

연안산 및 남미산 오징어 연골로부터 제조한 Chitosan의 레올로지 특성

김상무 · 박성민* · 최현미* · 이근태*
강릉대학교 해양생명공학부, *부경대학교 식품공학과

Rheological Properties of Chitosan Manufactured from the Pens of Domestic (*Todarodes pacificus*) and Foreign (*Ommastrephes bartrami*) Squid

Sang-Moo KIM, Seong-Min PARK*, Hyeon-Mee CHOI* and Keun-Tai LEE*

Faculty of Marine Bioscience and Technology, Kangnung National University, Kangnung 210-702, Korea
*Department of Food Science and Technology, Pukyong National University, Pusan 608-737, Korea

In order to utilize the processing wastes of squid, chitosans were manufactured from the pens of domestic squid, *Todarodes pacificus* and foreign squid, *Ommastrephes bartrami* and then, its rheological properties were studied. The amounts of nitrogen and minerals of the domestic squid pens were 11.4% and 0.7% respectively, whereas those of its chitosan were 7.5% and 0.2%. In case of foreign squid pen and chitosan, the amounts of nitrogen and minerals were 12.1%, 0.8% and 7.8%, 0.2% respectively. Intrinsic viscosity ($[\eta]$) of domestic and foreign squid pen chitosans were decreased with increasing pH from 3.4 to 5.4 which might be due to the reduced repulsion in inter- or intra- chitosan molecules. Intrinsic viscosity of the domestic and foreign squid pen chitosans were decreased with increasing NaCl concentration thus indicated that the domestic and foreign squid pen chitosans were polyelectrolyte molecules and stiffness of squid pen chitosans were 0.11 similar to that of κ -carrageenan. Flow type of squid pen chitosan solutions were pseudoplastic fluids without yield stress by the viscosity measurement. But the squid pen chitosan solutions showed newtonian fluid up to 0.15~0.24% concentration for domestic and 0.21~0.24% concentration for foreign at 10~50%. Concentration dependence of consistency index in infinitive dilute domain (Kc) were higher in the dilute domain than entangled domain. Activation energies (E_a) of the squid pen chitosans were 3.7, 6.3, 3.6, 4.0 and 4.1 Kcal/g mol for domestic and 3.2, 3.1, 3.4, 3.8 and 3.6 Kcal/g mol for foreign at 0.1, 0.15, 0.25, 0.35 and 0.5%, respectively.

Key words : squid pen chitosan, intrinsic viscosity, pseudoplastic fluid, flow behavior index, consistency index, activation energy

서 론

최근 chitosan에 대한 연구가 활발히 전개되면서 응집제, 정화제, 증점제, 식이섬유, 필름, 크로마토그래피 칼럼용 매트릭스, 선택적 기체 투과막, 식물의 질병 억제제, 항암제, 상처치료 보조제, 항균제, 화장품 등에 chitosan을 응용할 수 있는 가능성이 높다고 보고되고 있다 (Kurita et al, 1991). Chitosan은 일반적으로 천연에서 갑각류, 곤충, 곰팡이 등에 폭 넓게 분포되어 있는 chitin으로부터 제조되고 있는데 (Muzzarelli, 1990), 주로 식품 가공 부산물로 많은 양이 배출되고 있는 게나 새우 등과 같은 갑각류를 원료로 이용하여 왔다. 오징어 가공 부산물로 배출되는 오징어 연골도 chitin 또는 chitosan의 원료로 좋은 조건을 갖추고 있다 (Hackman and Goldberg, 1965). 오징어 연골은 오징어 가공중 제거되어 폐기물로 처리되고 있으므로 싼 값으로 원료를 확보할 수 있으며, 갑각

류 외피를 원료로 하여 chitin이나 chitosan을 제조할 경우에는 제조과정중 회분을 제거하기 위하여 산처리를 하여야 하지만 오징어 연골의 경우에는 회분이 거의 없기 때문에 산처리 과정이 필요하지 않다. 이러한 제조과정의 차이는 생산 비용을 절감할 수 있으며, 제조과정중에 일어날 수 있는 chitin의 산 가수분해에 대한 염려도 없어지는 한편 제조된 chitosan의 순도도 높아지는 장점이 있다. 그러므로 오징어 연골로부터 제조한 chitosan은 다른 원료로 제조한 것보다 경제적이며 더 나은 품질을 기대할 수 있다. 특히 고품질의 chitosan은 의약품이나 분석용으로도 적합할 것으로 기대된다. 오징어 연골 chitin과 chitosan에 대한 연구는 지금까지 갑각류 외피로부터 제조한 chitin, chitosan에 비하여 매우 적은 실정이다. 오징어 (*Ommastrephes bartrami*) 연골 chitin의 구조는 β -chitin으로서 α -chitin인 갑각류 외피 chitin의 구조에 비해서 개방된 구조이며 (Hackman and Goldberg, 1965; Kurita et

al., 1993), Kurita et al. (1993)은 *Ommastrephes bartrami* 연골로부터 제조한 chitosan이 갑각류 외피 chitosan에 비하여 흡습성이 높았다고 보고한 바 있다. 본 연구에서는 오징어 가공중 부산물로 배출되는 오징어 연골의 효율적 이용을 위한 기초 단계로서 우리나라 연안산과 남미 포클랜드산 오징어 연골로부터 chitosan을 제조하여 그 레올로지 특성을 조사하였다.

재료 및 방법

1. 실험재료

실험에 사용한 오징어 연골은 강릉시 소재 수산가공공장에서 처리후 폐기되는 우리 나라 동해산 오징어 (*Todarodes pacificus*) 연골과 남대서양 포클랜드 근해에서 어획된 남미산 오징어 (*Ommastrephes bartrami*)의 연골을 수거하여 이물질을 제거하고 수세한 후 40°C에서 12시간 열풍건조하였다. 이를 50 mesh 정도로 분쇄한 후 PE 용기에 넣어 -18°C에서 보관하면서 실험재료로 사용하였다.

2. 일반성분

수분은 상압가열법, 회분은 건식회화법, 질소량은 micro kjeldahl법을 사용하여 측정하였다.

3. Chitosan 제조

먼저 분쇄한 오징어 연골 시료에 1N NaOH 용액 (시료중량의 15배)을 가하여 실온에서 4시간 동안 교반하여 탈단백하고, 증류수로 수세액이 중성으로 될 때까지 수세한 후 이를 40°C에서 열풍건조하여 chitin을 제조하였다. 이어서 제조한 chitin 120g에 대하여 2ℓ의 40% NaOH 용액을 가하여 120°C에서 90분간 탈아세틸화 처리한 후 증류수로 수세하고 동결건조하여 chitosan을 제조하였다 (Austin et al., 1988).

4. 탈아세틸화도 측정

탈아세틸화도는 Sannan et al. (1978)의 방법으로 IR spectrum을 측정 (Tokura et al., 1983)하여 A_{2878} 와 A_{1550} 의 비 (A_{1550}/A_{2878})를 구한 후 검량선을 이용하여 계산하였다.

5. 고유점도 및 분자량 측정

Ubbelohde형 모세관 점도계를 사용하여 시료 용액의 상대점도를 측정한 후 아래의 식으로부터 고유점도를 구하였다 (Rabek, 1980).

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

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

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

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

η_s : 용매의 점도, η : 용액의 점도, C: 용액의 농도
분자량은 시료 chitosan을 0.1M Acetic acid - 0.2M NaCl 용액에 녹여 25°C에서 고유점도를 측정된 후 고유점도와 분자량의 관계를 나타낸 Mark-Houwink 식으로 구하였다 (Roberts and Domszy, 1982).

$$[\eta] = K \overline{M}^\alpha; K = 1.81 \times 10^{-3}, \alpha = 0.93$$

6. 점도 측정

원추평판형 회전점도계 (Brookfield DV-II+)를 사용하여 25°C에서 0.3부터 100 rpm까지 회전속도를 변화시키면서 측정하였다 (Prentice, 1984).

결과 및 고찰

1. 일반 특성의 비교

연안산과 남미산 오징어 연골의 수분, 질소, 회분 함량을 비교하고, 이들로부터 제조한 chitosan의 수분, 질소, 회분 함량, 탈아세틸화도 및 분자량을 비교하기 위하여 Table 1에 나타내었다.

연안산 오징어 연골의 질소와 회분 함량은 각각 11.4%와 0.7% 이었으며, 남미산 오징어 연골의 질소와 회분 함량은 각각 12.1%와 0.8%로 나타나 두 오징어 연골의 질소량과 회분함량의 차이는 없었다. 게나 새우의 갑각에는 일반적으로 질소함량이 8% 정도, 회분함량이 40% 정도로 알려져 있는데 오징어 연골은 게나 새우의 갑각에 비해 질소함량이 높은 반면 회분은 거의 없는 것으로 나타났다. 따라서 본 연구에서는 chitosan 제조의 중간 단계인 chitin의 제조시 탈회분 과정을 생략할 수 있었다. 이러한 탈회분 과정의 생략은 chitosan 제조 시간의 단축과 경비 절감 효과를 기대할 수 있으며, chitosan 제조시 발생하는 폐수에 의한 환경 오염에 대한 부담도 어느 정도 경감할 수 있을 것으로 기대된다.

그리고 연안산과 남미산 오징어 연골로부터 제조한

Table 1. The moisture, nitrogen and ash content of squid pen and chitosans and yield, degree of deacetylation and molecular weight of chitosans

Sample		Moisture (%)	Nitrogen (%)	Ash (%)	Yield (%)	D.A. ³ (%)	Mw ⁴ × 10 ⁶
Domestic ¹	Pen	5.1	11.4	0.7	26.4	90	1.08
	Chitosan	2.1	7.5	0.2			
Foreign ²	Pen	5.6	12.1	0.8	25.7	90	1.20
	Chitosan	2.4	7.8	0.2			

¹ chitosan from the pen of domestic squid (*Todarodes pacificus*) harvested in East Sea of Korea
² chitosan from the pen of foreign squid (*Ommastrephes bartrami*) harvested in Atlantic Ocean (falkland)
³ degree of deacetylation
⁴ molecular weight

chitosan에서 질소함량은 연안산이 7.5% 이었고, 남미산은 7.8%로 나타나 역시 차이가 없었으며, chitosan 제조 중에 탈단백 과정을 거쳤음에도 불구하고 질소가 잔존하는 것은 불완전한 탈단백이기 보다는 chitosan 자체가 가지고 있는 -NH₂기에 질소가 있어 이것이 분석중에 함께 분해·포집되었기 때문이라 생각된다. 이론적으로 순수한 chitosan의 질소 함량은 7.8% 이므로 실험상의 오차를 감안하여 일반적으로 chitosan의 질소함량이 8% 전후이면 탈단백이 완성되었다고 판단할 수 있다.

연안산과 남미산 오징어 연골 chitosan의 탈아세틸화도와 분자량은 각각 90%, 1.08×10⁶과 90%, 1.20×10⁶으로 탈아세틸화도에서는 차이가 없었고, 분자량은 남미산이 높게 나타났다. 그리고 수율도 각각 26.4%, 25.7%로 큰 차이가 없었다.

2. pH 및 염의 영향

pH 변화 (pH 3.4~5.4)에 따른 연안산과 남미산 오징어 연골 chitosan의 고유점도의 변화에서 (Fig.1) pH가 증가

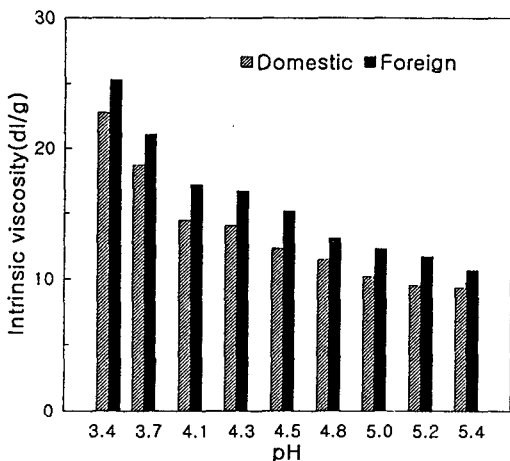


Fig. 1. Changes in intrinsic viscosity of squid pen chitosan solutions as a function of pH.

할수록 chitosan의 고유점도는 감소하는 경향을 나타내었다. 연안산과 남미산을 비교해 보면 전체 pH 영역에서 남미산이 조금 높은 고유점도를 나타내었으나 pH 증가에 따른 고유점도의 감소 경향에는 차이는 없었다. pH 3.4~4.1 영역에서는 두 시료의 고유점도가 크게 감소하였고, pH 4.1 이상에서는 완만하게 감소하는 경향을 나타내었다. 남미산의 고유점도가 높았던 것은 남미산 chitosan의 분자량 (1.20×10⁶)이 연안산 (1.08×10⁶) 보다 더 컸기 때문이라 생각된다. pH 증가에 따른 고유점도의 감소는 오징어 연골 chitosan이 양이온성 고분자라는 사실을 확인시켜 주는 것이며, 고유점도의 감소 원인은 chitosan은 산성 영역에서 -NH₂기가 -NH₃⁺로 되면서 용매화되는데 낮은 pH에서는 이온화가 증가하여 분자 사슬 내의 단위 분자간에 척력이 크게 작용하여 용액내에서 단위 분자가 차지하는 부피인 고유점도는 증가하고, 높은 pH에서는 상대적으로 척력이 감소하여 고유점도가 감소되는 것이라 생각된다 (Morris et al., 1980).

염의 존재하에서 일어나는 chitosan의 전해질 거동과 분자사슬의 유연성을 조사하기 위하여 초산은 0.2M로 고정하고 NaCl의 농도를 0.01M부터 0.2M까지 변화시킨 초산과 NaCl 혼합용액에 각각 chitosan을 녹인 후 고유점도를 측정하여 Table 2에 나타내었다.

NaCl 농도가 0.01M일 때 연안산과 남미산 오징어 연골 chitosan의 고유점도는 연안산과 남미산 각각 20.2dl/g, 27.4dl/g 이었으며, 0.05M에서 14.2dl/g, 17.4dl/g, 0.1M에서 10.8dl/g, 13.4dl/g 그리고 0.2M에서 8.8dl/g, 10.4dl/g로 나타나 NaCl의 농도가 증가할수록 두 시료 chitosan의 고유점도는 감소하는 것으로 나타났다. 이것은 chitosan이 고분자 전해질이기 때문이며, NaCl 농도의 증가에 따라 고유점도가 감소하는 것은 chitosan이 용액내에서 거대 양이온으로 작용할 때 반대 전하를 가진 Cl⁻ 이온에 의한 차폐효과에 의하여 분자 사슬내의 -NH₃⁺ 이온의 전하가 중화되면서 분자 사슬간 척력이 감소하기 때문이라 생각된다 (Morris et al., 1980).

Table 2. Effect of NaCl concentration on the intrinsic viscosity of squid pen chitosans

NaCl concentration (M)	Intrinsic viscosity (dl/g)	
	Domestic ¹	Foreign ²
0.01	20.2	27.4
0.03	16.0	19.4
0.05	14.2	17.4
0.07	12.5	15.5
0.10	10.8	13.4
0.15	9.9	11.4
0.20	8.8	10.4

¹ chitosan from the pen of domestic squid (*Todarodes pacificus*) harvested in east sea of korea

² chitosan from the pen of foreign squid (*Ommastrephes bartrami*) harvested in atlantic ocean (falkland)

고분자 사슬의 정전기적 척력은 용액의 이온강도에 의해 많은 영향을 받게 되는데 Smidsrod and Haug (1971)는 다음과 같은 고유점도와 이온강도의 관계식을 이용하여 고분자 전해질 사슬의 특성을 나타내었다.

$$[\eta] = [\eta]_{\infty} + S \cdot I^{-1/2}$$

$$S = B([\eta]_{0.1})^{1.3}$$

여기서 $[\eta]_{\infty}$ 는 이온강도가 무한대일 때 고분자 전해질의 고유점도, 즉 고분자 전해질의 전하를 완전히 제거한 상태의 고유점도이고, $[\eta]_{0.1}$ 은 0.1 M NaCl 용액에서의 고유점도이다. 그리고 B는 고분자 사슬의 유연성을 나타내는 상수로서 값이 낮을수록 사슬의 유연성이 낮다. Smidsrod and Haug (1971)의 방법으로 이온강도의 제곱근의 역수 ($I^{-1/2}$)와 연안산과 남미산 오징어 연골 chitosan의 고유점도 ($[\eta]$)와의 관계는 Fig.2에 나타내었다. 그림의 고유점도축 절편으로부터 구한 오징어 연골 chitosan의 $[\eta]_{\infty}$ 는 연안산과 남미산 각각 3.5970dl/g 및 3.2844dl/g 이었고, 사슬의 유연성(B)은 두 시료 공히 0.11 이었다. 이러한 오징어 연골 chitosan 분자 사슬의 유연성은 0.10인 붉은 대게의 갑각으로부터 제조한 chitosan의 분자 사슬 유연성 (Rodriguez-Sanchez et al., 1982)과 0.11인 carboxymethyl chitin (Park et al., 1995), 0.10인 κ -carrageenan (Mitchell and Ledward, 1986)과 같은 분자 사슬 유연성을 보이는 것으로 나타났다.

3. 유동 특성

연안산과 남미산 오징어 연골 chitosan 용액의 유동형태를 알아 보기 위하여 20°C에서의 전단속도와 전단응력과의 관계를 Fig.3에 나타내었다. 연안산 오징어 연골

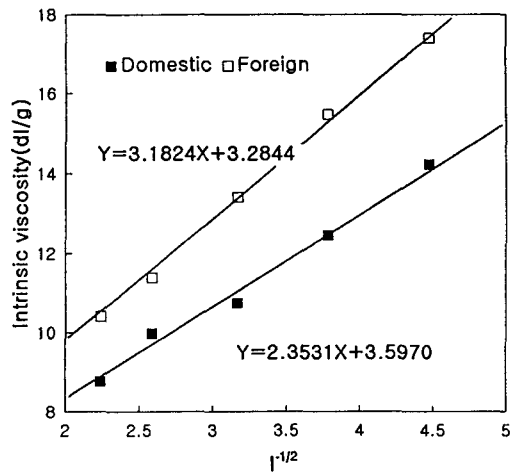


Fig. 2. Variations in intrinsic viscosity with reciprocal of the square root of ionic strength for squid pen chitosan solutions.

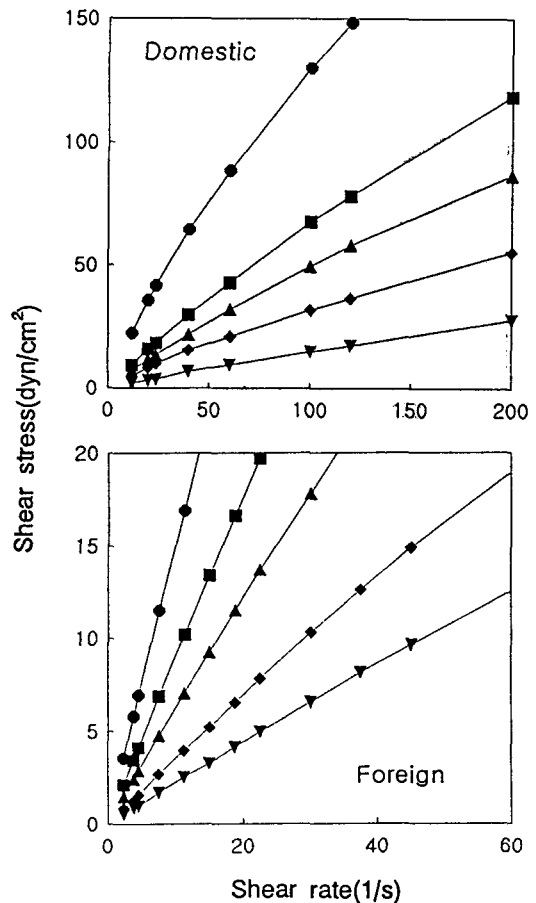


Fig. 3. Plot of shear stress against shear rate for squid pen chitosan solutions at 20°C.
 ▼0.1% ◆0.15% ▲0.25% ■0.35% ●0.5%

chitosan 용액의 경우 그림에 나타난 바와 같이 0.5%의 경우 유동곡선은 원점을 지나므로 항복응력은 나타나지 않았고, 비직선 형태로 나타나 비뉴우튼 유체임을 알 수 있었으며, 전단속도가 증가할수록 전단응력은 증가하지만 유동 곡선의 형태로 보아 점차 전단응력의 증가율이 감소하는 특성을 가진 유체, 즉 전단속도의 증가에 따라 내부구조의 파괴가 진행되는 구조점성거동 유체인 것으로 확인되었다. 따라서 항복응력이 없는 의가소성 유체로 분류할 수 있었다. 이러한 유동형태는 농도가 낮아질수록 점차 뉴우튼 유체로 변화되어 가는 것으로 나타났다. 남미산 오징어 연골 chitosan 용액의 경우는 거의 직선에 가까운 유동곡선을 나타내어 뉴우튼 유체에 가까웠으나 Table 3의 결과로 미루어 보아 0.5%보다 더 높은 농도의 용액에서는 의가소성 유동이 뚜렷하게 나타날 것으로 생각되며, 특성치의 차이는 있겠지만 결국은 연안산과 같은 유동특성을 보일 것이라 생각된다.

연안산 및 남미산 오징어 연골 chitosan 용액의 전단응

력과 전단속도의 대수값을 취하여 작도한 결과 (Fig.4)에서는 직선관계를 보여 오징어 연골 chitosan 용액의 유동 특성을 Herschel-Bulkley 식 ($\tau = K \dot{\gamma}^n$)으로 나타낼 수 있었다. Herschel-Bulkley 식으로부터 구한 각 온도와 농도별 유동지수 (n)과 점조도지수 (K)는 Table 3과 같다.

각 온도별 유동지수는 농도가 증가할수록 전체적으로 감소하는 경향을 나타내었으며, 농도가 낮아 질수록 뉴우튼 유체의 거동에 가까워 지고 있음을 알 수 있었다. 그리고 온도가 증가할수록 유동지수도 증가하여 뉴우튼 유체에 가까워 지는 것으로 나타났다. 연안산과 남미산 오징어 연골 chitosan 용액의 농도에 따른 유동특성의 변화를 좀 더 자세히 살펴보기 위하여 대표적으로 20°C에서 측정된 점조도지수 값에 대수를 취하고 이를 농도의 변화에 대하여 작도하였다 (Fig.5). 유동지수 (n)는 앞에서 Table 3에서와 같이 농도가 증가할수록 조금씩 감소하였는데 이는 용액의 의가소성이 농도가 증가할수록 커진다는 사실을 나타내는 것이다. 농도에 따른 점조도지수 (K)

Table 3. Flow property parameters of squid pen chitosan solutions

Temperature (°C)	Concentration (%)	n ¹		K ²	
		Domestic ³	Foreign ⁴	Domestic	Foreign
10	0.10	0.9262	0.9457	0.2810	0.3669
	0.15	0.7098	0.9414	1.4309	0.5933
	0.25	0.8602	0.9505	1.0388	1.0551
	0.35	0.8520	0.9267	1.9266	1.6539
	0.50	0.7713	0.9643	5.2396	2.6050
20	0.10	0.9373	0.9677	0.1996	0.2391
	0.15	0.8516	0.9643	0.6330	0.3785
	0.25	0.8962	0.9624	0.7900	0.6783
	0.35	0.9002	0.9719	1.0524	0.9609
	0.50	0.8143	0.9691	3.0946	1.6170
30	0.10	0.9758	0.9778	0.1244	0.1664
	0.15	0.9912	0.9787	0.1645	0.2588
	0.25	0.9172	0.9766	0.5764	0.4494
	0.35	0.9457	0.9788	0.5985	0.6308
	0.50	0.8450	0.9723	1.9068	1.0447
40	0.10	1.0687	0.9363	0.0762	0.1370
	0.15	1.0363	0.9654	0.1216	0.1881
	0.25	0.9659	0.9645	0.3301	0.3057
	0.35	0.9794	0.9632	0.3737	0.4226
	0.50	0.8971	0.9664	1.0740	0.6850
50	0.10	1.0742	1.0052	0.0433	0.0648
	0.15	1.1098	0.9696	0.0623	0.1208
	0.25	1.0006	0.9780	0.2344	0.1798
	0.35	1.0148	0.9797	0.2628	0.2196
	0.50	0.9394	0.9542	0.6819	0.4078

¹ flow behavior index (-), ² consistency index (dyn sⁿ/cm²)

³ chitosan from the pen of domestic squid (*Todarodes pacificus*) harvested in east sea of korea

⁴ chitosan from the pen of foreign squid (*Ommastrephes bartrami*) harvested in atlantic ocean (falkland)

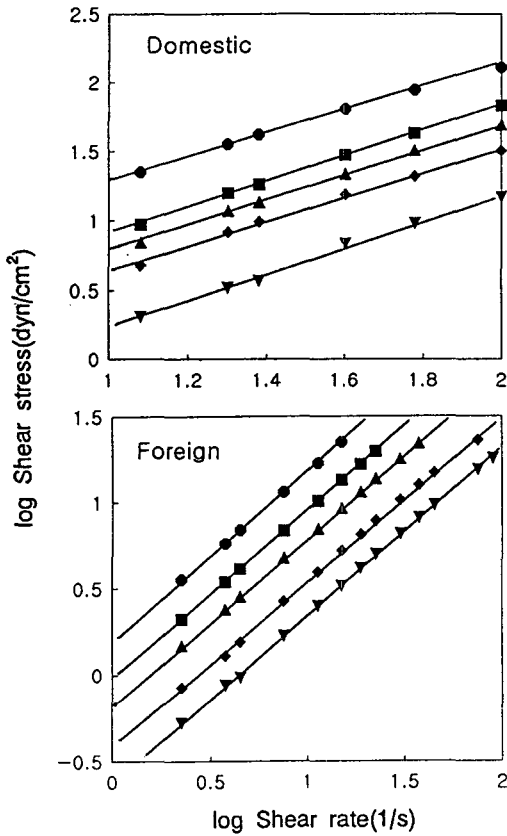


Fig. 4. Relationship between shear stress and shear rate of squid pen chitosan solutions.
 ▼0.1% ◆0.15% ▲0.25% ■0.35% ●0.5%

의 변화에서 어떤 농도를 기준으로 기울기가 달라지는 직선적인 관계를 나타내었다. 즉 연안산은 0.15%를 경계로 하고, 남미산은 0.24%를 경계로 하여 직선의 기울기가 다르게 나타났다. 이것은 연안산의 경우 0.15%를 기준으로 그 이하와 이상의 농도에서, 남미산의 경우는 0.24%의 이하와 이상에서 각각 오징어 chitosan 용액의 유동특성이 달라지기 때문이라 생각된다. 따라서 연안산의 0.15%와 0.24%는 유동형태의 변화가 일어나는 임계농도라 판단되며, 이러한 임계농도는 온도에 따라 약간의 차이가 있었다. Park et al. (1984)은 밤전분의 호화용액에서 1.5% 이하와 1.65% 이상에서 각각 점조도지수 변화의 기울기가 다르게 나타났으며, 이는 밤전분 호화액의 구조적 특성의 변화에 의하여 나타나는 현상이라고 추측하였다.

한편 Fig. 5의 점조도지수와 농도와의 관계는 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$K = K_c \exp(D_k \cdot C)$$

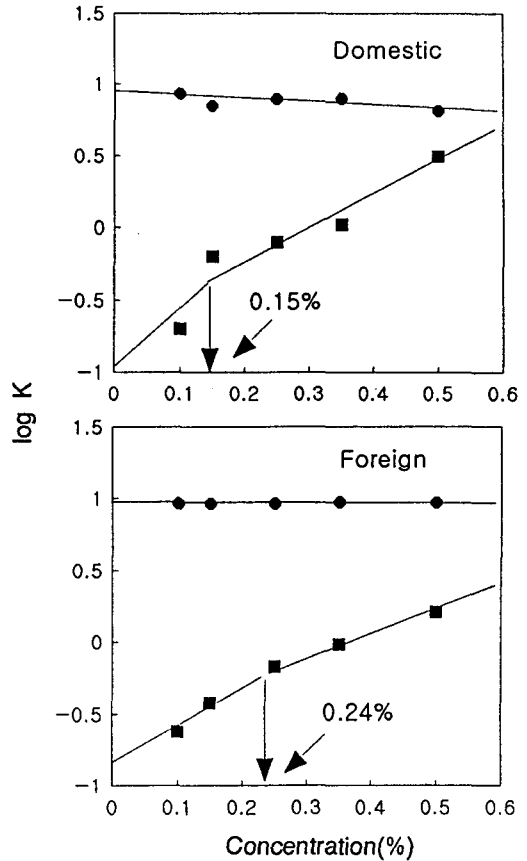


Fig. 5. Dependence of flow behavior index and consistency index on concentration of squid pen chitosan solutions.
 ● n ■ log K

여기서 K_c 는 무한 희석용액에서의 점조도지수로서 Fig. 5의 절편으로부터 구할 수 있고, D_k 는 점조도지수의 농도의존성을 나타내는 값으로 직선의 기울기로부터 구한다.

각 온도에서 선형 최소 자승법으로 구한 연안산 및 남미산 오징어 연골 chitosan 용액의 K_c , D_k 및 임계농도 (CcR)는 Table 4와 같다. 온도의 증가에 따라 K_c 는 연안산과 남미산 구별없이 감소하는 경향을 나타내어 온도의 증가에 따른 점도의 감소를 확인할 수 있었으며, 연안산보다 남미산이 더 큰 K_c 값을 나타내었다. 이것은 무한희석 상태에서 독립된 분자 하나가 차지하는 부피인 고유점도가 남미산이 연안산 오징어 연골 chitosan 보다 컸기 때문이라 생각된다. 그리고 온도의 증가에 따라 희박용액과 농후용액의 K_c 차이가 작아지는 경향은 온도의존성이 희박용액보다 농후용액에서 더 크다는 사실을 확인시켜 주는 결과이다.

Table 4. K_c , D_k and C_{CR} of domestic and foreign squid pen chitosan solutions

Temperature (°C)	Concentration Domain	K_c^1		D_k^2		C_{CR}^3 (%)	
		Domestic ⁴	Foreign ⁵	Domestic	Foreign	Domestic	Foreign
10	Dilute	0.1731	0.1953	4.1101	2.9783	0.17	0.25
	Entangled	0.3613	0.4476	2.2690	1.5499		
20	Dilute	0.1187	0.1272	3.5511	2.9493	0.15	0.24
	Entangled	0.1759	0.2846	2.4313	1.5090		
30	Dilute	0.0392	0.0914	4.5824	2.8081	0.23	0.24
	Entangled	0.1381	0.1935	2.1792	1.4652		
40	Dilute	0.0283	0.0825	4.2576	2.2940	0.22	0.25
	Entangled	0.0845	0.1365	2.1287	1.4014		
50	Dilute	0.0125	0.0386	5.0150	2.7799	0.24	0.21
	Entangled	0.0683	0.0742	1.9267	1.4512		

¹ consistency index in infinite dilute concentration

² concentration dependency of consistency index

³ critical concentration

⁴ chitosan from the pen of domestic squid (*Todarodes pacificus*) harvested in east sea of Korea

⁵ chitosan from the pen of foreign squid (*Ommastrephes bartrami*) harvested in Atlantic Ocean (Falkland)

그리고 K_c 의 농도의존성은 연안산과 남미산 둘 다 희박용액이 농후용액보다 컸으며, 연안산의 경우 희박용액에서는 온도가 증가함에 따라 전체적으로 증가하는 경향을 나타낸 반면 농후용액에서는 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 현상은 용액내 분자사슬간의 위상접침이 희박용액에서는 chitosan 분자사슬들이 용액내에서 서로 간에 상호작용 없이 독립적으로 떨어져 있다가 온도가 증가할수록 분자운동이 활발해져 증가하고, 반대로 이미 위상접침이 일어나고 있는 농후용액에서는 오히려 위상분리가 간헐적으로 일어나기 때문인 것으로 생각된다. 그러나 남미산의 경우는 연안산과 같은 경향을 보이지 않는 것으로 보아 분자간 상호작용이 연안산에 비해 낮은 것으로 판단된다. 이것은 앞에서 조사한 전단속도에 따른 전단응력의 변화 (Fig.3)에서 연안산은 0.5% 용액에서 뚜렷한 의가소성을 나타내었으나 남미산은 분자량이 더 높았음에도 불구하고 거의 직선에 가까운 유동곡선을 보였던 것으로도 남미산 오징어 연골 chitosan은 분자간 상호작용이 낮음을 추측할 수 있을 것이다.

각 온도별 유동형태의 변화가 일어나는 임계농도는 표에서 볼 수 있듯이 연안산은 0.15~0.24% 범위이고 남미산은 0.21~0.25% 범위로 연안산의 범위가 더 크게 나타났다. 그리고 연안산은 온도가 증가할수록 증가하는 경향을 보였는데 이것은 온도가 증가할수록 점도가 감소하면서 뉴우튼 유체 거동을 보이는 농도한계가 높아지기 때문이라 판단되며 (Robinson et al., 1982), 남미산은 실험에 적용된 모든 온도대에서 거의 직선에 가까운 유동곡선을 보였던 바와 같이 임계농도의 변화가 거의 없는

것으로 나타났다.

일반적으로 점조도지수의 온도의존성은 Arrhenius 식으로 표시할 수 있다 (Rao and Anantheswaran, 1982).

$$K = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

여기서 A는 상수, E_a 는 활성화에너지 (cal/g · mol), R는 기체상수 (1.987 g · mol/cal · K)이다. 활성화에너지는 log K와 1/T의 관계를 작도하여 직선의 기울기로부터 구할 수 있다 (Fig.6). 각 농도에서 구한 활성화에너지는 0.1%에서 0.5%까지 순서대로 연안산 오징어 연골 chitosan은 각각 3.7, 6.3, 3.6, 4.0 및 4.1 Kcal/g mol 이었고, 남미산 오징어 연골 chitosan은 각각 3.2, 3.1, 3.4, 3.8 및 3.6 Kcal/g mol 이었다.

요 약

오징어 가공중 부산물로 배출되는 오징어 연골의 효율적 이용을 위한 기초 단계로서 우리나라 연안산과 남미 포클랜드산 오징어 연골로부터 chitosan을 제조하여 그 레올로지 특성을 조사한 결과를 요약하면 아래와 같다.

연안산 오징어 연골의 질소와 회분 함량은 각각 11.4%와 0.7% 이었으며, 남미산 오징어 연골의 질소와 회분 함량은 각각 12.1%와 0.8% 이었다. 그리고 chitosan에서 질소함량은 연안산이 7.5% 이었고, 남미산은 7.8% 이었다. 각 chitosan의 탈아세틸화도와 분자량은 각각 90%,

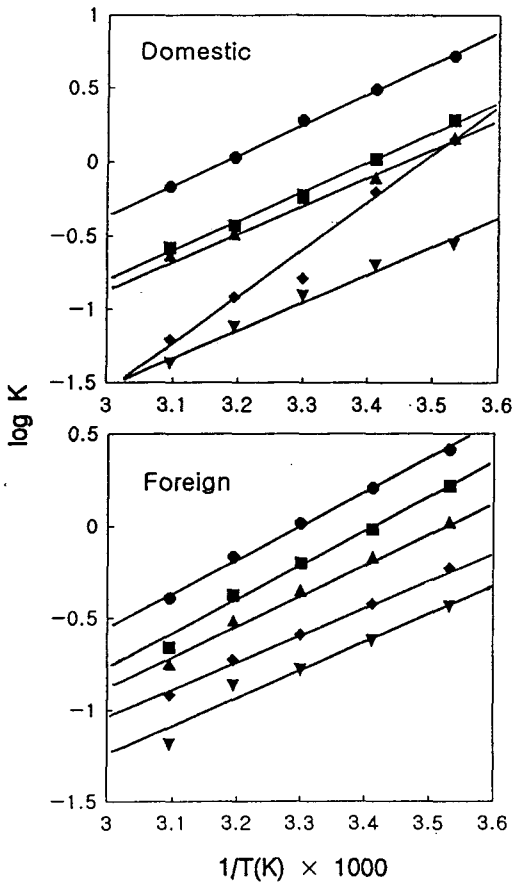


Fig. 6. Effect of temperature on consistency index of squid pen chitosan solutions.
 ▼0.1% ◆0.15% ▲0.25% ■0.35% ●0.5%

1.08×10^6 과 90%, 1.20×10^6 이었고, 수율은 각각 26.4%, 25.7% 이었다. pH 변화 (pH 3.4~5.4)에 따른 연안산과 남미산 오징어 연골 chitosan의 고유점도의 변화는 pH가 증가할수록 두 chitosan의 고유점도는 감소하는 경향을 나타내었고, 연안산과 남미산을 비교해 보면 전체 pH 영역에서 남미산이 조금 높은 고유점도를 나타내었으나 pH 증가에 따른 고유점도의 감소 경향에는 차이는 없었다. NaCl의 농도가 증가할수록 두 시료 chitosan의 고유점도는 감소하는 것으로 나타났다. 오징어 연골 chitosan의 $[\eta]_{\infty}$ 는 연안산과 남미산 각각 3.5970dl/g 및 3.2844dl/g 이었고, 사슬의 유연성 (B)은 두 시료 공히 0.11 이었다. 연안산 오징어 연골 chitosan 0.5% 용액의 경우 유동곡선은 항복응력이 없는 의가소성 유체로 분류할 수 있었다. 남미산 오징어 연골 chitosan 용액의 경우는 거의 직선에 가까운 유동곡선을 나타내어 뉴튼 유체에 가까웠다. 연안산과 남미산 오징어 연골 chitosan의 각 온도별 유동지수는 농도가 낮아질수록 온도가 높아질수록 뉴

튼 유체의 거동에 가까워 지고 있음을 나타내었다. 농도에 따른 점조도지수 (K)의 변화에서 각 온도별 오징어 chitosan 용액의 유동특성이 달라지는 임계농도는 연안산이 0.15~0.24% 범위이었고, 남미산은 0.21~0.24% 범위이었다. 각 농도에서 구한 활성화에너지는 0.1%에서 0.5%까지 순서대로 연안산 오징어 연골 chitosan은 각각 3.7, 6.3, 3.6, 4.0 및 4.1 Kcal/g mol 이었고, 남미산 오징어 연골 chitosan은 각각 3.2, 3.1, 3.4, 3.8 및 3.6 Kcal/g mol 이었다.

참 고 문 헌

- Austin, P.R., J.E. Castle and C.J. Albisetti. 1988. Beta-chitin from squid; New solvents and plasticizers. Proc. 4th Int. Conf. Chitin/Chitosan, pp. 749~755.
- Hackman, R.H. and M. Goldberg. 1965. Chitin. Aust. J. Biol. Sci., 18, 935~946.
- Kurita, K., K. Tomita, T. Tada, S. Ishii, S.I. Nishimura and K. Shimoda. 1993. Squid chitin as a potential alternative chitin source; Deacetylation behaviour and characteristics properties. J. Polymer Sci., Part A, Polymer Chem., 31, 485~491.
- Mitchell, J.R. and D.A. Ledward. 1986. Functional properties of food macromolecules. Elsevier Applied Science Pub. Ltd., New York, pp. 1~78.
- Morris, E.R., D.A. Rees and E.J. Welsh. 1980. Conformation and dynamic interactions in hyaluronate solutions. J. Mol. Biol., 138, 383~400.
- Muzzarelli, R.A.A. 1990. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 3, p.430.
- Park, S.M., K.T. Lee and S.M. Kim. 1995. The configuration and polyelectrolyte behavior of carboxymethyl chitin in low concentration solution. J. Korean Fish. Soc., 28 (4), 451~456 (in Korean).
- Park, Y.H., S.K. Kim, S.Y. Lee and J.B. Kim. 1984. Rheological properties of gelatinized chestnut starch solution. Korean J. Food Sci. Technol., 16 (3), 314~318 (in Korean).
- Prentice, J.H. 1984. Measurements in the rheology of food-stuffs. Elsevier Applied Science Pub. Ltd., New York, pp. 20~35.
- Rao, M.A. and R.C. Anantheswaran. 1982. Rheology of fluids in food processing. Food Technol., 36 (2), 116~126.
- Rabek, J.F. 1980. Experimental methods in polymer chemistry. A Wiley-Interscience Pub., New York, pp. 123~141.
- Roberts, G.A.F. and J.G. Domszy. 1982. Determination of the viscometric constants for chitosan. Int. J. Biol. Macromol., 4, 374~377.

- Robinson, G., S.B. Ross-Murphy and E.R. Morris. 1982. Viscosity-molecular weight relationships, intrinsic chain flexibility and dynamic solution properties of guar galactomannan. *Carbohydr. Res.*, 107, 17~32.
- Rodriguez-Sanchez, D., C.A. Kienzle-Sterzer and C.K. Rha. 1982. Intrinsic viscosity of chitosan solutions as affected by ionic strength. *Proc. 2nd Int. Conf. Chitin/Chitosan*, pp.30~33.
- 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.
- Smidsrod, O. and A. Haug. 1971. Estimation of the relative stiffness of the molecular chain in polyelectrolytes from measurements of viscosity at different ionic strengths. *Biopolymer*, 10, 1213~1217.

1997년 6월 10일 접수

1997년 9월 4일 수리