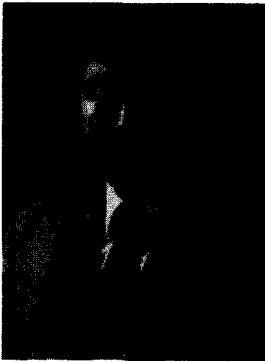


# Chitin/Chitosan 유도체의 구조, 분해효소, 이용 및 주류산업에의 활용



이 용 현

<경북대 유전공학과 교수>

정 의 준

<경북대 유전공학과 이학석사>

■ 目 次 ■

- I. 서 론
- II. Chitin 및 유도체의 물리화학적 구조
- III. Chitinolytic 효소 및 응용
- IV. Chitin/Chitosan 및 그 유도체의 활용
- V. 주류산업과 Chitin/Chitosan 관련 물질
- VI. 결 론

## I. 서 론

Chitin은 자연계에 섬유소 다음으로 풍부하게 존재하는 재생 biomass 자원이며 매년  $1 \times 10^9$ 톤 정도가 생합성되고 있다. 최근 선진국에서는 이와 같은 풍부한 chitin을 활용하기 위한 연구가 활발히 진행되어 식품, 의약품, 화장품등 여러 분야에서 활용되고 있다. 국내에서는 어패류등의 처리 산물인 chitin이 자원으로 활용되지 못하고 폐기되거나 일본으로 수출되고 있다. 따라서 자원활용과 환경오염 처리 차원에서 chitin과 각종 유도체의 제조 및 응용에 관한 연구가 제고되어야 할 것이다.

본 논문에서는 먼저 chitin의 구조와 물성, chitin 유도체의 제조, chitin 분해에 관련되는 효소 및 효소반응, chitin 및 그 유도체들의 응용분야, 그리고 끝으로 chitin과 그 유도체의 주류산업에의 이용 전망에 관하여 기술코져 한다.

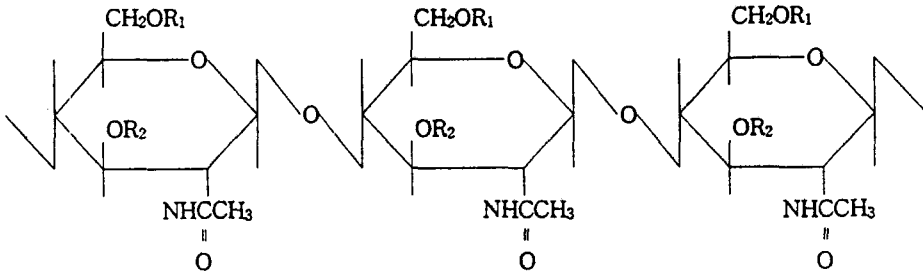
## II. Chitin 및 유도체의 물리화학적 구조

Chitin은 1811년 Braconnot에 의해 처음으로 보고되었으며[1], 갑각류나 곤충의 껍질, 연체동물의 기관, 균류의 세포벽, 식물세포의 벽등에 존재하며, 게껍질의 70%, 곤충류 껍질의 30-60%, 연체동물 표피 중량의 40% 전후를 이루고 있다[2]. [그림 1]과 같이 N-acetylglucosamine (GlcNAc)이  $\beta$ -1, 4 결합된 중합체이며, 무기염인 탄산칼슘, 단백질, 카로틴과 같은 색소들과 복합체로 존재한다.

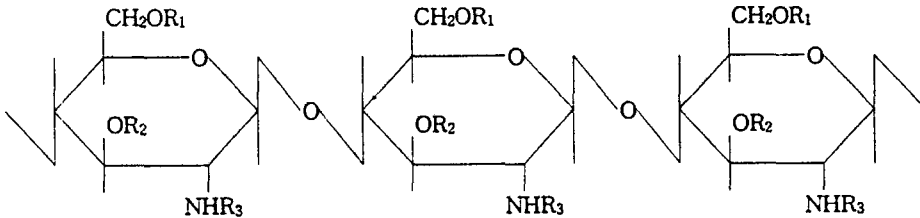
또한 분자 사슬의 배열 양상에 따라  $\alpha$ ,  $\beta$  그리고  $\gamma$ -chitin형 결정구조로 존재하며[3-5],  $\alpha$ -chitin은 anti-parallel한 형태로 분자쇄가 배열되어 있어 구조가 치밀하며 화학약품에 매우 안정하고 물에 거의 팽윤되지 않는다.  $\beta$ -chitin은 분자쇄가 parallel하게 연결되어 있어 불분자가 격자

사이로 쉽게 침투할 수 있는 hydrated crystal을 이루고 있다. 또한,  $\gamma$ -chitin은 하나의 사슬과 다른 두개의 사슬이 서로 반대 방향으로 배열되어 있

어 lithium thiocyanate 등으로 처리하면  $\alpha$ -chitin으로 전환되는 불안정한 형태를 이루고 있다.



$R_1 : H$	$R_2 : H$	Chitin
$R_1 : H : -CH_2COOH$ 75% : 25%	$R_2 : H$	25-CM-Chitin
44% : 56%	H	56-CM-Chitin
20% : 80%	H	80-CM-Chitin
$R_1 R_2 : H : -CH_2COOH$ 80% : 120%	$R_2 : H$	120-CM-Chitin
$R_1 : -COCH_3$	$R_2 : H$	Acetyl-Chitin
$R_1 : -CH_2CH_2OH$	$R_2 : H$	Hydroxyethyl(HE)-Chitin
$R_1 : -CH_2CH(OH)CH_2OH$	$R_2 : H$	Dihydroxypropyl(DHP)-Chitin
$R_1 : PO_3H_2$	$R_2 : H$	Phosphoryl(P)-Chitin
$R_1 : SO_3H$	$R_2 : H$	Sulfonyl(S)-Chitin



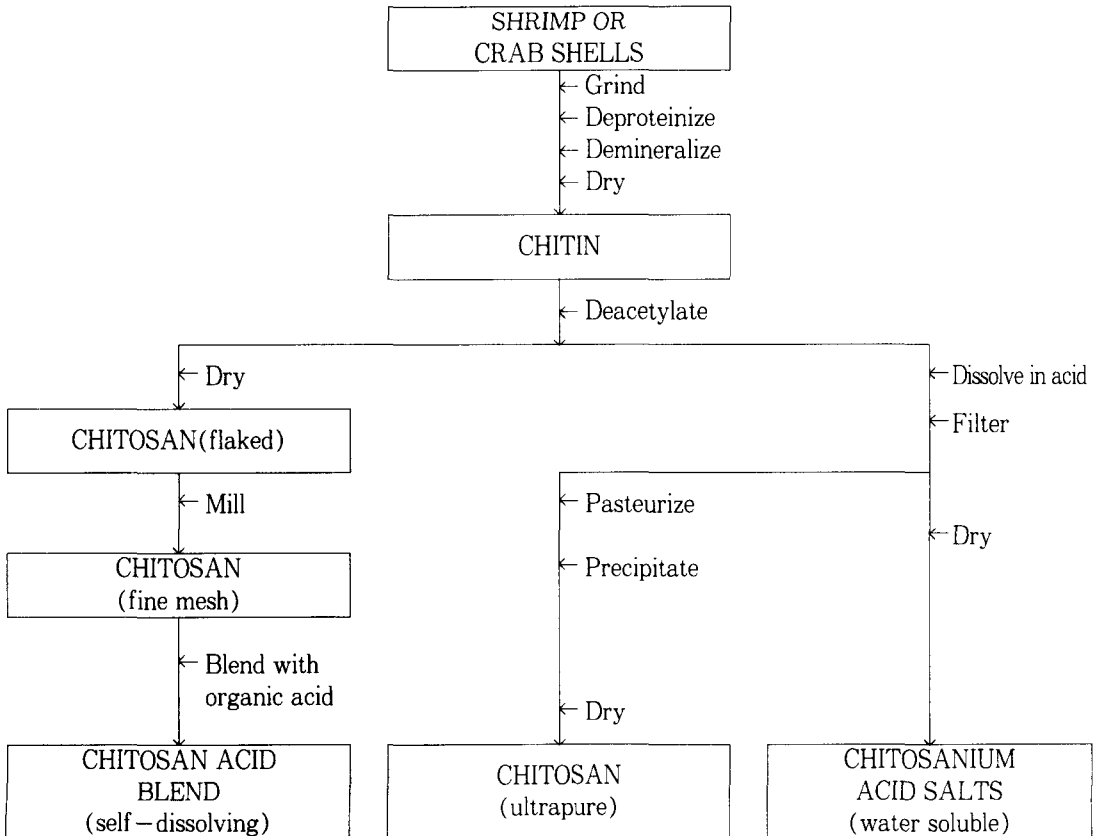
$R_1 : H$	$R_2 : H$	$R_3 : H$	Chitosan(DAC-100)
$R_1 : -CH_2CH(OH)CH_2OH$	$R_2 : H$	$R_3 : H$	DHP-Chitosan
$R_1 : -CH_2COOH$	$R_2 : H$	$R_3 : H$	CM-Chitosan
$R_1 : H$	$R_2 : H$	$R_3 : COCH_3 ; 70%$	30% deacetylated Chitin
		H ; 30%	(DAC-30)
$R_1 : H$	$R_2 : H$	$R_3 : COCH_3 ; 30%$	70% deacetylated Chitin
		H ; 70%	(DAC-70)
$R_1 : -CH_2COOH ; 56%$	$R_2 : H$	$R_3 : COCH_3 ; 30%$	CM-DAC-70
H ; 44%		H ; 70%	
$R_1 : -CH_2COOH ; 56%$	$R_2 : SO_3H ; 20%$	$R_3 : COCH_3 ; 30%$	S-CM-DAC-70
$SO_3H ; 44%$	H ; 80%	$SO_3H ; 70%$	

[그림 1] Chemical structures of the chitin and chitosan derivatives

[그림 1]은 chitin, chitin 유도체, chitosan, 그리고 chitosan 유도체의 분자구조를 나타내고 있다 [6]. Chitin 유도체들은 chitin의 기본 구조인 GlcNAc 잔기의 6번 탄소에 carboxymethyl-, acetyl-, hydroxyethyl-, dihydroxypropyl-, phosphoryl-, 또는 sulfonyl기등과 같은 functional기를 붙이거나 또는 GlcNAc 잔기의 3번 탄소에 hydroxyl기를 치환하여 얻어진다. 또한 chitosan 유도체는 chitosan의 GlcNAc의 2번 탄소에 결합된 acetoamino기의 acetyl기 잔존 비율을 변화 시키거나 또는 GlcNAc 잔기의 3번 탄소의 hydroxyl기를 치환함으로써 얻어진다.

[그림 2]는 새우와 게 껍질을 원료로 chitin과 chitosan을 제조하는 과정을 나타내고 있다. 먼저

원료를 NaOH로 처리하여 단백질을 제거하고, 다시 HCl로 처리하여  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaHPO}_4$ 등과 같은 염류를 제거한 후 건조시켜 순수한 chitin을 얻는다. 이를 다시 고농도 NaOH로 처리 N-acetyl 결합을 가수분해하여 acetyl기를 제거한 후, 세척과 건조과정을 거쳐 flaked chitosan 또는 분쇄된 fine mesh powder상태의 chitosan이 얻어진다. 또한 chitosan powder에 adipic acid와 같은 유기산을 혼합하여 chitosan acid 혼합물을 얻을 수도 있다. 또한 chitosan을 acetic acid등의 산에 녹인 후 여과과정을 거쳐 불순물을 제거하고 건조시켜 수용성인 chitosan acid salts을 얻을 수 있고, 저온살균 과정, 침전 및 건조 과정을 거쳐 고순도의 chitosan을 얻을 수 있다[7].



[그림 2]

Manufacturing process of chitin and chitosan.

위와 같이 얻어진 chitin과 chitosan은 고밀도의 양전하를 띤 선형의 polyelectrolyte 구조를 이루며, 산성 pH에서 음전하를 띤 단백질, 음이온 다당류, 그리고 핵산과 같은 각종 기능성 물질과 강하게 결합할 수 있는 물성을 갖게 된다. 뿐만아니라 음전하를 띤 mucopolysaccharides와 단백질로 구성된 머리카락, 피부와 같은 천연 중합체에 접착할 수 있는 우수한 응집력을 갖게되며, 또한 은, 카드뮴, 수은, 납, 니켈, 크롬등과 같은 중금속과도 chelation 결합을 이룰 수 있다[5]. 또한 생체 의학적인 측면에서는 무독성과 생분해성이라는 특징을 갖게된다.

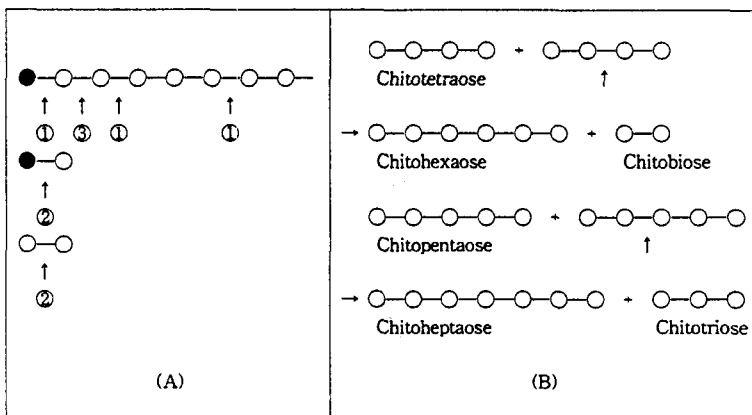
### III. Chitinolytic 효소 및 응용

#### 3.1. Chitinolytic 효소

Chitin 분해효소인 chitinase는 1911년 Bernald에 의해 처음 보고되었고[8], 1960년대에 Jeuniaux등[9]에 의해 균주의 분리 및 chitinase의 분리정제가 이루어져 관심의 대상이 되었다. 또한 Carroad와 Tom[10, 11] 및 Cosio등[12]은 계와

새우 껍질에 함유되어 있는 chitin을 chitinase로 분해하여 SCP를 생산코져 시도하였으며, Yabuki와 Kasai[13]등은 chitinase의 곰팡이 세포벽 분해능을 이용하여 protoplast 제조에 활용하였다.

Chitin과 chitosan 관련 효소는 1) endo형 chitinase(EC 3.2.1.14), 2) N - acetyl glucosaminidase(or called chitobiase, EC 3.2.1.30), 그리고 1988년에 이르러 Robbins등에 의해 보고된 3) exo형 chitinase로 크게 분류된다[14]. Endo형 chitinase는 chitin 및 chitodextrin의 N-acetyl-β-1,4-glucosamine 결합을 무작위로, N-acetyl glucosaminidase는 chitobiose를 단량체인 N-acetyl glucosamine으로, 그리고 exo형 chitinase는 chitin 사슬의 비환원성 말단으로부터 이당체인 diacetylchitobiose 혹은 그 이상의 단위체를 절단하는 기작을 갖고 있다. 위에서 언급한 chitinolytic 효소의 작용 기작을 도식화하면 [그림 3](A)과 같다. Chitin을 단량체인 N-acetyl-β-D-glucosamine으로 분해시키는 데에는 상기 효소들이 상호 보완적으로 작용한다[15].



[그림 3]

Mode of reaction of several chitinolytic enzymes.

(A) ① : Endo-type chitinase, ② : N-acetyl glucosaminidase,

③ : Exo-type chitinase

● : Reducing end, ↑ : Cutting site

(B) : Transglycosylation reaction by chitinase

이외에도 chitin을 chitosan으로 변형시키는 chitin deacetylase(EC 3.5.1.41) 그리고 chitosan의 glycosidic 결합을 절단하는 chitosanase(EC 3.2.1.99)가 보고되어 있다[1, 14]. 최근 *Bacillus* sp [16], *N. orientalis*[17]등의 균주에서 분리된 chitinase는 [그림 3] (B)과 같이 chitotetraose와 chitopentaose를 기질로 할 경우 chitotetraose와 chitopentaose에 chitobiose를 결합시켜 생리활성이 강한 chitohexaose와 chitoheptaose를 생성하는 transglycosylation 기능을 갖고 있는 것으로 보고되고 있다.

### 3.2 Chitinolytic 효소 생산 균주

Chitinolytic 효소 생산 미생물로는 *Serratia*, *Chromobacterium*, *Klebsiella*, *Pseudomonas*, *Clostridium*, *Vibrio*, *Arthrobacter*, *Benedea*, *Aeromonas*, *Streptomyces*등과 같은 세균류[18-22], *Trichoderma*, *Penicillium*, *Verticillium*, *Neurospora*, *Mucor*, *Beauveria*, *Lycoperdon*, *Aspergillus*, *Myrothecium*, *Conidiobolus*, *Agaricus*등의 곰팡이류가 알려져 있다[23-27]. 또한 벼, 옥수수, 강낭콩, 맥아, 울무등의 식물체, 원생동물, 선충류, 절족류 등의 무척추동물, 물고기, 양서류, 파충류, 조류등의 소화액 및 포유류의 혈청에서도 chitinolytic 효소들의 존재가 보고되고 있다[28-31].

〈표 1〉 Chitinases genes cloned, gene sources, and host strains[32]

Source	Host	Genes cloned
<i>Serratia marcescens</i>	<i>E. coli</i> <i>Pseudomonas fluorescens</i>	N-acetylglucosaminidase Two chitinases
<i>Serratia liquefaciens</i>	<i>E. coli and P. fluorescens</i>	Four chitinases
<i>Vibrio harveyi</i>	<i>E. coli</i>	Two chitinases( <i>ChiA</i> and <i>ChiB</i> ) N-acetylglucosaminidase( <i>ChiC</i> ) Chitinase
<i>Vibrio vulnificus</i>	<i>E. coli</i>	N-acetylglucosaminidase Chitinase
<i>Streptomyces lividans</i>	<i>E. coli</i> <i>S. lividans</i> <i>S. coelicolor</i>	N-acetylglucosaminidase Four chitinase
<i>Streptomyces plicatus</i>	<i>E. coli</i> <i>S. lividans</i>	Two chitinases
<i>Kitasatosporia</i>		N-acetylglucosaminidase
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>		Chitosanase
Barley		Chitinase
Rice		
Maize		Three chitinases
Bean		Chitinase
Tobacco	<i>E. coli</i>	Chitinase( <i>ChitA</i> and <i>ChitB</i> )
Potato		Chitinase
Populus		Two chitinases Chitinase
		Two chitinases( <i>win 6</i> and <i>8</i> , <i>chiX</i> )

이와같은 효소의 분리 및 특성에 관한 연구와 더불어 chitinolytic 효소의 발현 유전자 cloning에 관한 연구도 활발히 진행되고 있으며 (표 1)은 지금까지 cloning된 균주 및 gene들을 나타내고 있다[32]. Chitinase의 작용기작 연구와 대량생산을 위하여 *Serratia*, *Vibrio*, 그리고 *Streptomyces* 등의 균주, 효모, 그리고 rice 등 각종 식물의 chitinase 유전자가 cloning되었으며, 이들을 모균주, *E. coli*, 또는 *Pseudomonas sp.* 등에 옮겨 발현성을 검토하였다. 특히 *Streptomyces liquefaciens*의 경우 chitinase complex 발현에는 *chiA*, *chiB* 및 *chiC* 유전자 뿐만아니라 이들의 조절 유전자인 *chiD* 및 *chiE* 유전자도 관여하는 것으로 알려졌다. 또한 식물체의 chitinase 관련 유전자에 관한 연구도 많이 이루어지고 있으며, 유전자 domain의 homology에 따라 class I, II, 그리고 III로 나누고 있다.

### 3.3. Chitooligosaccharides의 제조

Chitin은 고분자 상태로 주로 활용되나 효소 또는 산으로 가수분해시킨 저분자의 chitooligosaccharides로도 이용되며, 이는 장내세균인 *Bifidobacteria*의 생육 촉진, 항암, 항종양 및 항진 작용 등 각종 생리적 가능성을 지니고 있다[14]. 이와같은 chitin 또는 chitosan oligomers는 각종 chitinolytic 효소로 제조할 수 있으며, 분자 크기는 사용 효소의 종류, 첨가량, 그리고 효소반응 조건을 변화시켜 조절 할 수 있다. 따라서 화학적 가수분해 방법보다는 효소적인 방법이 훨씬 효율적이다[33, 34]. 또한 원하는 분자크기의 chitooligosaccharides의 제조에 적합한 고순도 효소 확보를 위하여 기질인 chitin의 흡착능을 이용하는 affinity chromatography 연구가 진행되고 있다[35].

### 3.4. Biocontrol제로의 이용

식물체는 병원성 곰팡이의 침투를 받을 경우 세포벽의 구성성분인 chitin을 분해시켜 곰팡이의 성

장을 억제하는 식물 자체방어를 위해 chitinolytic 효소를 생성한다[36-38]. 또한 곰팡이나 곤충류에서는 세포벽 구성성분인 chitin과 polysaccharides와의 결합을 변화시켜 형태변화 또는 exoskeleton 형성 조절에 관여한다[39].

### 3.5. Fungal protoplast형성에의 이용

유전자 조작을 위해서는 fungal protoplasts의 형성이 중요한 실험방법이 되고 있으며, chitinolytic 효소를 처리하여 얻어진 protoplast는 세포벽 합성, 효소 분비, steroid 전환과 돌연변이 등의 연구에 이용된다. Fungal protoplasts는 곰팡이 세포벽 구성성분인 chitin을 chitinolytic 효소로 제거하여 제조된다[40].

### 3.6. Chitinase-chitosanase-gold complexes를 이용한 chitin 및 chitosan의 localization

Fungi의 주세포 성분인 polysaccharides는 형태, 성장조절, 숙주 세포에의 부착성 및 침투성 등에 관여한다. 이러한 polysaccharide인 chitin과 chitinase-chitosanase-gold complex probe을 친화 결합시킨 후 colloidal gold를 검출하여 chitin의 세포내 존재위치와 구조 및 기능을 규명하기 위한 검침으로 chitinase가 이용된다[41].

## IV. Chitin/Chitosan 및 그 유도체의 활용

### 4.1. 의료 분야

수술용 흡수성 봉합사 및 인공피부 제조에 주로 이용되며 chitin을 원료로 제조한 봉합사는 세균에 의한 감염 예방, 상처 회복기간의 단축[42], 면역항체 생산의 촉진[43], 밀착성, 진통효과, 생체적합성 및 재생촉진 작용 등의 장점이 있음이 알려져 있다. 또한 거즈의 제조, 인공생체막 제조[44,

45], 생분해성 약물 운반체[46], 상처 치유 촉진제[47], 혈액응고 방지제[48], leukemia 세포의 응집[49], parasites의 방제[50] 및 contact lens 제조 등의 분야에 응용되고 있다. 또한 혈액이나 간의 cholesterol, 지방, LDL 농도의 저하에 의한 성인병 예방 효과가 알려져 있다[51]. 또한 chitooligosaccharides 성분중의 6당인 N-acetylchitohexaose는 Sarcoma 180 solid tumor의 성장 저해등의[52] 강한 면역기능 및 항진효과가 확인되었으며, 이를 항감염증 및 항종양 효과가 있는 의약품 제조에 활용될 것이 기대되고 있다[53-56]. 또한 chitooligosaccharide는 active oxygen-generating effect 및 Balb/c mice의 phagocyte에 대해 chemoactive 활성등의 기능이 보고되어 있다[57].

#### 4.2. 식품 분야

N-acetylglucosamine이 2~7개 정도 결합한 chitooligosaccharide는 비피더스 유산균의 증식촉

진제[14] 및식이섬유[58]로 사용된다. 특히 chitooligosaccharide에 유당을 효소 전이반응시킨 lacto-chitooligosaccharide를 비피더스 증식인자로의 이용이 검토되고 있다. 또한 chitooligosaccharides는 체내에서 칼로리화되지 않고, 장내 유용세균의 증식인자로 이용될 수 있어 기존 감미료인 설탕이나 맥아당등을 대체할 수 있는 기능성 올리고당으로도 분류된다.

〈표 2〉는 최근 이용되고 있는 각종 올리고당을 나타내고 있다. 특히 수용성 동물계 식이섬유에 속하는 chitooligosaccharide는 정상, 혈당치 조절, 혈중 콜레스테롤 조절, 중성지방 저하, 혈중지방 조절효과등 장내세균의 성장 촉진등의 기능을 유지하게 함으로써 성인병 예방에 효과가 기대되어 연구가 진행되고 있다. 또한 커피 성분중 불순물인 산성물질 제거를 위하여 chitin이 흡착제로서 사용되고 있다[59].

〈표 2〉 Oligosaccharides commercially utilized.

Source	Group	Oligosaccharide
Starch	Linear oligosaccharide	Maltotriose, Maltotetraose, Etc.
	Branched oligosaccharide	Isomaltose, Panose, Isomaltotriose, Etc
	Cyclic oligosaccharide	Cyclodextrin
Starch/ Sucrose	Transglycosylated- oligosaccharide	Glycosyl Sucrose(Coupling Sugar)
Sucrose	Fructooligosaccharide	1-Kestose, Nystose, Fructofuranosylnistose, Etc
	Palatinose	Isomaltulose
Lactose	Isolactose	Lactulose
	Transglycosylated- galactooligosaccharide	4-Galatosyllactose, Etc
Xylan	Xylooligosaccharide	Xylobiose, Etc
Agar	Agarooligosaccharide	Neogaretotrose, Etc
Chitin	Chitooligosaccharide	Chitobiose, Chitotriose, Chitotetraose, Etc
Inulin	Fructooligosaccharide	Difructose, Trifructose, Etc
Soy bean	Soy oligosaccharide	Raffinose, Stachyose, Etc

### 4.3. 농업 분야

밀알을 chitosan으로 코팅하여 파종할 경우 수확량이 현격히 증가되는데, 이는 chitosan이 병원성 곰팡이의 감염으로부터 식물체를 자체 보호하는 signal을 유도시키기 때문이며, 실제로 미국등에서 이러한 작용을 농업에 활용하고 있다[60]. 또한 과실 저장중 곰팡이의 과실 감염을 방지하여 보관성을 증가시키고져 과실을 chitosan으로 코팅하는 방법이 개발되어 실제 Nutri-Save라는 상표명으로 시판되고 있다.

### 4.4. 의류 분야

나일론과 폴리우레탄수지로된 합성섬유에 chitin을 코팅한 의류섬유는 땀 흡수성이 크고 흡수한 땀을 확산 증발시키며 항진균 효과를 지닌 것으로 알려져 있다. 현재 일본의 가화성공업에 의해 Bio-chitin이라는 제품명으로 의류 섬유가 개발된 것을 비롯하여[59] 최근 국내에서도 일신방직등에서 면·혼방사 편직물등에 chitosan을 가교시킨 항균방취 의류제품이 생산 시판되고 있다.

### 4.5. 폐수 처리 분야

Chitin 및 chitosan은 공장폐수의 중금속 제거제, 오탁수 정화제, 폐수중의 석유 및 석유관련물질의 제거 회수, 폐액중의 산성색소 제거제등으로, 또한 그 유도체인 chitosan sulfurnyl산은 폐수처리제로 이용되고 있다[59]. 이는 중금속이온들이 chitin 분자내의 amino group 또는 hydroxyl group과 chelation 결합하여 제거되기 때문이다. 또한 유기산 및 항생제 제조 폐액에 chitosan을 첨가하여 균체와 chitosan-glucan complex를 형성 시킴으로써 균체를 제거하고 폐액을 배지로서 재이용 하는 방안도 연구되고 있다[61].

### 4.6. 화장품 분야

화장품 제조시 chitin 및 chitosan은 모발 및 피부에 clear film을 형성하는 cleaning solution으로 이용되며, 또한 다양한 점성을 지닌 gel성 제품의

제조, 또는 보습성 및 부드러운 감촉을 지닌 피부 보호제로서 이용되고 있다[7].

### 4.7. 기타 응용 분야

Chitin이 높은 음전하를 띠는 특성을 활용하여 chitin bead나 chitin membrane이 효소 및 균체의 고정화 담체로 사용되고 있다[62-64]. 또한 코팅제, 한외여과용 cyanoethyl chitosan membrane, 역침투막, 기체분리용 필름, affinity chromatography의 충전제로도 이용된다[59]. 또한 pulp 제조시 chitosan을 첨가하여 종이의 물리적 강도를 높일 수 있고, chitin 또는 chitin과 cellulose의 복합체인 chitulose 필름과 같은 생분해성 필름 제조에 활용된다[65]. 뿐만아니라 방선균을 분리하기 위한 선택배지 성분으로도 chitin이 사용되고 있다[66].

또한 chitin의 기본단위는 고등동물의 세포간 물질인 glycosaminoglycan의 기본단위와 같아서 생체내에서 여러가지 대사과정에 참여하며 그 분해산물도 부작용이 거의 없다고 알려져 있다[59].

〈표 3〉에는 현재 상업적으로 생산되고 있는 chitin 및 chitosan 제품들을 정리하였으며 [7, 67], chitin/chitosan은 의약, 화장품, 식품첨가물, 폐수처리제, 중금속 제거제, 그리고 농업용등 폭넓은 분야에 있어서 상품화되고 있다.

이와 같이 다양한 분야에 이용되고 있는 chitin과 chitosan의 소비량 및 가격을 현재 산업적으로 많이 이용되는 다른 polymer들과 비교하여 〈표 4〉에 나타내었다[68]. 〈표 4〉에서와 같이 chitin/chitosan은 소비되는 양에 있어서는 starch등에 비해 적지만 단위 kg당 가격은 agarose나 dextran등과 같이 비교적 고가에 속하고 있으며, 시장성 또는 다른 polymer들에 비해 현재에는 낮지만, 그 이용성이 점차 증가되고 있어 앞으로 시장성은 더욱 넓어질 것으로 전망된다.



〈丑 3〉 Bland name of commercial products containing chitosan.

Commercial name	Characteristics	Purpose
PROTASAN™	Ultrapure quality	In vivo biomedical uses
SEA CURE™	High quality Flake/powder Low, medium, high viscosity grades	Cosmetics/personal care Enzyme/cell immobilization Pharmaceutical/medical Membranes Food related
PRO FLOC™	Flake/powder Self-dissolving blends Low, medium, high viscosity grades	Waste treatment Agriculture uses Industrial uses Metal recovery Detoxification
NUTRI-SAVE®	Fruits coating agent N, O-carboxymethyl chitosan	Inhibit growth of fungi by inducing chitinase Delay ripening of fruits
BIOCHITIN®	Chitin coated textile	Good absorptiveness and evaporation of sweat Antifungal effect

〈丑 4〉 Consumption, prices and markets of industrial polysaccharides[68].

Product	Consumption <sup>a</sup> (tons/y)	Prices <sup>b</sup> (\$/kg)	Markets <sup>a</sup> (10 <sup>6</sup> \$/y)
Agarose	5,000 <sup>c</sup>	500–4,000	10 <sup>c</sup>
Alginate	23,000 <sup>c</sup>	5.00–14.85	115 <sup>c</sup>
Carrageenan	6,000 <sup>c</sup>	6.40	100 <sup>c</sup>
Cellulosics	16,000		220
Acetate	365,000	2.86–3.98	
Carboxymethyl	38,000	1.80–4.95	
Hydroxyethyl	31,000	5.32	
Microcrystalline	3,000	1.30–1.90	5
<b>Chitin/chitosan</b>	<b>450–850<sup>c</sup></b>	<b>6.60–600</b>	<b>0.5</b>
Cyclodextrins	650–700	10–100	
Dextran	2,000	35–390	
Clinical	600	40	
Separatory matrices		400–2,800	
Guar gum	67,000 <sup>d</sup>	1.10–1.87	
Hyaluronic acid	500	2,000–100,000	100
Locust bean gum	5,000	7.15–11.00	
Pectin, low methoxyl	6,000–	7.92–8.80	22
high methoxyl	8,000	11.00–13.20	
Starches <sup>d</sup>	1,800,000		4,400
Xanthan gum	20,000	9.99–13.64	51

a. For U.S., unless otherwise stated for 1983–1985.

b. Data compiled from chemical marketing reporter and industry sources.

c. Worldwide

d. Including derivatives

## V. 주류산업과 Chitin/Chitosan 관련 물질

주류 공업에 chitin/chitosan 또는 효소들을 직접적으로 이용한 예는 지금까지 별로 보고되지 않았다. 최근 주세법의 완화에 따라 전통약주, 탁주 등의 대량생산화, 고급화, 고부가가치화에 대한 관심이 높아지고 있다. 따라서 누룩에 포함된 미생물 중 약주, 탁주, 그리고 각종 전통주 제조에 적합한 우수균주를 선별하고, 이를 효소반응 및 발효에 활용하고, 또한 주류생산 공정을 최적화하는 연구가 시급히 요망된다.

전통주의 제조에는 일반적으로 *Absidia*, *Aspergillus*, *Rhizopus*, *Mucor* 등의 곰팡이와 효모, 그리고 *Bacillus* 및 *Lactobacillus* 속의 세균들이 사용되어지며, 이들 주발효균주의 세포벽 조성이 고분자 물질인 chitin 및 chitosan이다. 양조의 주 발효균 중의 하나인 *Rhizopus*의 세포벽 조성이 chitosan 27.9–32.7%, chitin 8.4–9.4%, glucuronic acid 11.8–12.2%, phosphoric acid 22.1–23.3%, protein 6.3–8.9%, lipid 5.7–7.8%, fucose 3.2%, 그리고 mannose 3.6–8.9%로 되어 있으며, protease, chitinase, 그리고 chitosanase를 함께 작용시킬 경우 *Rhizopus* 세포벽이 거의 완전히 분해된다고 보고되어 있다[69]. 따라서 전통주에는 주 발효균들이 지닌 chitinolytic 효소 작용에 의해 기능성을 지닌 chitooligosaccharides들이 많이 포함되어 있을 것으로 생각된다.

최근 개최된 국제주류심포지움에서 서울대 이계호 교수는 이러한 향암, 항진균, 그리고 유산균 증식 등의 기능성을 지니고 있는 chitooligosaccharides 함량을 증가시키기 위해서 발효시 chitinolytic 효소 또는 이를 분비하는 균주와의 혼합배양 및 오랜 저장 속성에 의해 발효 균주 세포벽의 chitooligosaccharides로의 분해에 관한 연구의 필요성을 제기하고 있으며[69], 이와 더불어 발효후

chitooligosaccharides를 첨가시켜 기능성을 향상시킨 건강 주류를 생산하는 방법도 신중히 검토할 필요가 있다고 생각된다.

## VI. 결 론

위에서와 같이 chitin과 chitosan은 다양한 기능성을 가져 의약, 식품, 주류산업, 농업, 의류, 폐수처리 및 화장품등 산업분야에 많이 활용될 가능성이 크며, 가수분해 산물인 chitooligosaccharides는 생리적으로 특이한 기능을 가져 기능성 생물소재로서 가치가 높다. 뿐만 아니라 chitin과 chitosan 유도체들도 각종 기능성 물질과 천연 중합체에 접착할 수 있는 우수한 응집력이 있고, 각종 중금속과도 chelation 결합을 이룰 수 있으며, 또한 생체 의학적으로도 무독성과 생분해성이라는 특징들이 있어 이용 분야가 점차 확대되고 있다.

앞으로도 chitin과 이에서 유래되는 화합물들의 기능성을 유용하게 활용하기 위한 연구와 함께 chitin 유래의 기능성 화합물을 보다 효율적으로 생산하기 위한 효율성 증가를 위한 연구가 필요하다. 특히 각종 chitinolytic 효소의 기능을 chitin/chitosan의 가공, 주류 산업 및 식품 분야에서의 chitooligosaccharides의 생산, 그리고 chitin/chitosan의 유도체의 합성등에 이용하는 것은 많은 가능성에도 불구하고 별로 연구되어 있지 않아 앞으로 많은 연구가 수행되어야 할 것이다. 또한 chitinolytic 효소의 기능에 대한 검토와 우수한 생성능을 지닌 균주의 확보, 그리고 적절한 효소반응계에 관한 연구가 요망된다.

주류산업에서 chitin/chitosan 또는 chitinolytic 효소들을 직접적으로 이용한 예는 지금까지 별로 보고되지 않았다. 그러나 향암, 항종양, 항진균, 그리고 유산균 증식 등의 기능성을 지닌 chitooligosaccharides 함량을 증가시키기 위한 연구의 필요성이 제기되고 있으며 이를 위해서는 발효중 발

효균주의 세포벽 주성분인 chitin/chitosan의 분해에 의한 기능성 chitooligosaccharides의 함량 증대를 모색함과 동시에 또한 chitooligosaccharides를 발효중 또는 발효후 보충첨가함으로써 새로운 기능성 주류 생산에 활용할 수 있는 가능성도 신중히 검토할 필요가 있다고 판단된다.

## 참고문헌

1. Braconnot, H., *Am. Chi. Phys.*, 79, 265-304, 1811.
2. 日本 フツドケミカル, 最後の Biomass Chitin and Chitosan, 技報堂出版, p.11, 1986.
3. Blackwell, J., *Biopolymers*, 7, 281-289, 1969
4. Rudall, K. M. and W. Kenchington, *Biol. Rew.*, 48, 597, 1973.
5. Muzzarelli, R. A. A., *Chitin*, Pergamon Press, Oxford, p.57-58, 1977.
6. Kurita, K., *Industrial Polysaccharides*, Elsevier, Yalpani, M. ed., Amsterdam, p.377-362, 1987.
7. Sandford, P. A. and G. P. Hutchings, *Industrial Polysaccharides*, Elsevier, Yalpani, M. ed., Amsterdam, p.363-376, 1987.
8. Bernard, N., *Am. Sci. Nat. Bot. Paris*, 14, 221-234, 1911.
9. Jeuniaux, C., *Methods in Enzymology*, 8, 644-650, 1966.
10. Carroad, P. A. and R. A. Tom, *J. Food Sci.*, 43, 1158, 1978.
11. Tom, R. A. and P. A. Carroad, *J. Food Sci.*, 46, 646, 1981.
12. Cosio, I. G., R. A. Fisher, and P. A. Carroad, *J. Food Sci.*, 47, 901, 1982.
13. Yabuki, M. and Y. Kasai, *Exp. Mycol.*, 8, 386, 1984.
14. 平野茂傳, 樋口泰之, 鳥原健三, *Food Chemical, Chitin/Chitosan의 科學*, 食品化學新聞社, Tokyo, 1987.
15. Dixon, M. and E. C. Webb, *Enzymes*, 3rd ed., Longman Press, New York, p.860, 1979.
16. Takayanagi, T., *Biochimica et Biophysica Acta*, 1078, 404-410, 1991.
17. Usui, T., *Biochimica et Biophysica Acta*, 923, 302-309, 1987.
18. Monreal, J. and E. T. Reese, *Can. J. Microbiol.*, 47, 22, 1984.
19. Iverson, K. L. and M. C. Bromel, *Appl. Environ. Microbiol.*, 47, 22, 1984.
20. Clarke, P. H. and M. V. Tracery, *Gen. Microbiol.*, 14, 150, 1959.
21. Jeuniaux, C., *Arch. Int. Physiol. Biochem.*, 67, 597, 1959.
22. Oranusi, N. A. and A. P. Trinci, *J. Microbiol.*, 43, 17, 1985.
23. Tjunova, N. A., *Microbiology*, 52, 723, 1983.
24. Hou, H. H. and S. C. Jong, *J. Ferment. Technol.*, 63, 189, 1985.
25. Monaghan, R. L. and D. E. Eveleigh, *Nature New Biol.*, 245, 78, 1973.
26. Vessey, J. C. and G. F. Pegg, *Trans. Brh. Mycol. Soc.*, 60, 133, 1973.
27. Elango, N., J. U. Correa and E. Cabib, *J. Biol. Chem.*, 257, 1398, 1982.
28. Boller, T. and A. Gehri, *Planta*, 157, 22, 1983.
29. Tsukamoto, T. and D. Koga, *Agric. Biol. Chem.*, 48, 931, 1984.
30. Jeuniaux, C., *Nature*, 192, 135, 1961.
31. Spindler, M. and B. E. Shaaya, *Insect. Biochem.*, 16, 187, 1986.

32. Shaikh, S. A. and Deshpande M. V., *J. Microbiol. Biotechnol.*, 9, 468–475.
33. Takiguchi, Y. and Shimahara, K., *Proceedings of the Forth International Conference on Chitin and Chitosan*, p.291–298, 1988.
34. 정의준, 경북대학교 대학원 석사학위논문, 대구, 1994.
35. Vladimir, E., *Biotechnol. Appl. Biochem.*, 17, 251–256, 1993.
36. Metraux, J. P., *Proc. Natl. Acad. Sci., USA*, 86, 896, 1989.
37. Huynh, Q. K., *J. Biol. Chem.*, 267, 6635–6640, 1992.
38. Broekaert, W. F., *Physiol. Mol. Plant Pathol.*, 33, 319, 1988.
39. Roberts, W. K., and C. P. Selitrennikoff, *J. Gen. Microbiol.*, 134, 169–176, 1988.
40. Kelkar, H. S., *Enz. Microbial Technol.*, 12, 510–514, 1990.
41. Benhamou, N. and A. Asselin, *Biology of The Cell*, 67, 341–350, 1989.
42. Austin, P. R., C. J. Brine, J. E. Castle, and J. P. Zikakis, *Science*, 212, 749–753, 1981.
43. Diamantstein, T., M. Klos, H. Osawa, and Z. C. Chen, *Int. Arch. Allergy. Appl. Immunol.*, 68, 377–381, 1982.
44. Gutch, C. F., *Ann. Rev. Biophys. Bioeng.*, 4, 405, 1975.
45. Harrison, J. H., *Am. J. Surg.*, 95, 3, 1958.
46. Capozza, R. C., *Ger. Pat.* 2,505,305, 1975.
47. Balassa, L. L., *U. S. Pat.* 3,911,116, 1975.
48. Kikuchi, Y. and T. Toyota, *Hiroshima Daigaku Kogakubu Kenkyu Hokoku*, 24, 7–9, 1976.
49. Sirica, A. E. and R. J. Woodman, *J. Nat. Cancer Inst.*, 47, 377–388, 1971.
50. Porter, W. R., *U. S.* 3,590,126, 1971.
51. Sugano, M., T. Fukikawa, Y. Hiratsuji, and Y. Hasegawa, *Nutr. Rep. Int.*, 18, 531–537, 1978.
52. Davis, J. M., *Plant Molecular Biology*, 17, 631–639, 1991.
53. Suzuki, K., *Carbohydr. Res.*, 151, 403–408, 1986.
54. Hirano, S., *Adv. Biomed. Polym.*, 35, 285–297, 1987.
55. Shibasaki, K., *Koku Eisel Gakkai Zasshi*, 38, 72–573, 1988.
56. Sapelli, P. L., *Chitin in Nature and Technology*, Plenum Press, New York, p.507–512, 1986.
57. Gaynor, J. J., *Nucleic Acids Research*, 16, 5210–5210, 1988.
58. Knorr, D., *Process Biochemistry*, June, 90–92, 1986.
59. 윤정원, 제 1회 생분해성 고분자 연구회 심포지움, 서울, p.86–92, 1991.
60. Hadwiger, L. A., *Chitin, Chitosan and Related Enzymes*, Academic Press, J. P. Zikakis ed., San Diego, p.291–302, 1984.
61. Noguchi Institute, *Japan Kokai Tokkyo Koho*, 81, 504, 1981.
62. Muzzarelli, R. A. A., *Enzyme Microb. Technol.*, 2, 177–187, 1980.
63. Flor, P. Q. and S. Hayashida, *Biotechnol. Bioeng.*, 25, 1973–1980, 1983.
64. 정의준, 이상호, 이용현, *한국생물공학회지*, 5, 141–149, 1990.
65. 류영석, 이충우, 홍범식, 윤정원, *한국생물공학회지*, 8, 230–236, 1993.
66. Hsu, S. C. and Lockwood J. L., *Appl. Microbiol.*, 29, 422–426, 1975.

67. Ahmed E. G. et al., J. Food Sci., 56, 1618–335, 1987.
68. Manssur Y., Industrial Polysaccharides, Elsevier, Yalpani, M. ed, Amsterdam, p.311–1620, 1991.
69. 이제호, 주류산업의 현황과 신기술개발, 한국산업미생물학회, 서울, p.49–74, 1994.

人情反復，世路崎嶇，行不去處，須知退一步之法。行得去處，務加讓三分之功。

사람의 마음은 변하기 쉽고, 인생의 행로는 험난하다. 가기 어려운 곳에서는 모름지기 한 걸음 물러서는 법을 알아야 하고, 쉽게 갈 수 있는 곳에서는 힘써 10분의 3의 공을 양보하여 나누어 주어야 한다.

— 菜根譚중에서 —