고 빙수 20%를 배합비에 따라 첨가하였다. 유화과정 중 온도상승을 방지하기 위해 빙수를 사용하였고, 각종 첨가제를 혼합한 후 고속으로 회전하면서 근원점유단백질이 충분히 용출되었을 때 지방을 넣고 유화시켰다. 유화물은 polyvinyliden chloride casing( $\phi$ 50 mm)에 포장한 후 가열기(NU-VUES-3, Food Service System, USA)에서 75°C로 70분간 가열한 후 흐르는 물에 냉각하여 소시지 제조일을 0일로 하고 10, 20, 30일간 4°C에서 저장하면서 실험하였다.

시험구는 키토산과 아질산염을 첨가하지 않은 처리구를 대조구로 하고, 분자량이 50 kDa인 키토산 0.5% 첨가한 구를 T1, 분자량이 200 kDa인 키토산 0.5% 첨가한 구를 T2, 아질산염 150 ppm 첨가구를 T3, 50 kDa인 키토산 0.5%와 아질산염 150 ppm 혼합 첨가구를 T4, 200 kDa인 키토산 0.5%와 아질산염 150 ppm 혼합 첨가구를 T5 등으로 나누었고, 키토산은 85-90% 탈아세틸화 시킨 분자량이 50 kDa과 200 kDa인 수용성 키토산(KH-LV3, KH-MVO1, (주)금호화성, 한국)을 구입하여 사용하였다.

### 조사항목 및 방법

#### pH

pH는 시료 10 g에 증류수 90 mL를 가하고, 마쇄기(NS-50, Japan)로 10,000 rpm에서 1분간 균질화한 후 pH meter (520A, Orion Research Inc, USA)로 측정하였다.

#### TBARS(thiobarbituric acid reactive substance)

TBARS는 Witte 등(1970)의 방법에 따라 시료 20 g에 20% trichloroacetic acid(in 2 M phosphate) 시약 50 mL를 넣어 균질한 뒤 증류수로 100 mL를 조정하여 Whatman No.1 여과지에 여과한 뒤 여액 5 mL를 취하여 2-TBA(0.005 M in water)용액 5 mL를 넣어 흔든 후 15시간 냉장소에 보관한 후 530 nm에서 흡광도(Sequoia Tumer Co., USA)를 측정하였다.

#### 총 미생물수

총 미생물수는 시료 10 g을 1% peptone수 90 mL를 넣고, bagmixer(400, Interscience, France)로 균질한 다음 1 mL를 채취하여 준비된 90 mL peptone수에 넣어 희석한 후 미리 조제한 배지(plate count agar, Difco, USA)에 평판 배양하여 35°C에서 48시간 배양한 후 나타나는 colony 수를 계수하여 Log CFU/g으로 나타내었다.

#### 아질산염잔존량

아질산염잔존량은 AOAC(1990)의 색차법 방법에 따라 분석하였다. 시료 5 g에 증류수 50 mL를 가하고, 40°C의 수조에서 10분간 가열한 후 포화 HgCl<sub>2</sub> 5 mL를 넣고 80°C에서 2시간 동안 다시 가열한 후 냉각하여 여과하였다. 여

액 10 mL에 sulfamilamide 1 mL를 첨가하여 실온에서 15 분간 방치한 다음 540 nm로 흡광도(Sequoia Tumer Co., USA)를 측정하였다.

#### 육색

육색은 소시지를 절단하여 공기 중에 30분간 노출하여 발색시킨 뒤 색차계(Color difference meter, Minolta CR-300, Japan)를 이용하여 명도(CIE L\*), 적색도(CIE a\*), 황색도(CIE b\*)를 측정하였다. 이때 사용한 표준색 판은 L\*=96.16, a\*=0.10, b\*=1.90인 백색의 calibration plate를 이용하였고, 5회 반복하여 측정한 후 평균값을 나타내었다.

#### 통계분석

통계분석은 SAS program(2002)의 GLM(general linear model) procedure를 이용하여 자료의 분산분석을 실시하였으며, 각 처리구 평균간의 차이에 의한 유의성 검정은 Duncan의 다중검정방법으로 5% 수준에서 실시하였다.

### 결과 및 고찰

#### pH

분자량이 다른 키토산과 아질산염을 단일 혹은 혼합하여 첨가한 유회형 소시지를 4°C에서 저장하면서 측정된 pH의 변화는 Table 1과 같다. 저장기간이 경과함에 따라 모든 처리구에서 pH가 전반적으로 서서히 증가하는 경향이나 대조구와 T2에서만 유의성을 보였다( $p < 0.05$ ). 처리구간에 있어서 대조구와 T1과 T2에서 pH가 높았고, 키토산의 처리구는 대조구보다 낮은 경향이나 유의적인 차이는 없었다. 그러나 아질산염(T3) 및 키토산과 아질산염의 혼합처리구는(T4, T5) 대조구와 키토산 단일처리구보다 낮았으며, 특히 분자량이 높은 키토산과 아질산염 처리구에서(T5) 가장 낮은 pH를 보였다( $p < 0.05$ ).

Chin과 Wang(2004)은 소시지에 키토산을 첨가하면 pH

가 감소하지만, 첨가량 차이에 의한 유의성은 없다 하였고, Kim과 Choi(1999)는 키토산과 아질산염을 소시지에 첨가하였을 때 키토산을 첨가한 모든 처리구에서 낮은 pH를 나타내었다는 보고와 다른 결과이었다. 이는 키토산을 용해하기 위해 약산을 이용하였고 본 실험은 수용성 키토산을 사용하였으므로 용해하기 위해 약산을 사용하지 않았으므로 다른 결과를 보이는 것으로 사료된다.

Soultos 등(2008)은 키토산과 아질산염 처리에 의한 pH는 유의적인 변화가 없었고, 저장기간이 지나면서 pH가 상승한다 하면서 그 이유를 미생물에 의해 암모니아 같은 염기성화합물이 증가하기 때문이라 한 바 있다(Nychas *et al.*, 1998). 본 실험에서 저장 중에 pH 상승 이유는 소시지 내부의 단백질 및 지질 등의 분해 및 미생물 증식으로 인해 ammonia와 amino sugar complex와 같은 부패산물의 형성에 의한 결과라 사료된다(Jay and Shelef, 1978).

#### 육색의 변화

분자량이 다른 키토산과 아질산염을 단일 혹은 혼합하여 첨가한 유회형 소시지를 냉장 저장하는 동안 육색의 변화는 Table 2와 같다. 명도를 나타내는 CIE L\*값의 경우 저장기간이 경과하면서 감소하였는데, 저장 20일 이후 모든 처리구에서 유의적으로 감소하였고 그 감소폭은 대조구와 T2, T3에서 컸다( $p < 0.05$ ). T4와 T5에서는 다른 처리구보다 서서히 감소하는 경향이었으며 처리구간에 유의성은 없었다. 적색도를 나타내는 CIE a\*값은 저장기간이 경과하면서 감소하였고, 저장 20일 이후 더욱 감소하였다( $p < 0.05$ ). 처리구간에 있어서 대조구보다 키토산과 아질산염 첨가구에서 높은 경향이나 저장 0, 10 및 20일에는 유의적인 차이가 없었고, 단지 30일에 200 kDa 키토산과 아질산염 첨가구에서 다른 처리구보다 적색도가 높았다. 황색도를 나타내는 CIE b\*값은 저장기간이 경과하면서 감소하는 경향이며 처리구간에는 일정한 변화 없이 유의성이 없었다.

Table 1. Effect of chitosan with different molecular weight and nitrite on pH of emulsified sausage during storage at 4°C

Treatments <sup>1)</sup>	Storage time (d)			
	0	10	20	30
Control	6.38±0.03 <sup>aB</sup>	6.41±0.06 <sup>aB</sup>	6.44±0.04 <sup>aAB</sup>	6.48±0.04 <sup>aA</sup>
T1	6.37±0.03 <sup>a</sup>	6.40±0.02 <sup>a</sup>	6.40±0.05 <sup>ab</sup>	6.44±0.05 <sup>ab</sup>
T2	6.36±0.02 <sup>abB</sup>	6.39±0.02 <sup>aAB</sup>	6.41±0.04 <sup>aAB</sup>	6.43±0.05 <sup>abA</sup>
T3	6.30±0.04 <sup>b</sup>	6.34±0.05 <sup>ab</sup>	6.36±0.04 <sup>b</sup>	6.37±0.03 <sup>b</sup>
T4	6.30±0.06 <sup>b</sup>	6.34±0.04 <sup>ab</sup>	6.36±0.04 <sup>b</sup>	6.38±0.02 <sup>b</sup>
T5	6.28±0.03 <sup>c</sup>	6.30±0.06 <sup>b</sup>	6.33±0.03 <sup>c</sup>	6.35±0.05 <sup>c</sup>

Means±SD.

<sup>a-c</sup>Means within columns with different superscripts are significantly different ( $p < 0.05$ ).

<sup>A-B</sup>Means within row with different superscripts are significantly different ( $p < 0.05$ ).

<sup>1)</sup>Control, no chitosan and nitrite added; T1, 0.5% chitosan (50 kDa) added; T2, 0.5% chitosan (200 kDa) added; T3, 150 ppm nitrite added; T4, 0.5% chitosan (50 kDa) + 150 ppm nitrite added; T5, 0.5% chitosan (200 kDa) + 150 ppm nitrite added.

**Table 2. Effect of chitosan with different molecular weight and nitrite on meat color of emulsified sausage during storage at 4°C**

Treatments <sup>1)</sup>	Storage time (d)				
	0	10	20	30	
CIE L*	Control	69.46±1.35 <sup>A</sup>	68.32±1.05 <sup>AB</sup>	66.40±0.93 <sup>B</sup>	64.43±1.01 <sup>C</sup>
	T1	69.46±1.41 <sup>A</sup>	68.45±0.53 <sup>A</sup>	66.49±1.28 <sup>B</sup>	64.72±1.31 <sup>B</sup>
	T2	69.67±1.31 <sup>A</sup>	68.80±0.41 <sup>AB</sup>	66.32±1.22 <sup>B</sup>	63.77±1.97 <sup>C</sup>
	T3	68.73±0.52 <sup>A</sup>	68.24±1.11 <sup>AB</sup>	66.29±0.84 <sup>B</sup>	63.94±1.65 <sup>C</sup>
	T4	69.47±1.36 <sup>A</sup>	68.49±1.32	66.00±1.09 <sup>B</sup>	64.26±0.92 <sup>B</sup>
	T5	69.46±0.91 <sup>A</sup>	68.44±1.00 <sup>A</sup>	65.87±0.54 <sup>B</sup>	64.40±0.96 <sup>B</sup>
CIE a*	Control	9.43±0.09 <sup>A</sup>	9.03±0.62 <sup>A</sup>	7.73±0.51 <sup>abB</sup>	7.36±0.21 <sup>abB</sup>
	T1	9.20±0.31 <sup>A</sup>	9.08±0.51 <sup>A</sup>	7.91±0.61 <sup>B</sup>	7.48±0.10 <sup>abB</sup>
	T2	9.21±0.77 <sup>A</sup>	8.87±0.59 <sup>A</sup>	7.92±0.69 <sup>AB</sup>	7.21±0.29 <sup>abB</sup>
	T3	9.44±0.46 <sup>A</sup>	9.08±0.18 <sup>A</sup>	7.87±0.54 <sup>B</sup>	7.20±0.27 <sup>abB</sup>
	T4	9.62±0.2 <sup>A</sup>	9.40±0.15 <sup>A</sup>	7.94±0.58 <sup>B</sup>	7.53±0.40 <sup>abB</sup>
	T5	9.81±0.18 <sup>A</sup>	9.52±0.10 <sup>A</sup>	8.14±0.67 <sup>B</sup>	7.81±0.38 <sup>abB</sup>
CIE b*	Control	9.17±0.70	9.26±0.79	9.25±0.92	9.02±0.59
	T1	8.96±0.78	9.25±0.64	8.70±1.27	8.98±0.92
	T2	8.88±0.69	9.08±1.01	8.54±0.84	8.66±0.78
	T3	8.76±1.02	8.79±0.97	9.18±0.73	9.02±0.64
	T4	8.86±0.87	9.56±0.32	9.43±0.37	8.61±0.65
	T5	8.97±0.76	9.07±0.75	9.17±1.00	9.38±0.53

Means±SD.

<sup>a-c</sup>Means within columns with different superscripts are significantly different ( $p<0.05$ ).<sup>A-B</sup>Means within row with different superscripts are significantly different ( $p<0.05$ ).<sup>1)</sup>Control, no chitosan and nitrite added; T1, 0.5% chitosan (50 kDa) added; T2, 0.5% chitosan (200 kDa) added; T3, 150 ppm nitrite added; T4, 0.5% chitosan (50 kDa) + 150 ppm nitrite added; T5, 0.5% chitosan (200 kDa) + 150 ppm nitrite added.

Chin 등(2006)은 키토산을 소시지에 첨가하였을 때 명도나 황색도는 키토산 첨가구에서 높게 나타났으나 적색도는 낮았다 하였고, Kook 등(2003)은 키토산과 젯산나트륨을 저지방소시지에 첨가하면 명도와 적색도는 저장 중에 차이가 없으며 황색도는 증가한다는 보고는 본 실험의 결과와 다소 다른 결과이었다. 이는 소시지에 첨가되는 지방함량과 키토산의 첨가량 및 분자량의 차이에 기인하는 것으로 판단된다.

아질산염은 미생물 또는 고기가 가진 환원력에 의해 분해되어 일산화 탄소를 생성하고 그것이 육중의 myoglobin과 반응하여 염지육색인 nitrosomyoglobin을 만들고, 이 염지 육색은 가열에 의해 담홍색의 nitrosyl hemochrome이 된다(Kim and Kim, 1999). 이 과정 중에 가열에 의해 globin 단백질이 변성되는데, 이때 키토산이 작용하여 nitrosomyoglobin을 안정화시켜 가열 후에 지속적으로 안정화된 nitrosyl hemochrome을 생성하기 때문에 적색도가 향상된다 하였다(Youn *et al.*, 2001b). Kim 등(2004)은 육표면에 분포하는 육색소의 변화는 저장기간이 경과할수록 metmyoglobin의 함량은 증가하였고, 저장 12일에 키토산 처리구에서 유의적으로 낮았으며, oxymyoglobin은 저장기간이 경과하면서 감소하지만 키토산 처리구에서 저장기간과 관계없이 높은 함량을 나타낸다 보고하였다. Oxymyoglobin은 적색의 정도를 나타내는 지표로 그 값이 클수록

적색을 나타낸다(Strange *et al.*, 1974). 본 실험에서 적색도가 향상됨은 이러한 원인에 의한 것으로 사료되며, 적색도가 높으면 육색을 유지할 수 있으며, 품질유지에 도움이 될 것으로 사료된다.

## TBARS

분자량이 다른 키토산과 아질산염을 단일 혹은 혼합하여 첨가한 유화형 소시지의 저장기간에 따른 TBARS변화는 Table 3과 같이 모든 처리구에서 저장기간이 경과함에 따라 유의성 있게 증가하였다( $p<0.05$ ). 식육의 지방 산패도가 높아지는 것은 지방분해효소 및 미생물 대사 등에 의해 지방이 분해됨으로 형성된 물질에 의한 것인데(Brewer *et al.*, 1992), 이러한 식육의 저장 중에 TBARS값의 변화는 식육의 지방산 조성, pH, 시료의 크기, 온도에 영향을 많이 받는다(Keskinel *et al.*, 1964). 일반적으로 식육은 저장기간이 경과할수록 TBARS값이 증가하는데(Witte *et al.*, 1970) 본 연구에서도 같은 결과이었다. 처리구간에 있어서 저장 0일에 대조구와 T1은 유의적인 차이는 없으나 T2, T3, T4 및 T5에서 낮은 TBARS값을 나타내었고, 200 kDa 키토산과 아질산염을 혼합 첨가한 T5에서 가장 낮은 값을 보이고 있으며 이러한 경향은 저장 중 지속되었다. 저장 30일에 T1을 제외하고는 대조구보다 낮은 TBARS값을 보임으로 키토산과 아질산염은 지방의 산패를 지연시

**Table 3. Effect of chitosan with different molecular weight and nitrite on TBARS (mg MA/kg) of emulsified sausage during storage at 4°C**

Treatments <sup>1)</sup>	Storage time (d)			
	0	10	20	30
Control	0.390±0.008 <sup>aC</sup>	0.466±0.008 <sup>aB</sup>	0.481±0.008 <sup>aB</sup>	0.508±0.014 <sup>aA</sup>
T1	0.381±0.010 <sup>abC</sup>	0.461±0.014 <sup>abB</sup>	0.475±0.005 <sup>abB</sup>	0.512±0.016 <sup>aA</sup>
T2	0.375±0.007 <sup>bB</sup>	0.464±0.005 <sup>abA</sup>	0.465±0.001 <sup>bA</sup>	0.479±0.009 <sup>bA</sup>
T3	0.370±0.008 <sup>bB</sup>	0.456±0.005 <sup>abA</sup>	0.454±0.006 <sup>bcA</sup>	0.470±0.007 <sup>bA</sup>
T4	0.357±0.003 <sup>cC</sup>	0.449±0.015 <sup>abB</sup>	0.444±0.005 <sup>bcB</sup>	0.472±0.010 <sup>bA</sup>
T5	0.355±0.004 <sup>cC</sup>	0.422±0.031 <sup>bB</sup>	0.439±0.006 <sup>cAB</sup>	0.462±0.009 <sup>bA</sup>

Means±SD.

<sup>a-c</sup>Means within columns with different superscripts are significantly different ( $p<0.05$ ).<sup>A-B</sup>Means within row with different superscripts are significantly different ( $p<0.05$ ).<sup>1)</sup>Control, no chitosan and nitrite added; T1, 0.5% chitosan (50 kDa) added; T2, 0.5% chitosan (200 kDa) added; T3, 150 ppm nitrite added; T4, 0.5% chitosan (50 kDa) + 150 ppm nitrite added; T5, 0.5% chitosan (200 kDa) + 150 ppm nitrite added.

키는 것으로 보인다. 특히 분자량이 높은 키토산과 아질산염의 첨가는 TBARS값을 유의적으로 낮추었다( $p<0.05$ ).

Shahidi 등(1999)은 육제품이 키토산에 의한 항산화 활성은 가열하는 동안 hemoglobin으로부터 방출하는 제일 철과 키토산과의 착화합물을 형성할 수 있는 능력에 기인된다 하였고, Youn 등(2001a)은 키토산을 첨가한 돈육 소시지에서 TBARS와 전자공여능을 측정하여 키토산의 항산화능을 보고하였으며, 키토산의 분자량과 첨가량이 증가할수록 항산화능은 우수하다 하였다. Darmadji와 Izumimoto(1994)는 우육에서 항산화 활성은 저장 초기에는 나타나지 않았으나, 저장기간이 경과할수록 지방산화율을 감소시켰으며, 첨가한 키토산의 농도가 증가할수록 산화율은 감소한다. Soultos 등(2008) 키토산과 아질산염 첨가구에서 TBARS값이 낮고, 이들의 혼합 처리구에서 상승효과가 있다는 보고하여 본 실험과 유사한 결과를 나타내었다.

#### 총미생물수

분자량이 다른 키토산과 아질산염을 단일 혹은 혼합하

여 첨가한 유화형 소시지의 저장기간에 따른 미생물의 변화는 Table 4와 같다. 저장기간이 경과하면서 미생물수는 기하급수적으로 증가하였고( $p<0.05$ ), 저장 0일에는 처리구간에 유의성이 없으나( $p>0.05$ ), 저장기간이 지나면서 대조구와 T1, T3보다 T2, T4 및 T5에서 낮은 미생물수를 나타내어 분자량이 높은 키토산 혹은 키토산과 아질산염의 혼합처리구에서 미생물수가 낮았고, 분자량이 높은 키토산과 아질산염의 혼합 처리구에서 가장 낮은 값을 보이고 있다( $p<0.05$ ).

키토산의 항균 효과 평가에서 키토산이 *Escherichia coli* O157:H7, *Salmonella typhimurium*, *Listeria monocytogenes* 등의 병원성균의 증식을 억제하고, 그 증식 억제 효과는 첨가되는 키토산의 농도와 비례하고 분자량이 클수록 억제효과는 우수하다 하였고(Jo *et al.*, 2002), Sagoo 등(2002)은 돈육제품에 있어서 *Saccharomyces ludwigii*, *Lactobacillus viridescens*, *Listeria innocua* 등의 부패성 미생물의 성장억제 효과가 있다 하였으며, Youn 등(2000)은 소시지의 보존성에 관한 연구에서 키토산의 항균작용은 분자량이 클수록 높게 나타나 분자량이 120 kDa인 키토산은 0.5%

**Table 4. Effect of chitosan with different molecular weight and nitrite on TPC (Log CFU/g) of emulsified sausage during storage at 4°C**

Treatments <sup>1)</sup>	Storage time (d)			
	0	10	20	30
Control	3.34±0.02 <sup>D</sup>	4.65±0.03 <sup>aC</sup>	5.98±0.17 <sup>aB</sup>	6.99±0.18 <sup>aA</sup>
T1	3.34±0.03 <sup>D</sup>	4.40±0.23 <sup>abC</sup>	5.75±0.14 <sup>abB</sup>	6.79±0.10 <sup>abA</sup>
T2	3.34±0.04 <sup>D</sup>	4.28±0.14 <sup>bC</sup>	5.53±0.24 <sup>bB</sup>	6.62±0.10 <sup>bA</sup>
T3	3.35±0.04 <sup>D</sup>	4.63±0.25 <sup>abC</sup>	5.95±0.13 <sup>aB</sup>	6.98±0.17 <sup>aA</sup>
T4	3.35±0.03 <sup>D</sup>	4.27±0.08 <sup>bC</sup>	5.50±0.23 <sup>bB</sup>	6.59±0.12 <sup>bA</sup>
T5	3.34±0.04 <sup>D</sup>	3.98±0.12 <sup>cC</sup>	5.36±0.22 <sup>cB</sup>	6.47±0.13 <sup>cA</sup>

Means±SD.

<sup>a-c</sup>Means within columns with different superscripts are significantly different ( $p<0.05$ ).<sup>A-B</sup>Means within row with different superscripts are significantly different ( $p<0.05$ ).<sup>1)</sup>Control, no chitosan and nitrite added; T1, 0.5% chitosan (50 kDa) added; T2, 0.5% chitosan (200 kDa) added; T3, 150 ppm nitrite added; T4, 0.5% chitosan (50 kDa) + 150 ppm nitrite added; T5, 0.5% chitosan (200 kDa) + 150 ppm nitrite added.

첨가할 경우 아질산염을 150 ppm 대체하는 효과를 나타냈으며, 30 kDa 이상의 분자량을 갖는 키토산의 경우 보존성을 향상시킬 수 있는 것으로 보고하였다. 키토산이 미생물에 대한 항균효과의 기작으로 세포벽의 합성저해, 세포표면의 단백질과 키토산 분자간 상호작용에 의한 세포의 자유도 저하 또는 전사수준에서 유전자의 발현 억제 등으로 알려져 있다(Hirano and Nagao, 1989). 키토산의 분자량에 의한 항균성의 차이는 분자량에 따른 전하밀도 차이로 미생물 표면에 대해 흡착력이 달라지기 때문이라 생각된다(Yun *et al.*, 1999). 육류의 총미생물수 한계치를 7 Log CFU/g라 보고 하면서 이 수준이 부패 초기 단계이며 이상취가 감지된다 하였다(Nottingham, 1982). 본 실험은 모든 처리구에서 7 Log CFU/g 범위 이내로 저장 30일까지는 부패단계로 접어들지 않은 것으로 사료된다.

### 아질산염잔존량

분자량이 다른 키토산과 아질산염을 단일 혹은 혼합하여 첨가한 유회형 소시지를 냉장온도에서 저장하는 동안 아질산염 잔존량은 Table 5와 같다. 아질산염을 첨가하지 않은 대조구와 T1 및 T2에서 아질산염 잔존량을 검출할 수 없었다. 아질산염잔존량은 아질산염 첨가구에서 저장 기간이 지나면서 감소하였고( $p < 0.05$ ), 저장 0, 10, 20일에는 처리구간에 유의적인 차이가 없었으며, 저장 30일에 T3 보다 T4와 T5에서 낮은 함량을 보임으로 키토산과 아질산염 혼합첨가구가 유의적으로 낮았다. 본 실험에서 키토산과 아질산염을 같이 첨가하면 아질산염소거 가능성을 보이는 결과이었다.

아질산염은 염지 육제품에 산화방지와 육색 고정을 위

**Table 5. Effect of chitosan with different molecular weight and nitrite on residual nitrite (mg/kg) contents of emulsified sausage during storage at 4°C**

Treatments <sup>1)</sup>	Storage time (d)			
	0	10	20	30
Control	ND <sup>2)</sup>	ND	ND	ND
T1	ND	ND	ND	ND
T2	ND	ND	ND	ND
T3	9.49±0.42 <sup>A</sup>	7.50±0.57 <sup>B</sup>	5.67±0.38 <sup>C</sup>	4.67±0.56 <sup>aD</sup>
T4	8.45±0.60 <sup>A</sup>	6.77±0.58 <sup>B</sup>	5.32±0.55 <sup>C</sup>	3.55±0.37 <sup>bD</sup>
T5	8.47±0.53 <sup>A</sup>	6.34±0.54 <sup>B</sup>	4.73±0.54 <sup>C</sup>	2.98±0.43 <sup>bD</sup>

Means±SD

<sup>a-b</sup>Means within columns with different superscripts are significantly different ( $p < 0.05$ ).

<sup>A-D</sup>Means within row with different superscripts are significantly different ( $p < 0.05$ ).

<sup>1)</sup>Control, no chitosan and nitrite added; T1, 0.5% chitosan (50 kDa) added; T2, 0.5% chitosan (200 kDa) added; T3, 150 ppm nitrite added; T4, 0.5% chitosan (50 kDa) + 150 ppm nitrite added; T5, 0.5% chitosan (200 kDa) + 150 ppm nitrite added.

<sup>2)</sup>ND: Not determined.

해 사용되어 왔는데, 아질산염은 그 자신이 독성을 가지고 있어 일정한 농도 이상 계속 섭취하면 혈액중의 헤모글로빈을 산화시켜 메트헤모글로빈산화증을 유발할 뿐만 아니라 암을 발생한다(Kim *et al.*, 2002). 본 실험에서 저장기간이 지나면서 아질산염이 감소함은 열처리과정 중에 첨가된 질산염의 50%가 소실되고, 저장기간 동안 계속 감소하는데 이는 myoglobin, 지방 그리고 non-haemoprotein 같은 물질과 반응하기 때문에 급격히 감소한다는 보고를 한 바 있다(Sammet *et al.*, 2006). Youn 등(2001b)은 소시지 내 아질산염류량은 키토산을 첨가함으로써 감소량과 소실속도가 증가하였으며, 키토산의 분자량이 크고 첨가 농도가 높을수록 그 감소 정도는 빠르다 하였으며, 아질산염의 소거능은 pH에 의존적인데 pH가 낮을수록 소거율이 우수하고, 키토산의 분자량이 클수록 소거율이 높다 하였다. 본 실험의 200 kDa과 아질산염 첨가구에서 낮은 pH를 보임으로서(Table 1) 아질산염잔존량이 낮아진 것으로 판단된다.

### 요 약

유회형 소시지에 분자량이 다른 키토산과 아질산염을 첨가하여 냉장온도(4±1°C)에서 30일간 저장하면서 pH, 육색, TBARS, 총 미생물수 및 아질산염잔존량을 조사하였다. 시험구는 키토산과 아질산염을 첨가하지 않은 대조구, 50 kDa 키토산 0.5% 첨가구는 T1, 200 kDa 키토산 0.5% 첨가구는 T2, 아질산염 150 ppm 첨가구는 T3, 50 kDa 키토산 0.5%와 아질산염 150 ppm 첨가구는 T4, 200 kDa 키토산 0.5%와 아질산염 150 ppm 첨가구를 T5 등 6개 처리구로 나누어 0, 10, 20 및 30일간 저장하면서 실험하였다. pH는 저장기간이 경과하면서 모든 처리구에서 서서히 증가하는 경향이나 대조구와 T2에서만 유의성이 있었다. 키토산과 아질산염 혼합 첨가구에서 낮았으며 T5에서 가장 낮았다( $p < 0.05$ ). 육색은 저장기간이 지나면서 CIE L\*값과 a\*값은 감소하였고, CIE b\*값은 변화가 없으며 처리구간에 있어서 저장 30일에 a\*값만 T5에서 높았다. TBARS는 저장기간 동안 직선적으로 증가하였으며, 키토산과 아질산염을 첨가한 유회형소시지는 대조구보다 낮아 키토산과 아질산염이 지방산화를 지연시켰고, 200 kDa 키토산과 아질산염 첨가구의 TBARS값은 낮은 경향이었다( $p < 0.05$ ). 총 미생물수는 저장기간이 지나면서 모든 첨가구에서 증가하였고, 저장 0일에는 처리구간 유의성이 없었으며, 처리구간에 T5에서 유의적으로 낮은 미생물수를 나타내었다. 아질산염잔존량은 저장기간이 경과하면서 감소하였는데 T5에서 다른 시험구보다 많이 감소하였다. 이상의 결과를 종합적으로 고찰해보면 키토산과 아질산염 혼합 첨가구는 산화 및 미생물 성장 억제 효과와 아질산염잔존량을 감소시킬 가능성이 있는 것으로 사료된다.

## 참고문헌

1. AOAC (1990) Official Methods of Analysis. 16th ed. Association of Official Analytical Chemists. Washington DC. USA.
2. Brewer, M. S., Ikims, W. G., and Harbers, C. A. Z. (1992) TBA values, sensory characteristics and volatiles in ground pork during long-term frozen storage: Effect of packing. *J. Food Sci.* **57**, 558-564.
3. Brooks, J., Haines, R. B., Moran, T., and Pace, J. (1969) Inhibition of *Clostridium botulinum* by sodium nitrite in a bacteriological medium and in meat. *J. Can. Inst. Food Technol.* **2**, 52-56.
4. Chin, K. B. and Wang, S. H. (2004) Product quality of low-fat sausage formulated with two levels of chitosan. *Korean J. Food Sci. Anim. Resour.* **24**, 361-366.
5. Chin, K. B., Oh, M. Y., and Park, S. Y. (2006) Evaluation of high molecular weight of chitosan as a replace of sodium nitrite on the physico-chemical properties and microbial changes of low-fat sausages during refrigerated storage. *J. Anim. Sci. & Technol. (Korean)*. **48**, 563-574.
6. Choi, S. H. and Chin, K. B. (2003) Evaluation of sodium lactate as a replacement for the conventional chemical preservatives in comminuted sausages inoculated with *listeria monocytogenes*. *Meat Sci.* **65**, 531-537.
7. Darmadji, P. and Izumimoto, M. (1994) Effect of chitosan in meat preservation. *Meat Sci.* **38**, 243-254.
8. Duncan, C. L. and Foster, E. M. (1968) Effect of sodium nitrite, sodium chloride and sodium nitrate and outgrowth of anaerobic spores. *Appl. Microbiol.* **16**, 406-408.
9. Gidding, G. G. (1977) The basic of color in muscle foods. *J. Food Sci.* **42**, 288-323.
10. Hirano, S. and Nagao, N. (1989) Effects of chitosan, pectic acid, lysozyme, and chitinase on the growth of several phytothogens. *Agric. Biol. Chem.* **53**, 3065-3066.
11. Ikeyama, H. and Morton, R. J. (1995) Chitosan-healing powder from the sea. Los Angeles, CA, Will Productions.
12. Jay, J. M. and Shelof, L. A. (1978) Microbial modification in raw and processed meats and poultry at low temperature. *Food Technol.* **32**, 186-187.
13. 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.* **74**, 219-224.
14. Keskinel, A., Ayres, J. C., and Hnyer, H. E. (1964) Determination of oxidative changes of meats by the 2-thiobarbituric acid method. *J. Food Technol.* **18**, 223-228.
15. Kim, H. K., Kwak, H. J., and Kim, K. H. (2002) Physiological activity and antioxidative effect of garlic extract. *Food Sci. Biotechnol.* **11**, 500-506.
16. Kim, M. S. and Kim, I. C. (1999) Some properties and curing effect of drip from frozen-thawed pork meat. *J. Korean Soc. Food Nutr.* **12**, 370-374.
17. Kim, O. H. and Choi, Y. H. (1999) The study on developing pork sausage by treatment of chitosan. Proceeding of Annual Conference, The Korean Society of Chitin and Chitosan, Seoul. Korea. pp. 95-121.
18. Kim, Y. S., Liang, C. Y., Kim, H. J., and Lee, S. K. (2004) Effects of chitosan dipping treatments with different molecular weights on the meat quality of Hanwoo (Korean cattle) beef during refrigerated storage. *Korean J. Food Sci. Anim. Resour.* **24**, 1-7.
19. Kook, S. H., Choi, S. H., Kang, S. M., Park, S. Y., and Chin, K. B. (2003) Product quality and extension of self-life of low-fat functional sausages manufactured with sodium lactate and chitosan during refrigerated storage. *Korean J. Food Sci. Anim. Resour.* **23**, 128-136.
20. Massey, R. C., Crews, C., Gavies, R., and McWeeney, D. J. (1978) A study of the competitive nitrosamine of pyeolidine, ascorbic acid, cysteine and p-cresol in a protein based model system. *J. Sci. Food Agri.* **29**, 815-816.
21. Moon, M. S., Lee, M. S., Kim, C. T., and Kim, Y. H. (2007) Dietary chitosan enhances hepatic CYP7A1 activity and reduces plasma and liver cholesterol concentration in diet-induced hypercholesterolemia in rats. *Nutrition Research and Practice* **1**, 175-179.
22. Nottingham, P. M. (1982) Microbiology of carcass meat in meat. Microbiology. Brown, M. H. (ed.). pp. 13. Applied Science Publishers Ltd., London.
23. Nychas, G. J. E., Drosinos, E. H., and Board, R. G. (1998) Chemical changes in stored meat. In R. G. Boad and A. R. Davies (Eds.). The microbiology of meat and poultry. Blackie Academic and Professional, London. pp. 288-326.
24. Sagoo, S., Board, R., and Roller, S. (2002) Chitosan inhibits growth of spoilage micro-organisms in chilled pork products. *Food Microbiol.* **19**, 175-182.
25. Sammet, K., Duehlmeier, R., Sallmann, H. P., von Canatein, C., von Mueffling, T., and Nowak, B. (2006) Assessment of the antioxidative potential of dietary supplementation with atocopherol in low-nitrite salami-type sausage. *Meat Sci.* **72**, 270-279.
26. SAS Institute Inc. (2002) SAS/STAT User's Guide: Version 8.2. SAS Institute, Inc., Cary, North Carolina.
27. Shahidi, F., Arachchi, J. K. V., and Jeon, Y. J. (1999) Food applications of chitin and chitosan. *Trends in Food Sci. Technol.* **10**, 37-51.
28. Soutos, N., Tzikas, Z., Abraham, A., Georgantelis, D., and Ambrosiadis, I. (2008) Chitosan effect on quality properties of Greek style fresh sausage. *Meat Sci.* **80**, 1150-1156.
29. Strange, E. E., Benedicts, R. C., Gugger, R. E., Metzger, V. G., and Swiff, C. E. (1974) Simplified methodology for measuring meat color. *J. Food Sci.* **39**, 988-992.
30. Tanenbaum, S. R., Sinskey, A. J., Weisman, M., and Bishop, W. (1974) Nitrite in human saliva. Its possible relationship to nitrosamine formation. *J. Natl. Cancer Inst.* **53**, 79-80.
31. Witte, V. C., Krause, G. F., and Baile, M. E. (1970) A new extraction method for determining 2-thiobarbituric acid values of pork and beef during storage. *J. Food Sci.* **35**, 352-358.
32. Witte, J. P., Gatley, S. J., and Balish, E. (1979) Distribution of nitrogen-13 from labeled nitrite in humans and rats. *Sci.* **204**, 411-413.
33. Woo, S. J. and Lee, H. J. (1982) Residual nitrite and nitrate in home processed dry sausage and ham. *Korean J. Nutr. Soc.*

- 15, 186-193.
34. Youn, S. K., Kim, Y. J., and Ahn, D. H. (2001a) Antioxidative effects of chitosan in meat sausage. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* **30**, 477-481.
35. Youn, S. K., Park, S. M., Kim, Y. J., and Ahn, D. H. (2001b) Studies on substitution effect of chitosan against sodium nitrite in pork sausage. *Korean J. Food Sci. Technol.* **33**, 551-559.
36. 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**, 849-853.
37. Yun, Y. S., Kim, K. S., and Lee, Y. N. (1999) Antibacterial and antifungal effect of chitosan. *J. Chitin Chitosan.* **4**, 8-14.

---

(Received 2010.1.8/Revised 1st 2010.2.26, 2nd 2010.3.8/  
Accepted 2010.3.10)