한국의류산업학회지
제5권 제5호, 2003
<연구논문>

J. Kor. Soc. Cloth. Ind.
Vol. 5, No. 5, pp.520-528(2003)

H_2O_2에 의한 저분자화 키토산의 제조와 시간경과에 따른 분자량 저하

김희정 · 전동원
이화여자대학교 의류직물학전공

Depolymerization of Chitosan Using H_2O_2 and Decrease in Molecular Weight upon Storage Time

Hee Jung Kim and Dong Won Jeon
Dept. of Clothing & Textiles, Ewha Womans University, Seoul, Korea

Abstract : Chitosan was depolymerized by oxidizing agent, hydrogen peroxide (H_2O_2) and general properties of resulting low molecular weight chitosan(LMWC) were studied. Effect of amount of H_2O_2, ratio of H_2O_2/chitosan, and reaction temperature were investigated in preparing LMWC. In addition, the reduction of molecular weight of prepared LMWC were measured after a certain time passage. Pre-swelling treatment of starting chitosan affected uniform and mild reaction of depolymerization and increased the solubility of resulting LMWC. Prepared LMWC (Mw 100,000) showed a decrease in Mw by 25-35%. Prepared LMWC(Mw 60,000-70,000) showed a decrease in Mw by 10-15% after 7 months. Therefore, this depolymerizing process can be concluded desirable in terms of stability. In addition, yellowing of pre-swelling treated chitosan upon time passage was insignificant compared with that of untreated chitosan. Therefore, pre-swelling treatment of chitosan before depolymerization would be beneficial in terms of stability of physical state.

Key words : chitosan, hydrogen peroxide, molecular weight, depolymerization, solubility parameter

1. 서 론

키토산은 제조방법에 따라 그 기능성의 발현이 크게 달라질 수 있으므로 고유의 용도에 적합하도록 제조되고 가공되는 특성과 기술이 요구되고 있다. 따라서 키토산의 분자량, 탈아세틸화도 등의 화학적인 특성뿐만 아니라 물리적인 특성이 연구되어 제조의 편의성과 생산성의 향상이 연구의 대상이 되고 있다(김종준 · 전동원, 1995).

천연물인 키토산은 제조된 후 장기간 보관에서 문제점의 발생이 최근 지적되고 있다. 키토산은 제조과정에서 염산과 수산화나트륨에 의한 분자쇄의 절단이 수반될 뿐만 아니라 제조가 완료된 후에도 시간경과에 따라 변성이 수반되고 있다.

특히 분자량이 낮게 조절된 저분자화 키토산에서는 분자량, 탈아세틸화도, 백도 등의 저하가 유발되어 변질되거나 분해가 진행되기 때문에 이를 방지할 수 있는 제조법과 더불어 각각의 제조방법에 따른 변성의 정도를 정량적으로 연구해야 할 필요성이 대두되고 있다.

키토산의 기능성은 키토산의 고유한 특성에서 기인되는 것으로서 분자량, 탈아세틸화도, 순도 등을 적절히 조절하여 원하는 분자량의 크기와 탈아세틸화도를 충족시키기 위한 연구가 진행되고 있다. 갑각으로부터 1차적으로 고분자량의 키토산을 얻은 후 저분자화하는 방법으로서 아질산, 염산, 과산화수소, 수산화나트륨 등을 이용하는 화학적인 방법(栗田工業株式會社, 1992; 廣井治, 1979; 富士紡績株式會社, 1986) 이외에 최근에는 키토사나아제, 셀룰라아제, 라이소자임 등의 효소를 이용하는 생물학적인 방법도 행해지고 있다(新田ゼウチン 株式會社, 1988).

효소를 이용하여 분자량을 조절하는 방법은 특정한 기술이 필요하지 않으나 분자량의 조절이 용이치 않을 뿐만 아니라 저분자화 반응이 완료되고 난 후에 효소의 제거가 어려우며 효소 자체의 인체 안전성도 문제시되고 있다. 화학적인 저분자화 방법은 저분자화 반응시스템이 간편하며 재현성이 높으며 저분자화 키토산에 불순물이 잔류될 확률이 매우 낮다. 그러나 화학적인 분자량조절에서는 섬세한 기술이 요구되며 제조된 저분자화 키토산의 변성이 유발될 가능성이 큰 것으로 지적되고 있다(고혜리, 2002).

화학적인 방법 중에서 H_2O_2를 사용하여 저분자화시키는 방법은 오랫동안 사용되어 왔으며 분자량조절이 용이하다는 장점이 강조되어 왔다. 그러나 H_2O_2의 사용으로부터 얻어지는 저분자화 키토산은 탈아세틸화도의 저하와 시간경과에 따라 황변/갈변이 유발되는 것으로 알려져 있다(김민정, 2001). 시간경과에 따라 저분자화 키토산의 분자량이 서서히 저하될 뿐만 아니

Corresponding author; Dong Won Jeon
Tel.+82-2-3277-3081, Fax. +82-2-3277-2852
E-mail: saccha@ewha.ac.kr

라 탈아세틸화도도 저하되는 문제점이 지적되고 있다.

고분자량 키토산에 대하여 H_2O_2를 적용시키는 근본적인 이유는 인위적으로 분자쇄를 절단시켜서 분자량이 저하된 저분자화 키토산을 얻고자하는 목적 때문이다. 키토산은 분자량의 크기가 변화됨으로써 물리적/화학적으로 특성이 변화되기 때문에 단순히 저분자량의 키토산을 얻는다는 개념을 넘어서서 분자량 조절의 측면에서 저분자화 반응이 해석되어야 한다.

H_2O_2는 발생기 산소에 의한 높은 산화력을 갖는 우수한 산화제이므로 glucosamine 단량체를 연결시키고 있는 glycoside 결합을 적절히 절단시킬 수 있어 원하는 저분자화 키토산의 분자량 크기를 조절할 수 있다는 장점이 제시될 수 있다. 또한 H_2O_2에 의한 키토산의 분자량의 조절에서는 그 결과의 재현성이 매우 우수한 것으로 평가되고 있다.

그러나 지금까지 H_2O_2에 의한 분자량의 조절조건이 확립되어 있지 않을 뿐만 아니라 각 실험자 마다 일치되지 않는 결과를 보여주고 있는 것이 사실이다. 지금까지 H_2O_2를 이용한 분자량 조절에서 제시될 수 있는 문제점들을 몇 가지 제시하면 다음과 같다.

1) 출발 고분자량 키토산의 고유한 특성에 따라서 저분자화 반응이 영향을 받을 것으로 예측되므로 출발 고분자량 키토산의 특성을 고려하여 저분자화 반응조건이 설계되어야 하나 이에 대한 세심한 고려가 충족되지 않았던 것으로 판단된다.

그 결과 실험자 마다 저분자화 결과가 달라질 수밖에 없었다. 그 한 예로서 분자량 200만의 출발 고분자량 키토산을 사용하는 경우와 분자량 50만의 출발 키토산을 사용하는 경우를 서로 비교할 때 H_2O_2의 첨가량이 동일하다 할지라도 출발 키토산 내부로 H_2O_2의 침투능을 비롯한 반응계의 환경이 달라지므로 분자량이 서로 다른 저분자화 키토산이 최종적으로 얻어질 수밖에 없다.

H_2O_2에 의한 저분자화 반응에서는 출발 고분자량 키토산의 탈아세틸화도(Degree of deacetylation, DA)에 따라서도 크게 영향을 받는다는 증거가 엿보이고 있다. DA가 100%로 유지되는 고탈아세틸화도 키토산과 DA가 80% 수준 또는 그 이하로 유지되고 있는 저탈아세틸화도 키토산에서는 동일한 저분자화 반응조건이 적용되어도 분자쇄 절단의 양상은 달라지게 될 것으로 예상된다.

본 연구에서는 상기의 문제점을 고려하여 출발 고분자량 키토산의 분자량 크기와 탈아세틸화도가 일정하게 유지되는 키토산을 저분자화반응에 사용함으로써 부수적으로 유발될 수 있는 실험오차를 최소화시켰다.

2) 저분자화가 완결된 저분자량 키토산들의 제반 특성들이 명확하게 파악되지 않음으로써 부여된 저분자화 반응조건과 최종 얻어지는 저분자화 키토산의 분자량 크기간에 신뢰감과 객관성을 충족시키는 상관관계가 도출되지 않고 있다는 사실이 지적되지 않을 수 없다.

그러나 지금까지 저분자화 키토산의 분자량 측정에서는 분자량 자체를 직접적으로 측정하는 GPC를 이용하는 방법이 적용되지 않았으며 주로 회전식 torque 점도계에 의한 점도측정 결과로부터 분자량의 크기가 간접적으로 유추, 제시되어 왔다.

torque 점도계에 의하여 얻어지고 있는 점도값은 점도측정에 사용되는 각각의 점도계마다 서로 다른 고유한 점도값을 보여주는 경우가 많아 신뢰감이 결여되고 있다. 점도측정에 의한 분자량의 유추만으로는 저분자화 키토산의 특성파악이 불가능하다. 고분자량 키토산을 저분자화 시키는 경우 얻어지는 저분자화 키토산의 분자량 크기 자체의 제시도 물론 중요하지만 분자량의 크기와 함께 분자량 분포, solubility parameter(Mark-Houwink 식에 의하여 정의되는 a 값) 등도 저분자화 키토산의 특성을 파악하는데 분자량 크기 못지 않게 중요한 요인이라는 점을 감안할 때 저분자화 키토산에서 분자량크기 저하만의 제시는 여러 측면에서 미흡하다고 볼 수 있다.

또한 H_2O_2로 저분자화가 이루어진 키토산들에서는 저분자화가 완료되고 난 후 시간경과에 따라서 분자량이 저하될 수 있다는 단점이 오래 전부터 제시되어 왔다. 즉 저분자화 키토산들의 안정성이 결여되고 있다는 지적이라 볼 수 있다. H_2O_2로 저분자화 된 키토산들은 제조된 직후의 분자량과 일정시간이 경과된 후의 분자량이 서로 다르다는 점은 안정성 측면에서 볼 때 불리하다 아니할 수 없다. 그러나 지금까지 저분자화 키토산들의 분자량 저하정도 등이 정량적으로 정확히 제시된 예는 없다. 저분자화 키토산의 시간경과에 따른 부수적인 분자량 저하는 대략 다음과 같은 요인들에 의하여 지배되는 것으로 사료된다.

저분자화 키토산의 분자량 크기 : 분자량이 큰 저분자화 키토산과 분자량이 작은 저분자화 키토산은 분자량 저하 정도가 서로 다르리라 예상된다.

저분자화에 적용된 저분자화 반응의 특성 : 동일한 분자량을 갖는 저분자화 키토산이라 할지라도 저분자화에 적용된 반응의 방법에 따라서 고유특성이 서로 다른 저분자화 키토산이 수득될 것이다. 균일반응계가 적용되어 제조된 저분자화 키토산과 불균일반응계가 적용되어 제조된 저분자화 키토산은 분자량의 크기가 서로 동일하다 할지라도 분자량 분포나 a 값이 서로 달라질 수 있으며 그 결과 고유한 특성이 다르므로 시간경과에 따른 분자량의 저하 정도도 달라질 수 있다.

저분자화 키토산의 탈아세틸화도 크기 : 이 항목에 대해서는 아직까지 정확한 자료가 제시된 바 없으나 저분자화 키토산에서 탈아세틸화도의 크기는 각각의 저분자화 키토산을 구분하는 가장 중요한 요소로 지적되고 있다. 탈아세틸화도의 크기 자체도 중요하지만 저분자화 과정에서 유발된 DA의 변화가 저분자화 과정의 고유한 이력을 담고 있는 요소이기 때문이다.

본 연구에서는 H_2O_2를 사용하여 고분자량의 출발 키토산을 저분자화시켜 얻어지는 저분자화 키토산의 분자량 특성을 살펴보았으며, 저분자화 반응이 완료되고 난 후 시간경과에 따른 분자량의 변화를 조사하였다. 구체적으로는 H_2O_2의 첨가량, 반응온도, 반응 키토산의 양, 반응시간 등 제반 저분자화 반응조건을 변화시켜 고분자량 키토산을 저분자화 시켰다. 이어서 H_2O_2

에 의하여 제조된 저분자화 키토산의 시간경과에 따른 분자량 변화 정도를 정량적으로 검토하였다.

2. 실 험

2.1. 시료 및 시약

저분자화에 사용되는 고분자량의 출발 키토산은 이화정밀화학에서 공급받았으며 분자량은 52만, 탈아세틸화도는 96.81% (수분율 5%)였다. 키토산을 저분자화 시키기 위해 H_2O_2(28% H_2O_2, Showa Chemical Co., Ltd.)를 사용하였다.

2.2. H_2O_2에 의한 저분자화 키토산의 제조

저분자화 반응에서는 반응조건에 따라서 group A~group I에 해당하는 9개의 group으로 분류하였다. 저분자화 반응의 기본조작은 다음과 같다. 기계적 교반기가 장착된 2l용량의 3구 플라스크에 키토산과 탈이온수 1.5l를 넣고 일정온도에서 일정시간 동안 저분자화 반응을 진행시켰다. group A~group I에서의 구체적인 저분자화 반응조건을 Table 1에 상세히 제시하였다.

2.3. 저분자화 키토산의 환원제 처리와 수세

저분자화 반응이 완료된 저분자화 키토산은 여과한 다음 탈

Table 1. Reaction conditions preparing low molecular weight chitosan using H_2O_2

Sample group	Sample No.	H_2O (ml)	Chitosan (g)	H_2O_2 (ml)	Reaction temperature(°C)	Reaction time(hr)	H_2O_2/chitosan (ml)/(g)	Reagent H_2O_2 addition method
A	1	1500	67	10	30	6.5	0.15	
	2	1500	67	10	40	6.5	0.15	5 ml of H_2O_2 was added initially and 5 ml of H_2O_2 was added 3.25hrs. later.
	3	1500	67	10	45	6.5	0.15	
	4	1500	67	10	50	6.5	0.15	
B	5	1500	40	15	30	6.5	0.37	
	6	1500	40	15	40	6.5	0.37	7.5 ml of H_2O_2 was added initially and 7.5 ml of H_2O_2 was added 3.25hrs. later.
	7	1500	40	15	45	6.5	0.37	
	8	1500	40	15	50	6.5	0.37	
C	9	1500	40	20	30	6.5	0.50	10 ml of H_2O_2 was added initially and 10 ml of H_2O_2 was added 3.25hrs. later.
	10	1500	40	20	40	6.5	0.50	
	12	1500	40	20	50	6.5	0.50	
D	13	1500	40	30	30	6.5	0.75	
	14	1500	40	30	40	6.5	0.75	15 ml of H_2O_2 was added initially and 15 ml of H_2O_2 was added 3.25hrs. later.
	15	1500	40	30	45	6.5	0.75	
	16	1500	40	30	50	6.5	0.75	
E	17	1500	40	10	30	10	0.25	
	18	1500	40	10	40	10	0.25	5 ml of H_2O_2 was added initially and 5 ml of H_2O_2 was added 5hrs. later.
	19	1500	40	10	45	10	0.25	
	20	1500	40	10	50	10	0.25	
F	21	1500	40	5	30	6.5	0.12	
	22	1500	40	5	40	6.5	0.12	2.5 ml of H_2O_2 was added initially and 2.5 ml of H_2O_2 was added 3.25hrs. later.
	23	1500	40	5	45	6.5	0.12	
	24	1500	40	5	50	6.5	0.12	
G	25	1500	100	15	50	6.5	0.15	
	26	1500	120	15	50	6.5	0.12	7.5 ml of H_2O_2 was added initially and 7.5 ml of H_2O_2 was added 3.25hrs. and 3.75hrs. later respectively.
	28	1500	150	15	50	6.5	0.10	
	29	1500	100	15	50	7.5	0.15	
H	30	1500	40	15	50	6.5	0.37	
	31	1500	80	15	50	6.5	0.18	15 ml of H_2O_2 was added initially.
	32	1500	120	15	50	6.5	0.12	
	33	1500	80	15	50	7.5	0.18	
I	34	1500	40	40	50	5.0	1.00	
	35	1500	80	40	50	6.5	0.50	20 ml of H_2O_2 was added initially and 20 ml of H_2O_2 was added 2.5hrs., 3.25hrs., 3.75hrs., 4.5hrs. later respectively
	36	1500	80	40	50	7.5	0.50	
	37	1500	80	40	50	9.0	0.50	

*Chitosan(G, H, I) was pre-treated to induce swelling(stirred in H_2O at 40°C)

이온수 10 l로 세척하였다. 세척 완료 후 다시 여과하여 $NaBH_4$ 수용액 ($NaBH_4$ 1 g을 탈이온수 3 l에 용해)에 20시간 동안 침지시킨 다음 여과하여 다시 탈이온수 10 l로 세척하였다. 세척 완료 후 여과하여 에탄올 2 l속에 18시간 침지시켰다가 여과하여 진공오븐 속에서 30°C를 유지하면서 48시간 동안 건조시켰다.

2.4. 분자량 측정

ViscoTech사의 GPC(Gel Permeation Chromatography)를 이용하여 저분자화 키토산의 분자량을 측정하였다. 시간경과에 따른 분자량 변화를 조사하기 위하여 20°C를 유지하면서 7개월 방치 후 분자량을 다시 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 저분자화 키토산의 분자량

본 연구에서는 얻어지는 저분자화 키토산의 분자량 크기를 GPC를 이용하여 직접 측정하여 저분자화 키토산의 분자량 크기와 저분자화 반응조건간의 명확한 상관관계를 설정하였다. 또한 저분자화 반응조건의 변화가 저분자화 키토산의 분자량분포(polydispersity, Pd)와 용해성의 척도인 solubility parameter(a)에 미치는 영향도 아울러 조사함으로써 저분자화 키토산이 보여주고 있는 제반 특성을 복합적으로 예측하였다.

Table 2에는 저분자화 반응조건의 변화에 따라서 얻어지는 저분자량 키토산의 분자량, Pd, a 값 등을 상세히 제시하였다.

Table 2. The change of molecular weight(Mw), polydispersity(Pd) and solubility(a) in LMWC after H_2O_2 treatment

Sample group	Sample No.	Initial				After 7 months			
		Mw	Mp	Pd	a	Mw	Mp	Pd	a
A	1	277,300	200,900	3.12	0.670	211,600	126,500	3.27	0.616
	2	151,100	83,600	3.40	0.696	95,700	64,900	2.33	0.719
	3	121,700	66,100	2.61	0.711	85,900	55,700	2.50	0.689
	4	82,100	51,600	3.01	0.742	90,300	61,600	2.09	0.733
B	5	214,900	135,300	1.96	0.674	153,200	105,400	2.52	0.717
	6	108,300	78,500	2.33	0.759	74,300	55,100	2.25	0.715
	7	80,400	60,000	2.18	0.782	66,300	44,500	2.19	0.713
	8	61,700	46,700	1.94	0.798	67,200	49,200	1.84	0.775
C	9	219,800	141,600	2.20	0.667	135,800	102,900	2.48	0.728
	10	98,700	69,800	2.17	0.737	72,300	46.000	2.27	0.770
	12	54,300	40,300	1.93	0.833	47,400	37,900	1.71	0.882
D	13	176,000	127,100	1.72	0.771	129.500	95,800	2.53	0.743
	14	81,500	61,200	1.92	0.748	64,800	42,500	2.18	0.729
	15	67,100	48,500	2.05	0.778	47,700	34,800	1.99	0.722
	16	50,300	35,900	2.00	0.846	51,300	40,200	1.73	0.838
E	17	225,100	164,900	2.38	0.705	170,100	110,800	2.84	0.653
	18	113,400	63,900	2.72	0.739	91,300	52,900	2.63	0.680
	19	76,500	47,900	2.33	0.776	61,400	39,500	2.33	0.722
	20	69,000	42,500	2.46	0.797	60,300	43,300	1.95	0.811
F	21	388,300	244,200	2.87	0.649	258,700	163,900	3.01	0.620
	22	151,400	80,000	3.24	0.723	132,500	83,300	2.73	0.692
	23	159,600	80,200	3.69	0.705	113,700	60,000	3.00	0.663
	24	105,900	60,700	2.82	0.778	71,200	50,900	2.04	0.602
G	25	74,000	44,500	2.96	0.800	61,500	46,800	1.95	0.818
	26	64,400	45,800	2.33	0.853	56,700	34,300	2.41	0.739
	28	77,300	51,300	2.29	0.796	71,100	55,100	1.89	0.814
	29	68,000	47,600	2.46	0.851	53,100	33,800	2.28	0.740
H	30	62,100	42,400	2.32	0.859	48,600	38,100	1.72	0.888
	31	66,300	42,900	2.55	0.848	50,700	32,300	2.33	0.743
	32	62,800	43,600	2.20	0.826	52,500	32,900	2.32	0.745
	33	57,400	40,400	2.26	0.892	46,800	36,800	1.81	0.861
I	34	47,200	33,900	2.15	0.941	48,300	37,700	1.95	0.944
	35	40,100	34,200	1.89	1.011	34,400	26,600	1.97	0.858
	36	39,200	30,000	2.11	0.994	31,100	22,900	2.07	0.914
	37	32,900	28,300	2.01	1.013	40,000	33,600	1.70	0.918

group A에서는 키토산 67 g에 대하여 H_2O_2가 10 ml 정도로 소량 첨가되었을 때의 결과를 보여주고 있는데 저분자화 반응온도에 따라서 분자량의 저하정도가 크게 영향을 받고 있음을 알 수 있다. 30°C 반응에서는 분자량이 277,300으로 저하되며 40°C로 상승되면 151,100으로 분자량이 저하되며 50°C로 상승되면 분자량이 82,100까지 크게 저하되고 있다. 저분자화 반응온도가 분자량의 저하에 크게 영향을 미치고 있는 것으로 평가된다.

group A에서 얻어지고 있는 저분자화 키토산들은 분자량의 크기에 관계없이 Pd가 전부 3을 넘고 있다. 분자량 분포가 비교적 넓은 저분자화 키토산이 얻어지고 있는데 분자량 분포측면에서 볼 때 저분자화 반응조건으로서 바람직하지 않은 것으로 사료된다.

a 값도 시료 1, 시료 2에서는 각각 0.670, 0.696으로 유지되나 시료 4에서 분자량이 80000 정도까지 낮게 저하되면서 0.742까지 상승되고 있다. group A에서는 분자량 분포가 좁고 용해성이 우수한 저분자화 키토산이 얻어지지 못하고 있는 것으로 결론 지워진다.

H_2O_2의 첨가량이 15 ml, 20 ml, 30 ml로 증가되고 있는 group B, group C, group D를 서로 비교해 볼 때 H_2O_2의 첨가량 증가는 키토산의 분자쇄 절단에 적극적으로 관여하여 얻어지는 저분자화 키토산의 분자량을 저하시키고 있다.

시료 4와 시료 7을 서로 비교해 보면 분자량의 크기는 각각 82,100, 80,400으로 거의 유사하지만 Pd와 a 값 측면에서는 시료 7이 월등히 우수하다는 사실이 밝혀지고 있다. 시료 4와 시료 7에서는 반응온도에서 약간의 차이를 보이고 있기는 하지만 H_2O_2/키토산의 비율이 각각 0.15와 0.37로서 시료 7에서는 H_2O_2/키토산의 비율이 시료 4에 비해서 2배 이상으로 상승되고 있다. 시료 4에 비해서 시료 7은 분자량의 분포가 좁아지고 있을 뿐만 아니라 a 값도 커져서 용해성이 훨씬 우수할 것으로 예측된다.

시료 4와 시료 7로부터 저분자화 키토산은 단순히 분자량의 크기만으로 특징지워질 수 없으며 Pd와 a 값도 함께 고려되어야만 저분자화 키토산이 고유하게 특성화 될 수 있음을 확신시켜주고 있다.

group A, B, C, D의 결과를 통하여 비교적 저온인 30°C 반응에서는 분자쇄의 절단이 용이치 않다는 사실이 밝혀지고 있으며 45°C~50°C에 도달되어야만 분자량의 크기가 대략 50000 정도까지 저하되고 있음을 알 수 있다. 시료 12와 시료 16으로부터 분자량의 크기가 대략 50000 정도까지 저하되면 a 값이 0.8을 넘고 있어서 저분자화 키토산의 용해성은 대략 분자량 50000을 전후로 하여 급속히 상승되고 있음을 알 수 있다.

group B, C, D에서는 H_2O_2의 첨가량이 점차적으로 상승되어 가기 때문에 각 group 간 분자량의 저하 정도에서 차이가 크게 유발될 것으로 예상되었지만 실제적으로는 저분자화 키토산의 분자량 크기에서 큰 차이가 유발되지 않고 있다. 그러나 group B, C, D에서 50°C의 반응온도를 적용하면 전부 분자량을 50000~60000 까지 저하시킬 수 있다는 사실이 밝혀지고 있다.

H_2O_2를 사용하는 저분자화 반응에서 발생하는 가장 큰 문제점으로서 분자량이 크게 저하되면, 즉 분자량을 매우 낮게 유지시키기 위하여 H_2O_2를 과량 첨가하면 DA가 현저히 낮아질 수밖에 없다는 우려성 때문에 H_2O_2의 과량첨가는 바람직하지 않은 것으로 인정되어왔다(中村, 1990).

그러나 group B, C, D의 결과를 분석하여 보면 H_2O_2가 과량 첨가되어도 예상되었던 것만큼 분자량이 급속히 저하되지 않는다는 사실이 밝혀지고 있다.

또한 DA도 크게 저하되지 않고 있다는 사실도 밝혀지고 있다. group C에 비하여 group D에서처럼 H_2O_2가 과량 첨가되어도 얻어지는 저분자화 키토산의 DA 저하정도가 거의 유사하기 때문에 분자량을 50000 내외까지 저하시키려고 할 때 H_2O_2를 30 ml까지 첨가하여도 무리가 없을 듯하다.

상기의 논의로부터 H_2O_2에 의한 분자량의 저하반응에서는 키토산 40 g당 H_2O_2를 30 ml정도 첨가하여도 DA가 과다하게 저하되지 않기 때문에 30 ml까지 첨가하여도 무리가 없는 것으로 사료된다. group E는 키토산 40g에 H_2O_2 10 ml를 가하고 저분자화 반응시간을 10시간으로 연장시켰을 때의 결과이다. 시료 1, 시료 2와 시료 17, 시료 18을 서로 비교해 볼 때 30°C와 40°C에 해당하는 비교적 저온반응에서는 저분자화 반응시간이 6.5시간에서 10시간까지 연장되어도 분자량의 저하에는 크게 영향을 미치지 않는 것으로 사료된다. 그러나 시료 3, 시료 4와 시료 19, 시료 20을 서로 비교하면 저분자화 반응온도가 50°C로 상승되면 반응시간이 3.5시간정도 연장됨으로써 시료 19와 시료 20에서보듯이 분자량이 더욱 낮아지고 있음이 확인되고 있다.

group A와 group E의 비교로부터 H_2O_2가 10 ml정도로 소량 가해지는 경우는 저분자화 반응시간이 6.5시간에서 10시간으로 연장되어도 시간연장이 예상하였던 만큼 분자량의 저하에 큰 영향을 미치지 않고 있음이 증명되고 있다.

group F는 H_2O_2의 첨가량을 더욱 감소시켜서 5 ml로 첨가하였을 때의 결과를 보여주고 있는데 반응온도에 관계없이 전부 분자량이 10만 이상으로 유지되고 있기 때문에 분자량이 100,000 이하로 유지되는 저분자량 키토산의 제조에는 적합치 않은 것으로 판단된다.

또한 group F에서는 Pd가 3이상으로 유지되는 분자량 분포가 넓은 저분자화 키토산들이 얻어지고 있어 바람직하지 않다. H_2O_2로 저분자화 반응을 개시시키기 이전에 사전 팽윤과정이 도입되지 않는 저분자화 반응조건이 적용된 group A~group F로부터 대략 다음과 같은 결론이 도출되고 있다.

첫째 키토산 40g에 대하여 H_2O_2가 5 ml 또는 10 ml 정도 첨가되는 경우는 분자량을 100,000 이하까지 저하시킬 수 없기 때문에 분자량이 100,000 이하로 유지되는 비교적 분자량이 낮은 저분자화 키토산의 제조에 적합치 않은 것으로 판단되며, 둘

째 분자량이 대략 50,000 범위까지 저하된 저분자화 키토산을 효율적으로 얻기 위해서는 H_2O_2가 20 ml 이상 첨가되어야 하며 반응온도도 40°C 이상으로 유지되어야 하며, 셋째 H_2O_2가 30 ml 이상 첨가된다 할지라도 H_2O_2의 과량첨가에 의한 부정적인 징후, 즉 분자량이 현저히 낮아짐과 동시에 DA가 급격히 저하되어 DA가 매우 낮은 저분자화 키토산밖에 수득될 수 없다는 우려는 문제시되지 않고 있는 것으로 밝혀지고 있다.

분자량의 크기가 50,000 이하로 유지되는 저분자화 키토산을 효율적으로 얻기 위해서는 H_2O_2를 30 ml정도 첨가하고 6.5시간 정도 반응시키면 DA가 92% 이상으로 유지되는 고탈아세틸화도의 저분자화 키토산의 수득이 가능하다.

group G와 group H는 40°C의 물 속에서 9시간 정도 출발 고분자량 키토산을 사전 팽윤시켜서 저분자화 시킨 결과를 보여주고 있다.

group G에서는 반응계에 첨가되는 물 1500 ml에 대하여 키토산이 100~150 g으로 여타 실험조건에 비하여 키토산이 과량 첨가되었고 또한 키토산에 대하여 H_2O_2가 워낙 소량 첨가된 상태(H_2O_2/키토산의 비율 0.1~0.15 범위)이므로 분자쇄 절단이 용이치 않을 뿐만 아니라 저분자화 반응의 불균일성이 유발되어(키토산의 분산 상태가 불량하고 교반 자체도 용이치 않았으므로) 분자량 분포가 매우 넓은 저분자화 키토산이 얻어질 것으로 예측되었다.

그러나 실제로는 전혀 예상치 않았던 결과가 group G에서 도출되고 있다. 시료 25, 26, 28에서는 키토산의 과다 첨가에 거의 영향을 받지 않고 분자량이 64,400~77,300 범위로 원활하게 분자쇄 절단이 진행되고 있음을 볼 수 있다. 시료 25, 26, 28에 해당하는 저분자화 키토산들에서 약간의 분자량 차이가 발견되고는 있지만 H_2O_2의 첨가량이 거의 일정하게 유지되고 있으며 키토산의 첨가량이 100 g에서 150 g까지 크게 변화되고 있다는 점을 감안한다면 키토산의 첨가량에 영향을 받지 않고 분자량이 거의 동일한 정도로 저하되고 있는 것으로 평가된다.

Pd 값들도 2를 넘어서고는 있으나 크게 증가되지 않고 있어서 분자량 분포 측면에서는 큰 문제가 발생되지 않고 있다.

group G에서 키토산이 이렇게 과다히 첨가되어 저분자화 반응계가 불균일해지고 있는 상태에서도 분자쇄의 절단이 용이해지고 있다는 사실은 매우 바람직한 결과로서 저분자화 키토산의 대량생산 전망을 밝게 해 주고 있다.

group G의 결과로부터 알 수 있는 중요한 사실은 H_2O_2 수용액 내에서 키토산의 첨가량이 중요한 것이 아니고 오히려 키토산 입자 내부로의 H_2O_2 성분의 침투능력 여부가 저분자화 반응을 지배하는 가장 중요한 인자라는 것이다. group G에서는 물 1500 ml에 키토산이 100~150 g으로 과량 첨가되므로 수용액 내에서 키토산 입자의 분산이 매우 불규칙할 뿐만 아니라 현탁상태의 유지조차 어려운 상태이다. 그러나 분자량의 저하가 지극히 균일하게 진행되는 것으로 보아 40°C에서 9시간 동안의 물 속 사전 팽윤과정을 통하여 키토산 입자 내부로 H_2O_2 수용액의 침투가 용이해지기 때문에 균일한 저분자화 반응이 촉진되고 있는 것으로 사료된다.

H_2O_2의 첨가량이 극소로 감소되고 키토산이 100~150 g까지 과량 첨가된 group G에서 얻어지고 있는 저분자화 키토산에서 제시될 수 있는 가장 중요한 장점은 여타 저분자화 키토산들에 비해서 용해성이 현저히 상승되고 있다는 점이다.

group A~group F에서 얻어지고 있는 저분자화 키토산들은 a 값이 0.8을 초과하는 경우가 없었으나 group G에서 얻어지고 있는 저분자화 키토산들은 전부 a 값이 0.8을 초과하고 있어서 용해성이 매우 우수해지기 때문에 기능성의 발현이 현저히 상승되리라 예측된다.

지금까지 화학적인 방법을 적용하여 고분자량 키토산을 저분자화 시키는 경우 a 값이 0.8을 초과할 정도로 높은 용해성이 발현되는 경우는 발견된 바 없었다. group G에서 a 값이 크게 상승되고 있는 근본적인 이유도 바로 출발 고분자량 키토산에 적용된 사전 팽윤으로부터 기인되는 것으로 추정된다. group B에서의 시료 8과 group G에서의 시료 26을 서로 비교해 보면 H_2O_2/키토산의 비율을 제외하고 그 이외에는 동일한 저분자화 반응조건이 적용되었기 때문에 분자량의 크기는 60,000 정도로 서로 동일하지만 a 값은 큰 차이를 보여 각각 7.98과 0.853으로 나타나고 있다.

이는 사전 팽윤이라는 차별화 된 별도의 공정이 도입됨으로써 분자량의 크기는 서로 동일하지만 a 값은 서로 다른 저분자화 키토산이 얻어질 수 있음을 보여주고 있는 것이다. 실제로 시료 8과 시료 26은 서로 다른 용해성을 보여주고 있음이 실험으로부터 확인되었다. 시료 8과 시료 26은 분자량이 서로 동일할 뿐만 아니라 DA도 각각 95.54%, 95.92%로서 서로 일치하기 때문에 당연히 용해성이 동일할 것으로 예측되었으나 실제로 0.5% 농도의 초산수용액으로 용해시켜 본 결과 시료 26의 용해성이 월등히 우수하였다.

group H를 통하여 사전 팽윤과정의 도입을 좀 더 면밀히 관찰하였다. group H에서는 H_2O_2의 첨가량은 15 ml로 고정하고 키토산의 첨가량을 40 g, 80 g, 120 g(시료 30, 31, 32)까지 증가시키면서 저분자화 시켰으나 얻어지고 있는 저분자화 키토산들의 분자량의 크기는 전부 62,100~66,300으로 서로 동일하게 나타나고 있다.

이는 사전 팽윤과정이 도입됨으로써 키토산의 첨가량이 120 g으로 과다히 첨가된다 할지라도 키토산 과량 첨가에 의한 저분자화 반응의 저하현상이 극복되어 저분자화 반응성이 저하되지 않고 있음을 의미한다. 키토산이 120 g까지 과다히 첨가되었다는 점을 고려할 때 저분자화 반응이 매우 우수한 것으로 평가될 수 있다.

group H의 실험결과로부터 출발 고분자량 키토산에 대하여 사전 팽윤과정이 도입되는 경우는 키토산이 과량 첨가되어도 균일하고 우수하게 저분자화 반응이 진행된다는 사실이 확인되고 있다. 시료 30과 시료 32에서는 H_2O_2/키토산의 비율이 각각 0.375와 0.125로서 큰 차이를 보여주고 있지만 얻어지고 있는 저분자화 키토산의 분자량은 각각 62,100과 62,800으로서 동

일하게 나타나고 있다. 상기의 결과는 키토산에 대하여 분자쇄 절단에 관여하는 H2O2의 비율이 광범위하게 변화될 수 있음을 의미한다.

group G와 group H의 결과로부터 키토산의 분자량 저하에 직접적으로 관여하는 H_2O_2의 양은 예상보다 지극히 소량이라는 사실이 밝혀지고 있다. H_2O_2 성분이 수용액 속에 분산되어 있는 출발 고분자량 키토산 입자내부로 어떻게 확산되어 들어가 효율적으로 저분자화 반응에 관여하느냐가 문제이지 H_2O_2의 절대 첨가량은 큰 의미를 가지지 않는 것으로 결론 지워진다.

더구나 group G와 group H에서 얻어지고 있는 저분자화 키토산들은 출발 고분자량 키토산에 비해서 DA가 1% 밖에 저하되지 않기 때문에 출발 고분자량 키토산들과 거의 유사하게 DA가 유지되고 있다.

그 결과 DA가 96% 정도로 높게 유지되는 고탈아세틸화도의 저분자화 키토산의 수득이 가능해지고 있다. group G에서 저분자화 키토산들의 DA 저하가 방지되는 근본적인 이유도 바로 출발 고분자량 키토산에 사전 팽윤과정이 도입됨으로써 H_2O_2가 소량만 첨가되어도 분자쇄는 쉽게 절단되는 반면 소량의 H_2O_2에 의해서 DA 저하는 방지되기 때문이다. 결과적으로 사전 팽윤과정의 도입은 분자량의 크기가 매우 작으면서도 DA가 높게 유지되는 우수한 저분자화 키토산의 수득에 유용하게 이용될 수 있다. 또한 저분자화 키토산을 단시간 내에 대량으로 생산할 수 있다는 장점도 제시될 수 있다.

부수적으로 a 값도 현저히 높아지기 때문에 용해성이 우수한 저분자화 키토산의 수득을 가능케 한다는 점은 키토산의 기능성을 최대로 발현시킬 수 있는 근본적인 원동력으로 작용하게 된다. 키토산의 응용에서는 때에 따라서 분자량의 크기가 크게 유지되면서도 용해성이 높은 제품이 요구되는 경우가 있다.

그러나 분자량이 커지게 되면 a 값이 저하되므로 용해성이 높은 제품의 수득이 불가능할 수밖에 없다. 상기의 사전 팽윤과정에 의하여 얻어지는 저분자화 키토산들은 분자량이 비교적 크게 유지되는 경우에도 용해성이 우수하게 유지되므로 바람직하다.

시료 28과 시료 32는 거의 동일한 저분자화 반응조건이 도입되었는데 분자량의 크기와 a 값이 거의 일치하고 있어서 저분자화 반응의 재현성 측면에서 볼 때 매우 우수한 것으로 평가된다. 시료 33에서는 시료 32에 비해서 저분자화 반응시간이 6.5시간에서 7.5시간으로 1시간 정도 연장되었는데 분자량이 6만 이하로 더욱 저하되고 있음을 볼 수 있다.

group I의 실험은 H_2O_2를 인위적으로 과다히 첨가함으로써 분자량의 크기가 현저히 낮아지는 저분자화 키토산의 수득가능성 타진을 목적으로 실시되었다. 저분자화 반응시간이 연장되어감에 따라서 분자량이 서서히 저하되어 가고 있음을 볼 수 있는데, 가장 괄목할 만한 현상으로서 분자량의 크기가 40,000에 도달되고 있는 시료 35, 36, 37에서는 a 값이 1을 전후하고 있어 용해성이 이론적인 최대치에 도달되고 있음이 확인되고 있다.

반면 저분자화 키토산으로서 분자량이 40,000 이하까지 저하되어 DA의 현저한 저하가 우려되지만 group I에서 얻어지고 있는 저분자화 키토산들은 DA 가 94~96% 정도로 높게 유지되고 있어 고탈아세틸화도 저분자량 키토산의 제조에서 매우 바람직한 것으로 평가된다.

H_2O_2를 사용하여 저분자량 키토산을 얻을 수 있는 또 다른 방법으로써 균일반응계(homogeneous reaction system)가 제시될 수 있다. 출발 키토산을 산수용액에 용해시킨 상태에서 H_2O_2를 가하게 되므로 불균일반응계에 비해서 저분자화 반응자체가 용이해질 뿐만 아니라 저분자화 반응이 매우 균일하게 진행되며 분자량의 조절도 용이한 것으로 알려져 있다. 그러나

Table 3. The percentage of molecular weight decrease in LMWC after H_2O_2 treatment and 7 months later

Sample group	Sample No.	Percentage of decrease in Mw (%)	
		Initial (%)	After 7 months (%)
A	1	+46.67	+23.69
	2	+70.94	+36.66
	3	+76.60	+29.41
	4	+84.21	-9.08
B	5	+58.67	+28.71
	6	+79.17	+31.39
	7	+84.54	+17.34
	8	+88.13	-8.18
C	9	+57.73	+38.22
	10	+81.02	+24.75
	12	+89.56	+12.71
D	13	+66.15	+26.42
	14	+84.33	+20.49
	15	+87.10	+28.91
	16	+90.33	-1.95
E	17	+56.71	+24.43
	18	+78.19	+19.49
	19	+85.29	+19.74
	20	+86.73	+12.61
F	21	+25.33	+33.38
	22	+70.88	+12.48
	23	+69.31	+28.76
	24	+79.63	+32.77
G	25	+85.77	+16.89
	26	+87.62	+11.96
	28	+85.13	+8.02
	29	+86.92	+21.91
H	30	+88.06	+21.74
	31	+87.25	+23.53
	32	+87.92	+16.40
	33	+88.96	+18.47
I	34	+90.92	-2.28
	35	+92.29	+14.21
	36	+92.46	+20.66
	37	+93.67	-17.75

본 연구에서는 복잡하고 지루한 균일반응계를 도입치 않고 저분자 키토산의 반응과 회수가 용이하고 간단한 불균일반응계를 적용하면서도 a 값이 1에 도달되는 저분자화 키토산의 수득이 가능하다는 우수한 결과는 바로 사전 팽윤효과에서 기인되는 것으로 사료된다.

3.2. 시간경과에 따른 저분자화 키토산의 분자량 변화

Table 3을 살펴보면 모든 시료에서 약간의 차이가 있기는 하지만 제조 후 시간이 경과됨에 따라서 분자량이 저하되고 있음이 확인된다. 수득된 저분자화 키토산중에서 분자량의 크기가 큰 것일수록 7개월 경과 후 분자량의 저하정도가 크게 나타나고 있다. (시료 1, 시료 2), (시료 5, 시료 6), (시료 9, 시료 10)은 30°C, 40°에 해당하는 비교적 낮은 반응온도가 적용되었으며 H_2O_2의 첨가량도 20 ml 이하로 소량 첨가되어 제조되었다. (시료 1, 시료 2), (시료 5, 시료 6), (시료 9, 시료10)에서는 저분자화 키토산의 분자량이 대략 100,000 이상으로 유지되고 있는데 시간경과에 따라서 분자량이 급격히 저하되고 있다.

그러나 H_2O_2가 과량 첨가된 시료 13, 시료 14는 30°C, 40 °C 반응에서 수득되었지만 분자량의 저하율이 20~25% 정도로 유지되고 있다.

group A~group E에서 50°C의 저분자화 반응온도가 적용된 시료 4, 8, 12, 16, 20에서는 분자량의 저하가 미미하거나(저하율이 -값을 갖는 시료들을 의미) 대략 10% 정도의 낮은 저하율이 발견되고 있다.

이는 분자량이 현저히 낮아지도록 설정된 반응조건하에서 제조된 저분자화 키토산들은 시간이 경과되어도 분자량이 크게 저하되지 않음을 의미한다. 상기의 실험결과로부터 저분자화 반응에서 반응온도가 50°C로 높게 적용되거나 H_2O_2가 과량 첨가되어 분자량이 낮게 유지된 시료들에서는 시간이 경과되어도 분자량의 저하 정도가 크게 나타나지 않는다는 사실이 정량적으로 확인되고 있다.

H_2O_2를 사용하여 저분자화 된 키토산들에서 분자량의 크기가 100,000 이상으로 유지되는 경우는 7개월 정도 경과 후 분자량이 25~35% 정도까지 저하되기 때문에 저분자화 키토산의 안정성 측면에서 볼 때 매우 바람직하지 않은 것으로 평가된다.

반면 분자량이 40,000~60,000 범위로 낮게 조절된 저분자화 키토산들은 저하율이 10~15% 정도로 크지 않기 때문에 안정성 측면에서 바람직한 것으로 평가된다. 향후 H_2O_2로 저분자화 된 키토산들에서는 분자량이 100,000 이상으로 유지되는 경우는 시간경과에 따라서 분자량 저하가 심각하므로 사용 직전 분자량의 재측정이 요구된다.

Table 2에서 제시되고 있는 저분자화 키토산들에서는 시간이 경과되어 분자량이 저하될 때 a 값이 증가되는 경우도 있지만 오히려 a 값이 저하되는 경우도 다수 발견되고 있다. 시간 경과에 따라 분자량이 저하되고 있는데 a 값은 오히려 감소되고 있는 현상은 고분자량 키토산을 효소나 화학적인 방법으로 저분자화 시킬 때 분자량이 낮아질수록 a 값이 증가되는 것과 정반대 현상이며 분자량과 a 값의 상식적인 상호관계에서도 벗어나고 있다. 상기와 같은 현상은 다음과 같은 추론을 가능케 한다. 저분자화 키토산에서 시간경과에 따라서 a 값이 저하되는 현상은 단순한 분자량의 저하뿐만 아니라 일종의 변성이 수반됨으로써 용해성의 저하가 유발되는 것으로 짐작된다.

group I에서는 H_2O_2를 40 ml로 과량 첨가하고 반응온도를 50°C로 적용시켜서 분자량을 32,000~47,000까지 극히 낮게 저하시켰기 때문에 저분자화 키토산이 제조된 직후에는 a 값이 전부 거의 1로 유지되고 있다. 반면 7개월 경과 후 group I의 시료들은 분자량이 크게 저하되지도 않았으나 a 값이 0.9 이하로 낮아지고 있어 급속히 a 값이 저하되고 있음을 볼 수 있다. 시료 34, 35, 36, 37에서 제조직후 1로 유지되던 a 값이 7개월 후 1이하로 낮아지고 있는 이유는 H_2O_2에 의한 변성이 수반되었다고 볼 수밖에 없다.

H_2O_2에 의한 분자량 저하에서는 저분자화 키토산을 $NaBH_4$ 등으로 환원과정을 도입하여 잔류 H_2O_2를 완전히 제거한다 할지라도 저분자화를 가능케 하였던 H_2O_2의 영향력이 천연고분자인 키토산에 대해서 연속적이고 잠재적으로 작용하고 있음이 확인된다. 갑각으로부터 1차적으로 얻어지고 있는 고분자량의 키토산에 대하여 백도를 상승시키기 위하여 H_2O_2를 이용한 표백처리가 행해지고 있는데 H_2O_2의 처리는 시간경과에 따라서 키토산의 분자쇄를 절단시키거나 변성을 유발케하므로 바람직하지 않은 표백방법으로 사료된다.

4. 결 론

고분자량 키토산을 H_2O_2로 저분자화 시켜서 저분자화 키토산을 제조할 때 H_2O_2의 첨가량, 반응시간, 반응온도,H_2O_2/키토산의 비율 등 제반 반응조건의 변화가 얻어지는 저분자화 키토산의 분자량 저하에 미치는 영향을 조사하였다. 저분자화 반응의 효율을 증대시키기 위하여 출발 고분자량 키토산의 사전 팽윤처리 효과에 대하여 조사하였으며 저분자화 반응의 최적조건을 설정하였다. 시간경과에 따른 저분자 키토산의 부수적인 분자량 저하를 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 저분자화 반응온도가 분자량의 저하에 크게 영향을 미치고 있는 것으로 평가된다. 비교적 저온인 30°C 반응에서는 분자쇄의 절단이 용이치 않으며 45°C~50°C에 도달되어야만 대략 50,000 정도까지 분자량이 저하되었다. 분자량의 크기가 대략 50,000 정도까지 저하되면 solubility parameter인 a 값이 0.8을 넘고 있어서 저분자화 chitosan의 용해성은 대략 분자량 50,000을 전후로 하여 급속히 상승되었다.

2. 분자량이 50,000 정도까지 저하된 비교적 분자량이 낮은 저분자화 키토산을 효율적으로 얻기 위해서는 H_2O_2 첨가량 30 ml, 반응온도를 40°C 이상, 반응시간 6.5시간에 해당하는 반응조건이 바람직한데 92% 이상의 고탈아세틸화도가가 유지되며 분자량 분포도 좁게 유지되고 있다.

3. 사전 팽윤과정의 도입으로 분자량의 크기가 매우 작으면

서도 탈아세틸화도가 높게 유지되며 a 값이 커서 용해성이 우수한 저분자화 키토산의 수득이 가능하였다.

4. 사전 팽윤과정을 도입시키면 저분자화 반응을 비교적 균일하게 진행시킬 수 있다. 물 1500 ml 속에서 키토산 100 g 이상을 저분자화 시킬 수 있으므로 수득율 측면에서 유리하다.

5. H_2O_2가 적용되어 얻어지는 저분자화 키토산들에서 분자량이 100,000 이상으로 유지되는 경우는 7개월 정도 시간이 경과되면 분자량의 크기가 25~35% 정도까지 저하되어 시간경과에 따른 분자량 저하정도가 크게 나타났다. 반면 분자량이 40,000~60,000 범위로 조절된 저분자화 키토산들은 분자량 저하정도가 10~15% 정도로 낮게 나타나기 때문에 안정성 측면에서 바람직한 것으로 평가되었다. H_2O_2로 저분자화 된 키토산들에서 분자량이 100,000 이상으로 유지되는 경우는 시간 경과에 따라 분자량이 크게 변화되므로 사용 직전 분자량의 재측정이 요구된다.

6. 저분자화 키토산에서 시간경과에 따라서 분자량이 저하되고 있음에도 불구하고 a 값이 저하되는 현상은 단순한 분자량의 저하뿐만 아니라 일종의 변성이 수반됨으로써 용해성의 저하가 유발되는 것으로 짐작된다

참고문헌

고혜리 (2002) Sodium nitrate에 의한 키토산의 저분자화. 이화여자대학교 대학원 석사학위논문.

김민정 (2001) 갑각의 종류가 다른 Chitin/Chitosan의 제조에서 제조조건 변화에 따른 특성연구. 이화여자대학교 대학원 박사학위논문.

김종준 · 전동원 (1995) 키틴 키토산의 특성 및 응용. *한국섬유공학회지*, **32**(4), 309-316.

栗田工業株式會社 (1992) 콜레스테롤 저하제. *JP 平4-108734.*

新田ゼウチン 株式會社 (1988) 저분자량 키토산의 제조방법. *JP 昭63-63388.*

中村 智法 (1990) 저분자량 키토산의 제조방법. *JP 平2-11601.*

廣井治 (1979) 저분자화 키토산의 제조방법. *JP 昭54-148890.*

富士紡績株式會社 (1986) 저분자화 키토산의 제조방법. *JP 昭61-40303.*

(2003년 9월 3일 접수)