

Chitosan과 Alginate를 이용한 캡슐형 비료 및 제초제의 투과특성

이근태 · 김상무* · 박성민 · 손병일 · 김형섭 · 이상호
부경대학교 식품공학과 · *강릉대학교 수산자원개발학과

The Permeability of Capsule Type Fertilizer and Herbicide with Chitosan and Alginate

Keun-Tai LEE, Sang-Moo KIM*, Seong-Min PARK, Byung-Yil SON,
Hyoung Seub KIM and Sang-Ho LEE

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

*Department of Fisheries Resources Development, Kangnung National University, Kangnung 210-702, Korea

Effects of the concentration of NaCl, the concentration and the molecular weight of chitosan on the permeability of capsule type fertilizer and herbicide were investigated.

The encapsulating process was based on the electrostatic interaction between chitosan (a polycationic polymer) and sodium alginate (an anionic polysaccharide). Sodium alginate solution (1%) was dropped into chitosan solution (1%) in which various amounts of NaCl was added. The capsule strength was increased with the addition of NaCl and the maximum value of capsule strength was observed at 0.3M NaCl. Capsule type fertilizer and herbicide were immersed in deionized water to determine its permeability, and it was affected by the concentration of NaCl and chitosan, and the molecular weight of chitosan. As the concentration of NaCl in chitosan solution increased, permeability of the capsule increased and marked the maximum value of 88% (fertilizer), 87% (herbicide) at 0.75M NaCl. As concentration of chitosan solution increased, permeability tended to decrease; it showed the maximum value of 90% (fertilizer) and 90.3% (herbicide) at 0.25% chitosan and the minimum value of 83% (fertilizer) and 82% (herbicide) at 1% chitosan. Permeability of fertilizer and herbicide also decreased, as the molecular weight of chitosan (material of capsule) was decreased; it was showed 86% (fertilizer) and 83% (herbicide) at M.W 330,000 (sonication time 0min) and 52% (fertilizer) and 51% (herbicide) at M.W 119,000 (sonication time 180 min).

The chitosan-alginate capsule was manufactured (defined as prepared capsule), dried for 6 hrs and immersed in deionized water (defined as restored capsule) to examine restoration of capsule. Restoration of capsule was good, and capsule strength was slightly decreased from 20 g/cm² (prepared capsule) to 17 g/cm² (restored capsule).

Key words : chitosan-alginate acid, fertilizer, herbicide, permeability, restoration

서 론

농산물의 생산량 증대를 위해 화학비료와 제초제는 그 사용량이 매년 증가하여 1990년에 화학비료의 사용량은 약 110만톤이었고, 제초제는 7만톤에 달했다(農藥年譜, 1994). 이로 인해 수확량의 증대에는 많은 기여를 하였으나 화학비료의 경우 토양의 산성화를 촉진하고 있으며, 제초제의 경우에는 방제작업시 호흡기관이나 피부를 통해 인체에 흡입되면 체내에 축적되어 그 독성으로 인한 질병 등이 문제로 대두되는 결과를 초래하고 있다. 따라서 화학비료나 제초제에 의해 야기되는 문제점을 해결함과 동시에 비료나 제초제의 본래 기능을 살리는 방법으로 효과가 장시간 지속되고, 인체와 직접적 접촉의 염려가 없는 캡슐형 비료 및 제초제의 개발이 효과적일

것이라 생각된다. 이를 위해서는 내용물의 투과속도 조절이 가능하고, 적당한 물리적 강도를 지닌 capsule의 형성과 또 다른 환경오염의 염려가 없도록 자연에서 분해될 수 있는 특성을 가진 기능성 재료가 필요할 것이다. Chitosan은 우수한 필름형성능을 지니고 있으며, 자연에서 생분해가 가능하므로 이상의 조건에 잘 부합되는 재료라 판단되어 chitosan을 이용한 capsule형 비료 및 제초제의 제조에 있어서 capsule 형성에 미치는 염농도의 영향과 제조된 capsule의 투과도에 미치는 염농도, chitosan 농도 및 분자량의 영향을 조사하였다.

재료 및 방법

1. 재 료

Chitosan의 원료는 경북 영덕군 해안지역에 소재하는 수산가공공장들에서 폐기되는 붉은 대게 (*Chinonecetes japonicus*)의 갑각을 수집하여 이것을 수세한 후 50°C에서 열풍건조하고 20 mesh 정도로 분쇄한 후 플라스틱 용기에 넣어 5°C에서 보관하면서 실험에 사용하였다.

2. 방 법

(1) Chitosan의 제조

분쇄한 원료 갑각 (100 g)에 2N HCl용액 (1l)을 가하여 교반하면서 3시간 동안 상온에서 처리한 후 수세한 액의 pH가 중성이 될 때까지 수회 수세한 다음 50°C에서 열풍건조하였다. 이상과 같이 탈회분한 시료에 다시 1N NaOH 용액을 시료 중량의 10배 가하여 100°C에서 3시간 반응시켜 단백질을 제거하여 chitin을 제조한 후 이를 탈아세틸화하여 chitosan을 얻었다. 이때 탈아세틸화의 조건으로 NaOH농도는 47%로 하였고, 가열온도는 130°C로 하였으며, 가열시간은 3시간으로 chitosan을 제조하였다.

(2) 탈아세틸화도 측정

제조된 chitosan의 IR spectrum을 측정하여 2878 cm⁻¹에서의 흡광도와 1550 cm⁻¹에서의 흡광도의 비 (A1550/A2878)를 구한 다음 Sannan 등 (1978)이 제시한 검량선을 이용하여 탈아세틸화도를 계산하였다.

(3) Chitosan의 분자량 및 분자량 조절

Chitosan의 분자량은 Ubbelohde형 점도계를 사용하여 chitosan-0.1M acetic acid butter 용액의 고유점도를 구한 다음 (Rabek, 1980) 고유점도와 분자량의 관계를 나타낸 Mark-houwink식 (Mitchell and Ledward, 1986)과 Luyen 등 (1994)이 제시한 상수를 이용하여 계산하였다.

$$[\eta] = K \times Mw^a; K = 1.424 \times 10^{-5}, a = 0.96$$

Chitosan을 0.1M acetic acid butter 용액에 녹이고, 이 용액을 초음파 파쇄기로 처리시간을 달리하여 분자량을 조절하였다 (Table 1). 초음파 처리하는 동안에 시료용액의 일정온도 (20°C)로 유지하기 위해서 항온조를 이용하여 온도를 조절하였다.

Table 1. Conditions for depolymerization of chitosan using the ultra sonication

Instrument	Sonic Dismembrator 550
Puls	20%
Puls on	30sec
Puls off	30sec
Tip	Dia. 1 inch

(4) Capsule형 비료 및 제초제의 제조

탈이온수 (100 ml)에 sodium alginate (1g)와 요소비료 (50 g)을 녹여 만든 용액을 1차용액으로 하고 0.1M acetic acid (100 ml)에 chitosan (1g)을 녹여 만든 용액을 2차용액으로 하여 1차용액을 2차용액에 적하하는 방법으로 capsule형 비료를 제조하였다. 이 때 사용한 비료는 단일 요소비료 (질소함량 50%)이었다.

Capsule형 제초제는 탈이온수 (100 ml)에 sodium alginate (1g)와 paraquat제초제 (Sigma사)를 녹여 만든 제초제 (10 ppm)를 1차용액으로 하여 위와 같은 방법으로 제조하였다.

(5) Capsule형 비료 및 제초제의 투과도

적하법으로 제조한 capsule형 비료를 탈이온수 중에 침지하여 일정시간 (1, 6, 12, 24 hrs) 방치한 후 용출된 탈이온수 중의 요소비료를 micro Kjeldahl법으로 정량하여 그 양을 투과도로 나타내었다. Capsule형 제초제를 제조하여 탈이온수 중에 침지하여 일정시간 (1, 6, 12, 24 hrs) 방치한 후 용출된 탈이온수 중의 paraquat을 흡광도 (390~410 nm)로 측정하고 정량하여 그 양을 투과도로 나타내었다.

(6) Capsule의 강도

Universal testing machine (UTM)으로 capsule의 압축강도를 측정하여 이것을 capsule강도로 나타내었다. 측정 조건은 Table 2와 같다.

Table 2. Conditions employed for strength measurement of fertilizer and herbicide capsule using universal testing machine

Instrument	Universal Testing Machine (INSTRON)
Sampl	φ 0.5 cm
Crosshead	10 min/min
Chart speed	10 min/min
Load speed	10 kg
Plunger type	Spherical (φ 2.5 cm)

결과 및 고찰

1. Capsule 형성에 미치는 염의 영향

계 겹질로부터 추출한 chitosan의 탈아세틸화도 83%, 고유점도 2.84 dl/g, 분자량 3.30×10⁵인 chitosan 시료를 가지고 실험에 사용하였다. Capsule형 비료의 capsule 형성은 chitosan의 양전하 (amine group)와 sodium alginate의 음전하 사이에 일어나는 정전기적 인력에 의한 결합에 의해 이루어 지는데 이때 염의 존재 여부가 capsule 형성에 영향을 미친다 (Kim and Rha, 1988). 염의

영향을 살펴 보기 위하여 형성된 capsule의 강도와 염 (NaCl)농도와와의 관계를 조사하였다 (Fig. 1). 염을 첨가하지 않은 경우 capsule의 형성은 가능하나 형성된 capsule의 강도가 너무 낮아 UTM으로 측정이 불가능 하였다. 염의 첨가시 염농도가 증가할수록 capsule 강도도 증가하는 경향을 보였으나 염농도 0.3M일 때 capsule 강도 20 g/cm²에 달한 후 그 이상으로 염농도를 증가시켜도 더 이상의 capsule 강도의 증가는 나타나지 않았다. 이것은 capsule 형성에 있어 염이 적정농도 (0.3M) 이상으로 존재할 시에는 가려막기 효과가 나타나기 때문인 것으로 생각된다.

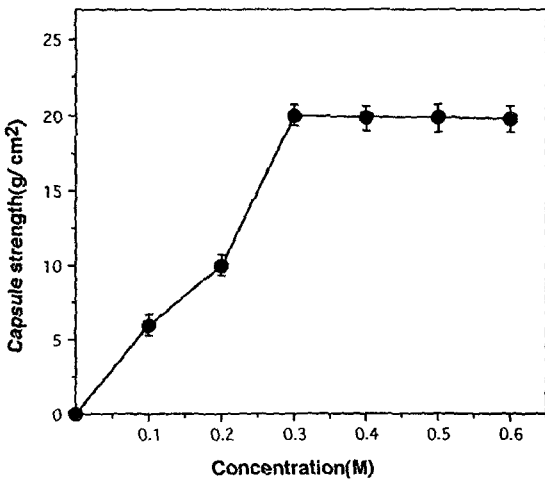


Fig. 1. Effect of NaCl concentration on the capsule strength.

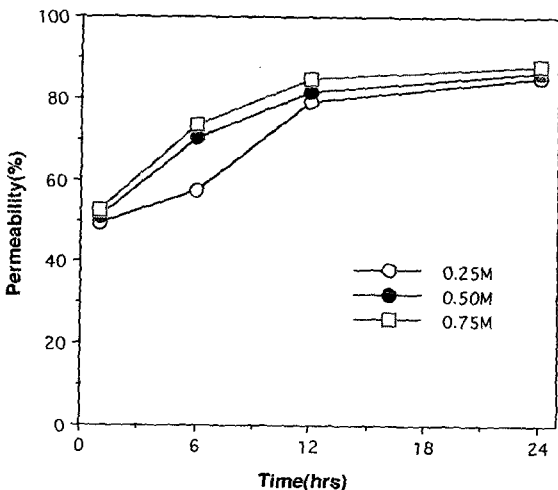


Fig. 2. Effect of NaCl concentration on the permeability of 1% chitosan-alginic acid capsule (fertilizer).

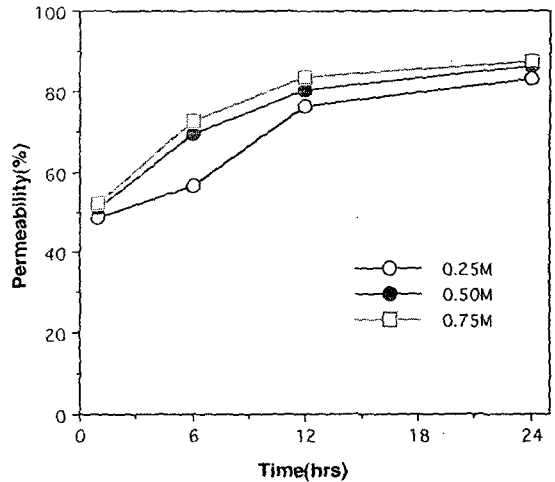


Fig. 3. Effect of NaCl concentration on the permeability of 1% chitosan-alginic acid capsule (herbicide).

2. 제조조건과 투과도의 관계

2-1 NaCl의 농도

NaCl의 농도를 각각 0.25M, 0.50M 및 0.75M 첨가에 따른 요소비료의 투과량은 Fig. 2과 같다. 염농도가 증가함에 따라 비료의 투과량은 증가하였고 각 농도 (0.25M, 0.5M, 0.75M)에서 투과량은 12시간까지 76%, 81%, 84%가 투과되었다. 투과시간이 24 hrs 경과하였을 때는 0.25 M, 0.75M의 경우 각각 85%, 88%로 거의 비슷한 투과도를 나타내었다. 염농도에 따른 paraquat의 투과량은 염농도가 증가함에 따라 paraquat의 투과량은 증가하였고 각 농도 (0.25M, 0.5M, 0.75M)에서 투과량은 12시간까지 75%, 80%, 84%가 투과되었고 비료투과량과 차이를 보이지 않았다 (Fig. 3). Rha 등 (1988)은 chitosan 용액에 염을 첨가하면 상호간의 정전기적 반발력이 약해져 chain이 유연해지고 가까워져 수소결합이 향상되어 chain의 부분적 파괴가 일어나므로 junction zones (pore size)의 수와 크기가 증가한다고 보고하였다. 이러한 junction zones의 수와 크기가 투과량에 영향을 미칠 것으로 생각된다.

2-2 Chitosan의 농도

Chitosan 농도의 영향에 있어서는 농도가 증가함에 따라 비료와 제초제의 투과량은 감소하였으며 0.25% 및 0.5% chitosan에서는 6시간동안 각각 75%, 74%와 77%, 72%의 투과량을 나타내었고, 0.75%와 1% chitosan의 경우 각각 60%, 57%와 62%, 60%의 투과량을 보여 비료 및 제초제 모두 15% 이상의 차이를 보였다 (Fig. 4, Fig. 5). 투과시간 24 hrs 경과시 0.25% chitosan에서 가장 높은 투과량 (90%, 90.8%)을 보였으며 1% chitosan에서 가장 낮은 투과량 (83%, 82%)을 나타내었다.

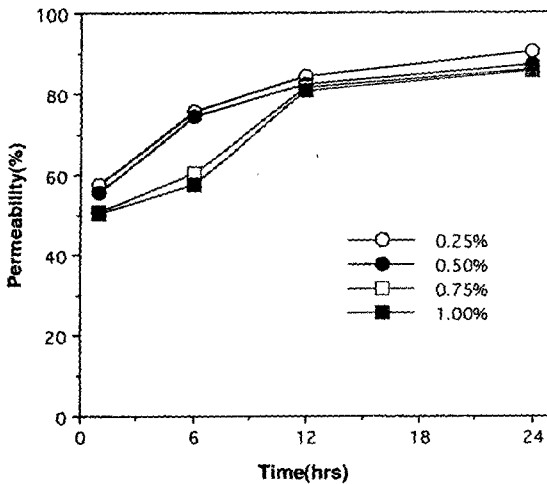


Fig. 4. Effect of chitosan concentration on the permeability of chitosan-alginate capsule (0.3 M NaCl, fertilizer).

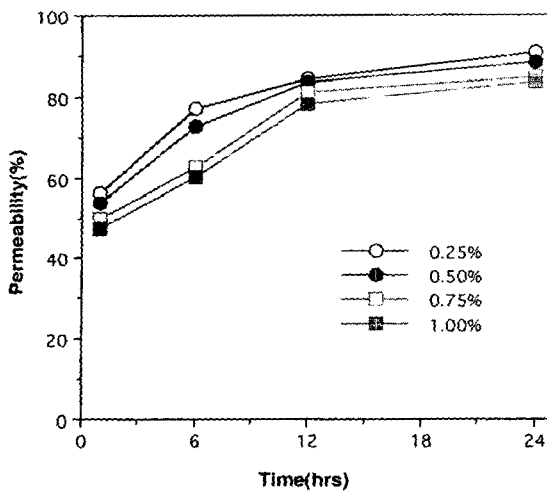


Fig. 5. Effect of chitosan concentration on the permeability of chitosan-alginate capsule (0.3 M NaCl, herbicide).

Table 3. Changes in molecular weight of chitosan during sonication

Sonication time (min)	Molecular weight
0	330,000
10	293,000
30	236,000
60	174,000
120	125,000
180	119,000

2-3 Chitosan의 분자량

Chitosan 분자량의 영향을 조사하기 위하여 먼저 초음

파처리시간에 따른 chitosan의 분자량 변화를 조사하였다 (Table 3). 초음파 처리시간이 경과함에 따라 분자량이 감소하였으며, 초음파처리시간 10분, 30분 및 60분의 경우 분자량이 293,000, 236,000 및 174,000이었고, 120분 이후부터 180분까지는 각각 125,000과 119,000으로 분자량의 감소가 적었다. 초음파처리한 chitosan 용액으로 제조한 capsule형 요소비료 및 paraquat제초제의 투과량을 측정된 결과 (Fig. 6, Fig. 7), 분자량이 감소함에 따라 투과량이 감소하고 있다. 분자량이 330,000, 293,000 및 230,000의 경우 비료투과량은 86%, 78% 및 76%이었고 제초제투과량은 83%, 77% 및 76%이었다. 174,000, 125,000

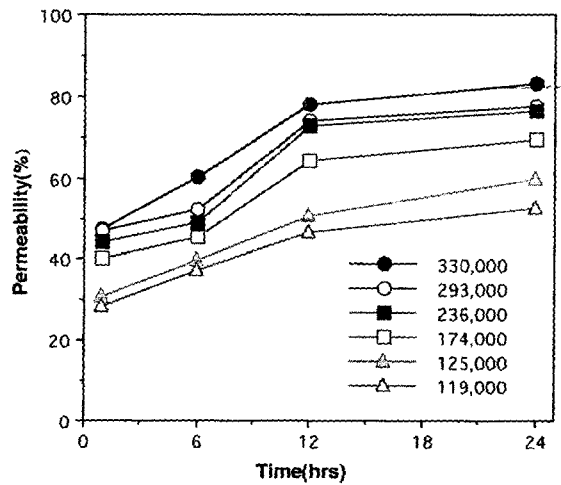


Fig. 6. Effect of molecular weight of chitosan permeability of chitosan-alginate capsule (1% chitosan, 0.3M NaCl, fertilizer).

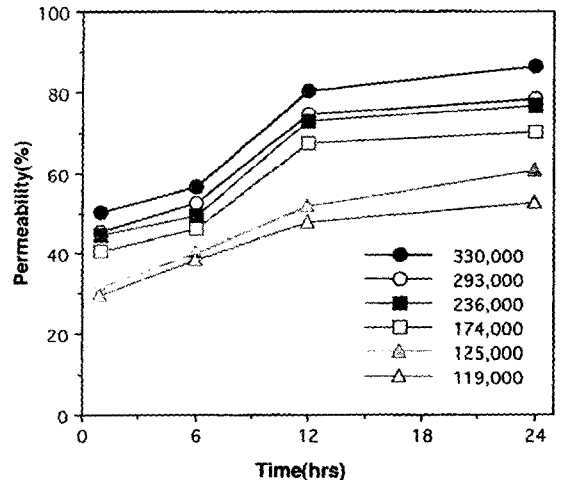


Fig. 7. Effect of molecular weight of chitosan on the permeability of chitosan-alginate capsule (1% chitosan, 0.3M NaCl, herbicide).

Table 4. The capsule strength and permeability of fertilizer and herbicide (1% chitosan-alginic acid capsule, M.W; 3.30×10^5 , p.3M NaCl)

	Capsule	Fertilizer		Herbicide	
	Strength (g/cm ²)	time	permeability (%)	time	permeability (%)
Prepared capsule	20	1hr	50.3 ± 0.5	1hr	47.3 ± 0.5
		6hrs	56.8 ± 0.5	6hrs	60.1 ± 0.4
		12hrs	80.3 ± 0.4	12hrs	78.1 ± 0.4
		24hrs	86.3 ± 0.3	24hrs	83.2 ± 0.4
Restored capsule	17	1hr	28.5 ± 0.4	1hr	30.2 ± 0.4
		6hrs	40.3 ± 0.5	6hrs	52.1 ± 0.3
		12hrs	77.9 ± 0.4	12hrs	73.1 ± 0.4
		24hrs	86.1 ± 0.3	24hrs	82.4 ± 0.4

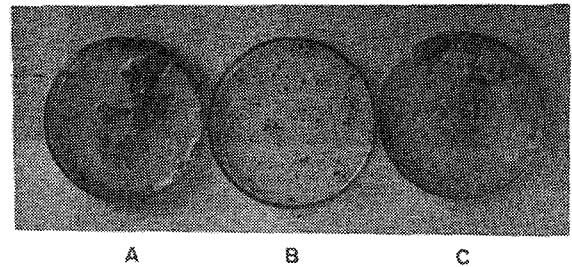
및 119,000의 경우 비료 투과량은 70%, 60% 및 52%이었고 제초제 투과량은 69%, 59% 및 51%이었다. 특히, 분자량이 174,000과 125,000의 경우 paraquat제초제는 10% 정도의 투과량 차이를 나타내었다. 이와 같이 저분자화 되어감에 따라 투과량이 감소하는 것으로 나타났다.

3. Capsule의 복원성

Capsule (1% chitosan, 0.3M NaCl)형 비료를 제조하여 건조 (30°C, 6 hrs)시킨 후 다시 탈이온수에 침지하였을 때의 capsule 강도와 비료 및 제초제의 투과도를 조사하여 복원성을 알아보았다 (Table 4). Capsule 강도는 조제한 그대로의 capsule과 건조후 복원시킨 capsule은 각각 20, 17 g/cm²으로 건조후 복원시킨 capsule이 높게 나타났으며, 비료투과량에 있어서 조제한 그대로의 capsule 경우 침지 6시간까지 57%이었고, 건조후 복원시킨 capsule은 40%의 투과량을 보여 투과도에 있어서 조제한 그대로의 capsule이 높은 것으로 나타났다. 제초제 투과량에 있어서 조제한 그대로의 capsule 경우 침지 6시간까지 60%이었고 건조후 복원시킨 capsule은 52%의 투과량을 보여 투과도에 있어서 비료와 같이 조제한 그대로의 capsule이 높은 것으로 나타났다. 이는 물을 매개체로 요소비료가 투과됨으로써 건조된 capsule이 복원되는 시간에 의해 건조후 복원시킨 capsule 경우가 투과량이 적어진다. 12시간부터는 조제한 그대로의 capsule과 건조후 복원시킨 capsule이 비슷한 투과량을 보였다. 조제한 capsule을 건조한 후 다시 물에 넣어 복원시킨 결과 조제한 그대로의 capsule과 비교하여 복원시킨 capsule은 완전히 복원되었다 (Fig. 8).

요 약

Chitosan을 이용한 capsule형 비료 및 제초제의 제조조건과 capsule의 투과량을 조절하여 산업적이용을 위한

**Fig. 8. Photographs of capsule form.**

A : Prepared capsule
B : dried capsule
C : Restored capsule

기초자료를 제시할 목적으로 염농도, chitosan농도, 분자량의 영향을 조사한 결과는 다음과 같다.

염농도의 영향은 염을 첨가하지 않은 경우 capsule이 형성되었으나 capsule강도를 측정할 수 없었고, 0.3M일 때 가장 높은 capsule강도 (20 g/cm²)를 나타내었다. 비료 및 제초제투과량에 있어서 염농도가 증가함에 따라 투과량이 증가하였고 0.75M 경우 각각 88%, 87%로 가장 높았다. Chitosan농도의 경우 chitosan농도가 증가함에 따라 비료 및 제초제투과량이 감소하였으며, 0.25% chitosan은 90.3%, 90.8%로 가장 투과량이 높았고 1% chitosan은 85%, 83%로 투과량이 가장 낮았다. 초음파 처리시간에 따른 분자량의 변화는 120분까지는 감소속도가 빨랐으나 120분 이후부터는 감소속도가 둔화하여 120분의 경우 분자량은 125,000, 180분은 119,000이었다.

비료에 있어서 분자량이 330,000, 293,000 및 236,000일 때 투과도는 각각 86%, 78% 및 76%이었고 174,000, 125,000 및 119,000일 때 투과량은 각각 70%, 60% 및 52%이었다. 제초제에 있어서 분자량이 330,000, 293,000 및 236,000의 투과도는 83%, 77% 및 76%이었고 174,000, 125,000 및 119,000의 경우 투과도는 69%, 60% 및 51%

이었다. Capsule을 제조하여 건조한 후 다시 탈이온수에 침지했을 때 외형에 있어서는 거의 차이를 보이지 않았다. 조제한 그대로의 capsule과 건조후 복원시킨 capsule 강도는 20 g/cm^2 와 17 g/cm^2 로 건조후 복원시킨 것이 다소 capsule강도가 떨어졌으며 비료 및 제초제투과량에 있어서는 조제한 그대로의 capsule 경우 침지 6시간까지 57%, 60% 건조후 복원시킨 것은 40%, 52%의 투과량을 보여 투과도에 있어서는 조제한 그대로의 capsule이 빠른 것으로 나타났다.

감사의 글

이 연구는 1996년도 교육부 학술연구조성(해양수산과학)연구비 지원에 의하여 연구된 결과이며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- Averbach, B. T. 1982. The interaction of anions and cations with chitosan. *Proceedings of the 2th International Conference on Chitin and Chitosan*, pp. 248~250.
- 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 and Chitosan*, 1, pp. 218~230.
- Domard, A. and M. Rinaudo. 1983. Preparation and characterization of fully deacetylated chitosan. *Int.J.Biol.Marcromol*, 5, pp. 49~51.
- Kim, S. K. and C. K. Rha. 1988. Transmembrane permeation of proteins in chitosan capsules. *Proceedings of the 4th International Conference on Chitin and Chitosan*, pp. 627~634.
- Knorr, D. 1984. Use of chitinous polymers in food: A challenge for food reserach and development. *Food Tech.*, 38, 85pp.
- Luyen, D.V. 1994. Partially hydrolyzed chitosan. *Processing of the Asia-Pacific Chitosan Symposium*, pp. 14~18.
- Mitchell, J. R. and D. A. Ledward. 1986. Functional properties of food macromolecules. *Elsvier Applied Science Pub, New York*. pp. 1~78.
- Nigam, S. C., I. Tsao., A. Sakoda and H. Y. Wang. 1988. Techniques for preparing hydrogel membrane capsules. *Biotechnology techniques*, 4, pp. 271~276.
- Rabek, F. J. 1980. *Experimetal methods in polymer chemistry*. Pitman Press, pp. 123~141.
- Rha, C. A., C. Hwang and A. J. Sinskey. 1985. Encapsulation with chitosan: Trans-membrane diffusion of proteins in capsules. *Proceedings of the 3th International Conference on Chitin and Chitosan*, pp. 388~396.
- Rodriguez-sanchez, D., C. A. Kienzle-Sterzer and C. K. Rha. 1982. Intrinsic viscosity of chitosan solution as affected by ionic strength. *Proceedings of the 2th international Conference on Chitin and Chitosan*, pp. 30~33.
- Rodriguez-sanchez, D., C. A. Kienzle-Sterzer and C. K. Rha. 1982. Viscoelastic properties of semiconcentrated chitosan solutions: Effect of chitosan concentration. *Proceedings of the 4th International Conference on Chitin and Chitosan*, pp. 26~29.
- Sannan, T., K. Ogura and Y. Iwakura. 1978. Studies on chitin: 7. I. R. spectroscopic determination of degree of deacetylation. *Polymer*, 19, 458~459.
- Toshiaki, S. and C. K. Rha. 1988. Transmembrane permeability of chitosan/carboxymethyl-cellulose capsule. *Proceedings of the 4th International Conference on Chitin and Chitosan*, pp. 627~634.
- Yoga, P and D. Knorr. 1991. Diffusion characteristics and properties of chitosan coacervate capsules. *Process Biochemistry*, 26, pp. 75~81.
- 농약공업협회. 1994. *농약년보*.

1996년 11월 7일 접수

1997년 3월 8일 수리