

카르복시 메틸 키틴 섬유질의 특성과 키토산 제조에 관한 연구

의상만, 이천우, 최종정*, 김 광
동아대학교 화학공학과
*경남전문대학 공업화학과

Study on Properties of Carboxy Methyl Chitin Fiber and Preparation of Chitosan

Lee Sang Man, Lee Cheon Woo, Choi Jong Jueng*, Kim Kwang
Department of Chemical Engineering, Dong-A University
*Department of Industrial Chemistry, Kyung-Nam Junior College

서론

최근 주목받고 있는 소재의 하나인 키틴질(키틴 및 키토산의 총칭)은 자연계에 셀룰로오스 다음으로 다량으로 존재하는 천연자원이다. 키틴은 게, 새우 등의 갑각류, 곤충류, 버섯류 및 각종 사상균류에 주로 포함되어 있어 오래전부터 우리들과 연관이 깊은 다당류이다. 키토산은 키틴의 N-탈아세틸화물이며 곰팡이의 세포벽에 포함되어 있는 천연물의 하나라고 할 수 있지만 일반적으로는 키틴을 탈아세틸화하여 만들어진다.¹⁾

키틴은 2-아세트아미드-2-디옥시-D-글루코오스가 β -(1 \rightarrow 4) 결합한 호모다당이고, 글루코사민기가 5000이상 결합한 고분자로 분자량은 100만 정도이다. 키토산은 2-아미노-디옥시-D-글루코오스가 역시 β -(1 \rightarrow 4) 결합한 호모다당으로 분자량은 키틴보다 약간 낮다.

키틴이 구조적으로 셀룰로오스와 유사하지만 분자 내부와 분자 상호간의 강한 결정구조 때문에 몇몇 강산(메탄술폰산, 술폰산, 포름산 등)을 제외하고는 대부분의 용매에 녹지 않는다.²⁾ 이러한 단점을 극복하기 위해 모노클로로초산을 알칼리 조건하에서 반응시키면 수용성인 카르복시메틸 키틴 (CM-키틴)유도체를 얻을 수 있다.³⁾ 구조적으로 유사한 셀룰로오스가 넓은 분야에 이용되는 것에 반해 키틴, 키토산의 이용은 아주 적어서 그 수용성 유도체를 통한 산업적 이용이 관심을 모으고 있고 의용재료, 의약, 화장품, 섬유, 식품에의 응용, 향균·항곰팡이제, 분리막 및 폐수처리응집제 등 여러 분야에서 활발한 연구가 행해지고 있다.⁴⁾⁻⁶⁾

Wu와 Bough에 의하면 100°C, 50% 수산화나트륨 용액에서 알칼리처리를 1시간하면 70% 탈아세틸화도의 제품을 얻을 수 있는데 계속해서 5시간 반응을 하더라도 80%까지만 이른다. 계속되는 알칼리 처리는 현저하게 탈아세틸화도를 높이지는 못하고 단지 분자사슬의 저해만 가져올 따름이다.⁷⁾ 따라서 통상적인 방법으로 분자사슬의 저해를 감수하지 않고 90% 이상의 탈아세틸화도를 가진 키토산을 제조하기는 어렵다. 본 연구에서는 분자사슬의 저해가 없는 탈아세틸화도가 거의 92%인 키토산을, 단절적인 방법과 연속적인 방법으로 제조하여 비교·검토하고, 실용화가 용이한 수용성 CM-키틴 섬유질(CM-Chitin Fiber)의 제법과 그 특성을 밝히고자 한다.

실험 재료 및 방법

1. 키틴 제조^{8,9)}

수산물 폐기물인 계의 등껍질 부분을 선취하여 Ball Mill을 180~300 μ m로 하여, 2% 과망간산칼륨(KMnO₄)으로 실온에서 8시간 침적시킨 뒤 1% 옥살산에서 과망간산칼륨과 이산화망간(MnO₂)를 제거한다. 물로 중성까지 씻은 후 2N 염산으로 실온에서 하루동안 석회질과 기타 무기물을 제거하였다. 원심분리를 하고 1N 수산화나트륨 수용액으로 100 $^{\circ}$ C에서 12시간씩 3번 처리하여 단백질과 불용분을 추출·제거하였다. 다음으로 증류수, 에탄올, 에테르로 씻은 뒤 동결 건조시켜 정제된 키틴을 얻었다.

2. 알칼리 키틴의 제조¹⁰⁾

정제된 키틴 분말을 10% 또는 40% 수산화나트륨 수용액에서 115~125 $^{\circ}$ C 온도하에서 1~4 시간 반응시킨다. 원심분리를 하여, 0.2% SDS(Sodium Dodecyl Sulfate)를 가한 40% 수산화나트륨 수용액에 넣고 4 $^{\circ}$ C에서 숙성시킨 뒤, -20 $^{\circ}$ C에서 얼려 알칼리 키틴을 얻는다.

3. CM-키틴 섬유질 제조¹⁰⁾

얻어진 알칼리 키틴을 이소프로필 알콜에 모노클로로 초산을 넣어 저온하에서 카르복시메틸화를 행한다. 이 점성있는 용액을 중성화시킨 다음 아세톤 처리를 하여 백색의 키틴 섬유질을 얻는다. 이 키틴 섬유질을 에탄올로 씻어주면 최종제품을 얻을 수 있다.

4. 고-탈아세틸화 키토산의 제조⁴⁾

키틴 분말을 47% 수산화나트륨 수용액에서 혐기적으로 60 $^{\circ}$ C에서 기계적 교반을 하며 2시간 반응시킨다. 그 뒤 약 80 $^{\circ}$ C의 증류수로 중성이 될 때까지 감압 여과장치를 이용하여 씻어 준다. 다시 알칼리 처리와 증류수 세척을 여러번 반복하여 거의 92% 탈아세틸화된 키토산을 얻는다.

5. 탈아세틸화도의 결정

탈아세틸화도의 해석을 위해서는 콜로이드 적정방법을 사용하여 키토산에 있어서 잔존 아미노기의 농도로서 결정하였고,¹¹⁾ 또한 아세틸 함량은 IR Spectrophotometer에 의해서 결정하였다.²⁾ IR 분석을 위해 IR Spectrophotometer (PERKIN-ELMER 1330, USA)를 이용했다.

Table. 1 Deacetylation of obtained Chitosan product

Sample Name	Reaction Time	Deacetylation(%)	Insoluble Part
D - 1	1	78	Trace
D - 2	2	86	.
D - 3	3	92	.
D' - 1	4	82	Trace

D denote reaction temperature of 115~125 $^{\circ}$ C, and the number after these means times of alkali treatment. The prime means continuous treatment.

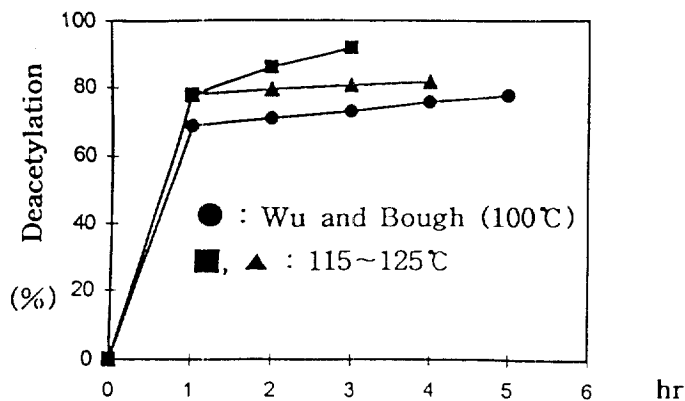


Fig. 1 Progress of deacetylation of chitin by alkali treatment.

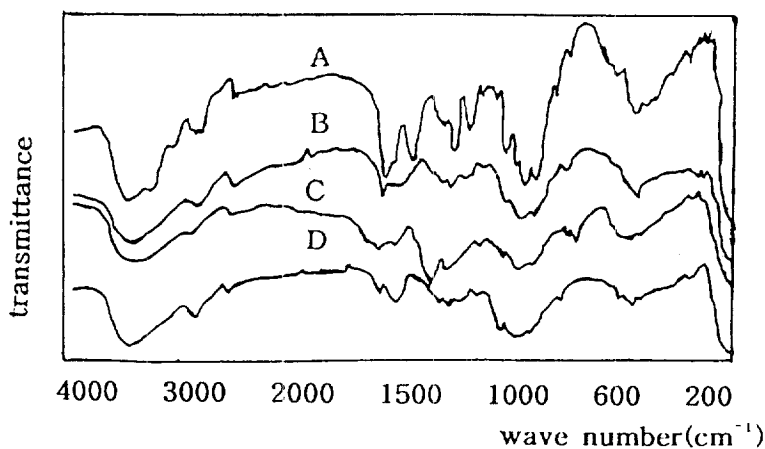


Fig. 2 IR spectra which are measured for deacetylation on the reaction time : (A) chitin, (B) chitin after 1hr treatment, (C) chitin after 2hr treatment, (D) chitin after 3hr treatment

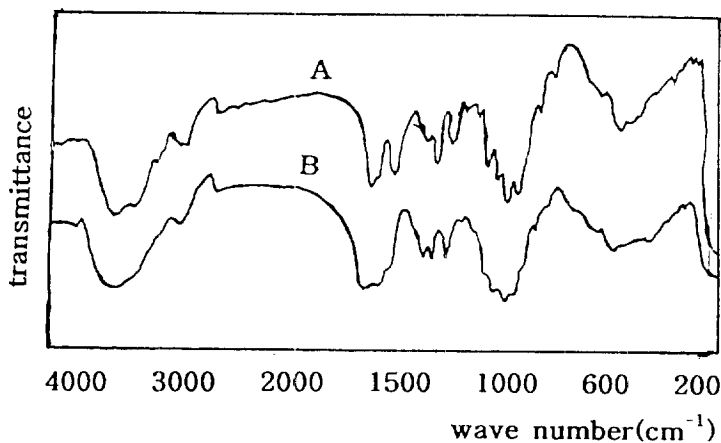


Fig. 3 IR spectra for carboxymethylation : (A) chitin, (B) carboxymethyl chitin

결과 및 고찰

연속 공정 대신에 중간 생성물의 증류수 세척에 의해 알칼리 처리시킴으로서 효과적인 탈아세틸화 키토산을 제조할 수 있다. 탈아세틸화된 키토산을 제조하기 위해서는 알칼리 처리에 따른 가는 섬유질 조각으로 변화시켜 중간생성물을 얻을 수 있다. 단절적인 알칼리 처리 공정에서 92%의 탈아세틸화도를 가진 키토산 제품을 쉽게 얻을 수 있다.

Table. 1에서 보인바와 같이 탈아세틸화의 공정은 115~125°C에서 단절적 또는 연속적으로 처리하였다.

증류수 세척 과정없이 Fig. 1에서 표시된 바와 같이 115~125°C에서 연속적으로 처리된 탈아세틸화는 1시간후에 78%이고, 4시간 처리시간 연장시켜도 그 효과는 4% 증가에 불과하였다. 처음 1시간후 탈아세틸화는 Wu와 Bough에 보고된 결과와 유사하였으나 중간생성물을 매시간마다 증류수로 세척한 단절적 처리과정에서의 탈아세틸화는 3시간 반응시간 동안에서 거의 92%에 도달하였다. 탈아세틸화 공정은 D-2에서 탈아세틸화의 진행이 6%를 보였고, D'-1은 변화의 효과가 크지 않았다. 그러므로 연속적인 알칼리 처리 방법보다는 증류수로 세척한 후 알칼리 처리과정을 반복하는 횟수에 따라서 탈아세틸화도를 높일 수 있음을 알 수 있었다. 그리고 탈아세틸화된 키토산 제조를 위한 알칼리 처리시간은 115~125°C에서 5시간 미만이면 충분한 결과를 얻을 수 있었다.

Fig. 2는 115~125°C, 알칼리 수용액하에서 반응시간에 따른 키틴의 탈아세틸화도를 표시하였는데 탈아세틸화도의 차이를 갖는 키토산 시료의 IR Spectra를 나타내고 있다. 키틴의 $-NHC=O$ 기는 1655cm^{-1} 에서 탈아세틸화되어 $-NH_2$ 기를 갖는 키토산이 되므로 (A)에 비하여 (B), (C), (D)순으로 Spectrum Peak의 강도가 완만하게 약해짐을 알 수 있고 따라서 $-NH_2$ 기가 증가되어 탈아세틸화가 높음을 알 수 있다.

Fig. 3에서는 키틴과 그 유도체인 CM 키틴의 IR spectra를 나타내었는데 탈아세틸화도는 45~55% 정도로 나타난다. 1070cm^{-1} 에서는 카르복시메틸화로 인해 당의 6-위의 $-OH$ 기의 투과율이 감소됨을 볼 수 있다.

참고문헌

1. 平野茂博. 化學, 43, 3, 155 (1988).
2. S. Tokura, N. Nishi, A. Tsutsumi, and O. Somorin, Polym. J., 15, 6, 485 (1983).
3. M. Izume, Bio Industry, 6, 7, 557 (1989).
4. S. MiMa, M. Miya, R. Iwamoto, and S. Yoshikawa, J. Appl. Polym. Sci., 28, 1909 (1983).
5. 古賀大三, 纖維と工業, 46, 12, 581 (1990).
6. 系山光起, 藤井崇利, 月刊 フードケミカル, 12, 49 (1991).
7. A. C. M. Wu and W. A. Bough, in Proceedings of the First International Conference of Chitin/Chitosan, R. A. A. Muzzarelli and E. R. Pariser, Eds. MIT, Cambridge, Mass., 88 (1978).
8. L. R. Berger, D. M. Reynolds, Biochi. et Biophi. Acta., 29, 522 (1958).
9. R. H. Hackman, Austr. J. Biol. Sci., 7, 168 (1954).
10. S. Tokura, S. Nishimura, N. Nishi, Polym. J., 15, 8, 597 (1983).
11. H. Terayama, J. Polym. Sci., 8, 243 (1952).
12. M. Miya, R. Iwamoto, S. Yoshikawa, S. MiMa, Int. J. Biol. Macromol., 2, 323 (1980).