

갑각류 외피의 유효이용을 위한 Chitin 및 Chitosan의 제조와 물성학적 특성에 관한 연구

2. Chitosan 용액의 점도에 미치는 전단속도, 온도, 농도 및 염의 영향

이근태 · 박성민 · 백운두
부산수산대학교 식품공학과

Preparation and Rheological Properties of Chitin and Chitosan

2. Effects of shear rate, temperature, concentration and salts on the viscosity of chitosan solution

Keun-Tai LEE, Seong-Min PARK and Oon-Doo BAIK

Department of Food Science and Technology, National Fisheries University of Pusan,
Pusan 608-737, Korea

Effects of rheological parameters, such as shear rate, temperature, concentration, salts on the apparent viscosity of chitosan (deacetylation degree: 84%, Mw: 267,000) dissolved in acetate buffer (pH 4.5) were investigated. Rheological properties of chitosan solution from cuticle of red snow crab (*Chinonectes japonicus*) are as follows. 0.5% chitosan in 0.1M acetate buffer (pH 4.5) solution showed Bingham flow having hysteresis loop. Its flow equation was $\sigma = 0.757 + 19.6\gamma$ ($r^2 = 0.99$). The viscosity of chitosan solution is exponentially increased with its concentration, and showed Arrhenius dependence with respect to the temperature (10°C~40°C). When various salts were added to chitosan solution, the viscosity decreased as the concentration of counterion increased. But the type of counterions itself does not have any significant effects on the viscosity.

Key words : chitosan, rheological property, apparent viscosity, Bingham, Arrhenius dependence

서 론

갑각류의 갑각에 많이 함유되어 있는 chitin을 탈아세틸화한 chitosan은 풍부한 자원의 이용과 수산가공 폐기물의 효율적 활용이라는 측면에서 중요한 연구대상이 되고 있다(Sandford, 1988). Chitosan은 N-glucosamine이 직쇄상으로 β-1,4결합한 poly-β(1,4)-N-glucosamine의 구조를 가지고 있으며, 의약, 환경, 식품분야에서 봉합사, 항종양제, 항콜레스테롤제, 고정효소의 담체, 식품가공폐수의 응집제, 화장품, 흡착제, 유화제 등의 이용가능성이 확인되고 있다(Bough and Landes, 1978; Knorr, 1984; Senstad and Mattiasson, 1988; Roberts and Taylor 1988). 이러한 chitosan의

산업적 이용형태는 분말자체를 그대로 이용하는 경우도 있지만 주로 묽은 산 수용액에 녹여 이용하고 있다는 점을 감안할 때(Davies and Munree, 1978), chitosan 용액의 물성학적 특성에 대한 연구는 중요한 과제지만 이에 대한 연구는 거의 이루어져 있지 않은 실정이다.

따라서 chitosan 용액의 물성학적 특성을 조사하기 위하여 chitosan 용액의 점도에 미치는 전단속도, 온도, 농도 및 염의 영향을 조사하였다.

재료 및 방법

1. 재료

전보(Lee et al., 1995)와 동일한 방법으로 붉은 대게(*Chinonocetes japonicus*)갑각으로 부터 제조한 chitin 100g에 50% NaOH 용액 1.5l를 가하여 130°C에서 3시간 처리하여 제조한 chitosan을 실험재료로 사용하였다. 이때 Sannan et al.(1978)의 방법으로 측정된 chitosan의 탈아세틸화도는 84%였으며, Roberts와 Domszy(1982)의 고유점도법으로 측정된 chitosan의 분자량은 267,000이었다.

2. 방법

Chitosan-Acetate buffer (pH 4.5) 용액의 전단응력 및 점도는 Carri-medi rheometer와 회전점도계(Brookfield LVTDV-II)를 사용하여 측정하였다. 이 때 전단속도, 측정온도, chitosan의 농도, 염의 영향을 살펴보기 위하여 전단속도는 0에서 140 sec⁻¹까지 연속적으로 변화시켰으며, 온도는 10~40°C에서 측정하였다. 용액의 농도는 1.5~3.0%로 하였으며, 전단변형시간의 영향을 알아보기 위해 3시간 동안 전단을 가하면서 1분 간격으로 점도를 측정하였다. 그리고 염의 종류는 NaCl, NaNO₃, NaO₂C₂H₃, NaO₂CH, 농도는 0.1~0.5M로 하였다.

결과 및 고찰

1. 전단속도의 영향

Chitosan 용액(0.5%, w/v)의 전단속도와 전단응력의 관계에서(Fig. 1) 항복점이 나타나는 것으로 보아 Bingham 유체임을 알 수 있었다. 이것은 chitosan 용액 내에서 chitosan 분자사슬은 수소결합이나 Van der Waals 힘에 의해 서로 고착되어 있는데 항복점 이하의 전단력에서는 결합이 유지되나 그 이상의 전단력에 의해 고착결합이 풀려 Newton 유동을 나타내기 때문이다. 또한 hysteresis loop가 나타나는 것은 chitosan 용액이 thixotropy 특성도 가지고 있음을 나타낸다. 실험에서 구한 항복치(σ_0 , 0.757 dyne/cm²)와 점조도지수(K, 19.6cP)를 Herschel-Bulkley 식($\sigma = \sigma_0 + Ky^n$)에 대입하여 구한 0.5% chitosan 용액의 유동방정식은 다음과 같다.

$$\sigma = 0.757 + 19.6\gamma, r^2 = 0.99$$

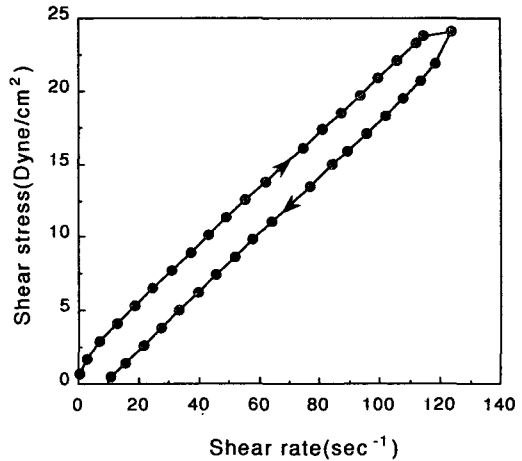


Fig. 1. Shear stress versus shear rate plot for 0.5% chitosan solution(0.1M HOAc-0.1M NaOAc, pH 4.5) measured by Carri-Med Rheometer.

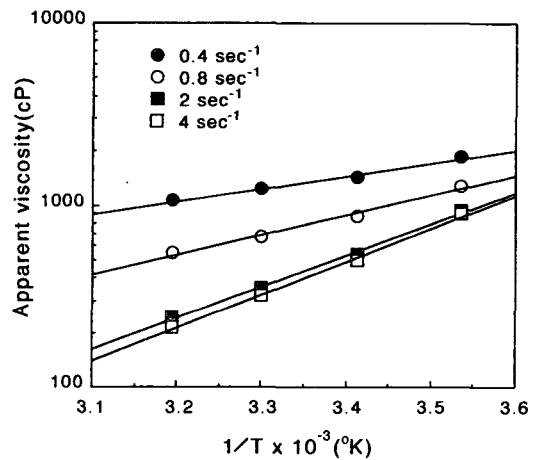


Fig. 2. Arrhenius plots of 2% chitosan in 0.2M HOAc-0.1M NaOAc buffer solution (pH 4.5) at various shear rates.

2. 온도의 영향

Chitosan용액의 겔보기점도에 대한 온도의 영향을 알아보기 위해 Arrhenius 식을 사용하였다. 점성유동은 물질입자의 재배열에 의해 계내에서 일어나는 상태변화의 속도과정이므로 온도에 따른 반응속도의 변화를 나타내는 Arrhenius 식을 사용할 수 있다. Fig. 2에서 직선의 기울기로 부터 활성화에너지를 구한 결과 전단속도 0.4sec⁻¹, 0.8sec⁻¹, 2sec⁻¹, 4sec⁻¹에서의 활성화에너지는 각각 3.25, 4.97, 7.93, 8.35(kcal/g mol)

2. Chitosan 용액의 점도에 미치는 전단속도, 온도, 농도 및 염의 영향

이었고, 전단속도가 증가할수록 활성화에너지도 증가하는 것으로 나타났다. 이것은 chitosan 용액의 내부 마찰이 증가할수록 온도의존성도 증가하기 때문으로 생각된다. 한편 2%, 2.5%, 3% chitosan 용액의 활성화에너지는 각각 3.25, 4.78, 6.76(kcal/g mol)이었고 (Fig. 3), 농도가 증가할수록 온도의존성도 증가함을 알 수 있었다.

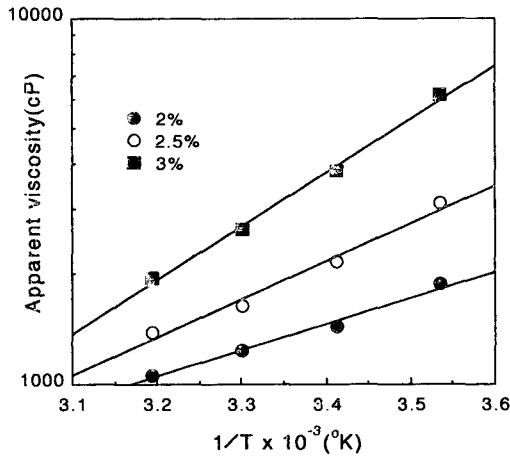


Fig. 3. Arrhenius plots for various concentrations of chitosan in 0.2M HOAc-0.1M NaOAc buffer solution (pH 4.5) measured at 0.4 sec⁻¹.

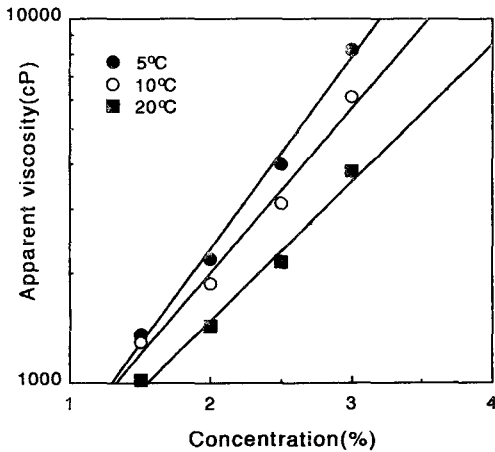


Fig. 4. Viscosity-concentration-Temperature relationships for chitosan in 0.2M HOAc-0.1M NaOAc buffer solution (pH 4.5) measured at 0.8sec⁻¹.

3. 농도의 영향

Fig. 4에서 chitosan의 농도가 증가할수록 chitosan 용액의 겔보기점도는 지수적으로 증가하였다. 이는 chitosan의 농도가 증가함에 따라 chitosan 분자간의 마찰 및 사슬얽힘현상이 증가하기 때문이라고 생각된다. 각 온도에서의 점도(Y)와 농도(X)의 상관식은 아래와 같다.

$$5^{\circ}\text{C}; Y=208.03 \times \exp(1.2070X) \quad R^2=0.99$$

$$10^{\circ}\text{C}; Y=253.55 \times \exp(1.0349X) \quad R^2=0.98$$

$$20^{\circ}\text{C}; Y=261.21 \times \exp(0.8723X) \quad R^2=0.99$$

위의 식에서 온도가 증가할수록 직선의 기울기는 감소하였는데 이것은 농도의존성이 감소함을 의미한다.

4. 염의 영향

Chitosan 용액의 점도에 미치는 염의 영향은 염의 종류에 관계없이 0.2M까지 첨가하였을때 chitosan 용액의 점도는 크게 감소하였고, 0.2M 이상에서는 점도의 감소가 현저히 줄었다(Fig. 5). Kienzle 등은(1982)

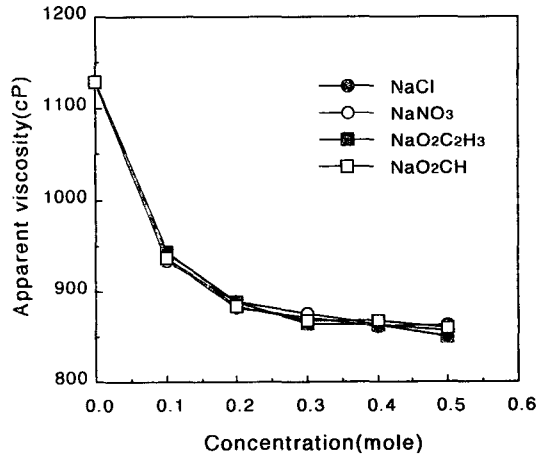


Fig. 5. Effect of the type of counterions and counterion concentration on the apparent viscosity of 2% chitosan solution(0.5M HOAc) measured at 2sec⁻¹.

은 counterion의 존재하에서 chitosan의 고유점도는 감소하며, counterion의 종류와는 무관하다고 보고한 바 있으며 본 실험의 결과와 잘 일치하였다. Chitosan의 monomer인 glucosamine의 NH₂ group은 비공

유전자쌍을 가지는 sp^3 혼성궤도의 분자구조를 가지고 있으므로 쉽게 H^+ 를 받아들일 수 있다. 따라서 산용액 중에서 NH_3^+ 이온 형태로 (+) 전하를 띄게 된다. 여기에 염을 첨가하면 용액 중에서 이온화하여 (-) 전하를 띄는 counterion이 chitosan 용액의 전체 net charge를 0에 가깝게 변화시킨다. 결과적으로 polymer chain의 수력학적 부피(hydrodynamic volume)의 감소가 일어나 인접한 polymer chain 및 용매분자와의 마찰이 줄어들게 되므로 결과적으로 점도는 감소하게 되는 것이다.

요 약

Chitosan 용액의 물성학적 특성을 조사하기 위하여 chitosan 용액의 점도에 미치는 전단속도, 온도, 농도 및 염의 영향을 조사한 결과, chitosan 용액(0.5%)의 유동곡선은 hysteresis loop가 나타나는 Bingham 유체와 일치하였고, $10^{\circ}C \sim 40^{\circ}C$ 에서 Arrhenius 온도의존성을 나타내었다(2%, 2.5%, 3% chitosan 용액). 활성화 에너지는 $3.25 \sim 8.35(kcal/g mol)$ 로 전단속도가 높을수록 그리고 농도가 높을수록 증가하였다. Chitosan 용액의 겔보기점도는 농도가 증가할수록 지수적으로 증가하였고, 측정온도가 높을수록 농도의존성은 낮았다. 한편 chitosan 용액에 염을 첨가하였을 때 점도감소현상이 나타났으며, 염농도가 높아짐에 따라 점도의 감소폭은 줄어들었다. 염의 종류에 따른 점도변화는 없었다.

감사의 글

이 연구는 1994년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비 지원에 의하여 연구된 결과의 일부이며 이에 깊은 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

- Bough, W. A. and D. R. Landes. 1978. Treatment of food processing wastes with chitosan and nutritional evolution of coagulated by-products. Proceedings of the International Conference on Chitin/Chitosan, 1, 218~230.
- Davies, D. H. and V. G. Munree. 1978. Organic solvent systems for chitosan. Proceedings of the International Conference on Chitin/Chitosan, 1, 103~106.
- Kienzle-Sterzer, C. A., D. Rodriguez-Sanchez and C. Rha. 1982. Intrinsic viscosity of chitosan solutions as affected by ionic strength. In Proceedings of the 2nd international Conference on Chitin/Chitosan, pp. 30~33.
- Lee, K. T., S. M. Park and O. D. Baik. 1995. Preparation and rheological properties of chitin and chitosan: 1. Effect of preparation condition on the degree of deacetylation and the molecular weight of chitosan. J. Korean Fish. Soc., In press (In Korean).
- Knorr, D. 1984. Use of chitinous polymers in food: A challenge for food research and development. Food Tech., 38, 85.
- Roberts, G. A. F. and J. G. Domszy. 1982. Determination of the viscometric constants for chitosan. Int. J. Biol. Macromol., 4, 374~377.
- Roberts, G. A. F. and K. E. Taylor. 1988. The preparation and characterization of chitin beads for use in chromatography. Proceedings of the International Conference on Chitin/Chitosan, 4, 577~588.
- Sannan, T., K. Kurita, K. Ogura and Y. Iwakura. 1978. Studies on chitin: 7. I.R. spectroscopic determination of degree of deacetylation. Polymer, 19, 458~459.
- Sandford, P. A. 1988. Chitosan: Commercial uses and potential applications. Proceedings of the International Conference on Chitin/Chitosan, 4, 51~69.
- Senstad, C. and B. Mattiasson. 1988. Chitosan as a ligand carrier in affinity precipitation. Proceedings of the International Conference on Chitin/Chitosan, 4, 589~603.

1995년 4월 14일 접수

1995년 6월 12일 수리