

키틴 및 키토산 유도체의 합성과 그 물리화학적 특성

변희국 · 강옥주* · 김세권

부산수산대학교 화학과, *동주여자전문대학 식품영양과

초록 : 키틴과 키토산으로부터 carboxymethylchitin, acetylchitin, ethylchitosan, *N*-acetylchitosan 및 chitosansulfate를 합성하여 그 물리화학적 기능특성을 키틴 및 키토산과 비교 검토하였다. Carboxymethylchitin은 물과 아세트산에 용해되었지만 ethylchitin은 아세트산에만 용해되었다. 보수력은 *N*-acetylchitosan이 1194%로 키틴에 비해 약 2배 정도 높았으며, 지방흡수력은 carboxymethylchitin이 1800%로 키틴 511%에 비해 월등히 높았다. Carboxymethylchitin의 유화성이 75.91%로 가장 높았으며 그 다음이 미세결정형 키틴으로 57.02%였으나 키틴 및 키토산은 유화성이 나타나지 않았다. 색소흡착능은 acetylchitin이 0.93 mg dye/g sample(Blue R-250), 0.96 mg dye/g sample(Red-2)로 키틴 및 키토산 보다 높았다. 따라서 carboxymethylchitin은 유화제로서, acetylchitosan은 색소흡착제로서 이용이 가능할 것으로 판단된다 (1992년 6월 5일 접수, 1992년 7월 14일 수리).

키틴은 수중무척추 동물인 크릴, 새우, 게 등 갑각류의 외피와 곤충류의 표피, 균류의 세포벽에 주로 분포되어 있으며, 지구상에서 셀룰로오스 다음으로 가장 풍부한 천연고분자 물질로 셀룰로오스와 비슷한 구조를 가진 *N*-acetyl-glucosamine 잔기가 직쇄상으로 2,000~3,000 잔기 이상이 β -1,4 결합한 화합물이다. 갑각류인 새우, 게, 크릴 등은 거의 80%가 고형폐기물인데 이중 20~30% (건조중량)가 키틴이며, 전세계적으로 이용 가능한 키틴은 150~200만톤 정도이다.¹⁾ 우리나라의 경우 갑각류의 어획량은 10만톤 정도로 식품으로의 이용외에 전체중량의 거의 75%는 폐기되고 있는 실정이다.²⁾ 이렇듯 키틴은 양적으로 풍부하지만 아직도 그 이용범위가 제한되어 있기 때문에 이를 효율적으로 활용하기 위한 방안이 다방면에 걸쳐 연구되고 있다. 이들 연구를 살펴보면, 금속이온과 고분자물질의 응집제,^{3,4)} 화장품에의 이용,⁵⁾ 의약용으로 항콜레스테롤 및 항암제,⁶⁾ 혈액응고 방지제⁷⁾ 및 방사선균을 분리하기 위한 높은 선택성을 가진 중간체 물질로의 이용⁸⁾ 등이 있다. 또한, 키틴은 강산에는 용해되지⁹⁾ 상온에서는 결정상으로 일반적인 용매에는 용해되지 않아 그 자체로서의 용도는 적기 때문에 그 기능성을 개선시키기 위한 방안으로 화학적 수식에 의한 유도체 합성에 관한 연구들도 있다. 이들 연구로는 carboxymethylchitin의 합성,¹⁰⁾ dihydropropylchitin의 합성,¹⁰⁾ 키토산의 황산화,¹¹⁾ 키틴 및 키토산의 인산화,¹²⁾ *N*,

O-acylchitosan의 제조¹³⁾ 및 benzoylchitin의 제조¹⁴⁾ 등이 있으나 합성된 유도체들의 물리 화학적 특성에 관한 상세한 연구는 없다.

따라서 본 연구에서는 키틴 및 키토산의 유도체를 합성하고 이들 유도체의 물리 화학적 기능특성 및 그 활용방안에 대해서 검토하였다.

재료 및 방법

재료

본 실험에 사용한 재료는 경북 울진군 평해읍 학곡리 소재 금오화학(주)에서 붉은대게(*Chionoectes japonicus*) 껍질로부터 추출한 키틴제품을 구입하여 일정한 크기로 마쇄(50 mesh)한 후 0~5℃의 냉장고에 보관하여 두고 실험에 사용하였다.

키토산의 제조

Hackman¹⁵⁾의 방법에 따라 키틴 분말(50 mesh) 100g을 3l의 냉각관이 부착된 삼구플라스크에 넣고 40%(w/v) NaOH 용액을 원료 중량에 대해 10배 가하고 100~110℃에서 3시간 환류한 후 충분히 수세하고 60℃에서 건조하여 키토산을 제조하였다.

미세결정형 키틴의 제조

미세결정형 키틴은 Austin 등¹⁶⁾의 방법에 따라 제조

하였다. 키틴 분말(50 mesh) 100g을 냉각관이 부착된 삼구플라스크에 넣고 85%(v/v) H₃PO₄ 316 ml와 2-propanol 670 ml를 가하여 물중탕에서 100 °C, 2시간 환류하고, 여기에 1.3l의 물을 넣은 다음 15분간 방치한 후 원심분리(1,600×g, 15 min)하여 침전물을 디온물과 아세톤으로 각각 2회 세척하였다. 침전물에 약 10% 정도의 증류수를 가하여 균질기로 마쇄(10,000 rpm, 5 min)한 후 동결건조하였다.

키틴 및 키토산 유도체의 합성

Carboxymethylchitin은 Tokura 등¹⁰⁾의 방법, acetylchitin은 Nishi 등¹⁷⁾의 방법, ethylchitosan은 Tokura 등¹⁰⁾의 방법, N-acetylchitosan은 Hirano 등¹⁸⁾의 방법 및 chitosansulfate는 Wolform 등¹¹⁾의 방법에 따라 합성하여 IR spectrophotometer(Shimadzu IR-408)로 확인하였다.

**키틴, 키토산 및 그 유도체의 기능특성
탈아세틸화도**

생성된 키토산의 탈아세틸화도는 Sannan 등¹⁹⁾의 방법에 따라 측정하였다. 즉, 시료 2 mg(200 mesh)과 KBr (200 mesh) 100 mg을 완전히 혼합한 후 10분 동안 마쇄하여 KBr cell을 만들어 IR spectrum을 측정하여 2878 cm⁻¹에서의 흡광도와 1550 cm⁻¹에서의 흡광도의 비(A₁₅₅₀/A₂₈₇₈)를 구하여 Sannan 등¹⁹⁾이 제시한 검량선을 이용하여 탈아세틸화도를 측정하였다.

용해성 측정

용매에 따른 키틴, 키토산 및 각 유도체들의 용해성을 검토해 보기 위해 각 용매에 대해 0.1g을 2ml의 시험관에 넣고 용매 10ml를 취하여 가한 다음 vortex mixer에서 1시간 동안 15분 간격으로 교반하면서 용해성을 확인하였다.

점도 측정

점도는 Ostwald 점도계를 사용하여 측정하였다. 즉, 2%(v/v) 아세트산에 각 기질의 농도를 0.1~2% 까지 변화시켜 점도를 측정하였다.

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{d_1 t_1}{d_2 t_2}$$

η : 점도, d : 밀도, t : 낙하시간

보수력 측정

보수력은 Lin 등²⁰⁾의 방법에 따라 측정하였다. 각각의 sample 0.2g을 원심관(15 mm×100 mm)에 넣고 증류수 10 ml를 가하여 실온에서 1시간 방치하면서 vortex mixer에서 15분마다 5초 동안 교반한 후 원심분리(1,600

×g, 25 min)하여 상층액을 제거한 다음 여지상에서 45°로 기울여 30분간 방치한 후 무게를 정평하였다.

$$\text{보수력(\%)} = \frac{\text{물흡수후의 무게(g)}}{\text{건조시료 무게(g)}} \times 100$$

지방흡수력 측정

지방흡수력은 Lin 등²⁰⁾의 방법에 따라 각각의 시료 0.2 g을 원심관(15 mm×110 mm)에 넣고 정평한 후 대두유(동방유량(주)) 10 ml를 넣고 vortex mixer에서 1분간 교반한 다음 실온에서 1시간 동안 15분마다 5초 교반한 후 원심분리(1600×g, 25 min)하여 상층액을 제거시킨 다음 원심관을 45°로 기울여 30분 동안 여지상에서 방치하여 무게를 정평하였다.

$$\text{지방흡수력(\%)} = \frac{\text{흡수후의 무게(g)}}{\text{건조시료 무게(g)}} \times 100$$

포말성 및 포말안정성 측정

포말성과 포말안정성은 Johnson²¹⁾과 Watanabe²²⁾의 방법에 따라 측정하였다. 각 시료 1% 분산액 20 ml을 수조에서 20분 동안 25 °C로 가열하여 온도를 유지시킨 다음 균질기(Ace-Homogenizer AM-7)로 10,000 rpm에서 교반시킨 후 250 ml의 메스실린더에 즉시 옮긴 다음 30초 후에 거품량과 분리된 물층의 부피를 측정하여 포말성을 계산하였다.

$$\text{포말성} = \frac{\text{전체부피(ml)} - \text{물층의 부피(ml)}}{\text{포집전의 부피(ml)}} \times 100$$

포말안정성은 포집된 각 시료를 250 ml의 메스실린더에 옮긴 다음 25 °C에서 30분간 정치시킨 후 남아 있는 물층을 측정하여 포말안정성을 계산하였다.

유화성 및 유화안정성 측정

유화성과 유화안정성은 Wang 등²³⁾의 방법에 따라 측정하였다. 각각의 1% 분산액 10 ml을 10,000 rpm에서 3분간 균질기로 처리한 다음 대두유 10 ml를 가하여 10,000 rpm에서 3분간 균질화하였다. 생성된 유화액을 즉시 원심관(15 mm×110 mm)에 나누어 넣고 원심분리(1600 ×g, 5 min)하여 다음식에 의해 계산하였다.

$$\text{유화성(\%)} = \frac{\text{유화된 층의 부피(cm)}}{\text{시험관내 총내용물의 부피(cm)}} \times 100$$

유화안정성은 80 °C의 물중탕에서 30분간 가열한 후 15 °C로 냉각하여 원심분리(1600×g, 5 min)한 다음 유화성과 같은 방법으로 측정하였다.

색소흡착능 측정

Coomassie brilliant blue R-250과 식용색소인 적색 2

Table 1. Solubility of chitin and chitosan derivatives in organic solvents

Sample (10 mg/ml)	Water	Acetic acid	Ethanol	Ether	Benzene
Chitin	-	-	-	-	-
Chitosan	-	+	-	-	-
Microcrystalline chitin	-	-	-	-	-
Acetylchitin	-	-	-	-	-
Carboxymethylchitin	+	+	-	-	-
N-Acetylchitosan	-	-	-	-	-
Ethylchitosan	-	+	-	-	-
Chitosansulfate	-	-	-	-	-

+: Soluble, -: Insoluble

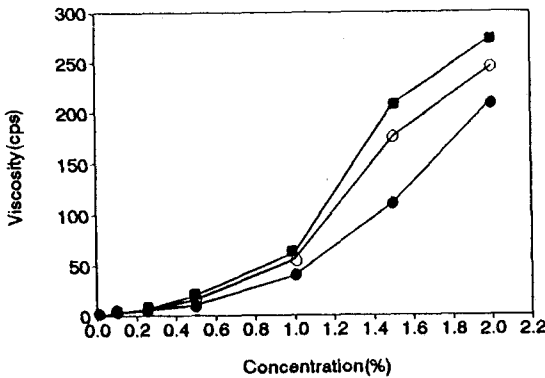


Fig. 1. Viscosity of chitosan, carboxymethylchitin and ethylchitosan.

■—■: Chitosan, ○—○: Ethylchitosan, ●—●: Carboxymethylchitin

키토산의 경우 묽은 질산과 0.5% 인산용액에 용해되지만 실온에서 황산에는 농도에 관계없이 불용성이고, 일반적으로 유기용매에 녹지 않았으며, 키토산의 가장 좋은 용매는 formic acid로 0.2~100% 농도에서 용해되었다고 보고하였다. Tokura 등¹⁰⁾은 키토산이 불용성인 것은 분자간 수소결합을 통해 단단한 결정구조에 기인된다고 하였으며, 용해성 키토산 유도체를 합성하기 위하여 acylation 또는 alkylation 등의 화학적 수식을 통해 유기용매에 대한 용해성을 높였고, carboxymethylchitin은 수용성으로서 carboxymethylcellulose와 유사한 성질을 가진 고분자 전해질이라고 보고하였다.

점도

Fig. 1에서와 같이 용해성 유도체들을 그 용매에 농도 별로 용해하여 점도를 측정한 결과 유도체들의 농도가 증가함에 따라 비례적으로 점도도 증가하였으며 2% 농도에서 키토산, carboxymethylchitin, ethylchitosan은 각

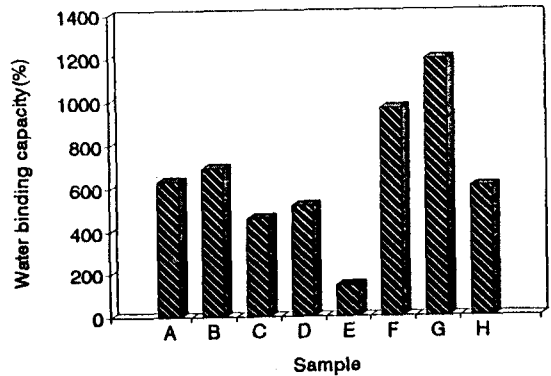


Fig. 2. Water binding capacity of chitin, chitosan and its derivatives.

A: Chitin, B: Chitosan, C: Microcrystalline chitin, D: Acetylchitin, E: Carboxymethylchitin, F: Ethylchitosan, G: N-Acetylchitosan, H: Chitosansulfate

각 273, 252, 207 cps였다. Jeanes과 Watson³²⁾은 키토산 용액의 점도는 용매종류, 용매의 농도, 온도, 분자량, pH와 용액에 존재하는 염 등에 영향을 받는다고 하였으며, 용액의 농도가 증가함에 따라 비례하여 증가하고 온도가 높아짐에 따라 감소하며, 용매의 산농도 증가에 따라 점도도 증가한다고 보고하였다. Muzzarelli 등³³⁾은 키토산은 분자내에 아미노기를 갖고 있는 고분자전해질로 분자내 하전된 부분을 갖고 있기 때문에 일반 중성고 분자와는 다른 거동을 나타내며 키토산용액에 염을 가하면 용액의 점도는 저하한다고 하였다. 또한 아세트산에 용해시킨 키토산용액은 아세트산농도가 높을수록 점도는 증가하였다고 보고한 바 있다.

보수력

보수력은 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 키토산 및 미세결정형 키토산 중에서는 키토산이 694%로 가장 높았으며 이들 유도체 중에서는 N-acetylchitosan이 1194%로

호(Red No. 2)를 대상으로 Knorr²⁴⁾의 방법에 따라 측정하였다. 각 시료 1.0g을 정평하여 시험관에 넣고 일정농도(0.01 mg dye/ml water)의 색소용액 10 ml을 가하여 vortex mixer로 10분간 교반하였다. 이를 20분마다 5초간 교반하면서 1시간 동안 방치하여 원심분리(1,600 ×g, 5 min)한 상층액을 취하여 UV spectrophotometer (Pye unicam PU 8600 PHILIPS Co.)로 505 nm에서 흡광도를 측정하여 검량선을 이용해 잔존색소의 농도를 계산하였다. 색소흡착능은 아래식과 같이 처음 색소의 농도와 반응후의 잔존색소의 농도차로 나타내었다.

$$\text{색소흡착능} = \frac{\text{최초색소농도} - \text{흡착후잔존색소농도}}{\text{용액중 시료량(g)}} \text{ (mg dye/g sample)}$$

결과 및 고찰

탈아세틸화도

IR spectrum을 분석하여 Sannan 등¹⁹⁾의 방법에 따라 키틴, 키토산의 탈아세틸화도를 측정된 결과 키틴은 19.85%였고 키토산은 88.93%였다. 키틴의 탈아세틸화도가 19.85%로 생각보다 높은 것은 갑각(甲殼)에서 유래된 키틴은 천연에 존재할 때부터 이미 부분적으로 탈아세틸화되어 있고,²⁵⁾ 키틴 제조과정 중 알칼리 처리로 인해 어느정도 탈아세틸화 되어졌기 때문이라 생각된다.

키틴, 키토산 및 미세결정형 키틴의 화학구조

키틴, 키토산 및 미세결정형 키틴의 IR spectrum을 측정된 결과, 키틴의 경우 3447 cm⁻¹(OH stretching), 3264 cm⁻¹(NH stretching), 2878~2890 cm⁻¹(CH stretching), 1652 cm⁻¹(amide I), 1550 cm⁻¹(amide II), 1310 cm⁻¹(amide III) 및 1020~1070 cm⁻¹(CO stretching)에서 강한 흡수 peak가 있었다. 키토산은 키틴에 비해 1652 cm⁻¹(amide I), 1550 cm⁻¹(amide II) 및 1020~1070 cm⁻¹(CO stretching)에서의 흡수 peak가 매우 약하였다. 이러한 경향은 Pearson 등²⁶⁾ 및 Kurita²⁷⁾의 보고와 잘 일치하였다. 한편, 미세결정형 키틴의 IR spectrum은 키틴의 결과와 차이가 없었다.

키틴의 결정구조는 Meyer와 Pankow²⁸⁾에 의해 처음으로 밝혀졌으며 그 후에 Darmon과 Rudall²⁹⁾은 키틴의 결정구조에서 C=O...H-N과 C=O...H-O의 수소결합 뿐만 아니라 유리 O-H와 N-H도 있다고 제안하였다. 또한, 이들은 키틴, 부분 탈아세틸화 키틴 및 키틴질산염의 IR spectrum을 연구하였으며 키틴의 경우에 있어서 주요 band는 amide와 hydroxyl기의 진동으로 설명하였

키틴 및 키토산 유도체의 화학구조

Carboxymethylchitin의 IR spectrum은 파장 1730 cm⁻¹에서 carboxy stretching의 흡수 peak가 나타났으며, 또한 키틴의 N-acetylglucosamine 잔기 6번 탄소에 CH₂-C=O의 도입으로 인하여 파장 1400 cm⁻¹에서 키틴에 비해 높은 흡수 peak를 나타내었다. Tokura 등¹⁰⁾은 carboxymethylchitin을 합성하여 IR spectrum을 측정된 결과 파장 1730 cm⁻¹에서 carboxyl group의 흡수 peak가 나타났다고 보고한 바 있다.

키틴의 IR spectrum은 1550 cm⁻¹과 1605 cm⁻¹에서 두 개의 흡수 peak를 가지는데 비해 acetylchitin의 IR spectrum은 acetyl group의 도입으로 인해 1230 cm⁻¹와 1750 cm⁻¹에서 새로운 흡수 peak를 나타내었다. 이것은 Nishi 등¹⁷⁾의 acetylchitin의 IR spectrum 분석 결과와 일치하였다.

N-Acetylchitosan은 키토산에 무수초산을 작용시켜 키토산의 N기에 acetyl group을 도입하여 합성하였다. IR spectrum을 측정된 결과 키토산의 IR spectrum에 비해 전 영역의 파장에서 높은 흡수 peak를 나타내었으며, 키틴의 흡수 peak인 파장 1320 cm⁻¹, 1380 cm⁻¹, 1550 cm⁻¹ 및 1650 cm⁻¹ 영역에서 흡수 peak가 뚜렷하게 나타났다. 키틴에 비해 전체적으로 높은 흡수치를 나타낸 것은 수용액 중에 무수초산이 키토산의 N-아미노기와 O-아실기에 동시에 반응하기 때문인 것으로 생각되었다. Hirano 등¹⁸⁾은 키토산의 유리아미노기가 선택적으로 도입되지만 O-아실화 반응도 동시에 일어난다고 보고하였다.

Ethylchitosan은 키토산의 알킬화 반응의 하나로 키토산의 돌출된 N기에 acetaldehyde를 반응시켜 ethyl group을 도입하였을 때 1400 cm⁻¹에서 CH₃의 높은 흡수 peak를 알 수 있었으며, 1650 cm⁻¹에서 amide I band가 뚜렷하게 나타났다.

Chitosansulfate는 키토산에 비해 전 영역의 파장에서 흡수치가 높은 peak를 나타내었으며, 1610 cm⁻¹와 1500 cm⁻¹파장에서 peak의 분리가 생겼고, 또한 1110~1240 cm⁻¹에서의 높은 흡수 peak는 group에 대한 IR spectrum 흡수 peak와 비교해 본 결과 S=O기로 추정되었다. Terbojevich 등³⁰⁾도 chitosansulfate의 특이적인 peak는 1110~1240 cm⁻¹와 810 cm⁻¹ 부근에서 나타난다고 보고한 바 있다.

용해성

각 유도체들의 용해성은 Table 1에서와 같이 carboxymethylchitin만이 물과 아세트산에 용해되었으나 키토산 및 ethylchitosan은 아세트산에 용해되었다. Filar 등³¹⁾은

가장 높았고 그 다음으로 ethylchitosan이 966%로 키틴에 비해 2배 정도 높은 보수력을 나타내었다. Knorr³⁴⁾도 키틴, 키토산 및 미세결정형 키틴 중 보수력은 키토산이 가장 높았고 이들 대부분이 325~400%(w/w) 범위였으며, 키틴, 키토산 및 그 유도체들간의 보수력의 차이는 화합물들의 group의 차이 또는 생성물의 결정격자에 기인한다고 하였다. Austin 등⁶⁾은 키틴, 미세결정형 키틴 및 키토산의 보수력의 차이는 알칼리 처리한 후 단백질 함유량 차이에 의해 보수력에 영향을 끼친다고 보고하였다.

유화성 및 유화안정성

키틴, 키토산, 미세결정형 키틴 및 그 유도체들의 유화성과 유화안정성은 Table 2에 나타내었다. Carboxymethylchitin의 유화성이 75.91%로 가장 높았고 미세결

정형 키틴 57.02%, ethylchitosan 20.08% 순이었으며 키틴 및 키토산과 그밖의 유도체들은 유화성이 나타나지 않았다. 유화안정성도 carboxymethylchitin이 74.34%로 가장 높아 유화성과 같은 경향을 보였다. Knorr³⁴⁾는 미세결정형 키틴의 유화성은 있었지만 키틴 및 키토산은 유화성이 나타나지 않았다고 하였고, 김과 전³⁷⁾은 가자미피 젤라틴의 효소적 수식에 의한 유화제를 시제한 경우 유화성이 57%였고, 말취치육 단백질의 효소적 가수분해물에 leucine alkylester를 도입시킨 plastein의 유화성은 61.2%였다고 보고한 바 있다.³⁸⁾ Paredes-Lopez 등³⁵⁾은 safflower 단백질의 pH 변화에 따른 유화성을 측정한 결과 pH 2, 4 및 8에서 각각 52.5, 53.7 및 56.8%로 pH가 증가할수록 유화성이 증가하였다고 보고하였다. Shimizu 등³⁶⁾도 pH 변화에 따른 β-lactoglobulin의 유화성을 측정한 결과, pH 3 및 pH 9에서 각각 12.1%와 61.6%였다고 보고하였다. 본 실험 결과 탄수화물인 키틴의 유도체인 carboxymethylchitin은 유화성이 75.91%로 단백질유화제에 비해 높았다. 따라서 carboxymethylchitin은 유화제로서 이용이 가능할 것으로 판단된다.

Table 2. The emulsify properties of chitin, chitosan and its derivatives

Sample	Emulsifying activity (%)	Emulsifying stability (%)
Chitin	—	—
Chitosan	—	—
Microcrystalline chitin	57.02	30.30
Acetylchitin	—	—
Carboxymethylchitin	75.91	73.34
N-Acetylchitosan	—	—
Ethylchitosan	30.08	26.59
Chitosansulfate	—	—

지방흡수력 및 포말성

Fig. 3에 나타난 바와 같이 지방흡수력은 carboxymethylchitin이 1800%로 가장 높았으며, 다음이 N-acetylchitosan 810%, chitosansulfate는 620%였으며, ethylchitosan이 230%로 가장 높았다. Knorr³⁴⁾는 키틴, 키토산, 미세결정형 키틴 및 미세결정형 셀룰로오스와 지방흡수력에 대해서 조사한 결과 170~215% 범위였으며 키토산이 가장 낮았고 키틴이 가장 높다고 보고하였다.

키틴, 키토산 및 그 유도체들의 포말성과 포말안정성을 측정한 결과는 Table 3과 같다. 키틴, 키토산 및 대부분의

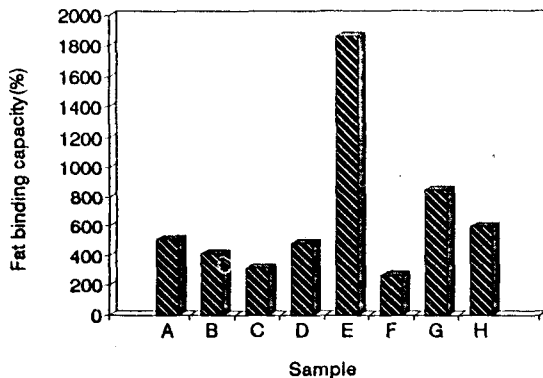


Fig. 3. Fat binding capacity of chitin, chitosan and its derivatives.

A: Chitin, B: Chitosan, C: Microcrystalline chitin, D: Acetylchitin, E: Carboxymethylchitin, F: Ethylchitosan, G: N-Acetylchitosan, H: Chitosansulfate

Table 3. The foaming properties of chitin, chitosan and its derivatives

Sample	Whippability ^{a)}	Foam stability ^{b)}
Chitin	—	—
Chitosan	—	—
Microcrystalline chitin	—	—
Acetylchitin	—	—
Carboxymethylchitin	0.75	0.55
N-Acetylchitosan	—	—
Ethylchitosan	0.15	—
Chitosansulfate	—	—

^{a)} Whippability = (Total volume - drainage volume) / Initial volume

^{b)} Foam stability = (Initial volume - drainage volume) / Initial volume

Table 4. Dye binding capacity of chitin, chitosan and its derivatives

Sample	Blue R-250 (mg dye/g sample)	Red-2 (mg dye/g sample)
Chitin	0.506	0.573
Chitosan	0.832	0.937
Microcrystalline chitin	0.554	0.749
Acetylchitin	0.931	0.960
Carboxymethylchitin	0.121	0.112
N-Acetylchitosan	0.802	0.832
Ethylchitosan	0.612	0.628
Chitosansulfate	0.858	0.844

유도체에서 포말성은 형성되지 않았지만 carboxymethylchitin 및 ethylchitosan의 포말성은 각각 0.75 및 0.15 였으나 ethylchitosan은 포말안정성이 없었다. Poole 등³⁹⁾은 부분적으로 분해되었거나 저점도 키토산은 egg albumin이나 serum albumin과 같은 구상단백질의 포말성을 향상시키는 작용을 하였는데 이는 등전점 이상의 pH값에서 단백질과 키토산의 정전기적 상호작용에 기인된다고 하였다. 그러나 본 실험에서 키틴 및 키토산에서는 포말성이 형성되지 않았다.

색소흡착능

색소흡착능을 측정하기 위하여 색소농도를 0.001~0.1 mg dye/ml로 하여 흡광도를 측정한 결과, 0.02 mg dye/ml 농도까지 비례적으로 흡광도가 증가하였기 때문에 이 농도 범위에서 검량선을 작성하였다. Comassie brilliant blue R-250의 검량선의 회귀직선식은 $Y = 13.22X - 0.00266(r = 0.998)$ 이었으며, 식용색소 Red-2는 $Y = 34.378X + 0.00449(r = 0.999)$ 이었다.

이 검량선으로 부터 구한 키틴, 키토산, 미세결정형 키틴 및 각 유도체들의 색소흡착능은 Table 4와 같다. 키틴, 키토산 및 미세결정형 키틴 중에서는 키토산이 0.83 mg dye/g sample(Blue R-250), 0.93 mg dye/g sample (Red-2)로 가장 높았다. 한편, 유도체들 중에서는 acetylchitin이 0.93 mg dye/g sample(Blue R-250), 0.96 mg dye/g sample(Red-2)으로 가장 높았으며 이는 chitosan의 색소흡착능 보다 우수하여 새로운 색소흡착제로서 이용이 가능할 것으로 생각된다. 그러나 carboxymethylchitin 및 ethylchitosan의 색소흡착능은 키틴보다도 훨씬 낮았다. Knorr²⁴⁾는 키틴, 키토산의 색소흡착능은 색소의 농도가 증가함에 따라 증가하였고, 보수력이 클수록 높다고 하였으며, 또한, 키틴, 키토산의 색소흡착능에 대한 pH의 영향은 키틴, 키토산 용액의 pH 7.0 이상에서 색

소흡착능은 감소하였으며, pH 2.0~7.0 범위에서 안정하였다고 보고한 바 있다. 이와 같이 키틴 및 키토산은 특이한 흡착성을 갖기 때문에 효소의 정제나 불필요한 물질을 제거하기 위한 흡착제로 이용할 수 있다고 하였다.

Muzzarelli와 Weckx⁴⁰⁾는 키토산 크로마토그래피에 의해 해수로부터 미량성분의 분리를 검토하였으며, Peniston와 Johnson⁴¹⁾은 tannin을 제거하기 위하여 키토산의 흡착성을 이용하였다. 또한, Wadsworth와 Zikakis⁴²⁾은 효소를 정제하기 위해 흡착칼럼에 리간드로서 키틴을 사용하였다.

참 고 문 헌

1. Revah-Moiseev, S. and Caroad, A.: *Biotechnol. Bioeng.*, 23 : 1067(1981)
2. 한국수산회: 수산년감, 126(1991)
3. Carlos, K. S., Dolores, R. S. and Chokyunrha: *J. App. Science*, 27 : 4467(1982)
4. Bough, W. A.: *J. Food Sci.*, 40 : 297(1975)
5. 三田康藏: *食品科學新聞社*, 70(1987)
6. 菅野道廣: *工業技術會*, 93(1983)
7. Whistler, R. J. and Kosik, M.: *Arch. Biochem. Biophys.*, 142 : 106(1971)
8. Hsu, S. C. and Lockwood, J. L.: *Appl. Microbioi.*, 29 : 422(1975)
9. Meyer, K. H. and Wehrli, H.: *Helv. Chim. Acta.*, 20 : 353(1987)
10. Tokura, S., Nishi, N., Tsutsumi, A. and Somorin, O.: *Polymer J.*, 15 : 485(1983)
11. Wolfrom, M. L. and Shen Han, T. M.: *Contribution from the Department of Chemistry of Ohio State University*, 81 : 1764(1958)
12. Sakaguchi, T., Horikoshi, T. and Nakajima, A.: *Agric. Biochem.*, 45 : 2191(1981)
13. Hirano, S. and Koide, Y.: *Carbohydr. Res.*, 56 : 166 (1978)
14. Somorin, O., Nishi, N., Tokura, S. and Noguchi, H.: *Polymer J.*, 11 : 391(1979)
15. Hackman, R. H.: *Austral. J. Biol. Sci.*, 7 : 168(1954)
16. Austin, P. R., Brine, C. J., Castle, J. E. and Zikakis, J. P.: *Science*, 212 : 749(1981)
17. Nishi, N., Noguchi, J. Tokura, S. and Shiota, H.: *Polymer J.*, 11 : 27(1979)
18. Hirano, S., Ohe, Y. and Ono, H.: *Carbohydr. Res.*, 47 : 315(1976)
19. Sannan, T., Kurita, K., Ogura, K. and Iwakura, Y.: *Polymer*, 19 : 458(1978)
20. Lin, M. J. Y., Humbert, E. S. and Sosulki, F. W.:

- J. Food Sci., 39 : 368(1974)
21. Johnson, E. A. and Breke, C. J.: J. Food Sci., 48 : 722(1983)
 22. Watarnabe, M., Toyokana, H., Shimada, A. and Arai, S.: J. Food Sci., 46 : 1407(1981)
 23. Wang, J. C. and Kinsella, J. E.: J. Food Sci., 41 : 286 (1976)
 24. Knorr, D.: J. Food Sci., 48 : 36(1983)
 25. Muzzarelli, R. A. A.: Pergamon Press New York, 85(1973)
 26. Pearson, F. G., Marchessault, R. H. and Liang, C. Y.: J. Polymer Sci., 153 : 101(1960)
 27. Kurita, K., Koyama, Y. and Chikaoka, S.: Polymer J., 20 : 1083(1988)
 28. Meyer, K. M. and Pankow, G. W.: Helv. Chim. Acta., 18 : 589(1935)
 29. Darmon, S. E. and Rudall, K. M.: Discussions Faraday Soc., 9 : 251(1950)
 30. Terbojevich, M., Cosani, A. and Carraro, C.: In "Chitin and Chitosan", Ed. Skjak-Braek, G., Anthonsen, T. and Sandford, p. 407(1988)
 31. Filar, L. J. and Wirick, M. G.: In "Proceedings of the 1st International Conference on Chitin/Chitosan", Ed. R.A.A. Muzzarelli and E. R. Pariser. MIT Sea Grant Program, Cambridge, Mass(1978)
 32. Jeanes, A. and Watson, P. R.: Can. J. Chem., 40 : 1318(1962)
 33. Muzzarelli, R. A. A.: Pergamon Press Ltd., Oxford, 89(1977)
 34. Knorr, D.: J. Food Sci., 47 : 593(1982)
 35. Paredes-Lopez, O. and Ordorica-Falomir, C.: J. Sci. Food Agric., 37 : 1104(1986)
 36. Shimizu, M., Saito, M. and Yamauchi, K.: Agric. Bio. Chem., 49 : 189(1985)
 37. 김세권, 전유진: 한국수산학회지, 24 : 345(1991)
 38. 김세권, 이응호: 한국수산학회지, 20 : 582(1987)
 39. Poole, S.: In Chitin and chitosan, Ed. Skjak-Braek, G., Anthonsen, T., Sandford, p. 523(1988)
 40. Muzzarelli, M. G. and Weckx, N.: U.S. Patent No. 3, 635, 818(1972)
 41. Peniston, Q. P. and Johnson, E. L.: U.S. Patent No. 3, 922, 260(1975)
 42. Wadsworth, S. A. and Zikakis, J. P.: J. Food Agric. Chem. (1983)

Syntheses of the derivatives of chitin and chitosan, and their physicochemical properties

Hee-Guk Byun, Ok-Ju Kang* and Se-Kwon Kim(Department of Chemistry, National Fisheries University of Pusan, Pusan 608-737, Korea, *Department of Food and Nutrition Science, Dong-Ju Woman's Junior College, Pusan 604-080, Korea)

Abstract : Derivatives (microcrystalline chitin, carboxymethylchitin, acetylchitin, *N*-acetylchitosan, ethylchitosan and chitosansulfate) of chitin and chitosan were synthesized, and the physicochemical properties of the derivatives were compared with those of chitin and chitosan. Carboxymethylchitin was soluble in water or acetic acid, whereas chitosan and ethylchitosan were soluble in acetic acid alone. The water binding capacity of *N*-acetylchitosan was two fold higher than that of chitin. Lipid binding capacity of carboxymethylchitin was the highest, holding 1800%, and that of chitin was the lowest, holding 511% among the derivatives. Carboxymethylchitin among the derivatives showed the highest emulsifying capacity, however chitin and chitosan didn't produce emulsions. Dye binding capacity of acetylchitin was the highest, holding 0.93 mg dye/g sample (Blue R-250) and 0.96 mg dye/g sample (Red No. 2). It was concluded that carboxymethylchitin is a good emulsifier and *N*-acetylchitosan, chitosansulfate and chitosan are suitable for use as dye absorbents.