

## 꽃게 껍질에서 분리제조한 키틴산 필름의 물성에 관한 연구

조정숙 · 한정준 · 이철호  
고려대학교 식품공학과

### Physical Properties of Chitosan Film made from Crab Shell

Jeong-Suk Cho, Jeong-Jun Han and Cherl-Ho Lee

Department of Food Technology, Korea University

#### Abstract

Chitin was isolated from the residue of enzymatically hydrolyzed crab, *Portunus trituberculatus*, and further deacetylated by alkaline boiling to make chitosan. The physical properties of chitosan solution and its film forming properties were examined. The functional characteristics of chitosan film were compared to those of cellophane, polyvinyl chloride (PVC) and polyethylene (PE) films. The proximate chemical composition of chitin obtained from crab residue was 6.95% nitrogen, 0.3% crude ash and 4.57% moisture and the product yield was 12.8% based on a dry material basis. The degree of deacetylation of chitosan was 79~92% and 70~86% as determined by IR spectroscopy, and 70~86% as determined by colloid titration method each respectively. The chitosan at 1% acetic acid solution showed distinct pseudoplastic flow behavior. The flow behavior index and consistency index were 0.8886, 0.2084 MPa·s<sup>n</sup> for 0.4% solution and 0.8498, 0.6190 MPa·s<sup>n</sup> for 0.8% solution, respectively. The chitosan film had the highest tensile strength (888 kg/cm<sup>2</sup>) and water permeability (100 g/m<sup>2</sup>·24 hrs) among the tested films, but relatively low elongation property (49%). It showed the similar tear strength (90 kg/cm) and light permeability (87.7%) to other films tested in spite of the relatively high haze value (12.5%). As the thickness of chitosan film increased from 0.025 to 0.050 mm, the tensile strength of film decreased distinctly, and the degree of elongation, tear strength, and water permeability of film also decreased slightly. Whereas the light permeability of film did not change and the haziness of film slightly increased by the increase of film thickness.

Key words: chitosan film, crab shell, physical properties

## 서 론

Chitin은 cellulose 다음으로 지구상에 풍부하게 존재하는 biomass로서 해양 무척추동물, 곤충, 곰팡이 등에 의해서 연간  $1 \times 10^9$ 톤 생합성되는 것으로 추산되고 있다. 현재 산업적으로 이용되고 있는 chitin은 주로 갑각류 중 게와 새우껍질에서 얻어지며 게 껍질에는 13~15%, 새우껍질에는 14~27%의 chitin이 함유되어 있다<sup>(1)</sup>.

Chitin의 구조는 poly- $\beta$ -(1,4)-N-acetyl-D-glucosamine의 섬유상의 중합체로서 직선상으로 연결되어 있으며 chitosan은 poly- $\beta$ -D-glucosamin으로 chitin의 acetyl amino group이 deacetyl화된 물질로서 질소함량 7% 이상을 함유한 chitin의 알칼리 분해산물이다<sup>(2,3)</sup>. 산업적으로 이용되고 있는 chitin의 주원료인 갑각류에는 chitin 이외에 단백질과 탄산칼슘이 포함되어 있으므로 chitin의 제조공정은 단백질을 묽은 수산화나트륨을 사용하여 제

거하는 공정과 탄산칼슘을 묽은 염산을 사용하여 제거하는 공정으로 나누어진다<sup>(4,5)</sup>.

Chitin은 물, 유기용매에는 녹지 않으나 formic acid-dichloro-acetic acid, trichloroacetic acid-dichloroethane, methane, hexafluoroisopropanol, dimethylacetamide-lithiumchloride(LiCl) 등에 용해된다. Chitin의 탈아세틸화에 의하여 얻어지는 chitosan은 물이나 알콜에는 용해되지 않지만 formic acid, lactic acid, ascorbic acid, acetic acid 등 유기산의 수용액이나 묽은 염산과 같은 무기산에 용해되어 점성이 있는 용액으로 된다<sup>(1)</sup>. Chitosan은 분자내에 아미노기를 가지고 있는 양성고분자 전해질이므로 chitosan 용액에 염을 첨가하면 용액의 점도가 저하되고 chitosan 초산용액의 초산농도를 증가시키면 점도가 상승된다<sup>(6)</sup>.

Chitin과 chitosan은 막 형성능이 있으므로 적당한 용매로 용해하고 응고시키면 필름, 구슬, 섬유 등을 만들 수 있다. 즉, 알칼리 키틴 용액을 감압건조시켜 메탄올로 알칼리를 추출하여 chitin 필름을 조제할 수 있고<sup>(7)</sup> formic acid-dichloroacetic acid 용액을 에탄올로 응고시켜 chitin 필름을 조제하는 방법이 보고되어 있다<sup>(8)</sup>. 한편

Corresponding author: Cherl-Ho Lee, Department of Food Technology, Korea University, 1 Anamdong, Sungbukku, Seoul 136-701, Korea

chitosan을 초산 수용액에 용해시킨 후 건조하면 필름이 형성되며<sup>(9,10)</sup>, chitosan 초산용액을 알칼리 용액에 적하하면 구슬을 만들 수 있다<sup>(11)</sup>.

Chitin과 chitosan의 이용에 있어서는 식품분야<sup>(12)</sup>, 고분자 물질의 응집제<sup>(13)</sup>, 효소 고정화제<sup>(14)</sup>, 화장품에서의 흡습제, 활성오일의 응집제<sup>(15)</sup> 등 각 분야에서 연구가 활발히 진행되고 있다.

특히 최근에는 생분해성 고분자 물질의 필요성이 강조되면서 chitosan을 식용 film과 생분해성 필름제조에 용도가 확대될 것으로 전망된다.

본 연구에서는 꽃게(*Portunus trituberculatus*)의 가공 폐기물로부터 chitin과 chitosan을 제조하고 이들의 필름을 제조하여 cellophane과 시판되고 있는 몇가지 합성필름들의 물성과의 차이에 대하여 비교 실험하였다.

### 실험재료 및 방법

#### 실험재료

Chitin, chitosan 제조용 원료는 효소(복합효소 2000, 태평양화학)로 게살 정미성분을 분해 추출하고 남은 산업폐기물인 꽃게(*Portunus trituberculatus*)의 잔사를 수세하여 여과한 후 60°C에서 24시간 건조 후 분쇄하여 25 mesh로 통과시킨 분말을 사용하였다.

#### Chitin의 제조

Bough와 Salter<sup>(5)</sup> 및 No<sup>(16)</sup>의 방법에 준하여 조분쇄한 꽃게잔사의 분말시료에 원료중량의 15배에 해당하는 1 N HCl과 2 N HCl을 가하여 실온에서 각각 30분과 1시간 간격으로 6시간까지 저어주며 회분의 제거 정도를 관찰하였다. 회분을 제거한 후 120 mesh체에 받아 흐르는 물에서 30분 이상 수세하고 2차 증류수로 헹군 후 여과하여 여과액이 중성이 될 때까지 반복하였다. 단백질을 제거하기 위하여 원료중량의 10배에 해당하는 3.5% NaOH와 4.2% NaOH를 가하여 95~100°C에서 1시간 간격으로 3시간까지 처리하면서 단백질의 제거 정도를 측정하였다. 이를 120 mesh체로 받아 흐르는 물에서 30분 이상 수세하고 2차 증류수로 헹군 후 여과하여 여과액이 중성이 될 때까지 반복하였다. 이어서 색소 및 기타 불순물을 제거하기 위해 원료중량의 5배량의 96% ethanol과 ether로 각각 세척하여 24시간 실온에서 방치한 후 여과하여 60°C에서 건조시켜 chitin을 제조하였다. 제조된 chitin은 25 mesh체로 통과시켜 분말화한 후 실온에서 보관 사용하였다. 상기 실험에서 얻은 최적조건으로 chitosan 제조용 시료 chitin을 만들었으며 그 제조공정은 Fig. 1과 같다.

#### Chitosan의 제조

Wolfrom과 Shen<sup>(16)</sup>, Wolfrom과 Maher<sup>(18)</sup>, No<sup>(16)</sup>의 방법에 준하여 chitin에 10배의 50% NaOH를 가하여 100

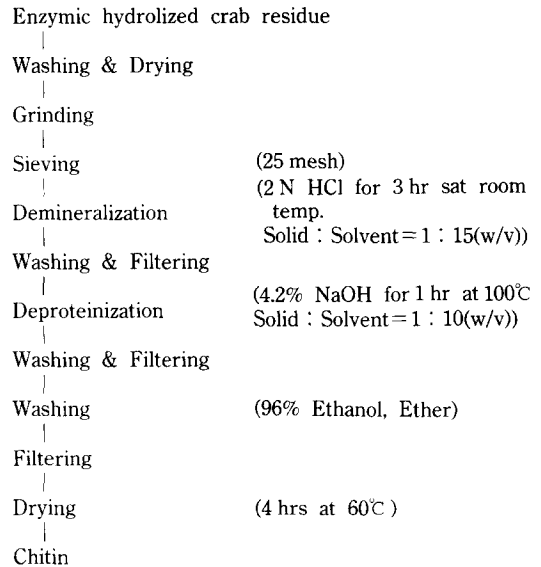


Fig. 1. Overall process for preparation of chitin from Enzymic hydrolyzed crab residue

°C와 150°C에서 1시간 간격으로 5시간 동안 탈아세틸화한 후 즉시 얼음이 들어있는 용기에서 냉각시켰다. 이를 120 mesh체에 받아 흐르는 물에서 30분 이상 수세하고 2차 증류수로 헹군 후 여과하여 여과액이 중성이 될 때까지 반복하였다. 이어서 60°C에서 건조하여 25 mesh체로 받아 통과시켜 분말 chitosan 시료를 만들었으며 이를 실온에서 보관한 후 사용하였다.

#### 일반성분 분석

수분은 상압가열 건조법<sup>(19)</sup>, 회분은 직접회화법<sup>(20)</sup>으로 각각 정량하였으며 질소는 Kjeltac 1026을 사용하여 semi-micro Kjeldahl법<sup>(21)</sup>, 조지방은 Soxhlet법<sup>(19)</sup>으로 측정하였다.

#### Amino기 정량 및 탈아세틸화도 측정

제조된 chitosan의 amino기 측정은 佐藤道<sup>(22)</sup>의 colloid 적정법을 사용하였다. 0.5% 초산용액에 용해시킨 0.5% chitosan용액 1g에 증류수 30 ml을 가한 후 지시약인 1% methylene blue용액 1~2방울을 넣고 N/1200 potassium polyvinyl sulfate(PVSK) 용액으로 적정하였다. 액의 청색이 청자색으로 되고 백색침전이 부유되기 시작되는 점을 종말로 하였으며 amino기 함량은 다음과 같이 계산하였다.

$$\text{Amino기 함량(\%)} = \frac{1.61 \times \text{적정수(m)} \times E}{100} \quad (1)$$

이 때, E : PVSK 시약의 ester화도

Chitosan의 탈아세틸화도는 chitosan의 amino기 함량의 이론치가 약 10이므로 amino기 함량에 10을 곱하여 나타내는 방법과 IR spectroscopy로 분석한 Sannan 등<sup>(23)</sup>의 방법에 의하여 측정하였다. 즉, KBr cell을 만들어 IR spectrophotometer(Mattson-Galaxy, Model(60 20)로 4,000~800 cm<sup>-1</sup>에서 chitosan의 IR spectrum을 분석한 후 2878 cm<sup>-1</sup>에서의 흡광도에 대한 1550 cm<sup>-1</sup>에서의 흡광도의 비(A<sub>1550</sub>/A<sub>2878</sub>)를 구하고 이 비로부터 Sannan 등이 제시한 검량선을 이용하여 탈아세틸화도를 측정하였다.

### Chitosan 용액의 점성측정

50% NaOH로 150°C에서 5시간 deacetylation 처리된 chitosan을 1% 초산용액에 0.4%와 0.8%를 용해하여 시료로 사용하였다. 점도는 Brookfield synchroelectric viscometer Model LVT(Brookfield Engineering Lab. Inc., Soughton, Mass)를 사용하여 UL-adaptor로 측정하였다. 시료를 실온에서 탈기한 후 측정하였으며 점도계의 회전속도를 0.3~15 rpm으로 증가시키면서 층밀림 속도의존성을 측정하였고 power-law식에 대입하여 점조도지수와 유동기동지수를 구하였다.

### Chitosan film의 제조

Kienzle-Sterzer 등<sup>(9,10)</sup>의 방법에 준하여 1% 초산용액에 50% NaOH로 150°C에서 5시간 처리된 chitosan을 0.8%를 용해하여 실온에서 24시간 방치한 후 여과하여 테두리 있는 420 cm<sup>2</sup>의 유리판에 부어 60°C에서 24시간 건조하였다. 여기에 1 N NaOH 동량(100 ml 혹은 150 ml)을 가하여 20분 동안 처리하여 중화한 후 증류수로 충분히 수세하여 실온에서 건조시켜 chitosan film을 제조하였다. Film의 두께는 일정 유리판에 가하는 용액의 양을 100 ml에서 150 ml로 증가시키므로써 0.025 mm에서 0.050 mm까지 증가시켰다.

### Film의 물성측정

Chitosan, cellophane, polyvinyl chloride(PVC), polyethylene(PE) film을 온도 20±2°C, 습도 65±2%에서 24시간 이상 방치한 후 film의 방향 즉, 성형가공의 흐름에 수직의 방향(가로방향)에서 취하여 인장시험을 행하였다.

인장강도와 신장율은 KS M(Korean Standard M) 3503의 7.6과 인열강도는 KS M 3503의 7.7에 준하여 Instron Universal Testing Machine(Model 1125)를 이용하여 load cell 50 kg, load cell speed 500 mm/min, chart speed 500 mm/min, grip distance 76 mm의 조건으로 측정하였다<sup>(25)</sup>. 물성치의 계산은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} & \text{인장강도(kg/cm}^2\text{)} \\ &= \frac{\text{절단할 때 까지의 최대하중(kg)}}{\text{시험편의 두께(cm)} \times \text{시험편의 폭(cm)}} \quad (2) \end{aligned}$$

절단할 때의 표점간 거리(mm)

$$\text{신장율(\%)} = \frac{\text{표점간 거리(mm)} - \text{표점간 거리(mm)}}{\text{표점간 거리(mm)}} \times 100 \quad (3)$$

$$\text{인열강도(kg/cm)} = \frac{\text{최대절단하중(kg)}}{\text{시험편의 두께(cm)}} \quad (4)$$

투습도는 KS A(Korean Standard Association) 1013에 준하여 측정하였다<sup>(25)</sup>. 컵에 film을 봉하고 컵내에 건조 염화칼슘을 넣고 온도 40±1°C, 습도 90±2%의 항온, 항습조에 넣는다. 24시간 후에 컵의 무게증가를 측정하고 무게증가와 시간의 관계에서 직선적 증가를 나타낼 때 그 기울기에서 투습도를 다음 식으로 구하였다.

$$\begin{aligned} & \text{투습도(g/m}^2 \cdot \text{24 hr)} = \frac{\text{24시간 후의 시험체의 무게(g)} - \text{처음 시험체의 무게(g)}}{\text{컵의 투습 면적}} \quad (5) \end{aligned}$$

광선 투과율과 haze는 KS A 1510에 준하여 Haze Meter-S(Nihon-Rigaku Kogyo)로 측정하였으며 그 계산은 다음과 같다<sup>(25)</sup>.

$$\text{광선투과율(\%)} T_1 = \frac{T_2}{T_1} \times 100 \quad (6)$$

$$\text{산란광 투과율(\%)} T_d = \frac{T_4 - T_3 \left( \frac{T_2}{T_1} \right)}{T_1} \times 100 \quad (7)$$

$$\text{Haze(\%)} H = \frac{T_d}{T_1} \times 100 \quad (8)$$

이 때, T<sub>1</sub>: 입사광량 100, T<sub>2</sub>: 전광선 투과량, T<sub>3</sub>: 장치에 의한 산란광량, T<sub>4</sub>: 장치와 시험편에 의한 산란광량

## 결과 및 고찰

꽃게 폐기물에서 제조한 chitin의 순도와 수율

탈탄산 과정: 실험에서 사용된 꽃게의 효소 가수분해 잔사 중의 단백질함량은 15.82%, 조지방함량은 3.03%이고 회분함량은 65.24%, aminosugar(chitin) 함량은 15.8%였다. 1 N HCl과 2 N HCl로 30분 처리했을 때 회분함량이 각각 1.51%, 1.07%를 나타냈고 이후 처리시간이 지남에 따라 회분함량은 약간씩 감소하여 2 N HCl로 3시간 처리했을 때 0.30%의 회분이 잔존하였다.

탈단백과정: 꽃게 가수분해 폐기물의 회분을 0.3% 수준까지 제거한 후 3.5% NaOH와 4.2% NaOH로 95~100°C에서 처리할 때 시간의 변화에 따른 질소함량의 변화를 관찰한 결과 3.5% NaOH로 1시간 처리했을 때 질소함량 7.12%였는데 시간의 경과에 따라 감소함을 보였으며 4.2% NaOH로 1시간 처리했을 때 chitin의 이론적인 질소함량인 6.89%에 접근한 6.95%였으며 이후

시간의 경과에 따라 감소하는 경향이 나타났다.

Astin 등<sup>(26)</sup>은 blue crab, stone carb, red crab, horse-shoe crab과 brin shrimp의 껍질에 있는 단백질을 제거하기 위해 EDTA, 7M Urea, 0.1% NaOH 및 1N NaOH로 처리해도 단백질이 0.1~0.5% 잔존해 있다고 보고하였다.

꽃게에서 분리한 chitin의 특성은 Table 1에 나타난 바와 같이 수분함량 4.57%, 질소함량 6.95%, 회분함량 0.30%이었으며 지방은 검출되지 않았고 cream색으로써 수율은 원료 꽃게 폐기물의 12.8%였다.

**Chitosan의 순도와 탈아세틸화도**

분리한 chitin을 질소함량 7% 이상인 chitosan으로 제조하기 위해 50% NaOH 용액으로 100°C 와 150°C 에서 시간의 경과에 따른 질소함량의 변화를 측정한 결과 100°C 에서 5시간, 150°C 에서 1시간 처리했을 때 질소함량이 각각 7.33%와 7.44%였으며 150°C 에서 5시간 처리 후 7.33%의 질소함량에 도달하였다.

탈아세틸화 처리조건에 따른 chitosan의 총질소량과 amino기 함량의 변화는 Table 2와 같다. Amino기 함량은 질소량과 같이 처리온도와 시간의 경과에 따라 증가하는 경향이 나타났으며 chitosan의 amino기 함량에 이론상의

chitosan의 amino기 함량인 10을 곱한 chitosan의 탈아세틸화도는 조건에 따라 59.1~85.6%에 달하였다.

Fig. 2는 탈아세틸화된 chitosan의 IR spectrum의 대표적인 예이다. 2,878 cm<sup>-1</sup>, 1,655 cm<sup>-1</sup>, 1,550 cm<sup>-1</sup> 및 1,310 cm<sup>-1</sup>에서 강한 흡수 band가 보이는데 이 흡수 band 중 1,655 cm<sup>-1</sup>, 1,550 cm<sup>-1</sup> 및 1,310 cm<sup>-1</sup>에서의 band는 amide I, II, III band로 보고되고 있다<sup>(23)</sup>. 본 실험에서 구한 탈아세틸화도는 처리 1시간 후 79%, 2시간 후 81%, 3시간 후 82%, 4시간 후 84% 및 5시간 후 92%로 나타나 5시간 처리했을 때 매우 높은 탈아세틸화도를 나타내었으며 이 결과는 PVSK에 의한 colloid 적정법보다 다소 높은 경향을 나타내었다.

**Chitosan 용액의 유연성**

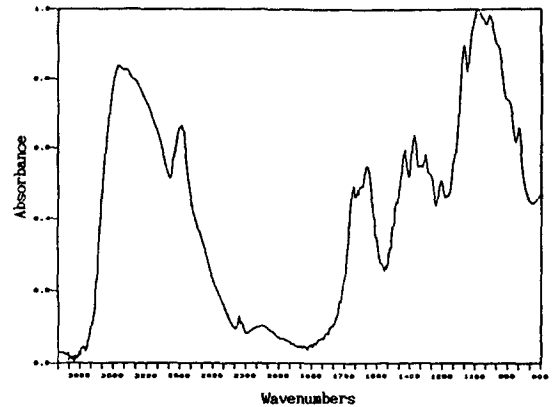
1% 초산용액에 용해시킨 0.4%와 0.8% chitosan 용액의 유연성은 Table 3에 나타난 바와 같이 유동지수와 점조도지수는 0.4% chitosan 용액에서 0.8886과 0.2084 MPa·s<sup>a</sup>이었고 0.8% chitosan 용액에서는 0.8498과 0.6190 MPa·s<sup>a</sup>으로 의사 가소성 유체특징을 나타내었다. 본 실험에서 사용한 chitosan 용액의 농도범위 0.4~0.8

**Table 1. Characterization of chitin isolated from enzymatically hydrolyzed crab residue**

Specification	Description
Moisture (%)	4.57
Nitrogen (%) <sup>1)</sup>	6.95
Ash (%)	0.30
Fat (%)	N D <sup>2)</sup>
pH	6.5~7.0
Particle size (mesh)	25
Color	Cream color
Yield (%)	12.8

<sup>1)</sup>Theoretical value = 6.89% calculated on moisture-free and ash free basis

<sup>2)</sup>Not detectable



**Fig. 2. Infrared spectrums of crab chitosan produced with 50% NaOH at 150°C for 5 hrs**

**Table 2. Comparison of total nitrogen, amino group content and deacetylation degree of chitosan by heating time and temperature**

NaOH(%)	Time(hr)	Nitrogen content(%) <sup>1)</sup>		Amino group content(%)		Deacetylation degree(%) <sup>2)</sup>	
		Heating temp.(°C)		Heating temp.(°C)		Heating temp.(°C)	
		100	150	100	150	100	150
50	1	7.05	7.44	5.91	7.01	59.1	70.1
50	2	7.12	7.68	6.23	7.64	62.3	76.4
50	3	7.20	7.74	6.46	7.80	64.6	78.0
50	4	7.25	7.78	6.66	8.02	66.6	80.2
50	5	7.33	7.82	7.05	8.56	70.5	85.6

<sup>1)</sup>Theoretical value = 8.7

Amino group content was measured by N/1200 PVSK solution using colloid titration method

<sup>2)</sup>Deacetylation degree = amino group content × 10

에서는 항복력이 무시될 수 있을 정도로 낮았다. 총 밀림 속도에 대한 chitosan 용액의 걸보기 점도 변화를 관찰한 결과는 Fig. 3과 같다. 즉, 점도계의 회전속도를 0.3~15 rpm으로 증가시켰을 때 0.8% chitosan 용액의 걸보기 점도는 78 MPa·s<sup>n</sup>에서 49 MPa·s로 감소하였으며 0.4% chitosan 용액의 경우 30 MPa·s에서 15.45 MPa·s로 감소하였다.

**Chitosan film의 물성학적 특성**

Chitosan을 천연 생분해성 필름 제조용으로 사용하기 위한 실험으로 본 실험에서 생산된 chitosan film의 물성을 다른 천연고분자 film인 cellophane과 합성 film인 PVC 및 PE와 비교하였으며 이들의 인장강도, 신장율 및 인열강도는 Table 4와 같다. 각 film의 두께는 0.025±0.002 mm 범위 이내의 것이었으며 물리적 변형, 강성 등의 성질을 측정하는 인장강도와 신장율에서 인장강도의 경우 chitosan(888 kg/cm<sup>2</sup>)>cellophane(760 kg/cm<sup>2</sup>)>PVC(615 kg/cm<sup>2</sup>)>PE film(204 kg/cm<sup>2</sup>)의 순으로 천연 film의 강도가 합성 film의 강도보다 높았으며 신장율은 PE(585%)>cellophane(115%)>chitosan(49%)>PVC film(10%) 순으로 나타났다.

Film이 찢어질 때 견디는 정도를 측정하는 실험인 인열강도는 cellophane film(108 kg/cm)이 가장 높게 나타났으며 chitosan film(90 kg/cm)은 PVC film(89 kg/cm)과 유사했고 PE film(80 kg/cm)보다 높게 나타났다.

투습도는 chitosan(110 g/m<sup>2</sup>·24 hr)>cellophane(101 g/m<sup>2</sup>·24 hr)>PVC(27.3 g/m<sup>2</sup>·24 hr)>PE film(17.6g/m<sup>2</sup>·24 hr)순으로 chitosan film이 가장 높게 나타났다. 이러한 chitosan film의 높은 투습도를 이용하여 고등어,

전갱이 등의 염건품을 제조할 때 chitosan film으로 포장하여 건조함으로써 건조 및 저장 중의 품질변화를 감소시키는 효과에 대한 연구가 보고된 바 있다<sup>(27)</sup>.

Haziness는 film의 표면이 고르지 못하거나 내부에 흠이 있으면 빛이 산란되는 성질을 측정하는 시험으로 광선투과율은 cellophane>PVC>PE>chitosan film 순으로 chitosan이 가장 낮았으며 haziness는 chitosan film이 PE film과 유사하였고 광선 투과율이 우수한 cellophane의 경우 가장 낮게 나타났다.

Chitosan film을 0.025 mm에서 0.050 mm까지 0.005 mm씩 증가시키면서 두께의 변화에 따른 물리적 특성 변화를 측정한 결과는 Table 5와 같다. 인장강도는 두께가 0.025 mm에서 0.050 mm로 증가함에 따라 888 kg/cm<sup>2</sup>에서 438 kg/cm<sup>2</sup>로 100% 이상 감소하는 경향을 나타냈다. 신장율과 인열강도에서는 두께가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였다.

투습도는 두께의 증가에 따라 완전히 감소하는 경향을 보였고 광선 투과율은 두께의 증가에 따라 거의 변화하지 않았으며 haziness는 두께의 증가에 따라 증가하는 경향을 나타내었다.

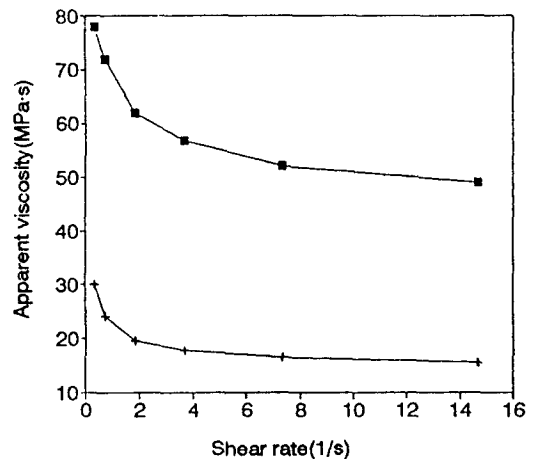


Fig. 3. Changes in the viscosity of chitosan solution +--+; 0.4%, ■—■: 0.8%

**Table 3. Rheological parameters of chitosan solutions at different concentration.**

(25°C, solvent: 1% acetic acid)

Chitosan conc. (%)	Consistency index (MPa·s <sup>n</sup> )	Flow behavior index	correlation coefficient
0.4	0.2084	0.8886	0.9985
0.8	0.6190	0.8498	0.9999

**Table 4. Physical properties of chitosan, cellophane, polyvinyl chloride(PVC), and polyethylene films<sup>1)</sup>**

film	Specification	Tensile strength	Elongation	Tear strength	Water permeability	Light permeability	Haze
	Unit	kg/cm <sup>2</sup>	%	kg/cm	g/m <sup>2</sup> ·24 hr	%	%
Chitosan		888	49	90	110	87.7	12.5
Cellophane		760	115	108	101	91.6	0.7
PVC		615	10	89	27.3	91.0	2.6
PE		204	585	80	17.6	89.5	13.1

<sup>1)</sup>Measured at 20±2°C, 65±2% RH. Film thickness: 0.025±0.002 mm  
Film direction: Width=Transverse direction

Table 5. Changes in physical properties of chitosan films by the thickness<sup>1)</sup>

Thickness (mm)	Tensile strength (kg/cm <sup>2</sup> )	Elongation %	Tear strength (kg/cm)	Water permeability (g/m <sup>2</sup> ·24 hr)	Light permeability %	Haze %
0.025	888	49.0	90.0	110	87.7	12.5
0.030	773	47.0	87.5	110	87.5	13.0
0.035	646	43.5	80.6	108	87.5	13.0
0.040	525	42.0	75.6	106	87.0	13.5
0.045	470	40.5	73.9	106	86.5	14.0
0.050	438	40.0	73.5	105	86.5	14.0

<sup>1)</sup> Measured at 20±2°C, 65±2% RH

Film direction: Width=Transverse direction

## 요 약

꽃게(*portunus trituberculatus*)의 껍질로부터 chitin을 분리한 후 탈아세틸화하여 만든 chitosan 용액의 물성 및 film 형성 특성을 조사하였고 chitosan film의 기능성을 cellophane, PVC 및 PE film과 비교 실험하였다. 분리한 chitin의 화학적 조성은 질소 6.95%, 조회분 0.3% 및 수분 4.57%이었으며 수율은 건조 꽃게 폐기물의 12.8%이었다. IR spectroscopy에 의한 chitosan의 탈아세틸화도는 79~92%였고 colloide 적정법에서는 70~86% 측정되었다. 1% 초산용액에 용해시킨 0.4%와 0.8% chitosan 용액은 뚜렷한 의사가소성 유동 거동을 나타냈으며 유동저동지수와 점조도지수는 0.4% chitosan 용액에서 0.8886과 0.2084 MPa·s<sup>n</sup>이었으며 0.8% chitosan 용액에서는 0.8498과 0.6190 MPa·s<sup>n</sup>을 나타냈다. Film의 물성측정에서 chitosan film은 인장강도(888 kg/cm<sup>2</sup>)와 투습도(110 g/m<sup>2</sup>·24 hr)에서 높게 나타났으며 낮은 신장율을 보였다. 인열강도와 광선투과율은 PVC 및 PE film과 유사하였고 haziness에서 가장 높게 나타났다. Chitosan film의 두께가 0.025에서 0.050 mm로 증가함에 따라 인장강도는 급격히 감소하였고 신장율과 인열강도 및 투습도는 완만히 감소했으며 반면에 광선투과율은 거의 변하지 않았으며 hazines는 증가하는 경향을 나타냈다.

## 감사의 글

본 연구는 고려대학교가 지급하는 교수연구비 지원에 의하여 수행된 것으로 이 자리를 빌어 감사드리는 바이다.

## 문 헌

- Muzzarelli, R.A.A.: Chitin, Pergamon Press, Oxford, p.58(1977)
- Berkeley, R.C.W., Gooday, G.W. and Ellwood, D.C.: Chitin, chitosan and their degradative enzymes, In Microbial Polysaccharides and Polysaccharides. Berkeley, R.C.W. ed. Academic Press, New York, p.205 (1979)
- Wolfrom, M.L.: Chitin. In Advances in Carbohydrate Chemistry. Foster, A.B., Webber, J.M., ed. Academic Press, New York, p.371(1960)
- Rudell, K.M.: Chitin and its association with other molecules. *J. Polymer Sci. Part C*, 28, 82(1969)
- Bough, W.A., Salter, W.L., Wu, A.C.M. and Perkins, B.E.: Influence of manufacturing variables on the characteristics and effectiveness of chitosan product. I. Chemical composition, viscosity and molecular-weight distribution of chitosan products. *Biotechnology and Bioengineering*, 10, 1931(1978)
- Kienzle-Sterzer, C.A., Rodriguez-Sanchez, D. and Rha, C.K.: Dilute solution behavior of a cationic polyelectrolyte. *J. Applied Sci.*, 27, 4467(1982)
- Sannan, T., Kurita, K. and Iwakura, Y.: Solubility change by alkaline treatment and film casting. *Die Makromolekulare Chemie.*, 176, 1191(1975)
- Tokura, S., Nishi, N. and Noguchi, J.: Studies on chitin. III. Preparation of chitin fibers. *Polymer Journal*, 11, 781(1979)
- Kienzle-Sterzer, C.A., Rodriguez-Sanchez, D. and Rha, C.K.: Mechanical properties of chitosan film: Effect of solvent acid. *Makromol. Chem.*, 183, 1353(1982)
- Kienzle-Sterzer, C.A., Rodriguez-Sanchez, D. and Rha, C.K.: Characterization of chitosan film. *Rheology*, 3, 621 (1981)
- Rodriguez-Sanchez, D., Rha, C.K.: Chitosan globules. *J. Food Technol.*, 16, 469(1981)
- Knorr, D.: Use of chitinous polymers in food-A challenge for food research and development. *Food Tech.*, 38, 85(1984)
- Bough, W.A., Landes, D.R.: Recovery and nutritional evaluation of proteinaceous solids separated from whey by coagulation with chitosan. *J. Dairy Sci.*, 59, 1874(1976)
- Knorr, D., Teutonico, R.A.: Chitosan Immobilization and permeabilization of *Amaranthus tricolor* cells. *J. Agric. Food Chem.*, 34, 96(1986)
- 橋本正憲: キトサンの高分子凝集劑, 核酸エンドトキシンへの除去劑 應用. 別冊フドケミカル-1 キチン/キトサンの科學. 食品科學新聞社 p.39(1987)
- No, H.K.: Application of crawfish chitosan as a coagulant in recovery of organic compounds from seafood processing wastes. Ph.D. thesis, Louisiana State University, U.S.A.(1987)
- Wolfrom, M.L., Shen, T.M.: The sulfonation of chito-

- san, *J. Org. Chem.*, 81, 1764(1958)
18. Wolfrom, M.L., Maher, G.G., Chaney, A.: Chitosan nitrate. *J. Org. Chem.*, 23, p.199(1958)
  19. 한국생화학회 교재편찬위원회: 실험생화학, 탐구당, p. 396(1986)
  20. A.O.A.C.: Official Methods of Analysis, 15th ed., Association of Official Analytical Chemists, Arlington, Virginia p.868(1990)
  21. A.A.C.C.: Approved Methods of the American Association of Cereal Chemists, 8th ed., AACCC Inc, U.S.A. Vol.2, p.46(1983)
  22. 佐藤道: キチン, キトサンの生産と利用の現 別册フドケミカル-カ-1 キチン/キトサンの科學. 食品科學新聞社, p.33(1987)
  23. Sannan, T., Kurita, K., Ogura, K. and Iwakura, Y.: Studies on chitin: 7. IR spectroscopic determination of degree of deacetylation. *Polymer*, 19, 458(1978)
  24. 이철호, 이진근, 채수규, 박봉상: 식품공업 품질관리론, 유림문화사, 53(1984)
  25. 한국공업표준규격, KS M 3503, KS A 1013, 한국공업표준협회 (1990)
  26. Austin, P.R., Brine, C.J., Castle, J.E. and Zikakis, J.P.: Chitin: New facets of research. *Science*, 212, 749 (1981)
  27. 안창범: 갑각류 껍질을 원료로한 chitosan의 제조 및 이용에 관한 연구. 부산수산대학교 (1989)

---

(1992년 9월 19일 접수)