

## 키토산과 견사 단백질 복합체의 특성

김희숙 · 원용돈\* · 류병호†

경성대학교 식품공학과, \*부경대학교 고분자공학과

### Characteristics of Chitosan-Silk Fibroin Composites

Hee-Suk Kim, Yong-Don Won\* and Beung-Ho Ryu†

Dept. of Food Science and Biotechnology Kyungsung University, Pusan 608-736, Korea

\* Dept. of Polymer. Pukyung University, Pusan 608-736, Korea

#### Abstract

In order to develop the functional diet food, characteristics of chitosan and silk fibroin composite was designed. Chitosan extracted from a prawn and silk fibroin was prepared from silkworm. The silk fibroin was dissolved rapidly in the 8M LiBr at a temperature of more than 40°C. Amino acid composition of fibroin composite revealed the same pattern that of native silk fibroin and regenerated silk fibroin. Predominant amino acid of chitosan-fibroin composite contained glycine, alanine, serine, tyrosine, threonine, and glutamic acid in order. According to the basis on the infrared spectrum, chitosan-silk fibroin composite is not distinguished different composite ratio of chitosan and silk fibroin.

Key words : chitosan-silk fibroin

#### 서 론

키토산은 새우, 게 등의 갑각류, 곤충류, 버섯류 및 곰팡이 세포벽 등 자연계에 널리 분포되어 있다. 키토산은 N-acetyl D-glucosamine 잔기에 다수의 β-1,4 결합을 하고 있는 poly β-1,4 N-acetyl D-glucosamine이다. 키토산의 탈아세틸화물은 키토산으로, 키토산·키토산을 총칭하여 키토질이라고 한다<sup>1,2)</sup>. 키토질은 지구상에서 가장 풍부한 천연자원의 하나로 연간 1×10<sup>9</sup>ton 생산되는 것으로 추정되고 있다<sup>1,2,3)</sup>.

최근 키토산·키토산이 생리활성물질로서 알려지면서 응집제<sup>4,5)</sup>, 항종양<sup>6)</sup> 및 면역기능 활성화<sup>7)</sup>, 키토올리고당<sup>8,9)</sup> 등 우리의 생활에 유용한 물질로 이용되기 시작하였다. 키토질은 생체적합성, 항균성, 가식성 및 필름형성력 등의 우수한 기능으로 의학용재료, 생리활성물질, 식품 및 공업용재료 등에 널리 사용할 수 있다<sup>11,12)</sup>.

한편 견사(絹絲)는 천연 동물성 단백질 섬유로서 다양한 특성을 가지고 있기 때문에 의류가 아닌 다른 분야에도 이용할 수 있다<sup>13)</sup>. 견사나 견직물을 녹이면 섬유상 구조를 가지므로 효소의 고정화지지체나 여과막으로 사

용할 수 있다. 그래서 재생 피브로인을 수용액으로 한 예가 많다<sup>14)</sup>. 재생 견 피브로인 수용액은 용액, 분말, 막, 다공질체 등 여러 가지로 조제할 수 있고, 용도에 따라서 성형이 가능하다<sup>16)</sup>. 누에고치는 천연 아미노산이 이상적인 비율로 함유되어 있어서 뛰어난 건강보조 식품으로 판매되고 있다. 본 연구는 생체 적합성이 뛰어난 키토산·키토산과 우수한 단백질인 견 피브로인의 복합체를 조제하여 다이어트 식품을 개발할 목적으로 성질을 조사한 결과이다.

#### 재료 및 방법

##### 1. 키토산의 제조

키토산 4.3g을 2% 초산 350ml에 용해하여 글래스필터로 여과하여 균일한 키토산 용액을 만들었다.

##### 2. 견 피브로인의 조제

누에고치 12개를 가위로 4등분한 후 탄산나트륨 1g을 함유한 0.2% 비누액 200ml를 가하여 98°C에서 90분 동안 교반한 후 견 피브로인섬유를 클로로포름:메탄

Corresponding author : Beung-Ho Ryu

울(2:1)로 조제한 혼합용액 중에 넣어 70시간 동안 교반하여 정제 누에고치를 만들었다. 정제 누에고치를 10M LiBr 10ml에 넣은 후 50℃에서 교반하여 정제 누에고치를 용해시키고 남아있는 누에고치는 원심분리하여 불순물을 제거하였다. 이 조작으로 정제 누에고치 4.3g을 함유한 견 피브로인 포화용액을 조제하였다<sup>16)</sup>.

**3. 키토산과 피브로인의 복합체의 조제**

키토산용액 14ml에 견 피브로인용액을 5배 희석하고, 그중 2ml를 가해 교반하여 키토산과 피브로인의 중량비가 일정량이 되도록 하였다. 이것을 유리판에 부어 실온에서 풍건하였다. 이를 1% NaOH 용액을 소량 가하여 키토산 피브로인 혼합액을 유리로부터 이탈시켜 증류수로 중성이 될때까지 세척한 후 다시 실온에서 풍건하였다.

**4. 견(絹) 피브로인의 용해도의 측정**

키토산과 피브로인의 복합액을 만들기 위하여 정제된 견사를 LiBr의 용액으로 일정온도에서 용해조건을 측정하였다<sup>16)</sup>.

$$\text{Solubility}(\%) = (W_1 - W_2) / W_1$$

$W_1$  : 용해전의 시료의 중량,  $W_2$  : 용해후의 시료의 중량

**5. 아미노산 분석**

분말건조시료를 앰플에 넣고 6N-HCl을 가하여 탈기 밀봉한 다음 110℃에서 20시간 가수분해한 다음 농축하여 0.02N-HCl로 용해시켰다. 생성된 불용물을 여과하여 아미노산 분석용시료로 하였다.

**6. 적외선 흡수 분광광도계의 측정**

시료를 KBr로 만들어 IR 분광광도계으로 측정하였다.

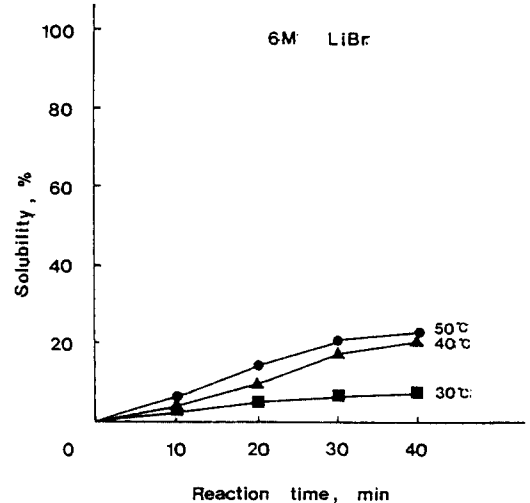
**결과 및 고찰**

**1. 정제 피브로인의 LiBr에 대한 용해도**

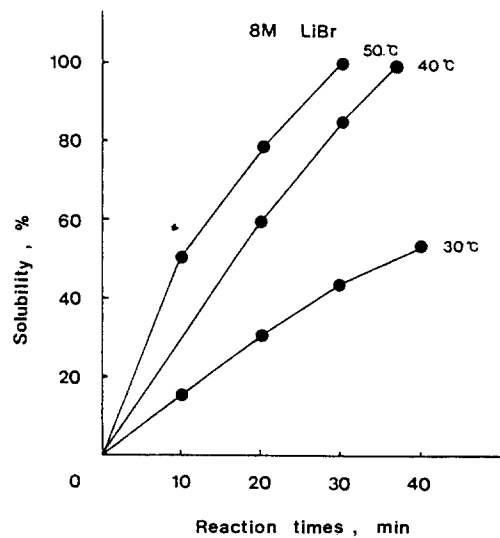
키토산·견사(絹絲) 피브로인의 복합체를 위해 견사 피브로인의 용해 상태를 알아보기 위하여 LiBr을 6, 8 및 10M로 만들고 온도를 40, 50 및 60℃로 조절하여 용해도를 실험하였다.

Fig. 1, 2 및 3은 LiBr 용액에 대한 견 피브로인의 용해도를 측정한 결과이다. 정제 견사 피브로인용액을 만

들기 위하여 6M, 8M 및 10M LiBr용액에 용해시킨 결과 10M LiBr용액의 경우 용해 온도가 높을 수록 견사 피브로인의 용해도가 증가하였다. 10M LiBr 용액 50ml에 0.5g의 견사 피브로인 시료를 용해할 경우, 40℃에서 26분, 50℃에서는 17분에 거의 녹았다. 10M LiBr 용액으로 40℃ 및 50℃에서 용해시켰을 경우, 견사 피브로인은 급격하게 녹았다.



**Fig. 1. Solubilities of the silk fibroin in 6M LiBr solution at the different temperature and reaction times.**



**Fig. 2. Solubilities of the silk fibroin in 8M LiBr solution at the different temperature and reaction times.**

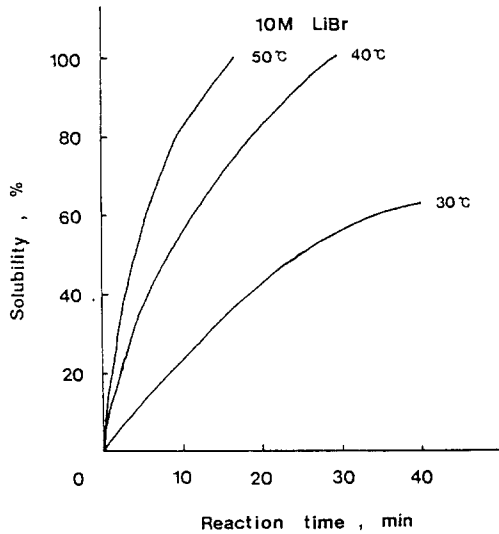


Fig. 3. Solubilities of the silk fibroin in 10M LiBr solution at the different temperature and reaction times.

## 2. 견사 피브로인의 아미노산 조성

견사 피브로인을 10M LiBr로 용해시킨 후 구성 아미노산의 함량과 키토산 견 피브로인 복합체의 구성 아미노산의 함량을 분석한 결과, Table 1과 같이 천연 견사 피브로인에는 glycine이 가장 많고, 다음이 알라닌 및 세린이었다. 또 10M LiBr로 용해시킨 후 온도 및

반응시간별 견사 피브로인의 구성 아미노산을 조사한 결과 LiBr의 농도에 따른 차이는 크지 않았고, 전체적인 구성 아미노산의 비율도 용해조건에 따라 변화되지 않았다.

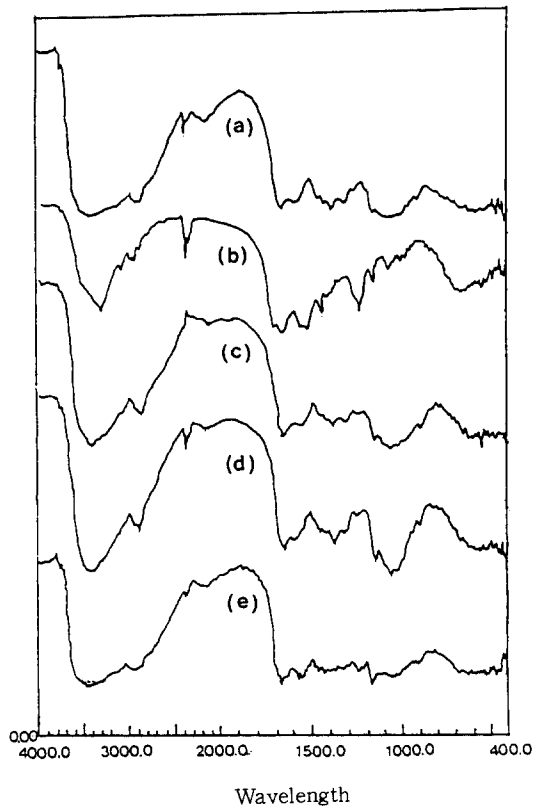
한편 키토산 견사 피브로인의 복합체의 구성 아미노산의 함량도 글리신이 가장 많았고, 그 다음이 알라닌, 세린의 순서였다. 그 외에는 미량의 아미노산으로 구성 되어 있었다. 따라서 키토산 견사 피브로인 복합체의 구성 아미노산 함량은 천연 견사 피브로인 및 10M LiBr 용액에 녹아 있는 구성 아미노산과 거의 비슷하였다.

## 3. 적외선 흡수 스펙트럼

키토산 및 천연 견사 피브로인 및 키토산 견사 피브로인 복합체의 적외선 흡수 스펙트럼은 Fig. 4와 같다. 견사 피브로인의 적외선 흡수 스펙트럼의 최대 흡수대는  $3,300\text{cm}^{-1}$  부근의 각진동(角振動)의 흡수와 아미드 I 밴드가  $1,620\sim 1,650\text{cm}^{-1}$ 에, 아미드 II 밴드가  $1,520\sim 1,550\text{cm}^{-1}$ , 그리고 아미드 III 밴드는  $1,240\text{cm}^{-1}$  부근에 관찰되었고 아미드 IV 밴드가  $660\text{cm}^{-1}$  부근에 넓게 나타났다. 또 아미드 I에서는  $1,635\text{cm}^{-1}$ 의 피크는  $\beta$ ,  $1,650\text{cm}^{-1}$ 은  $\alpha$ ,  $1,660\text{cm}^{-1}$ 는 폴린코일의 분자형태를 나타내었다. 그리고 견사 피브로인의 폴리펩티드사슬은 글리신과 알라닌, 세린 및 티로신이 거의 대부분을 차지하였다. 결정성 섬유부분의 주요부분은 poly(Gly-Ala)으로 보이며, poly(Gly-Ala)의 특이적 흡수는  $1,230, 1,160, 1,070\text{cm}^{-1}$ 로 나타났다. 그

Table 1. Amino acid compositions of silk fibroin obtained by dissolution with 10M LiBr aqueous solution for different reaction times and chitosan fibroin composite (unit : %)

Amino acids	Native silk fibroin	Regenerated silk fibroin			Chitosan fibroin composite
		30°C, 40min	40°C, 30min	50°C, 17min	
Lys	0.47	0.28	0.28	0.30	0.14
His	0.23	0.14	0.16	0.14	0.08
Arg	0.64	0.41	0.40	0.40	0.10
Asp	2.4	1.68	1.50	1.64	0.5
Thr	1.38	0.85	0.48	0.82	0.37
Ser	13.00	11.0	10.80	10.80	5.43
Glu	1.31	0.94	0.94	0.93	0.24
Pro	0.62	0.40	0.57	0.53	0.11
Gly	44.31	44.0	43.57	44.32	10.21
Ala	28.03	28.0	28.51	28.08	7.42
Val	2.30	2.25	2.16	2.2	0.43
Met	0.10	0.08	0.10	0.12	-
Lie	0.64	0.57	0.58	0.54	0.18
Leu	0.50	0.46	0.43	0.44	0.10
Cys	0.10	-	-	-	-
Tyr	5.0	4.96	4.95	4.95	1.64
Phe	0.80	0.48	0.50	0.52	0.27



**Fig. 4. Infrared spectrums of chitosan, silk fibroin composite.** a: chitosan, b: fibroin, c: chitosan:fibroin(1:1), d: chitosan:fibroin(3:1), e: chitosan:fibroin(10:1).

리고 키토산·견사 피브로인의 중량비에 따라 IR 스펙트럼이 약간 다르게 나타났다. 키토산·견사 피브로인이 1:1의 경우 견사 피브로인의 흡수대는 10:1로 혼합하여 만든 키토산·견사 피브로인과 약간의 차이를 나타냈고, 10:1의 경우 1,653, 1,558 및 1,244 $\text{cm}^{-1}$ 에서도 흡수대를 나타냈다.

## 요 약

기능성 다이어트 식품을 개발을 목적으로, 키토산과 견 피브로인의 복합체를 만들고 성질을 조사하였다. 키토산은 대동새우로부터 추출하였고, 견사 피브로인 섬유는 누에로부터 추출하였다.

견사의 특성을 알아보기 위하여 용해도를 조사한 결

과, 용해도는 8M LiBr 이상의 농도와 40 $^{\circ}\text{C}$  이상에서 가장 높았다. 견사 피브로인의 아미노산 조성은 천연견사 및 용해시킨 피브로인과 같았다.

키토산, 견사 피브로인 복합체의 아미노산 조성은 glycine, alanine, serine, tyrosine, threonine 및 glutamic acid 순서로 많았다. 또한 IR 스펙트럼 결과, 키토산·견사 피브로인 복합체는 배합비율에 따른 스펙트럼상의 차이는 거의 없었다.

## 감사의 말

본 연구는 1996년도 경성대학교 부설 종합식품 연구소의 연구비 지원에 의하여 이루어졌다. 이에 감사드린다.

## 참고문헌

- Muzzarelli, R. A. A : Chitin, Pergamon press(1977).
- Hirano, S. and Tokura, S. : Chitin and chitosan, Proceedings of the second international conference on chitin and chitosan., Japan Soc. Chitin and Chitosan(1982).
- 平野茂博 : キチン キトサン の 利用. 天然高分子の最新技術., シ-工公シ-201(1982).
- 平野茂博 : 食品素材としてのキチン キトサン研究の現状の将来性, フドケミカル, 11, 25(1986).
- 栗田輔輔 : 未利用 付イオマス資源, キチン高度有効利用への開發, *Petrotech*, 15(3), 241(1992).
- 戸倉清一 : キチン, キトサン の 生利活性について, フドケミカル, 11, 29(1986).
- Nishimura, H., Nishi, N. and Tokara, S : Biocactive chitin derivatives. Activation of mouse peritoneal macrophages by *o*-(carboxymethyl) chitins., *Carbohydr. Res.*, 146, 251(1986).
- Suzuki, K, Mikami, T., Okawa, Y., Tokoro, A., Suzuki, S. and Suzuki, M. : Antitumor effect of hexa *N*-acetylchitoheptose and chitoheptose., *Carbohydr. Res.*, 151, 402(1986).
- 南條文雄, 坂井和男 : キチン, キトサン オリゴ糖の製造と機能特性, フドケミカル, 10, 54(1989).
- 坂井和男, 南條文雄, 糸永泰市 : キチン, キトサンオリゴ糖の生産と利用, *澱粉科學*, 37(2), 79(1990).
- 壺谷 正, 吉川武 : 橋かけ キチン膜の製造とその抗菌性, SEN- I, *Gakkaishi*, 47(4), 190(1991).
- Knorr, D. : Nutritional quality, food processing, and Biotechnology aspects of chitin and chitosan, a review, *Process Biochem.*, 6, 90(1986).

(1996년 11월 29일 접수)