

도토리묵의 저장성에 미치는 chitosan의 효과

문춘선 · 김봉섭 · 박광식 · 허중화*
경상대학교 식품공학과

Preservative Effects of Chitosan on Acorn Starch Gels

Choon-Sun Moon, Bong-Sup Kim Kwang-Sik Park, Jong-Wha Hur
Department of Food Science and Technology, Gyeong-Sang University

Abstract

Effect of chitosan on the preservation of acorn starch gels was examined. Intrinsic viscosities of chitosans prepared by deacetylation of chitin with 50% NaOH solution for 1, 3 and 5 hours at 120°C were 4.07, 3.32 and 1.78 dl/g and their molecular weights were 142,000, 107,000 and 44,000 dalton, respectively. Intrinsic viscosity of 1% chitosan solution (in 1% acetic acid) was decreased with longer heating time, and yield value was not remarkable. The chitosan solution showed a pseudoplastic fluid behavior. The observation through microscope and scanning electron microscope (SEM) revealed that the chitosan treated acorn starch gel showed a finer and more fibrous structure than those of the control without chitosan. The estimated shelf life at room temperature of the chitosan treated samples was 6 days, twice longer than the sample prepared without chitosan. The texture profiles of chitosan added starch flour gels were better than those without chitosan. Hardness, brittleness and elasticity by concentration of chitosan and elasticity, cohesiveness and gumminess by storage time were significant ($p < 0.001$).

Key words: acorn starch gels, chitosan, preservative effects, rheological behavior

서 론

오늘날 식품산업 분야에서 새로운 기능성재료의 연구의 한 방편으로 주목받고 있는 chitin은 지구상에서 cellulose 다음으로 풍부한 천연 고분자 유기화합물로서 cellulose가 주로 식물세포벽에 존재하는 반면, chitin은 동물피막 조직의 cuticle층을 구성하는 주요성분으로 해양 무척추동물, 곤충, 곰팡이 그리고 효모 등에 의해서 생합성된다. N-acetyl-D-glucosamine이 β -1,4 결합한 다당류인 chitin을 알칼리로 탈 아세틸화시킨 chitosan은 2-amino-2-deoxy-D-glucose가 β -1,4결합한 다당류이다(Knorr, 1984).

Chitin은 물과 유기용매에 녹지 않으나 chitosan은 formic acid, acetic acid, lactic acid 등의 유기산 수용액과 묽은 염산 등의 무기산 수용액에 용해되어 고분자 cation성 용액이 되므로 여러 분야에서 유용하게 이용될 수 있다(김과 이, 1991). 폐수의 응집제(Bough, 1975; No, 1987; 김, 1992), 화장품원료 및 상처 치료

제(Muzzarelli, 1988), 색소흡착제(Knorr, 1983; 남, 1995) 및 식품첨가제(Knorr, 1982), 항콜레스테롤제 그리고 항암제(平野, 1986) 등의 신소재로 연구가 주목되고 있으며 특히, chitosan의 항균효과 및 texture에 있어서 물김치의 보장기간 연장, 어묵의 보장기간 및 탄력증진의 효과가 나타나 천연식품보존제로서의 이용성을 제시하였다(조 등, 1992; 조, 1989). 키토산의 독성실험에서 Bough와 Landes (1976)는 쥐식이실험에서 대조구에 비하여 6주 동안 5%의 키토산을 식이한 쥐의 성장율, 혈액 및 간장성분 등에서 별차이가 없었으며, Arai 등(1968)은 새우취를 대상으로 19일간 급성독성 시험을 행한 결과 하루에 체중 kg당 18 g정도 섭취하여도 무해하다고 보고한 바 있다.

본 연구에서는 게, 새우 등과 같은 갑각류의 껍질을 이용하여 제조한 chitin으로부터 제조조건을 달리하여 얻은 chitosan의 물리·화학적 특성 및 chitosan용액의 리올로지(rheology) 특성 등을 관찰하고, 항균력이 가장 우수한 저분자 chitosan을 전통식품인 도토리묵 제조시에 농도별로 첨가하여 도토리묵의 조직 및 탄력 그리고 보존효과를 비교 실험하였다.

Corresponding author: Jong-Wha Hur, Department of Food Science and Technology, Gyeong-Sang University, Korea

재료 및 방법

재료

본 실험에 사용한 chitin 및 chitosan 제조용 원료인 붉은 대게(*Chionoecetes japonicus*) 껍질을 수세 후, 건조 및 분쇄하여 표준망체 20 mesh로 분리하여 투명한 유리병에 보관하면서 실험에 사용하였다. 도토리 분말(acorn starch)은 경남 진양군에 소재한 M사에서 제조한 것을 사용하였다.

Chitin의 제조

붉은 대게껍질에서 chitin을 분리하기 위해 Bough 등(1975)의 방법에 준하여 1 N HCl용액으로 탈회분(demineralization)시킨 다음 수세하고 다시 3% NaOH 용액으로 100°C에서 1시간 동안 탈단백시킨 후 수세하고 이것을 다시 0.315% NaOCl용액을 사용하여 색소를 제거하여 수세 및 건조하여 키틴을 얻었다.

Chitosan의 제조

Chitin으로부터 chitosan을 조제하기 위하여 Johnson 등 (1984)의 방법을 약간 수정하여 chitin에 50% NaOH용액으로 120°C에서 각각 1시간, 3시간 그리고 5시간 동안 탈아세틸화시킨 다음, 충분한 양의 물로서 수세한 후 50~60°C에서 건조하였다. 이렇게 조제한 chitosan을 유리병에 넣어 보관하면서 실험에 사용하였다.

도토리묵의 제조

도토리 분말 160 g에 물 800 mL을 넣어서 충분히 끓인 후 사각형(3×3×2.5 cm) 용기에 부어 응고시켜, 도토리 분말 현탁액에 대해 10% chitosan 용액을 각각 0.5%, 0.7% 그리고 1.0%씩 넣고 chitosan solution을 첨가하지 않은 것을 대조구로 하였다.

일반성분분석

붉은 대게껍질에서 분리한 chitin과 chitosan의 질소함량은 semi-micro kjeldahl법, 회분함량은 직접회화법 그리고 도토리 분말의 수분, 조단백, 조지방 등은 AOAC 법(1990)에 준하였다.

고유점도 및 분자량 측정

일반적으로 용액상에서의 polymer의 고유점도는 그 용질의 고유한 특성을 나타내는 성질로서 특정용매에 대한 용질의 고유점도를 알면 다음과 같은 Staudinger 식에 의하여 분자량을 구할 수 있다.

$$[\eta] = k \times Mw^a$$

여기서 $[\eta]$: 고유점도, k : 8.93×10^{-4} , Mw : 분자량, a : 0.71이다. 상수 a 와 k 는 Lee (1978)가 chitin 및 chitosan에 적용시킨 수치를 사용하였으며, 고유점도의 측정을 위한 chitosan의 용매는 0.2 M acetic acid를 사용하였으며, 이 용매에 각 농도별로 용해시킨 chitosan용액의 상대점도(η_{rel})로부터 아래식과 같이 비점도(η_{sp}) 및 환원점도(η_{sp}/C)를 구한 다음, 환원점도와 농도간의 그래프에서 고유점도($[\eta]$)를 구하였다(Rabek, 1980).

$$\eta_{rel} = \eta(\text{용액의 점도}) / \eta_0(\text{용매의 점도}),$$

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1 = (\eta - \eta_0) / \eta_0,$$

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} (\eta_{sp}/C(\text{용액의 농도})).$$

점도측정은 Ostwald 점도계 (Cannon-Fenske viscometer, size 75)를 사용하여 25°C에서 측정하였다.

Amino기 정량 및 탈아세틸화도 측정

Chitosan의 amino기 측정은 佐藤(1987)와 千手(1969) 등의 colloid측정법에 따라 행하였다. 즉, 0.5% acetic acid 10 mL에 chitosan 50 mg을 녹이고 이 용액 1 g에 증류수 30 mL을 가한 후 0.1% methylene blue용액 1~2방울을 지시약으로 넣고 N/1200 potassium polyvinyl sulfate (PVSK)용액으로 적정하여 청색이 청자색으로 되고 백색침전이 부유하기 시작하는 점을 종말점으로 하였으며, amino기의 함량은 다음과 같이 계산하였다.

$$\text{Amino기 함량(\%)} = [1.61 \times \text{적정량(mL)} \times E] / 100$$

여기서 E는 PVSK시약의 ester화도이다. 탈아세틸화도(degree of deacetylation)는 chitosan의 amino기 함량의 이론치가 약 10이므로 amino기 함량에 10을 곱하여 나타내었다(조 등, 1992).

Chitosan용액의 리올로지

Chitin으로부터 가열시간을 달리하여 제조한 chitosan의 용액거동을 알아보기 위하여 Brookfield viscometer (Model LVT)를 사용하여 UL-adapter로 25°C에서 전단속도($\dot{\gamma}$)를 0~40 s⁻¹까지 변화시키면서 2% acetic acid용액에 용해시킨 1% (w/v) chitosan-acetic acid 용액의 유동 특성을 분석하였다.

1% chitosan 용액의 rheology 특성은 다음과 같은 power law model식을 이용하여 회귀 방정식(regression formula)을 구하여 점조성지수(K, consistency index)와 유동지수(n, flow behavior index)를 구하였다.

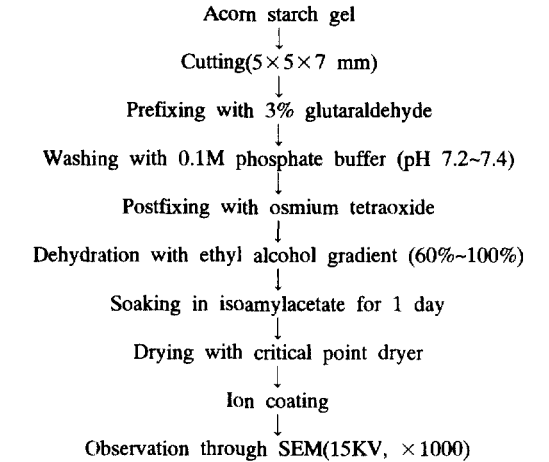


Fig. 1. Observation of acorn starch gel with scanning electron microscope.

Power law formula; $\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n$,
 Regression formula; $\ln \tau = \ln K + n \cdot \ln \dot{\gamma}$,

여기서 τ 는 전단응력(shear stress, Pa)이고 $\dot{\gamma}$ 은 전단속도(shear rate, s^{-1})이다.

도토리묵의 조직검사

10% chitosan 용액을 각 농도별로 첨가하여 제조한 도토리묵의 조직변화는 표면구조와 미세구조로 나누어 관찰하였다.

성형된 도토리묵을 정방형(3×3×3 mm) 크기로 절단하여 embedding medium (OCT compound 4583)을 만들어 동결시킨 후, 냉동 microtome (IEC Minotome)으로 절단(10 μ m)하여 slide glass에 부착하여 요오드 용액으로 염색, 수세 후 ethyl alcohol (10%~100%)에 침지하고 mounting media액으로 고정한 후, cover glass를 덮고 광학현미경(40×)으로 관찰하였다. 성형된 도토리묵의 미세구조는 전, 후처리과정을 거친 후 scanning electron microscope (1,000배)로 관찰하였다(Fig. 1).

도토리묵의 물성측정

Chitosan의 도토리묵에 대한 보존 효과를 검토하기

Table 1. Conditions for texture profiles using the Instron texturometer

Sample size (cm)	3×3×2.5
% deformation	70
Cross head speed	100 mm/min
Chart speed	100 mm/min
Load cell full scale	10 kg
Number of bite	2

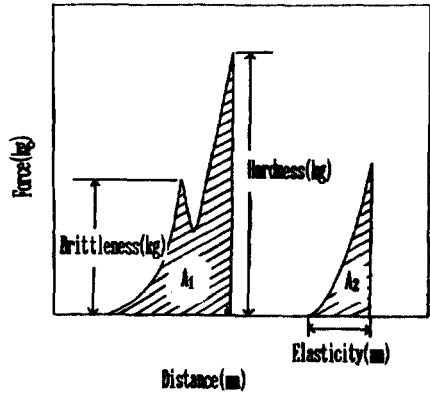


Fig. 2. A typical force-distance curve of acorn starch gels. Cohesiveness : A_2/A_1 , Gumminess : $Hardness \times Cohesiveness$

위하여 농도별로 조제한 chitosan용액(w/v)을 첨가한 도토리묵을 조제한 후 3×3×2.5 cm 크기로 성형한 후 wrap으로 싸서 실온에 저장하면서 외관 및 texture 변화를 분석하였다. 압착시험을 위한 Instron texturometer (Model 1000)의 분석조건은 Table 1과 같다. 압착 시험 결과 얻어지는 typical texture profile analysis (TPA) curve는 Fig. 2에 나타내었으며 이로부터 몇가지 특성치를 분석하였다.

Hardness는 Bourne (1968)의 방법에 따라 시료를 정해진 가압률까지 가압하는데 필요한 제1변형곡선의 최고점의 높이(kg)로 나타내고, brittleness는 제1변형곡선의 첫번째 peak의 높이로 나타내었다. 또한 cohesiveness는 제1변형곡선의 면적에 대한 제2변형곡선의 면적비로 계산하였으며, elasticity는 제2변형곡선의 개시점부터 최고점의 높이까지의 거리로 나타내었고 gumminess는 hardness와 cohesiveness를 곱하여 구하였다. 실험의 결과치는 5회 반복실험을 행하여 평균값과 표준편차를 구한 다음, SAS (statistical analysis system)를 사용하여 분산분석(analysis of variance)을 실시하여 유의차 검정을 행하였다.

결과 및 고찰

Chitin 및 chitosan의 특성

붉은 대게 껍질로부터 제조한 chitin의 질소함량은 6.97%, 회분함량은 0.23%로 나타났는데, chitin의 질소함량 이론치 6.89%에 근접함을 볼 수 있으며(조 등, 1992), 이로부터 50% NaOH 용액으로 120°C에서 각각 1, 3 그리고 5시간 동안 탈아세틸화시켜 제조한 각 chitosan의 고유점도, 분자량, 아미노기 함량 및 탈아

Table 2. Properties of chitosans prepared by different heating times with deacetylation treatment of 50% NaOH solution

Heating time (hr)	Intrinsic viscosity (dl/g)	Molecular weight (Dalton)	Amino group content (%)*	Deacetylation degree (%)**
1	4.07	142,000	6.83	68.3
3	3.32	107,000	7.25	72.5
5	1.78	44,000	7.52	75.2

*Amino contents(%) were measured by titration with 1/1200 N-PVSK reagent.

**Deacetylation degree(%) were calculated from amino contents × 10.

세틸화도는 Table 2와 같다.

탈아세틸화 과정에서 알카리농도, 가열온도 그리고 가열시간 등에 따라 제조된 chitosan은 특성이 서로 다르게 나타났다. 여기서 제조된 chitosan은 탈아세틸화 과정에서 가열시간이 증가함에 따라 고유점도와 분자량은 감소하였으며 이로부터 계산되어지는 분자량 또한 감소하였다. 그러므로 본 실험에서는 저분자 chitosan이 항균력이 뛰어나다는 조(1989)의 보고에 따라 120°C에서 5시간 동안 탈아세틸화 시킨 chitosan을 도토리묵 저장성 실험에 사용하였다. 본 실험의 탈아세틸화도 분석에서의 colloid 적정법은 chitin의 acetamide 기에서 acetyl기가 가수분해에 의해 떨어져 나가고 amine기가 노출되어 PVSK시약과 반응하여 구하여지는 amine기 함량에다 이론상의 chitosan의 amino기 함량인 10.0을 곱하여 얻어지는 수치로써 가열시간에 따라 amino함량이 증가함을 알 수 있었다. 한편, chitin으로부터 탈아세틸화시켜 chitosan을 제조할 때, NaOH의 농도를 높이거나 가열온도 및 가열시간을 증가시킬 경우 노출된 아미노기(-NH₂)가 소실될 우려가 있기 때문에 항균력이 강한 분자량의 chitosan 제조시 적당한 제조방법이 요구되어진다.

Chitosan 용액의 rheology 특성

탈아세틸화시간을 달리하여 제조한 chitosan용액 유동특성을 조사한 결과는 Fig. 3과 4와 같다.

Fig. 3에서와 같이 전단속도가 증가할수록 전단응력은 증가하였으며, chitosan 제조시 탈아세틸화시간이 길어짐에 따라 전단속도의 증가율은 감소하고 항복력은 거의 나타나지 않았다. Fig. 4는 전단속도에 따른 점도변화를 측정한 것으로 모두 전단속도에 따라 약간씩 감소하는 경향을 나타내어 비뉴턴 유체 흐름 특성을 나타내었다(三田, 1987). 각 chitosan 용액의 유동특성을 power law model식에 적용시켜 본 결과는 Table

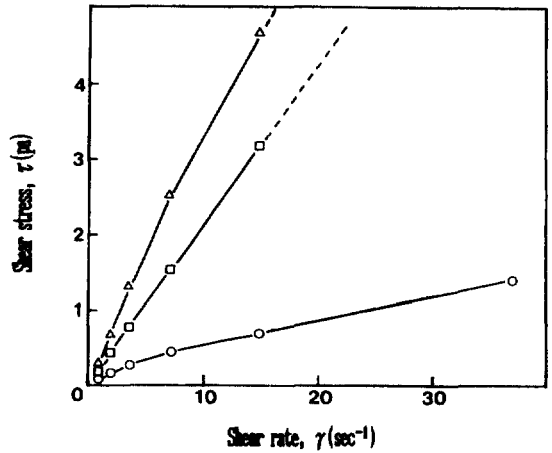


Fig. 3. Flow curves for 1% chitosan-acetic acid solution (w/v) at 25°C.

△—△: Deacetylation with 50% NaOH for 1hr at 120°C,
 □—□: Deacetylation with 50% NaOH for 3hr at 120°C,
 ○—○: Deacetylation with 50% NaOH for 5hr at 120°C.

3과 같다. 유동지수(n) 값을 보면 chitosan 제조시 가열시간이 길어짐에 따라 감소하여 보다 더 의가소성(pseudoplastics)유체특성을 나타내었다. 한편, chitosan 용액의 점도는 분자량, 탈아세틸화도, pH 등에 따라 다른 값을 나타내는데 본 실험 결과 나타난 점도특성은 이와 일치하는 경향을 보여주었다.

Chitosan 처리에 의한 도토리묵의 보존 효과

도토리 분말의 일반성분: 본 실험의 도토리묵 제조

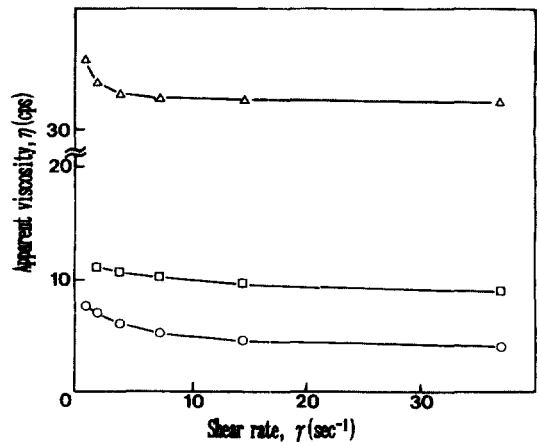


Fig. 4. Changes in the viscosity of chitosan-acetic acid solution.

△—△: Deacetylation with 50% NaOH for 1hr at 120°C,
 □—□: Deacetylation with 50% NaOH for 3hr at 120°C,
 ○—○: Deacetylation with 50% NaOH for 5hr at 120°C.

Table 3. Correlation coefficient of Power law model on 1% chitosan-acetic acid solution

Heating time (hr)	n	K(Pa · s ⁿ)	r ²
1	0.9912	0.3323	0.9980
3	0.9362	0.1159	0.9998
5	0.8352	0.7744	0.9935

n: flow behavior index, K: consistency index, r²: correlation coefficient.

용으로 사용한 도토리 분말은 수분 11.4%, 조단백질 7.2%, 조지방 2.5% 그리고 회분이 2.4%였다.

도토리묵의 표면조직: 도토리묵 제조시 chitosan 첨가농도에 따른 표면구조의 차이점을 조사하기 위하여 광학현미경 및 주사전자현미경(SEM)을 사용하였다. 광학현미경 검사에서는 대체로 대조구와 chitosan 처리구 모두 표면이 매끄러워 보이고 chitosan 용액을 첨가한 경우 표면의 치밀도가 다소 높은 것으로 나타났다(Fig. 5). 한편, 주사전자현미경 검사에 의해서는 chitosan처리 묵과 대조구 묵의 표면구조가 상당히 다른 양상을 보임을 알 수 있었다(Fig. 6). 대조구 묵의 경우 약간 porous하고 덩어리진 형태를 보이는 반면, chitosan처리 묵은 비교적 조밀하고 균일한 섬유상의 구조를 보여 chitosan이 도토리 전분입자간의 network 형성에 관여하는 것으로 생각된다. 이러한 결과들은 chitosan처리 묵이 대조구 묵보다 일반적으로 경도 및 점탄성이 높게 나타난 결과와 일치하였다.

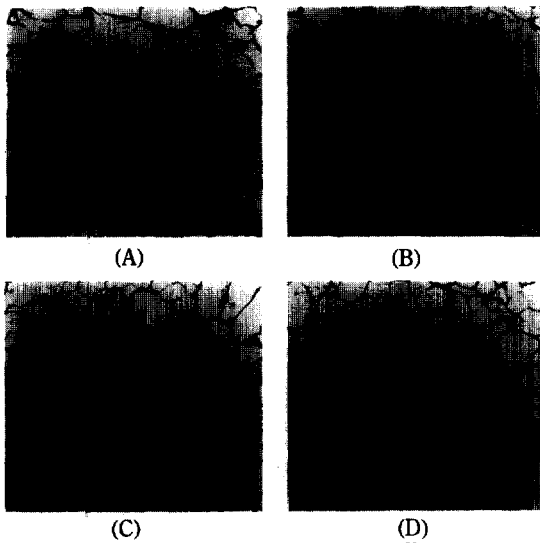


Fig. 5. Photomicrographs of acorn flour gels.
A: Control, B: 0.5% chitosan solution, C: 0.7% chitosan solution, D: 1.0% chitosan solution.

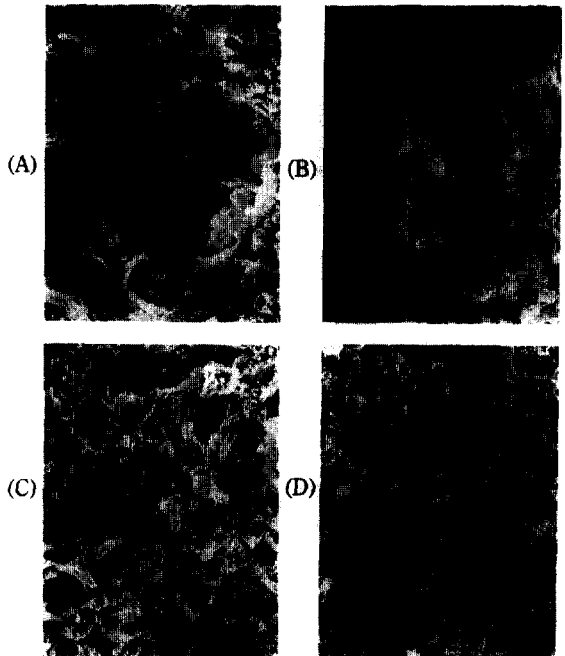


Fig. 6. Scanning electronic micrographs of acorn starch gel.

A: Control, B: 0.5% chitosan solution, C: 0.7% chitosan solution, D: 1.0% chitosan solution

도토리묵의 물성 변화: 제조 후 chitosan첨가 묵의 경우 대조구 묵에 비하여 색택이 부드럽고, 약간 연한 갈색을 나타내었다. 제조한 도토리묵을 냉각시킨 후 수분증발을 방지하기 위하여 wrap으로 싸서 실온에 저장하면서 외관 및 미생물 오염을 관찰한 결과 저장 3일째에 대조구 도토리묵에서 곰팡이가 발생되었으며

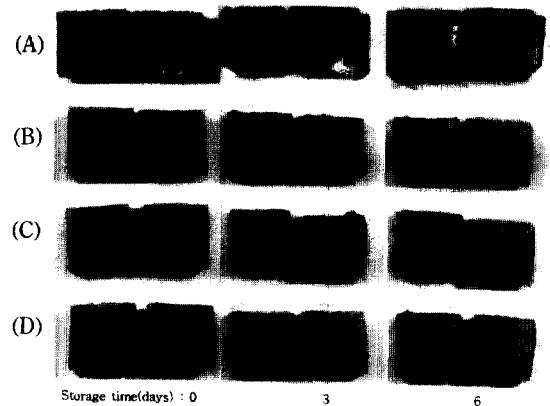


Fig. 7. Preservative effects of chitosan solution on acorn starch gels.

A: Control, B: 0.5% chitosan solution, C: 0.7% chitosan solution, D: 1.0% chitosan solution.

Table 4. Texture profiles of acorn starch gels measured by Instron texturometer

Storage time (day)	Chitosan conc. (%)	Texture profiles				
		H	B	E	C	G
1	Control	3.59±0.5189	1.94±0.2484	2.80±0.0273	0.07±0.0063	0.26±0.0335
	0.5	4.76±0.3110	3.18±0.3114	0.37±0.0273	0.10±0.0817	0.49±0.0988
	0.7	5.10±0.4062	4.02±0.2683	0.36±0.0415	0.11±0.0168	0.56±0.0536
	1.0	5.56±0.3130	3.48±0.2489	0.35±0.0353	0.08±0.0170	0.45±0.1080
2	Control	4.24±0.2792	2.28±0.2588	0.29±0.0418	0.10±0.0196	0.42±0.0803
	0.5	4.62±0.4658	3.00±0.4743	0.31±0.0223	0.09±0.0095	0.44±0.0802
	0.7	5.10±0.3741	3.90±0.5567	0.40±0.0353	0.13±0.0170	0.66±0.0680
	1.0	6.12±0.4549	3.58±0.5495	0.30±0.0353	0.08±0.0076	0.49±0.0822
3	Control	3.80±0.2738	1.74±0.1673	0.41±0.0223	0.13±0.0235	0.50±0.0957
	0.5	4.65±0.6538	2.72±0.5805	0.40±0.0612	0.10±0.0240	0.49±0.1016
	0.7	4.50±0.3952	3.82±0.4919	0.41±0.0547	0.11±0.0200	0.50±0.0592
	1.0	5.64±0.5813	2.76±0.3847	0.37±0.0273	0.11±0.0205	0.64±0.1611

H: Hardness (kg), B: Brittleness (kg), E: Elasticity (mm), C: Cohesiveness (A_2/A_1), G: Gumminess (Hardness × Cohesiveness).

Table 5. Analysis of variance for texture profiles of acorn starch gels

Source	DF	Texture				
		Hardness	Brittleness	Elasticity	Cohesiveness	Gumminess
Conc.	3	***	***	***	**	*
Day	2	*	**	***	**	***
Conc. × Day	6	-	-	**	**	***

Conc.: Chitosan concentration(%)(Control, 0.5, 0.7, 1.0).

Day: Storage time(day)(1, 2, 3).

Note: *significant at $P<0.05$, **significant at $P<0.01$, ***significant at $P<0.001$.

색택의 변화가 관찰된 반면, chitosan처리 목의 경우 유의할 만한 변화가 없었다. 저장 6일째, 대조구 목의 경우 침출수가 유출되고 완전히 부패한 반면 chitosan 첨가 목은 0.5% chitosan용액을 첨가한 도토리목에서 부분적으로 곰팡이가 발생하면서 약간의 색채 변화가 관찰되었다(Fig. 7).

한편, 제조 후 3일 동안 저장하면서 측정된 texture 변화를 Table 4에 나타내었다. 경도(hardness)와 표면경도(brittleness)의 경우 대조구 도토리목에 비하여 chitosan 첨가한 도토리목이 처리농도가 높을수록 높게 나타났으며 저장 2일째까지 증가하다가 3일째부터 감소하기 시작하였으며, 그외 gumminess 및 cohesiveness 등은 chitosan 처리농도에 따라서는 별다른 유의차가 나타나지 않았다. 5회 반복하여 얻은 결과를 SAS (statistical analysis system)를 이용하여 유의차 검정을 행한 결과는 Table 5에 나타내었다. Chitosan 첨가농도에 따라서는 hardness, brittleness 그리고 elasticity 등이 $p<0.001$ 의 유의수준에서 유의차를 나타내었으며, 저장기간에 따라서는 elasticity, cohesiveness 그리고 gumminess 등이 $p<0.001$ 의 유의수준에서 유의차를 나타내었다.

요 약

식품폐기물로 버려지고 있는 붉은 대게 껍질을 이용하여 chitin을 제조한 후 이로부터 50% NaOH 용액으로 탈아세틸화시키는 가열시간에 따라 제조된 chitosan의 고유점도, 분자량, 탈아세틸화 정도 및 리올로지특성을 조사하고 이 중 식품보존제로서 유용성이 있는 chitosan을 직접 도토리목 제조 중 농도별로 첨가한 후 그 저장성을 실험한 결과는 다음과 같다.

1. 붉은 대게껍질로부터 제조한 chitin의 질소함량 및 회분 함량은 각각 6.95%, 0.23%였으며, 이로부터 120°C에서 1시간, 3시간, 5시간 동안 탈아세틸화시켜 조제한 chitosan의 고유점도는 각각 4.07, 3.32 그리고 1.78이었으며, 분자량은 각각 142,000, 107,000 그리고 44,000, 탈아세틸화도는 각각 68.3, 72.5, 75.2%이었다.

2. 가열시간이 길어짐에 따라 chitosan의 점성은 전단속도에 따른 전단응력의 증가율이 감소함을 보였으며, 항복력은 거의 나타나지 않았다. 전단속도에 따른 겔보기 점도는 가열시간에 관계없이 약간 감소하는 경향을 나타내어 약간의 의가소성을 나타내었다.

3. Chitosan첨가농도에 따른 도토리목의 표면구조

는 광학현미경상에서는 모두 표면이 매끄러워 보이고 chitosan 첨가구의 경우 표면의 치밀도가 다소 높은 것으로 나타났으며 주사전자현미경 검사에서는 chitosan 첨가한 도토리묵이 대조구에 비하여 보다 더 조직이 치밀하게 나타났고 균일한 섬유상의 구조를 보였다.

4. 도토리묵의 상온 저장실험에서 대조구는 3일만에 곰팡이가 발생되고 변질이 일어났으나, chitosan 첨가구에서는 6일후까지 품질을 유지함으로써 저장기간을 2배로 연장시킬 수 있었다.

5. 저장 중 도토리묵의 texture는 chitosan 농도에 대해서는 hardness, brittleness, elasticity 등이 $p < 0.001$ 의 유의수준에서 유의차가 나타났으며, 저장기간에 따라서는 elasticity, cohesiveness, gumminess 등이 $p < 0.001$ 의 유의수준에서 유의차가 있었다.

문헌

- A.O.A.C. 1990. Official methods of analysis. 15th ed. Assoc. of Official Analytical Chemists, U.S.A.
- Arai, K., T. Kimumaki and T. Fujita. 1968. On the toxicity of chitosan. *Bull. Tokai Reg. Fish. Res.* **56**: 89-94.
- Austin, P. R., C. J. Brine and J. E. Castle. 1981. Chitin, New facets of research. *Science* **212**(15): 749-753.
- Bough, W. A. 1975. Redution of suspended solids in vegetable canning waste effluents by coagulation with chitosan. *J. Food Sci.* **40**: 297-301.
- Bourme, M. C. 1968. Texture profiles of ripening pears. *J. Food Sci.* **33**(2): 323.
- Bough, W. A., W. L. Salter, A. C. M. Wu and B. E. Perkins. 1978. Influence of manufacturing variables on the characteristics and effectiveness of chitosan products. *Bio-technol. Bioeng.* **20**: 1931-1943.
- Bough, W. A., and D. R. Landes. 1976. Effects of chitosan - A coagulating agent for food processing wastes- in the diets of rats on growth and liver and blood composition. *Bulletin of environmental contamination and toxicology.* **15**(5): 555-563.
- Johnson, R. A., S. M. Gallanger. 1984. Use of coagulants to treat seafood processing wastewarers. *J. Water Pollution Control Fed.* **56**(8): 970.
- Knorr, D. 1982. Functional properties of chitin and chitosan. *J. Food Sci.* **47**: 593-595.
- Knorr, D. 1983. Dyebinding properties of chitin and chitosan. *J. Food Sci.* **48**: 36-41.
- Knorr, D. 1984. Use of chitinous polymers in food. *Food Technol.* **38**(1): 85-97.
- Lee, V. 1978. Solution and Shear Properties of Chitin and Chitosan. Ph. D. Thesis. University of Washington. pp.14-44.
- Muzzarelli, R.A.A. 1988. Amphoteric derivatives of chitosan and their biological significance. In:Chitin and Chitosan-Sources, Chemistry, Biochemistry, Physical Properties and Application. *Proceedings of the 4th International Conference on Chitia and Chitosan.* Skjak-Braek, G., T. p.87-99.
- No, H.K. 1987. Application of Crawfish Chitosan as a Coagulant in Recovery of Organic Compound from Seafood Processing Wastes. Ph.D. Thesis, Louisiana state University, U.S.A.
- Rabek, J.F. 1980. The Viscosity- Average Molecular Weight in Experimental Methods in Polymer Chemistry. John Wiley & Sons, New York, p.128.
- 김세권, 이용호. 1991. 키틴, 키토산 및 그 유도체의 제조기술과 개발 동향. *냉동-공조공학.* **10**(3): 159-177.
- 김봉섭. 1992. 붉은대게 껍질에서 제조한 키틴, 키토산의 물성과 감자폐수에의 응용. 경상대학교 석사학위 논문.
- 남기진. 1995. 붉은대게 껍질에서 제조한 Chitosan의 밀감주스에의 이용. 경상대학교 석사학위 논문.
- 조정숙, 한정준, 이철호. 1992. 꽃게 껍질에서 분리 제조한 키틴산 필름의 물성에 관한 연구. *한국식품과학회지.* **24**(6): 576.
- 조학래. 1989. 저분자 chitosan의 항균성 및 식품보존효과에 관한 연구. 부산수산대학교 박사학위 논문.
- 三田康藏. 1987. 키토산의 性質と 化精品原料 としての 利用. 別冊 フトケミカル-1, 키틴 / 키토산의 科學. 食品科學新聞社. p.70-78.
- 平野茂博. 1986. 키틴, 키토산의 科學. 高分子加工. **35**(9): 28-34.
- 芝崎 勳. 1983. 抗菌性天然添加物開發の 現状と使用上の 問題点. *New Food Industry.* **25**(10): 28-34.
- 松村 剛. 1974. 粘度, 超遠心および光散亂. 生化學室驗講座 4. 糖質の化學(下). 東京化學同人. p.441-448.
- 佐藤道淳. 1987. 키틴, 키토산의 生産と 利用の 現状. 別冊 フトケミカル-1. 키틴 / 키토산의 科學. 食品科學新聞社. p.33-37.
- 千手諒一. 1969. 코로이트適定法. 南江堂. 東京. p.3-50.