

저농도 용액에서의 Carboxymethyl Chitin의 사슬배좌와 전해질 거동

박성민 · 이근태 · 김상무*

부산수산대학교 식품공학과 · *강릉대학교 수산자원개발학과

The Configuration and Polyelectrolyte Behavior of Carboxymethyl Chitin in Low Concentration Solution

Seong-Min PARK, Keun-Tai LEE and Sang-Moo KIM*

Department of Food Science and Technology, National Fisheries

University of Pusan, Pusan 608-737, Korea

*Department of Fisheries Resources Development, Kangnung National

University, Kangnung 210-702, Korea

To elucidate the intrinsic rheological properties of carboxymethyl chitin (CM-chitin) from the shell of red snow crab (*Chinonectes japonicus*), the configuration and polyelectrolyte behavior of CM-chitin in low concentration solution were investigated. Unperturbed dimensions were ranged from 127Å to 113Å as root mean square end-to-end distance(\bar{r}_0), 52Å to 46Å as radius of gyration (\bar{S}_0).

The intramolecular expansion factor (α) was not varied with molecular weight and was 2.1. And effective bond length (b_0) was 14.5Å. In perturbed condition, Flory constant was 2.35×10^{21} . When ionic strength were 0.02 and 1.0, intrinsic viscosity were 1.95 dl/g and 1.06 dl/g, respectively. These results suggested that CM-chitin is a polyelectrolyte in aqueous media. At infinite ionic strength, intrinsic viscosity was 0.91 dl/g. The intrinsic stiffness of CM-chitin backbone was estimated by evaluating the stiffness parameter (B) as 0.11 and agreed well with the results of κ -carrageenan.

Key words : CM-chitin, unperturbed dimensions, polyelectrolyte behavior, intrinsic stiffness

서 론

Chitin의 이용성을 제고하기 위하여 개발된 chitin 유도체 중 carboxymethyl chitin (이하 CM-chitin)은 수용성이고, 안전성이 높다(Davies et al., 1988)는 점을 고려해 볼 때 식품분야에서의 이용가능성이 매우 높다. 일반적으로 다당류는 식품산업에서 식품의 기능특성을 변화 또는 조절하기 위하여 많이 이용되고 있다. 식품에 이용되고 있는 다당류의 특성을 이해하기 위해서나 새로운 분야에서의 산업적 이용을 위해서는 먼저 다당류 분자의 고유특성을 조사하는 것이 필수적이다(Mitchell and Ledward, 1986). 이와 마찬

가지로 다당류와 유사한 구조를 가지고 있는 CM-chitin의 경우에도 식품분야에서나 산업적 이용을 위하여 CM-chitin 분자의 고유특성을 규명할 필요가 있다. 본 연구에서는 물성학적 방법으로 저농도 용액에서의 CM-chitin의 고유특성인 사슬배좌와 전해질 거동에 대하여 조사하였다.

재료 및 방법

1. CM-chitin의 조제

경상북도 영덕군 해안지역의 수산가공공장에서

폐기되는 붉은 대게(*Chinonectes japonicus*)의 몸통부분 갑각을 수집하여 이를 원료로 Hackman(1954)의 방법에 따라 탈회와 탈단백 처리를 거쳐서 chitin을 조제하였고, Tokura et al.(1983)의 방법에 따라 10g의 chitin 분말을 취하고, 0.2% sodium dodecyl sulfate (SDS)를 함유한 60% NaOH 용액 100ml를 가하여 0℃에서 1시간동안 교반한 후 -20℃에서 18시간 동결하였다. 동결된 알칼리 chitin에 isopropyl alcohol 200 ml를 가하여 분산시킨 다음 monochloroacetic acid를 조금씩 가하여 중화하였다. 이것을 여과하여 침전물을 취하고 ethyl alcohol로 수세한 후 3l의 탈이온수에 녹인 다음 침전이 생기도록 acetone을 가하였다. 침전물은 다시 1l의 탈이온수에 녹이고 2N HCl을 사용하여 pH 7.0으로 조절한 후 탈이온수를 외액으로 하여 72 시간동안 투석하여 CM-chitin을 조제하였다. 그리고 투석전 pH 조절이 끝난 용액을 초음파로 처리(SONI-PREP, UK, 110V/150W)하여 분자량이 다른 CM-chitin을 얻었다.

2. 고유점도 및 분자량 측정

CM-chitin의 고유점도는 Ubbelohde형 점도계를 사용하여 시료 용액의 상대점도를 구한 다음 아래의 식으로부터 구하였다.

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

분자량은 30℃에서 0.1M NaCl 수용액에 녹인 CM-chitin의 고유점도를 구하고, 고유점도와 분자량과의 관계를 나타낸 Mark-Houwink식과 Inoue et al.(1991)이 제시한 상수를 이용하여 분자량을 계산하였다.

$$[\eta] = KM^{\nu}; K = 7.92 \times 10^{-5}, \nu = 1.00$$

여기서 K와 ν 는 Mark-Houwink 상수이고, \bar{M} 은 분자량이다.

3. CM-chitin의 사슬배좌 측정

먼저 초음파 처리한 CM-chitin의 분자량을 측정하고 각 분자량별 고유점도를 측정하여 Stockmayer and Fixman(1963)이 제안한 식 (1)에 따라 $[\eta]/\bar{M}^{1/2}$ 과 $\bar{M}^{1/2}$ 의 관계로 나타내었다.

$$\frac{[\eta]}{\bar{M}^{1/2}} = K' + C' K' \bar{M}^{1/2} \dots\dots\dots (1)$$

여기서 C'는 고분자와 용매간의 상호작용 인자이다. 비교란상태에서의 회전반경 (\bar{S}_0^2)^{1/2}은 위의 식 (1)에서 구한 K'로부터 식 (2) (Flory, 1971)를 이용하여 구할 수가 있다.

$$K' = \phi_0 (\bar{S}_0^2/\bar{M})^{3/2} \dots\dots\dots (2)$$

여기서 결사슬이 없는 유연한 직쇄상의 분자사슬에 대한 비교란상태의 Flory 상수 ϕ_0 는 Brown and Henley(1964)가 제시한 3.32×10^{22} 을 사용하였다.

한편 비교란상태에서의 고유점도와 분자량 사이에는 식 (3) (Flory, 1971)과 같은 관계가 성립하므로 이것으로부터 비교란상태의 고유점도를 구하였다.

$$[\eta]_0 = K' \bar{M}^{1/2} \dots\dots\dots (3)$$

그리고 분자사슬의 팽창인자 α 는 다음의 식 (4) (Mitchell and Ledward, 1986)로 나타낼 수가 있다.

$$\alpha = (\bar{r}^2/\bar{r}_0^2)^{1/2} = (\bar{S}^2/\bar{S}_0^2)^{1/2} = ([\eta]/[\eta]_0)^{1/3} \dots\dots\dots (4)$$

(4)식에서 구한 분자사슬의 팽창인자로부터 식 (5) (Flory, 1971)를 사용하여 교란상태의 Flory 상수를 구하였다.

$$[\eta] = \phi \alpha^{3/2} (\bar{S}_0^2)^{3/2} \alpha^3 \bar{M} \dots\dots\dots (5)$$

결과 및 고찰

1. CM-chitin의 사슬배좌

식 (1)과 같이 $[\eta]/\bar{M}^{1/2}$ 과 $\bar{M}^{1/2}$ 의 관계를 회귀분석하여 구한 절편 K'값은 2.35×10^{-3} 이었다(Fig. 1). 비

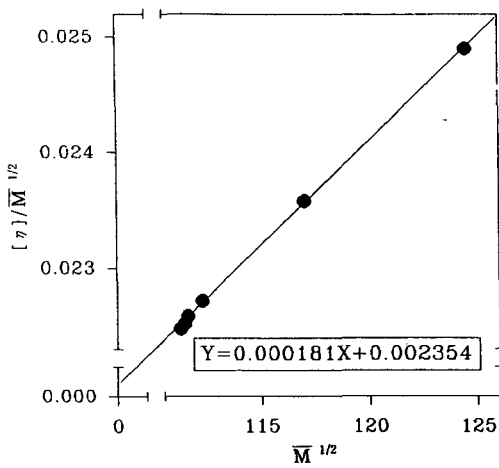


Fig. 1. Viscosity versus molecular weight plot according to stockmayer-Fixman for CM-chitin.

교란상태의 CM-chitin 분자사슬의 각종 크기는 Table 1에 나타내었다. 비교란상태에서 CM-chitin 사슬의 양단간거리는 6개의 시료에서 분자량이 큰 것에서 작은 순으로 각각 127, 118, 113, 113, 113, 113Å으로 나타나 분자량이 작을수록 양단간거리는 좁혀지는 경향을 보였으며, 분자량의 차이가 크지 않은 12,600이하에서는 차이가 없었다. 회전반경의 경우에도 양단간거리와 같은 경향을 보였다. 이러한 결과로부터 고분자사슬의 양단간거리나 회전반경은 사슬수가 증가할수록 커진다는 사실을 확인할 수 있었다. 수용액내에서 CM-chitin 분자사슬의 팽창인자는 분자량이 15,500일 때 2.2이었으며, 13,700이하에서는 2.1로 나타나 CM-chitin 분자가 비교란상태보다 약 2배 정도 팽창되어 있음이 확인되었다. 일반적으로 팽창인자는 분자량이

클수록 크다고 알려져 있으나 본 실험의 경우처럼 분자량에 따른 팽창인자의 차이가 거의 없는 것은 시료간 분자량의 차이가 작는데 원인이 있다고 생각된다. Flory(1971)는 polyisobutylene의 팽창인자를 측정할 결과 분자량이 9,500일 때 1.12이었으며, 2,720,000일 때 1.65라고 보고한 바 있다. 결합사슬의 길이는 14.5 Å으로 같은 (1→4) 결합으로 이루어져 있는 sodium carboxymethyl cellulose(Na-CMC)의 19Å(Brown and Henley, 1964)보다 작은 것으로 나타났다. 이는 CM-chitin의 K'값이 2.35×10^{-3} 이었고, Na-CMC의 K'값이 4.2×10^{-3} 인 것과 잘 일치하였다. 이상의 값들로부터 구한 교란상태에서 CM-chitin의 Flory 상수는 2.35×10^{21} 이었으며, 이 Flory 상수는 고분자를 이루고 있는 단위 사슬이 가지는 용액내 마찰계수를 의미한다.

2. CM-chitin의 전해질 거동

고분자들은 대개 많은 수의 이온화 가능한 관능기들을 가지고 있기 때문에 고분자를 용매에 녹이게 되면 거대이온과 반대이온이 용액내에 형성되게 된다. 이때 같은 전하를 띤 단위 사슬이 가까이 있게 되면 정전기적 척력이 작용하여 고분자 사슬은 팽창하게 되어 이른바 부피배제효과가 나타나게 된다. Vink(1970)는 크기가 같은 고분자라도 중성인 것보다 고분자 전해질의 고유점도가 훨씬 큰 이유가 이것 때문이라고 하였다. 고분자 사슬의 정전기적 척력은 용액의 이온강도에 의해 많은 영향을 받게 되는데 Pals and Hermans(1952)은 낮은 이온강도에서 고유점도와 이온강도 사이에 다음과 같은 관계가 성립함을 보였다.

$$[\eta] = [\eta]_{\infty} + S \cdot I^{-1/2} \dots\dots\dots (6)$$

Table 1. Unperturbed dimensions for CM-chitin in water at 25°C

M	K×10 ³	r ₀ (Å)	S ₀ (Å)	[η] ₀	b ₀ [*] (Å)	α	φ×10 ⁻²¹
15,500		127	52	0.29		2.2	
13,700		118	48	0.28		2.1	
12,600	2.35	113	46	0.26	14.5	2.1	2.35
12,450		113	46	0.26		2.1	
12,420		113	46	0.26		2.1	
12,370		113	46	0.26		2.1	

* Effective bond length.

Table 2. Effect of NaCl concentration on the intrinsic viscosity($[\eta]$) of CM-chitin at 25 °C

Concentration(M)	$[\eta]$ (dl/g)
0.02	1.95
0.04	1.58
0.06	1.49
0.08	1.42
0.10	1.32
0.20	1.21
0.50	1.16
1.00	1.06

여기서 $[\eta]_{\infty}$ 는 이온강도가 무한대일 때 고분자 전해질의 고유점도 즉 고분자 전해질의 전하를 완전히 제거한 상태의 고유점도이고, S는 상수이다.

CM-chitin의 이온강도에 따른 고유점도의 변화를 측정하여 Table 2에 나타내었다. 이온강도가 0.02일 때 고유점도는 1.95dl/g이었으며, 이온강도 1.0일 때는 고유점도가 1.06dl/g로 이온강도가 증가함에 따라 고유점도는 감소하는 경향을 보여 CM-chitin이 고분자 전해질임을 확인할 수 있었다. CM-chitin은 카르복실기를 가지고 있어 용액 내에서 거대 음이온으로 작용하게 되는데 반대이온인 Na⁺이온에 의한 차폐효과에 의해 음이온으로서의 작용이 저해되게 된다. 이러한 현상은 이온강도가 높을수록 증가하게 되어 단위 사슬 간의 정전기적 척력이 줄어들게 되며, 따라서 부피배제효과가 낮아져서 결국은 고유점도가 감소하게 된다고 생각된다(Fig. 2).

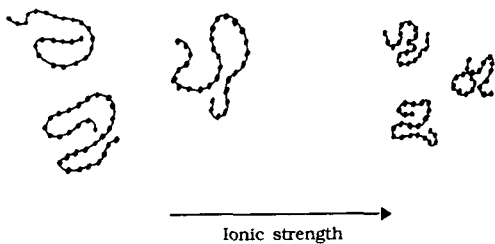


Fig. 2. Representation of the effect of ionic strength on the CM-chitin chains.

식(6)에 따라 CM-chitin의 이온강도의 제곱근의 역

수($I^{-1/2}$)와 고유점도($[\eta]$)의 관계를 Fig. 3에 나타내었다. CM-chitin의 경우에도 낮은 이온강도에서 $[\eta]$ 와 $I^{-1/2}$ 의 사이에 직선적인 관계가 성립하는 것으로 나타났다. 전하를 완전히 제거한 상태에서의 CM-chitin의 고유점도($[\eta]_{\infty}$)는 0.91dl/g이었다.

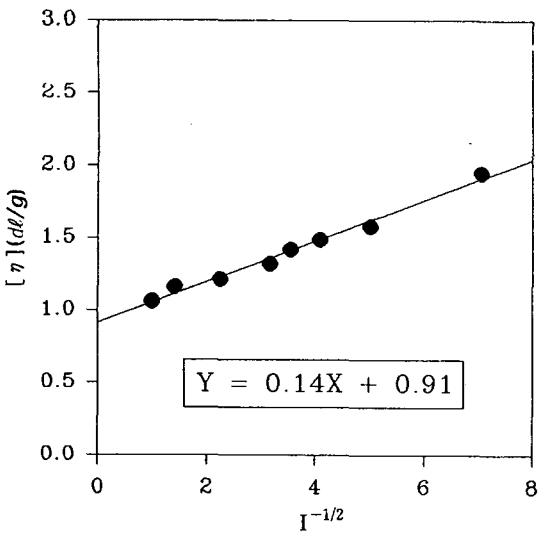


Fig. 3. Variations in intrinsic viscosity with reciprocal of the square root of ionic strength for CM-chitin solution.

한편 식(6)에서 직선의 기울기 S는 고분자 사슬의 유연성을 비교하는데 매우 유용하게 이용된다. Smidsrød and Haug(1971)은 기울기 S와 고유점도와의 사이에 다음과 같은 관계가 있음을 실험적으로 증명하였으며, 이것으로부터 고분자 사슬의 유연성을 비교할 수가 있었다.

$$S = B([\eta]_{0.1})^{1.3} \dots\dots\dots (7)$$

여기서 $[\eta]_{0.1}$ 는 0.1M NaCl 수용액에서의 고유점도이고, B는 고분자의 유연성을 나타내는 상수로서 낮은 값일수록 사슬의 유연성은 낮다. CM-chitin의 B값과 다른 고분자의 B값을 Table 3에 나타내었다. CM-chitin은 B값은 0.11이었고, 이것은 κ-carrageenan과 거의 같은 사슬의 유연성을 보이는 것으로 나타났다.

Table 3. Stiffness parameters (B) for different polyelectrolytes

Polymer	B	Reference
Carboxymethyl cellulose(D.S.=1)	0.065	Smidsrød and Haug (1971)
κ -Carrageenan	0.10	Mitchell and Ledward (1986)
Carboxymethyl chitin	0.11	
Carboxymethyl amylose	0.20	Smidsrød and Haug (1971)
Amylose xanthate	0.22	Smidsrød and Haug (1971)
Dextran sulphate	0.23	Smidsrød and Haug (1971)

요 약

CM-chitin 분자의 고유특성을 규명하기 위하여 물성학적 방법으로 저농도 용액에서의 CM-chitin의 고유특성인 사슬배좌와 전해질 거동에 대하여 조사하였다.

비교란 상태에서 CM-chitin 사슬의 양단간 거리는 127Å에서 113Å으로 분자량이 작을수록 양단간 거리는 좁혀지는 경향을 보였다. 회전반경의 경우에도 52Å에서 46Å으로 양단간 거리와 같은 경향을 보였다. 팽창인자는 분자량에 관계없이 거의 일정하게 나타났으며, 결합사슬의 길이는 14.5Å이었다. 그리고 교란 상태에서 CM-chitin의 Flory 점도상수는 2.35×10^{21} 이었다. CM-chitin의 이온강도에 따른 고유점도의 변화에 있어서 이온강도가 0.02일 때 고유점도는 1.95dl/g이었으며, 이온강도 1.0일 때는 고유점도가 1.06dl/g로 이온강도가 증가함에 따라 고유점도는 감소하는 경향을 보여 CM-chitin이 전해질임이 확인되었다. 그리고 전하를 완전히 제거한 상태에서의 CM-chitin의 고유점도($[\eta]_{\infty}$)는 0.91dl/g이었다. 한편 사슬의 유연성은 κ -carrageenan과 거의 같은 것으로 나타났다.

참 고 문 헌

- Brown, W. and D. Henley. 1964. Studies on cellulose derivatives; Part IV. The configuration of the polyelectrolyte sodium carboxymethyl cellulose in aqueous sodium chloride solutions. *Die Makromolekulare Chem.*, 79, 68~88.
- Davies, D. H., C. M. Elson and E. R. Hayes. 1988. N,O-carboxymethyl chitosan; A new water soluble chitin derivatives. *Proc. Intern. Conf. Chitin & Chitosan*, 4, 467~472.
- Flory, P. J. 1971. Principles of polymer chemistry. Cornell University Press. pp. 399~431 and 595~639.
- Hackman, R. H. 1954. Studies on chitin; 1. Enzymic degradation of chitin and chitin esters. *Australian Journal of Biological Science*, 7, 168~178.
- Inoue, Y., M. Kaneko and S. Tokura. 1991. Determination of molecular weight of carboxymethyl chitin. In *Manual of chitin and chitosan*, The Japanese Chitin and Chitosan Society, Gihodou Pub., Tokyo, p.68 (in Japanese).
- Mitchell, J. R. and D. A. Ledward. 1986. Functional properties of food macromolecules. *Elsvier Applied Science Pub.*, New York, pp.1~78.
- Pals, D. T. F. and J. J. Hermans. 1952. The relationship between intrinsic viscosity and ionic strength of polyelectrolytes. *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 71, 433~439.
- Smidsrød, O. and A. Haug. 1971. Solution properties of polysaccharides having polyelectrolyte properties. *Biopolym.*, 10, 1213~1217.
- Stockmayer, W. H. and M. Fixman. 1963. Computing unperturbed dimensions from viscosity-molecular weight data of polymers in good solvents. *J. Polym. Sci.*, Part C1, 137~140.
- Tokura, S., N. Nishi, A. Tsutsumi and O. Somorin. 1983. Studies on chitin VIII; Some properties of water soluble chitin derivatives. *Polym. J.*, 15 (6), 485~489.
- Vink, H. 1970. Viscosity of polyelectrolyte solu-

tions. Die Makromolekulare Chem., 131, 133~
145.

1995년 7월 5일 접수
1995년 8월 21일 수리