

게껍질에서 추출한 chitosan 필름의 이용에 관한 연구

1. 도포제로써의 chitosan 물성에 영향을 미치는 인자

손병일¹ · 박성민 · 김형섭 · 이근태
부경대학교 식품공학과, ¹특성화사업단

A Study on the Properties and Utilization of Chitosan Coating

1. Affecting Factors on the Rheological Properties of Chitosan Film as a Coating Agent

Byung-Yil SON, Seong-Min PARK, Hyonng-Seub KIM, Keun-Tai LEE

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

Chitin was isolated from red snow crab (*Chinonecetes japonicus*) and deacetylated by boiling alkaline solution to produce chitosan. The physical properties of chitosan solution and its film properties was examined. As the molecular weights of chitosan was increased from 297Kpa to 319Kpa, the tensile strength, degree of elongation and water permeability of chitosan film were increased. As the degree of deacetylation of chitosan was increased, the tensile strength, the degree of elongation and water permeability of chitosan film were increased. As the concentration of chitosan solution was increased, the degree of elongation and water permeability of film were increased, whereas the tensile strength of film was decreased. As the pH of chitosan solution was increased, the tensile strength and water permeability of film were decreased, whereas the the degree of elongation of film was increased.

Key words: chitosan, tensile strength, degree of elongation, water permeability

서 론

Chitin은 자연에서 cellulose 다음으로 풍부한 천연 고분자 물질로서 특히 수산동물인 게나 새우의 갑각에 많이 함유되어 있어 수산분야에서 chitin이 가지는 의미는 매우 크다고 할 수 있다. 우리 나라의 경우 1992년 기준으로 생산된 갑각류로부터 얻을 수 있는 chitin의 양은 약 2만M/T이며 이것은 금액으로 약 300억원에 이른다. 그러나 대부분 산업폐기물로 처리되고 일부만 간단한 처리를 거쳐 가까운 일본으로 수출되는 정도가 고작이다. 게다가 1994년 부터 갑각류에 대한 수입이 자유화됨에 따라 버려지는 갑각의 양은 더욱 증가하고 있는 실정이다.

Chitin은 poly-β-1,4-N-acetyl-D-glucosamine의 구조를 이루고 있으며 일반용매에는 용해되지 않는 특성을 지니고 있어 그 자체로써의 이용에 많은 어려움이 따르고 있다. 따라서 chitin의 기능성을 개선시키기 위한 방법으로 화학적 수식에 의한 chitin 유도체의 개발이 시도된 결과 그중 가장 대표적인 것으로는 chitin을 고농도의 알칼리 용액으로 탈아세틸화하여 만든 chitosan이며, 이것은 초산이나 젓산 같은 유기산의 묽은 수용액이나 무기산인 염산의 묽은 수용액에도 매우 잘 용해된다.

Chitosan은 막 형성능이 있으므로 적당한 용매로 용해하고 응고시키면 필름, 구슬, 섬유 등을 만들 수 있다. 즉, 알칼리 키토산 용액을 조제할 수 있고, formic acid-dichloroacetic acid 용액을 에탄올로 응고시켜 키토산 필름을 조제하는 방법이 보고되어 있다. 한편 chitosan을 초산 수용액에 용해시킨 후 건조하면 필름이 형성되며, chitosan 초산용액을 알칼리 용액에 적하하면 구슬을 만들 수 있다. 키토산의 이용에 있어서는 식품분야, 고분자 물질의 응집제, 효소 고정화제, 화장품에서의 보습제, 활성오일의 응집제 등 각 분야에서의 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히, 최근에는 생분해성 고분자 물질의 필요성이 강조되면서 chitosan을 식용

필름과 생분해성 필름제조의 용도가 확대될 것으로 전망된다.

따라서 게의 폐기물로부터 chitosan을 조제하여 식품분야의 이용, 특히 식품의 도포제로써의 이용을 위한 기초 자료를 제시할 목적으로 chitosan의 탈아세틸화도와 분자량, chitosan의 농도, pH 등에 따른 chitosan 필름의 인장강도, 인장율 및 수분 투과도 등을 조사하였다.

재료 및 방법

1. 재 료

Chitosan의 원료는 경상북도 영덕군 강구면 소재 수산가공공장에서 폐기되는 붉은 대게 (*Chinonecetes japonicus*)의 갑각을 수집하여 선별한 후 부착된 육 및 이물질을 제거하고 깨끗이 수세하여 50℃에서 열풍건조한 다음 20 mesh 정도의 크기로 분쇄한 후 플라스틱 용기에 넣어 5℃에서 보관하면서 실험에 사용하였다.

2. 방법

1) Chitosan의 조제

분쇄한 원료 갑각 (100 g)에 2N HCl용액 (1 l)을 가하여 교반하면서 3시간 동안 상온에서 처리한 후 수세한 액의 pH가 중성이 될 때까지 수회 수세한 다음 50℃에서 열풍건조하였다. 이상과 같이 탈회분한 시료에 다시 1N NaOH용액을 시료 중량의 10배 가하여 100℃에서 3시간 반응시켜 단백질을 제거하여 chitin을 제조한 후 이를 탈아세틸화하여 chitosan을 얻었다. 가열온도는 130℃로 하였으며, 가열시간은 3시간으로 chitosan을 제조하였다.

2) 탈아세틸화도 측정

제조된 chitosan 2 mg (200 mesh)과 KBr 100 mg을 완전히 혼합한 후 10분 동안 마쇄하고, KBr cell을 만들어 IR spectrum을

측정하여 2878 cm⁻¹과 1550 cm⁻¹에서의 흡광도의 비 (A1550/A2878)를 구한 다음 Sannan et al. (1987) 이 제시한 검량선을 이용하여 탈아세틸화도를 계산하였다.

3) 고유점도와 분자량 측정

Chitosan의 고유점도는 Ubbelohde형 점도계를 사용하여 chitosan 용액의 상대점도를 측정 한 후 이로부터 아래의 식을 이용하여 비점도와 환원점도를 구한 다음 고유점도를 구하였다.

$$\begin{aligned} \text{Relative viscosity } (\eta_{rel}) &= \eta/\eta_s \\ \text{Specific viscosity } (\eta_{sp}) &= (\eta - \eta_s)/\eta_s = \eta_{rel} - 1 \\ \text{Reduced viscosity } (\eta_{red}) &= (\eta - \eta_s)/C\eta_s = \eta_{sp}/C \\ \text{Intrinsic viscosity } ([\eta]) &= \text{Lim } (\eta_{sp}/C) = (\eta_{red})_{c \rightarrow 0} \\ \eta_s &: \text{용매의 점도}, \eta : \text{용액의 점도}, C : \text{용액의 농도} \end{aligned}$$

그리고 환원점도로부터 Huggins 식에 따라 고유점도 (intrinsic viscosity)를 구하였다.

$$\eta_{sp}/C = [\eta] + K'[\eta]^2c$$

여기서 K'는 Huggins 상수이며 c는 용질의 중량농도 (g/dl)이다. 분자량은 고유점도와 분자량의 관계를 나타낸 Mark-Houwink 식을 이용하여 구하였다. 이때 상수인 K와 a는 Wei Wang et al. (1991)이 0.2M Acetic acid - 0.1M Sodium acetate 용액에 chitosan을 녹여서 구한 값을 이용하였다.

여기서 $[\eta]$ 는 고유점도, K는 1.242×10^{-5} , Mw는 분자량, a는 0.96이다.

4) Chitosan 필름의 제조와 강도 측정

Chitosan 필름은 chitosan 용액 300 ml를 유리판 (10 cm×10 cm)에 부어 열풍건조 (50°C)하여 제조하였다. chitosan 필름의 인장강도는 KSA (Korean Standard Association) 1512 방법을 이용하여 UTM으로 10 mm 이내, 길이 25 cm로 절단하였다.

$$\text{인장강도 (kg/m}^2\text{)} = \frac{\text{절단할때까지의 최대하중 (kg)}}{\text{시험편의 두께 (m)} \times \text{시험편의 폭 (m)}}$$

$$\text{신장율 (\%)} = \frac{\text{절단할때의 표점간 거리 (m)} - \text{표점간 거리 (m)}}{\text{표점간 거리 (m)}}$$

5) 필름의 수분 투과도 측정

수분 투과도는 KSA 1013에 준하여 측정하였다. 컵에 필름을 봉하고 컵내에 건조 phosphorus pentoxide을 넣고 온도 25 ± 1°C, 습도 90 ± 2%의 항온, 항습조에 넣는다. 24시간후 컵의 무게 증가를 측정하고, 무게 증가와 시간의 관계에서 직선적 증가를 나타낼 때 그 기울기에서 수분 투과도를 다음 식으로 구하였다.

$$\begin{aligned} \text{수분 투과도 (kg/cm}^2 \cdot \text{day)} &= \\ \frac{\text{24시간 후의 시험체의 무게 (kg)} - \text{처음 시험체의 무게 (kg)}}{\text{컵의 투습 면적 (m}^2\text{)}} \end{aligned}$$

결과 및 고찰

1. 조제조건에 따른 chitosan의 탈아세틸화도와 분자량의 변화

조제한 chitin을 47% NaOH로 130°C에서 1시간, 2시간, 3시간 및 4시간 처리하였을 때 탈아세틸화도와 분자량의 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 120분간 처리하였을 경우 탈아세틸화도는 80%로 급격히 증가하였으나 그 이상의 처리시간에서는 처리시간이 길어져도 탈아세틸화도의 증가는 적었으며, 210분 이상 처리했을 경우 탈아세틸화는 더 이상 일어나지 않았다. 이에 비해 분자량은 처리시간 90분에서 120분까지는 346,000에서 318,000으로 급격히 감소하였고, 그 보다 장시간 처리할 경우 분자량의 감소는 약간 줄었으나 탈아세틸화도는 증가에 비하여 분자량의 감소폭이 더 크게 나타났다. 따라서 3시간 이상 알칼리 처리할 경우 탈아세틸화도는 변화하지 않고, 분자량만 감소되므로 130°C에서는 3시간 이하로 처리하는 것이 바람직하다고 사료된다.

2. Chitosan 필름의 물성학적 특성

1) 탈아세틸화의 영향

Chitosan 제조시 탈아세틸화도를 달리하여 만든 필름의 물성을 측정 한 것을 Table 1에 나타내었다. 각 필름의 두께는 20 ± 2 μm 범위이내의 것이었으며 물리적인 강성, 변성 등의 성질을 측정하는 인장강도와 신장율에서 인장강도의 경우 탈아세틸화도가 84%인 chitosan은 550 kg/cm², 탈아세틸화도가 80%인 chitosan은 609 kg/cm², 탈아세틸화도가 76%인 chitosan은 962 kg/cm²의 순으로 chitosan의 탈아세틸화도가 클수록 필름의 인장강도가 작았으며,

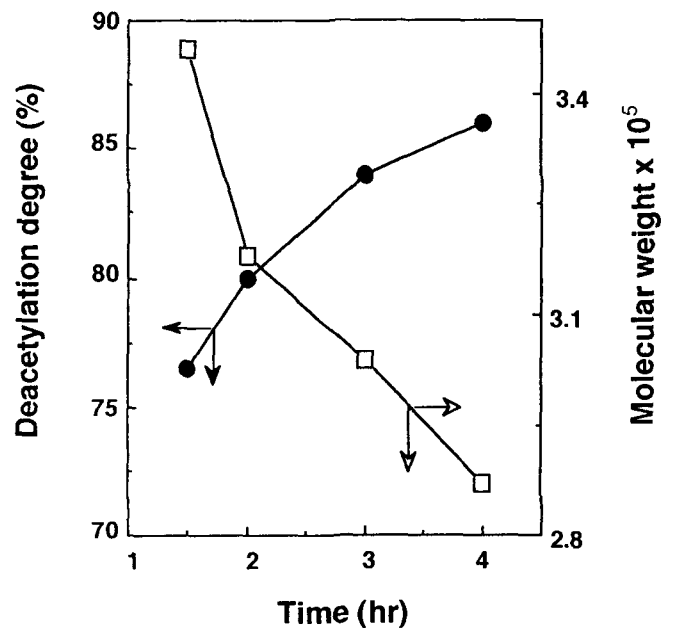


Fig. 1. Changes in molecular weight and deacetylation degree during the deacetylation of chitin for different times (47% NaOH, 130°C).

탈아세틸화도가 76%, 80% 그리고 84%인 chitosan 필름의 인장율은 각각 56.6%, 33.3%, 29.1% 등으로 chitosan의 탈아세틸화도가 클수록 필름의 인장율이 작은 것으로 나타나는 것으로 보아 chitosan의 탈아세틸화도가 높을수록 강성과 변성이 낮은 것으로 나타났다. 수분투과도의 경우 426.1 g/m²day, 417.2 g/m²day, 288.8 g/m²day 순으로 탈아세틸화도가 클수록 수분투과도가 낮게 조사되었다.

2) 분자량의 영향

탈아세틸화도가 일정한 chitosan을 초음파 처리로써 분자량을 달리하여 만든 필름의 물성은 Table 2에 나타내었다. 분자량이 319,000인 chitosan의 인장강도는 609 kg/cm², 분자량이 310,000인 chitosan은 560 kg/cm², 분자량이 306,000인 chitosan은 553 kg/cm² 그리고 분자량이 279,000인 chitosan은 494 kg/cm² 순으로 chitosan의 분자량이 클수록 필름의 인장강도는 높았으며, 필름의 인장율에 있어서 chitosan의 분자량이 적을수록 각각 33.7, 31.2, 29.0 그리고 27.7%의 순으로 인장율은 적은 것으로 나타났다. 수분투과도에 있어서 각각 417.1 g/m²day, 322.3 g/m²day, 288.8 g/m²day 그리고 268.5 g/m²day 순으로, 분자량이 클수록 필름의 수분투과도는 높게 나타났다.

3) pH의 영향

탈아세틸화도가 80%와 분자량이 319,000인 chitosan 필름의 pH의 영향을 알아본 결과를 Table 3에 나타내었다. pH 4.0, pH 4.5, pH 5.0의 필름 인장강도의 경우 각각 609 kg/cm², 565 kg/cm², 411 kg/cm²의 순으로 pH가 높아짐에 따라 인장강도가 낮은 것으로 나타났으며, 필름 인장율은 각각 33.4%, 72.6%, 148%의 순으로 pH가 클수록 인장율은 높은 것으로 보아 pH가 높아짐에 따라 강성인 인장강도는 낮았으나 변성정도인 인장율은 높게 조사되었다. 수분투과도는 417.1 g/m²day, 344.8 g/m²day, 318.2 g/m²day 순으로 pH가 낮을수록 수분 투과도는 높은 것으로 나타났다.

4) 농도의 영향

Chitosan 용액의 농도를 달리하여 제조한 chitosan 농도에 따른 필름의 영향을 조사한 결과를 Table 4에 나타내었다. Chitosan 농도가 1.0%, 1.5%, 2.0%인 필름의 두께는 각각 0.02 mm, 0.03 mm,

Table 1. Physical properties of chitosan film at different degree of deacetylation

Deacetylation degree (%)	Water permeability	Tensile strength (kg/cm ²)	Elongation (%)
76	426.07	962	56.61
80	417.18	609	33.37
84	288.84	550	29.14

Table 2. Physical properties of chitosan film at different molecular weight

Molecular weight	Water permeability	Tensile strength (kg/cm ²)	Elongation (%)
297,000	268.54	494	27.71
306,000	288.84	553	29.02
310,000	322.35	560	31.25
319,000	417.18	609	33.37

Table 3. Physical properties of chitosan films at different pH

pH	Water permeability	Tensile strength (kg/cm ²)	Elongation (%)
4.0	417.18	609	33.37
4.5	344.88	565	72.76
5.0	318.21	411	148

Table 4. Physical properties of chitosan films at different concentration

Concentration (%)	Water permeability	Tensile strength (kg/cm ²)	Elongation (%)
1.0	417.18	609	33.37
1.5	302.24	668	32.98
2.0	267.48	671	29.53

0.04 mm로 측정되었으며, chitosan 농도가 증가함에 따라 인장강도는 609 kg/cm², 668 kg/cm², 671 kg/cm²으로 높게 나타났으며, 농도가 1.5와 2.0에 있어서 인장강도의 변화는 거의 없는 것으로 나타났다. 또한 필름 두께의 증가에 따라 인장강도가 감소한다는 조 et al. (1992)의 보고와는 상반된 결과를 보였다. 필름의 인장율은 33.3%, 32.9%, 29.5%의 순으로 농도가 높을수록 인장율은 낮게 나타났으며, 수분 투과도에 있어서 chitosan 농도가 증가함에 따라 417.2 g/m²day, 302.2 g/m²day, 267.5 g/m²day 순으로 낮게 조사되었다.

요 약

Chitosan을 이용하여 필름을 제조하여 chitosan의 탈아세틸화도와 분자량, chitosan의 농도, pH등에 따른 chitosan 필름의 인장강도, 인장율 및 수분 투과도 등을 조사한 결과는 다음과 같다.

Chitosan 조제조건으로는 47% NaOH로 130°C에서 3시간이상 처리시켰을 때 탈아세틸화도의 변화는 적는데 비해 분자량의 감소는 크게 나타나 상업적으로 이용시 3시간 이하로 처리하는 것이 바람직하였다.

Chitosan의 탈아세틸화도, 분자량, pH, 농도에 따른 필름의 인장강도, 인장율 및 수분 투과도의 결과는 탈아세틸화도가 높아짐에 따라 인장강도, 인장율, 수분 투과도등은 감소하였으며, 분자량이 적어짐에 따라 인장강도, 인장율, 수분 투과도등은 감소하는 것으로 조사되었다. pH가 높아짐에 따라 인장강도와 수분 투과도는 감소하였으나 인장율에 있어서는 증가하는 것으로 나타났다. 그리고 chitosan 농도가 높아짐에 따라 인장율과 수분 투과도는 감소하였으나 인장강도는 증가하는 것으로 조사되었다.

참 고 문 헌

- ASTM. 1989. Standard methods for oxygen gas transmission rate through film and sheeting using a coulometric sensor (D3985-81). Annual Book of ASTM philadelphia, U.S.A.
- Austin, P.R., C.J. Brine, J.E. Castle and J.P. Zikakis. 1981. chitin; New facets of research Science, 212, 749~753.

- Bourne, M.C. 1982. Food texture and viscosity; Concept and measurement. Academic Press, 199~246.
- Breene, W.M. 1975. Application of texture profile analysis to instrumental food texture evaluation. *J. of Texture Studies*, 6, 53~82.
- Brode, G.L., E.D. Goddard, W.C. Harris and G.A. Salensky. 1990. Cationic polysaccharide in cosmetic and therapeutic applications. *Polymer Material Science and Engineering*, 63, 696~698.
- Ghaouth, A.E., J. Arul, J. Grenier and A. Asselin. 1992. Antifungal activity of chitosan on two postharvest pathogens of strawberry fruits. *Phytopathology*, 82, 398~402.
- Ishikawa, M. and H. Nara. 1991. Inhibition of solute permeation in osmotic dehydration of food by chitosan membran coating. *Nippon Suisan Gakkaishi*, 57, 767 (in Japanese).
- Ishikawa, M. and H. Nara. 1992. Osmotic dehydration of food by semipermeable membrane coating. *Advance Food Engineering*, 73~77.
- Kester, J.J. and Fennema, O.R. 1986. Edible films and coatings: A Review. *Food Technology* December, 47~59.
- Knorr, D. 1982. Functional properties of chitin and chitosan. *J. of Food Science*, 47, 593~595.
- Knorr, D. 1983. Dye binding properties of chitin and chitosan. *J. of Food Science*, 48, 36~41.
- Knorr, D. 1984. Use of chitinous polymer in food; A challenge for food research and development. *Food Technology*, 38, 85~97.
- Kienzle - Sterzer, C.A., Rodriguez-Sanchez, D. and Rha, C. 1982. Mechanical properties of chitosan film ; Effect of solvent acid. *Makromol. Chem.*, 1353.
- Muzzarelli, R.A.A. 1997. Chitin. Pergamon Press, 92~94.
- Seo, H., K. Mitsuhashi and H. Tanibe. 1992. Antibacterial and antifungal fiber by chitosan. *Proceedings of the 5th international conference on chitin and chitosan*, 34~40.
- Tashi, T., R.H. Chen and J.H. Lin. 1994. Effect of various degree of deacetylation and molecular weight on polyelectrolyte and rheological properties of chitosan. *proceedings of the Asia-Pacific Chitin and chitosan Symposium*, 90.
- 井爪正人. 1987. キチン,キトサン. 韓國新素材の開発と應用. シ-エムシ-, 303~311.
- 공업 진흥청. 1981. 방습포장재료의 투습도 시험방법 (KS A 1013). 한국공업표준협회.

1999년 2월 8일 접수

1999년 6월 19일 수리