

H₂O₂로 분자량이 조절된 저분자화 키토산의 탈아세틸화도와 백도변화에 관한 연구

김희정 · 전동원

이화여자대학교 의류직물학전공

A Study on Decrease in Degree of Deacetylation of Low Molecular Weight Chitosan Prepared by H₂O₂ and Change of Whiteness upon Time

Hee Jung Kim and Dong Won Jeon

Dept. of Clothing & Textiles, Ewha Womans University, Seoul, Korea

Abstract : Chitosan should be satisfied a certain Mw range for the final application. Low molecular weight chitosan(LMWC) can be acquired by depolymerizing high molecular weight starting chitosan. Using H₂O₂ in depolymerizing chitosan is very effective and reproducible in controlling Mw of resulting LMWC. However, H₂O₂ can break glycoside linkage of chitosan and oxidize some -NH₂ groups in chitosan. It has been reported that decrease in DA(degree of deacetylation) of LMWC prepared by H₂O₂. However, any quantitative data of decrease in DA has not been reported yet. In this study, DA of initial chitosan and DA of H₂O₂ treated chitosan were measured and the change in DA of chitosan upon H₂O₂ treatment were investigated. Change in DA was very different upon H₂O₂ treatment condition. LMWC also showed DA change upon time passage. Pre-swelling treatment of initial chitosan and low ratio of H₂O₂/chitosan prevented a decrease in DA significantly. Yellowing of LMWC was detected upon time passage, however, decrease in DA was minimal (around 1%).

Key words : chitosan, degree of deacetylation, whiteness, depolymerization

1. 서 론

키토산과 키토산의 명확한 구분은 아직 존재하지 않고 있다. 그러나 응용분야를 살펴보면 키토산이 사용되는 경우도 있고, 키토산이 적용되는 경우도 있다. 대부분의 연구자들은 키토산과 키토산이 서로 밀접한 연관성을 갖는 물질로 인정하고 있으면서도 키토산과 키토산은 엄격한 차이가 있는 물질로 구분하고 있다. 그러므로 키토산과 키토산의 근본적인 차이점을 검토해 볼 필요가 있는 것으로 사료된다.

통상적으로 키토산과 키토산은 산성수용액에 대한 용해성 여부로 구분되고 있다. 키토산은 pH4 이하의 산성수용액에 용해 가능하나 키토산은 용해되지 않는 것으로 알려져 있다. 산성수용액에 의한 용해성을 좌우하는 주요 인자는 키토산이나 키토산 분자 내부에 존재하고 있는 아미노기(-NH₂)의 함량이다. -NH₂ 기가 일정 한계이상으로 유지되어야만 산성성분에 의하여 -NH₃⁺의 양이온을 형성하면서 용해되는 것이다.

키토산에서 -NH₂ 기의 함량은 일반적으로 탈아세틸화도(Degree of deacetylation: DA)로 표시하고 있다. DA가 60%

이하로 유지되는 경우는 일반적으로 산성수용액에 의하여 용해되지 않으므로 키토산이라 칭하며 대략 65% 이상으로 유지되면 산성수용액에 의하여 용해성을 가지므로 키토산이라 부르고 있다(Muzzarelli, 1976).

지금까지 서술한 바와 같이 DA는 키토산의 용해성을 결정짓는 가장 중요한 인자이다. 일반적으로 DA가 상승될수록 산성수용액에 의한 용해성이 급격히 상승되어 가는 것으로 밝혀지고 있다. DA는 용해성을 좌우하고 있을 뿐만 아니라 키토산의 여러 기능성도 좌우하고 있다.

-NH₂ 기의 작용으로 미생물에 대한 항균성을 비롯한 여러 기능성이 발현되고 있으므로 기능성이 강조되는 응용에서는 DA가 높을수록 유리하다(일본 키토산/키토산 연구회, 1995). DA 100%에 이르는 키토산, 또는 가능한 한 DA가 높은 키토산을 제조하는 것이 기능성 측면에서 볼 때 필수 불가결한 것으로 판단된다.

그러나 키토산의 용해성은 DA뿐만 아니라 분자량의 크기와도 밀접한 관계를 맺고 있다. 키토산의 분자량을 저하시킴으로써 어느 정도까지는 용해성을 상승시킬 수 있으나 분자량의 저하만으로 용해성을 완전히 해결할 수는 없다.

분자량을 대략 10,000 이하로 저하시키면 용해성이 극대로 증대되어 중성의 물에 대해서도 용해성이 발현된다는 주장도

있었으나 중성의 물에 대한 용해성 발현은 분자량이 낮아져서 가 아니라 저분자화 키토산이 산성염 상태를 유지하고 있기 때문으로 밝혀진 바 있다(고혜리, 2002).

분자량이 아무리 낮아진다고 할지라도 DA가 어느 한계 이하로 낮아지게 되면 용해될 수 없기 때문에 분자량의 크기보다는 DA의 크기가 더욱 중요하다. 그러나 키토산의 분자량 조절은 키토산의 응용에서 필수 불가결한 사항으로서 응용목적에 따라서 적절한 분자량의 크기를 갖는 키토산 공급이 요구되고 있다.

한 예로서 직물의 촉감을 변화시키는 가공이나 면섬유의 의마가공에서는 대략 20만 이상의 분자량을 갖는 키토산이 적합한 것으로 지적되고 있으나 항균성이 요구되는 경우는 분자량이 20만 이하로 유지되는 것이 효율적인 것으로 밝혀지고 있다(안선영, 2002).

키토산의 분자량을 조절하는 과정에서 화학적인 방법이 적용되는 경우, 특히 NaNO_2 , H_2O_2 , NaBO_3 등의 산화제를 사용하면 키토산의 분자쇄가 거의 정량적으로 절단되기 때문에 저분자화 키토산을 용이하게 수득할 수 있다.

그러나 산화제가 사용되어 얻어지는 저분자화 키토산들에서는 불합리한 여러 가지 현상이 발견되고 있다. 전보에서는 산화제인 H_2O_2 를 사용하여 얻어지는 저분자화 키토산들의 여러 문제점에 대하여 언급하였는데 저분자화 키토산들은 시간이 경과됨에 따라서 다소 차이가 있기는 하나 분자량이 서서히 저하되어 가고 있음이 발견된 바 있다. 시간 경과에 따라서 분자량이 저하되고 있다는 사실은 키토산의 사용에서 심각한 제한을 받을 수밖에 없다.

본보에서는 전보에서 H_2O_2 로 저분자화 시켜서 얻어진 저분자화 키토산들의 초기 DA 값과 이것의 시간 경과에 따른 DA의 변화를 정량적으로 검토하였다.

H_2O_2 에 의한 저분자화에서는 glycoside결합의 절단과 함께 H_2O_2 에 의하여 $-\text{NH}_2$ 기가 일부 산화되어 변성되기 때문에 저분자화 반응에 사용되고 있는 출발 키토산의 DA에 비해서 저분자화 키토산들의 DA는 저하될 수밖에 없다. NaNO_2 에 의한 저분자화 반응에서도 저분자화 키토산들의 DA 저하가 발견된 바 있다(고혜리, 2002; Peniston et al., 1975).

본보에서는 전보에서 저분자화 반응조건의 변화에 따라서 1차적으로 수득된 여러 종류의 저분자화 키토산들의 DA와 저분자화에 사용된 출발 키토산의 DA를 서로 비교하여 저분자화 반응에 의한 DA의 저하 정도를 조사하였다.

본 연구에서는 부수적으로 저분자화 키토산들의 외형변화, 즉 백도변화를 비교, 검토함으로써 시간경과에 따른 변성을 취급하였다. 키토산의 백도변화는 여러 측면에서 중요한 의미를 갖는다. 응용측면에서 볼 때 백도가 변화될 수 있는 키토산이 직물의 가공에 사용되면 직물의 백도가 저하되기도 하며(김진희 등, 1995; 김종준 등, 1995), 시간경과에 따라 황변이 유발될 수도 있다. 시간경과에 따른 황변의 유발은 키토산 분자쇄의 불규칙한 절단과 함께 화학적인 변성이 촉진되고 있음을 의미한다.

그 예로서 감각으로부터 키틴이나 키토산이 제조될 때 너무 격렬한 반응조건이 부여되면 분자량이 낮고 분자량 분포가 과다히 넓은 키토산을 얻게 되는데 이때에는 심각한 황변, 갈변이 수반되는 경우가 대부분이다.

본 연구에서 취급되고 있는 저분자화 키토산들에서도 저분자화 조건에 따라서 저분자화 키토산들의 색상이 서로 상이할 뿐만 아니라 시간경과에 따라서 황변이 수반되고 있으므로 황변의 유발과 DA의 변화간에 성립되고 있는 상호관계를 조사하였다.

2. 시료 및 실험방법

2.1. 탈아세틸화도 측정

키토산 0.5g을 5%(v/v)농도의 초산수용액에 용해시켜서 100 ml의 키토산 초산수용액을 제조하였다. 탈이온수 30 ml에 앞에서 제조된 키토산 초산수용액 1 ml를 혼합한 후 지시약인 톨루이딘블루 용액을 2~3방울 가하고 폴리비닐황산칼륨용액(Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)으로 적정하여 다음의 식에 의하여 탈아세틸화도를 측정하였다.

H_2O_2 에 의하여 분자쇄가 절단되어 수득되는 저분자화 키토산의 시간경과에 따른 탈아세틸화도의 변화를 알아보기 위하여 저분자화 키토산 수득 후 즉시 탈아세틸화도를 측정함과 동시에 상온에서 7개월 동안 방치하였다가 탈아세틸화도를 측정하여 서로 비교하였다.

$$\text{탈아세틸화도}(\%) = \frac{X/161}{X/161 + Y/203} \times 100$$

$$X = \frac{1}{400} \times \frac{1}{1000} \times f \times 161 \times V$$

$$Y = 0.5 \times \frac{1}{100} - X$$

f : 0.0025N 폴리비닐황산칼륨용액의 규정도 계수

V : 적정에 사용된 0.0025N 폴리비닐황산칼륨용액의 양(ml)

2.2. 백도측정

저분자화 키토산의 시간 경과에 따른 경시변화를 알아보기 위하여 저분자화 키토산 수득 후 즉시 백도를 측정하고 다시 7개월 경과 후 측정하였다. 백도측정방법은 chroma meter (Minolta, CR-200, Japan)를 사용하여 Hunter식에 의거하여 L^* , a^* , b^* 값을 각각 3회 측정하고 그 평균값을 취하여 다음 식에 의하여 White Index(WI)를 구하였다.

$$WI = 100 - \sqrt{(100 - L^*)^2 + a^{*2} + b^{*2}}$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 저분자화 키토산의 탈아세틸화도

고분자량 출발 키토산으로부터 저분자화 키토산의 제조 시 H₂O₂의 첨가량, 반응시간, 반응온도, 첨가되는 키토산의 양 등 제반 반응조건의 변화가 최종 수득되는 저분자화 키토산의 분자량의 크기와 탈아세틸화도의 크기에 어떤 영향을 미치는지 실험하였다.

Table 1에 제반 저분자화 반응조건의 변화가 저분자화 키토산의 DA에 미치는 영향이 제시되었다. 우선 시료 group A, B, C, D, E, F에서는 키토산에 대하여 첨가되는 H₂O₂의 양과 반응온도의 변화가 최종 수득되는 저분자화 키토산의 탈아세틸화도의 크기에 미치는 영향을 정량적으로 검토하고자 함이 주목적이다.

group A에서는 키토산 67 g에 대하여 H₂O₂가 10 ml 밖에 첨가되지 않았으므로 H₂O₂가 소량 첨가되었다고 볼 수 있으나 반응온도가 30°C에서 50°C로 상승되어 감에 따라서 수득되는 저분자화 키토산의 DA가 서서히 저하되고 있음을 볼 수 있다.

지금까지 기발표된 논문이나 기공개된 특허(JP 평4-108734, JP 昭54-148890, JP 昭61-40303)에서는 H₂O₂나 NaBO₃ 등 산화제로 저분자화 시키는 경우 DA의 저하가 심각한 것으로 알려져 왔다.

그러나 group A에서의 시료 1~시료 4에서는 DA의 저하가 최대 2% 정도에 미치고 있어 예상하였던 만큼 DA가 크게 저하되지 않고 있음이 확인되고 있다. 시료 1~시료 4로부터

Table 1. The change of the DA of LMWC after H₂O₂ treatment

Sample group	Sample No.	Initial		After 7 months	
		DA(%)	The difference in DA between the prepared LMWC and the initial chitosan(96.81%) (%)	DA(%)	The difference in DA between the prepared LMWC chitosan and 7 months aged LMWC chitosan (%)
A	1	96.17	0.64		
	2	95.84	0.97		
	3	95.19	1.62		
	4	94.54	2.27	94.54	0
B	5	96.49	0.32		
	6	96.17	0.64		
	7	95.20	1.61		
	8	94.54	2.27	94.29	0.25
C	9	96.17	0.64		
	10	92.90	3.91		
	12	92.57	4.24	92.57	0
D	13	95.92	0.89		
	14	94.62	2.19		
	15	94.29	2.52		
	16	92.65	4.16	91.66	0.99
E	17	95.59	1.22		
	18	94.29	2.52		
	19	93.6	3.17		
	20	92.32	4.49	92.32	0
F	21	95.27	1.54		
	22	95.59	1.22		
	23	94.29	2.52		
	24	94.29	2.52	94.29	0
G	25	96.57	0.24	95.43	1.14
	26	95.92	0.89		
	28	96.81	0	96.24	0.57
	29	96.25	0.56		
H	30	96.57	0.24	93.96	2.61
	31	96.08	0.73		
	32	95.92	0.89		
	33	95.59	1.22	94.62	0.97
I	34	96.25	0.56	95.92	0.33
	35	95.27	1.54		
	36	94.29	2.52		
	37	94.29	2.52	92.65	1.64

H_2O_2 에 의한 저분자화 반응에서 반응온도가 상승될수록 H_2O_2 에 의한 저분자화 과정에서 $-NH_2$ 기가 산화됨으로써 저분자화 키토산의 DA가 낮아지고 있다. H_2O_2 에 의한 저분자화 반응에서 반응온도의 상승이 DA의 저하에 크게 영향을 미치고 있음이 확인되고 있다. 저분자화 반응에 사용되는 출발 고분자량 키토산의 DA가 96.81%라는 점을 감안할 때 시료 4에서 저분자화 반응온도로서 $50^\circ C$ 라는 고온이 적용된다 할지라도 DA가 2.27% 정도밖에 저하되지 않고 있어 저분자화 키토산의 DA가 94.54%로 높게 유지되고 있다는 사실은 의외로 받아들여지고 있다.

DA가 88~89% 정도로 유지되고 있는 출발 고분자량 키토산을 H_2O_2 로 저분자화 시키는 경우 적게는 5~6% 크게는 8% 정도까지 DA가 저하되고 있다는 사실을 감안할 때 시료 1~시료 4에서의 DA 저하는 극히 낮은 것으로 판단된다. H_2O_2 나 $NaBO_3$, $NaNO_2$ 등의 산화제로 저분자화 시킨 저분자화 키토산들은 현저한 DA의 저하가 수반되기 때문에 DA가 90% 이상으로 유지되는 저분자화 키토산은 수득될 수 없는 실정이었다.

그러나 본 연구에서는 DA가 비교적 크게 저하되고 있는 시료 4에서도 DA가 95% 정도로 유지되고 있기 때문에 탈아세틸화도가 높은 저분자화 키토산의 수득 측면에서 매우 바람직한 것으로 사료된다.

지금까지는 분자량의 크기가 대략 5만 이하로 유지되는 저분자량의 키토산에서는 DA가 현저히 낮기 때문에 실제 적용에서 많은 문제점이 제기되어 왔다. 키토산 40 g에 대하여 H_2O_2 가 15 ml로 증량 첨가된 group B에서도 반응온도의 상승에 따라서 저분자화 키토산들의 DA가 낮아지고 있기는 하나 최대 2.27%에 미치고 있다.

group A와 group B에서 수득되고 있는 저분자화 키토산에서 DA의 저하 정도가 완벽히 일치하고 있어서 H_2O_2 가 15 ml까지 증량 첨가되어도 DA가 95% 선으로 유지되는 저분자화 키토산이 용이하게 수득될 수 있음이 밝혀지고 있다.

group C는 키토산 40g에 대하여 H_2O_2 의 첨가량이 20 ml로 증가된 상태이다. H_2O_2 가 과량 첨가된 group C에서는 반응온도가 상승되면 group A와 group B에 비해서 DA가 현저히 저하되고 있음을 볼 수 있다. $30^\circ C$ 에서 저분자화 된 시료 9에서는 역시 $30^\circ C$ 에서 저분자화 된 시료 1과 시료 5와 거의 유사한 정도의 DA 저하가 유발되고 있지만 $40^\circ C$ 와 $50^\circ C$ 에서 저분자화 된 시료 10과 시료 12에서는 DA의 저하가 4%까지 증가되는 결과 DA가 92% 정도로 유지되는 저분자화 키토산이 수득되고 있다.

group D에서도 저분자화 반응온도가 $30^\circ C$ 인 경우만 DA가 95% 이상으로 유지되는 저분자화 키토산을 수득할 수 있을 뿐 반응온도가 $40^\circ C$ 를 넘어서게 되면 저분자화 키토산의 DA가 95% 이하로 저하된다. 특히 $50^\circ C$ 에서 반응된 시료 16에서는 시료 12에서와 같이 DA가 92%까지 저하되고 있음을 볼 수 있다.

group A, B, C, D의 결과로부터 저분자화 키토산에서 유발되는 DA의 저하는 첨가되는 H_2O_2 의 양에 의하여 좌우되기보다는 주로 저분자화 반응온도에 의하여 크게 영향을 받게 된다는 사실이 밝혀지고 있다. 저분자화 반응이 $30^\circ C$ 로 낮게 유지되는 경우는 H_2O_2 의 첨가량에 관계없이 DA의 저하가 1% 미만으로 유지되기 때문에 항상 DA 95% 이상의 저분자화 키토산의 수득이 가능하다.

그러나 H_2O_2 의 첨가량이 20 ml를 넘어서게 되고 반응온도가 $50^\circ C$ 로 유지되면 DA가 4%까지 저하되고 있다. 분자량의 크기를 현저히 저하시킬 수 있는 H_2O_2 에 의한 과격한 저분자화 반응조건이 적용되면 DA가 낮은 저분자화 키토산이 수득될 수밖에 없음이 암시되고 있다.

group E는 10 ml 정도로 H_2O_2 는 소량 첨가되지만 저분자화 반응시간을 10시간까지 연장시킨 경우이다. group A와 group E에서 수득되고 있는 저분자화 키토산의 DA 특성을 서로 비교할 때 저분자화 반응시간의 연장은 DA의 저하를 초래하고 있음이 밝혀지고 있다. group A에서의 DA 저하정도 보다 group E에서의 DA 저하정도가 1~2% 크게 나타나고 있다.

H_2O_2 가 20 ml 첨가되고 $50^\circ C$ 에서 저분자화 된 시료 12와 H_2O_2 가 30 ml 첨가되고 $50^\circ C$ 에서 저분자화되는 시료 16, 그리고 H_2O_2 가 10 ml 첨가된 시료 20에서 DA의 저하정도가 4% 이상으로 서로 동일하게 나타나고 있다는 사실은 $50^\circ C$ 의 고온 저분자화 반응조건하에서는 H_2O_2 의 첨가량보다는 저분자화 반응시간이 DA의 저하에 크게 영향을 미치고 있음을 밝혀주고 있다.

상기의 실험결과로부터 H_2O_2 에 의한 키토산의 저분자화 반응에서는 저분자화 반응시간을 6.5시간 이상으로 연장시키지 않는 것이 DA의 저하를 최소화시킬 수 있다는 점에서 바람직한 것으로 사료된다.

group E의 저분자화 반응의 또 한가지 특징은 반응온도의 상승에 따른 저분자화 키토산의 DA 저하가 매우 규칙적으로 증가하고 있다는 사실이다. group A, B, C, D에서는 저분자화 온도상승에 따른 DA의 저하양상을 살펴볼 때 확인한 규칙성이 유지되지 않고 있다. 특히 $30^\circ C$ 에서의 반응인 group A와 $40^\circ C$ 에서의 반응인 group B에서는 반응온도 차이가 $10^\circ C$ 나 유지되고 있으나 DA의 저하는 거의 유사한 값을 보여주고 있다.

그러나 group E에서는 $30^\circ C$ 에서 $50^\circ C$ 로 상승되어감에 따라서 DA의 저하가 1.22%, 2.52%, 3.17%, 4.41%로써 DA의 저하가 규칙적으로 증가되고 있음을 볼 수 있다. H_2O_2 의 양을 감소시키고 저분자화 반응시간을 연장시킴으로써 좀더 균일한 저분자화반응이 수반되고 있는 것으로 예측된다.

다음으로 group A와 group F의 결과를 서로 비교해 보면 중요한 사실이 밝혀지고 있다. group A와 group F에서 키토산에 대하여 첨가된 H_2O_2 의 양은 전부 10 ml로서 서로 일치하고 있다. 그러나 동일한 양의 H_2O_2 가 첨가되었다고 할지라도 H_2O_2 /키토산의 비율은 서로 달라져서 group A에서는 H_2O_2 /키

토산 = 10/67 = 0.15, group F에서는 H₂O₂/키토산 = 10/40 = 0.25로 유지되고 있다. group A 보다 group F에서 DA의 저하가 약간 크게 나타나고 있음을 볼 수 있다.

결과적으로 동일한 양의 H₂O₂가 첨가된다 할지라도 키토산에 대한 H₂O₂의 첨가비율이 달라지게 되면 수득되는 저분자화 키토산에서 DA의 저하정도가 변화될 수 있음이 확인되고 있다. 상기의 결과로부터 H₂O₂에 의한 키토산의 저분자화 반응에서는 H₂O₂의 절대 첨가량 변화와 함께 H₂O₂/키토산의 비율까지도 고려함으로써 DA 저하를 최소화시키는 반응조건의 설정이 요구된다. H₂O₂/키토산의 비율이 증가되면 DA의 저하가 커지므로 바람직하지 않은 것으로 사료된다.

group A와 group F의 결과로부터 H₂O₂/키토산의 비율이 저분자화와 DA의 저하정도에 영향을 미치게 된다는 사실을 감안하여 H₂O₂/키토산의 비율을 체계적으로 변화시킴으로써 더욱 정확한 결과를 얻고자 group G와 group H에 해당하는 반응을 실시하였다.

group G와 group H에서는 H₂O₂가 15 ml 첨가되고 50°C에서 반응시켰다는 점을 감안할 때 group B의 시료 8과 서로 비교하면 무리가 없을 듯 하다. group B에서는 물 1500 ml에 키토산이 40 g 첨가되므로 물 속에 키토산이 충분히 침지될 뿐만 아니라 교반에서도 문제가 발생되지 않았다. 반면 group G에서는 물 1500 ml에 키토산이 100 g 이상 과량 첨가되므로 키토산이 물 속에 제대로 침지되지 않고 있을 뿐만 아니라 교반도 용이치 않은 상태가 발견되었다.

이러한 현상은 H₂O₂ 성분이 키토산 입자의 내부까지 침투해 들어가는데 장애요인이 되어 균일한 저분자화 반응에 부정적으로 작용할 것으로 추측된다. 이러한 group G에서의 문제점을 해결하기 위하여 저분자화 반응의 개시와 함께 H₂O₂를 가하지 않고 40°C를 유지하면서 물 속에서 9시간 동안 교반시켜 물에 의한 키토산의 팽윤을 유도시킨 다음 H₂O₂를 첨가하는 방법을 도입하였다.

group G에서는 예상치 않았던 결과가 도출되고 있다. group G에서는 저분자화 반응온도가 50°C로서 비교적 고온이 유지되고 있어 DA의 현저한 저하가 기대되었으나 오히려 시료 25-시료 28 전부에서 DA의 저하가 1% 미만에 머무르고 있다. 50°C 고온반응에서 DA가 1% 미만으로 낮게 저하되고 있다는 사실은 예상 밖의 결과일 뿐만 아니라 특히 시료 28에서는 DA의 저하가 전혀 유발되지 않고 있다는 사실은 놀랄만한 현상이라 할 수 있다. group G의 반응조건 설정으로부터 H₂O₂를 사용하면서도 DA의 저하가 수반되지 않는 저분자화 키토산의 수득이 최초로 이루어졌다고 볼 수 있다.

group G의 결과로부터 H₂O₂/키토산의 비율을 0.1-0.15 범위로 낮게 유지시키는 방법이 저분자화 키토산의 DA 저하를 방지시킬 수 있는 아주 효과적인 방법으로 사료된다.

그러나 group G에서 DA의 저하가 방지되는 현상을 단순히 키토산의 과량 첨가만으로 그 이유를 설명하는 것은 무리가 있는 것으로 보여진다. group G에서는 키토산이 과량 첨가되었

을 뿐만 아니라 H₂O₂가 첨가되기 전 출발 고분자량 키토산을 40°C에서 9시간 동안 팽윤시켰다는 사실도 DA의 저하방지에 기여할 수 있다는 추측이 배제될 수 없기 때문이다.

40°C에서 장시간 물 속에 침지됨으로써 키토산은 팽윤이 수반되어 H₂O₂ 성분이 키토산 입자 내부로의 침투가 용이해질 뿐만 아니라 저분자화 반응도 키토산 입자표면과 입자내부에서 비교적 균일하게 진행될 것으로 예측된다. 반면 키토산의 사전 팽윤이 수반되지 않는 경우는 H₂O₂의 작용이 원활치 못할 뿐만 아니라 일종의 불균일계 저분자화 반응(heterogeneous reaction)계가 형성되어 저분자화 반응이 원활치 않을 것으로 기대된다.

group B의 시료 8에서 DA의 저하가 2.27%이었던 반면 group G에서는 저분자화 키토산에서 DA의 저하가 거의 유발되지 않는다는 점을 감안할 때 매우 바람직한 저분자화 방법으로 평가된다. 더구나 group B에서는 키토산을 40 g밖에 저분자화시킬 수 없으나 group G에서는 한번에 100 g 이상을 저분자화시킬 수 있다는 점은 수득을 측면에서도 매우 유리하다.

group G의 결과로부터 저분자화 키토산에서 DA의 저하를 최소화시킬 수 있다는 사실은 발견되었지만 그 원인은 밝혀지지 않았으며, 다음의 2가지 원인으로 압축될 수 있다.

- ① H₂O₂/키토산의 비율을 1.0-0.15 범위로 낮게 설정시켰다는 점.
- ② 40°C에서 9시간 동안 출발 고분자량 키토산을 팽윤시켰다는 점.

group H는 상기의 가정된 원인 ①, ②를 확인하기 위하여 실시되었다.

group H에서는 group G에서와 같이 H₂O₂의 첨가량은 15 ml로 동일하게 유지하되 키토산의 첨가량은 40 g, 80 g으로 감소시켰고 출발 고분자량 키토산의 사전 팽윤은 그대로 유지시켰다. group H에서 시료 30, 31, 32에서의 DA 저하정도와 group G에서의 DA 저하정도가 거의 일치하고 있음을 볼 수 있다. 특히 키토산이 매우 소량 첨가된 시료 30과 키토산이 과다로 첨가된 시료 28을 서로 비교할 때 DA의 감소량 차이는 미미하다. group G의 시료 25, 26, 28과 group H의 시료 30, 31, 32를 서로 비교할 때 DA의 감소량 차이는 거의 없는 것으로 판단된다.

상기의 여러 결과를 참조할 때 group G에서 DA의 저하가 거의 유발되지 않고 있다는 사실은 H₂O₂/키토산의 비율이 낮게 설정되었기 때문이 아니고 고분자량 키토산의 사전 팽윤이 그 원인이라는 증거이다.

시료 30과 시료 8을 서로 비교하면 더욱 확실하게 출발 고분자량 키토산의 사전 팽윤효과가 증명되고 있다. 시료 8과 시료 30은 모든 저분자화 반응조건이 동일(특히 H₂O₂/키토산의 비율이 동일)하며 단지 출발고분자량 키토산의 사전 팽윤과정 도입여부만이 서로 다를 뿐이다. 시료 8에서는 DA의 저하가 2.27%이었던 반면 시료 30에서는 DA의 저하가 0.24% 밖에 되지 않는다.

group G와 group H의 결과로부터 H_2O_2 에 의한 고분자량 키토산의 저분자화 반응에서는 H_2O_2 /키토산의 비율을 축소시키고 출발 고분자량 키토산을 사전 팽윤시키는 방법이 DA가 저하되지 않는 저분자량 키토산의 수득에 매우 효과적인 방법이라고 결론지을 수 있다.

group I는 H_2O_2 의 첨가량을 인위적으로 과다히 첨가하였을 때 유발되는 효과를 검토하기 위하여 실시되었다. H_2O_2 의 과다첨가는 분자량이 매우 낮은 저분자 키토산의 수득에 유리하지만 DA가 급격히 낮아질 수 있다는 우려 때문에 그 사용이 제한되고 있는 실정이다. group I에서는 키토산 40 g 또는 80 g에 대하여 H_2O_2 를 40 ml까지 과다 첨가하였으며 저분자화 반응시간도 5시간에서 9시간까지 변화시켰다. 시료 35는 H_2O_2 의 첨가량은 서로 다르지만 $50^\circ C$ 에서 6.5시간 반응시켰다는 점에서 시료 4, 시료 8, 시료 12, 시료 16 등과 서로 비교될 수 있다.

시료 35는 앞의 4가지 시료들에 비해서 H_2O_2 가 40 ml까지 과량첨가 되었음에도 불구하고 DA의 저하가 1.54%로 낮게 유지되고 있어 역시 출발 고분자량 키토산의 사전 팽윤효과가 크게 작용하고 있음이 다시 한번 확인되고 있다. 시료 4, 시료 8, 시료 12, 시료 16에서는 DA 저하량이 각각 2.27%, 2.27%, 4.24%, 4.16%에 이르고 있다. 시료 37에서는 $50^\circ C$ 에서 9시간까지 장시간 저분자화 반응을 진행시켜도 DA가 2.32% 밖에 저하되지 않고 있음을 볼 수 있다.

group I의 결과로부터 H_2O_2 를 과다히 첨가하여 분자량이 매우 낮은 키토산을 수득하면서도 DA의 저하율이 낮아지기 때문에 DA가 높을 뿐만 아니라 분자량이 현저히 낮은 저분자화 키토산의 수득이 가능해지는 것으로 밝혀지고 있다.

3.2. 시간경과에 따른 저분자 키토산의 탈아세틸화도 변화

H_2O_2 를 사용하여 고분자량의 키토산을 저분자화시킬 때 H_2O_2 의 부수적인 산화작용에 의하여 유발되는 DA 저하에 관하여 지금까지 논의하였다. 그러나 H_2O_2 로 저분자화 된 저분자화 키토산들은 시간경과에 따라 DA가 또한 저하된다는 지적이 제기되어 왔다. 저분자화 키토산들의 안정성 제기는 시간경과에 따라서 DA가 저하되고 분자량의 크기 역시 저하된다는 것이 주요 쟁점사항이다.

Table 1에 제시되고 있는 저분자화 키토산들에서도 시간이 경과함에 따라서 DA의 저하가 필히 수반될 것으로 예상된다. H_2O_2 에 의한 저분자화 반응조건이 과격하게 적용되어 분자량이 현저히 낮아진 저분자화 키토산 일수록 시간경과에 따른 DA 저하의 가능성도 커지게 될 것으로 예상된다.

본 연구에서는 Table 1에서 제시되고 있는 모든 시료에 대하여 시간경과에 따른 DA의 저하를 평가하지 않고 주로 $50^\circ C$ 에서 저분자화가 이루어진 분자량이 낮은 시료들에 대하여 DA의 저하를 검토하였다. 시료 4, 8, 12에서는 7개월이 경과되어도 DA의 저하가 발견되지 않고 있다. $50^\circ C$ 의 고온에서 저분자화가 진행된다 할지라도 H_2O_2 가 20 ml까지 첨가되는 경우는

DA 저하가 수반되지 않는다.

그러나 group D의 시료 16에서는 7개월 후 1% 정도 DA가 저하되고 있음이 확인된다. 시료 20과 시료 24에서는 $50^\circ C$ 에서 저분자화가 이루어지지만 H_2O_2 가 각각 10 ml 또는 5 ml 가해졌기 때문에 7개월이 경과되어도 DA의 저하가 발견되지 않고 있다.

group D~group F의 결과로부터 저분자화 반응 시 H_2O_2 의 첨가량에 따라서 저분자화 키토산의 안정성이 결정되는 것으로 결론 지어진다.

시료 16은 분자량이 50,300까지 저하된 저분자화 키토산인데 역시 분자량이 50,000 정도까지 저하되면서 받게 되었던 H_2O_2 의 작용이 시간경과에 따라서 서서히 발휘되는 것으로 사료된다. 저분자화시키기 전 출발 고분자량 키토산에 대하여 사전 팽윤처리가 이루어진 시료들인 group G, H, I에서는 group A~F에서의 시료들에 비해서 시간경과에 따른 DA의 저하정도가 약간 상승되고 있는 듯하다. group G의 시료 25에서는 DA의 저하가 1.14%에 이르고 있으며 시료 28에서는 DA 저하가 0.57%에 이르고 있다.

동일한 H_2O_2 의 첨가량과 동일한 $50^\circ C$ 에서 저분자화 반응이 이루어졌지만 H_2O_2 /키토산의 비율이 큰 시료 25에서 DA 저하정도가 큰 것으로 보아 사전 팽윤이 이루어지는 경우 H_2O_2 에 의한 저분자화 반응의 민감성이 현저히 증대되기 때문에 H_2O_2 /키토산의 비율이 DA의 저하에 영향을 미치게 되는 것으로 사료된다. 앞의 가정은 시료 30으로부터 명백히 합리화되고 있다. 시료 30에서는 H_2O_2 /키토산의 비율이 0.375로서 시료 25나 시료 28에 비해서 현저히 상승된 결과 DA 저하가 2.61% 정도로 월등히 크게 나타나고 있다.

반면 시료 33에서는 저분자화 반응시간이 7.5시간까지 연장되고 있지만 H_2O_2 /키토산의 비율이 시료 30에 비해서 1/2밖에 되지 않기 때문에 DA 저하정도가 0.97%로서 시료 30의 1/2에도 미치지 못하고 있다.

상기의 여러 실험결과로부터 사전 팽윤과정이 도입되는 경우는 H_2O_2 /키토산의 비율이 낮게 조절되어야만 최종 생성되는 저분자화 키토산들의 DA 안정성이 부여될 수 있다는 점에 주의할 기울여야 할 것으로 판단된다.

시료 25와 시료 28의 비교로부터 사전 팽윤과정이 도입되는 경우는 키토산 150 g에 H_2O_2 15 ml를 가하고 저분자화 반응을 진행시키는 것이 매우 적합한 반응조건임을 알 수 있다. 저분자화 반응시간을 인위적으로 연장시켜서 9시간 동안 저분자화시킨 시료 37에서 DA의 저하가 1.64%에 이르고 있어서 저분자화 반응시간의 과다한 연장도 DA 안정성 측면에서는 바람직하지 않은 것으로 판단된다.

group G의 시료들에서는 시간경과에 따라 DA가 0.57~1.14% 정도 저하된다 할지라도 DA가 95~96% 선으로 유지되고 있기 때문에 고타아세틸화도의 저분자화 키토산 제조에서는 역시 우수한 방법으로 인정되고 있다. 저분자화 키토산들의 시간경과에 따른 DA의 저하는 예상하였던 것만큼 크게 유발되

지 않고 있음이 밝혀졌다. DA 저하의 정도는 저분자화 키토산을 제조하는 방법의 선택여하에 따라서 변화되고 있음이 확실하며 분자량이 극히 낮은 저분자화 키토산들에서 DA 저하의 정도가 커지는 것으로 사료된다. 저분자화 반응온도가 50°C로 높게 적용된 경우에만 1% 이상으로 DA 저하가 유발되며 30°C, 40°C 반응에서는 DA 저하가 거의 수반되지 않고 있다.

특히 유의되어야 할 사항으로서 고분자량 출발 키토산에 대하여 사전 팽윤과정을 도입시켜 저분자화시키는 경우는 저분자화 반응이 매우 촉진되기 때문에 H₂O₂/키토산의 비율을 0.125 정도(키토산 150 g, H₂O₂ 15 ml)로 낮게 유지시켜야만 수득된 저분자화 키토산에서 시간이 경과되어도 DA 저하가 1.0% 이하로 낮게 유지된다.

3.3. 저분자화 키토산의 백도와 시간경과에 따른 백도의 변화

저분자화 반응에 사용되는 출발 키토산의 순도가 높다면 얻어지는 저분자화 키토산의 순도도 당연히 높을 것으로 기대해서는 안된다. 출발 고분자량 키토산의 순도가 높다 할지라도 저분자화 과정에서 여러 부반응이 수반되는데 이러한 부반응물에 의하여 저분자화 키토산의 순도는 저하될 수 있기 때문이다. 키토산의 저분자화에서는 부반응물의 생성을 어떻게 최소화시키느냐가 가장 중요한 문제라고 볼 수 있다.

저분자화 과정에서 생성되는 부반응물은 주로 분자쇄가 과다히 절단되어 분자량이 매우 낮은 저분자 물질로서 갈색을 띄는 경우가 많다. 키토산을 저분자화 시켰을 때 출발 고분자량 키토산보다 백도가 저하되거나 갈색이 짙어진다면 저분자화 반응이 균일하게 일어나지 않았음을 의미하며 평균분자량보다 월등히 분자량이 작은 저분자화 물질이 생성되는 것으로 해석되어야 한다(전동원, 1998).

이렇게 극도로 저분자화된 부반응물의 존재가 저분자화 키토산의 순도에 유해할 만큼 큰 영향을 미치는 것은 아니다. 그러나 아래에 제시되는 바와 같은 2가지 이유로 인하여 매우 바람직하지 않을 뿐만 아니라 더 나아가 불순물로 보아도 무리가 없을 듯하다.

1) 수득된 저분자화 키토산에서 갈변이 수반되었다면 우선 저분자화 반응이 온화하고 균일하게 수반되었다고 볼 수 없다. 저분자화 반응의 컨트롤 실패로 인하여 분자량 분포가 매우 넓고 극도로 분자량이 낮은 저분자 분해물이 다량 생성되었음이 암시되는 것이다.

극도로 분자량이 낮은 갈색의 분해물들은 저분자화 키토산의 평균 분자량에서 크게 벗어나게 되므로 평균 분자량의 분산도에 영향을 미치며 평균 분자량의 정확한 크기 측정을 방해하게 된다.

2) 갈변된 저분자량 분해물들은 시간이 경과함에 따라서 급속한 제2차 분해가 시작되어 일종의 변성물로 변화되기 때문에 저분자화 키토산의 순도에 직접적인 영향을 미치게 된다. 그 한 예로서 분자량이 10,000 이하로 유지되고 있는 저분자 분해물들은 갈색을 띄고 있을 뿐만 아니라 시간이 경과되면서 제2

차 분해가 심각하게 수반되고 있음을 볼 수 있다.

본 연구에서는 수득된 저분자화 키토산들에 대한 백도를 측정함으로써 분자량의 크기 저하에 따라서 어느 정도 갈색이 수반되는지에 대하여 정량적인 측정을 실시하였다.

구체적으로는 각 시료에 대하여 L, a, b 값을 종합하여 WI(White Index)값을 구하여 각 시료들의 갈색성분 유발을 서로 비교하였다. 7개월 경과 후 다시 b값과 WI값의 변화를 측정하여 각 저분자화 키토산 시료들에서 어느 정도 갈변이 유발되는지를 조사하였다. Table 2에 저분자화 키토산이 제조된 직후와 7개월 경과후의 L, a, b, WI 값을 상세히 제시하였다.

저분자화시키는 과정에서 사전 팽윤과정이 도입되지 않은 시료들인 group A~group F를 우선 살펴보기로 하자. 각 group 내에서 시료들은 저분자화 반응온도가 30°C에서 50°C로 상승되어감에 따라 b값이 서서히 증가되고 있어서 저분자화 반응온도가 상승됨에 따라 분자량이 낮아지는 경우 황색이 유발되고 있음을 알 수 있다. group A~group F에서 30°C, 40°C, 45°C, 50°C 반응에서 b값은 각각 5.5, 6.5, 7.1, 8.0 정도로서 반응온도의 상승에 비례하여 b값이 서서히 상승되고 있음을 볼 수 있다.

그러나 group A~group F에서 모든 저분자화 키토산들의 WI값은 90을 전후하여 거의 동일하게 유지되고 있다. WI값이 90 정도로 나타나고 있는 저분자화 키토산들은 육안으로 판별할 때 거의 백색으로 구분되어진다.

사전 팽윤과정이 도입되었던 group G~group I에서는 group A~group F의 저분자화 키토산에 비해서 현저히 b값이 상승되고 있음을 볼 수 있다. group G~group I에서는 b값이 11~12.70 범위를 유지하고 있어 group A~group F의 시료들에 비해서 b값이 3 정도 상승되고 있다. 그러나 육안으로 보기에 는 차이를 감지하기 어렵다. WI값도 85~89 정도로서 group A~group F의 시료에 비해서 4~5 정도 낮아지고 있다. group A~group F에서 50°C에서 저분자화가 이루어진 시료 4, 8, 12, 16, 20, 24에서의 b값은 각각 9.03, 7.90, 8.53, 8.33, 8.10, 9.03이나 group G~group I에서는 b값이 11~12.70 범위로 나타나고 있어 황색이 좀더 강하게 유발되고 있다.

group G와 group I에서 b값이 강하게 나타나며 WI값도 저하되는 근본원인은 출발 고분자량 키토산에서 사전 팽윤과정이 도입되었기 때문으로 추정된다. Table 3에는 수득된 저분자화 키토산들에 대하여 7개월 경과 후 b값과 WI값의 저하율을 계산하여 제시하였다. H₂O₂가 소량 첨가되어 분자량의 크기가 10만 이상으로 유지되는 저분자화 키토산이 수득된 group A에서는 b값의 증감율이 100% 이하로 나타나고 있으나 group B에서 group C, group D로 갈수록(H₂O₂가 과량 첨가되어 분자량이 낮은 저분자화 키토산이 수득되는 경우) b값의 증감율 자체도 상승되고 있음을 볼 수 있다.

특히 group D에서는 저분자화 반응온도에 관계없이 b값의 증감율이 140%를 넘어서고 있다. H₂O₂가 과량 첨가되어 제조된 저분자화 키토산들은 시간 경과에 따라서 황변의 정도가 심

Table 2. The change of L*, a*, b* of prepared LMWC with different reaction conditions

Sample group	Sample No.	Initial				After 7 months			
		L*	a*	b*	WI	L*	a*	b*	WI
A	1	92.70	-1.20	6.40	90.21	91.50	-0.73	10.50	86.47
	2	92.40	-1.63	7.30	89.33	91.20	-1.13	13.56	83.79
	3	93.26	-1.86	8.16	89.25	91.00	-1.13	15.40	82.12
	4	93.23	-2.03	9.03	88.53	90.40	1.20	17.06	80.38
B	5	93.56	-1.13	5.36	91.54	91.86	-0.66	10.36	86.81
	6	93.76	-1.60	6.43	90.89	90.43	-0.93	14.50	82.60
	7	93.93	-1.86	7.13	90.45	90.80	-1.20	14.96	82.39
	8	94.26	-2.00	7.90	90.03	89.96	-1.03	17.03	80.20
C	9	93.93	-1.10	5.86	91.49	91.63	-0.76	11.20	85.99
	10	93.36	-1.76	6.96	90.22	90.63	-0.53	16.13	81.33
	12	93.43	-2.23	8.53	89.00	89.56	-0.90	18.96	78.33
D	13	98.83	-1.06	5.63	91.58	91.00	-0.80	11.36	85.48
	14	93.43	-1.56	6.36	90.72	90.90	-1.06	15.46	82.02
	15	93.60	-1.80	7.06	90.30	89.83	-1.03	17.33	79.87
	16	94.00	-2.20	8.33	89.50	89.13	-0.40	20.20	77.05
E	17	93.70	-1.10	5.60	91.49	91.46	-0.63	10.13	86.73
	18	94.23	-1.46	6.30	91.33	91.73	-0.93	13.00	84.56
	19	94.70	-1.70	7.10	90.97	91.03	-1.16	14.53	82.88
	20	94.63	-1.90	8.10	90.09	90.20	0.96	16.80	80.52
F	21	92.96	-1.06	6.40	90.42	90.33	-0.50	9.53	86.41
	22	93.56	-1.46	7.00	90.37	90.76	-1.00	12.00	84.82
	23	93.73	-1.80	7.63	89.96	90.33	-1.26	13.46	83.37
	24	93.26	-1.93	9.03	88.56	90.00	-1.23	15.40	81.59
G	25	93.85	-2.26	12.70	85.71	89.90	-0.03	19.66	77.89
	26	93.83	-2.30	13.03	85.40	89.40	-0.06	20.03	77.33
	28	92.76	-1.63	10.33	87.28	90.86	0.04	16.46	81.16
	29	93.36	-2.30	12.50	85.66	90.06	-0.06	19.76	77.87
	30	94.83	-1.93	9.53	88.98	90.23	-0.06	18.56	79.02
H	31	94.70	-2.06	11.36	87.29	89.60	0.06	20.03	77.42
	32	94.76	-2.00	11.63	87.08	90.40	0.03	19.06	78.65
	33	94.33	-2.16	11.66	86.85	88.66	0.36	20.66	76.42
	34	91.86	-1.93	9.23	87.54	90.20	-0.03	17.13	80.26
I	35	93.03	-2.10	11.23	86.61	89.83	0.50	19.50	78.00
	36	92.60	-1.93	11.30	86.35	89.80	0.60	19.50	77.98
	37	92.70	-2.10	10.93	86.68	89.50	1.03	20.70	76.76

각하다는 사실이 증명되고 있다. 반면 group G~group I에서는 b값의 증감율이 대략 50~80% 범위로 낮게 유지되고 있어서 group A~group F의 시료들에 비해서 황변의 정도가 매우 낮은 것으로 평가된다.

사전 팽윤처리가 도입되지 않고 저분자화가 이루어진 group A~group F의 저분자화 키토산들은 제조직후에는 황색을 띠는 정도가 낮고 WI값이 커서 백도도 우수하지만 시간이 경과되면 황변의 정도가 심하고 백도도 크게 저하된다.

반면 사전 팽윤처리가 도입되어 저분자화가 이루어진 group G~group I의 저분자화 키토산들은 제조직후에는 황색을 띠는 정도가 크고 WI값도 낮지만 시간경과에 따른 변화는 오히려 크지 않은 것으로 밝혀지고 있다. 결과적으로 시간경과에 따른

저분자화 키토산들의 외관 안정도는 사전 팽윤처리가 도입되어 저분자화된 키토산들이 우수하다고 말할 수 있다.

사전 팽윤처리가 도입되어 저분자화 반응이 이루어진 group G~group I의 저분자화 키토산들은 저분자화 반응 시 균일한 저분자화 반응이 수반되었던 반면 사전 팽윤처리가 이루어지지 않고 저분자화 반응이 이루어진 group A~group F의 저분자화 키토산(특히 50°C에서 저분자화가 이루어진 시료 4, 8, 12, 16, 20, 24)들은 불균일한 상태의 저분자화 반응이 이루어진 것으로 예측되며 그 결과 시간경과에 따라서 변화의 정도도 커지는 것으로 짐작된다. 시간경과에 따른 외관의 안정도 측면에서 볼 때 저분자화시키기 전 사전 팽윤과정을 도입시키는 것이 유리한 것으로 사료된다.

Table 3. The change of White Index(WI) of LMWC with different reaction conditions

Sample group	Sample No.	Initial		After 7 months		Percent increase in b [*] (%)	Percent decrease in WI(%)
		b [*]	WI	b [*]	WI		
A	1	6.40	90.21	10.50	86.47	+ 64.06	- 4.14
	2	7.30	89.33	13.56	83.79	+ 85.75	- 6.82
	3	8.16	89.25	15.40	82.12	+ 88.72	- 7.98
	4	9.03	88.53	17.06	80.38	+ 88.92	- 9.20
B	5	5.36	91.54	10.36	86.81	+ 93.28	- 5.16
	6	6.43	90.89	14.50	82.60	+ 125.50	- 9.12
	7	7.13	90.45	14.96	82.39	+ 109.81	- 8.91
	8	7.90	90.03	17.03	80.20	+ 115.56	- 10.91
C	9	5.86	91.49	11.20	85.99	+ 91.12	- 6.01
	10	6.96	90.22	16.13	81.33	+ 131.75	- 9.85
	12	8.53	89.00	18.96	78.33	+ 122.27	- 11.98
D	13	5.63	91.58	11.36	85.48	+ 101.77	- 6.66
	14	6.36	90.72	15.46	82.02	+ 143.03	- 9.85
	15	7.06	90.30	17.33	79.87	+ 145.46	- 11.55
	16	8.33	89.50	20.20	77.05	+ 142.49	- 13.91
E	17	5.60	91.49	10.13	86.73	+ 80.89	- 5.20
	18	6.30	91.33	13.00	84.56	+ 106.34	- 7.41
	19	7.10	90.97	14.53	82.88	+ 104.64	- 8.89
	20	8.10	90.09	16.80	80.52	+ 107.40	- 10.62
F	21	6.40	90.42	9.53	86.41	+ 48.90	- 4.43
	22	7.00	90.37	12.00	84.82	+ 71.42	- 6.14
	23	7.63	89.96	13.46	83.37	+ 76.40	- 7.32
	24	9.03	88.56	15.40	81.59	+ 70.54	- 7.87
G	25	12.70	85.71	19.66	77.89	+ 54.80	- 9.12
	26	13.03	85.40	20.03	77.33	+ 53.72	- 9.44
	28	10.33	87.28	16.46	81.16	+ 59.34	- 7.01
	29	12.50	85.66	19.76	77.87	+ 58.08	- 9.09
	30	9.53	88.98	18.56	79.02	+ 94.75	- 11.19
H	31	9.36	87.29	20.03	77.42	+ 113.99	- 11.30
	32	11.63	87.08	19.06	78.65	+ 63.88	- 9.68
	33	11.66	86.85	20.66	76.42	+ 77.18	- 12.00
	34	9.23	87.54	17.13	80.26	+ 85.59	- 8.31
I	35	11.23	86.61	19.50	78.00	+ 73.64	- 9.94
	36	11.30	86.35	19.50	77.98	+ 72.56	- 9.69
	37	10.93	86.68	20.70	76.76	+ 89.38	- 11.44

The difference of b^{*} or WI between the prepared LMWC and 7 months aged LMWC

4. 결 론

본 연구에서는 고분자량의 출발 키토산을 H₂O₂로 저분자화 시켜서 얻어지는 저분자화 키토산의 탈아세틸화도를 측정하였다. 저분자화 반응조건에 따라서 탈아세틸화도가 서로 다른 저분자 키토산을 얻었다.

저분자화 키토산의 시간경과에 따른 탈아세틸화도의 변화와 백도의 저하 정도를 측정하였으며 저분자화 반응조건과 탈아세틸화도 저하 상호관계를 정량적으로 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 키토산의 저분자화 반응은 H₂O₂의 첨가량에 의하여 좌우되기보다는 주로 반응온도에 의하여 크게 영향을 받았다. 저분자화 반응이 30°C로 낮게 유지되는 경우는 H₂O₂의 첨가량에

관계없이 DA의 저하가 1% 미만으로 유지되기 때문에 항상 DA 95% 이상의 저분자화 키토산이 얻어졌다. 그러나 H₂O₂의 첨가량이 20 ml를 넘어서게 되고 반응온도가 50°C로 유지되면 DA가 4%까지 저하되었다.

2. 저분자화 반응조건이 50°C로 상승되면 H₂O₂의 첨가량보다는 저분자화 반응시간이 DA의 저하에 크게 영향을 미쳤다. 저분자화 반응시간을 6.5시간 이상으로 연장시키지 않는 것이 DA의 저하를 최소화시킬 수 있다. 50°C의 고온에서 저분자화가 진행된다 할지라도 H₂O₂가 20 ml까지 첨가되는 경우에는 DA 저하가 수반되지 않았다.

3. H₂O₂/키토산의 비율을 축소시키고(예로서 키토산 100 g, H₂O₂의 첨가량 15 ml, 반응시간 6시간 내의, 반응온도 50°C) 출발 고분자량 키토산을 사전에 팽윤시키는 반응조건을 도입하

면 DA가 저하되지 않는 저분자량 키토산의 수득이 가능하였다.

4. 저분자화 반응온도가 50°C로 높게 적용된 경우에만 1% 이상으로 DA 저하가 유발되며 30°C, 40°C 반응에서는 DA 저하가 거의 유발되지 않았다.

5. 사전 팽윤과정을 도입시켜 저분자화시키는 경우에는 저분자화 반응이 매우 촉진되기 때문에 H₂O₂/키토산의 비율을 0.125 정도(키토산 150 g, H₂O₂ 15 ml)로 낮게 유지시켜 저분자화 시켰을 때 얻어지는 저분자화 키토산은 시간이 경과되어도 DA 저하가 1.0% 이하로 유지되었다.

6. 시간경과에 따른 저분자화 키토산들의 탈아세틸화도 저하율은 예상하였던 만큼 크지 않았으며 7개월 경과 시 대략 0.1~1.0% 정도로 낮게 유지되었다.

7. 저분자화 반응온도가 상승되거나 H₂O₂가 과량 첨가되어 분자량이 낮아지는 경우에는 시간경과에 따라 황색 유발의 정도가 커졌다.

사전 팽윤과정이 도입되어 저분자화 반응이 이루어진 저분자화 키토산은 제조직후 황변의 정도가 비교적 크고 백도도 낮은 편이지만 시간경과에 따른 백도변화는 오히려 낮게 나타나고 있다. 반면 사전 팽윤과정이 도입되지 않고 제조된 저분자화 키토산들은 제조직후 황변의 정도가 작고 백도도 우수한 편이지만 시간경과에 따라서 변색의 정도가 심하였다.

참고문헌

- 고혜리 (2002) Sodium nitrate에 의한 키토산의 저분자화. 이화여자대학교 대학원 석사학위논문.
- 김신희·김종준·전동원 (1995) 키토산으로 처리한 면직물의 태의 변화에 관한 연구. *한국섬유공학회지*, **32**(8), 782-789.
- 김종준·전동원·홍주석 (1995) 섬유가공 및 관련분야에서 키토산 응용성에 대한 제안. *한국섬유공학회지*, **32**(8), 705-712.
- 안선영 (2002) 저분자화 키토산, 키토산 올리고당, 수용성 키토산의 항균성 연구. 이화여자대학교 대학원 박사학위논문.
- 전동원 (1998) 생물의학 등급의 저분자량 키토산의 제조방법. Kr **159**, 971.
- 전동원 (1998) 생물의학 등급의 저분자량 키토산의 제조방법. Kr **159**, 972.
- 키토산/키토산 연구회 (1995) "키토산/키토산 Handbook". 일본 키토산/키토산 연구회, pp. 302-306.
- 栗田工業株式會社 (1992) 콜레스테롤 저하제. JP 平4-108734.
- 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.
- Muzzarelli R.A.A (1976) "Chitin". Pergamon Press, London, pp.87-92.
- Peniston et al. (1975) Process for depolymerization of chitosan. U. S. Patent, 3,922,260.

(2003년 4월 10일 접수)