

게 껍질로부터 Microcrystalline Chitin 제조와 특성 규명

김 성 배

경상대학교 공과대학 화학공학과 및 생산기술연구소

Preparation and Characterization of Microcrystalline Chitin from Crab Shell

Sung Bae Kim

Dept. of Chem. Eng. & Research Inst. of Ind. Tech. Gyeongsang National University,
Chinju, Gyeongnam 660-701, Korea

ABSTRACT

In spite of diverse applications of chitin derivatives, commercial use of chitin has been limited due to highly resistance to chemicals and the absence of proper solvents. One of methods to reduce such high resistance to chemicals is to make microcrystalline chitin(MCC) by hydrolysis of chitin. Presently, MCC is produced mainly by using high concentration of acid, but this treatment requires an extensive post-treatment to remove or recover acid. An alternative process for MCC production was developed by using dilute hydrochloric acid with ultrasound and hydrogen peroxide. The major parameters for this process were found to be acid concentration, swelling time and temperature, and irradiation time and frequency of ultrasound. The effects of these parameters on MCC molecular weight were investigated. The molecular weight of MCC produced at a typical condition was around 30,000 which was approximately 1/8 of that of chitin and approached to a constant value. This phenomenon was explained by introducing the model of molecular arrangement of cellulose. SEM analysis showed that both chitin and MCC had a fibrous shaped morphology and the fibril size of MCC was much smaller than that of chitin.

서 론

Chitin은 지구상에서 cellulose 다음으로 풍부한 다당류로 거의 모든 동물에 존재하고 있으며, 게, 새우 등과 같은 갑각류의 껍질, 톱새와 메뚜기와 같은 곤충류의 표피, 조개류와 오징어 등과 같은 연체동물의 기관 그리고 곰팡이의 균사 등에 많이 포함되어 있고 그 함량은 종에 따라 매우 다양하다(1). 전세계적으로 해마다 이용가능한 chitin의 양은 150,000톤으로 추산되나, 실제 산업적으로 이용가능

한 chitin의 출처는 주로 게와 새우 등 갑각류의 껍질이고 이들 껍질을 처리하여 회수할 수 있는 chitin의 양은 약 39,000톤 정도로 추산된다(2).

Chitin의 분자구조는 cellulose의 기본골격과 같으며, 분자단위는 cellulose를 구성하는 glucose의 두 번째 OH기가 $-NHCOCH_3$ 로 치환된 2-deoxy-2-(acetyl-amino) glucose (N-acetyl-glucosamine)이다. 다당류사이의 결합은 cellulose와 같은 β -1,4 결합으로 이루어진 선형고분자구조를 가지고 있고, 중합도는 기질의 출처나 정제방법에 따라 상당한 차

이를 나타낸다(3-6). 갑각류의 껍질로부터 얻어진 chitin은 자연계에 존재하는 chitin의 결정구조중 가장 결정성이 높은 α -chitin으로 화학약품에 매우 안정되고 물에도 거의 팽윤되지 않는다(4, 9). 이와 같은 α -chitin의 강한 내약품성 때문에 산업적으로 이용할 적당한 용매가 없어 chitin 유도체의 다양한 응용성에도 불구하고 chitin 자체의 용도개발이 쉽지 않다(8-10). α -chitin의 분자량크기는 사용한 원료와 처리한 공정에 따라 상당히 다르지만 대략 $1.2 \times 10^5 \sim 1.2 \times 10^6$ 정도의 고분자물질이어서 이 물질을 직접 이용하기에는 값싸고 짧은 시간내 chitin을 용해시킬 수 있는 용매부재로 곤란하다. 그러나 chitin을 가수분해하여 적당한 크기의 저분자량 물질(microcrystalline chitin)로 만들면 상업적인 용도개발이 가능하다. Microcrystalline chitin(MCC)은 동물실험결과 bifidobacteria를 증식시키는 촉진제로 유용하다고 발표되었고(11), 식품에 첨가할 경우 점도상승제와 안정제의 용도로 현재 사용되고 있는 microcrystalline cellulose보다 기능적으로 훨씬 우수하다고 알려져 있다(12). 그리고 chitinase의 기질, 저칼로리의 diet 식품, 제약산업에서 정제의 접합제, 유화제와 빵부피를 증가시키는 첨가제로서 사용할 수 있다(1, 11, 13).

Chitin의 가수분해는 chitinase와 같은 효소를 사용할 수 있으나, 상업적으로 제조된 효소가격은 \$250/g 이상으로 팔리고 있어 산업적으로 이용하기 어렵다(14). 그래서 대부분 산을 사용하고 있는데, 10°C 이하에서 12M 염산(15, 16), 56% methanesulfonic acid(17) 등 산만을 사용하는 방법과 85% 인산과 2-propanol의 혼합물을 사용하거나 2.5M 염산을 사용하여 끓는 온도에서 chitin을 팽윤시킨 후 고속으로 회전하는 혼합기(blender)를 사용하여 전단변형을 주는 방법(11, 12), 그리고 염산과 가성소오다에서 여러번 처리하여 강염산에 용해시키는 방법(18) 등이 있다. 이와 같이 기존의 MCC 제조 공정은 대부분 강산을 사용하는 공정이어서 MCC 제조후 사용된 산처리가 가장 어려운 문제로 남아 있기 때문에 경제적인 공정이 될 수 없다. 본 연구에서는 강산을 사용하는 대신 묽은 염산을 사용하고 반응성을 높여주는 방법으로 초음파와 과산화수소를 첨가하는 물리화학적 방법으로 MCC를 제조하고 특성을 규명하고자 한다. 이 방법의 장점은 묽은 염산을 사용하기 때문에 산화수문제를 고려할 필요가 없고 100°C 이하에서 반응시켜 고압반응기가 필요하지 않다는 점이다.

재료 및 실험방법

재료

사용한 chitin은 꽃게(*Protunus trituberculatus*)의 등껍질부분을 선별하여 건조시킨 후 분쇄하여 5% (w/v)의 염산용액으로 실온에서 90분 동안 처리하여 무기물을 제거하였고, 이어서 3% (w/v) NaOH 용액에 넣어 2시간 동안 끓여 단백질을 제거한 후, 세척, 건조하여 얻었다. 자세한 방법은 이미 발표된 논문(6)에 수록되어 있다.

MCC 제조방법

상기 방법으로 분리정제된 chitin 0.5g을 고체와 액체의 비가 1:5(w:v) 되도록 5~10% 염산용액을 넣고 70~90°C에서 6~12시간 동안 팽윤시켰다. 그리고 30% 과산화수소용액을 0.5ml 넣고 초음파로 15~45분간 처리하면 백색 젤형태의 MCC가 만들어진다. 이 젤을 중성이 될 때까지 세척한 후 냉동건조시켜 분석의 시료로 사용하였다. 초음파 발생에는 Branson 2200(50kHz, power intensity 약 1.5W/cm²)과 20kHz를 발생할 수 있게 제작한 초음파 발생기(power intensity 약 0.8W/cm²)를 사용하였다. 반응의 완결도는 반응이 끝난 후 육안으로 젤상태를 관찰하여 chitin 덩이가 반응시키기 전의 모양으로 남아있지 않고 완전히 죽같은 형태로 되어 있는지의 여부로 판단했다. Chitin 덩이 존재여부는 유리판위에 제조된 MCC를 평평하게 발라 육안으로 관찰하였다.

분석방법

시료의 탈아세틸화도는 Sannan 등(19)이 제안한 IR(Hitachi 270-50) 분석방법에 의해 계산되었다. Chitin의 평균분자량은 점도법을 사용하여 계산했는데, Terbojevich 등(20)이 제안한 아래식을 사용하였다.

$$[\eta] = 2.4 \times 10^{-3} M_v^{0.69}$$

여기서 $[\eta]$ 는 고유점도, M_v 는 점도평균분자량을 나타내며, chitin의 용매로는 5% LiCl/N,N-dimethylacetamide(DMAc)용액을 사용했다. LiCl/DMAc 용액을 만드는 과정은 먼저 molecular sieves(4Å)를 전기로에 넣고 280°C에서 4시간 동안 활성화시킨 다음 DMAc용액에 넣어 5일간 수분을 제거하였다. 그리고 130°C에서 4시간 건조시킨 LiCl을 5% (w/w)되게 DMAc용액에 넣어 용해시켰다. Chitin

Table 1. Previous Studies on the Preparation of MCC.

	Nishimura et al. (16)	Shimahara et al. (15)	Hirano & Nagao (17)
Acid	12M HCl	Conc. HCl	56% Methanesulfonic acid
Temp.	room temp. for 30~40 min. under ultrasound	5°C with vigorous stirring ⇒ 37°C for 30 min.	below 10°C
	Smimoff (18)	Austin et al. (11)	Dunn et al. (12)
Acid	1. soaking for 24hr. in (conc. HCl:H ₂ O=1:10) 2. soaking for 24hr in 10% NaOH repeat this soaking twice more 3. dissolved in conc. HCl	85% H ₃ PO ₄ in 2-propanol (0.475:1)	2.5N HCl
Temp.	room temp.	b.p. for 2hr	b.p. for 20 min.
Post	-	shearing in 20,500rpm Waring blender	15 min in Waring blender at the highest setting

용액은 건조시킨 chitin을 원하는 양만큼 5% LiCl/DMAc 용액에 넣어 3~5일간 용해시켜 만들고, 용해되지 않는 물질이 존재하면 crucible filter로 제거하고 다시 chitin의 농도를 계산하였다. 점도는 25°C에서 Cannon-Fenske형 모세관점도계(Kimax No. 100)을 사용하여 측정하였다. 고유점도는 Huggins방법에 따라 다음 식으로 표시하여 농도 0으로 외삽하여 구하였다(21).

$$\eta_{sp}/C = [\eta] + k[\eta]^2 C$$

여기서 η_{sp} 는 비점도, C 는 농도, k 는 주어진 용매와 온도에서 상수이다. Chitin의 미세표면구조는 SEM(JEOL JSM-6400)을 사용하여 관찰하였다.

결과 및 고찰

MCC제조공정

Chitin은 cellulose와 같은 결정성이 큰 물질이어서 보통 유기용매에는 거의 불용성이고 강한 산성용액에서는 저분자화되면서 용해된다. 특히 산업적으로 생산되고 있는 chitin은 자연계에 존재하는 세 종류의 chitin 분자구조중 가장 결정성이 높은 α -chitin이므로 가수분해가 쉽지 않다. 그래서 chitin의 가수분해에는 Table 1에 보여지는 바와 같이 강산을 사용하는 화학적인 방법과 산처리후 혼합기를 사용해 전단변형을 주는 물리화학적 방법 등 가혹

한 반응조건이 요구된다. 두방법 모두 대부분 강산을 사용하고 있어 MCC 제조후 산처리가 어렵고 산회수문제로 경제적인 공정이 될 수 없다. 또한 혼합기를 사용하는 경우는 MCC 분자량을 부분적으로 조절할 수 있는 장점이 있지만 혼합기를 고속으로 조작하기 위해 다량의 물이 필요하여 농축된 MCC를 얻기 위해서는 별도의 조작이 필요하다.

최근 탄수화물 가수분해공정에서 사용하는 산의 농도를 줄이는 대신 반응성을 높여주는 방법으로 초음파와 과산화수소를 사용하는 연구가 이루어졌는데, 정확한 반응기구는 밝혀지지 않았지만 초음파는 국부적인 온도와 압력을 상승시켜 반응성을 증가시켜 주고, 과산화수소는 수용액상에서 산화제 역할을 하여 탄수화물과 같은 고분자물질을 저분자화하는 성질이 있는 것으로 알려져 있다(22-24). 초음파를 사용해 chitin을 저분자화하는 방법은 Nishimura 등(16)이 12M 염산용액속에서 30~40분간 초음파를 사용하여 MCC를 제조하였고, Terbojevich 등(20)이 LiCl/DMAc용액에 chitin을 용해시킨 다음 초음파를 사용하여 chitin을 저분자화하는데 이용한 적이 있다. 그러나 12M 염산을 사용하는 것은 MCC 제조후 산처리가 어려운 문제로 남아 있고, chitin을 용해시키기위해 LiCl/DMAc용액을 만드는 것은 고순도의 DMAc와 LiCl이 필요할 뿐 아니라 복잡하고 긴시간의 전처리가 요구된다. 저농도의 염산을 사용하는 본 연구에서는 초음파를 조사하는 것만으로 반

Table 2. Preparation Conditions and Molecular Weight of MCC.

Exp code	HCl (ml)	Swelling time(hr)	Swelling temp.(°C)	Ultrasound irradiation time(min)	Mol.wt.
JW01	5% 2.5	6	80	30	33,200
JW02	5% 2.5	9	80	30	30,700
JW03	5% 2.5	12	80	15	34,000
JW04	5% 2.5	12	80	30	30,600
JW05	5% 2.5	12	80	45	29,600
JW06*	5% 2.5	12	80	30	28,300
JW07	5% 2.5	12	70	30	31,200
JW08	5% 2.5	12	90	30	28,500
JW09	7.5% 2.5	12	80	30	29,400
JW10	10% 2.5	12	80	30	29,500

* All experiments were carried out under ultrasound of 50 kHz except JW06 which was done by 20 kHz generator.

응성을 크게 높일 수 없어 과산화수소를 가수분해 촉진제로 첨가하였다. 수십번의 예비실험을 통하여 이 공정의 주요변수가 산농도, 팽윤시간 및 온도, 그리고 초음파 조사시간 및 주파수임을 알았다.

Chitin이 완전히 젤상태의 MCC가 되기 위해서는 건조 chitin 0.5g당 필요한 염산의 최소농도가 5% 정도이고 chitin을 염산용액에 완전히 잠기게 하기 위해서는 2.5ml가 필요하다고 판단되어, 기준이 되는 반응조건을 Table 2의 JW04, 즉 5% 염산 2.5ml, 팽윤시간과 온도를 12시간과 80°C, 초음파 조사시간을 30분으로 택하였다. 과산화수소 (30% 기준)는 적어도 0.5ml 정도 필요하지만 그 이상 첨가하여도 제조된 MCC의 분자량에는 영향이 없어 모든 실험에서 0.5ml로 고정하였다. 그리고 Table 2에 나타난 것처럼 주요변수를 변화시켜 이들 변수가 가수분해에 미치는 영향, 즉 MCC의 분자량을 측정하기 위해 점도실험을 하여 그 결과를 Fig. 1~5에 나타내었고, 이들 그림으로부터 고유점도를 구하여 Table 2의 마지막 줄에 표시된 분자량을 계산하였다. Fig. 1은 산용액에서 팽윤시간이 환원점도에 미치는 영향을 고찰한 그림인데, 팽윤시간이 6시간일 때(JW01)는 산용액에 팽윤된 chitin 덩이가 완전히 젤상태로 되지 않고 소량 남아 있어 절대적인 비교는 곤란하겠지만, 팽윤시간이 증가하면 가수분해 정도는 증가하나, 즉 MCC 분자량이 작아지나 9시간이나 12시간일 때는 거의 차이가 없어 12시간이상 팽윤시킬 필요는 없는 것으로 나타났다. Fig. 2에서

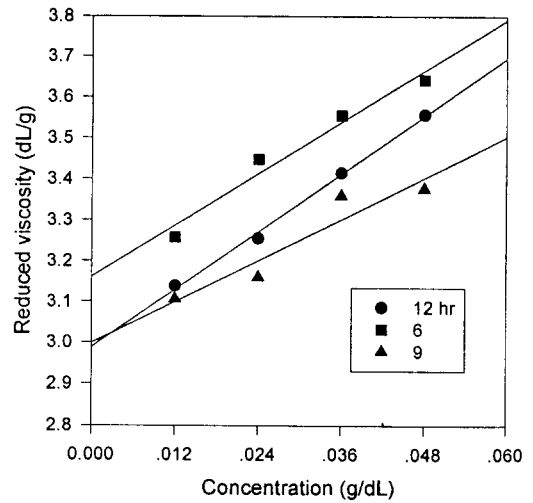


Fig. 1. Effect of swelling time on reduced viscosity (Exp. code: ● JW04, ■ JW01, ▲ JW02).

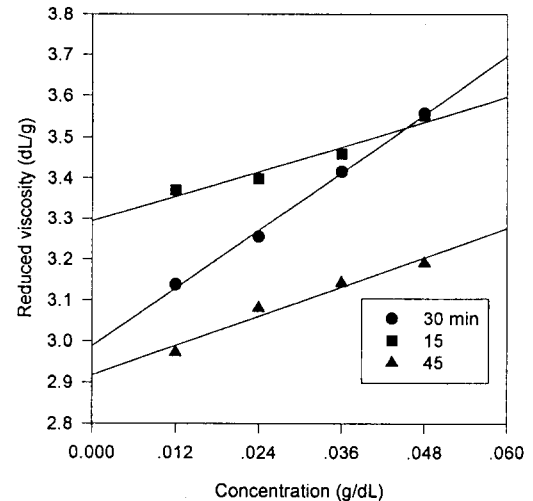


Fig. 2. Effect of irradiation time of ultrasound on reduced viscosity (Exp. code: ● JW04, ■ JW03, ▲ JW05).

는 초음파의 조사시간이 환원점도에 미치는 영향을 나타냈는데, 초음파의 조사시간이 15분일 때는 chitin 덩이가 소량 남아 있었지만, 15분에서 30분으로 증가시킬 때 분자량의 차이 (3,400)와 30분에서 45분으로 증가시킬 때 분자량의 차이 (1,000)를 비교하면 45분이상에서는 초음파의 조사시간이 MCC 분자량크기에 별 영향을 미치지 않을 것으로 생각된

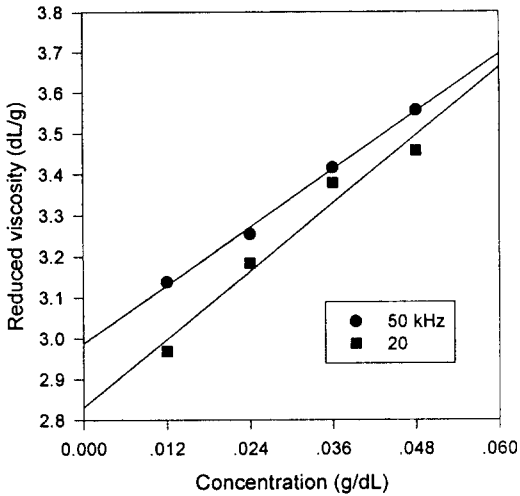


Fig. 3. Effect of ultrasound frequency on reduced viscosity (Exp. code: ● JW04, ■ JW06).

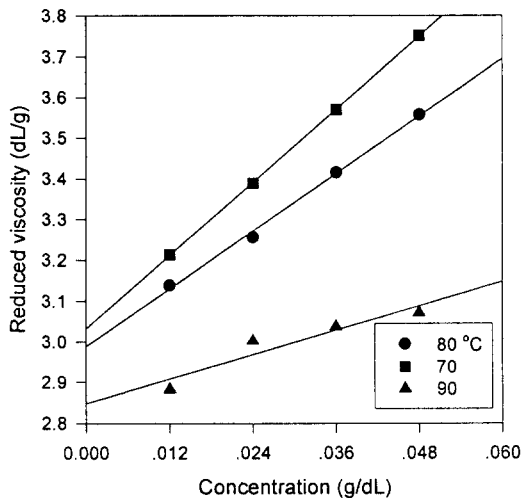


Fig. 4. Effect of swelling temperature on reduced viscosity (Exp. code: ● JW04, ■ JW07, ▲ JW08).

다. Fig. 1과 2에서 보여지는 한가지 공통적인 문제는 한직선의 기울기가 나머지 직선들과 크게 달라 선이 겹치는 문제인데, Huggins식에서 기울기가 $k[\eta]^2$ 으로 표시되고 k는 고분자의 종류, 용매의 종류 및 온도에 의존하는 상수이어서 MCC 분자량이 다르면 기울기가 어느 정도 다를 것으로 예측할 수 있지만 그림에 나타난 것과 같은 큰 기울기의 변화는 현재로서는 설명하기 어렵다. Fig. 3은 초음파

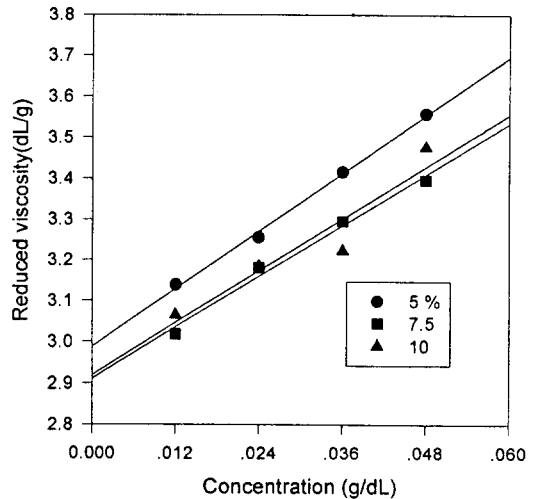


Fig. 5. Effect of HCl concentration on reduced viscosity (Exp. code: ● JW04, ■ JW09, ▲ JW10).

주파수가 환원점도에 미치는 영향을 나타낸 그림인데 낮은 주파수가 높은 주파수보다 가수분해반응에 효과적임을 알 수 있었다. 이와 같은 현상은 Schuchardt 등(25)의 결과를 인용하여 설명할 수 있다. 그들은 sugar cane bagasse의 산 가수분해에 25, 35, 40kHz의 초음파를 발생하는 장치를 사용하여 가수분해정도를 측정했는데, 높은 주파수보다 낮은 주파수가 가수분해에 더 효과적이라고 보고하였다. 이것은 높은 주파수보다 낮은 주파수를 사용시 기포가 발생할 때 cavitation 강도가 더 커서 그 기포가 터질 때, 보다 높은 강도의 충격을 주기 때문이라고 설명할 수 있다. Fig. 4에서는 팽윤온도가 환원점도에 미치는 영향을 나타내었는데, 70°C에서 80°C, 90°C로 온도가 상승됨에 따라 각각 2%와 7% 정도 분자량이 감소하였다. 100°C 이상에서는 젤 상의 MCC가 다른 조건에서 얻어진 시료와는 달리 약간 갈색 빛을 띄어 분자량 측정실험에는 제외시켰다. Fig. 5는 염산농도를 5%에서 7.5와 10%로 증가시킨 결과를 나타낸 그림인데 7.5% 이상에서는 염산의 농도를 증가시켜도 MCC 분자량의 크기에는 거의 변화가 없었다.

위에서 고찰한 결과를 종합적으로 분석하여 보면 팽윤시간, 초음파 조사시간, 염산농도를 증가시켜도 분자량이 선형적으로 감소하지 않고 지수적으로 감소하여 어떤 값에 접근하여 가는 것을 알 수 있다.

이와 같은 현상은 Terbojevich 등(20)이 chitin을 5% LiCl/DMAc 용액에 녹여 초음파를 조사했을 때 chitin의 분자량이 초기 510,000에서 조사시간에 따라 지수적으로 감소하여 590초 이후 90,000에 도달하여 그 이상 시간을 증가시켜도 분자량은 거의 변하지 않는다고 보고한 내용과 공통점이 있다. 본 연구에서도 계 겹질에서 추출한 chitin의 분자량은 230,000으로 MCC 제조공정을 통해 저분자화되면서 28,000 근처에서는 어떤 일정한 값을 접근해 가는 것을 실험결과를 통해 알 수 있었다. 특히 염산농도를 2배 증가시켜도 분자량 감소정도가 chitin 기준으로 0.5%에도 미치지 않는 것은 전분, 이눌린 또는 헤미셀룰로오스와 같은 탄수화물의 가수분해과정과 비교해 보면 이해하기 어렵다.

이와 같은 현상은 chitin의 분자구조와 매우 유사한 cellulose와 분자배열상태를 비교해보면 어느 정도 이해할 수 있다. chitin의 분자구조가 cellulose와 같은 β -1,4 결합으로 이루어진 선형고분자이고, α -chitin과 cellulose II (native cellulose의 결정구조를 cellulose I 이라하고 cellulose I 이 강알카리하에서 팽윤되거나 cellulose가 용해될 때 원래의 결정격자가 파괴되어 생기는 cellulose를 cellulose II라고 함(26))의 분자배열이 같은 antiparallel 형태로 되어 있다. Cellulose의 분자배열모델은 여러가지가 제시되었으나, 이들 모델의 공통점은 각 분자가 직선적으로 연결된 결정체부분과 각 분자가 곡선으로 연결된 비결정체부분의 연속으로 이루어져 있다는 것이다(27). 그래서 cellulose를 가수분해시킬 때 비결정체부분의 결합이 먼저 끊어져서 결정체부분으로 이루어진 crystallite가 얻어진다. 이 crystallite의 평균 분자사슬길이에 해당하는 중합도를 leveling-off-degree of polymerization (LODP)라고 한다(28). Morehead(29)는 cellulose fiber의 산 가수분해시 crystallite의 크기는 fiber를 구성하고 있는 crystallite의 크기와 연관이 있으며 fiber의 출처에 따라 상당히 다르다고 밝혔다. Table 1에 수록되어 있는 반응조건을 살펴 보면 온도는 보통 실온을 사용하고 있지만 12M 염산 등 강산하에서도 chitin이 완전히 가수분해되지 않고 MCC 형태로 부분적인 가수분해밖에 되지 않고, 건조시킨 MCC를 JW04의 반응조건에서 다시 반응시켜도 거의 가수분해되지 않는 것을 고려할 때 chitin crystallite를 가수분해시키는 것도 cellulose와 마찬가지로 상당히 가혹한 반응조건이 필요한 것으로 생각된다. 또한 cellulose의 산 가수분해시 초기에 반응이 빠르게 일어난 후 반응속

도가 현저하게 작아진다(28). 이 같은 사실은 cellulose가 LODP의 결정체부분과 비결정체부분의 연속으로 이루어져 있다는 사실을 암시하고, chitin분자가 약 30,000까지는 쉽게 가수분해되었지만 그 이하에서는 반응이 거의 일어나지 않는 것을 생각하면 chitin도 cellulose와 유사한 분자배열을 하고 있는 것으로 짐작할 수 있다. 그리고 본연구에서 얻은 LODP의 분자량이 약 28,000이고 Terbojevich 등(20)이 얻은 LODP의 분자량이 약 90,000으로 다르게 나타난 것은 cellulose fiber와 마찬가지로 chitin의 출처에 따라 crystallite의 크기가 다르다고 생각할 수 있겠다.

MCC의 수율은 기준 반응조건인 JW04를 채택하여 얻어진 생성물을 증성이 될 때까지 세척한 후 건조시켜 계산한 결과 약 96%이어서 Nishimura 등(16)의 80~85%, Shimahara 등(15)의 70%, 그리고 Austin 등(11)의 87%보다 높았다.

MCC 특성 규명

Chitin으로부터 MCC를 제조하는 것은 chitin의 화학적 구조를 바꾸는 것은 아니고 단위체를 연결하는 β -1,4 결합에 물분자를 첨가하여 결합을 끊는 것이다. Fig. 6은 chitin과 MCC의 IR spectrum을 비교한 것인데 두 spectrum 모두 매우 비슷한 모양과 특성 band를 보이고 있다. Chitin의 특성 band인 1650, 1550과 1310 cm^{-1} 근처에서 amide I, amide II와 amide III band를, 3450 cm^{-1} 근처에서 OH

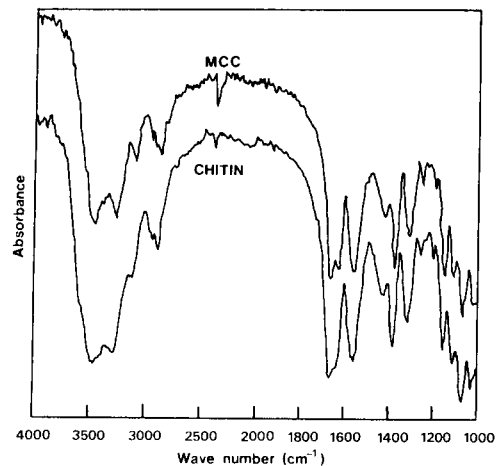


Fig. 6. IR spectra of chitin and MCC samples obtained from this study.

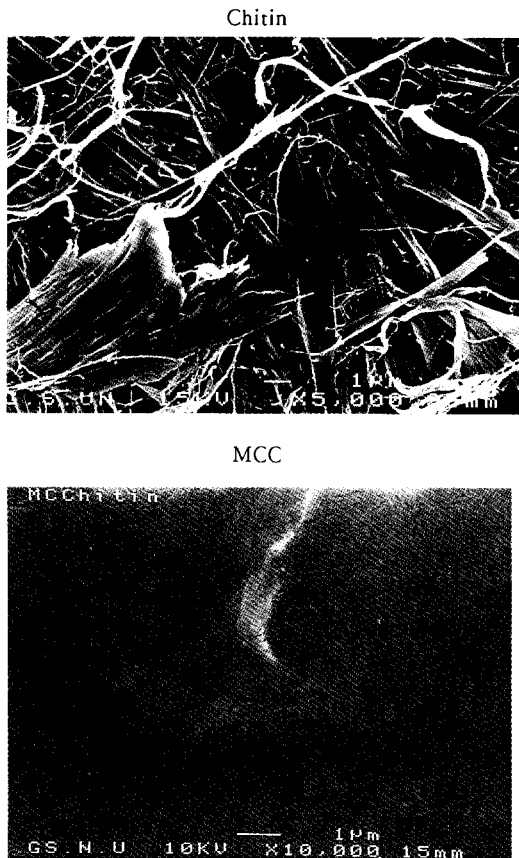


Fig. 7. SEM microphotographs of chitin and microcrystalline chitin.

에 의한 stretching vibration을 나타내는 등 전체적인 spectrum 모양이 비슷한 것을 알 수 있다. Chitin은 결정성구조로 용해성이 매우 낮고 입체적인 장애가 커서 탈아세틸화도를 정량적으로 결정하는 것은 매우 어렵지만, 여기서는 Sannan 등(19)이 제안한 1550cm^{-1} 에서 amide band와 2878cm^{-1} 에서 CH band의 투과비를 이용한 식을 사용하여 계산한 결과 MCC의 탈아세틸화도는 약 13%여서 chitin의 14.5%와 거의 같은 값이었다. 점도법에 의한 MCC의 평균분자량은 앞에서 토의한 바와 같이 chitin의 분자량 230,000의 약 1/8인 30,000 정도였고, chitin은 5% LiCl/DMAc 용액에 5일간 용해시켜도 약 80%밖에 용해되지 않았으나 MCC는 하루만에 거의 용해되었다. 제조한 MCC를 건조시키지 않고 물에 분산시킬 경우 1.2μ Whatman glass microfibrer filter를 거의 모두 통과하였고 몇달동안 침전되지 않

고 분산되어 있었다. Chitin과 MCC의 미세표면구조는 SEM을 사용하여 관찰하였는데, Fig. 7은 chitin을 5,000배, MCC를 10,000배 확대한 사진이다. Chitin은 섬유형태로 되어있고, MCC는 chitin의 긴 섬유상조직이 아주 작게 분해된 microfibril 형태로 되어 있음을 알 수 있었다.

요 약

Chitin 유도체의 다양한 응용성에도 불구하고 chitin의 강한 내약품성과 적당한 용매부재로 산업적인 용도개발은 매우 부진한 실정이다. 이와 같은 chitin의 강한 내약품성을 완화시키는 방법의 하나는 chitin을 가수분해하여 MCC를 제조하는 것이다. 기존의 MCC 제조공정은 주로 강산을 사용하는 공정이어서 사용한 산을 제거하거나 회수하기 위해 많은 후처리가 필요하다. 그래서 이를 대체할 수 있는 공정으로 초음파와 과산화수소를 묶은 염산과 함께 사용하는 공정을 개발하였다. 이 공정의 주요변수로는 산농도, 팽윤시간 및 온도 그리고 초음파 조사시간 및 주파수이고 이들 변수가 분자량에 미치는 영향을 조사하였다. MCC의 분자량은 chitin 분자량 크기의 약 1/8인 30,000 정도였고, 어떤 일정한 크기에 접근해 가는 것을 발견하였다. 이와 같은 현상은 cellulose의 분자배열모델을 도입하여 해석하였다. Chitin과 MCC 모두 섬유형태로 되어 있으며, MCC의 fibril 크기는 chitin의 fibril 크기보다 훨씬 작음을 알 수 있었다.

감 사

본 연구는 1995년도 교육비 학술연구조성비(생물 화학공학, 과제번호 B-18)에 의하여 연구되었으며, 점도측정실험을 도와준 김정우 군에게 감사드립니다.

참고문헌

1. D. Knorr(1984), *Food Tech.*, January, 85.
2. D. Knorr(1991), *Food Tech.*, January, 114.
3. N. K. Mathur and C. K. Narang(1990), *J. Chem. Educ.*, **67**(11), 938.
4. R. A. A. Muzzarelli(1977), *Chitin*, p. 89, Pergamon Press.
5. P. A. Sandford(1988), *Chitin and Chitosan*

- (Ed. G. Skjak-Braek, T. Anthonsen & P. Sanford), p. 407, Elsevier Applied Science.
6. 김성배, 박태경(1994), *한국생물공학회지*, **9** (2), 174.
 7. R. A. A. Muzzarelli(1985), *The Polysaccharide* (Ed. G. Aspinall), p. 417, Academic Press.
 8. F. A. Rutherford and P. R. Austin(1978), Proc. First Int. Conf. Chitin/Chitosan (Ed. R. A. A. Muzzarelli and E. R. Pariser), p. 182, Cambridge, MA.
 9. P. R. Austin(1988), *Methods Enzymol.*, **161**, 403.
 10. Q. P. Peniston and E. L. Johnson(1977), U. S. Patent 4,059,457.
 11. P. R. Austin, C. J. Brine, J. E. Castle, and J. P. Zikakis(1981), *Science*, **212**, 749.
 12. H. J. Dunn and M. P. Farr(1974), U. S. Patent 3,847,897.
 13. S. Hirano(1988), *Chitin and Chitosan* (Ed. G. Skjak-Braek, T. Anthonsen & P. Sanford), p. 37, Elsevier Applied Science.
 14. J. P. Zikakis and J. E. Castle(1988), *Methods Enzymol.*, **161**, 490.
 15. K. Shimahara and Y. Takiguchi(1988), *Methods Enzymol.*, **161**, 417.
 16. S. Nishimura, H. Kuzuhara, Y. Takiguchi, and K. Shimahara(1989), *Carbohydr. Res.*, **194**, 223.
 17. S. Hirano and N. Nagao(1988), *Agric. Biol. Chem.*, **52**(8), 2111.
 18. W. A. Smirnoff(1975), U. S. Patent 3,862,007.
 19. T. Sannan, K. Kurita, K. Ogura, and Y. Iwakura(1978), *Polymer*, **19**, 458.
 20. M. Terbojevich, C. Carrado, and A. Cosani (1988), *Carbohydr. Res.*, **180**, 73.
 21. J. F. Rabek(1980), *Experimental Methods in Polymer Chemistry*, p. 127, John Wiley & Sons.
 22. 김성배, 윤석준(1993), *한국생물공학회지*, **8** (4), 358.
 23. Joo Hong Choi and Sung Bae Kim(1994), *Korean J. Chem. Eng.*, **11**(3), 178.
 24. 윤석준, 김성배, 최주홍, 박영철(1995), *한국생물공학회지*, **10**(3), 298.
 25. U. Schuchardt, I. Joeekes, and H. C. Duarte (1987), *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **39**, 115.
 26. E. Sjostrom(1981), *Wood Chemistry, Fundamental and Applications*, p. 55, Academic Press.
 27. M. Chang(1971), *J. Poly. Sci.*, Part C, No. 36, 343.
 28. L. T. Fan, M. M. Gharpuray, and Y. -H. Lee (1987), *Cellulose Hydrolysis*, p. 17, Springer-Verlag, Berlin.
 29. F. F. Morehead(1950), *Textile Res. J.*, **20**, 549.