

머 리 말

키틴, 키토산 및
그 유도체의
제조기술과
개발동향

(제 1 회)

金 世 權
부산수산대학 교수

키틴은 N-아세틸-D-글루코사민이 β -1, 4결합한 다당류로서 새우, 게 등 갑각류의 껍질, 곤충류의 표피, 버섯, 균류 세포벽의 구성성분으로 함유되어 있고, 식물계에 있어서는 셀룰로오스와 같이 생물의 지지체와 보호역할을 하는 천연 고분자물질이다.

키토산은 키틴 만큼 생물생산이 많다고는 볼 수 없지만 일부 곰팡이의 세포벽에 존재하고 있다. 키토산의 화학구조는 2-아미노-2-데옥시-D-글루코오스가 β -1, 4결합한 다당류로 키틴을 탈아세틸화하여 제조하기 때문에 분자량은 키틴 보다 약간 작다.

키틴과 키토산은 지구상에서 연간 천억톤 이상 생물생산이 되고 있는 미이용 천연자원으로 주목되어 식품, 의약품 등 여러 공업분야에서 이에 관한 이용연구가 활발히 진행되고 있다.

키틴, 키토산의 공업적 생산은 1970년 일본에서 시작되어 현재 일본에서 연간 약 450톤의 키토산이 생산되고 있으며, 우리나라에서는 이에 관한 정확한 조사자료가 없어 연간 생산량은 알 수 없으나 소규모 공장에서 키틴, 키토산이 생산되고 있다. 이외에 미국, 폴란드, 인도 등에서도 키틴, 키토산이 생산되고 있다.

키틴은 그 자체로서의 용도는 적고, 대부분 키토산 제조 원료로 사용되고 있다. 표 1에 키틴, 키토산의 기능 및 유효이용에 대하여 나타내었다.¹⁾

최근 키틴, 키토산을 가수분해하여 얻어진 저분자 단당류인 D-글루코사민, N-아세틸-D-글루코사민과 소당류인 키틴 올리고당, 키토산 올리고당의 기능과 이용도 미이용자원인 키틴, 키토산의 이용을 극대화하는데 중요한 몫을 하고 있다. 이러한 점에서 키틴을 분해하는 키틴 가수분해효소(chitinase), 키토산을 분해하는 키토산 가

표 1. 키틴, 키토산의 기능 및 기능성 소재로서의 이용

기 능	유 호 이 용
전해질복합체형성	연제품 생산 가공공장 배수중의 수용성 단백질 회수, 음료수의 정화, 주스, 맥주, 청주등의 청등제
항콜레스테롤제	고콜레스테롤혈증, 동맥경화증의 예방과 치료용 식품소재
항균·항곰팡이	식품의 부패를 방지하고 보존성 향상, 농약, 중치예방치료제
Bifido 균 증식	유아용 밀크에 첨가, 환자용 식품에 첨가
착 체 형 성	철 등 영양적으로 중요한 금속원소의 키토산 착체로서 식품에 첨가 경수의 연수화에 이용
서방성(徐放性)	향기, 영양소등 서방성을 부가한 고정화식품
제 산 (制 酸)	산의 중화, 탈산
흡 착 성	식품에 색소의 착생성 향상, 탈색, 여과, 탈수축진, 탄닌, 카페인 등을 제거
보 수 성	보수제
분 자 인 식	식품중 특이단백질의 회수와 제거
겔 화	기능성 저칼로리 식품소재, 영양소, 효소, 유용미생물등의 고정화 담체, 식품성형제
유 화 성	유화제
막 화 (膜 化)	역삼투, 한외여과막 제조
세 포 부 활 성	항체생산증강, 대사축진, 보약(adjutant)등의 기능성 식품소재, 소화흡수촉진제, 식용 flavor제조
필 림 · 방 사	도료, 외과용 봉합사
접 착 능	두발고정제, 호료, 제지
생 리 활 성	상처치료약, 포대, 항암제로 이용

수분해효소(chitosanase) 등 효소를 이용한 저분자화의 연구도 활발히 이루어지고 있다.

본고에서는 갑각류껍질로부터 키틴, 키토산 및 그 유도체의 제법과 제품의 특성 및 연구동향에 대하여 살펴보고자 한다.

1. 키틴, 키토산의 제법

키틴, 키토산의 원료로는 게껍질(일본, 미국), 크릴(폴란드), 새우껍질(인도)이 사용되고 있다. 게껍질의 주성분은 키틴(25~30%), 탄산칼슘(40~50%), 단백질(20~30%)이다. 게껍질로부터 키틴의 제조공정은 그림1에 나타난 바와 같이 게껍질의 탄산칼슘을 묽은 염산을 사용하여 제거하는 공

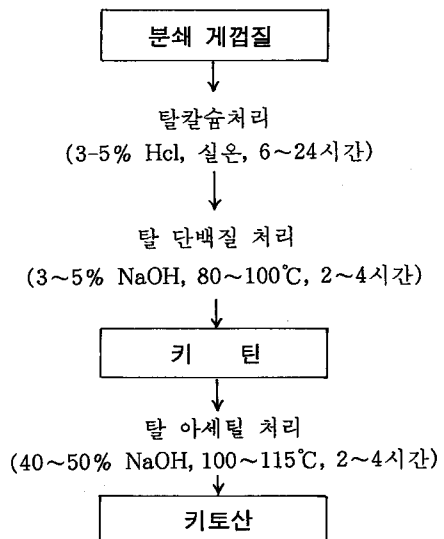


그림 1. 키틴, 키토산의 제조법

표 2. 키틴, 키토산 A의 규격(일본)

(I) 키틴 A

항 목	제 품 명	검 사 방 법	규 격	
(1) 원 료			계 분상(粉相) 16메시 95%이상 5ppm이하 1ppm이하	
(2) 형 상				
(3) 입 도				
(4) 중금속(Pb로서)		비 색 법		
(5) 비소(As ₂ O ₃ 로서)		흡 광 광 도 법		
			CHA-1	CHA-2
(6) 수 분		상 압 가 열 건 조 법	8%이하	8% 이하
(7) pH		유 리 전 극 법	6.5~7.8	6.5~7.8
(8) 회 분		직 접 회 화 법	0.3% 이하	0.3% 이하
(9) 알칼리가용분		중 량 법	0.5% 이하	0.5% 이하
(10) 점도범위		회 전 식 점 도 계 법	800~1,300cps	300~800cps

(II) 키토산 A

항 목	제 품 명	검 사 방 법	규 격	
(1) 원 료			계 분 상 16메시 95%이상 5ppm이하 1ppm이하	
(2) 형 상				
(3) 입 도				
(4) 중금속(Pb로서)		비 색 법		
(5) 비소(As ₂ O ₃ 로서)		흡 광 광 도 법		
			CTA-1	CTA-2
(6) 수 분		상 압 가 열 건 조 법	8%이하	8% 이하
(7) pH		유 리 전 극 법	6.5~7.8	6.5~7.8
(8) 회 분		직 접 회 화 법	0.3% 이하	0.3% 이하
(9) 탈아세틸화도		콜로 이 드 적 정 법	75~90%	75~90%
(10) 점도범위		회 전 식 점 도 계 법	800~1,300cps	300~800cps
(11) 루시도		루 시 도 계	30 °이상	30 °이상

정과 계겉질의 단백질을 묽은 가성소오다를 사용하여 가용화시켜 제거하는 공정이 있다. 키토산은 키틴을 진한 가성소오다로 탈아세틸화시켜 얻을 수 있지만 그 조건에 따라 여러 가지 탈아세틸화도를 갖는 제품이 얻어진다. 현재 응집제용으로 시판되고 있는 키토산은 탈아세틸화도가 70~80% 정도이다.

일본에서는 키틴의 규격요건으로서 수분, 회분, 알칼리 가용분, 삼출액의 pH, 점도, 입도 등을 설정하였으며, 키토산의 규격요

건은 수분, 회분, 삼출액의 pH, 루시도, 점도, 탈아세틸화도 등이다. 최근에는 화장품이나 식품에 사용할 수 있는 등급의 키틴, 키토산도 제조되고 있고, 규격요건도 중금속, 비소, 백색도 발열성 물질 등이 추가되어 있다. 표2에 키틴, 키토산의 규격을 나타내었다²⁾.

1) 키틴으로 부터 단당류의 제조

키틴을 염산으로 가수분해하면 단당류인 D-글루코사민 염산염이 얻어진다. 이 D-

글루코사민으로 부터 D-글루코사민 황산염, D-글루코사민 산, N-아세틸-글루코사민 등의 유도체가 제조된다. D-글루코사민 염산염은 키틴을 진한 염산으로 약 100°C에서 수 시간 가수분해시키면 키틴의 구성성분인 N-아세틸-글루코사민에서 아세틸기가 제거된 D-글루코사민을 생성하며, 과잉의 염산을 농축조작으로 제거시키면 키틴으로부터 수율 70~80%인 염산염의 결정품을 제조할 수 있다. D-글루코사민 염산염은 칼슘대사에 작용하여 뼈 및 관절성 질환을 치료하는 의약품으로서 이용되고 있다. 또 D-글루코사민 황산염도 같은 용도로 사용된다.³⁾

N-아세틸 글루코사민은 키틴 구성단위이지만 D-글루코사민을 원료로 하여 N-아세틸화 반응에 의해 화학적으로 합성할 수 있다. N-아세틸 글루코사민류는 *Bifidobacterium bifidum*의 증식인자이며, 감미성이 있어 식품에의 응용이 검토되고 있다. 또 D-글루코사민산은 D-글루코사민의 산화에 의해 생성되는 아미노산의 일종이지만 감미제, 조미료, 의약품 원료로써 유효하며 미생물에 의한 제조도 검토되고 있다.⁴⁾

2) 키틴 올리고당의 제조

키틴 올리고당은 N-아세틸 글루코사민이 β -1, 4결합으로 2~7개가 결합한 올리고당이며, 키틴을 부분 가수분해하여 제조할 수 있다.

일반적으로 키틴 올리고당을 키토 올리고당이라 하지만 키토산 올리고당과 혼동이 되므로 키틴 올리고당 또는 N-아세틸 키토 올리고당이라 하여 서로 구별하는 것이 좋을 것 같다.

키틴 올리고당의 조제에 관한 연구로는 1964년 Rupley⁵⁾가 리소짐 기질로서 키틴 올리고당을 얻기 위해 키틴을 진한 염산으로 부분 가수분해하여 활성탄-셀리트 컬럼 (Active carbon-cellite column)으로 분리정

제하여 단당류로 부터 5당류인 N-아세틸 키토펜토오스까지 단품을 얻었다. 특히 가수분해조건에 대해서는 상세한 검토가 있었지만 4당류 이상의 올리고당 수율은 낮았다고 하였다. 또, Baker등⁶⁾은 키토산을 진한 염산으로 부분 가수분해하여 일련의 키토산 올리고당을 조제하여 이것을 아세틸화시킨 후 활성탄-셀리트컬럼으로 분리정제하여 단당류로 부터 7당류인 N-아세틸 키토헥소오스까지 키틴 올리고당을 비교적 높은 수율로 얻었다.

Hirano등⁷⁾은 여러 치환도를 갖는 부분 N-아세틸화 키틴을 과소산화로 산화시킨 후 환원처리한 다음 이것을 가수분해하여 젤여과 크로마토그래피에 의해 여러 중합도의 키틴 올리고당 유도체를 얻었다. 이 이외의 키틴 올리고당의 조제법으로서 acetolysis에 의한 방법도 보고되어 있다⁸⁾. 어떤 경우에도 5당, 6당 이상의 올리고당이 얻어지지 않았다. 이와 같이 올리고당의 조성, 수율 등은 가수분해 방법과 조건에 따라 영향을 받는 것으로 생각된다.

키틴의 부분 가수분해액으로 부터 올리고당 조제는 활성탄-셀리트를 사용한 흡착분리법이 널리 사용되고 있다. 이 방법은 활성탄이 올리고당만을 특이적으로 흡착하여 단당류와 중화에 의해 부생한 염류를 흡착하지 않는 특성을 이용하기 때문에 흡착된 올리고당의 용출에는 알콜이 사용되고 있다. 또 올리고당의 용출시에 알콜농도를 변화시키면 2~7당의 각 올리고당을 분리할 수 있다. 그러나 활성탄-셀리트에 의한 방법에서는 활성탄에 올리고당의 흡착량이 적고, 올리고당의 용출에 다량의 알콜을 필요로 하며, 단당류의 N-아세틸-글루코사민을 회수할 수 없는 점 등의 결점이 있어 공업적 규모의 생산에는 적합하지 않다.

여기에 활성탄-셀리트법 대신 새로운 키틴 올리고당의 제조법에 대하여 소개한다. 이 제조법은 키틴의 부분 가수분해 후 중화

시 생긴 염의 제거를 이온교환막 전기투석법으로 처리하는 특징을 가지고 있고 단당류의 N-아세틸-글루코사민을 함유한 키틴 올리고당을 효율 좋게 회수할 수 있어 공업적 생산을 가능하게 할 수 있다⁹⁾.

키틴 올리고당의 2당에서 6당까지의 고순도 정제는 활성탄-셀리트에 의한 분리방법만으로는 한계가 있고, 더구나 겔여과 고속액체 크로마토그래피에 의한 정제가 필요하다. 최근에는 대형 분취용 크로마토그래피 장치가 개발되어 있기 때문에 비교적 쉽게 정제할 수 있다.

3) 키토산 올리고당의 제조

키토산 올리고당은 D-글루코사민이 β -1, 4결합으로 2~10개 결합한 올리고당이며, 키토산을 부분 가수분해하여 얻을 수 있다. 키틴 올리고당의 탈-N-아세틸체이며, 염산 가수분해로는 전부 염산염형으로 제조된다. 키토산 올리고당조제는 1957년 Horowitz등¹⁰⁾에 의해 이루어 졌다. 그 조제법으로서 키토산을 염산으로 부분 가수분해하여 과잉의 염산을 농축조작으로 제거하여 양이온 교환크로마토그래피로 각각의 올리고당을 분리하는 방법이 사용되고 있다.

가수분해 공정에 있어서 키토산은 키틴에 비해 묽은 산에 용해한다고 하지만 산가수분해에 대한 저항성이 강하므로 가수분해조

건을 강하게 할 필요가 있다. 또 분리정제로는 양이온 교환크로마토그래피를 사용하여 염산농도 기울기에 의해 중합도가 낮은 올리고당 순으로 용출시킬 수 있다. 키토산 올리고당의 분리는 키틴 올리고당 보다는 양호한 결과를 얻을 수 있어 9당류 정도까지 분리가 가능하다.

4) 효소에 의한 키틴, 키토산 올리고당의 제조

키틴, 키토산 분해효소는 세균, 방선균, 곰팡이 등 미생물에 널리 분포하여 주로 원형질체(protoplast)조제에 이용되고 있다. 그림2에 그 관련효소를 나타내었다. 키틴분해효소로는 키틴나제(chitinase)와 β -N-아세틸 글루코사미니다제(N-acetyl- β -glucosaminidase)가 관여한다. 미생물이 생산하는 키틴나제는 거의 세포내 효소(endoenzyme)로 키틴의 β -1, 4결합을 임의로 가수분해하며, 또 올리고당에 대해서는 2당 단위로 가수분해하는 것이 많고 최종산물로서 2당의 N-아세틸 키토비오스가 기대된다. 지금까지 3당, 4당, 5당 등 올리고당을 특이적으로 생산하는 키틴나제는 발견되지 않고 있다. 또 β -N-아세틸 글루코사미니타제는 키틴 올리고당 및 N-아세틸 키토피오스에 작용하여 그 비환원당 말단으로부터 N-아세틸 글루코사민을 유리시키

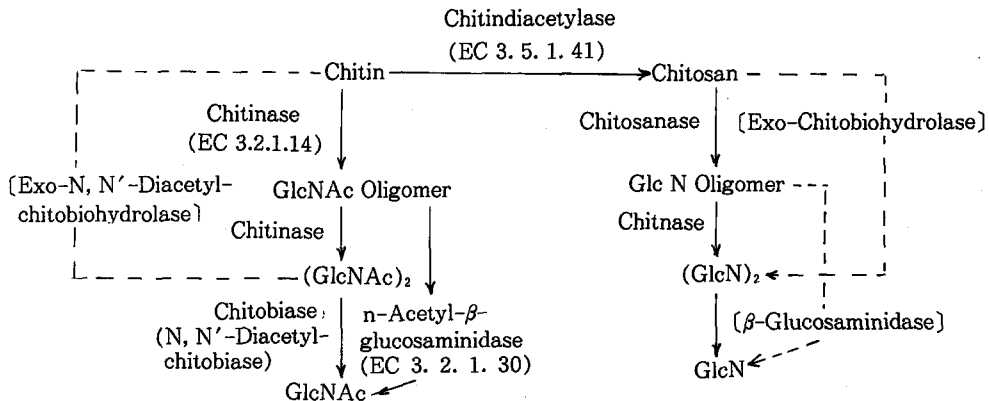


그림 2. 키틴, 키토산의 분해효소(점선은 예상되는 분해경로, []는 분해효소)

로 본 효소의 존재는 키틴 올리고당의 생산에는 부적당하다. 그렇지만 대부분의 미생물은 키티나제와 β -N-아세틸 글루코사미나타제를 생산하여 이들 효소에 의한 키틴 가수분해생산물은 단당류의 N-아세틸 글루코사민으로 되는 경우가 많다.

현재 키틴 올리고당 제조법으로서는 호열성 미생물에 의한 N-아세틸 키토펜오스의 생산과 키티나제, 리소자임을 사용한 당전이반응에 의한 고중합도의 올리고당 생산이 보고되어 있다.¹¹⁾ Usui 등¹²⁾은 *Nocardia orientalis*로 부터 높은 당전이능을 갖는 키티나제를 정제하여 고농도의 기질 존재하에서는 그림 3에 나타낸 반응기구로서 4당으로부터 6당, 5당으로부터 7당의 생산이 가능하였다. 또 *Trichoderma reesei*가 생산하는 키티나제도 같은 반응에 의해 키틴 올리고당을 생산한다. 특히 달걀 흰자위 리소자임을 사용한 키틴 올리고당의 최소단위인 2당류를 기질로 하여 황산과 메탄올 중에서 반응시켜 6당과 7당의 효율적인 효소합성법도 개발되었다¹³⁾.



그림 3. 당전이 반응에 의한 올리고당의 생성
기구 (E : Chitinase, G : N-Acetylglucosamine,
G* : reducing-end Group)

한편 키토사나제에 의한 키토산 분해는 기질을 용해할 수 있기 때문에 키틴보다도 간단하게 반응시킬 수 있다. 또 많은 키토사나제가 발견되고 있고, 일반적으로 2-6당의 키토산 올리고당을 생성시킨다. 분해반응을 장시간 하면 2당, 3당의 비율이 증가하지만 단당류의 D-글루코사민 생성량은 상당히 적기 때문에 키토사나제에 의한 키토산 올리고당의 제조는 비교적 쉽게 할 수 있다.

5) 키틴, 키토산의 유도체

이미 기술한 바와 같이 키틴은 대다수의 용매에 불용이기 때문에 용액으로서 이용하기는 곤란하다. 키토산은 묽은 산에는 용해되지만 물, 알콜류에는 녹지 않는다. 따라서 수용성 또는 유기용매 가용성의 유도체에 대하여 활발히 연구되고 있다.

① 히드록시알킬화(Hydroxyalkylation)

비교적 옛부터 연구되어 현재에도 키티나제 활성 측정용 시약으로서 사용되고 있다. 히드록시에틸키틴(글리콜 키틴)은 키틴을 진한 알칼리용액에서 산화에틸렌(Ethylene oxide) 또는 2-클로로에탄올과 반응시켜 얻을 수 있다¹⁴⁾. 산화에틸렌대신에 산화프로필렌, 1,2-에폭시부탄을 사용하면 각각 히드록시프로필키틴, 히드록시부틸키틴이 얻어지지만 후자는 물에 녹지 않는다¹⁵⁾.

또 글리콜키틴은 모발의 대전방지효과를 갖는 것으로 보고되어 있다¹⁶⁾.

② 카르복시메틸화(Carboxymethylation)

셀룰로오스 유도체로서 대량으로 제조되고 있는 카르복시메틸셀룰로오스와 마찬가지로 카르복시메틸키틴에 대해서도 연구가 진행되어 근년 공업화가 가능하게 되었다. 일본에서는 카르복시메틸키틴을 화장품에 넣어 판매되고 있다.

카르복시메틸키틴은 알칼리 키틴에 모노클로로초산을 반응시켜 얻을 수 있다¹⁷⁾.

③ 황산화(Sulfation), 인산화(phosphorylation)

키틴, 키토산의 황산화에 대해서도 헤파리노이드로서 흥미를 끌어 많은 연구가 이루어지고 있다.

황산화시약으로서의 클로로술폰산, 진한 황산, 발열황산, 삼산화황/디메틸 포름아미드, 삼산화황/이산화황, 산산화황/피리딘을 들 수 있다¹⁸⁾.

황산화에 의해 수용성으로 되지만 분자량 저하가 동시에 일어난다. 황산화 키틴이 모발의 대전방지효과를 나타낸다고 보고되어

있다¹⁹⁾.

한편 인산화 키틴은 메탄술폰산중, 오산화인을 키틴에 반응시킴으로서 얻을 수 있다¹⁶⁾.

④ N-아실화(Acylation), N-알킬화(Alkylation)

키토산의 아미노기를 화학수식하여 수용성으로 만든 연구도 많이 볼 수 있다.

아미노기의 화학수식은 크게 나누어 아실화와 알킬화 하는 방법이 있다.

키토산의 알킬화는 Hirano 등²⁰⁾에 의해 상세히 조사되었지만 대부분의 경우 겔을 형성하여 수용성 유도체로만 되지 않는다. 그중 N-숙시닐키틴은 치환도 0.3% 이상이면 수용성이 된다²¹⁾.

N-알킬화는 에폭시드를 아미노기와 반응시키는 방법과 알데히드를 아미노기와 반응시키면서 환원하여 알킬화하는 방법이 있다. 전자에서는 키토산에 글리시돌 또는 이것과 글리시딜트리메틸 염화암모늄의 혼합물을 반응시켜 수용성의 양이온 유도체를 얻었다는 보고가 있다²²⁾. 이 유도체는 두발화장품에의 응용이 전개되고 있으며, 키토산은 대다수의 음이온성 계면활성제와의 혼합에 의해 침전을 생성하는데 비해 얻어진 유도체는 치환도에 따라 다르지만 침전을 생성하지 않았다²²⁾. 또 에폭시드와 키토산의 반응에 대해서는 그 조건에 따라 O-알킬화도 동시에 진행된다.

한편 후자의 알데히드와 키토산의 아미노기와의 반응으로 부터 얻어진 시포(Shiff's) 염기를 환원하는 방법으로 Muzzarelli 등²³⁾이 키토산에 글리옥살산을 반응시킨 다음 환원시켜 N-만에 선택적으로 카르복시메틸기를 도입한 N-카르복시메틸키토산을 얻었다. 이 N-카르복시메틸키토산은 이태리에서 화장품 원료로서 실용화되고 있다.

⑤부분 아세틸화(Acetylation)

지금까지 기술했던 화학수식과는 다르지

만 Kurita 등²⁴⁾의 수용성 키틴에 관한 보고가 있다.

키틴을 탈아세틸화하여 키토산을 조제하는 반응은 일반적으로 불균일 반응에서 이루어지지만 키틴을 알칼리키틴용액으로 하여 균일반응에서 탈아세틸화한 50% 탈아세틸화키틴은 수용성으로 된다. X선회절 측정결과 결정화도가 낮기 때문에 수용성을 나타낸다고 한다.²⁴⁾

2. 키틴, 키토산의 성질

1) 키틴, 키토산의 용해성

키틴은 물, 유기용매에는 녹지 않는다. 키틴 용해도는 포름산/디클로로아세트산, 트리클로로 아세트산/디클로로에탄, 미데틸아세트아미드(DMA)/염화리튬(LiCl), DMA/N-메틸-피로리딘(NMP)/염화리튬, 황산메탄, 헥사플루오르 이소프로판올, 헥사플루오르아세톤 등이 알려져 있다. 이들 용매중에는 강산성의 용매도 함유되어 있지만 이들 용매를 사용할 경우 어느 정도의 키틴분해는 피할 수 없다. 키틴을 성형가공할 때 이들 용매는 상당히 유용하다. 에탄올, 물, 초산등에는 녹지 않기 때문에 키틴을 용액 상태로 하기는 곤란하다.

키토산은 여러 용매에 용해되어 점성이 있는 용액으로 된다. 물이나 알콜에는 용해되지 않지만 포름산, 젖산, 아스코르브산, 초산 등 유기산의 수용액, 묽은 염산과 같은 무기산에도 용해된다.

키토산용액의 pH는 사용한 산과 첨가량에 의존하지만 초산을 사용할 경우 용액 pH를 6이하로 하면 키토산은 용해상태이나 그 이상의 pH가 되면 침전한다. 황산, 옥살산 등 다가산(多價酸)에는 실온에서 용해하기 어렵지만 가열하면 용해되고 냉각시키면 부드러운 겔을 형성한다²⁾

2) 키토산 용액의 성질

키토산용액의 점도는 분자량, 탈아세틸화도, 이온강도, pH 등에 따라 다르지만 0.5% (W/V) 농도에서 15~1500cps로 점도의 폭이 매우 넓다.

키토산은 분자내에 아미노기를 갖고 있는 고분자 전해질이다. 고분자 전해질은 분자내에 하전된 부분을 갖기 때문에 일반 중성 고분자와는 다른 용액거동을 나타낸다. 키토산용액에 염을 첨가하면 용액의 점도는 저하한다²⁵⁾. 키토산 초산용액의 초산농도를 증대시켜 pH가 낮아지면 점도는 상승한다²⁵⁾. 한편 키토산용액의 점도는 온도에 영향을 받는다. 온도가 상승하면 키토산용액의 점도는 저하하며, 다시 원래의 온도가 되면 처음과 같은 점도가 된다. 또 키토산의 점도는 조제 후 경시적으로 저하한다. 저점도의 키토산용액 점도는 조제 후 조금밖에 저하하지 않지만 고점도 키토산용액의 점도는 조제 후 3일까지 현저하게 점도가 저하하며 20일 쯤이 되어도 점도저하가 나타난다. 梶矢 등²⁶⁾은 GPC/LALLS법에 따라 키토산 초산용액의 분자량을 측정하였다. 4°C에서 80일간 보존하였을 때 MW초기값(용해 2일 후의 값)에 대한 보유률은 80~90% 정도였다고 보고한 바 있다. 키토산용액의 점도저하 원인은 주쇄(主鎖)의 절단, 분자회합상태가 풀어지기 때문이다.

키토산용액의 점도특성은 비뉴턴유동을 나타내며, 상온에서는 전단응력(shearing stress)에 의해 겔보기점도가 변화하는 키토산트로피성을 나타낸다²⁷⁾. 이 키토산트로피성에는 온도 의존성이 있고 온도가 올라감에 따라 뉴턴유동을 나타낸다.

4) 키토산, 키토산의 성형가공

일반적으로 고분자를 성형하는 데는 용매로 용해하여 응고시켜 필름, 섬유, 구슬 등으로 만들든지 또는 가열용융하여 성형하는

방법을 취하지만 키토산, 키토산은 어느 것이나 용융성형하는 것은 불가능하다. 따라서 적당한 용매로 용해한 후 응고시키는 방법을 택한다.

키토산을 DMA/NMP/LiCl에 용해시킨 다음 2-프로판올로 응고시키면 투명한 키토산 필름이 된다.²⁸⁾ 마찬가지로 키토산을 트리클로로아세트산/디클로로에탄에 용해시켜 아세톤으로 응고시켜도 키토산 필름이 된다.²⁹⁾ 이 외에 알칼리 키토산용액을 감압건조시켜 메탄올로 알칼리를 추출한 후 키토산 필름을 조제하는 방법도 보고되어 있다³⁰⁾. DMA/LiCl 용액에 키토산을 용해시킨 후 부탄올로 응고시키면 키토산 섬유로 된다³¹⁾. 또 구슬, 스폰지, 종이 등도 만들 수 있다.

한편 키토산으로 부터 여러 가지 성형품이 제조되고 있다. 키토산을 초산수용액에 용해시킨 후 건조하면 필름으로 된다.³²⁾ 또 키토산 초산용액을 알칼리용액에 적하하면 구슬을 만들 수 있다. 이 외에 섬유, 중공사(中空糸), 마이크로캡슐 등에 응용되고 있다.³³⁾ 키토산의 겔화법으로는 키토산용액에 무수초산을 가하여 N-아세틸화하여 겔을 얻는 방법, 키토산에 포름알데히드를 가하여 아미노기를 시프염기로 겔화하는 방법 등이 보고되어 있다³⁴⁾.

(4) 키토산, 키토산의 흡수성 및 지방흡수성

Knorr³⁵⁾는 키토산을 2-프로판올/인산으로 처리한 미결정성 키토산, 미결정성 셀룰로오스, 키토산, 키토산의 흡수성 및 지방흡수성에 대하여 조사한 결과, 흡수율은 키토산 이미 결정 셀룰로오스보다도 크고, 지방흡수율은 키토산이 가장 적고, 키토산이 가장 컸다고 보고하였다. 또 Knorr는 미결정성 키토산은 미결정성 셀룰로오스에 비해 양호한 유효능을 나타내었고, 초음파 처리장치를 사용하여 미결정성 키토산 1g 당 990ml의 지

표 3. 열분해조건이 키틴으로부터의 피라진형성에 미치는 영향

Pyrazine	15분후	pyrazine농도(건조중량기준)	
	305°C	405°C	505°C
2-methyl-pyrazine	5.39±0.01	10.28±0.02	5.16+0.02
2,5-dimethyl-pyrazine	—	—	45.27+0.41
2,3,5-trimethyl-pyrazine	—	3.01±0.01	29.64+0.42
2,3-dimethyl-pyrazine	—	—	10.4+1.97

방을 유효할 수 있다고 보고한 바 있다.

5) 키틴, 키토산의 물질흡착성

키틴, 키토산은 금속이온과 킬레이트를 형성한다. 이 때 Mg^{++} , Cu^{++} , Ce^{+} , K^{+} , Na^{+} , Li^{+} 등이 다량으로 존재하여도 킬레이트형성에 영향을 받지 않는다. 흡착한 금속이온은 예를들면, Cu^{++} , Ni^{++} 의 경우 0.1~1M 황산으로 100% 회수할 수 있다.³⁶⁾

키토산은 I_2 , Br_2 등 할로겐분자와 복합체와 형성한다. Shigeno 등³⁷⁾은 키토산- I_2 복합체에 대하여 조사한 결과, 이 복합체가 헥소사미닐 2잔기당 1분자의 Br_2 가 결합한 일종의 전하이동 복합체라 하였다. 키토산은 술폰기를 갖는 산성 색소와도 결합한다. Knorr³⁸⁾는 식용색소인 적색40호가 키토산에 흡착하며, 흡착된 색소는 pH 2.0~6.0 범위에서는 이탈되지 않았다고 보고하였다. 키틴, 키토산은 이와 같이 특이한 흡착성을 갖기 때문에 여러 물질의 비소화성 운반체(carrier)로서의 이용이 기대되고 있다.

6) 키틴, 키토산의 열분해

Bibari-Varga 등³⁹⁾은 derivatograph를 사용하여 키틴의 구성성분인 N-아세틸-D-글루코사민, 재생 키틴(아세틸화한 키틴), 키토산의 열분해에 대하여 조사한 결과, 재생 키틴과 키토산 모두 60°C에서 물 손실이 일어났고, 각각 275°C, 280°C에서 최대의 열분해가 일어났다고 보고하였다.

한편 Knorr⁴⁰⁾는 키틴을 300~500°C의 고

온도로 가열한 결과, 일반적으로 식품품으로서 식품에 존재하는 피라진(pyrazine)류를 생성하였다고 보고하였는데, 그 결과를 표3에 나타내었다. 가열온도가 다르면 생성된 피라진류의 종류와 비율이 달랐다.

7) 키틴, 키토산의 반응성

식품첨가물중 고분자화합물로서는 카르복시메틸 셀룰로오스 나트륨염, 카르복시메틸 셀룰로오스 칼슘염, 메틸셀룰로오스, 알길산 프로필렌글리콜에스테르 등이 사용되고 있다. 이와 같이 셀룰로오스 유도체가 많이 이용되고 있지만 화학구조가 유사한 키틴, 키토산에 대해서도 셀룰로오스의 경우와 마찬가지로 화학수식을 받은 후 첨가물로서 이용될 수 있다.

戶倉 등¹⁷⁾은 알칼리키틴에 2-프로판올을 가하여 모노크로로초산을 반응시켜 수용성의 카르복시메틸 키틴나트륨염을 조제하였다. 한편 키틴의 메틸화도 시도되고 있다. Shurigin 등⁴¹⁾은 키틴과 황산디메틸과 수산화나트륨을 사용하여 45시간 동안 반응시켜 메틸기틴을 조제하였다. 키틴, 키토산의 수용성 유도체로서는 글리콜키틴, 디히드록시프로필키틴, 인산화키틴, N-카르복시메틸키토산, 글리콜키토산, N-디히드록시프로필키토산 등이 조제되고 있다. 키틴, 키토산유도체 중에서는 공업적 규모로 제조되고 있는 것은 카르복시메틸키틴 만이 화장품 원료로서 이용되고 있다.²²⁾

3. 키틴, 키토산의 이용

1) 식이성 섬유(dietary-fiber)

최근 식이성 섬유의 중요성이 인식되어 활발한 연구가 이루어 지고 있다. 키틴, 키토산은 사람의 소화효소에 의해 가수분해되지 않기 때문에 식이성 섬유로 이용될 수 있다.

Sugano등⁴²⁾은 0.5% 콜레스테롤을 함유한 고(高)콜레스테롤 사료에 키토산분말을 5% 첨가하여 20일간 쥐를 사육한 결과, 섭식량 및 성육(成育)에는 영향을 미치지 않았지만 혈청 콜레스테롤양 및 간장 콜레스테롤양이 저하하였으며, 그 효과는 콜레스테롤라민에 필적할 만한 결과를 얻었다. 또 이들은 저 level(0.5%)의 키토산을 무콜레스테롤 사료에 첨가하여 장시간(80일 간) 쥐에 투여한 결과, 섭식량, 체중증가, 간장중, 총콜레스테롤양은 키토산 무투여구와 변화는 없었지만 LDL(저밀도 리보단백질)의 비율은 저하하였고, HDL(고밀도 리보단백질)의 비율은 상승하였다고 보고한 바 있다. 그 외에도 키토산의 항콜레스테롤효과가 확인되고 있다⁴³⁾. 한편 키토산에는 식이성 유해물질의 독성저지작용도 발견되고 있다. 키토산은 식물성 식물섬유에서는 독성방지효과를 볼 수 없었던 식용 적색2호, 3호, 105호에 대해 독성방지효과를 볼 수 있었는데 이것은 색소가 키토산과 강하게 결

합하여 흡수량이 저하하기 때문이라 생각된다.

이상 기술한 바와 같이 키토산은 여러 가지 기능을 갖는 식이성 섬유이며, 식품에의 응용이 기대된다. 식이성 섬유를 식품에 첨가한 시험은 비스킷, 빵 등에서 행해지고 있다. 여기에 키토산을 첨가한 빵의 기능성에 대하여 조사한 결과, 24메시(mesh)이하 및 24메시~32메시의 키토산은 어느 것이나 4%까지 첨가하여 다양한 형태의 빵을 만들 수 있었다⁴⁴⁾.

2) 항균, 항곰팡이제

키토산 및 그 분해물이 식물병원성의 곰팡이에 대해 생육저지 효과를 나타낸다는 사실은 Kendra등⁴⁵⁾에 의하여 밝혀졌다. 또 곰팡이 뿐만 아니라 *E. coli*, *B. subtilis*, *S. aureus* 등의 세균류에 대해서도 현저한 증식억제작용이 있다는 사실이 內田 등⁴⁶⁾에 의해서 밝혀졌다. 표 4에 그 결과를 나타내었다. 키토산을 키토사나제로 약 5%분해시킨 경도(輕度)분해물(50mg 전체환원당/g 키토산)의 미생물에 대한 최소저지농도(MIC)는 미분해 키토산의 것에 비해 값이 낮았고, 증식억제 작용은 훨씬 현저하였다. 한편 분해가 진행된 키토산 올리고당(508mg 전체환원당/g 키토산)의 증식억제 효과는 키토산, 키토산 경도분해물에 비해 약했다. 이같은 결과는 증식억제 효과와 키토산의 분자량 사이에 상관관계가 있음을 의미

표 4. 키토산, 키틴가수분해물, 키토산올리고당의 세균에 대한 최소저지농도(MIC)

세 균	MIC (%)		
	키 토 산	키틴가수분해물 (50mg전환원당/g)	키토산올리고당 (50mg전환원당/g)
<i>E. coli</i>	0.025	0.025	0.500
<i>P. aeruginosa</i>	0.040	0.020	0.600
<i>B. subtilis</i>	0.050	0.020	0.600
<i>S. aureus</i>	0.050	0.025	0.600

하고, 증식억제 효과의 기구(mechanism)를 이해하는데 중요하다고 생각된다.

조⁴⁷⁾는 키토산의 항균력을 세균, 효모, 곰팡이 등을 대상으로 각 균종별로 조사한 결과, 분자량 2,800,000의 고분자 키토산은 2,000ppm의 농도로 대장균의 증식을 억제시킬 수 있었으며, 토양에서 분리한 *Aspergillus* CHS₁과 *Penicillium* CHS₂ 균주가 생산한 키토산 분해효소로 키토산을 가수분해시킬 때 분해가 진행됨에 따라 항균력이 증대되었는데, 키토산 1% 용액의 상대점도가 3.0~1.6일 때는 100ppm의 농도로 대장균의 증식을 억제시킬 수 있었다. 탈아세틸화 처리시 50% 수산화나트륨 용액에서 146°C로 8시간 처리하여 얻은 분자량 35,000의 저분자 키토산은 75ppm으로 대장균의 증식을 억제시킬 수 있어 고분자 키토산에 비해 20배 가량 항균력이 증대되었고, 항균력이 높은 키토산의 분자량 범위는 40,000-10,000이었는데, 이는 단당체인 글루코사민이 250-60분자가 중합된 것으로 아미노기함량은 6.9% 부근이었다. 한편, 이 분자량 범위를 벗어나면 항균력은 저하되었다. 세균에 대한 키토산의 항균력에 있어서 *Bacillus* sp.나 구균류등 그람 음성균은 50ppm의 첨가로도 균의 증식을 억제시킬 수 있었으나 그람 양성균에 대해서는 균종에 따라 큰 차이

를 나타내었다. 즉 *Pseudomonas* sp., *Vibrio* sp.는 100ppm으로, *Salmonella* sp.는 2,000ppm으로 증식이 억제되었으나 *Acetobacter* sp.는 5,000ppm에서도 증식이 일어났다. 키토산 100ppm의 농도로 진균류에 대한 항균력이 나타났으나 *Hansenula* sp. *Aspergillus* sp. *Penicillium* sp. 등 키토산 분해효소를 생산하는 진균류는 5,000ppm의 농도에서도 증식이 가능하였다.

키토산은 분자량이 저하됨에 따라 고유의 짙은 맛이 감소하여 고향균성 저분자 키토산은 고분자 키토산에 비해 짙은 맛이 매우 약하였다. 키토산을 용액상태로 상온 저장시 4개월이 경과하여도 점도 및 항균력이 안정하게 유지되었고, 키토산의 항균력은 에틸알콜, 글리신의 공존으로 증가되었으며, 가열 시 키토산용액에 포도당이 공존하면 항균력이 다소 저하되었다. 물김치, 김치, 두부등에 키토산을 첨가하면 제품의 저장수명을 연장시킬 수 있었는데, 물김치의 경우 0.2% 첨가하였을 때 10°C에서 7일간 보존기간을 연장할 수 있었으며, 어묵에 키토산을 0.4% 첨가하면 보존기간이 32°C에서 5일, 15°C에서 13일 연장되었으며, 제품의 탄력 등 물성도 개량되는 효과가 나타나 이상적인 천연식품 보존료로 이용가능하다고 보고한 바 있다. (다음호에 계속)

'90年度版

韓國食品年鑑

주요내용

◆특 집

유전공학을 이용한 식품산업의 현황과 전망

제1편 총설

식품산업의 개황/식품산업의 현황/기술 및 연구개발 동향/식품제조업의 경영/농수축산물 수급동향/식품산업의 전망/식품위생행정

제2편 각론(업종별 현황)

제1부 식품 소재산업

제분/제당/전분 및 전분당/식품첨가물/식품포장 및 기계

제2부 식품가공산업

제과/제빵/유가공/육가공/라면/조미료/조미식품/음료/주류/수산가공식품/냉동식품/식용유지/장류/커피 및 국산차/김치절임식품/건강보조식품/인삼제품/연식품/외식산업

제3부 식품 유통산업

제3편 통계

제4편 편람

구입신청 문의처

- 농수축산신문
- 서울 서초구 방배동 446-2/585-0091~5
- 가격 : 50,000원