

664.805
L 2937

최 중
연구보고서

키토산 처리에 의한 채소류 유통기간 연장 연구
Prolongation of shelf-life of vegetables by
chitosan treatment

사 업 구 분 : 현장애로기술 개발사업
연구(개발)분야 : 유통

주관연구기관 : 아주대학교 화학생물공학부

농 립 부



제 출 문

농림부 장관 귀하

본 보고서를 “키토산 처리에 의한 채소류 유통기간 연장에 관한 연구” 과
제의 최종보고서로 제출합니다.

2000. 11. .

주관연구기관명 : 아주대학교

총괄연구책임자 : 조 도 현

연 구 원 : 주 동 표

연 구 원 : 이 승 구

요 약 문

I. 제 목

· 키토산 처리에 의한 채소류 유통기간 연장에 관한 연구

II. 연구개발의 목적 및 중요성

과일에서 coating은 보관기간 중 발생하는 미생물의 번식 억제와 생리적 대사작용에 의한 CO₂ 농도 증가와 산소의 농도가 감소되어 유통기간을 연장하는 효과가 아주 크다. 그러나 채소류의 경우에는 과일과는 달리 coating 후에 유통과정에서 아주 높은 습도에 보관되기 때문에 기존의 과일류 coating 용으로 개발된 coating 물질을 사용할 경우에 coating 막이 습기에 의하여 부분적으로 용해되고 탈착되는 단점을 보여주고 있다.

한편 대형 매장들에서 신선칸 채소류의 유통은 소비자의 구매성향의 변화로 계속적으로 증가일로에 있다. 이들 채소류의 신선칸에서 보존기간은 그 종류와 포장 방법에 따라 차이가 있어 비포장 채소류는 1일 정도이며 랩 포장의 경우는 3~4일로 되어서 이 기간이 지나면 상품가치가 현저히 저하되어 특판 처리하든지 끼워 팔기로 처분을 해야한다.

외식산업, 취업주부의 증가 및 1999년부터 확대 실시되는 초등 및 중등 교육기관에서의 단체급식 등으로 청정 채소류의 수요가 폭발적으로 증가되고 있다.

본 연구는 키토산 처리에 의한 채소류의 유통기간 연장으로써 일차적으

로 채소류 처리에 적합한 키토산을 제조하고 최적 처리방법의 확립을 그 목적으로 하고 있다.

Ⅲ. 연구개발 내용 및 범위

본 연구는 키토산 처리에 의한 채소류의 유통기간 연장으로서 엽채류와 과채류의 최소가공 처리에 적합한 키토산을 개발 제조하고 개발된 키토산의 최소 가공 채소류에 대한 최적 처리방법의 확립을 목적으로 하고 있다.

1. 키토산 제조 조건 및 처리액 formulation에 따른 물성을 측정하였고, 처리 대상 채소류로 고추(*Capsicum annuum* L.), 갯잎(*Perilla frutescens* L.), 상추(*Lactuca sativa* L.), 깎 마늘(*Allium sativum* L.) 및 당근(*Daucus carota* L.) 을 대상으로 처리하여 색깔의 변화, 껍질부분의 갈변, fresh weight의 변화, 부패 발생 빈도, 경도의 변화, 발근율 및 맹아율, 호흡속도를 측정하였다.

Ⅳ. 연구개발결과 및 활용에 대한 건의

본 연구는 키토산 처리에 의한 채소류의 유통기간 연장으로서 고추(*Capsicum annuum* L.), 갯잎(*Perilla frutescens* L.), 상추(*Lactuca sativa* L.), 깎 마늘(*Allium sativum* L.) 및 당근(*Daucus carota* L.)을 대상으로 처리에 적합한 키토산을 제조하여 물성을 측정하고, 개발된 키토산을 상기

시료에 처리하여 보관 중에 색깔의 변화, 꼭지부분의 갈변, fresh weight의 변화, 부패 발생 빈도, 발근율 및 맹아율, 호흡속도를 측정하여 채소별로 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 고추(*Capsicum annuum* L.)

Chitosan 처리가 무게 감소 방지 효과가 뛰어 났으며, 꼭지 갈변 방지 효과도 관찰하였다. 부패 발생율에서는 18일째 이후로는 무처리구보다 40~50%정도 감소하였으나 그 이전 12일 까지는 무처리구보다 더 많이 발생하였다.

2. 깻잎(*Perilla frutescens* L.)

무게 감소에는 영향이 없었으나 잎가장자리 시들음 현상 발생율은 chitosan-3의 경우에 약간 적었으나 전체적으로 처리효과가 분명하지 않았다.

3. 상추(*Lactuca sativa* L.)

수확하기 1일 전에 chitosan을 살포한 경우가 무처리구보다 광택과 신선도가 훨씬 좋았으며, chitosan 농도가 높을수록 효과가 좋았다. 또한 저장기간에서도 색도의 변화가 처리구에서 적게 나타났으며 상품성이 더 우수하였다.

4. 깻 마늘(*Allium sativum* L.)

Chitosan 처리구에서 30일째부터 20~40%정도 감소량이 감소하여 효과

가 우수하였고 부패발생을, 발근방지 및 맹아억제에 효과가 있었다.

5. 당근(*Daucus carrota* L.)

Chitsan 처리구가 저장 2~4일 사이에 색상의 변화가 가장 적어 효과가 있었다.

SUMMARY

This study is aimed to prolongate the shelf-life of vegetables by treating it with chitosan solution. To achieve this goal, we developed the process of chitosan production identifying the physico-chemical properties of the chitosan under several experimental conditions. On the basis of the results, we formulated chitosan solution for treating pepper (*Capsicum annuum* L.), perilla leaf (*Perilla frutescens* L.), lettuce (*Lactuca sativa* L.), garlic (*Allium sativum* L.) and carrot (*Daucus carota* L.). The effects of chitosan treatment upon these samples can be summarized as follows.

1. Pepper (*Capsicum annuum* L.)

The chitosan treatment had an excellent effect on the inhibition of fresh weight loss. The incidence of decay in chitosan-treated samples was 40-50% less than the control when the storage was prolonged by more than 18 days.

2. Perilla leaf (*Perilla frutescens* L.)

There was no difference in weight loss between the control and the treated group. The wilting was slightly lower in treated samples. However the overall effect of treatment upon the physico-chemical properties of perilla leaves did not improve upon chitosan treatment.

3. Lettuce. (*Lactuca sativa* L.)

Direct chitosan spraying before harvesting leaves had an excellent effect on the brightness and freshness. The beneficial effect of chitosan treatment was also observed during the storage.

4. Garlic (*Allium sativum* L.)

Fresh weight loss was 40-60% less in chitosan-treated samples than in non-treated one. Upon chitosan treatment, the incidence of rooting and sprouting was reduced significantly.

5. Carrot (*Daucus carrota* L.)

Between 2-4 days of storage, the samples treated with chitosan conserved the color better than the non-treated samples.

CONTENTS

Chapter 1. Introduction	12
Chapter 2. Materials and methods	13
Section 1. Materials	13
Section 2. Methods	13
1. Preparation of chitosans	13
2. Characterization of chitosans	14
3. Solvents for chitosan solutions	16
4. Insolubilization of chitosan	16
5. Formulation of chitosan solutions for treatment	17
6. Growth of lettuce	17
7. Application and treatment of chitosan solution	18
8. Quality evaluation and analysis	20
- Fresh weight loss	20
- Color measurement	20
- Respiration rate	20
- Hardness	20
- Incidence of decay	21
- Browning of calyx	21
- Wilting	21
- Rooting and sprouting	22
Chater 3. Results and discussion	23

Section 1. Preparation and characterization of chitosan	23
1. Pysico-chemical properties of chitosans under different reaction conditions	23
2. Effects of solvent on the viscosity of chitosan solutions	26
3. Changes in viscosity of chitosan solutions during storage at room temperature	31
Section 2. Formulation of chitosan solutions	33
1. Insolubilization of chitosan after drying	33
2. Effect of pH adjustment on the viscosity of chitosan solution	34
3. Effects of boiling on chitosan solution	36
4. Effects of additives	36
Section 3. Quality evaluation and analysis	38
1. Pepper (<i>Capsicum annuum</i> L.)	38
2. Perilla leaf (<i>Perilla frutescens</i> L.)	49
3. Lettuce (<i>Lactuca sativa</i> L.)	53
4. Garlic (<i>Allium sativum</i> L.)	60
5. Carrot (<i>Daucus carrota</i> L.)	67
Chater 4. References	70

목 차

제 1 장 서론	12
제 2 장 재료 및 방법	13
제 1 절 재료	13
제 2 절 실험방법	13
1. 키토산 제조	13
2. 키토산 물성 측정	14
3. 키토산 용액 제조 용매	15
4. 키토산의 불용화	16
5. 키토산 처리액 formulation	17
6. 상추재배	17
7. 키토산 처리 방법	18
8. 품질 평가 및 분석	20
제 3 장 결과 및 고찰	23
제 1 절 키토산 제조 및 물성 규명	23
1. 키토산 제조 반응조건에 따른 물성 변화	23
2. 키토산 용액의 점도에 대한 용매의 영향	25
3. 키토산 용액의 저장기간에 따른 점도 변화	26
제 2 절 키토산 처리용액 formulation	33
1. 건조 키토산의 불용화	33
2. pH 조절에 따른 키토산 용액의 점도 영향	34
3. 키토산 용액의 열처리효과	36

4. 보조제의 첨가 36

제 3 절 품질 평가 및 분석 38

1. 고추 (*Capsicum annuum* L.) 38

2. 깻잎(*Perilla frutescens* L.) 49

3. 상추(*Lactuca sativa* L.) 53

4. 간마늘(*Allium sativum* L.) 60

5. 당근(*Daucus carota* L.) 67

제 4 장 참고문헌 70

본 문

제 1 장 서 론

과일에서 coating은 보관기간 중 발생하는 미생물의 억제와 생리적 대사작용에 의한 CO₂ 농도 증가와 산소의 농도가 감소되어 유통기간을 연장하는 효과가 아주 크다. 그러나 채소류의 경우에는 과일과는 달리 coating 후에 유통과정에서 아주 높은 습도에 보관되기 때문에 기존에 과일류 coating용으로 개발된 coating물질을 사용할 경우에 coating 막이 습기에 의하여 부분적으로 용해되고 탈착되는 단점을 보여주고 있다.

한편, 대형 매장들에서 신선칸 채소류의 유통은 소비자의 구매성향의 변화로 계속적으로 증가일로에 있다. 이들 채소류의 신선칸에서 보존기간은 그 종류와 포장 방법에 따라 차이가 있어 비포장 채소류는 1일 정도이며 랩 포장의 경우는 3~4일로 되어서, 이 기간이 지나면 상품가치가 현격히 저하되어 특판 처리하든지 끼워 팔기로 처분을 해야한다.

최근에는 외식산업, 취업주부의 증가 및 1999년부터 확대 실시되는 초등 및 중등교육기관에서의 단체급식 등으로 최소가공 채소류의 수요가 폭발적으로 증가되고 있다.

본 연구는 키토산 처리에 의한 채소류의 유통기간 연장으로써 일차적으로 채소류 처리에 적합한 키토산을 제조하고 최적 처리방법의 확립을 그 목적으로 하고 있다.

제 2 장 재료 및 방법

제1절 재료

키틴 (0.5cm×0.5cm, W×L)은 동우실업의 제품을 사용하였고 에탈올 및 NaOH는 식품공업용을 사용하였으며 용매로 사용하는 시약은 Shinyo 또는 Fluka의 GR급을 사용하였다. 키토산의 용해도 측정을 위한 유기산 - formic acid(C1), acetic acid(C2), lactic acid, propionic acid(C3), butyric acid(C4), valeric acid(C5) - 은 시약용을 사용하였다.

실험에 사용한 채소류 - 고추 (*Capsicum annuum* L.), 깻잎 (*Perilla frutescens* L.), 상추 (*Lactuca sativa* L.), 깻 마늘 (*Allium sativum* L.) 및 당근 (*Daucus carota* L.)은 양재동 물류센터와 수원 농협직거래센터에서 구입하여 사용하였다. 제배 과정에 미치는 영향을 측정하기 위한 상추는 서울대학교 농업생명과학대학의 유리 온실 내에서 우레탄스펀지에 파종하여 30일간 육묘한 것을 이용하였다.

제2절 실험방법

1. 키토산 제조

키틴 80g을 100℃, 140℃로 예열한 50%(w/v) NaOH용액 2ℓ에 가한 후 100℃ 30분, 140℃ 1시간, 140℃ 5시간 동안 교반하면서 제조하였다. 반응이 끝난 후 NaOH용액을 제거하고 물로 중화될 때까지 세척한 후 40℃에

서 하룻밤 동안 열풍 건조하여 키토산을 제조하였다.

2. 키토산 물성 측정

1) 키토산의 탈아세틸화도 측정 (Degree of deacetylation determination)

Toei와 Kohara의 콜로이드 적정법을 사용하여 탈아세틸화도를 측정하였다. 계산방법은 다음과 같다.

$$* \text{Degree of deacetylation} = [(x/161)/(x/161+y/203)] \times 100$$

$$x = 1/400 \times 1/1000 \times f \times 161 \times V$$

$$y = 0.5 \times 1/100 - x$$

V : milliliters of N/400 PVSU used in titration

f : factor of N/400 PVSU solution

2) Molecular weight determination

키토산을 acetic acid 수용액에 녹여 모세관형 점도계인 Ubbelohde viscometer를 사용하여 샘플이 통과하는 시간을 측정하여 분자량을 결정하였다.

키토산 0.4g을 0.2M acetic acid - 0.1M NaCl - 4M Urea 수용액에 용해하여 100ml로 한다(0.4% chitosan solution, w/v). 같은 용매를 사용하여 0.4% 키토산 용액을 2배 희석한다. 키토산 농도가 최초의 1/64가 될 때까지 반복하여 7종류의 용액을 만들어 냉암소에 7일간 방치하여 평형화시킨다. 항온조의 온도를 25℃로 설정하여 각 용액의 점도를 측정한다.

점도식은 다음의 Mark-Houwink 식을 기본으로 한다.

$$* [\eta] = K \cdot M^a$$

$[\eta]$: intrinsic viscosity,

$$K : 8.93 \times 10^{-4},$$

M : Molecular weight,

a : 중합체의 종류, 용매의 종류에 의해 결정되는 정수 0.71

3. 키토산 용액 제조

점도는 키토산을 몰농도와 pH를 같게 맞추는 각 용매에 0.5%(w/v)가 되도록 녹여서 Rotational Rheometer(Paar-physica UM)을 이용하여 25℃에서 측정하였다. 측정 샘플의 제조는 0.2M의 용매 100ml에 pH를 2.6으로 조정한 후 0.5g의 키토산을 500rpm에서 2시간동안 교반하여 제조한 후 덜 녹은 키토산과 이물질들을 제거하기 위하여 17G3의 sintered glass funnel에 진공여과시켰다.

1) 용매의 탄소수에 따른 키토산의 점도 측정

Formic acid, acetic acid, propionic acid, butyric acid, valeric acid, hexanoic acid의 농도를 0.2M로 맞추어 5N NaOH를 이용하여 pH를 2.6으로 높여서 같게 만든 후 키토산의 농도를 0.5%(w/v)으로 2시간동안 500rpm에서 교반하여 제조한 후 1시간 이내에 측정하였다.

2) 시간에 따른 키토산의 용매별 점도 측정

각 용매에 녹인 키토산 용액 100ml을 실온에서 방치하여 24시간 간격

으로 점도를 측정하였다.

3) 용해 후 pH 조정에 따른 점도 변화

0.2M acetic acid 용액의 pH를 5N NaOH 를 이용하여 2.6으로 맞춘 후 0.5%(w/v) 키토산 용액을 제조한 후 5N의 HCl과 NaOH를 이용하여 pH를 2, 3, 4, 5로 조정 한 후 pH의 변화에 따른 키토산 용액의 점도를 측정하였다

4. 키토산의 불용화

키토산 용액의 경우 건조 후에 물이 닿을 경우 다시 용해되기 때문에 이 결점을 극복하여 알칼리 용액에 다시 처리하지 않고 키토산 용액의 pH를 5이상으로 조절하여 코팅 후 불용화되는 공정을 개발하였다.

1) 키토산 녹인 후 pH조정

키토산 용액에 5N NaOH를 가하여 pH를 5이상으로 조정

2) 용매의 pH조절 후에 키토산 용해

1% 젯산 용액의 pH를 3.7로 하여 키토산을 녹인 뒤 pH를 5이상으로 조정하였다. 5N NaOH를 이용 pH 3.7로 조정 후에 키토산을 녹이게 되면 pH 4 이상이 된다. 여기에 5N NaOH용액을 교반하면서 가하여 pH 5 이상으로 조정한다.

5. 키토산 처리액 formulation

1) 키토산 용액의 열처리

키토산 용액을 15~20분 가량 끓여서 식힌 뒤 사용하여 끓이지 않은 경우와 비교하였다.

2) 에칠알콜 첨가

에칠알콜을 10~60%까지 첨가하였다.

3) 아세톤의 첨가

아세톤을 50% 첨가하였다.

6. 상추재배

본 연구는 '뚝섬 청축면' 상추를 공시하여 수원에 있는 서울대학교 농업생명과학대학의 유리온실 내에서 수행되었다. 상추는 우레탄 스펀지에 파종하여 30일간 육묘한 것을 이용하였다. 상추는 상추 재배용 양액(山崎, 1982)을 이용한 담액수경 방식으로 재배하였는데, 60×18×18cm (길이×너비×깊이) 규격의 플라스틱 용기에 15ℓ의 양액을 채우고, 30mm 두께의 styroform 정식판을 양액에 띄운 후 20×15cm 간격으로 용기 당 6주씩 각각 정식하여 30일 간 재배한 후 수확하였다. 시험구는 완전임의 배치법 3반복으로 하였으며, 양액의 온도는 계절에 따라 16~24℃ 범위로 유지시켰다.

7. 키토산 처리 방법

1) 고추(*Capsicum annuum* L.)

양재동 물류센터에서 구입한 고추를 증류수, chitosan-1 (100℃에서 1시간제조), chitosan-2 (140℃에서 1시간제조), chitosan-3 (140℃에서 5시간제조)에 각각 25초간 침지한 후 상온에서 1시간 30분 선풍기로 건조시켰다. 표면이 완전히 말랐을 때, 각각 10개씩 polystyrene tray에 담은 후 상업용 wrap을 사용하여 시료를 포장하였으며, polystyrene tray는 시중에 유통되고있는 tray(T-18)를 구입하여 사용하였다.

Wrap으로 포장한 포장 처리구와 polystyrene tray에 담은 무포장 처리구 모두를 8℃에 4주간 저장하였다. 각 처리는 3반복을 수행하였으며 6일간격으로 품질평가를 수행하였다.

꼭지부분의 갈변과 곰팡이 발생에 미치는 chitosan (50% acetone)의 효과를 보기위해, 꼭지부분을 25초간 침지하였다. 건조 후 포장처리하고 8℃에 저장한 후, 일주일 간격으로 비교 실험하였다.

2) 깻잎(*Perilla frutescens* L.)

수원 농협직거래센터에서 구입한 깻잎을 증류수, chitosan-1, chitosan-2, chitosan-3에 각각 15초간 침지한 후 상온에서 1시간 선풍기로 건조시켰다. 표면이 완전히 말랐을 때, 깻잎을 각각 약 13g씩 20×25cm의 PE film(0.03mm)을 사용하여 포장하고 8℃에서 10일간 저장하였다. 각 처리는 3반복을 수행하였으며 2일 간격으로 품질평가를 수행하였다

3) 상추(*Lactuca sativa* L.)

각 농도별 chitosan은 수확하기 하루 전 오후에 농업용 분무기를 이용하여 처리하였으며 수확 후 0.025mm polyethylene (PE) 필름으로 포장한 후 7°C에서 1주일간 저장하였다.

상추잎 끝의 절단면 갈변에 미치는 chitosan의 효과를 보기 위해 수원농협직거래 센터에서 구입한 '서울 청치마' 상추를 100% methanol로 소독한 가위로 끝부분을 1cm 정도 절단한 다음 chitosan(50% acetone)에 10초간 침지한 것과 침지하지 않은 것의 갈변정도를 2일 간격으로 품질 평가하였다.

4) 깻마늘(*Allium sativum* L.)

수원 농협직거래센터에서 구입한 경북 의성산 깻마늘을 증류수, 0.5% chitosan, 1% chitosan, 2% chitosan에 각각 25초간 침지 처리한 후, 상온에서 2시간 음건시켰다. 표면이 완전히 말랐을 때, polystyrene tray(T-18)에 각각 200g씩 담아 무포장 처리하여 5°C에 저장하였다. 각 처리는 3반복을 수행하였으며 10일 간격으로 품질평가를 수행하였다.

5) 당근(*Daucus carota* L.)

수원 농협직거래센터에서 구입한 당근을 상처가 없고 균일한 크기의 것을 선별하여 칼로 1.5cm×1.5cm의 크기로 자른 다음, 증류수, shellac, 0.5% chitosan, 1% chitosan, 2% chitosan에 각각 15초간 침지한 후 1°C, 85% 상대습도에서 4시간동안 건조시켰다. 그런다음 polystyrene tray(T-18)에 각각 200g씩 담은 후 포장처리 없이 상온에

두었다. 각 처리는 3반복을 수행하였으며 3일 간격으로 품질평가를 수행하였다.

8. 품질 평가 및 분석

1) 고추(*Capsicum annuum* L.)

(1) 무게 감소

저장 중인 고추의 무게 변화는 6일 간격으로 무게를 측정하여 저장 초 중량에 대한 저장 중의 감량분을 백분율로 나타내었다.

(2) 표피색상

Minolta Chromameter CR200 colorimeter를 이용하여 고추의 꼭지부분과 끝부분을 각각 측정하였다.

색도는 Hunter L(lightness), a(greenness-redness) 그리고 b(blueness-yellowness)로 표시하였다.

(3) 호흡속도

Chitosan coating의 효과를 알아보기 위해 각 처리구의 호흡속도를 CO₂ 측정센서를 이용하여 측정하였다. 측정방법은 유리병에 각 처리구의 고추를 약 120g씩 넣고 밀폐한 다음 2시간 후에 용기내 축적된 CO₂양을 측정하였다.

(4) 경도

직경 5mm probe를 사용하여 물성측정계 TA-XT2(SMS, England)로 고추

의 꼭지부분, 중간부분, 끝부분의 과육 경도(Fracturability)를 측정하였다.

(5) 부패발생

곰팡이에 감염된 고추의 개수를 %로 나타내었다.

(6) 꼭지부분 갈변

꼭지부분의 갈변 정도를 평가하였다. 0은 no browning, 1은 slight and light browning, 2는 1/4 browning, 3은 1/4~1/2 browning, 4는 1/2이상 browning, 5는 entire browning and decay로 각각 index를 주어 관능평가를 실시하였다.

2) 깻잎(*Perilla frutescens* L.)

(1) 잎 가장자리 시들음 증상 발생율

시각적으로 보았을 때 엽면이 갈변한 것을 전체 깻잎 개수에 대한 %로 나타내었다

3) 깻마늘(*Allium sativum* L.)

(1) 무게감소

깻마늘의 무게 변화는 10일 간격으로 측정하여 저장 초 중량에 대한 저장 중의 감량분을 백분율로 나타내었다.

(2) 변색율 및 부패율

변색율은 갈변된 칸마늘의 개수를 %로 나타냈으며, 부패율은 곰팡이에 감염된 칸마늘의 개수를 %로 나타내었다.

(3) 발근율 및 맹아율

발근율은 발근된 칸마늘의 개수를 %로 나타내며 맹아율은 맹아가 생긴 칸마늘의 개수를 %로 나타내었다.

5) 당근(*Daucus carota* L.)

Whiteness Index(WI)

각 처리구 당 10개의 시료를 취해 Minolta Chromameter CR200 colorimeter를 이용하여 측정하였다. 색도는 Hunter L(lightness), a(greenness-redness) 그리고 b(blueness-yellowness)로 표시하였다.

제 3 장 결과 및 고찰

제1절 키토산 제조 및 물성 규명

1. 키토산 제조 반응조건에 따른 물성 변화

키토산을 100℃ 30분, 140℃ 60분 및 140℃ 5시간 50% NaOH로 처리하여 탈아세틸화도, 점도 및 분자량을 측정하였다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 intrinsic viscosity를 이용하여 다음의 점도식으로 분자량을 구하였다

$$* [\eta] = K \cdot M^a$$

[η] : intrinsic viscosity,

K : 8.93×10^{-4} ,

M : Molecular weight,

a : 중합체의 종류, 용매의 종류에 의해 결정되는 정수 0.71

Table 1.에서 보는 바와 같이 140℃ 60분에서는 거의 완전히 탈아세틸화가 이루어졌으며 그 이상의 처리에서는 분자량의 감소가 지속적으로 일어남을 보여 주고 있다. 건조나 분무등을 고려하여 볼 때 동일한 처리 효과를 나타내면서 분무등이 용이한 저분자량 키토산이 유리한 것으로 고려되나 우선 이들 세 가지 시료로 실험을 시작하여 생물학적인 효과를 조사하였다.

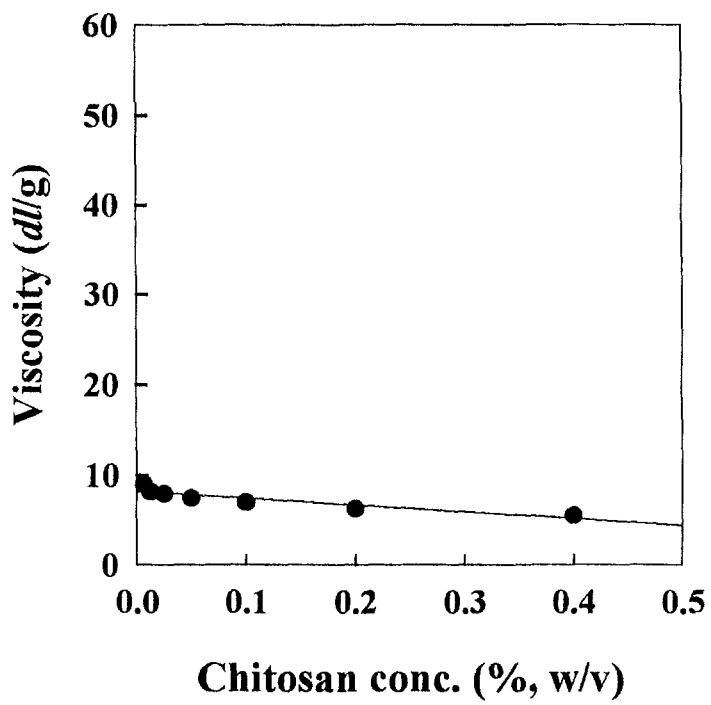


Fig. 1. Determination of intrinsic viscosity by serial dilution

Table 1. Physico-chemical properties of different chitosans

Treatment	Degree of deacetylation (%)	Viscosity (cps)	Molecular Weight(kDa)
Chitosan-1 (100°C 30min)	77	450	380
Chitosan-2 (140°C 60min)	99	68	250
Chitosan-3 (140°C 5h)	100	30	53

반응 온도와 탈아세틸화도에 관하여 서는 이미 발표한 바와 같이 다음과 같이 요약할 수가 있다.

- 1) 반응온도가 상승할수록 탈아세틸화도는 증가하나 탈아세틸화도의 증가는 점점 작아짐을 알 수 있다. 반응온도가 140°C 이상인 경우는 최대 탈아세틸화도는 반응온도에 관계없이 거의 동일한 것으로 나타나고 있으나 최대 탈아세틸화도에 도달하는 반응시간은 반응온도가 높을수록 단축됨을 알 수 있다.
- 2) 이러한 고찰로부터 적정반응온도는 140~160°C 부근인 것으로 판단되며 반응온도와 소요시간 사이의 경제성 검토가 수반될 경우 최적반응온도가 결정될 수 있으리라 생각된다.

2. 키토산 용액의 점도에 대한 용매의 영향

1) 용매종류에 따른 영향

Formic acid, acetic acid, propionic acid, butyric acid, valeric acid, 및 hexanoic acid을 사용하여 키토산 용액의 점도를 측정하였다.

Fig. 2에서 보는 바와 같이 formic acid를 제외하고는 탄소수가 증가함에 따라 점도가 비례적으로 증가하였으며 valeric acid에서부터 둔화됨을 보이고 있다. Hexanoic acid의 경우에는 키토산의 용해도가 급격히 감소하여 점도를 측정하기가 곤란하였다. 또한 propionic acid와 lactic acid는 hydroxyl group의 차이에도 불구하고 동일한 점성을 보였다.

키토산 처리 후에 건조나, 분무처리를 고려할 때에 키토산 용액의 점도가 낮을수록 유리하여 초산용액이 가장 적절한 용매였으나, 초산을 사용 시에는 건조 후에도 초산의 냄새가 계속적으로 남아 있어서 초산 보다 탄소수가 1개 더 많은 lactic acid를 최적용매로 선택하였다.

이와 같이 용매의 탄소수가 증가함에 따라 점도가 증가하는 것은 키토산 분자내의 결합과 용매 특성으로 설명할 수가 있다.

용매의 탄소수가 증가함에 따라 소수성이 증가하고 이와같이 소수성의 증가가 키토산 분자의 팽윤을 촉진시킴으로써 결과적으로 점도가 증가하는 현상이다.

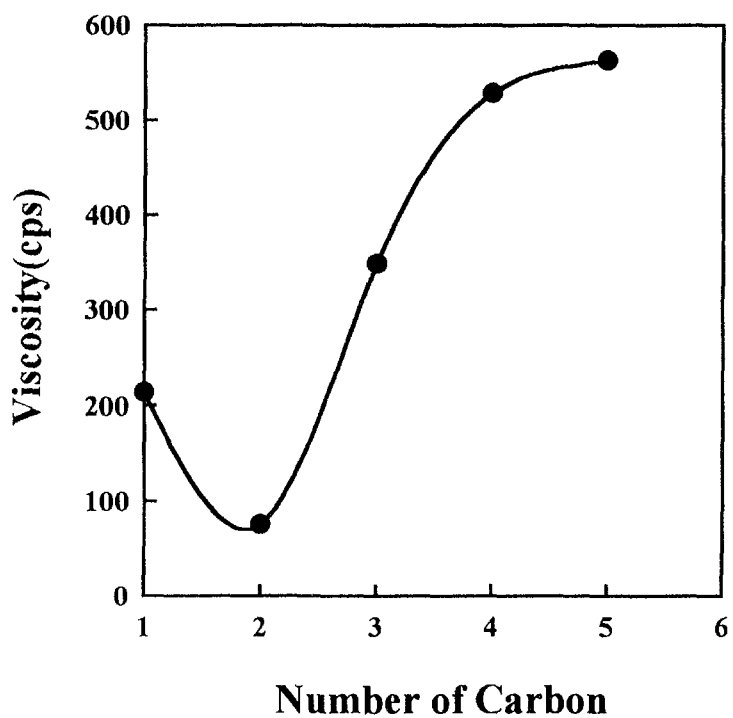


Fig. 2. Effects of carbon number in the organic acids on the viscosity of chitosan solution. The concentration of the diluted acid solution was 0.2 M and the pH was adjusted to 2.60.

2) Shear rate에 따른 용액의 거동 변화

각 용매에 따른 키토산 용액의 Shear rate에 따른 거동을 보면 Fig. 3과 같다. 초산은 다른 용매와 달리 shear rate가 $10\text{sec}^{-1} \sim 80\text{sec}^{-1}$ 에서 non-Newtonian fluid로 변한 반면에 다른 용매에서는 shear rate가 약 10배 정도 낮은 $2\text{sec}^{-1} \sim 8\text{sec}^{-1}$ 까지에서만 Newtonian fluid의 특성을 보였다.

이와 같이 일정 범위의 shear rate에서 non-Newtonian fluid의 모양을 나타내는 것은 용액상에서 키토산 고분자가 방향성을 갖고있어 이들이 relaxation time이 커지기 때문에 생기는 고분자에서는 흔히 볼 수 있는 현상이다.

3) 용매의 농도에 따른 점도의 변화

Fig. 4에서 보는 바와 같이 formic acid 나 초산의 경우 모두 농도의 변화에 대하여 점도의 변화는 거의 없음을 보이고 있다. 따라서 산의 농도는 필요에 따라 적절히 사용할 수가 있다.

이미 Fig. 2에서 관찰된 바와 같이 formic acid에서의 키토산 용액의 점도가 초산에서의 점도보다 높게 나타나는 것은 0.2M에서뿐만 아니라 1.0M까지 지속적으로 유지함을 보이고 있다.

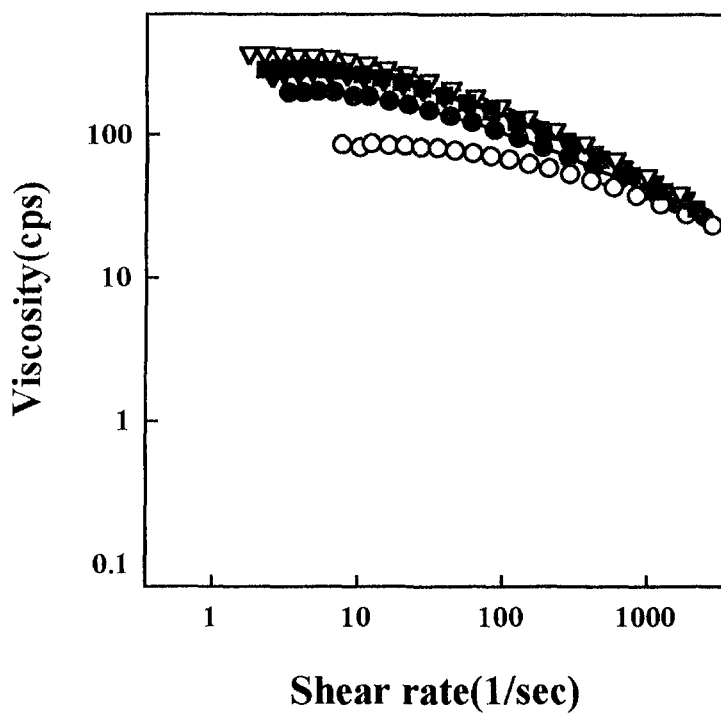


Fig. 3. Effects of shear rates on the viscosity of chitosan solution in different solvents. The concentration of the diluted acid solution was 0.2M and pH was adjusted to 2.60.

-●-: formic acid, -○-: acetic acid, -▼-: propionic acid, -▽-: butyric acid, -■-: valeric acid

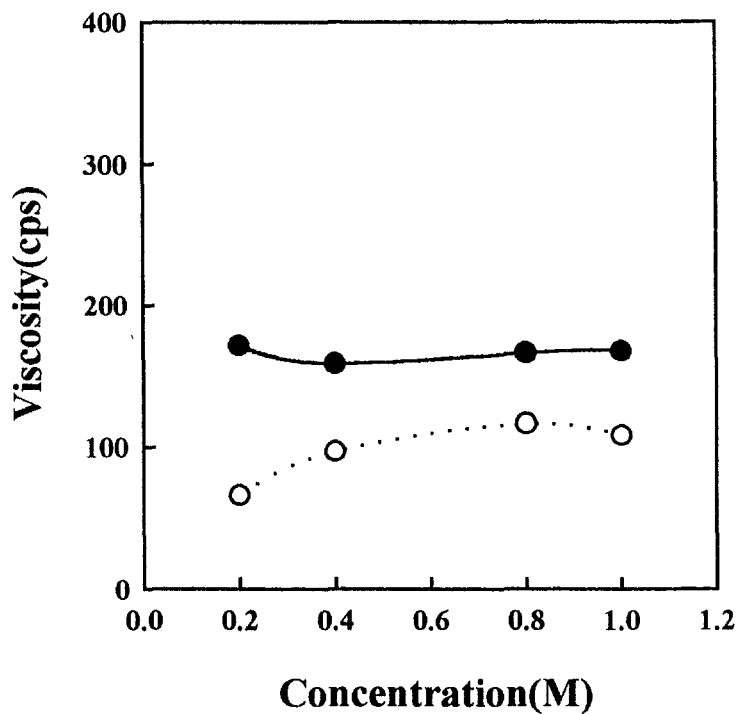


Fig. 4. Effects of concentration of formic acid and acetic acid on the viscosity of chitosan solution. The viscosity of chitosan dissolved in 0.20M acetic acid and formic acid was taken as 100%.

-●-: formic acid, -○-: acetic acid

3. 키토산 용액의 저장기간에 따른 점도 변화

키토산 용액의 유통 및 저장기간 동안에 점도의 변화는 분무기구조, 건조시간 등에 영향을 미치므로 점도 변화를 경시적으로 조사하는 것은 중요하다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 키토산 용액의 상대적인 점도는 용액 제조 1일 경과 후 약 40%가 감소하여 그 이후에는 완만히 감소하여 5~6일 후에 초기의 점도에 30% 수준을 유지함을 보이고 있다. 따라서 사용 용매에 관계없이 상용으로 이용할 시에는 용액을 만들어 7일 정도 상온에서 보관 한 후에 유통을 하여야 안정된 점도를 가질 수가 있다.

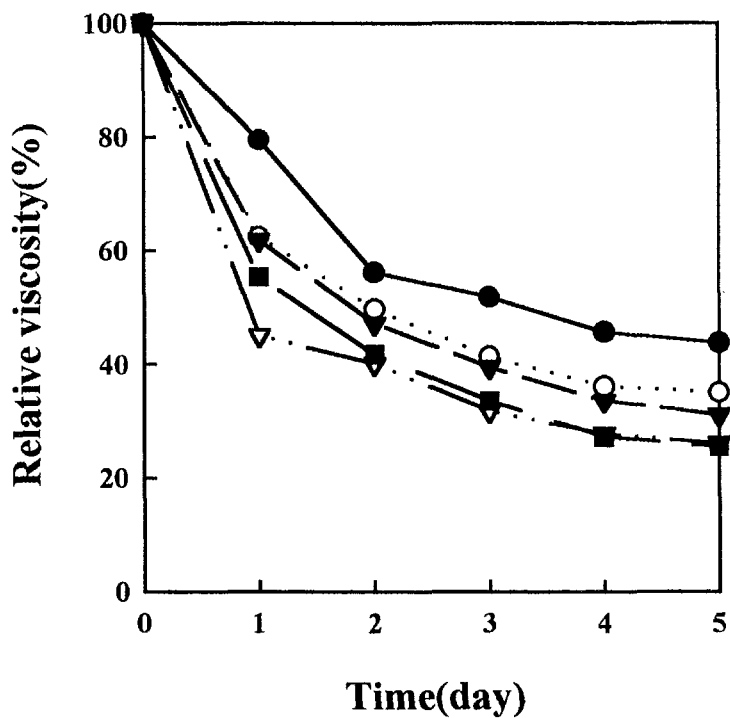


Fig. 5. Effects of solvents on the viscosity of different chitosan solutions during storage. The 0.5% solutions of chitosan in 1.0% aqueous solution of different solvents were kept at room temperature. -●-: formic acid, -○-: acetic acid, -▼-: propionic acid, -▽-: butyric acid, -■-: valeric acid

제2절 키토산 처리 용액 formulation

이상과 같은 키토산의 물성을 바탕으로 하여 채소류에 처리할 용액의 formulation 조성을 최적화하였다.

1. 건조 키토산의 불용화

키토산 용액의 경우 건조 후에 물이 닿을 경우 다시 용해되는 결점이 있기 때문에 이를 극복하여야 야채류에 적용할 수가 있다.

따라서 알칼리 용액에 다시 처리하지 않고 키토산 용액의 pH를 5이상으로 조절하여 코팅 후 불용화되는 공정을 개발하였다.

1) 키토산 용액에 5N NaOH를 가하여 pH를 5이상으로 조정

1% 젯산의 경우 pH 2.1 내외로 여기에 키토산을 0.5%되게 녹이면 pH는 2.5정도가 된다. 키토산 용액을 교반하면서 5N NaOH용액을 서서히 가하여 pH 5이상으로 조정한다. 이 경우에는 5N NaOH용액 첨가시마다 흰색 침전이 형성된다. 이를 다시 녹여주는데 상당한 시간을 요하게 되었다.

2) 1% 젯산 용액의 pH를 3.7로 하여 키토산을 녹인 뒤 pH 5이상으로 조정

5N NaOH를 이용 pH 3.7로 조정 후에 키토산을 녹이게 되면 pH 4 이상 이 된다. 여기에 5N NaOH용액을 교반하면서 가하여 pH 5 이상으로 조정한다. 이 방법이 1)의 경우보다 조정하기가 용이하여 이 방법을 선택하여 이후의 실험을 수행하였다.

2. pH 조절에 따른 키토산 용액의 점도 영향

키토산 용액의 pH를 조절하여 불용화 키토산 막을 형성 할 수가 있으므로 pH 조절이 점도에 미치는 영향을 조사하였다.

Fig. 6에서와 같이 키토산을 녹이면 pH가 4 정도가 된다. 이 때의 pH가 가장 높았으며 pH를 2~3으로 내렸을 때에 pH는 20~25%가 감소하였으며 반면에 pH를 5로 올렸을 때에는 pH가 50%정도 감소하여 교반 및 분무가 용이하여 졌다.

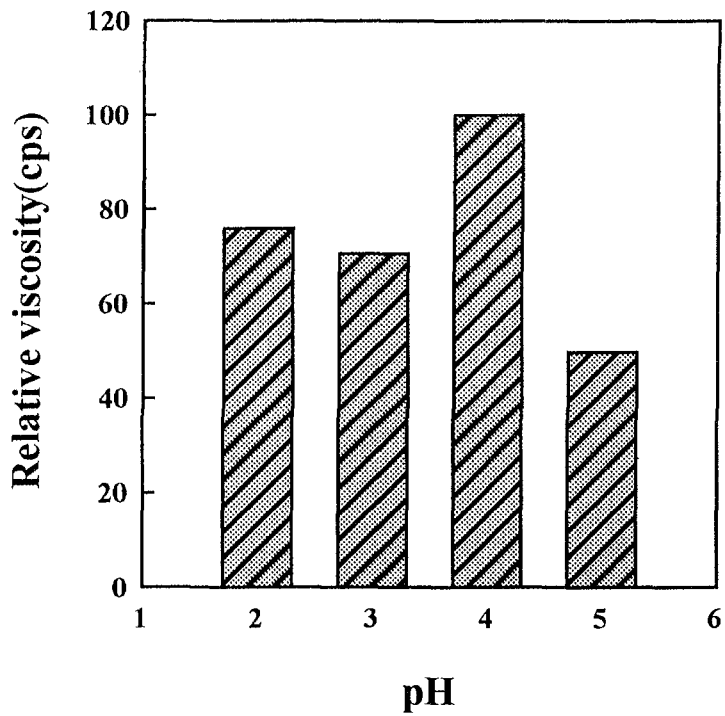


Fig. 6. Effects of pH on the viscosity of 0.5% chitosan solution in 0.2M acetic acid. The pH of 0.2M acetic acid was adjusted to 2.60. After complete dissolution of chitosan, the pH was adjusted with 5N HCl or 5N NaOH.

3. 키토산 용액의 열처리효과

고분자량 키토산의 경우 침지법에는 유리하나 분무시는 노즐이 막히는 등의 문제가 발생하였다. 또한, 키토산용액 보관시 오염등에 의한 코팅 효과의 감소 등을 줄이기 위해 키토산 용액을 15~20분 가량 끓여서 식힌 뒤 사용하여 끓이지 않은 경우와 비교하였다.

- 1) 끓인 경우에 키토산 용액의 점도는 감소되었으며 분무 시에 노즐이 막히는 것도 감소하였다.
- 2) 반면에 불용성 막 형성 등 여러 물성 측정의 결과는 오히려 끓이지 않은 경우가 좋게 나타났다.
- 3) 이와 같은 점도의 감소는 가수분해에 의한 키토산 용액의 점도 감소에 의한 것으로 판단되었다.

4. 보조제의 첨가

키토산 용액의 빠른 건조와 코팅 효율을 높이기 위한 보조제로 유기용매와 키토산 용액의 혼합을 실험하였다.

1) 에탄올

- 가) 에탄올 첨가시 메탄올의 경우보다 키토산의 용해도는 다소 감소하지만, 0.5%~2% 농도의 키토산에는 큰 영향이 없었다.

나) 메탄올의 경우 식품에 사용할 수 없기 때문에 에탄올을 보조제로서의 사용하여 50%(v/v) 첨가 시에도 혼합용액의 용해도에는 영향이 없었다.

다) 건조 시간을 50%이상 줄일 수가 있었다.

2) 아세톤

가) 아세톤 50%(v/v)에서는 침전이 생성되었다. 반면에 에탄올:아세톤(1:4)용액에서는 침전을 방지할 수가 있었다.

나) 건조시간은 에탄올 50% 보다 더욱 단축시킬 수가 있었다.

제3절 품질 평가 및 분석

1. 고추(*Capsicum annuum* L.)

1) 무게감소

저장기간 중 포장 처리구와 무포장 처리구의 무게변화를 조사하여 control과 chitosan처리에 따른 무게감소율을 조사하였다(Fig. 7). 포장 처리구(A)에서 보다 무포장 처리구(B)에서의 무게감소가 많이 나타났으며, chitosan처리와 무처리간 비교에서는 chitosan이 무게감소 억제효과를 보였다. Chitosan 처리간의 비교에서는 chitosan-1과 chitosan-2가 chitosan-3보다 무게감량 억제에 효과가 있었다. 이는 처리한 키토산의 분자량 혹은 점도가 클수록 무게 감량 방지에 효과가 있음을 나타낸다. 무게감소는 수분증발에 의한 것이 대부분이며 수분증발은 표면수축과 조직감 변화를 가져와 상품가치를 하락시키는 요인이 된다.

2) 색도변화

고추의 색 변화는 고추의 꼭지부분과 끝부분의 'L'값과 'a'값, 'b'값을 측정하여 나타내었다(Fig. 8, 9, 10). a값의 경우 0에 가까운 수치일수록 녹색을 높은 수치쪽으로 갈수록 붉은색을 띄는데, 실험한 고추나 상추는 시간이 지나면서 붉은색으로 변하는 홍고추나, 붉은색상추가 아니기 때문에 a값과는 연관성이 없었다. 본 실험에서는 L값이 모두 38~40 정도를 나타내어 키토산 처리 및 처리후 PE포장 여부에 관계없었다. 또한 a값은 -13~15로 b값은 16~19로 L값과 마찬가지로 키토산 처리여부 및 PE포장여부에 관계가 없었다. 'L'값, 'a'값, 'b'값 모두 처리간 특별한 경향이 없었다.

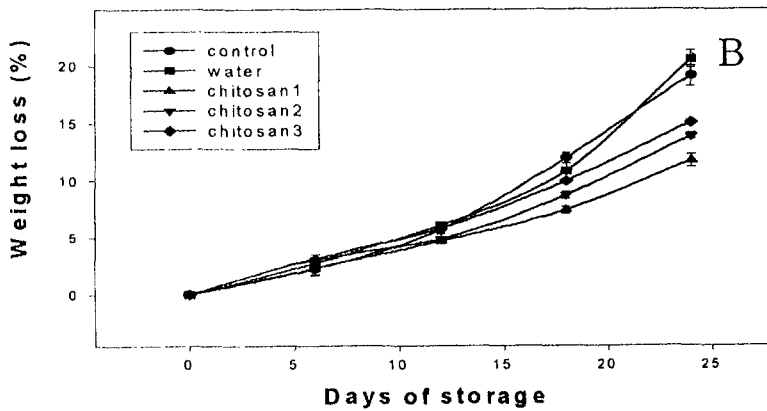
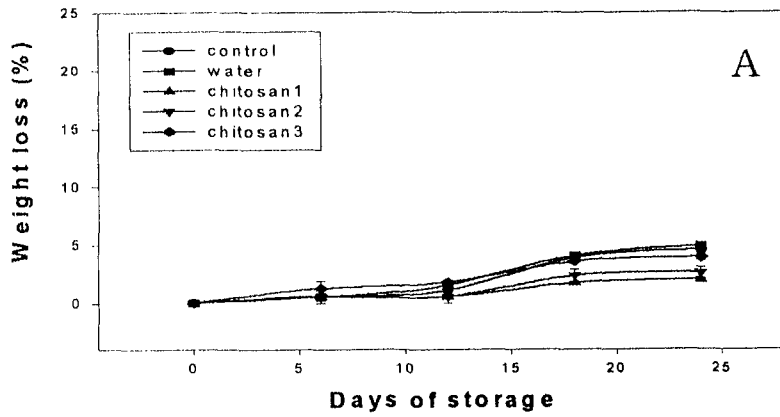


Fig. 7. Changes in weight loss of pepper during storage at 8°C. Values are means of 3 replications \pm S.E.

A: Wrapping with PE film after chitosan treatment

B: No wrapping after chitosan treatment

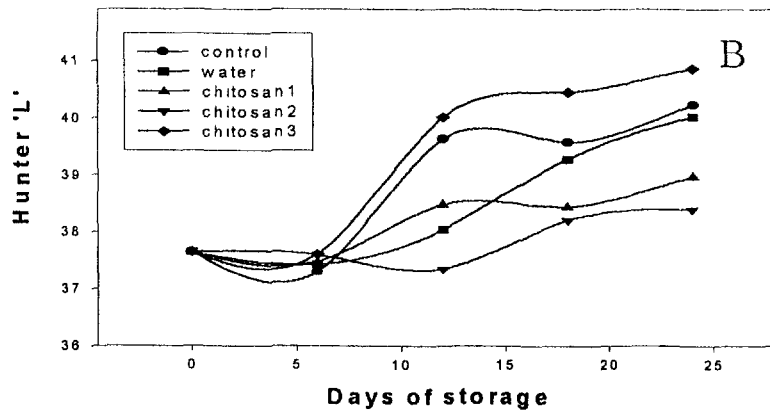
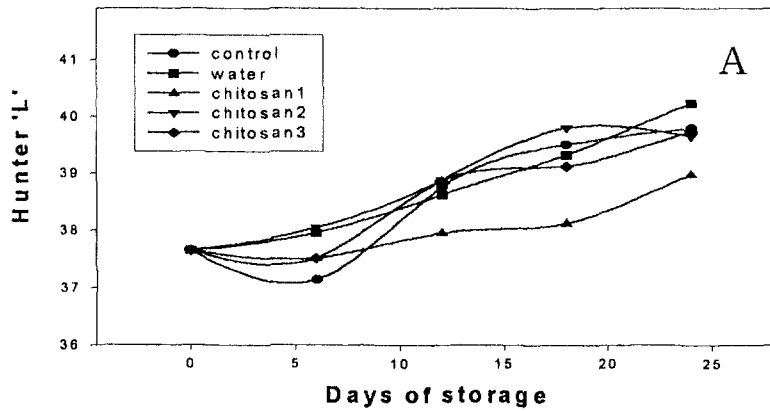


Fig. 8. Changes in Hunter 'L' value of pepper during storage at 8°C

Values are means of 3 replications \pm S.E.

A: Wrapping after chitosan treatment

B: No wrapping after chitosan treatment

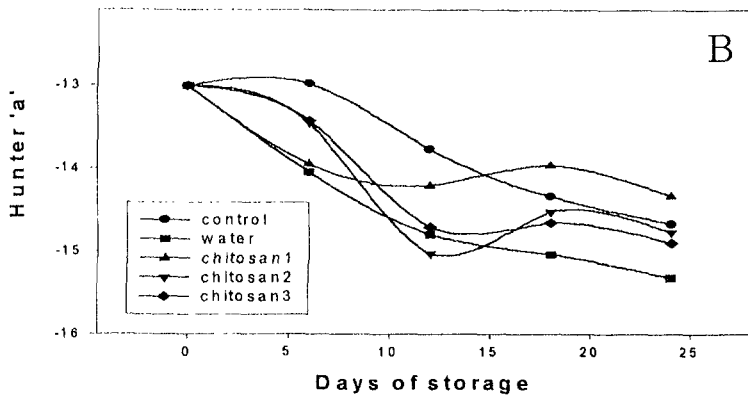
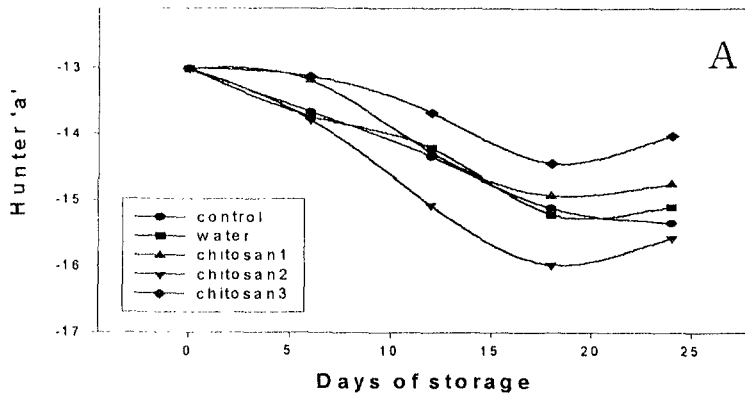


Fig. 9. Changes in Hunter 'a' value of pepper during storage at 8°C

A: Wrapping after chitosan treatment

B: No wrapping after chitosan treatment

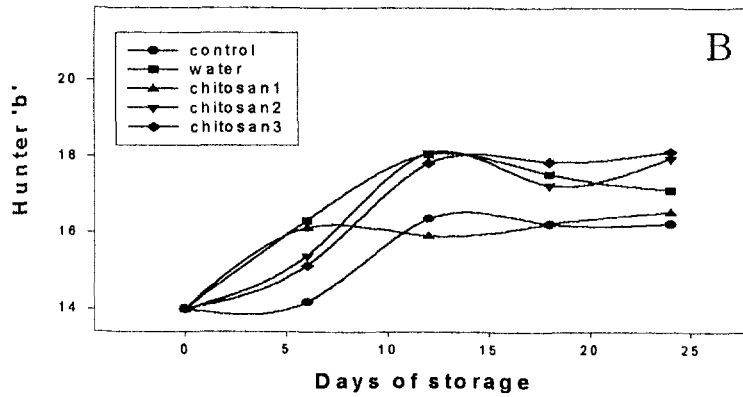
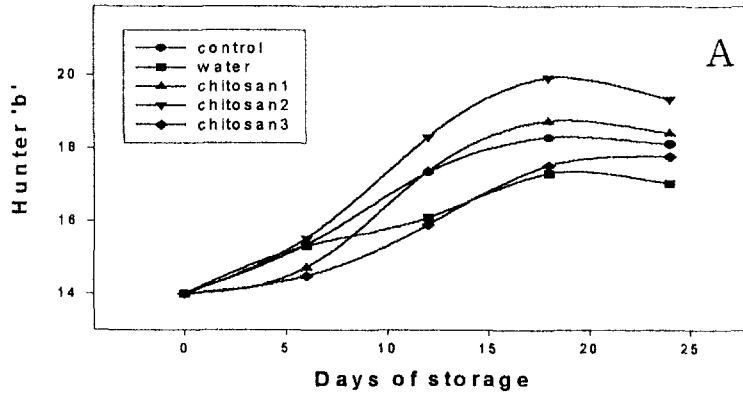


Fig. 10. Changes in Hunter 'b' value of pepper during storage at 8°C

A: Wrapping after chitosan treatment

B: No wrapping after chitosan treatment

3) 호흡속도

저장기간 동안 고추의 호흡속도를 측정하였다(Fig. 11). 포장 처리구와 무포장 처리구에서 chitosan에 의한 호흡억제효과는 없었다. 저장말기에 호흡속도가 증가하였는데, 이유는 곰팡이 발생에 기인한 것으로 생각된다.

4) 경도변화(Fracturability)

고추의 저장기간 중 경도변화를 측정하였다(Fig. 12). 모든 처리구에서 저장기간이 경과될수록 경도가 감소되었다. 키토산 처리후 PE포장에 관계없이 키토산 처리구에서 경도의 감소 방지효과가 있었으며 PE 비포장구에서 경도감소 방지효과가 더 높았다.

5) 부패발생률

포장 처리구에서 부패발생률은 곰팡이에 감염된 고추의 개수를 %로 나타내었다. 무포장 처리구에서는 부패가 발생하기 전에 수분손실로 인한 상품성의 두드러진 저하를 보였다. 포장 처리구내 곰팡이 발생은 저장 12일부터 나타나기 시작했으며 저장기간 중 무포장 처리구보다 포장 처리구에서 현저히 많았다. 이는 포장과 맞닿은 고추의 꼭지 부분에 수분이 응결돼 무포장 처리구에 비해 발생률이 높은 것으로 생각된다 (data not showed). 저장 초기에는 control과 물 처리구에서의 부패 발생률이 chitosan 처리구보다 적었으나, 저장 기간이 길어질수록 chitosan 처리구에서의 발생률이 적었다(Fig. 13). Chitosan이 저장 후기에 부패발생을 억제하는데 효과적인 것으로 생각된다.

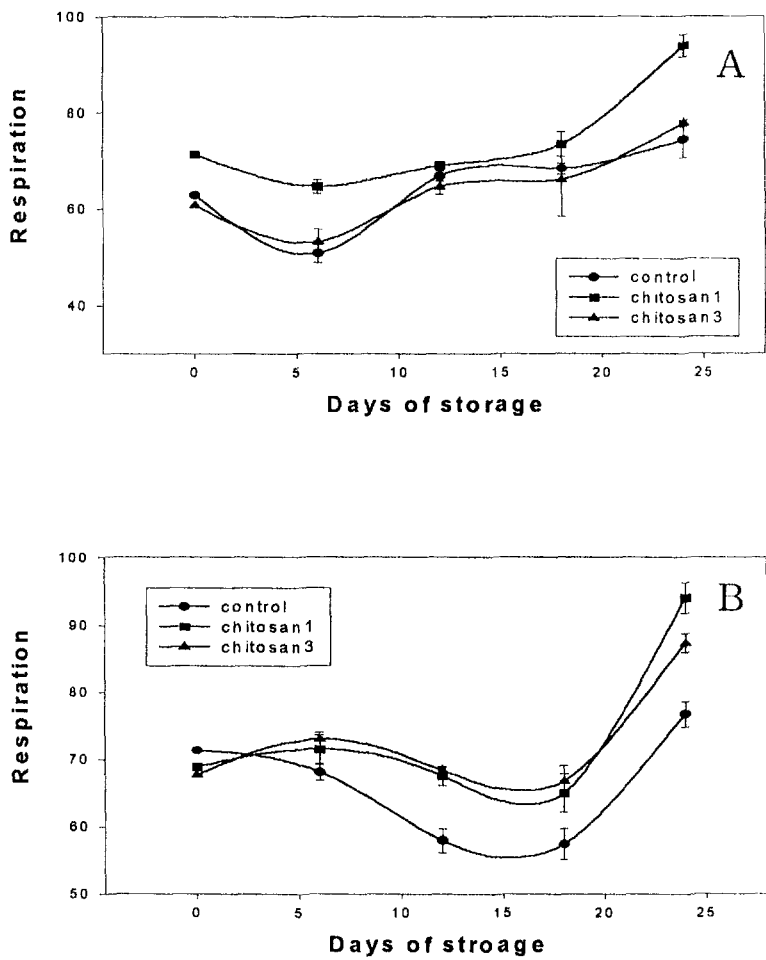


Fig. 11. Changes in respiration rate of pepper during storage at 8°C

Values are means of 3 replications \pm S.E.

A: Wrapping after chitosan treatment

B: No wrapping after chitosan treatment

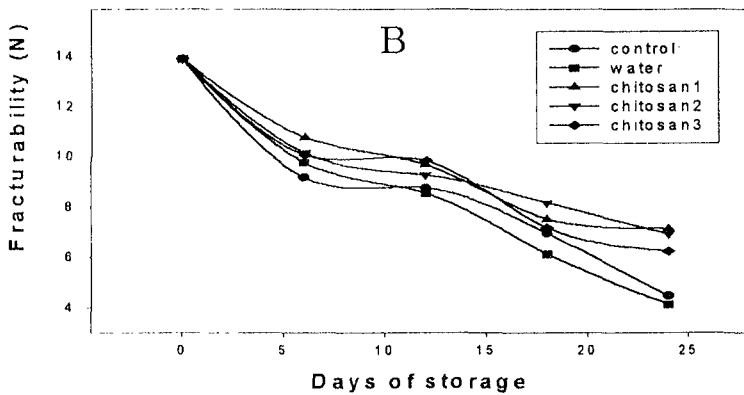
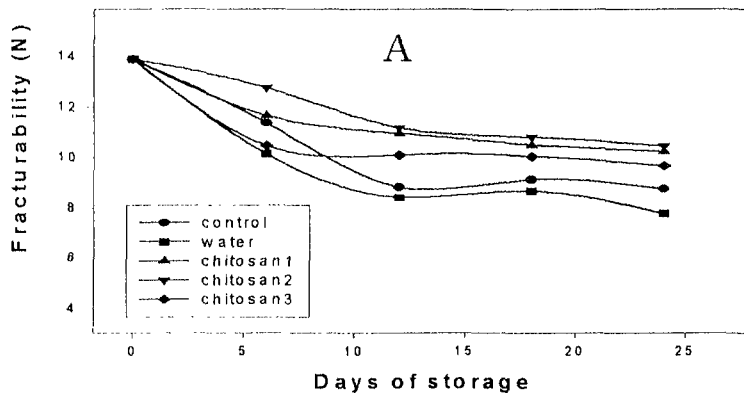


Fig. 12. Changes in fracturability(N) of pepper during storage at 8°C

A: Wrapping after chitosan treatment

B: No wrapping after chitosan treatment

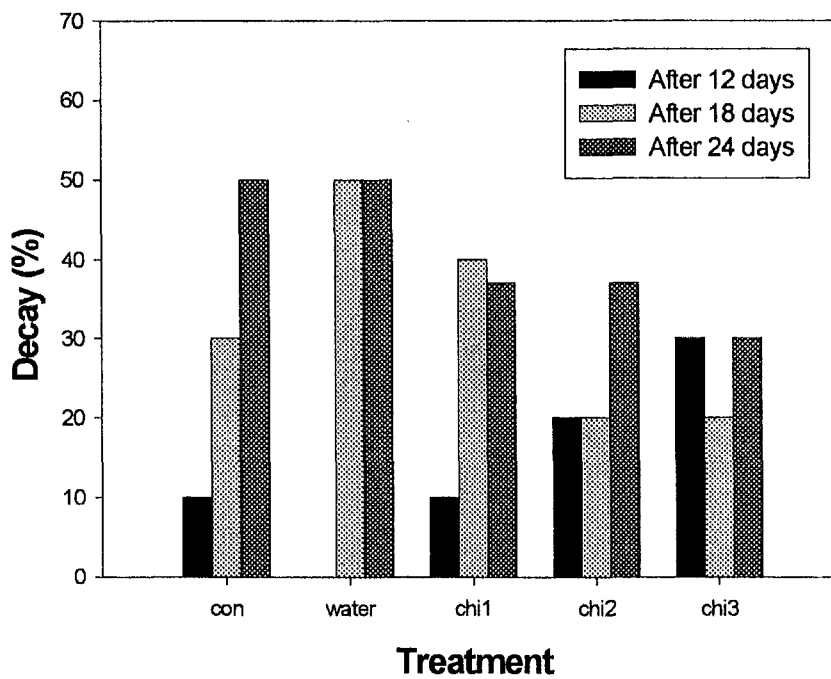


Fig. 13. Incidence of decay in pepper during storage at 8°C.

The samples were wrapped with PE film after treatment of various coating materials

6) 꼭지부분 갈변

Chitosan(50% 에탄올-acetone(1:4)) 처리구와 무처리구에서 갈변 범위를 1에서 5까지 index를 주어 관능평가를 수행하였다(Fig. 14). 포장 처리구에서 갈변은 저장 2주에 나타났으며 chitosan 처리구가 무처리구에 비해 높은 갈변 현상을 나타내었다. 50% acetone이 첨가된 chitosan은 빨리 건조되어 건조 중 수분감소는 줄일 수 있으나, 갈변방지에는 효과가 없었다.

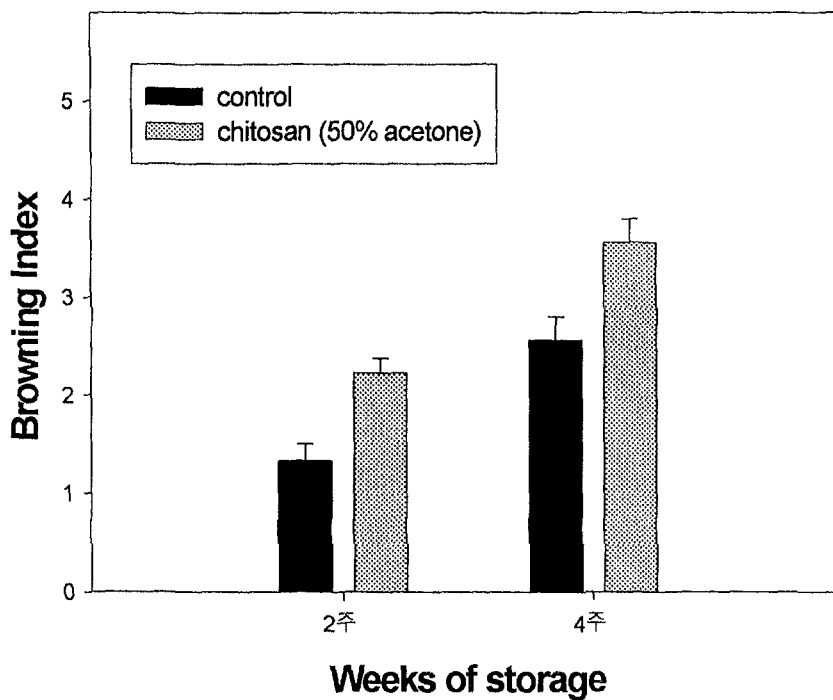


Fig. 14. The browning index in pepper during storage at 8°C.

The samples were wrapped with PE film after treatment of various coating materials. Values are means of 3 replications \pm S.E.

2. 깻잎(*Perilla frutescens* L.)

1) 무게감소

깻잎의 경우 PE film 포장 처리구와 무포장 처리구 모두에서 chitosan을 처리한 것보다 처리하지 않는 대조구가 무게감소율이 적었다 (Fig. 15). 엽면적이 상대적으로 큰 엽채류의 경우 chitosan coating에 의한 무게감소 억제보다 처리 후 건조 중 수분 손실로 인한 무게감소로 오히려 대조구보다 더 나쁜 효과를 나타내었다. 그러나 에탄올을 50% 첨가하였을 때는 현재까지의 data를 보면 무게감소를 막을 수가 있을 것으로 기대된다(data not shown).

2) 잎가장자리 시들음 현상 발생률

포장 처리구와 무포장 처리구 모두 대조구에서 잎가장자리 시들음 현상 발생률이 적었다(Fig. 16, 17). 이는 chitosan coating 후 건조 과정에서 많은 수분 손실이 있었기 때문이라 생각된다.

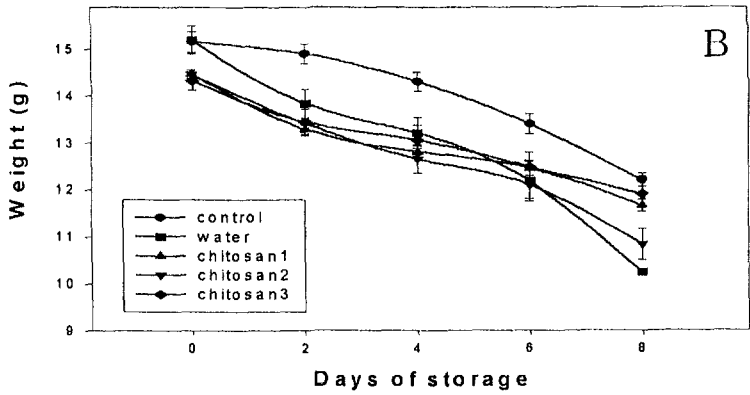
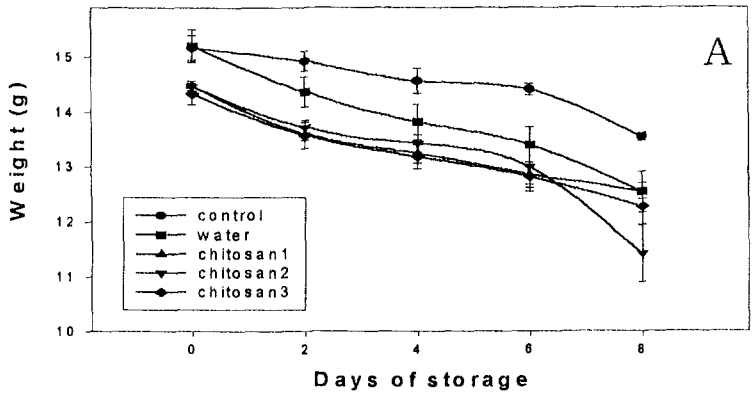


Fig. 15. Changes in weight loss of perilla leaf during storage at 8°C

Values are means of 3 replications \pm S.E.

A: Wrapping after chitosan treatment

B: No wrapping after chitosan treatment

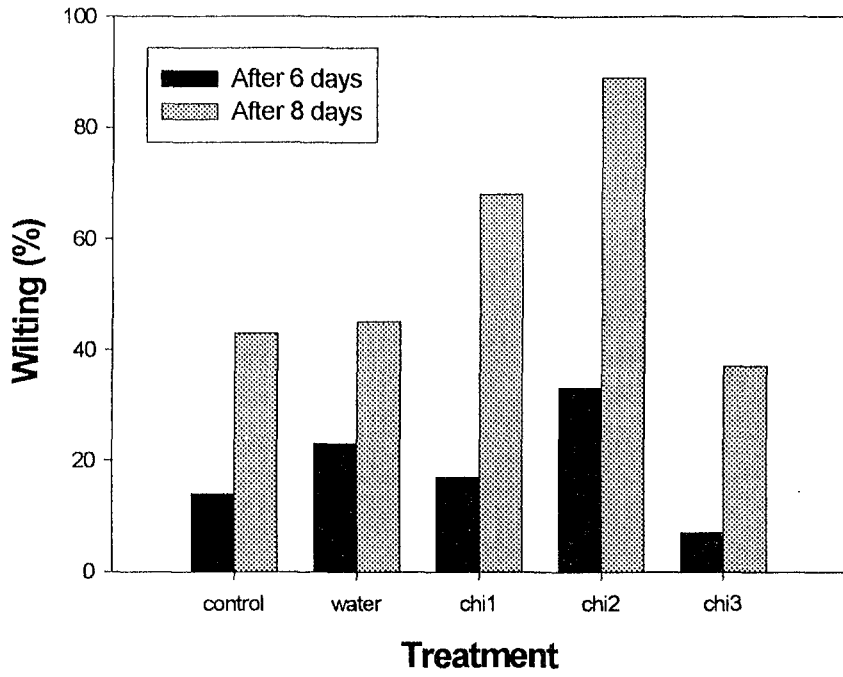


Fig. 16. Incidence of wilting in perilla leaf during storage at 8°C

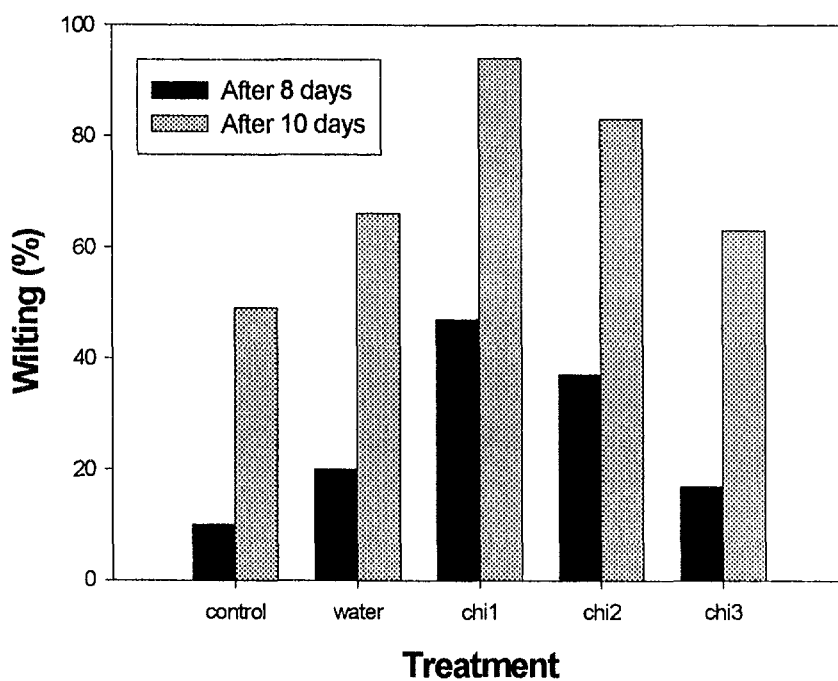


Fig. 17. Incidence of wilting in perilla leaf during storage at 8°C. The samples were wrapped with 0.03mm PE film after chitosan treatment

3. 상추(*Lactuca sativa* L.)

1) Chitosan 처리 후 관찰

수확하기 하루 전 오후에 각 농도별 chitosan과 shellac을 농업용 분무기를 이용하여 처리하였다. Shellac의 경우 상추잎 표면에 농약처럼 하얀 가루가 끼는 것을 볼수 있었다(Fig. 18). 농도별 chitosan coating 처리를 했을 때, chitosan을 처리하지 않은 상추보다 육안으로 보는 광택과 신선도가 훨씬 좋았으며, chitosan 농도별로는 고농도의 chitosan이 저농도 chitosan보다 좋았다(Fig. 19).

2) 색도

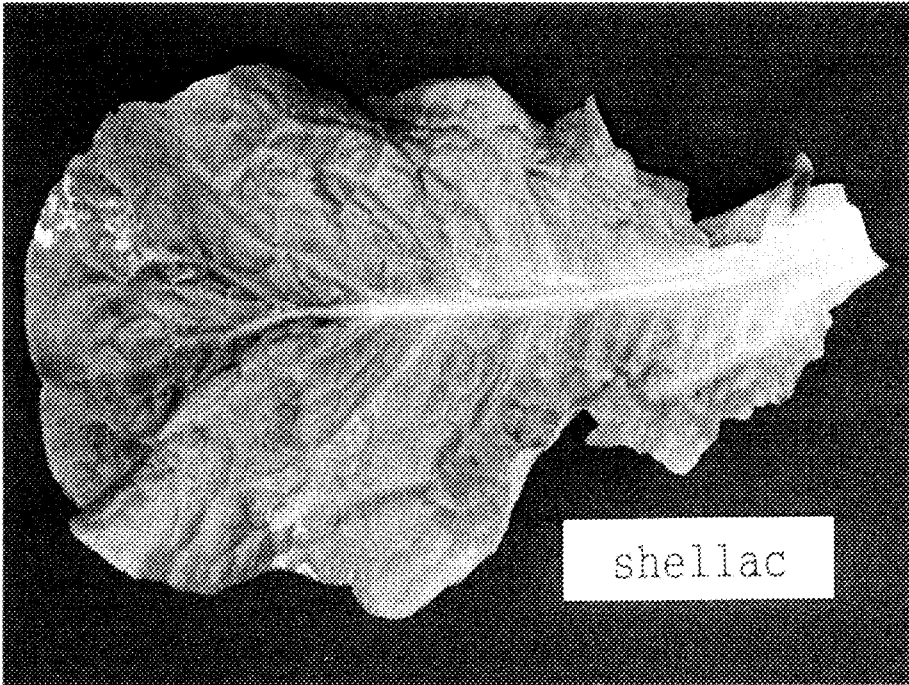
일반적으로 색도는 Hunter L(lightness), a(greenness-redness) 그리고 b(blueness-yellowness)로 표시하는데, 여기서 Hunter L값은 밝기와 관련이 있다. 예를들어 신선한 상추잎과 오래된 상추잎을 육안으로 보면, 신선한 상추잎이 더 진한 초록색을 띄는데, 색도계로 측정하면 더 낮은수치를 나타낸다. 무처리구와 비교를 해봤을 때, 육안으로 control이 더 연한 녹색을 띄었고, 이는 더 높은 L값 수치로 나타났다.

상추의 색 변화는 상추의 중간 위쪽 부분의 양옆의 'L'값과 'b'값을 Minolta Chromameter CR200 colorimeter로 측정하여 나타내었다(Fig. 20, 21). 'L'값과 'b'값의 경우 대조구는 저장기간이 늘어날수록 증가하였고, chitosan처리구는 대조구에 비해 그 변화가 적었다. 'L'값과 'b'값의 증가는 저장기간이 늘어나면서 chlorophyll의 분해로 인한 것으로 생각되며, chitosan처리가 무처리 대조구보다, 그리고 고농도의

chitosan이 저농도의 chitosan 보다 상품성이 훨씬 좋았다.

3) 꼭지부분 갈변

Chitosan(50% acetone) 처리구와 무처리구에서 갈변범위와 정도를 1에서 5까지 Index를 주어 관능평가를 수행하였다(Fig. 22). 상추잎 절단면 갈변은 chitosan을 처리한 것이 처리하지 않은것보다 더 많은 갈변률을 나타냈으며, chitosan coating에 의한 억제 효과보다 오히려 시각적 상품성 저하를 초래하는 결과를 가져왔다.



g. 18. Lettuce after treatment of shellac. Spray of shellac was carried out 1 day before harvest.

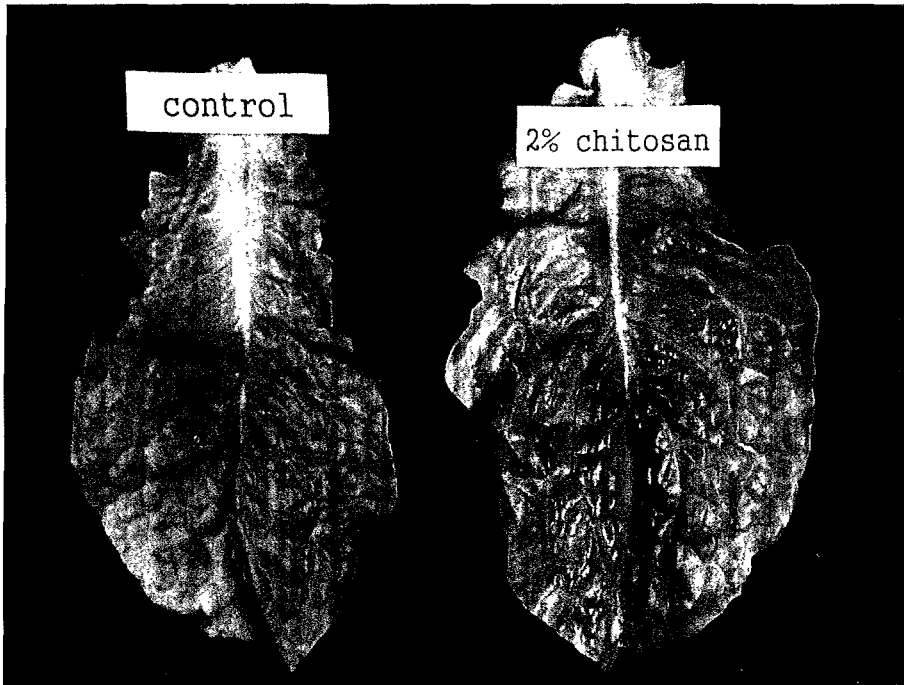


Fig. 19. Lettuce after treatment of chitosan(2%). Spray of chitosan was carried out 1 day before harvest.

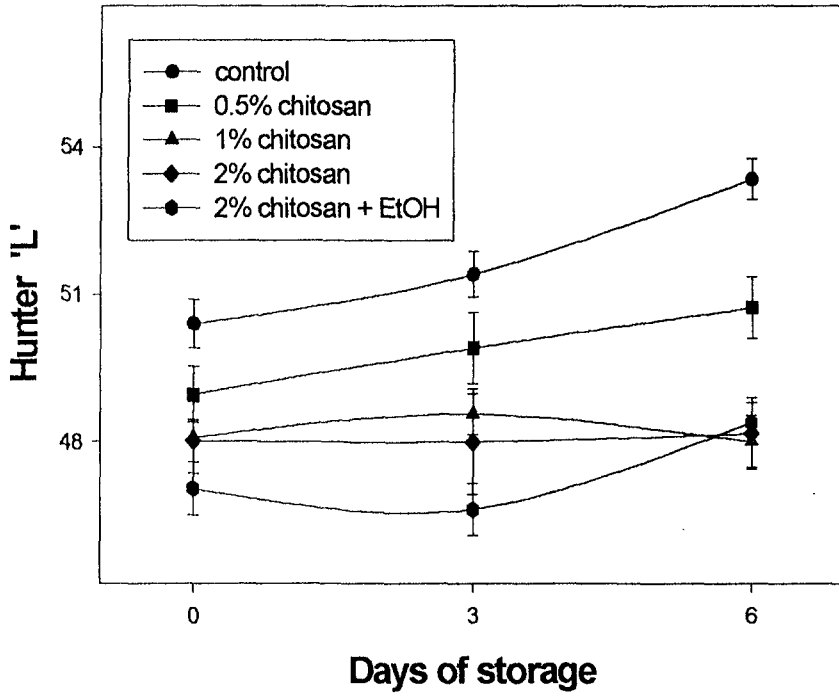


Fig. 20. Changes in Hunter 'L' value of lettuce during storage at 7°C

Values are means of 3 replications \pm S.E.

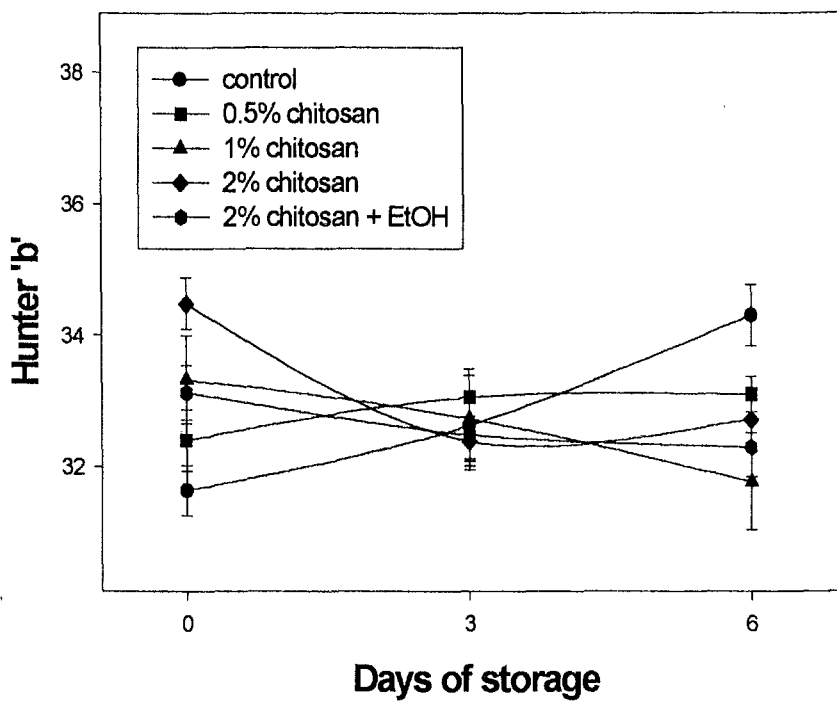


Fig. 21. Changes in Hunter 'b' value of lettuce during storage at 7°C

Values are means of 3 replications \pm S.E.

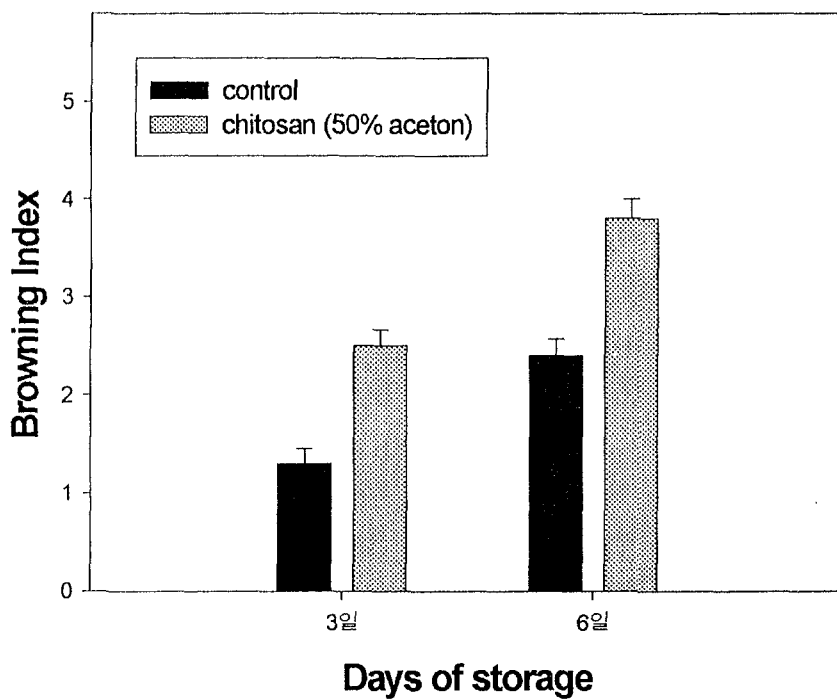


Fig. 22. The browning index of lettuce during storage at 7 °C. The samples were wrapped with PE film after chitosan treatment. Values are means of 3 replications \pm S.E.

4. 칸 마늘(*Allium sativum* L.)

1) 무게감소

칸 마늘의 저장 초 중량에 대한 저장 중의 감량분을 백분율로 나타내었다(Fig. 23). 대조구가 chitosan 처리구보다 무게손실이 많았으며, 농도가 높은 chitosan으로 coating한 것이 낮은 농도로 coating한 것보다 무게손실이 적었다.

2) 변색률

갈변된 칸 마늘의 개수를 %로 나타내었는데, 물로 coating한 것이 chitosan으로 coating한 것보다 더 많은 변색률을 나타내었다(Fig. 24).

각 chitosan 농도별 처리에서는 농도가 높은 것이 농도가 낮은 것보다 낮은 변색률을 나타내었다.

3) 부패율

곰팡이에 감염된 칸마늘의 개수를 %로 나타내었는데, 물처리구와 0.5%의 경우에는 비슷하게 나타난 반면에 1%와 2% 처리 구에서는 20~30%정도의 부패율이 감소함을 보여 주고 있다(Fig. 25).

4) 발근율

발근된 칸마늘의 개수를 %로 나타내었는데, 처리구가 모두 대조군 보다 발근율이 낮았으며 0.5% 와 1% chitosan으로 coating한 칸마늘은 50% 정도 낮아진 반면에(Fig. 26), 2%의 chitosan은 발근율이 90% 정도 물

처리구 보다 낮았다. 따라서 칸마늘의 상품성 저하의 한 요인이 되는 발근율을 억제시키는데 효과가 있었다.

5) 맹아율

맹아가 생긴 칸마늘의 개수를 %로 나타내었는데, 발근율과 비슷한 양상을 보였지만, 1% 와 2% 처리구 사이에서는 큰 차이가 없었으며, 이 때에 발근율 저하는 물 처리구에 비하여 60% 정도 되었다(Fig. 27).

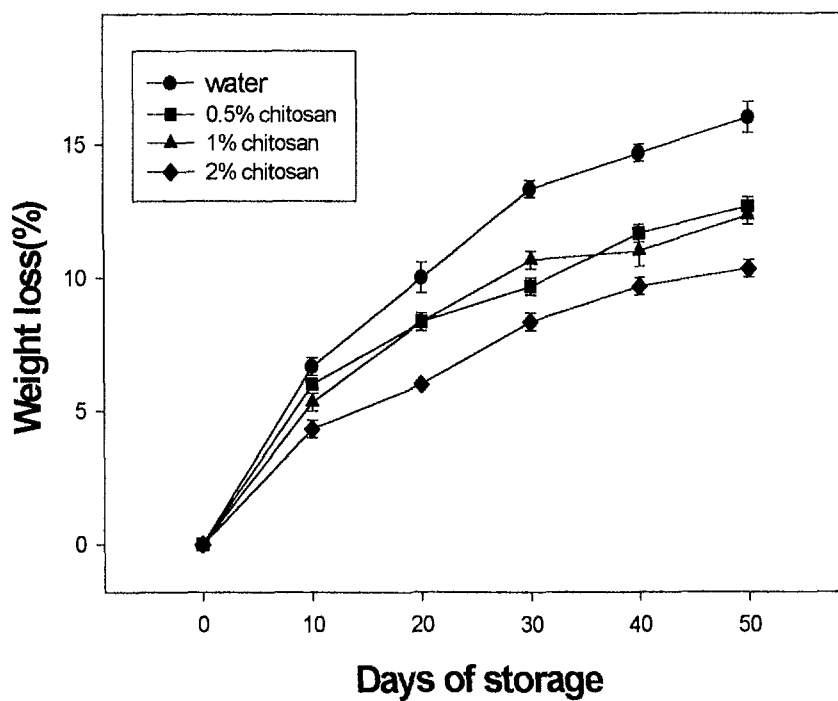


Fig. 23. Changes in weight loss of garlic during storage at 5°C. Values are means of 3 replications \pm S.E.

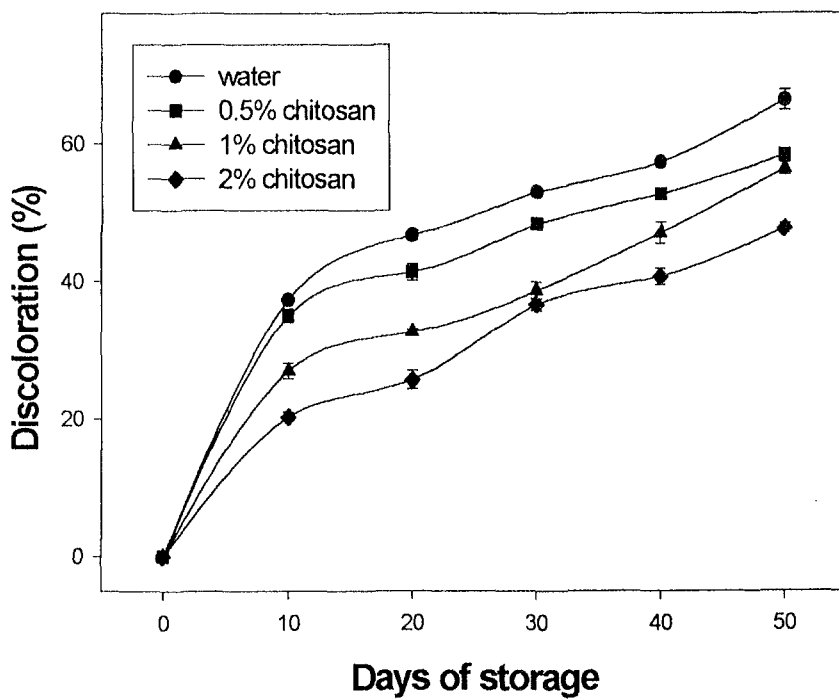


Fig. 24. Changes in color of garlic during storage at 5°C. Values are means of 3 replications \pm S.E.

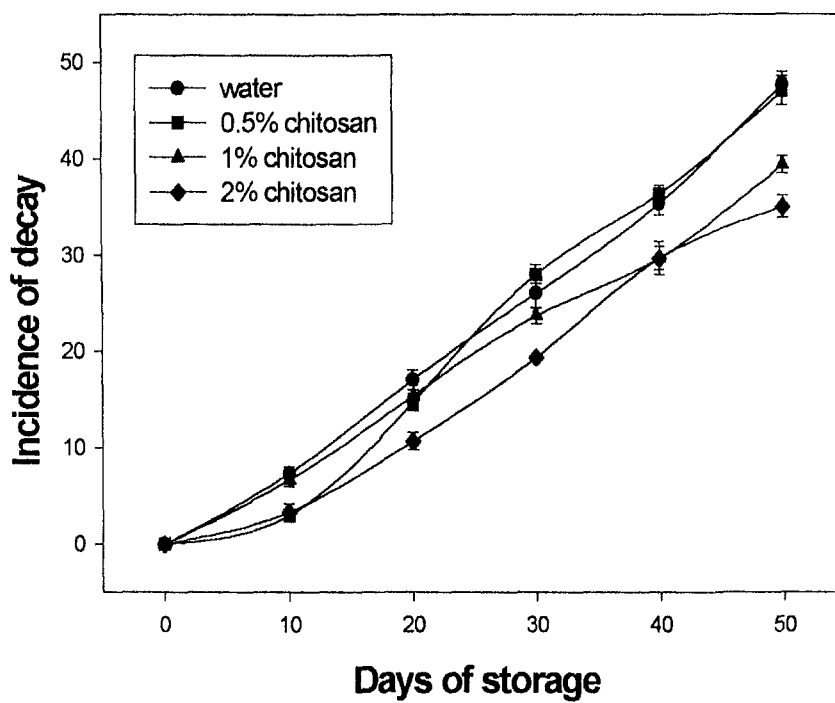


Fig. 25. Incidence of decay of garlic during storage at 5°C. Values are means of 3 replications \pm S.E.

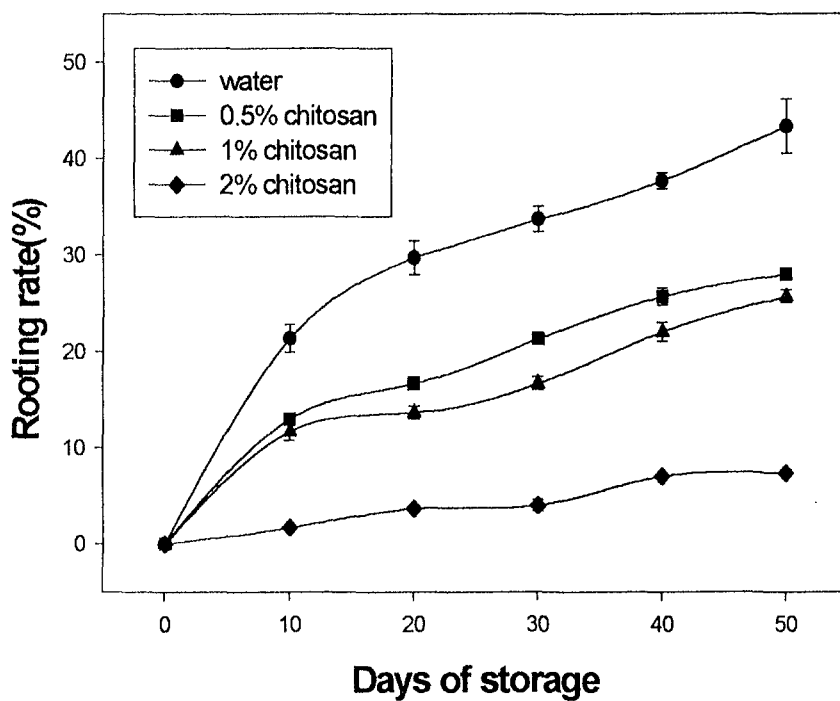


Fig. 26. Incidence of rooting of garlic during storage at 5°C. Values are means of 3 replications \pm S.E.

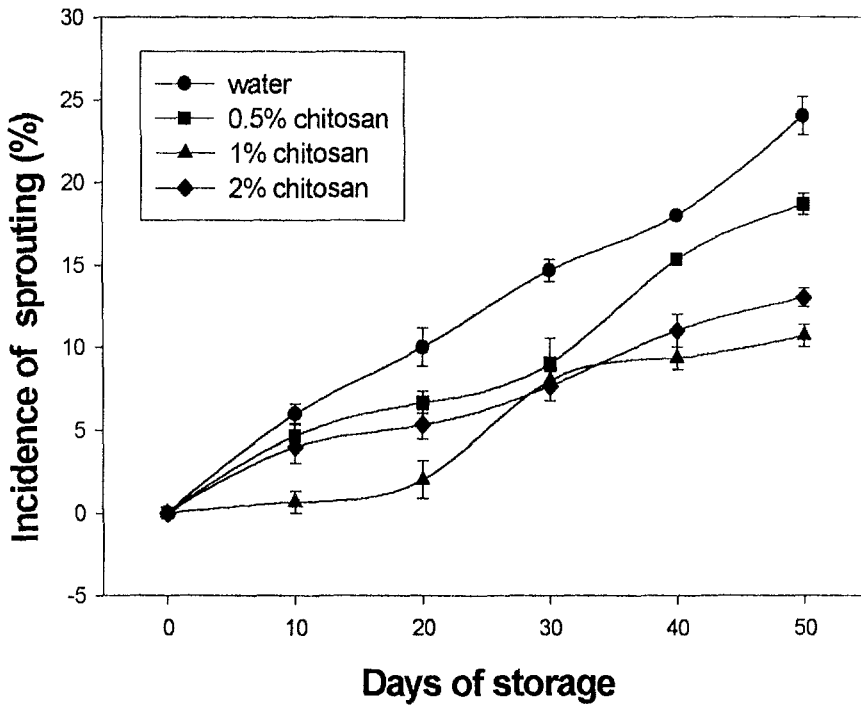


Fig. 27. Incidence of rooting of garlic during storage at 5°C. Values are means of 3 replications \pm S.E.

5. 당근(*Daucus carrota* L.)

절단한 당근에 있어서 표면이 하얗게 변하는 것은 상품성과 밀접한 관련이 있다. 각 처리구당 10개의 sample을 취해 Minolta Chromameter CR200 colorimeter를 이용하여 측정하였다(Fig. 28, 29). 'L'값과 'b'값의 경우 시간이 경과됨에 따라 증가하였는데, 이는 당근을 절단했을 때 시간이 지나면서 절단부위가 하얗게 됨으로써 L값의 증가요인이 되었다.

처리구에서의 L 값의 증가가 비처리구보다 낮았으며 chitosan 의 농도가 2%에서는 10% 정도 향상되었다.

a값이 관련되는 예로 당근이나 토마토를 들 수가 있는데, 토마토 같은 경우에는 수확하기 전 초록색 chlorophyll이 노화가 진행됨에 따라 분해되어 토마토의 붉은 색을 나타내는 색소인 anthocyanin이 증가한다. 토마토의 경우에는 b값보다는 a값의 변화로 노화정도를 해석할 수 있다. 당근 또한 수확 후 시간이 지날수록 붉은 색이 진해지는데 이는 chlorophyll이 분해되어 당근의 붉은 색을 나타내는 색소인 carotenoid가 증가하기 때문이다.

'L'값과 의 'b'값의 경우 저장초기에 chitosan 처리가 효과가 있었다.

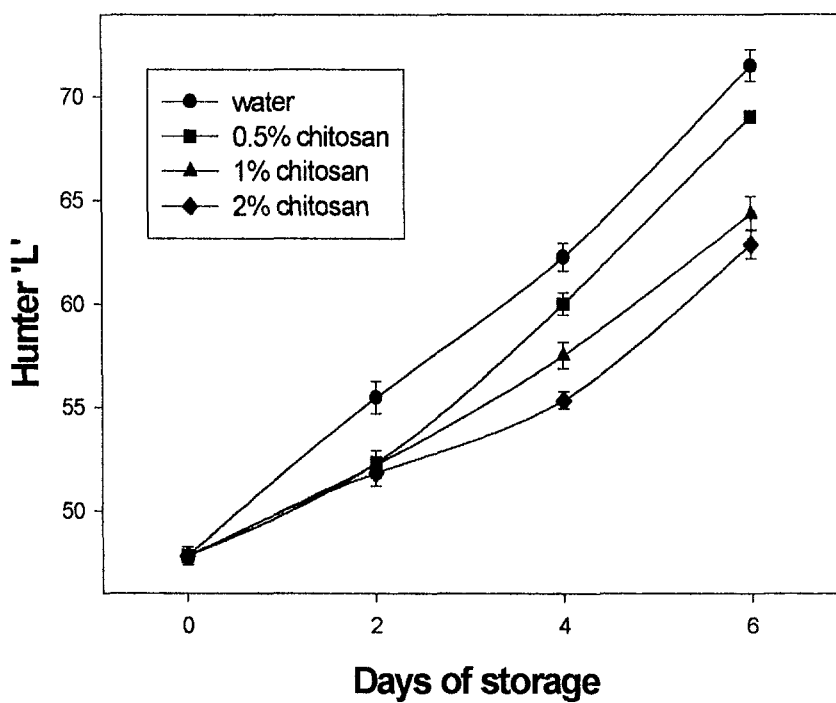


Fig. 28. Changes in Hunter 'L' value of carrot during storage at 7°C

Values are means of 3 replications \pm S.E.

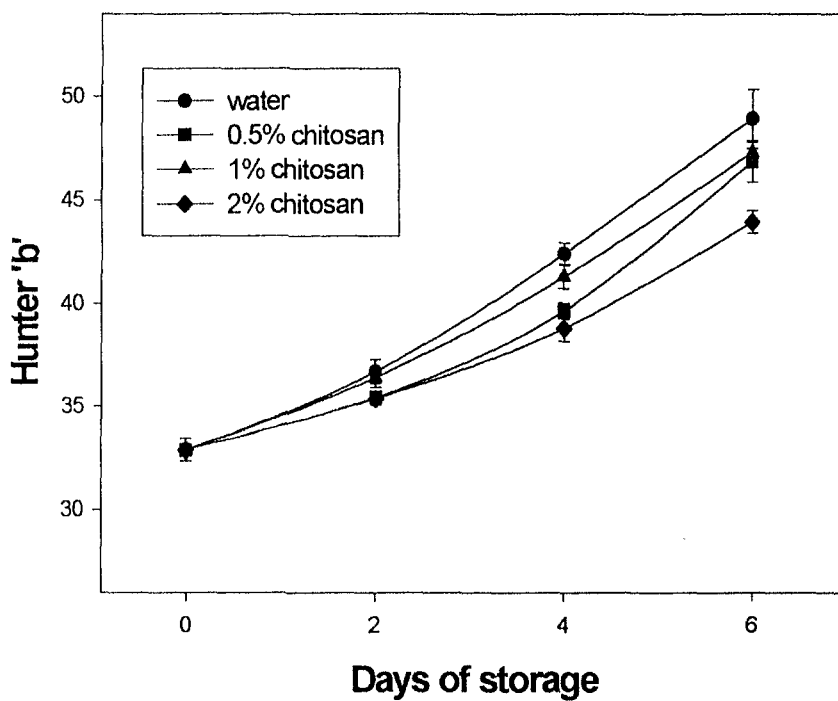


Fig. 29. Changes in Hunter 'b' value of carrot during storage at 7°C

Values are means of 3 replications \pm S.E.

제 4 장 참고문헌

1. Andini, S., L. Ferrara, G. Maglio, and R. Palumbo (1988) *Makromol. Chem. Rap. Commun.*, 9, 119
2. Arai K, Kinumaki T and Fugita T : Toxicity of chitosan. *Bull Tokai Reg Fish Res Lab.* (1968) 56 86-94,
3. Baker, S.A., A.B. Foster, M. Stacey, and J.M. Webber : Amino-sugars and related compounds. Part IV. Isolation and properties of oligosaccharides obtained by controlled fragmentation of chitin. (1958) *J. Chem. Soc.* 2218-2227
4. 김세권, 수산가공폐기물의 활용방안 (1995) 식품공업 9월호, p7-14
5. Feng, X. M., C. D. Xiong, L. M. Cheng, and R.P. Xu (1990) *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 28, 411
6. Hackman, R.H. (1954) *Aust. J. Biol. Sci.*, 7, 168
7. Hirano, S.: Production and application of chitin and chitosan in Japan, in "Chitin and Chitosan", eds., G. Skjak-Break, T. Anthonsen, P. Sandford, Elsevier (1989) pp37-43.
8. Hirano, S., H. Inui, T. Mikami, Y. Ishigami, H. Hisamori : (1991) *Agric. Biol. Chem.*, 55, 2627-2628
9. Hirano, S., H. Kaneko, M. Kitagawa: (1991). *Agric. Biol. Chem.*, 55, 1683-1684
10. Hirano, S., K. Hayashi, K. Hirochi : Some *N*-acyl derivatives of *O*-carboxymethylchitosan. (1992) *Carbohydr. Res.*, 225, 175-178 13.

- Muzzarelli, R. : in Chitin, Pergamon Press, Oxford (1977), p.85
11. Otakara, A. and M. Yafuki : Chitin and Chitosan : An Experimental Manual. Chapter 2, 3, and 4., 技報堂出版, Tokyo (1991)
 12. Terbojevich, M., A. Cosani, and C. Canaro, in "Chitin and Chitosan" Proceedings of the 4th International conference on Chitin and Chitosan, Trondheim, Norway, August (1988) p4072.
 13. Natural chelating polymers : alginic acid, chitin and chitosan (1973) R.A.A. Muzzarelli, Pergamon Press, Oxford
 14. Proceedings of the first international conference on chitin/chitosan. (1978) R.A.A. Muzzarelli and E.R. Parizer (ed) MIT Sea Grant report MITSG78-7, MIT Press
 15. Chitin, chitosan and related enzymes (1984) J.P. Zikakis (ed), Academic Press, New York 165.
 16. 別冊 フトケ三カル, キチン/キトサンの科學 (1987) 食品化學新聞社
 17. 김광옥, 문형아, 전동원(1995). 한국식품과학회지. 27, 420-425
 18. Chitin Source Book : A guide to the research literature (1989) E.R. Pariser and Donald P. Rombardi, John Wiley & Sons
 19. 김세권, 키틴, 키토산 및 그유도체의 제조기술과 개발동향 (1990) 식품공업 10월호, p63-73
 20. 김세권, 키틴, 키토산 및 그유도체의 제조기술과 개발동향 (1991) 식품공업 3월호, p37-44
 21. Advances in Chitin and Chitosan (1992) C.J. Brice, P.A. Sanford and J.P. Zikakis (ed), Elsevier Applied Science, London

22. 第六回 キチン・キトサン・シンポジウム (1992) キチン・キトサン研究会,
仙台市民會館, 仙台市 日本
23. Beom-Ku Han, Hee-Young Park, Su-Il Kim, Woo-Jin Lee, In-Ho Park and
Do-Hyun Jo, "Characterization of a chitinolytic enzyme from rice (*Oryza
sativum* L) bran" (1998) Eds. A. Domard, G.A.F.Roberts and K.M. Varum
Advances in Chitin Sciences, Vol. 2, 725-732
24. Beom-Ku Han, Woo-Jin Lee and Do-Hyun Jo (1997) Biotechnology
Letters, 19(10), 981-984
25. 이우진, 한범구, 박인호, 박승현, 오훈일, 조도현 (1995) 한국식품과학회
지, 27(6), 997-1002
26. 한범구, 유탁, 이우진, 박인호, 조도현 (1996) 한국농화학회
지, 39(6), 466-471
27. 한범구, 이우진, 조도현 (1997) 한국농화학회지, 40(2), 95-100.
28. 손유미, 김광옥, 전동원, 경규황 (1996) 한국식품과학회지, 28, 888-896
29. 박노동, 조유영, 이현철, 조종수, 조도현 (1998) Kor. J. Appl. Microbiol.
Biotechnol., 26(4), 345-351
30. 한범구, 이우진, 조도현 (1998) 한국 키틴 키토산 연구회지, 3(3), 228-232
31. 한범구, 김정근, 백제현 이우진, 윤경한, 주동표, 조도현 (1998) 한국 키틴
키토산 연구회지, 3(4), 323-326
32. 김세권 (1998) 키틴, 키토산의 안전성 및 식품공업에의 이용. 식품공업,
143, 11-37
33. Goosen, M.A.F. (1997) Application of chitin and chitosan. Technomic
Publishing Company. Inc., USA.

34. El Ghaouth A., Arul, J., Ponnampalam, R. and Boulet M. (1991) *J. Food Sci.*, 56, 1618-16
35. Thomposon A. K.(1996) *Postharvest Technology of Fruit and Vegetables*, Black-Well Wissenschafts-Verlag GmbH, Berlin, Germany
35. El Ghaouth, A., Arul, J. and Ponnampalam (1991) *J. Food Proc. Preserv.* 15, 359-368
36. Hayes, E.R., Davies, D.H., & Munroe, V.G.(1978). Organic acid solvent systems for chitosan. In R.A.A. Muzzarelli & E.R. Pariser. *Proceedings of the 1st International Conference on Chitin and Chitosan* (pp.103-106) MIT Sea Grant Report, MITSG78-7
37. Muzzarelli, R.A.A.(1989) Amphoteric derivatives of chitosan and their biological significance. In R.Skjak-Braek, T. Anthosen & P. Sanford. *Chitin and Chitosan.* (pp.87-99) Elsevier Science Publishers Ltd
38. Lee, V.F.P. (1974) *Solution and shear-properties of chitin and chitosan*, Thesis, University of Michigan (USA)
39. Moorjani, M.N., Khasim, D.I., Rajalakshmi, S., Puttarajappa, P., & Amla, B.L.(1978). Chitosan of high viscosity and protein as a valuable by-product from squilla. In R.A.A. Muzzarelli & E.R. Pariser, *Proceedings of the 1st International Conference on Chitin and Chitosan* , (pp210-216) MIT Sea Grant Report MITSG78-7
40. Rinaudo, M., & Domard, A. (1989). *Solution propertied of chitosan*. In R.Skjak-Braek, T. Anthosen & P. Sanford. *Chitin and Chitosan.* (pp.71-86) Elsevier Science Publishers Ltd.

41. Terayama, H.(1951).Method of colloid trtration (A new titration between polymer ions) *Journal of Polymer Sciences.*, 8, 243-253
42. Thompson A.K. Postharvest technololgy of fruit and vegetables Blackwell Science, 1995
43. DKS International, inc. DK Ester Sucrose fatty acid ester