

# 甲殼類 表皮中の Chitin質의 性質과 活用

朴 來 正

〈弘益大 敎授〉

## 1. 序 論

Chitin質은 無脊椎動物과 原生植物 中에 널리 분포되어 있는 物質로서 Amino Sugar를 가장 풍부하게 含有하고 있는 多糖類의 일종이다. 이 成分은 甲殼類나 昆蟲 또는 일부 곰팡이의 外皮의 主成分으로서 여러가지 다른 成分과 結合하여 복잡한 系를 이루고 있다.

일반적으로 Chitin은 蛋白質과의 複合體로 이루어져 있어서 表 1(1)에서 볼 수 있는 바와같이 거미類, 昆蟲類, 鞘翅類에 있어서는 Chitin보다 蛋白質의 含量이 훨씬 많으나 甲殼類에서는 蛋白質의 量은 적고 Chitin의 양이 현저하게 많은 것을 볼 수 있다.

특히 甲殼類의 外皮에는 蛋白質이외에도 상당부분의 炭酸칼슘을 함유하고 있다. 原生植

表 1. 節足動物 表皮中の Chitin과 蛋白質 含量의 比率 (%)

動 物	Chitin	蛋白質
거미類 (거미)	38.2	61.8
昆蟲類 (메뚜기)	23.7	76.3
鞘翅類 (물방개)	37.4	62.6
甲殼類 (게)	71.4	13.3

物로서 곰팡이중의 Chitin은 다른 소량의 細

胞벽 물질과 결합된 상태로 존재한다.

Chitin의 不溶性 때문에 天然物質로부터 分離하기 위해서는 강력한 藥品을 처리하여야 되고 그렇게 하므로서 Chitin이 分解를 일으키게 된다. 따라서 Chitin을 순수한 分解되지 않은 상태의 多糖類로서 얻는다는 것은 거의 불가능하다. 그렇기 때문에 Richards(2)는 Chitin은 “天然化學物質”이 아니라 여러가지 複合體의 分解產物이라고 주장하였다.

## 2. Chitin의 性質

Chitin은 물, 묽은 酸, 묽은 알카리나 진한 알카리, 알코올 및 다른 有機溶媒에 不溶性이다. 이것은 진한 鹽酸, 진한 黃酸, 78~97% 燐酸, 또는 無水포름酸에 녹는다. 이들 진한 酸에 녹을 때는 약간의 分解가 일어나나 포름酸(Formic acid)에 있어서는 불분명하다.

예를들면 진한 鹽酸에 Chitin을 녹이면 glycoside 結合의 加水分解가 바로 일어나고 천천히 acetyl기가 제거된다. 이때 旋光度가  $[\alpha]_D^{20} = -14^\circ$ 이던 것이  $+56^\circ$ 로 변하고 이것은  $\beta$ -D結合이라는 것을 보여준다. (3)

Chitin은 액체 암모니아에 잘 녹지 않고

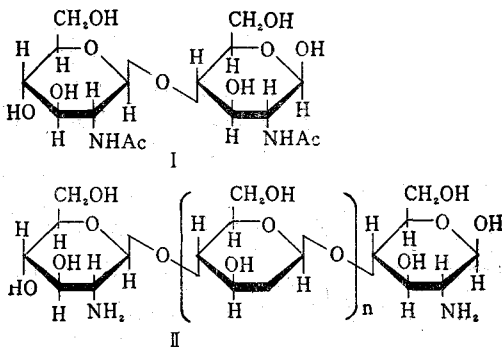
Schweizer's Cuprammonia 試藥에도 녹지 않는다.

Chitin을 뜨거운 진한 일부의 中性鹽 水溶液 예를들면 LiCNS 水溶液에 分散시키면 콜로이드 溶液이 만들어 진다. (4) 이 溶液을 알코올이나 아세톤으로 희석하면 Chitin이 沈澱된다. Lithium thiocyanate 溶液에 녹인 후 수개월이 지난후에 再生하였을 때 加水分解되지 않는 것을 관찰하였다.

### 3. Chitin의 組成과 構造

#### A. 分解研究

Chitin을 약하게 加水分解하면 2-acetamido-2-deoxy-D-glucose單位가 分解生成物로 나오는 것을 보아서 이것이 Chitin의 基本單位일 것으로 본다. (5) 또 加水分解 產物中 二糖類, 三糖類 등 同族系列의 多糖類들이 檢出된다. 二糖類의 경우 이것을 命名하기 위해서는 2-acetamido-4-O-(2-acetamido-2-deoxy-β-D-gluopyranosyl)-2-deoxy-D-glucose라고 하여야 하는데 이것은 너무 복잡하므로 N,N'-diacetylchitobiose로 하는 것이 더 높은 同族系列이나 치환되지 않은 多糖類를 命名하는데 편리하다. (6)



Chitosaccharide는 그림 II와 같이 표시할 수가 있고 n=0일 때는 Chitobiose, n=2일 때는 Chitotetrose 등으로 표시할 수 있다.

Chitin Saccharide를 녹이는데 진한 酸이 사용되므로 가수분해 정도를 調節할 수가 없다. 그러나 Chitosan(de-N-acetylated Chitin)은 水溶性이고 加水分解가 조절된다. 이온교환 Chromatography를 사용하여 Chitosan 加水分解產物을 分離하였을 때 적어도 5개의 糖이 分離되는데 그중 2-amino-2-deoxy-D-glucose 와 Chitoliose가 포함된다. (7)

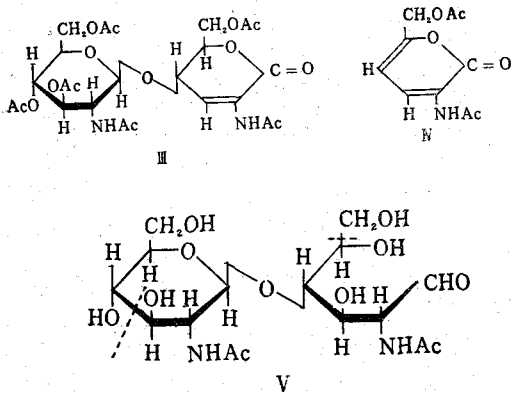
Snail Chitinase와 같은 酵素로 Chitin을 加水分解하면 그 產物로서 2-acetamido-2-deoxy-D-glucose가 대부분이고 미량의 2-amnio-2-deoxy-D-glucose가 분리된다. 또 이 Chitinase에 의해서 分解된 中間산물들은 순수한 tri-, tetra-saccharide와 동시에 mono-, di-saccharide 만이었다. 만일 Chitin과 Chitodextrin이 random하게 분해된다고 가정하면 Chitin 加水分解產物에 高多糖類가 없다는 것은 酵素의 공격은 分子의 말단부분에서만 일어난다고 볼 수 있다. (8)

이와같이 酸 및 酵素的 分解研究 結果로부터 綜合하면 Chitin은 2-acetamido-2-deoxy-D-glucose基로 構成된 均一한 polymer라는 것을 알 수 있고 2-actamido-2-deoxy-β-D-glucosidase로서의 Chitinase의 특이성으로부터 glycoside 結合은 β-D 특성이란 것이 분명하다.

#### B. Chitin糖의 構造

Chitin 二炭糖을 acetylation한 결과 octa-acetate를 얻었고 이로부터 두개의 N-acetyl基와 6개의 O-acetyl基를 含有한다는 것을 알았다. O-acetyl基를 Saponify하는데 필요한 양 보다 많은 alkali 존재하에서 I<sub>2</sub>로 酸化시키면 octaacetate di-N-acetyl aldobionic acid를 생성하고 이것을 加水分解하면 2-amino-2-deoxy-D-glucose 2-amino-2-deoxy-D-gluconic acid를 생성한다. 그러므로 二

炭糖은 하나의 free aldehyde基를 가져야 한다. 그 酸을 acetic anhydride와 sodium acetate로 처리하면 C2와 C3에 二重結合을 갖는 不飽和 化合物 III을 갖는다. 같은 조건 하에서 2-amino-2-deoxy-D-gluconic acid는 不飽和 化合物 IV를 生成한다. 이것은 C2와 C3 사이 또 C4와 C5 사이에 二重結合을 갖는다. Pyranoid ring의 존재를 가정하면 二炭糖의 還元型의 C4가 glycoside 結合地點이라는 것을 나타내 준다. (9)



di-N-acetylchitobiose는 1몰당 periodate 1몰을 매우 빠른 시간(약 4ha) 소모하고 5일 동안에 다시 1몰이 소모되면서 1몰의 Formaldehyde를 생성한다. 처음은 二炭糖 V의 非還元基가 공격당하고 둘째번은 還元基의 aldehydo型의 말단 結合이 공격된다고 알려져 있다. (6)

둘째번 酸化의 느린 速度는 pyranose형과 平衡狀態에 있는 aldehydo型의 적은 양이 존재하기 때문이다. 이와 같은 酸化 形態는 還元된 (1-4)-結合된 二炭糖의 acyclic moiety에 대한 기대되는 빠른 초기 공격으로 해서 일어난다.

Morgan-Elson Test (10)에서 2-acetamido sugar에 의해 생성되는 색의 강도는 3-, 4-, 또는 6-hydroxyl基의 치환에 의해서 크게 영향을 받는다. 특히 C4에서의 置換은 amino糖

誘導體의 furanose型의 形成을 방해하므로써 그 反應의 감응도를 크게 제거할 수 있다. 이와 같은 사실은 환원기가 C4를 통하여 결합되었다는 것을 나타내 주고 있다.

#### 4. Chitin의 誘導體

Chitin의 중요한 誘導體로서는 acetate(11), nitrate(12), sulfate(13), methyl ether(14), alkali chitin(15) 등이 있다 Cellulose를 acetyl化 하는 acetic anhydride-acetic acid-Sulfuric acid溶液은 이 多糖類가 溶媒中에서 평온하지 않기 때문에 적용할 수가 없다. acetic anhydride를 통하여 건조 HCl 가스를 통과하여 처리하면 완전히 acetyl化된 物質(糖單位當 2.99 acetyl基)이 얻어진다. 이 acetate는 formic acid와 50% resorcinol 溶液에 可溶性이나 다른 有機溶媒에는 녹지 않는다.

Cellulose를 nitro化하는 混酸은 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>가 Chitin을 강력하게 分解하므로 Chitin을 nitro化하는 데에는 부적당하다. 그러나 진한 窒酸을 사용하여 녹이고 1~2시간 후 稀釋시키면 Chitin nitrate가 제조된다.

그 生成物은 formic acid에 部分的으로 可溶性이고 물로 沈澱시킬 수 있다. 일반적으로 nitro化物은 안정하다.

Sulfate化 시약으로서는 1,2-dichloroethane과 Chlorosulfonic acid를 사용한다. 이 Sulfate diester는 合成 血液 抗凝劑로서 사용되고 있다.

methyl ether는 진한 alkali를 사용하고 맹렬히 교반하고 미리 HCl로 팽윤시킴으로서 얻어진다. 이것은 formic acid에 녹고 acetic acid에 부분적으로 녹으나 다른 有機溶媒에는 不溶性이다.

alkali chitin은 50% NaOH 水溶液에 25°C에서 2시간 反應시키면 얻어지고 여기에 CS<sub>2</sub>를 처리하면 Chitin xanthate가 된다. 이것을 다

시 酸性化하면 Chitin이 재생된다. NaOH alkali chitin 溶液을 33°C에서 ethylene oxide로 처리하면 6-o-(2-hydroxy-ethyl) chitin이 生成된다.

Chitosan(16)은 高溫에서 溶融이나 溶液上에서 진한 alkali를 처리하면 정도가 다른 deacetylation과 degradation이 일어나 Chitosan이 된다. 이 Chitosan은 하나의 순수한 物質이 아니라 deacetyl화된 生成物의 集合體이다.

### 5. Chitin質의 活用(17)

Chitosan은 凝固劑로서의 효과가 커서 흙탕물에 몇방울 떨어 뜨리면 순간적으로 淸澄하게 하는 효과가 있다는 것이 알려져 있다. 이 응고시키는 특성을 이용하여 일부 소규모의 下水處理場에서 汚泥沈降劑로서 이용되고 있다. 특히 이 Chitosan은 또한 重金屬을 吸着시키는 성질이 있어 重金屬을 含有하는 폐수 처리에도 이용될 수가 있다.

Chitosan은 baby food의 첨가제나 食品增量劑로서 사용될 수 있고 安定한 gel을 만들거나 과일 주스의 冷凍安靜劑로서 사용될 수도 있다.

製紙時 Chitosan을 첨가하면 섬유강도를 높여주고 특히 이것을 첨가하여 만든 종이는 젖은 상태에서의 강도가 크기 때문에 종이 Bag이나 타올, 종이 기저귀 등을 만드는 데 사용될 수 있다.

특히 外傷藥에 Chitin을 혼합하여 사용하면 상처의 아무는 것을 현저하게 향상시키고 오랫동안 낫지 않는 放射線에 의한 腫瘍을 수주일 내에 낫도록 한다는 보고가 있다. 오랫동안 낫지 않는 습진에도 좋은 효과가 있으며 수술후 상처에 Chitin을 첨가한 가루약을 발랐을 때 보통 약만 발랐을 때 보다 거의 2배나 빨리 아문다는 것이 알려져 있다.

또한 Chitin으로 合成纖維를 만들어 화상과 같이 넓은 상처면적을 덮도록 함으로서 상처를 보호함과 아울러 낫는 속도를 증가시킬 수가 있다고 한다.

우리나라에서 잡아 들이는 총 甲殼類의 量은 近海에서 51,380%, 遠洋에서 2,170%으로 합하여 53,550%이 되므로 이들 甲殼類의 加工過程에서 상당량의 廢楨질이 나올 것이고, 이 廢楨질을 수집 處理하여 醫藥用, 食品添加劑, 特殊製紙, 廢水處理 沈澱劑 등을 생산할 수 있으리라고 생각된다.

### 參 考 文 獻

- 1) M. Lafon, Ann. Sci. Nat. Zool. et biol. animale, [11] 5, 113 (1943).
- 2) A.G. Richards, "The Integument of Arthropods," University of Minnesota press, Minneapolis, Minn., 1951.
- 3) G.L. Clark and A.F. Smith, J. phys. Chem., 40, 863(1936).
- 4) P.P. Von Weimarn, Ind. Eng. Chem., 19, 109(1927).
- 5) S. Fränkel and A. Kelly, Monatsh., 23, 123 (1902); J. Chem. Soc., Abstracts, 82(I), 479 (1902).
- 6) S.A. Barker, A.B. Foster, M. Stacey and J.M. Webber, Chem. & Ind. (London), 208 (1957).
- 7) F. Zilliken, G.A. Braun, C.S. Rose and P. György, J. Am. Chem. Soc., 77, 1296 (1955).
- 8) R.H. Hackman, Australian J. Biol. Sci., 7, 168(1954).
- 9) M. Bergmann, L. Zervas and E. Silberkweit, Ber., 64, 2436(1931).
- 10) D. Aminoff, W.T.J. Morgan and W.M. Watkins, Biochem. J., 51, 379(1952).
- 11) P. Scharigin and E. Hait, Ber., 68, 971 (1935)
- 12) G.L. Clark and A.F. Smith, J. Phys. Chem., 40, 863(1936).
- 13) S. Bergshtröm, J. physiol. Chem., 238, 163 (1936).
- 14) P. Schorigin and N.N. Makarowa-Semljanskaja, Ber., 68, 969(1935)
- 15) R. Senju and S. Okimasu, Nippon Nogeikagaku Kaishi, 23, 432(1950)
- 16) M.L. Wolfrom, G.G. Maher and A. Chaney, J. org. Chem., 23, 1990(1958).
- 17) J. Krennayr, "Second life" for waste Seashells? pp. 8 Apr. 30, 1978 Magazine, U.S.A.