

Carboxymethyl Chitin의 고유점도에 미치는 pH 및 분자량의 영향

박성민 · 이근태
부산수산대학교 식품공학과

Effects of pH and Molecular Weight on the Intrinsic Viscosity of Carboxymethyl Chitin

Seong-Min PARK and Keun-Tai LEE

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

Effects of pH and molecular weight on the intrinsic viscosity of carboxymethyl chitin (CM-chitin) in dilute regime were studied. When the prepared CM-chitin was dissolved in 0.1M NaCl solution at 30°C, the intrinsic viscosity, molecular weight and degree of substitution of CM-chitin were 1.23dl/g, 15,500 and 0.62, respectively. The lower intrinsic viscosity ($[\eta]$) of CM-chitin was showed at the lower pH than 7.0 and the higher pH (>7.0) did not result in any increase in intrinsic viscosity. Intrinsic viscosity decreased from 3.1dl/g to 2.55dl/g in water at 25°C and from 15,500 to 12,600 as molecular weight for 20min of sonication treatment. The Mark-Houwink constant K and ν of CM-chitin in water at 25°C were 3.48×10^{-4} and 0.94, respectively. So intrinsic viscosity could be expressed using molecular weight as followed equation; $[\eta] = 3.48 \times 10^{-4} M^{0.94}$, consistent with random coil behaviour.

Key words : CM-chitin, intrinsic viscosity, molecular weight, Mark-Houwink constant

서 론

Chitin은 자연계에서 갑각류, 곤충, 연체동물의 기관, 균류 등에 주로 분포되어 있는데 특히 수산동물인 게와 새우의 갑각에 많이 함유되어 있어 수산분야에서 chitin이 가지는 의미는 더욱 크다고 할 수 있을 것이다. 우리 나라의 경우 1987년에 갑각류의 생산량은 약 9만 6천톤이었고, 1992년에는 약 11만 5천톤으로 4년동안 약 20% 정도 증가한 것으로 나타났다(농수산통계, 1993). 이들 중 가공시 주로 갑각을 제거하는 종류의 생산량은 1992년을 기준으로 약 2만톤에 이르는데 이것을 chitin의 양으로 환산하면 건물 기준으로 약 2천톤이 된다(한국산업기술정보원, 1993). 그러나 대부분 산업폐기물로 처리되고 일부만 간단한 처리를 거쳐 가까운 일본으로 수출되고 있는 실정

이다. 게다가 1994년부터 갑각류에 대한 수입이 자유화됨에 따라 폐기되는 갑각의 양은 더욱 증가될 것으로 예상된다. 이러한 사실은 자원의 효율적인 활용 면에서나 경제적으로 커다란 손실일 뿐만 아니라 환경적으로도 공해문제를 야기시키게 된다. 그러므로 chitin의 산업적 이용은 풍부한 자원의 활용과 수산가공폐기물의 효과적 처리라는 의미에서 매우 중요한 과제라고 여겨진다. 그러나 chitin은 대부분의 일반용 매에는 용해되지 않는 특성을 지니고 있어 산업적 이용에 많은 어려움이 따르고 있다. 이러한 chitin의 불용성을 개선하기 위하여 개발된 수용성 유도체 중에서 현재 가장 대표적인 것으로 carboxymethyl chitin (이하 CM-chitin)을 들 수 있다.

Tokura et al.(1983b)은 CM-chitin이 Ca이온에 대해 특이적 결합능을 가지고 있음을 밝혀내고 이것을

이온교환에 이용할 수 있을 것이라고 하였고, Davies and Elson(1994)은 CM-chitin 용액으로 사과의 표면을 도포하면 저장기간을 연장할 수 있다고 보고하였다. CM-chitin의 안전성에 대해서 50,000ppm을 식이에 첨가하여 쥐에게 14일간 투여한 후 체중과 장기 그리고 혈액과 배설물을 조사하였으나 이상이 나타나지 않았다고 보고되었다(Davies et al., 1988). 이와 같이 CM-chitin은 산업적 이용 가능성을 가지고 있으나 이에 대한 연구는 미약한 실정이며, 특히 CM-chitin의 안전성을 고려해 볼 때 식품분야에서의 이용은 더욱 큰 의미가 있을 것으로 생각된다.

CM-chitin을 식품에 효과적으로 이용하기 위해서는 먼저 CM-chitin의 물리화학적 특성을 밝혀야 된다. 일반적으로 다당류는 식품가공산업에서 식품의 기능특성을 변화시키거나 조절하기 위해서 많이 이용되고 있는데 식품들에 이용되고 있는 다당류의 고유특성을 이해하기 위해서나 새로운 분야에서의 산업적 이용을 위해서는 수용액 상태에서의 다당류 분자의 고유특성 및 용액의 유동특성을 조사하는 것이 필수적이다(Mitchell and Ledward, 1986). 이와 마찬가지로 다당류의 구조와 유사한 구조를 가지고 있는 CM-chitin의 경우에도 식품분야에서나 산업적 이용을 위해 분자의 고유특성이나 유동특성을 규명할 필요가 있다. 따라서 본 연구에서는 희박용액중에서 CM-chitin의 고유점도에 미치는 pH 및 분자량의 영향을 조사하였다.

재료 및 방법

1. CM-chitin의 조제

경상북도 영덕군 해안지역의 수산가공공장에서 폐기되는 붉은 대게(*Chinonecetes japonicus*)의 몸통부분 갑각을 수집하여 이를 원료로 Hackman(1954)의 방법에 따라 탈회와 탈단백 처리를 거쳐서 chitin을 조제하였고, Tokura et al.(1983a)의 방법에 따라 알칼리 조건에서 monochloroacetic acid와 chitin을 반응시켜 CM-chitin을 얻었다. 투석전 pH의 조절을 위하여 2N HCl과 2N NaOH를 사용하였다.

2. 치환도 및 IR spectrum 측정

McLaughlin and Herbst(1963)의 방법에 따라 적정

법으로 CM-chitin과 반응한 NaOH의 당량을 구한 후 다음의 식으로 치환도를 계산하였다.

$$\text{Degree of substitution(D.S.)} = 0.162A/(1 - 0.058A)$$

$$A = \text{meq of NaOH/g of sample}$$

한편 IR spectrum은 Tokura et al.(1983a)의 방법에 따라 측정하였다.

3. 고유점도 측정

Ubbelohde형 점도계를 사용하여 시료 용액의 상대점도를 구한 다음 아래의 식으로부터 고유점도를 구하였다.

$$\text{Relative viscosity}(\eta_{\text{rel}}) = \eta/\eta_s$$

$$\text{Specific viscosity}(\eta_{\text{sp}}) = (\eta - \eta_s)/\eta_s = \eta_{\text{rel}} - 1$$

$$\text{Reduced viscosity}(\eta_{\text{red}}) = (\eta - \eta_s)/C \cdot \eta_s = \eta_{\text{sp}}/C$$

$$\text{Intrinsic viscosity}([\eta]) = \lim_{C \rightarrow 0} (\eta_{\text{sp}}/C) = (\eta_{\text{red}})_{C \rightarrow 0}$$

η_s : 용매의 점도, η : 용액의 점도, C: 용액의 농도

4. 분자량 측정

30°C에서 0.1M NaCl 수용액에 녹인 CM-chitin의 고유점도를 구하고, 고유점도와 분자량과의 관계를 나타낸 Mark-Houwink 식(Mitchell and Ledward, 1986)과 Inoue et al.(1991)이 제시한 상수를 이용하여 분자량을 계산하였다.

$$[\eta] = KM^{\nu}; K = 7.92 \times 10^{-5}, \nu = 1.00$$

결과 및 고찰

1. 고유점도, 분자량, 치환도 및 IR-spectrum

Chitin으로부터 조제한 CM-chitin을 0.1M NaCl 수용액에 각 농도별로 녹여 Ubbelohde형 점도계로 측정한 고유점도는 1.23dl/g 이었다(Fig. 1). Mark-Houwink식과 Inoue et al.(1991)의 상수로부터 구한 CM-chitin의 분자량은 15,500이었으며, CM-chitin과 반응한 NaOH의 당량으로부터 계산한 치환도는 0.62이었다. 한편 조제한 CM-chitin과 chitin의 IR spectrum을 비교해 본 결과(Fig. 2) chitin과 달리 CM-chitin의

경우 6번 탄소의 1차 hydroxyl기에 $\text{CH}_2-\text{C=O}$ 의 도입으로 인하여 1400cm^{-1} 에서 매우 높은 흡광도가 나타났다.

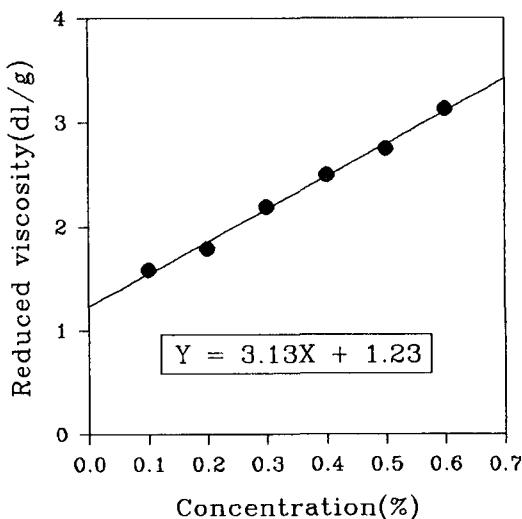


Fig. 1. The relationship between reduced viscosity and concentration of CM-chitin in 0.1 M NaCl solution at 30°C.

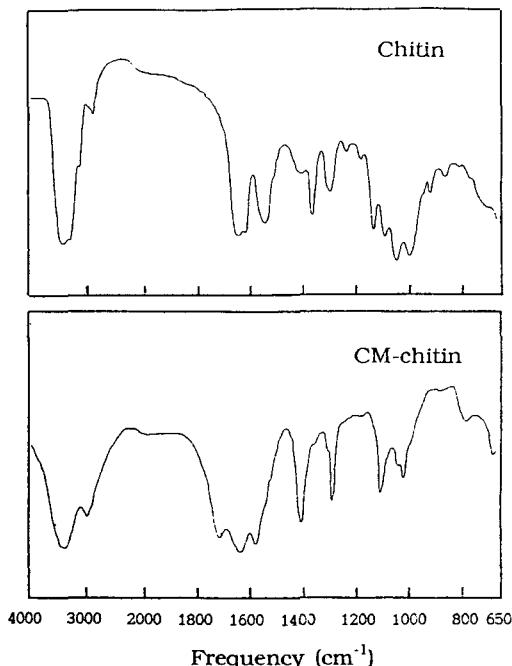


Fig. 2. Infrared absorption spectra of chitin and CM-chitin.

2. pH의 영향

CM-chitin의 pH 의존성을 조사하기 위하여 CM-chitin을 탈이온수에 녹여 용액의 pH를 6단계(4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0, 1.0)로 조절하여 고유점도를 측정하였다(Fig. 3). 그 결과 pH 7.0이하에서는 pH가 낮을 수록 고유점도는 급격히 감소하였으며, pH 7.0이상에서는 pH가 증가하여도 고유점도의 변화는 거의 나타나지 않았다.

pH 7.0이하에서 나타나는 고유점도의 감소는 CM-chitin의 분자 사슬을 이루고 있는 (1→4) 결합의 가수분해로 인해 일어나는 분자량의 감소 때문인 것으로 생각된다. CM-chitin은 카르복실기를 가지고 있어 물에 녹게 되면 음하전을 띠게 되므로 자신이 거대 음이온이 되어 수소이온을 쉽게 끌어들이게 된다. 이 때 수소이온 모두가 카르복실기와 반응하는 것이 아니고 일부는 (1→4) 결합을 공격하여 분자 사슬을 절단하게 된다고 생각된다. 이것은 pH 7.0이상에서는 고유점도의 변화가 나타나지 않았던 것으로도 쉽게 증명될 수 있었다. Vink(1970)는 carboxymethyl cellulose 용액에 소량의 NaOH를 가했을 때 점도의 저하가 나타나지 않았다고 하였으며, 치환도가 낮을수록 점도의 저하는 낮았다고 보고하였다. Tokura et al.(1983 a)은 CM-chitin 조제시 Na를 제거하여 치환도가 높은 CM-chitin을 조제하기 위해 2N HCl을 가하여 pH를 2.0으로 조절하였으나 본 연구에서는 위와 같은 영향을 고려하여 CM-chitin 조제시 pH를 7.0으로 조절하여 치환도가 0.62인 CM-chitin을 조제하였다.

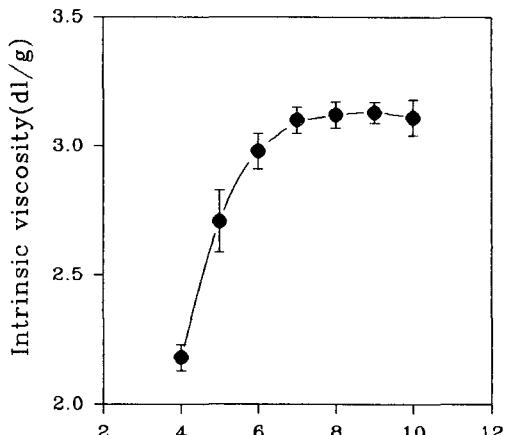


Fig. 3. Effects of pH on the intrinsic viscosity for CM-chitin.

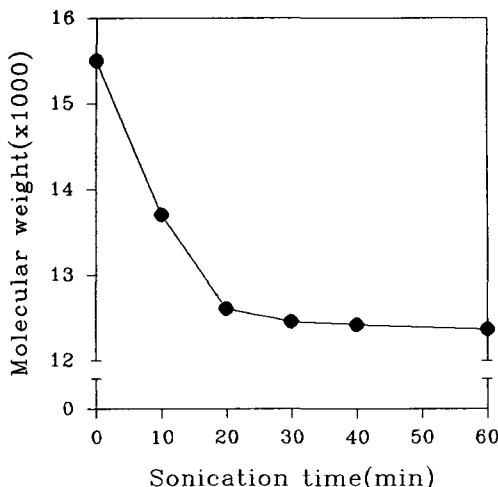


Fig. 4. Changes in intrinsic viscosity of CM-chitin by the sonication period.

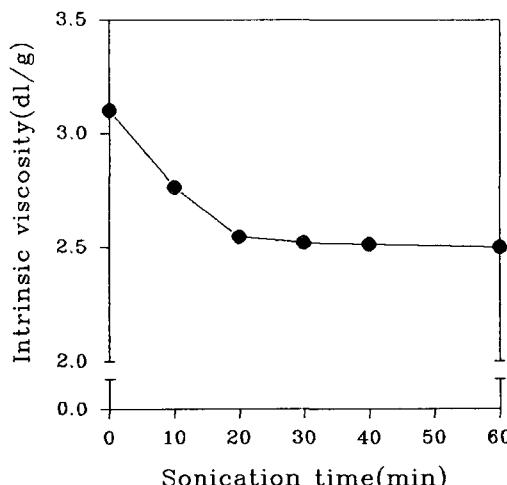


Fig. 5. Changes in molecular weight of CM-chitin by the sonication period.

3. 분자량의 영향

물을 용매로 하여 CM-chitin 용액을 만들었을 때 분자량과 고유점도와의 관계를 Mark-Houwink의 방법으로 확인하고, 이 때의 상수 K 와 ν 를 구하기 위하여 먼저 CM-chitin 조제과정중에 pH조절(pH 7.0)을 끝낸 용액을 초음파 처리(SONIPREP, UK, 110V/150W)하여 5개의 분자량이 다른 시료를 만들었다. 초음파 처리시간에 따른 고유점도의 변화와 분자량의 변화는 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다. 초음파 처리시간이 경

과할수록 고유점도와 분자량은 감소하였으며, 20분까지는 고유점도와 분자량은 각각 3.1dl/g에서 2.55dl/g, 15,500에서 12,600으로 감소하여 감소속도가 빨랐다. 그러나 20분 이후부터는 거의 일정한 경향을 나타내어 1시간 처리후의 고유점도와 분자량이 각각 2.5dl/g, 12,370이었다. 이는 CM-chitin 사슬이 초음파에 의해 절단되면서 CM-chitin 절편의 농도가 증가하기 때문으로 생각된다. 즉 초음파의 출력은 일정하고 상대적으로 절단대상인 사슬의 농도는 초음파 처리시간이 경과할수록 증가하게 되므로 처리 초기에 비해 부하가 많이 걸리는 것이라고 판단된다.

각 분자량별 CM-chitin을 물에 녹여 25°C에서 측정한 고유점도는 Table 1에 나타내었다. Mark-Houwink 상수 K 와 ν 를 구하기 위해 분자량과 고유점도의 대수를 취하여 회귀직선을 그린 결과(Fig. 6) 직선의 기울기는 0.94이었으며, 고유점도의 대수축의 절편은 3.48×10^{-4} 이었다. 따라서 용매를 물로 사용하였을 때 CM-chitin의 고유점도와 분자량과의 관계에 있어서 K 는 3.48×10^{-4} 이고, ν 는 0.94이며, 다음과 같은 식으로 나타내어진다.

$$[\eta] = 3.48 \times 10^{-4} \bar{M}^{0.94}$$

이때 ν 가 0.94인 것으로 보아 CM-chitin은 겉사슬이 없이 길게 늘어진 사슬 구조(linear chain)를 가지고 있음이 확인되었다. ν 는 보통 0.5~1.0의 값을 가지는데 1.0에 가까울수록 길게 늘어진 사슬 구조를 지닌 고분자이며, 겉사슬이 많은 고분자일수록 0.5에 가깝다(Flory, 1971).

Table 1. Variations in intrinsic viscosity with molecular weight of CM-chitin in water at 25°C

Molecular weight	Intrinsic viscosity(dl/g)
15,500	3.10
13,700	2.76
12,600	2.55
12,450	2.52
12,420	2.51
12,370	2.50

요 약

수용성 chitin 유도체인 CM-chitin의 식품분야 또는 기타 산업적 이용을 위한 기초자료를 제시할 목적으로 회박용액중에서 CM-chitin의 고유점도에 미치는 pH 및 분자량의 영향을 조사한 결과를 요약하면 다음과 같다.

Chitin으로부터 조제한 CM-chitin을 0.1M NaCl 용액에 녹여 30°C에서 측정한 CM-chitin의 고유점도는 1.23dl/g이었고, 분자량은 15,500이었으며, CM-chitin과 반응한 NaOH의 당량으로부터 계산한 치환도는 0.62이었다. CM-chitin의 고유점도에 대한 pH의 영향은 pH 7.0이하에서는 pH가 낮을수록 고유점도는 급격히 감소하였으며, pH 7.0이상에서는 pH가 증가하여도 고유점도의 변화는 거의 나타나지 않았다. 초음파 처리시간에 따른 고유점도와 분자량의 변화는 처리시간 20분까지는 고유점도와 분자량은 각각 3.1dl/g에서 2.55dl/g, 15,500에서 12,600으로 감소하여 감소속도가 빨랐으나 20분 이후부터는 거의 일정하여 1시간 처리 후의 고유점도와 분자량은 각각 2.5dl/g, 12,370이었다. 용매를 물로 사용하였을 때 CM-chitin의 고유점도와 분자량과의 관계에 있어서 K는 3.48×10^{-4} 이었고, ν는 0.94이었다.

참 고 문 헌

- Davies, D. H. and C.M. Elson. 1994. N,O-carboxymethyl chitosan; A preservative coating for fruit and a sonar transducer fluid. Proc. Asia-Pacific Chitin & Chitosan symp., 1, 37~42.
- Davies, D. H., C. M. Elson and E. R. Hayes. 1988. N,O-carboxymethyl chitosan; A new water soluble chitin derivatives. Proc. Intern. Conf. Chitin

- & Chitosan, 4, 467~472.
- Flory, P. J. 1971. Principles of polymer chemistry. Cornell University Press, London, pp. 399~431.
- Hackman, R. H. 1954. Studies on chitin; 1. Enzymic degradation of chitin and chitin esters. Aus. J. Biol. Sci., 7, 168~178.
- Inoue, Y., M. Kaneko and S. Tokura. 1991. Determination of molecular weight of carboxymethyl chitin. In Manual of chitin and chitosan, The Chitin and Chitosan Society, Gihodou Pub., Tokyo, p. 68 (in Japanese).
- McLaughlin, R. R. and J. H. E. Herbst. 1963. A highly substituted O-carboxymethylcellulose. In Methods in carbohydrate chemistry, ed. Whistler, R. L. and M. L. Wolfrom, Academic Press, New York, p.326.
- Mitchell, J. R. and D. A. Ledward. 1986. Functional properties of food macromolecules. Elsvier Applied Science Pub., London, pp. 1~78.
- Tokura, S., N. Nishi, A. Tsutsumi and O. Somorin. 1983a. Studies on chitin III; Some properties of water soluble chitin derivatives. Polym. J., 15 (6), 485~489.
- Tokura, S., S. Nishimura and N. Nishi. 1983b. Studies on chitin IX; Specific binding of calcium ions by carboxymethyl chitin. Polym. J., 15(8), 597~602.
- Vink, H. 1970. Viscosity of polyelectrolyte solutions. Makromol. Chem., 131, 133~145.
- 농수산통계. 1993. 수산년감. pp. 286~295.
- 한국산업기술정보원. 1993. 정보조사, pp. 1~48.

1995년 6월 22일 접수

1995년 8월 12일 수리