

키틴·키토산의 안전성 및 식품공업에의 이용

김 세 권 / 부경대학교 교수

머리말

옛부터 우리 나라의 식탁에 자주 등장했던 버섯류, 계장, 새우젓 등에는 키틴질이 다량 함유되어 있었다. 그러나 키틴·키토산은 지금까지 식품재료로서 중요하게 여겨지지 않고 기껏해야 식이섬유소로서 간주해 왔던 것이다. 식품이나 사료의 소재로서 사용되고 있는 셀룰로오스, 만نان과 전분(중성 다당류), 펙틴산(산성 다당류)과는 달리 키토산은 염기성 아미노 다당류이다.

키틴은 *N*-아세틸- β -*D*-글루코사민이 β -1,4 결합한 호모 염기성(아미노) 다당류이고, 키토산은 키틴의 다당류 구조에서 아세틸 부분을 제거한 화합물(탈아세틸화물)의 형태이며, 키틴·키토산을 통틀어 키틴질이라 한다¹⁾. 키틴질은 새우, 갑각류, 조개, 오징어 골격질의 중요한 구성 성분이고, 곤충이나 균류(곰팡이)에서 주로 발견되며 계, 새우, 바닷가재 등의 갑각류나 동물성 플랑크톤인 크릴(krill)에 많이 함유되어 있다.

전세계적으로 볼 때 갑각류의 폐기물은 약 1억 4,400만톤 이상이며, 수산식품 제

조과정에서 폐기되는 키틴의 양은 매년 12만톤씩 증가하고 있다. 현재 이 중 2천만톤 만이 키틴과 키토산으로 생산되고 있다.

그러나 지구상에서 막대한 양의 키틴질이 생합성되고 있지만, 이들은 해저나 육상의 토양권, 해양 등의 수권(水圈), 동물과 식물 등의 생물권에서 키틴 분해효소, 라이소자임(lysozyme), 키토산 분해효소에 의해 생분해되어 지구상에서 과잉으로 퇴적되는 일은 없다. 이것을「지구상에서 키틴질의 순환」이라 하며, 이 순환이 지구환경과 생태계의 보존에 깊이 관여하고 있는 것으로 밝혀졌다^{2), 3)}.

최근 키틴·키토산의 생물기능이 해명됨에 따라 기능성 식품소재로서 주목을 받기 시작하였다^{4)~7)}. 이미 우리나라 보건복지부에서는 키틴·키토산 및 그 올리고당을 식품첨가물로서 승인하고 있다⁸⁾. 그러나 일본이나 우리 나라에서 그 생물기능성을 식품에 표시하는 것은 아직 인정되지 않고 있다.

본고에서는 키틴·키토산 및 그 올리고당의 안전성 및 식품공업 분야에서의 응용에 대해서 서술하고자 한다.

1. 키틴 키토산의 안전성

1.1 키틴의 안전성

키틴·키토산은 의료용 재료로서 생체 친화성이 높고, 또한 우수한 창상치유(創傷治癒) 촉진효과(促進效果)를 가지고 있다는 것은 잘 알려져 있는 사실이다. 특히 사람의 인공피부로서 개발된 키틴 부직포(不織布; 베스키틴 W)는 의료용 재료로서 일본 후생성으로부터 허가를 받아 현재 상품화되어 이용되고 있으며, 거의 부작용이 없어 그 안전성을 인정받고 있다. 키틴 유도체인 카르복시메틸키틴나트륨(sodium carboxy methyl chitin)에 대하여 마우스, 토끼 및 물모트에 대한 안전성(급성독성, 변이원성, 피부일차 자극성, 피부누적 자극성, 안구점막일차 자극성, 광독성, 경피감작성 및 광감작성 등)과 사람의 피부

에 대한 패치시험(human skin patch test)을 실시하여 모든 항목에서 아무런 문제가 없어 화장품에 이용되고 있다⁹⁾.

최근, 키틴 및 키틴 저분자 가용성 올리고당인 *N*-acetylchitooligosaccharide-6 (NACOS-6)을 각각 마우스의 복강 및 정맥내 투여로 면역활성을 증가시킴으로써 Sarcoma 180, Meth A, Lewis lung carcinoma 등에 대한 항종양 효과가 보고되어 현재 건강식품으로서 시판되고 있다. 따라서 키틴을 경구투여하였을 경우 생체내 변화를 검토한 안전성 측면에서의 검증이 요구된다.

Watkins와 Knorr¹⁰⁾는 마우스에 대한 경구투여에서의 안전성을 검토한 결과, 키틴 1g의 경구투여에 의해서 내장에 아무런 이상증상을 발견하지 못하였다고 보고하였다.

표 1. 키틴을 90일간 섭취시킨 랫드의 혈액 중 생화학적 지표의 변화

생화학적 지표	함량(mg/체중kg·일)		대조군
	40	400	
Al-P(U)	60.56 ± 14.65	58.08 ± 16.79	53.30 ± 15.22
SGPT(U)	35.41 ± 2.01	33.21 ± 4.92	34.00 ± 6.33
SGOP(U)	82.00 ± 16.30	81.40 ± 9.30	74.81 ± 7.80
TB(mmol/L)	4.80 ± 0.67	5.21 ± 0.69	5.05 ± 0.99
BUN(mmol/L)	6.75 ± 0.39	6.52 ± 0.41	6.52 ± 0.63
Cr(μmol/L)	81.15 ± 4.01	74.19 ± 7.34	71.03 ± 8.87
TP(g/L)	76.69 ± 4.28	76.79 ± 4.22	76.90 ± 3.61
Alb(g/L)	34.29 ± 2.42	31.88 ± 9.52	33.27 ± 1.56
Glu(mmol/L)	4.91 ± 0.77	4.42 ± 0.53	4.60 ± 0.66
TCh(mmol/L)	1.01 ± 0.24	0.91 ± 0.15	0.91 ± 0.81
TG	0.76 ± 0.32	0.62 ± 0.17	0.60 ± 0.16

¹⁾Al-P: 알칼리성 인산가수분해효소, GPT: 글루타민산-피루브산 트랜스아미나아제, GOT: 글루타민산-옥살로아세트산 트랜스아미나아제, TB: 총빌리루빈, BUN: 혈액요소질소, Cr: 크레아틴, TP: 총단백질, Alb: 알부민, Glu: 글루코오스, TCh: 총콜레스테롤, TG: 트리글리세라이드

Wu 등¹¹⁾은 랫드(rat)에게 키틴을 90일간 장기적으로 섭취시킨 후 혈액 중 생화학 지표로서 Al-P(alkaline phosphatase), GPT (glutamate-pyruvate transaminase), GOT (glutamate-oxaloacetate transaminase), TB (total bilirubin), BUN(blood urea nitrogen),

Cr(creatinine), TP(total protein), Alb(albumin), Glu(glucose), TCh(total cholesterol), TG(triglyceride) 등 11개 항목으로 측정하여 생체내 안전성을 검토하였다(표 1). 이들은 섭취량을 각각 임상에서 쓸 수 있는 용량의 10~20배(40mg/체중kg·일)와 100

~200배(400mg/체중kg·일) 가량 투여하였으나 랫드의 분변, 행위, 활동 및 모발 등 다방면에서 아무런 이상 증상을 보이지 않았고, 체중이 늘어나거나 음식물 소모량이 대조군과 비교하여 유의적인 차이가 없었다고 보고하였다. 이것은 키틴이 랫드의 체중과 음식량에 아무런 영향도

미치지 못하였다는 사실을 설명하고 있다. 혈액 중 11개 항목의 생화학 지표에서도 모두 정상적이었다. 따라서 이러한 결과는 키틴과 관련된 어떠한 독성적인 반응도 보이지 않는 것으로서 키틴을 의약품 및 식품으로서 사용하는데 있어서 안전하다는 사실을 제시해 준다.

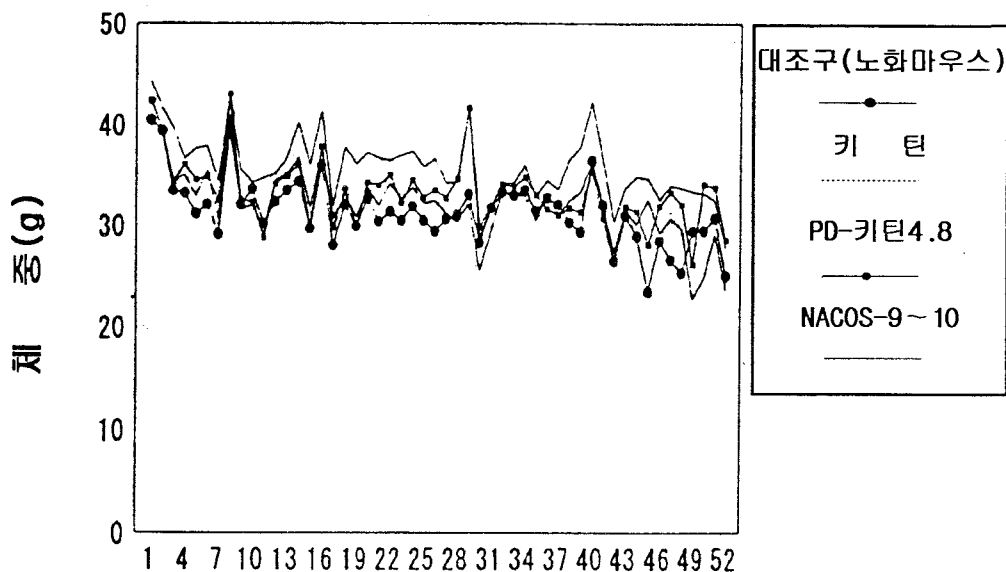


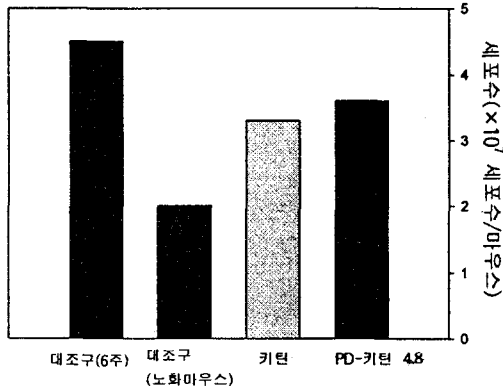
그림 1. 키틴과 저분자 키틴(PD-키틴 4.8)을 섭취시킨 마우스의 체중 변화

*PD-chitin 4.8는 분자량 4.8 kDa으로 분해된 키틴

渡部 등¹²⁾은 키틴 및 저분자 키틴 두 시료를 각기 장기간 경구투여하였을 때 노령 마우스의 면역세포에 미치는 영향에 대한 검토에서 그림 1에서와 같이 현저한 체중감소는 없었으며, 효소활성 측정에 의한 생화학적 지표에서 특이적인 증가현상은 보이지 않아(표 2) 생체에서의 영향은

거의 없는 것으로 보고하였다. 노화에 수반하는 면역세포수의 변화에서 키틴을 섭취한 마우스의 T 세포수가 어느 정도 일정한 값을 유지하는 것으로 보아 T 세포의 분화와 유도를 담당하는 흉선의 기능이 노화에 의해서 저하하는 것을 억제시키는 것으로 기대된다(그림 2).

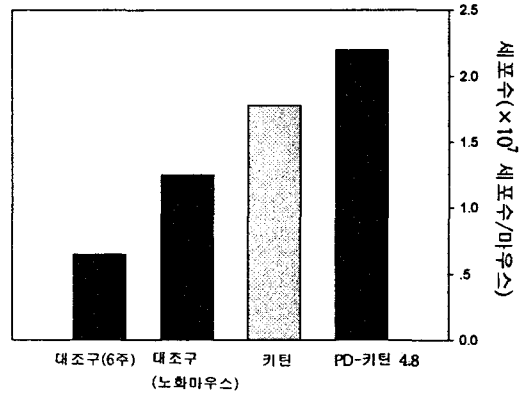
Thy-1 양성세포수



Thy-1 세포수 (×10 세포수/마우스)	
대조구(6주)	4.2±0.5
대조구(노화마우스)	1.9±0.5
키틴	3.2±0.4
PD-키틴 4.8	3.4±0.7

• P<0.05 대 대조구(6주)

Mac-1 양성세포수



Thy-1 세포수 (×10 세포수/마우스)	
대조구(6주)	0.6±0.3
대조구(노화마우스)	1.1±0.1
키틴	1.7±0.3
PD-키틴 4.8	2.1±0.3

• P<0.05 대 대조구(6주)

그림 2. 키틴과 저분자 키틴(PC-키틴 4.8)을 섭취시킨 마우스의 비장세포 중 면역세포의 수

표 2. 키틴과 저분자 키틴(PD-키틴 4.8)을 섭취시킨 마우스에서의 혈액 효소활성

시	료	GOT	GPT	Al-P
대조구 (6 주)		140	45	100
대조구 (노화 마우스)		132 ± 1.2	89 ± 0.9	140 ± 0.6
키틴 (노화 마우스)		118 ± 1.5	50 ± 1.5	188 ± 2.3
PD-키틴 4.8 (노화 마우스)		88 ± 1.2	32 ± 0.7	106 ± 2.1

1.2 키토산의 안전성

키토산의 급성 독성실험은 일본의 荒井 등¹³⁾에 의해서 최초로 증명되었다. 마우스 체중 kg 당 10g의 키토산을 섭취시켰을 때 어떠한 독성도 발견되지 않았으며, 유

리 키토산일 때가 약 18g, 키토산 개미산 염의 형태일 때 16g 정도로 매일 섭취하여도 특별한 유해한 현상은 발견되지 못하였다고 하였다(표 3).

표 3. 키토산을 섭취한 마우스의 상태변화

사료 종류와 섭취량(g/체중 kg)	치사율 (%)	생존일수	키토산 섭취량 (g/체중kg·일)	간 (wt./체중)	신장 (wt./체중)
대조구	0	∞	0	6.34	1.71
유리	20	∞	17.9	4.97	1.87
키토산	30	40	5.5	21.0	4.66
	50	80	4.25	22.8	—
키토산	20	40	10	13.5	4.64
초산염	30	80	5	11.6	—
	50	100	3.8	23.7	—
키토산	20	∞	16.2	4.83	1.95
개미산염	30	20	9	19.5	3.83
	50	100	4	24.6	—

∞ : 표시는 실험 중 사망한 마우스가 전혀 없음을 의미함

키토산을 일반 동물의 사료로서의 이용에 대하여 처음으로 보고한 것은 Landes와 Bough¹⁴⁾이다. 이들은 치즈 유장 고형분을 침전시킬 목적으로 키토산을 2.15% 첨가하여 키토산-치즈 유장 침전물을 얻어서 이것을 랫드에게 사료로 섭취시킨 결과, 카제인이나 단순히 유장 고형분을 먹인 랫드와 비교하여 어떠한 차이점도 발견하지 못했으며, 셀룰로오스 대신에 키

토산을 1.0, 2.5, 5.0, 10.0 및 15% 첨가하여 랫드에 먹인 결과, 10% 이상의 키토산 식이는 점차적으로 성장이 감소하였는데, 이러한 결과는 비소화성 식이섬유인 키토산을 다량으로 섭취하게 되어 영양결핍으로 일어나는 현상인 것으로 보고하였으나 키토산 양을 5% 이하로 하였을 때는 특이적인 증상은 발견되지 않았다고 하였다 (표 4).

표 4. 키토산을 섭취한 마우스의 체중과 장기 중량

사료 중 키토산 함량 (%)	키토산 섭취량 (g) ¹	증가된 체중 (g)	장기 중량(g)		
			간	신장	비장
0	0.0	325	15.1	2.72	0.76
1.0	0.55	334	15.7	2.88	0.78
2.5	1.36	354	16.0	2.88	0.78
5.0	2.87	337	15.2	2.79	0.84
10.0	7.24	260	12.8	2.42	0.68
15.0	16.50	163	10.0	1.95	0.54

¹마우스 체중 1 kg 당 일일 키토산 섭취량(g)

이처럼 키토산은 당분자 중에 아미노기(amino group)와 수산기를 많이 가지고 있는 수용성 식이섬유이며, 금속과 착체를 형성하는 것으로 알려져 있다. 이와 같은 성질을 이용함으로써 키틴·키토산은 체내에서 중금속이나 방사선 물질의 제거에

이용될 수 있다.

渡辺 등¹⁵⁾은 키토산을 장기간 투여하였을 때, Ca, Fe, Mn, Cu, Mg, Na, K, P 등의 미량원소의 대사에 미치는 영향을 조사하였다. 랫드를 사용하여 5% 키토산 첨가 분말사료를 450일간 투여했을 경우, 혈

액 중 P와 Na의 농도만 대조군에 비하여 약간 저하하였고 기타 원소에 대한 변화는 없는 것으로 보고하였다. Ca의 농도는 근육에서 약간 감소하였지만 뼈와 혈액

중에서는 변화가 관찰되지 않았다(그림 3). 이와 같은 결과는 키토산이 미량원소 대사에 미치는 영향이 크지 않다는 것을 추측할 수 있다.

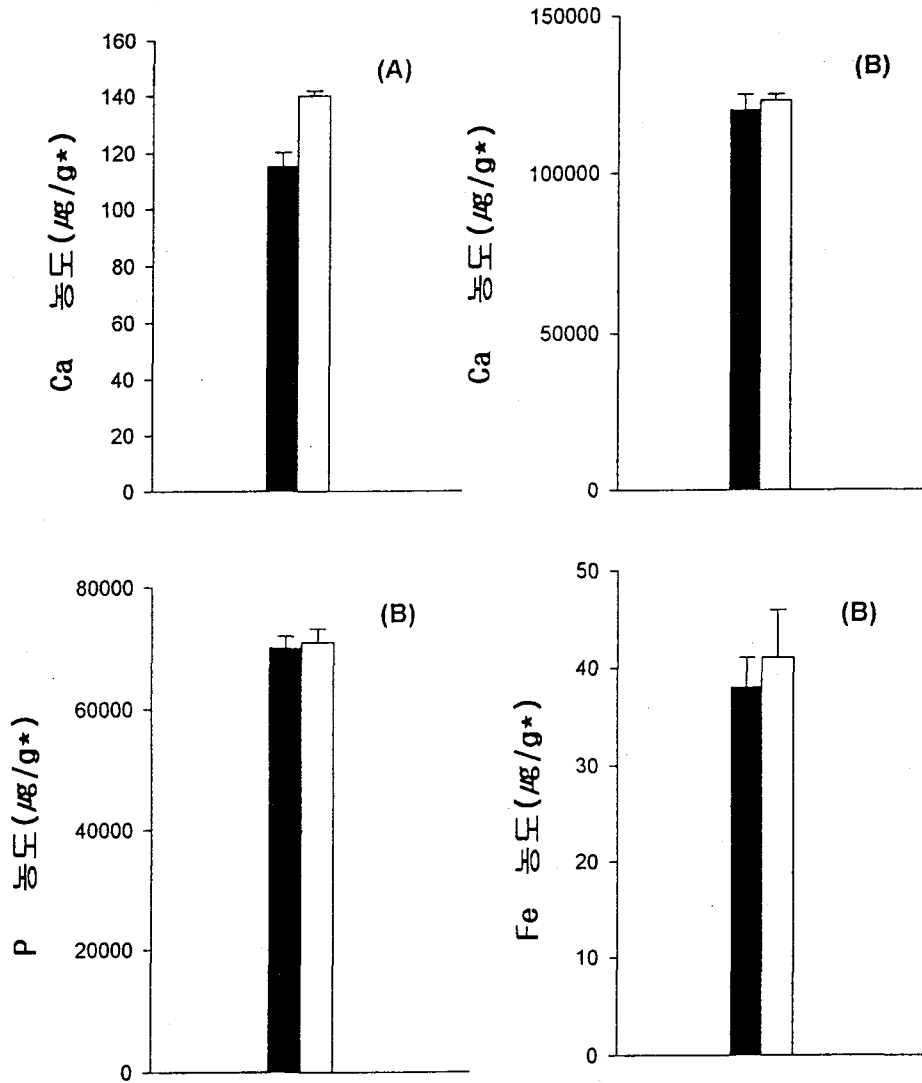


그림 3. 키토산 섭취 후 450일 경과한 랫드에서 근육(A)과 뼈(B)의 원소 농도변화

또한, 西村 등¹⁶⁾은 키토산의 섭취에 의한 각 장기에 미치는 영향을 검토하여 다음과 같이 보고하였다. 키토산을 450일간 섭취에 의해서도 백혈구수, 적혈구수, 헤

모글로빈, 헤마토그리트(hematocrit)는 정상 범위에 있었다. 그러나 요소질소와 글루코오스는 대조군에 비하여 약간 상승하는데 비하여, 젖산, 총지질, 단백질 및 칼

시토닌(calcitonin)은 역으로 저하하는 경향이였다. 같은 기간동안 사육한 랫드의 조직상을 관찰해 보면, 뼈, 골수, 소장에서는 키토산 섭취군이나 대조군 모두 이상이 없었으나, 키토산 섭취군에 있는 랫드 모두는 담관증생(膽管增生)과 간세포 증식소(肝細胞 增殖巢)가 확인되었다. 이들 결과는 키토산 식이에 의해서 어떠한 뚜렷한 이상적 징후는 없었으며 오히려 간세포의 증식이 촉진된다는 사실을 보여주는 것이다.

Gordon과 Williford¹⁷⁾는 키틴·키토산을 5%, 10% 및 20%로 대량으로 랫드에 섭

취시켰을 때 소화관 조직 및 필수영양소인 P, Ca, Mg, Fe, Zn, Cu의 흡수에 미치는 영향을 조사하였다. 사료 중 키틴·키토산이 10% 및 20% 섭취한 랫드에서는 단지 Fe만 흡수가 약간 저해되었지만(10% 키토산 섭취는 제외), 5% 이하의 섭취에서는 이들 모든 필수원소들의 흡수에 영향을 미치지 않았다고 보고하였다(표 5). 그러나 이와 같은 다량의 키토산 복용은 실질적인 이용에서는 가능하지 않기 때문에 결국 특이적인 독성이 나타나지 않을 것으로 생각된다.

표 5. 키틴, 키토산 및 셀룰로오스를 섭취한 동물에서 흡수된 원소들의 함량

식이섬유	함량 (%)	동물수	P		Ca		Mg		Fe		Zn		Cu	
			mg/60 hr ^{1,2}		mg/60 hr ^{1,2}		mg/60 hr ^{1,2}		μg/60 hr ^{1,2,3}		μg/60 hr ^{1,2,3}		μg/60 hr ^{1,2,3}	
실험 1														
키틴	5	5	193.5±11.4	120.0±9.4	13.9±1.1	1,305±299	459±61	13.8±7.7						
키토산	5	5	143.5±10.0	41.7±9.0	9.9±2.6	337±41	357±62	(2.2)±10.0						
셀룰로오스	5	5	174.4±8.8	112.8±7.6	14.4±1.3	956±84	498±59	44.8±8.8						
실험 2														
키틴	10	5	174.1±3.6	96.0±4.8	7.5±0.5	(556)±285	424±14	66±9						
	20	5	166.3±3.4	122.2±4.5	5.1±0.5	(3,341)±2,063	249±13	77±9						
키토산	10	4	130.0±3.8	110.7±5.1	13.3±0.5	771±300	385±15	79±10						
	20	3	101.8±5.0	141.3±6.5	10.2±0.7	(1,374)±388	358±19	196±13						
셀룰로오스	10	4	156.0±3.4	87.2±4.5	7.5±0.5	843±269	407±13	46±9						
	20	5	152.0±3.8	90.5±5.1	7.2±0.5	791±301	284±15	54±9						

¹평균 ± 표준편차

²22일간 성장 중 19~21.5일 (60 hr)

³괄호속의 숫자는 음의 값

사람의 골대사에 관여하는 연구로서는, 伊藤¹⁸⁾은 골다공증 환자에게 탄산칼슘과 키토산을 혼합한 제제를 55일간 투여하였을 때(하루에 키토산은 0.68g, 칼슘은 0.13g), 골밀도의 개선이 확인되었다고 하였다. 이러한 결과는 키토산에 의해서 칼슘의 흡수가 촉진되고, 비타민 D의 이용에도 일부 영향이 간접적으로 미치지 않으나 하는 것을 판단케 한다.

이상 서술한 바와 같이 키토산에 관하여 경구, 피하, 복강투여에 미치는 영향의 검토에서 키토산은 설탕의 섭취로 이상증

세를 나타내는 양 이상에서도 안전한 것으로 밝혀졌다. 그러나 몇몇 보고된 문헌에서는 이와는 반대로 다소 부작용에 관해서 보고한 예도 있다. Deuchi 등¹⁹⁾은 키토산을 다량으로 랫드에게 연속적으로 섭취시켰을 때 미네랄이나 지용성 비타민류의 대사에 미치는 영향을 검토하여 지금까지의 결과에 다소 상반된 결과를 제시하였다. 키토산을 섭취한 랫드는 셀룰로오스를 섭취한 것보다 겉보기 지질흡수는 명확하게 낮았으나, 2주동안 키토산 식이는 미네랄 흡수나 뼈의 미네랄 함량에서

감소한 것으로 보고하였고, 특히 Ca의 흡수는 약 60~70%로 감소하였다. 또한 혈중 비타민에서 보면, 비타민 E는 감소하였

지만, 비타민 A와 K는 혈액과 간장 중에서 모두 영향이 없는 것으로 보고하였다 (표 6, 7).

표 6. 여러 가지 사료를 섭취시킨 랫드에서 사료 효율비, 겉보기 지질 흡수량, 미네랄 흡수량 및 체중 증가량¹

사료 ²	체중 증가량 (g/13일)	사료 효율비 (%)	겉보기 지질 흡수량(%)	미네랄 흡수량(mg/3일)		
				Ca	Mg	Fe
CE	103±7	37.3±1.3	92.9±0.5	156±9	19.6±1.6	0.42±0.07
CEN	110±6	38.2±1.4	93.1±0.7	194±12	22.2±2.0	0.77±0.10
CH	73±5	27.6±0.7	24.2±1.7	103±6	11.6±0.6	-0.94±0.07
CHN	81±3	29.1±1.0	14.4±2.6	122±13	17.3±1.6	0.54±0.09

¹평균±표준편차(실험에 사용된 랫드의 수는 8~10 마리)

²약어: CE, 셀룰로오스 첨가 사료; CEN, 셀룰로오스와 아스코르브산 나트륨염(AsN) 첨가 사료; CH, 키토산 첨가 사료; CHN, 키토산과 AsN 첨가 사료

표 7. 여러 가지 사료를 섭취시킨 랫드에서 비타민 A, E 및 K의 함량¹

사료 ²	비타민 A		비타민 E		비타민 K
	혈청(μg/ml)	간(μg/g)	혈청(μg/ml)	간(μg/g)	혈장(%)
CENM	1.09±0.04	12.7±0.5	17.3±0.9	81.9±3.4	21.3±0.4
CHNM	0.98±0.06	9.18±0.77	2.36±0.10	30.0±4.0	24.5±0.5
CHNMV	1.11±0.03	8.18±1.08	3.03±0.14	40.8±2.7	22.3±0.2
GSNMV	1.11±0.03	22.4±2.4	19.7±0.8	106±8	21.7±0.4

¹평균±표준편차(실험에 사용된 랫드의 수는 10 마리)

²약어: CENM, CEN에 미네랄 (CaCO₃와 MgO) 첨가 사료; CHNM, CENM에 셀룰로오스 대신 미네랄 첨가 사료; CHNMV, CHNM에 지용성 비타민을 첨가한 사료; GSNMV, CHNMV에 키토산 대신 글루코사민 첨가 사료

여기에서 주목해야 될 사실은 Deuchi 등¹⁹⁾이 보고한 키토산에 의한 Ca의 흡수율 감소는 Gordon과 Willford¹⁷⁾가 보고한 내용(5% 키토산 식이에 의해서는 미네랄에서 어떠한 감소 효과도 없음) 및 伊藤¹⁸⁾이 보고한 내용(키토산에 의한 골밀도 증가)과 정면으로 상반되는 결과였다. 현재로서는 어떤 연구결과가 좀더 신빙성이 있는지는 정확히 알 수 없지만, 다만 키토산보다 체내 흡수율이 높은 키토산 올리고당을 이용하는 것이 이와 같은 미네랄의 감소를 막을 수 있을 것이라 판단된다. 결국, 미네랄은 식이섬유인 키토산에 흡착되어 체외로 배출됨으로써 체내의 감소가 일어나는 원인이 되는데, 키토산보다 상대

적으로 이러한 가능성이 매우 희박한 올리고당의 섭취가 훨씬 유리할 것으로 보인다. 필자 등이 수행한 키토산 올리고당의 칼슘흡수촉진효과에서, 3주간 칼슘을 결핍시킨 랫드에 굴껍데기로부터 추출한 칼슘을 키토산 올리고당과 함께 섭취시킴으로써 대조구에 비해 대퇴골의 칼슘 함량이 약 16% 정도 증가하였으며, 대퇴골 강도는 약 20% 증가한 결과를 얻었기 때문에 이러한 사실은 명확히 증명되었다.

한편, 랫드나 마우스와 같은 작은 동물이 아닌 다소 대형동물인 고양이, 개 및 소에게 키틴·키토산을 피하투여하여 일반 임상증상, 혈액, 혈액응고, 병리조직에 대하여 안전성의 검토가 南 등²⁰⁾에 의해서

수행되었다. 키틴에 대해서는 어느 동물종도 이상이 발견되지 않았으나, 키토산에서

는 개에 대해서 특이적으로 부작용이 나타났다(표 8).

표 8. 키토산의 대량 투여에 의한 개의 일반상태 변화¹⁾

투여량(mg/kg)	투여 부위의 통정	원기식욕의 소실	호흡곤란	폐 사
200	0/6	6/6	5/6	4/6
150	1/3	2/3	2/3	1/3
100	3/3	2/3	0/3	0/3
50	2/3	1/3	0/3	0/3
30	0/3	0/3	0/3	0/3
10	0/3	0/3	0/3	0/3

¹⁾발병한 동물수/투여한 동물수의 표시(키토산 투여 후 10일 이내의 증상)

200mg/kg 투여군에서는 6마리 중 5마리가 1~3일 이내에 원기·식욕의 감퇴, 호흡곤란 등이 생겼으며, 4~9일째에 4마리가 사망하여 약 70%의 사망률을 나타내었다. 50mg/kg 이상의 투여에서도 원기·식욕의 감소, 호산구(好酸球)의 감소 및 백혈구수의 지속적인 상승이 확인되었다. 개에 대한 키토산의 적정 투여량은 30mg/kg 이하인 것으로 나타났다. 키토산의 대량 투여에 의한 개의 사망원인은 출혈성 폐렴이며, 조직학적으로는 만성 섬유소 출혈성 폐렴이었다. 이것으로 보아 키토산은 종특이적(種特異的)으로 폐조직에 염증을 일으킬 수 있다는 가능성이 시사되었다.

岡本 등²⁾은 개에 대하여 키토산의 50mg/kg 이상의 단기간 투여에 의한 안전성 검토에서 투여 1시간 쯤부터 백혈구수, CL 값(chemiluminescence response) 및 CL 지수(CL index)의 급격한 감소가 나타났으며, 호중구(好中球)와 호산구를 중심으로 한 삼출성(滲出性) 복수(復水)가 차는 것이 관찰되었으나, 키토산 올리고당이나 D-글루코사민을 투여한 군에서는 위와 같은 변화는 전혀 발견되지 않았다고 보고하였다.

이들 결과에 의하면, 키토산은 다른 동물에 비해 개에 대해서만 높은 친화성을 가지고 있어 너무 과잉반응을 일으키는 것이 아닌가 하는 판단이 된다. 그러나 올

리고당이나 그 단당류인 D-글루코사민은 개에 대해서 키토산보다 훨씬 안전성이 높은 것으로 판단된다.

2. 새우 껍질, 버섯류 및 게껍질을 이용한 식품소재

옛부터 키틴질을 함유한 새우전병, 게진미 등에 새우와 게의 껍질을 식품재료로서 이용하여 왔다. 게껍질의 구축(構築)은 해수에 접하는 표면외피[cuticle, 키틴과 아스타크산틴(astaxanthin) 색소], 외부 및 내부막(키틴, 단백질, 탄산칼슘), 막층(키틴)으로 되어 있다. 게껍질은 건물중량의 약 1/3씩이 탄산칼슘, 단백질, 키틴질로 구성되어 있다.

게껍질의 단백질은 표 9에 나타난 바와 같이 산성 아미노산인 아스파르트산(aspartic acid)과 글루탐산(glutamic acid)이 풍부하다. 따라서 게껍질은 키틴 뿐만 아니라 칼슘과 단백질이 풍부한 식품재료가 될 수 있다. 따라서 우동, 라면, 빵 제조시 밀가루 반죽을 할 때 이용되는 물에 게껍질 분말을 섞어 키틴질, 단백질, 미네랄을 강화시키는 것이 가능하다. 또 표고버섯, 팽이버섯, 송이버섯 등 옛부터 식품원료로서 이용되어 왔던 버섯류에도 키틴이 함유되어 있다. 표 10에는 주요 식품원료 중에서 키틴질 함량을 나타내었다.

표 9. 게껍질 단백질의 아미노산 조성(%)

아미노산 조성	합 량	아미노산 조성	합 량
Asp	15.0	Ile	1.8
Glu	15.8	Phe	6.4
Ala	8.8	Arg	4.2
Met	미 량	Ser	2.7
Try	4.1	Gly	8.9
His	2.8	Val	11.6
Thr	3.6	Leu	3.1
Pro	7.4	Lys	3.6
Cys	미 량		

표 10. 주요 식품원료 중에서 키틴질 함량¹⁾

키틴질(중량 %)		키틴질(중량 %)	
갑각류		균체동물의 기관	
은행계	72* ³	대합패각	6* ²
꽃게	14* ¹	크릴껍질	42* ⁴
영덕게	26* ⁴	굴껍질	4* ²
털게	18* ⁴	오징어 연골	41* ²
물맞이게	11* ¹ , 35* ²	균 류	
알래스카산 새우	28* ⁴	<i>Aspergillus niger</i>	42* ⁵
갯가재	5~8* ² , 12* ⁴ , 69* ³	<i>Lactarius vellerus</i>	19* ⁴
보리새우	32* ⁴	<i>Mucor rouxii</i>	45* ⁵
바다가재	70* ³	<i>Penicillium chrysogenum</i>	20* ⁵
중새우	25* ⁴	<i>Penicillium notatum</i>	19* ⁵
		<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	3* ⁵
		(빵효모)	

(주) ※1 수분함유 중량당 %

※3 표피 건조 중량당 %

※5 건조 세포벽 중량당 %

※2 건조 중량당 %

※4 전체 건조 중량당 %

3. 키틴·키토산의 식품으로서의 특성

키틴·키토산은 식품으로서 다음과 같은 특성을 갖고 있다.

- ① 수산물 가공시 폐기물로서 대량으로 얻을 수 있는 게와 새우 등 갑각류 껍질의 주성분이다.
- ② 천연에서 아주 드물게 존재하는 염기

성 아미노 다당류이다.

- ③ 새우, 게 등 생물의 생합성에 의해 연간 1,000억톤 정도 재생산 되는 천연 고분자이다. 즉, 자연계에서 고갈 가능성이 매우 낮다.
- ④ 인간, 동물, 식물 등의 조직이나 체내에서 우수한 생체 적합성을 나타낸다.
- ⑤ 지구상의 생물권에 존재하는 동물, 식

물의 조직과 소화관 또는 토양권, 수권 (해수,담수)에서 쉽게 생분해되어 환경을 오염시키지 않는다.

- ⑥ 키틴산은 고온의 진한 알칼리 용액에서 비교적 안정하다.
- ⑦ 동물체내에서 항원성이 매우 낮다.
- ⑧ 경구투여와 조직내 매립(埋立)시험 결과 독성이 거의 없어 식품소재로서 안전하다.
- ⑨ 분말, 섬유, 막, 겔, 스펀지 등의 성형성이 우수하다.
- ⑩ 점성, 보습성, 금속착제 형성, 고분자 전해질 복합체 형성, 친화성 담체 등 분자수준의 기능성을 갖고 있다.
- ⑪ 입체배위 전환을 수반하는 아미노기와 수산기의 화학적 변형(modification)이 가능하여 다양한 기능성 소재를 만들 수 있다.
- ⑫ 분지가 없는 직쇄상의 명확한 화학구조를 갖고 있다.
- ⑬ 세포면역의 부활 등 생태계를 보존하는 생물기능을 나타낸다.
- ⑭ 키틴산의 경구투여는 혈청 콜레스테롤 값을 낮춘다.
- ⑮ 키틴 및 키틴산을 동물과 식물의 상처에 바르면 치유가 촉진된다.
- ⑯ 키틴산 및 그 올리고당은 항균과 항곰팡이 활성을 나타낸다.
- ⑰ 키틴, 키틴산 분자 중의 아미노기와 수산기는 화학적 변형을 받기 쉬워 각종 유도체 합성이 용이하다.

이들 특성은 특정보건용 식품의 조건인 목적지향의 기능발현이 가능하고 화학구조가 명확하며, 작용기구가 분자수준에서 명확하다. 그리고 경구투여로 기능이 발현되고 안전성이 있으며, 식품으로서 여러

가지 섭취형태로 가공할 수 있는 특성을 갖고 있어 기능성 소재로서 가장 뛰어난 천연 물질이다.

키틴, 키틴산 및 관련 유도체를 동물에게 경구투여, 정맥주사, 침부, 이식 등의 방법으로 투여하였을 때 나타나는 생물기능의 개요를 그림 4에 나타내었다²²⁾.

키틴과 키틴산을 동물에게 경구투여하여도 독성이 거의 없고 장내의 세균이 개선되며, 염소이온이나 담즙산과 결합되어 이들을 체외로 배설시킴으로써 혈청 콜레스테롤 값을 저하시킴과 동시에 혈압강화 효과도 나타낸다.

키틴 및 키틴산 올리고당을 정맥주사하면 혈액과 조직내의 라이소자임이 유도되어 암세포의 증식이 억제된다.

황산화 카르복시메틸 키틴을 정맥주사하면 헤파린 활성인 항응혈성이 향상되어 리포단백질 리파아제(lipoprotein lipase)가 부활되어 암전이가 저지되는 것으로 알려져 있다. 또한 키틴 부직포, 키틴 스펀지 등을 동물조직내로 이식과 침부하면 조직 라이소자임이 유도되어 병원균의 감염이 억제되며, 혈액 응고계의 효소가 활성화되어 지혈작용이 발현되는 것으로 밝혀졌다.

또, 키틴 키틴산은 조직 중에서 효소분해를 받아 결합조직에 흡수되어 조직 라이소자임이 유도되어 화상과 같은 창상치유가 개선된다고 밝혀졌다.

이러한 다양한 기능을 나타내는 키틴, 키틴산 및 올리고당의 생물활성을 활용한 식품소재화는 앞으로 개척해야 할 중요한 과제이다. 키틴, 키틴산 및 그 올리고당의 기능과 활용시험에 대하여 표 11에 정리해 놓았다.

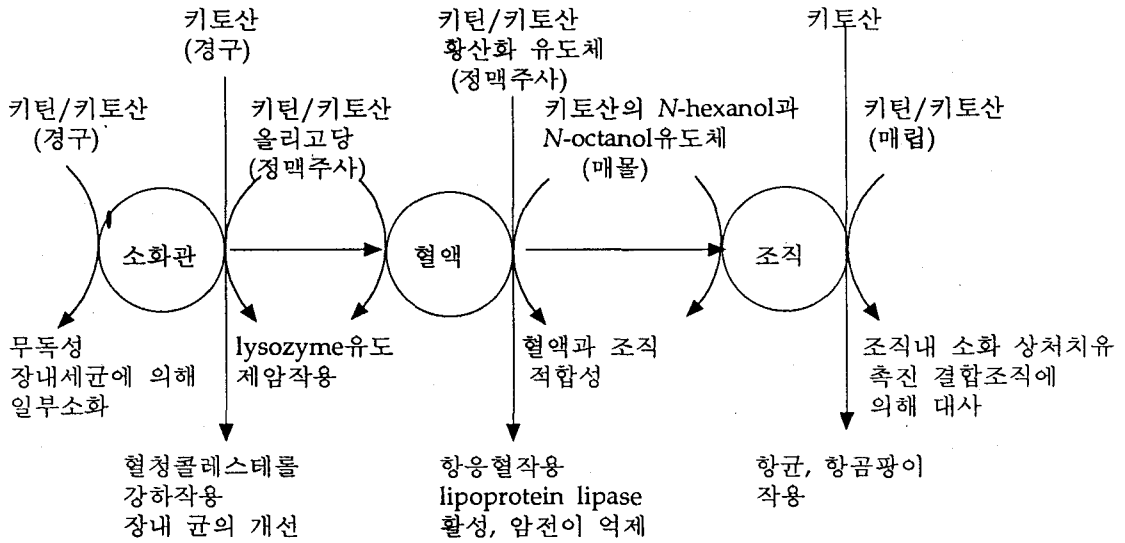


그림 4. 동물에서 키틴과 키토산의 생물합성 개요²²⁾

표 11. 키틴, 키토산 및 그 올리고당의 기능과 이용

	기능	식품과 바이오테크놀로지 분야에서 이용과 그 시도
키토산	항콜레스테롤 작용	고 콜레스테롤혈증 예방제, 동맥경화증 예방제, 기능성 식품소재
키틴·키토산 올리고당	Bifidus균 증식 촉진	정장제, 유아식품의 첨가제
키틴·키토산 올리고당	Lactase 효소 유도	유당을 함유한 탈지유의 소화제, 사료 첨가제
키틴·키토산 올리고당	세포면역 부활	기능성 식품소재
키토산	균의 증식 억제	일반 식품의 항균제(보존제)
키토산	유기산 염의 쓴맛	식품의 맛 조정제
키토산	특이 단백질 흡착	우유로부터 lactoferrin의 분리 담체, 커피나 홍차로부터 카페인의 제거
저분자 키토산	빵의 팽화력 향상	제빵
키틴·키토산	열분해	유기산 pyrazine 등 향기 생산
키틴·키토산	겔화	막(membrane), 스펀지, 특이 단백질 흡착담체
키토산	고분자 전해질복합체	쥬스, 식초, 간장, 청주, 맥주 등에서 산성 단백질의 침전에 따른 청징
	단백질의 분자인식	폐수처리, 식품 가공폐수로부터 산성단백질의 회수, 미생물 균체의 분리, 원료당액의 정제
	착체 형성	오수로 부터 중금속이온의 제거, 경수의 연수화
	증점작용, 보수(保水) 기능	과자, 면류, 된장, 아이스크림, 치즈 제조
	보습작용, 유화작용	

4. 소화기관에서 키틴·키토산의 거동

4.1 키틴·키토산의 안전성과 소화성

체중 kg당 닭에게 하루에 키토산 1.2~1.4kg, 토끼에게 키토산 0.8g을 연속적으로 239일간 경구투여시켜도 생육, 식욕 및 간의 색, 중량, 크기, 지방침착에 어떠한 이상도 볼 수 없었다. 식용 육계(broiler)를 부화 직후부터 성숙될 때까지 키토산을 2% 첨가한 사료로 사육하여도 성장에 아무 이상을 보이지 않았다²³⁾. 그러나 산란용 닭에게 하루에 체중 kg당 키토산 3.6~4.2g을 투여하면 투여후 140일째부터, 또 14~18g 투여한 경우는 투여 후 56일 경과 후부터 각각 경구투여된 키토산이 소

장상부에서 응집되어 식욕의 감소와 함께 산란율이 감소하였다. 그러나 과잉의 키토산 경구투여를 중지하면 정상적인 상태로 회복되었다. 키틴의 경구투여에서는 어떠한 이상도 나타나지 않았다²⁴⁾.

급성독성 시험에서 랫드에 키토산 경구투여의 LD₅₀ 값은 16g/kg 체중²⁵⁾, 닭에 대한 키토산 경구투여에 의한 안전량은 1g/kg 체중 이하, 토끼에 대한 키토산 올리고당의 정맥주사에 의한 안전량은 4.5 mg/kg 체중 이하이고, 키틴·키토산은 특히 동물에게 과잉으로 투여하지 않는 한 거의 독성이 없다고 볼 수 있다²⁶⁾. 키틴·키토산을 2~5% 첨가한 사료로 사육하였을 경우, 소화율은 동물에 따라 다르다(표 12).

표 12. 토끼, 닭, 식용육계에 경구투여한 키토산의 소화율²⁴⁾

첨가물(%)		급이기간 (일)	소화율(%)		
			토끼	닭	식용육계
키틴	2	5	28~31	89	
	2	10	31		
	2	15	33~38		
	2	24	35		
	4	12			
N-아세틸키토산*	2	5	25~26	92	
	2	10	26		
	2	15	24		
	10	12			
N-스테아로일키토산*		5	12	미소화	
키토산	2	5	39	98	79
	2	10	83		
	2	15	79		
	5	12			
	6.0	32			
	7.2	59			
	7.2	69			
	7.2	79			
10	12		67	95	

(주) *키토산의 화학적인 아실화로 조제된 화합물

토끼에서 키틴의 소화율은 5일간 먹이를 먹었을 때 24~38%, 키토산은 39%였으나 10일간 급이한 경우는 83%로 상승하였다. 이것은 키토산 급이에 의한 토끼

장내의 세균의 변화에 기인한 것으로 생각할 수 있다. 한편, 닭의 경우 키틴·키토산의 소화율은 75~98%로 키틴질이 거의 완전히 소화되었다^{24), 27)}. 키토산은 산성인

위에서 용해하고 알칼리성인 장내에서 응집되어 장내 세균이 분비하는 키틴분해효소와 키토산 분해효소에 의해 분해되어 각각 올리고당으로 되어 장벽에서 흡수되고 혈액 중으로 흘러 들어가는 것으로 추정된다. 이들 두 효소는 부분적으로 *N*-탈아세틸화된 키틴을 가수분해한다. 그러나 사람의 소화기관 내에서 키틴과 키토산의 소화흡수에 대하여 아직 보고된 바 없으나 매우 적은 양이 분해 흡수되는 것으로 알려져 있다.

4.2 혈청 콜레스테롤 값의 저하와 고혈압 억제

콜레스테롤을 1% 첨가한 사료와 여기에 키토산을 2% 첨가한 사료(0.6~0.7g 키토산/kg 체중)로 토끼를 39일간 사육하여 경시적으로 혈청 콜레스테롤 값을 측정된 결과, 2% 키토산 첨가 사육에서 토끼의 혈청 중 총 콜레스테롤, 트리아실글

리세롤과 유리 지방산 및 간의 총 콜레스테롤과 트리아실글리세롤의 어느 쪽도 값의 상승이 억제되었다(표 13)²⁴⁾. 또 키토산을 2% 첨가한 사료에서 토끼를 사육하면 혈청 중 총 콜레스테롤 값에 대해 소위 HDL-콜레스테롤 값의 비가 약 3배로 높아져 간의 비대증상이 억제된다²⁸⁾. 고콜레스테롤 사료와 여기에 2% 키토산을 첨가한 사료로 토끼를 39일간 사육하면 두 시험구 사이에 토끼 간의 총 콜레스테롤 값에는 큰 차이는 볼 수 없었다. 그러나 병리해부에서 고콜레스테롤 사료로 사육한 토끼의 간은 비대하여 적갈색을 나타낸 것에 비해 키토산을 첨가한 사료로 사육한 토끼는 간이 비대되지 않았고 정상적인 암갈색을 나타내었다²⁸⁾. 그러나 키틴의 경구투여와 키토산 올리고당의 정맥내 주사에서 혈청 콜레스테롤 값은 저하되지 않았다(표 14).

표 13. 고 콜레스테롤 사료 및 키토산 첨가사료로 사육한 토끼의 혈청과 간의 지질함량 변화²⁾

사료	급여기간 (일)	혈청(mg/dl)				간(mg/g)		간 중량(g)
		총 CH* ¹	HDL-CH* ²	TG* ³	FFA* ⁴	총 CH	TG	
A* ⁵	79±4	37	140±8	0.06				0
	650±210	53	320±62	0.12	14.0±1.9	12.0±2.2	97±17	39
B* ⁶	76±12	32	120±7	0.06				0
	300±130	58	210±40	0.10	8.2±2.1	8.0±1.8	91±2.1	39

- ※1. 총 콜레스테롤 ※2. 고밀도 리포단백질 콜레스테롤 ※3. 트리글리세리드
 ※4. 유리 지방산 ※5. 1% 콜레스테롤을 함유한 관용사료
 ※6. 1% 콜레스테롤을 함유한 관용사료에 2% 키토산 첨가

표 14. 토끼에 정맥주사한 키토산 올리고당과 저분자 키토산의 혈청 콜레스테롤 값에 대한 영향

구 분	콜레스테롤(mg/dl혈청)* 정맥주사 후의 일수		
	0	7	11
	대조구		407±55
키토산 올리고당(d.p.7~8)	80±5	-	455±30
저분자 키토산	80±5	396±52	

(주)※ 0.9% 콜레스테롤을 첨가한 사료로 토끼(체중 2.6±0.4kg)를 사육하였고, 값은 3마리의 평균값이다.

이들 결과에서 키토산에 의한 혈청 콜레스테롤 값의 저하는 동물의 혈액 중에 있는 키토산의 작용이 아니라 소화기관 중에 있는 키토산의 작용이라고 볼 수 있다^{29), 30)}.

합성 양이온수지인 비소화성 콜레스티라민(Dowex I)은 혈청 콜레스테롤 값의 저하제로서 현재 임상치료에 사용되고 있다. 콜레스티라민에 의한 것과 같은 효과가 랫드에 대하여 2~5% 키토산 첨가실험에서 관찰되어 간에서 콜레스테롤 침착이 억제되었다³¹⁾. 경구투여에 의한 혈청 콜레스테롤 값은 투여한 키토산의 N-아세틸화도의 증가와 더불어 저하되며 키토산의 입자직경에는 영향을 받지 않고 고분자 키토산에 의해 저하한다. 그러나 경구투여한 키토산 올리고당과 클루코사민에 의해서는 거의 작용하지 않는다. 고 콜레스테롤 첨가 사료에 의한 사육에서 혈청 총 콜레스테롤 값은 경시적으로 상승한다. 여기에 키토산을 첨가하면 혈청 총 콜레스테롤 값이 저하하지만 HDL-콜레스테롤 값은 거의 저하하지 않는다. 0.5% 키토산을 첨가한 사료(콜레스테롤을 인위적으로 첨가하지 않았음)로 랫드를 80일간 사육하면 혈청의 총 콜레스테롤 값은 0.5% 셀룰로오스를 첨가한 사료로 사육한 혈청의 총 콜레스테롤 값과 거의 같은 수준이었지만, 혈청의 HDL-콜레스테롤 값이 증가한 반면 VLDL-콜레스테롤 값은 오히려 낮아졌다³²⁾. 경구투여한 키토산은 소화되어 부작용도 적었다.

닭에서도 경구투여 키토산의 혈청 콜레스테롤 값의 강하작용이 확인되어 저 콜레스테롤의 닭고기와 알을 생산하기 위한 소재로서 검토되고 있다. 또 과잉섭취한 식염의 염소이온이 고혈압 원인의 하나로 알려져 있지만 경구투여한 키토산이 혈압 상승을 억제하는 것으로 밝혀졌다. 이 경구투여한 키토산에 의한 혈청 콜레스테롤

값과 혈압을 저하시키는 기구로서 경구투여한 키토산은 위내의 산성 조건하에서 용해되어 폴리 양이온(polycation)으로 된다. 소장상부의 알칼리성 조건에서 폴리 양이온이 중화되면 키토산은 보수하여 응집되고 동시에 분비된 일차 담즙산이 이온결합과 소수결합으로 흡착되어 응집이 진행된다. 따라서 지질이 혼합된 미셀의 형성과 콜레스테롤이나 염소이온의 흡수를 저해한다. 한편, 소장하부에서 결합된 담즙산은 장기관들 사이의 순환이 저해되어 혈액 중의 콜레스테롤을 소비하게 되고 간에서 담즙산 합성을 촉진하게 된다. 따라서 혈청의 콜레스테롤값이 저하된다. 이 응집된 키토산이 대장내에서 장내세균이 분비하는 키토산 분해효소에 의해 저분자화 되어 담즙산이나 염소이온을 유리시킨다. 장내세균이 이들 1차 담즙산을 여러 가지 2차 산성 스테로이드류로 대사되어 이동되고 그 일부는 소화되지 않은 키토산에 결합하여 염소이온과 함께 대변으로 배설된다³³⁾. 따라서 대변 중의 담즙산이 증가한다(표 15). 그러나 배설되는 대변의 현저한 중량증가는 볼 수 없다.

이들 기능에 대하여 인체실험이 시작되고 있다. 20~30세의 성인에게 키토산 첨가 및 무첨가(대조구)의 비스킷을 3주간에 걸쳐 경구투여하였다. 그 결과 혈청 총 콜레스테롤 값은 대조구에서 189mg/dl였으나 키토산을 첨가한 것을 섭취한 사람의 콜레스테롤값은 177mg/dl로 저하하였고, 또한 키토산 무첨가의 비스킷 투여도 원래의 값으로 상승하였다³⁴⁾. 정상적인 혈압을 가진 사람에게 식염 13g을 함유한 식사를 주면 1시간 후에 혈중 염소 농도는 식사 전에 비해 약 3% 상승하였고 혈압도 7~8% 상승하였다. 그러나 같은 조건에서 식사 직후 키토산을 5g 경구투여하면 혈액 중의 염소이온 농도나 혈압은 거의 변화하지 않았다³⁵⁾.

표 15. 기본사료(대조구), 기본사료에 0.9% 콜레스테롤 첨가사료, 기본사료에 0.9% 콜레스테롤과 2% 키토산 첨가사료로 사육한 토끼가 배출한 변중의 스테롤과 담즙산²⁰⁾

	스테롤과 담즙산($\mu\text{g}/100\text{mg}$ 건조분)		
	기본 사료	기본 사료에 0.9% 콜레스테롤 첨가사료	기본 사료에 0.9% 콜레스테롤과 2% 키토산 첨가사료
담즙산			
콜산(Cholic acid)	54	68 \pm 10	340 \pm 50
케토리토폴산(Ketolithocholic acid)	174 \pm 40	170 \pm 40	66 \pm 25
데옥시콜산(Deoxycholic acid)	86 \pm 7	90 \pm 33	114 \pm 30
리토폴산(Lithocholic acid)	47 \pm 5	49 \pm 20	63 \pm 12
기타	300 \pm 60	280 \pm 50	340 \pm 60
소계	611	657	923
스테롤			
코프로스타놀(Coprostanol)	1210 \pm 70	1200 \pm 90	1320 \pm 50
콜레스테롤(Cholesterol)	220 \pm 120	320 \pm 40	470 \pm 38
소계	1430	1520	1790
합계	2091	2177	2713

4.3 장내 유용 비피더스균의 생육촉진과 젖당의 대사촉진

젖당(lactose)은 동물의 장내에서 분해되기 어려워 설사의 원인이 된다. 경구투여된 키틴·키토산은 키틴 가수분해효소를 분비하는 장내 세균을 개선하며 분비된 키틴 가수분해효소에 의해 가수분해된다. 생성된 키틴 올리고당은 장내 비피더스균의 생육을 촉진하여³⁶⁾ 젖당의 분해에 필요한 β -갈락토시다제의 생산을 촉진한다³⁷⁾. 사료 첨가물의 탈지유(젖당 함유)에 키틴을 첨가하면 탈지유 중의 젖당이 분해되어 식용 육계(肉鷄)의 생육이 촉진된다³⁸⁾. 사람 젖은 장내 비피더스균의 생육을 촉진하는 인자인 *N*-아세틸- β -*D*-글루코사미나이드를 함유한 올리고당을 함유하고 있지만 우유는 이것을 함유하고 있지 않다. 이와 같은 글리코시드 결합이 키틴 올리고당에도 존재한다. 따라서 저분자 키틴과 키틴 올리고당이 장내 유용한 비피더스균의 증식 촉진과 젖당의 소화를 향상시키는 식품첨가제나 정장제로서의 이용이 가능하다고 볼 수 있다.

5. 혈관 속에서 키틴·키토산의 거동

5.1 항혈전성과 지혈작용

키토산은 혈액응고에 관여하는 효소계를 활성화하여 지혈작용을 나타낸다³⁹⁾. 키토산 막의 표면에 혈액이 접촉하면⁴⁰⁾ 적혈구가 키토산의 양이온성의 아미노기에 결합하여 응혈한다. 그러나 키토산의 아미노기를 아세틸기로 수식하면 약하지만 항혈전성이 발현한다. 이 항혈전성은 키토산의 *N*-아실기의 사슬길이에 의존하며, *N*-헥사노일 키토산과 *N*-옥타노일 키토산은 막표면에서의 응혈은 거의 일어나지 않았다⁴¹⁾. 이것은 소수성기인 *N*-지방산 아실기에 특히 혈장단백질과 지질이 흡착하여 계면에 막을 형성하기 때문이라 추정된다. 한편 이들 유도체를 *O*-아세틸화하면 그 표면의 흐름 특성이 향상되어 항혈전성이 높아진다⁴²⁾. 이들 물성은 식품분야 뿐만 아니라 생태계의 보존제로서 활용이 기대된다.

5.2 항균, 항곰팡이 작용과 병원균의 감염방어

키토산은 1.3% 농도로 포도상구균과 녹

농균 등 세균의 증식을 억제한다⁴³⁾. 마우스 복강내에 투여한 키틴 올리고당은 일화견(日和見) 감염균인 *Listeria monocytogenes*의 증식을 억제한다⁴⁴⁾. 키틴산은 *fusarium*균 등 곰팡이의 생육도 억제한다⁴⁵⁾. 세균과 곰팡이의 생육억제는 고분자 키틴산 만큼 높은 중합도 의존성을 나타낸다⁴⁶⁾. 키틴 올리고당, 특히 6량체(hexamer)를 마우스의 복강내에 미리 투여하고, 24시간 후에 일화견 감염의 원인균으로 폐혈증을 일으키는 *Listeria monocytogenes*를 복강내에 접종하면 이 균의 증식이 마우스 비장 T임파구의 배양상등액에 의해 억제되어 장기내의 균수가 감소하게 되며 마우스의 연명효과를 볼 수 있다⁴⁴⁾. 키틴·키틴산의 올리고당은 세포와 조직수준에서 병원균의 감염증 예방의 기능을 갖는 식품소재로서의 가능성을 갖고 있다.

액체배양에서 0.02% 이상의 키틴산이 존재하면 대장균의 증식이 억제된다⁴⁷⁾. 키틴산의 대장균에 대한 최소 증식저지농도는 0.025~0.05%이며, 유산균의 최소 증식저지농도는 0.35%로 높다. 따라서 유산균의 증식을 억제하지 않는 농도로 키틴산을 첨가해도 대장균 증식은 억제된다. 배추 김치를 30°C에 보존할 경우, 액분 중의 균수가 10⁶/ml에 달하는 시간은 키틴산 첨가량이 증가함에 따라 길어지며⁴⁸⁾ 0.05% 키틴산을 첨가하였을 때 대조구에 비해 약 6배의 보존기간 연장을 볼 수 있었다(표 16).

표 16. 배추절임의 보존에 미치는 키틴산 첨가량

키틴산(%)	30°C에 균수 10 ⁶ /ml에 달하는 시간
0(대조구)	15.2
0.0125	43.5
0.0250	59.6
0.0500	90.5

15일간 배양한 대장균의 증식은 중합도 4~8의 키틴산 올리고당의 0.15% 농도용액에서 28% 억제되며, 0.3% 농도의 용액

에서는 92% 억제되었다. 키틴산의 항균작용을 활용한 절임 김치류의 「천연항균제」가 시판되고 있다. 장유 등에 키틴산을 첨가하게 되면, 염농도를 낮추어도 곰팡이 등의 번식이 억제되며, 키틴산의 아미노기와 환원당의 반응에 의한 아마도리 전이 화합물(Amadori rearrangement compound)에 기인하는 착색이 증가하고, 또 키틴산의 양이온성 아미노기가 장유에 함유되어 있는 단백질의 카복실기와 이온결합이 형성되어 장유의 색상이 향상된다. 이와 같은 항균작용 메카니즘은 미생물 세포벽의 산성기와 키틴산의 아미노기 사이의 고분자 전해질 복합체 형성에 의한다고 추정하고 있다.

6. 키틴·키틴산의 성질

6.1 키틴·키틴산의 용해성

키틴은 물, 유기용매에는 녹지 않는다. 키틴 용해도는 포름산/디클로로아세트산, 트리클로로아세트산/디클로로에탄, 디메틸아세트아미드(DMA)/염화리튬(LiCl), DMA/N-메틸-프로리딘(NMP)/염화리튬, 황산메탄, 헥사플루오르이소프로판올, 헥사플루오르 아세톤 등이 알려져 있다. 이들 용매 중에는 강산성의 용매도 함유되어 있지만 이들 용매를 사용할 경우 어느 정도의 키틴분해는 일어난다. 키틴을 성형가공할 때 이들 용매는 상당히 유용하다. 에탄올, 물, 초산 등에는 녹지 않기 때문에 키틴을 용액상태로 하기는 곤란하다. 하지만 키틴산은 여러 용매에 용해되어 점성이 있는 용액으로 된다. 물이나 알콜에는 용해되지 않지만 포름산, 젯산, 아스코르브산, 초산 등 유기산의 수용액, 물은 염산과 같은 무기산에도 용해된다. 키틴산용액의 pH는 사용한 산과 첨가량에 의존하지만 초산을 사용할 경우, 용액의 pH를 6이하로 하면 키틴산은 용액상태이지만 그 이상의 pH가 되면 침전한다. 황산, 옥살산 등 다가산(多價酸)에는 실온에서 용해하기 어렵지만 가열하면 용해되고, 냉각시키면 부드러운 겔을 형성한다⁴⁹⁾.

6.2 키토산 용액의 성질

키토산 용액의 점도는 분자량, 탈아세틸화도, 이온강도, pH 등에 따라 다르지만 0.5% (w/v) 농도에서 15~1,500 cps로 점도의 폭이 매우 넓다. 키토산은 분자내에 아미노기를 갖고 있는 고분자 전해질이다. 고분자 전해질은 분자내에 하전된 부분을 갖기 때문에 일반 중성고분자와는 다른 용액거동을 나타낸다. 키토산 용액에 염을 첨가하면 용액의 점도는 저하된다⁵⁰⁾. 키토산 초산용액의 초산농도를 증대시켜 pH가 낮아지면 점도는 상승한다.

한편 키토산 용액의 점도는 온도에 영향을 받는다. 온도가 상승하면 키토산 용액의 점도가 저하하며, 다시 원래 온도가 되면 처음과 같은 점도가 된다. 또 키토산의 점도는 조제 후 시간경과에 따라 저하된다. 저점도의 키토산용액 점도는 조제 후 조금밖에 저하되지 않지만, 고 점도 키토산용액의 점도는 조제 후 3일까지 현저하게 점도가 저하되며 20일째가 되어도 점도저하가 나타난다. 見矢 등⁵¹⁾은 GPC/LALLS 법에 따라 키토산 초산용액의 분자량을 측정하였다. 4°C에서 80일간 보존하였을 때 분자량의 초기값(용해 2일 후의 값)에 대한 보유율은 80~90% 정도였다고 보고한 바 있다. 키토산 용액의 점도 저하의 원인은 주사슬이 절단되거나 분자회합상태가 풀어지기 때문이다.

키토산용액의 점도특성은 비뉴턴유동을 나타내며, 상온에서는 전단응력(shearing stress)에 의해 겔보기 점도가 변화하는 키틴트로피성을 나타낸다⁵²⁾. 이 키틴트로피성에는 온도의존성이 있고 온도가 올라감에 따라 뉴턴유동을 나타낸다.

6.3 키틴·키토산의 성형가공

일반적으로 고분자를 성형할 때는 용매로 녹이고 응고시켜 필름, 섬유, 구슬 등으로 만들든지 또는 가열용융하여 성형하는 방법을 취하지만, 키틴·키토산은 어느 것이나 용융성형하는 것은 불가능하다. 따라서 적당한 용매로 녹인 후, 응고시키는 방법을 택한다. 키틴을 DMA/NMP/LiCl에 용해시킨 다음 2-프로판올로 응고시키면

투명한 키틴 필름이 된다⁵³⁾. 마찬가지로 키틴을 트리클로로아세트산/디클로로에탄에 용해시켜 아세톤으로 응고시켜도 키틴 필름이 된다. 이외에 알칼리를 추출한 후 키틴필름을 조제하는 방법도 보고되어 있다⁵⁴⁾. DMA/LiCl용액에 키틴을 용해시킨 후 부탄올로 응고시키면 키틴섬유로 된다⁵⁵⁾. 또 구슬, 스폰지, 종이 등도 만들 수 있다.

한편 키토산으로부터 여러 가지 성형품이 제조되고 있다. 키토산을 초산 수용액에 용해시킨 후 건조하면 필름으로 된다⁵⁶⁾. 또 키토산 초산용액을 알칼리용액에 한 방울씩 떨어뜨리면 구슬을 만들 수 있다. 이외에 섬유, 중공사(中空絲), 마이크로캡슐 등에 응용되고 있다. 키토산의 겔화법으로는 키토산 용액에 무수초산을 가하여 N-아세틸화하여 겔을 얻는 방법, 키토산에 포름알데히드를 가하여 아미노기를 시프염기로 겔화하는 방법 등이 보고되어 있다⁵⁷⁾.

6.4 키틴·키토산의 흡수성 및 지방흡수성

Knorr⁵⁸⁾는 키틴을 2-프로판올/인산으로 처리한 미결정성 셀룰로오스, 키틴·키토산의 흡수성 및 지방흡수성에 대하여 조사한 결과, 흡수율은 키토산이 가장 적고, 키틴이 가장 컸다고 보고하였다. 또 Knorr는 미결정성 키틴은 미결정성 셀룰로오스에 비해 양호한 유화능을 나타내었고, 초음파 처리장치를 사용하여 미결정성 키틴 1g당 990ml의 지방을 유화할 수 있다고 보고한 바 있다.

6.5 키틴·키토산의 물질흡착성

키틴·키토산은 금속이온과 킬레이트를 형성한다. 이때 Mg^{2+} , Cu^{2+} , Ce^{+} , K^{+} , Na^{+} , Li^{+} 등이 다량으로 존재하여도 킬레이트형성에는 크게 영향을 주지 않았다. 흡착한 금속이온은 예를 들면, Cu^{2+} , Ni^{2+} 의 경우 0.1~1M 황산으로 100% 회수할 수 있다⁵⁹⁾.

키토산은 I_2 , Br_2 등 할로젠 분자와 복합체를 형성한다. Shigeno 등⁶⁰⁾은 키토산- I_2 복합체에 대하여 조사한 결과, 이 복합체가 헥소사비닐 2잔기당 1분자의 Br_2 가 결합한 일종의 전하이동 복합체라 하였다. 키토산은 술폰기를 갖는 산성 색소와도

결합한다. Knorr⁶¹⁾는 식용색소인 적색 40호가 키토산에 흡착하며, 흡착된 색소는 pH 2.0~6.0 범위에서는 이탈되지 않았다고 보고하였다. 키틴·키토산은 이와 같이 특이한 흡착성을 갖기 때문에 여러 물질의 비소화성 운반체(carrier)로서의 이용이 기대되고 있다.

6.6 키틴·키토산의 반응성

식품첨가물 중 고분자화합물로서는 카르복시메틸 셀룰로오스 나트륨염, 카르복시메틸 셀룰로오스 칼슘염, 메틸 셀룰로오스, 알긴산 프로필렌 글리콜에스테르 등이 사용되고 있다. 이와 같이 셀룰로오스 유도체가 많이 이용되고 있지만 화학구조가 유사한 키틴·키토산에 대해서도 셀룰로오스의 경우와 마찬가지로 화학수식을 받은 후 첨가물로서 이용될 수 있다.

戸倉 등⁶²⁾은 알칼리키틴에 2-프로판올을 가하여 모노클로로초산을 반응시켜 수용성의 카르복시메틸 키틴 나트륨염을 조제하였다. 한편 키틴의 메틸화도 시도되고 있다. Shurigin 등⁶³⁾은 키틴과 황산디메틸과 수산화나트륨을 사용하여 45시간 동안 반응시켜 메틸키틴을 조제하였다. 키틴·키토산의 수용성 유도체로서는 글리콜키틴, 디히드록시프로필키틴, 인산화키틴, N-카르복시메틸키토산, 글리콜키토산, N-디히드록시프로필키토산 등이 조제되고 있다. 키틴·키토산 유도체 중에서는 공업적 규모로 제조되고 있는 것은 카르복시메틸키틴만이 화장품 원료로서 이용되고 있다⁶⁴⁾

7. 식품에 이용분야

예로부터 계, 새우를 진미나 과자 재료로 이용하여 온 것에서 알 수 있는 바와 같이 키틴에는 독성이 없고, 또 키틴에서 탈아세틸화 처리에 의해 생성되는 키토산에도 독성이 없는 것으로 생각된다. 물론, 키토산에는 혈중 콜레스테롤 값을 저하시키는 생리기능이 있는 것으로 알려져 있다.

키토산은 항균 및 항곰팡이 작용이 있기 때문에 식품보존재료로서, 그리고 식물병원성균에 대해 정균작용이 있기 때문에

토양 개량제 혹은 천연계 농약으로서의 용도를 생각할 수 있다. 산성용액에 녹이면 다중의 양이온을 형성하기 때문에 폐수로 처리할 때 응집제로서 뛰어나며, 보습성이 좋아 화장품 소재로서도 이용되고 있다. 또 생체에 의한 흡수성이나 세포수준에서 친화성이 우수하기 때문에 수술용 봉합사나 인공피부 등의 의료용 재료로서의 용도도 주목되고 있다.

7.1 식이성 섬유(Dietary fiber)

최근 식이성 섬유의 중요성이 인식되어 활발한 연구가 이루어지고 있다. 키틴·키토산은 사람의 소화효소에 의해 가수분해되지 않기 때문에 식이성 섬유로 이용될 수 있다.

Sugano 등⁶⁵⁾은 0.5% 콜레스테롤을 함유한 고 콜레스테롤 사료에 키토산 분말을 5% 첨가하여 20일간 랫드를 사육한 결과, 섭취량 및 성장에는 영향을 미치지 않았지만 혈청 콜레스테롤량 및 간 콜레스테롤량이 저하하였으며, 그 효과는 콜레스트라민에 필적할 만한 결과를 얻었다. 또 이들은 저 농도(0.5%)의 키토산을 무콜레스테롤 사료에 첨가하여 장기간(80일간) 랫드에 투여한 결과, 섭취량, 체중증가, 총 콜레스테롤량은 키토산 무투여구와 차이는 없었지만, LDL(저밀도 리보단백질)의 비율은 저하하였고 HDL(고밀도 리보단백질)의 비율은 상승하였다고 보고한 바 있다. 그 외에도 키토산의 항콜레스테롤 효과가 확인되고 있다⁶⁶⁾. 한편 키토산에는 식이성 유해물질의 독성저지작용도 발견되고 있다. 키토산은 식물성 식물섬유에서는 독성방지효과를 볼 수 없었던 식용 적색 2호, 105호에 대해 독성방지효과를 볼 수 있었는데, 이것은 색소가 키토산과 강하게 결합하여 흡수량이 저하하기 때문이라 생각된다.

이상 기술한 바와 같이 키토산은 여러 가지 기능을 갖는 식이성 섬유이며, 관련 식품분야로 응용이 기대된다. 식이성 섬유를 식품에 첨가한 시험을 비스킷, 빵 등에서 행해지고 있다. 여기에 키토산을 첨가한 빵의 기능성에 대하여 조사한 결과, 24

메시(mesh) 이하 및 24메시~32메시의 키토산은 어느 것이나 4%까지 첨가하여 다양한 형태의 빵을 만들 수 있었다⁶⁷⁾.

7.2 항균·항곰팡이제

키토산 및 그 분해물이 식물병원성의 곰팡이에 대해 생육저지 효과를 나타낸다

는 사실은 Kendra 등⁶⁸⁾에 의하여 처음 밝혀졌다. 또 곰팡이 뿐만 아니라 *E. coli*, *B. subtilis*, *S. aureus* 등의 세균류에 대해서도 현저한 증식억제작용이 있다는 사실이 丙田 등⁶⁹⁾에 의해서 밝혀졌다. 표 17에 그 결과를 나타내었다.

표 17. 키토산, 키틴가수분해물, 키토산올리고당의 세균에 대한 최소저지 농도

세 균	MIC(%)		
	키토산	키틴가수분해물 (50 mg 총환원당/g)	키토산올리고당 (508 mg 총환원당/g)
<i>E. coli</i>	0.025	0.025	0.500
<i>P. aeruginosa</i>	0.040	0.020	0.600
<i>B. subtilis</i>	0.050	0.020	0.600
<i>S. aureus</i>	0.050	0.025	0.600

키토산을 키토사나제로 약 5% 분해시킨 가수분해물(50mg 총 환원당/g 키토산)의 미생물에 대한 최소저지 농도(MIC)는 미분해 키토산의 것에 비해 값이 낮았고, 증식억제 작용은 훨씬 현저하였다. 한편 분해가 진행된 키토산 올리고당(508mg 총 환원당/g 키토산)의 증식억제 효과는 키토산, 키토산 5% 가수분해물에 비해 약했다. 이같은 결과는 증식억제 효과와 키토산의 분자량 사이에 상관관계가 있음을 의미하고, 증식억제 효과의 메카니즘을 이해하는데 중요하다고 생각된다.

조⁷⁰⁾는 키토산의 항균력을 세균, 효모, 곰팡이 등을 대상으로 각 균종별로 조사한 결과, 분자량 2,800,000의 고분자 키토산은 2,000ppm의 농도로 대장균의 증식을 억제시킬 수 있었으며, 토양에서 분리한 *Aspergillus* CHS₁과 *Penicillium* CHS₂ 균주가 생산한 키토산 분해효소로 키토산을 가수분해시킬 때 분해가 진행됨에 따라 항균력이 증대되었는데, 키토산 1% 용액의 상대점도가 3.0~1.6일 때는 100ppm의 농도로 대장균의 증식을 억제시킬 수 있었다. 탈아세틸화 처리시 50% 수산화나트륨 용액에서 146℃로 8시간 처리하여 얻은 분자량 35,000의 저분자 키토산은 75ppm으로 대장균의 증식을 억제시킬 수

있어 고분자 키토산에 비해 20배 가량 항균력이 증대되었고, 항균력이 높은 키토산의 분자량 범위는 40,000~10,000이었는데, 이는 단당체인 글루코사민이 250~60분자가 중합된 것으로 아미노기 함량은 6.9% 부근이었다. 한편, 이 분자량 범위를 벗어나면 항균력은 저하되었다. 세균에 대한 키토산의 항균력에 있어서 *Bacillus* sp.나 구균류 등 그람음성균은 50ppm의 첨가로도 균의 증식을 억제시킬 수 있었으나 그람음성균에 대해서는 균종에 따라 큰 차이를 나타내었다. 즉 *Pseudomonas* sp.와 *Vibrio* sp.는 100ppm으로, *Salmonella* sp.는 200ppm으로 증식이 억제되었으나 *Acetobacter* sp.는 5,000ppm에서도 증식이 일어났다. 키토산 100ppm의 농도로 진균류에 대한 항균력이 나타났으나 *Hansenula* sp., *Aspergillus* sp., *Penicillium* sp. 등 키토산 분해효소를 생산하는 진균류는 5,000ppm의 농도에서도 증식이 가능하였다. 키토산은 분자량이 저하됨에 따라 고유의 떫은 맛이 감소하며, 높은 항균력의 저분자 키토산은 고분자 키토산에 비해 떫은 맛이 매우 약하였다. 키토산을 용액상태로 상온 저장시 4개월이 경과하여도 점도 및 항균력은 에틸알콜, 글리신의 공존으로 증가되었으며, 가열시 키토산 용

액에 포도당이 공존하면 항균력이 다소 저하되었다. 물김치, 김치, 두부 등에 키토산을 첨가하면 제품의 저장수명을 연장시킬 수 있었는데, 물김치의 경우 0.2% 첨가하였을 때 10℃에서 7일간 보존기간을 연장할 수 있었으며, 어묵에 키토산을 0.4% 첨가하면 보존기간이 32℃에서 5일, 15℃에서 13일 연장되었으며, 제품의 탄력 등 물성도 개량되는 효과가 나타나 이상적인 천연식품 보존료로 이용가능하다고 보고한 바 있다.

7.3 식품제조 폐기액의 처리

식품가공 공장으로부터 나오는 많은 폐기액에는 단백질 등 음이온기를 갖는 물질이 함유되어 있다. 이들은 키토산의 아미노기와 고분자 전해질 복합체를 형성하고, 또 중금속은 착체를 형성해서 침전한다. 키토산은 천연 고분자의 양이온 응집제로서 사용되고 있지만 부가가치가 더 높은 면으로 이용되므로 폐액처리로의 이용량은 매년 감소되고 있다.

7.4 산성 단백질의 흡착, 회수와 폐수처리

황산화 키토산 구슬이 우유에서 락토페린(lactoferrin, 체내에서 필요한 철 함량을 조절하여 유해세균의 증식을 억제함)을 회수하는 흡착담체로서 이용되고 있다. 락토페린은 기능성 식품이나 음료의 첨가물로서 주목받고 있다. 또 키틴·키토산의 N-아실유도체는 계란 단백질에서 라이소자임을 분리하는데 사용되고 있다.

식료, 간장, 청주, 포도주, 과일주 등에 녹아 있는 산성단백질은 변성되면 혼탁의 원인이 되어 품질을 떨어뜨린다. 그러나 이 산성 단백질은 키토산의 첨가로 불용성인 고분자 전해질 복합체를 형성시킴으로써 제거할 수 있어 이들 식품의 품질 향상에 활용되고 있다.

키토산은 그 아미노기에 철이나 구리

이온 등과 금속착체를 형성하여 특이적인 색을 띄게 된다. 또 키토산은 다중의 음이온과 반응하여 고분자 전해질 복합체를 형성하여 침전된다. 따라서 키토산은 어육 연제품 등 식품가공공장에서 배출되는 폐기액에서 단백질이나 중금속이온의 회수, 식품가공공장에서 폐기액의 처리제로서 사용되고 있다.

키토산의 금속착체는 미네랄 보급의 식품첨가제로서 키토산은 경수를 연수화하는데 여과제로서 이용되고 있다.

7.5 선도보존

야채나 과일을 키토산으로 분무하여 키토산 피막을 입히면 선도가 유지되어 보존기간을 연장할 수 있다. 이것은 야채나 과일로부터 발생하는 CO₂나 에틸렌(ethylene)의 증산(蒸散)을 막고 숙성을 늦추어 부패균의 감염을 방지하기 때문이다.

7.6 빵의 팽창도(비용적) 향상

제빵시 반죽의 소맥분량에 대해 키틴 첨가량을 늘리면 빵의 팽화력이 증가된다⁷¹⁾. 이 때 수분첨가량은 소맥분에 대해 65% 정도가 좋다. 이것은 키틴이 소맥분의 반죽특성을 향상시켜 효모균의 발효를 촉진하기 때문으로 생각된다.

7.7 열분해에 따른 향기성분

키틴이나 키토산이 열분해하여 생성하는 염기성 화합물은 피라진(pyrazine), 피코린산(picolinic acid), 피라딘(pyradine), 퀴놀린(quinoline)이고, 페놀화합물은 페놀, 크레졸, 크시레놀(xylenol), 에틸페놀이며, 산성화합물은 아세트산, 포름산, 프로피온산, 이소부티르산, 부티르산(butyric acid), 이소발레르산(isovaleric acid), 발레르산, 이소캡프론산(isocaproic acid), 캅프론산이 주된 화합물이다(표 18)⁷²⁾.

표 18. 키틴·키토산의 열분해(505℃)에서 생성되는 향기 성분

향기 성분	가스크로마토그래피에서 의 비율(%)		향기 성분	가스크로마토그래피에서 의 비율(%)	
	키틴	키토산		키틴	키토산
염기성 성분			산성성분		
피리딘	0.9	검출 되지 않음	프롬산+초산	92.1	41.3
피코린	16.9		프로피온산	3.8	4.3
피라진	15.5		이소부티르산	0.3	<1.0
퀴놀린	8.5		부티르산	0.3	19.9
미동정	49.2		이소발레르산	0.2	3.0
페놀성분			발레르산	<1.0	<1.0
페놀	59.6	검출 되지 않음	이소캡프론산	1.0	<1.0
o-크레졸	10.5		캡프론산	0.5	<1.0
m,p-크레졸	13.6		미동정	1.7	31.5
2, 6-크시레놀	4.1				
3, 5-크시레놀	7.1				
p-에틸레졸	3.1				
미동정	7.1				

이 중 피라진 조성은 열분해 온도에 따라 다르며, 505℃에서 열분해시키면 2,5-디메틸피라진과 페놀화합물이 거의 대부분을 이룬다(표 19). 피라진은 콩을 볶을

때 생성하는 식품의 중요한 향기 성분이다. 또한 키토산의 중요한 열분해물은 아세트산과 프롬산 외에 부티르산도 있다⁷³⁾.

표 19. 키틴 열분해에서 생성된 향기 파라진

피라진	생성량(mg/g)		
	305℃	405℃	505℃
2-메틸-피라진	5.39±0.01	0.28±0.02	5.16±0.02
2,3-디메틸-피라진	—	—	10.40±1.97
2,5-디메틸-피라진	—	—	45.27±0.41
2,3,5-트리메틸-피라진	—	3.01±0.01	29.64±0.42

7.8 오이절임의 텍스처 개선제
칼슘이온을 절임류(漬物類)에 첨가하면 텍스처의 개선에 효과가 있는 것으로 알려져 있다. 桑原 등⁷⁴⁾은 펙틴, 푸란, 키토산을 오이절임에 첨가하여 이들이 텍스처에 미치는 영향을 조사한 결과, 펙틴 및 푸란을 첨가한 경우, 절임의 강도에 영향을 볼 수 없었지만 키토산을 첨가한 것은 0.05~0.5%까지 키토산의 농도가 높아짐에 따라 강도가 높았다고 보고하였다.

7.9 식품에서 키틴·키토산 올리고당
식품분야에서 이용할 수 있도록 개발된

키틴 올리고당 혼합물 세종류를 표 20에 나타내었다. 각각의 특징으로서 M-1H는 단당체인 N-아세틸 글루코사민 함량이 절반을 차지하고 있고, M-1은 30~40%, M-2는 거의 단당류를 함유하지 않은 올리고당 함량이 높은 것이다.

키틴 올리고당은 상쾌한 단맛을 갖는 식품소재로서의 이용이 기대되고 있고, 단당체인 N-아세틸 글루코사민에 비해 그 중합도가 크게 됨에 따라 감미성, 흡습성, 용해성 등이 저하하는 성질을 갖고 있으며, 식품의 텍스처 개량, 보수성 개량, 수분활성의 조정효과도 기대된다. 특히 용해

성에 있어서 2당류가 단당류에 비해 용해도가 높아 녹기 쉽지만 3당류 이상으로 되면 용해도가 크게 저하하나 5당, 6당류는 저온일 수록 용해도가 높게 되는 특징을 갖고 있다. 키틴 올리고당의 감미도는 사카로오스가 100, *N*-아세틸-D-글루

코사민은 55, *N*-아세틸-키틴소중합체는 25~35 정도였다. 또 대개의 올리고당과 마찬가지로 *Bifido bacterium*의 증식촉진제로서의 이용도 고려되고 있다. 표 21에 장내 세균에 의한 이용성을 나타내었다.

표 20. 키틴 올리고당 혼합물의 종류

		<i>N</i> -아세틸 키틴 올리고당 M-1H	<i>N</i> -아세틸 키틴 올리고당 M-1	<i>N</i> -아세틸 키틴 올리고당 M-2	분 석 방 법
조성	단당류 올리고당	60%이하 40%이상	40%이하 60%이상	10%이하 90%이상	고속액체크로마토 그래피
특성		백색미분말	백색미분말	백색미분말	
수분		5.0%이하	5.0%이하	5.0%이하	105℃, 3시간, 감압 가열건조법
회분		0.5%이하	0.5%이하	0.5%이하	600℃, 8시간, 직접 가열회화법
용해도		20%	10%	5%	물, 20℃
용액 pH		5~6	5~6	5~6	1%용액
비소(아비산)		불검출	불검출	불검출	DDTC-Ag법
중금속(납)		불검출	불검출	불검출	원자흡광광도법

표 21. 장내 세균에 의한 *N*-아세틸 키틴올리고당의 이용성

사 용 균 주	<i>N</i> -Acetyl- <i>D</i> -glucosamine	<i>N</i> -Acetyl-chitooligomers		
		M-1H	M-1	M-2
<i>Lactobacillus acidophilus</i> JCM 1132	+ +	+ +	+ +	+
<i>Bifidobacterium breue</i> JCM 1192	+	+	±	-
<i>Bibifidum</i> JCM 1255	+	+	±	±
<i>B. adolescentic</i> JCM 1275	±	±	±	±
<i>B. longum</i> JCM 1217	±	±	±	±
<i>Escherichia coli</i> IFO 3301	+ +	+ +	+ +	+ +

시료 : 당농도 0.5%, 배양 : PYF 배지 37℃, 48시간(혐기조건하)
 자화성 판정 : 660 nm에서 흡광도 측정(포도당과 비교)

한편, 키토산 올리고당은 물에 대한 용해도가 상당히 높아 점성이 있는 용액으로 되고, 맛은 달고 쓴 느낌을 주는 것이 많다. 키토산 올리고당에는 항균작용이 있어⁷⁵⁾ 식품에 이용 가능성이 높다.

7.10 하이드로겔화

하이드로겔은 사슬상에서의 다당분자가 접합영역과 풀린영역을 형성하며 물방울로 품은 다공성의 망목구조를 갖는 반고체이다. 펙틴, 한천, 카라기난, 코낙만난 등 천연의 다당질이 식품분야에서 널리 사용되고 있다. 이들은 산성 또는 중성 다당이며 염기성 다당은 적다.

키토산의 *N*-아실화에 의해 생성된 키틴 겔은 열에 불가역적이다. 또 키토산을 옥살산(oxalic acid) 용액에 가열용해하여 이것을 실온으로 냉각시키면 무색투명한 겔(키토산 옥살산염 겔)이 형성된다. 이 겔은 열에 가역적이다^{76), 77)}. 이들 겔은 특히 단백질질을 흡착·회수하는 담체, 투석막과 스펀지 등으로 가공되어 이용될 수 있지만 동시에 이들 특성은 식품소재로서의 가능성을 시사하고 있다.

맺 음 말

단순히 수산폐기물로만 여겨졌던 게나 새우 껍질로부터 신비의 키틴·키토산을 얻을 수 있었던 것은 하늘이 인간에게 건강을 지킬 수 있도록 하는 마지막 선물이 아닌가 생각된다.

그 이유는 지구상에 존재하는 모든 물질 중에서 이처럼 풍부하면서도 다양한 기능성을 나타내는 물질은 여지껏 없었기 때문이다. 지금까지 발견된 기능 외에도 앞으로 더욱 새로운 기능이 밝혀질 것으로 기대된다.

우리나라도 노령화 사회로 접어들면서 성인병 치료에 대한 관심이 높아지고 있으며, 의학분야에서도 치료의약 보다도 예방의약으로 전환되고 있는 시점에 있다. 따라서 사람의 식생활과 관련이 있는 기

능성 식품분야는 예방의약에서 매우 중요한 위치를 차지하고 있다.

키틴·키토산의 안전성에 관한 연구를 살펴보면 대부분의 연구에서는 키틴·키토산의 독성은 매우 미약한 것으로 보고되어 있으며, 그 화학적 구조로 볼 때 생체 친화성이 우수한 글루코사민이나 *N*-아세틸글루코사민이 반복적으로 결합된 다당류의 형태를 취하고 있다. 또한 이들은 매우 고분자 물질일 뿐만 아니라 우리 인간의 소화관에서는 분해될 수가 없어 체내에서 흡수되지 못하고 그대로 변으로 배출되어 버리는 식이섬유로서 작용하기 때문에 다량으로 섭취하지 않을 경우에는 별다른 이상 징후가 발견되지 않는 것은 분명하였다.

동물실험을 통하여 대량 투여의 위험에 관한 양을 우리 인간으로 환산해 보면, 하루 200g 이상에 해당되고 있는데, 실질적으로 우리가 섭취하는 양이 하루 0.5~1g으로 간주해 볼 때 대략 200~400배에 달한다. 이 정도의 양을 동물에 장기간 섭취시켜도 치명적인 부작용은 나타나지 않은 것으로 보아 매우 안전한 천연 물질인 것은 분명한 것 같다.

그러나 키토산은 체내 미량 원소와의 흡착 배출능력이 매우 뛰어나기 때문에 미네랄 결핍증상이 일어날 가능성은 있다. 따라서 키토산을 단지 식이섬유로서의 기능을 이용하기 위해 섭취하는 것을 제외하고는 올리고당으로 섭취하는 것이 체내의 흡수율이 좋아 이러한 증상을 피할 수가 있을 것이다. 실질적으로 키토산 올리고당이 가지고 있는 항암작용이나 면역력 증강작용 등은 단순히 고분자 형태의 키토산 자체를 흡수하는 것 보다 올리고당으로 섭취하는 것이 효율이 높을 수밖에 없다.

키틴·키토산 및 그 올리고당은 항균성, 항곰팡이성, 항종양성, 물질 흡착성 및 보습성 등의 다양한 성질을 가지고 있어 식품산업에서 활용할 수 있을 뿐만 아니라 항고혈압, 항콜레스테롤 및 항종양 등의 예방차원에서 기능성 식품으로의 활용이 가능하다. 그러나 아직까지 키틴·키토산

및 그 올리고당이 의약품으로 인정되지 않고 있으므로 약으로 생각해서는 안 될 것이다.

키틴·키토산의 식품첨가물로서 사용하는 관점에서는 과자, 빵, 된장, 김치류, 연제품, 햄, 치즈, 아이스크림 등의 물성개량, 과실과 야채의 선도유지 등 식품의 품질향상을 위해 사용되고 있다.

한편, 키틴·키토산의 생리기능 효과의 대부분은 동물, 조직, 또는 세포수준에서 실험한 결과이며, 임상실험은 거의 이루어지지 않고 있으므로 현시점에서 무조건 사람에게 적용하는 데는 다소 문제가 있다고 본다. 그러나 키틴·키토산의 기능과 그 효능을 명확하게 인식하고 스스로의 목적에 알맞는 것으로 선택하는 것은 안전성 문제의 해결에 최선책이 될 것이다. 앞으로 보다 상세한 영양화학적 또는 임상학적 연구가 조속히 이루어져야 할 것이다.

참고문헌

- Hirano, S. : Ullmann's Encyc. Ind. Chem., A6, 231 (1986).
- Hirano, S., H. Inui, H. Kosaki, Y. Uno, T. Toda : "Biotechnology and Bioactive Polymers", eds. C. G. Gebelein, C. E. Carraher, Jr., p. 43, Plenum, New York (1993).
- 平野茂博 : 바이오사이언스와 잉그스트리, 50, 17 (1992).
- 菅野道廣 : "키틴·키토산의 개발과 응용", p. 76, 工業技術會 (1987).
- 次田隆志 : "키틴/키토산의 과학", 푸드케미칼別冊, 100 (1987).
- Knorr, D. : Process Biochem., 21, 90 (1986).
- 平野茂博 : 食生活研究, 11, 3 (1990).
- 보건복지부, 식품공전 p. 86 (1996).
- 井爪正人 : BioIndustry, 6, 75 (1989)
- Watkins, T. R. and Knorr, D. : Nutrition Reports Internat., 27, 189 (1983)
- Wu Q. Z., Qu B. H., Li, D. P., Dai, Z. R., Zhang, S. Y. and Yuan, B. J. : J. Biochem. Pharm., 16, 118~123(1995).
- 渡部俊彦, 日野綾子, 小野辛榮, 三上 健, 松本達二, 鈴木茂生, 鈴木益子, 又平芳春, 坂正和男 : キチン・キトサン研究, 3, 11~15(1997).
- 荒正君枝, 衣卷豊輔, 藤田孝夫 : 東海水研報, 56, 89~95(1968).
- Landes, D. R. and Bough, W. A. : Bull. Environm. Contam. & Toxicol., 15, 555~563(1976).
- 渡辺嘉人, 西村義一, 湯川雅枝 : キチン・キトサン研究, 1, 84~85(1995).
- 西村義一, 渡辺嘉人, 荻生俊昭, 西村まゆみ : キチン・キトサン研究, 1, 84~87 (1995).
- Gordon, D. T. and Williford, C. B. : ACS Symposium Series 214, Unconventional Source of Dietary Fibers, 156~184(1983).
- 伊藤不二不 : 月刊フードケミル, 2, 39~44(1995)
- Deuchi, k., Kanaubci, O, Shizukuish, M., and Kobayashi, E. : Biosci. Biotech. Biochem., 59, 1211~1216(1995).
- 南 三郎, 大岡雅子, 岡本芳晴, 福本辛夫, 重政好弘, 松橋 皓 : 第8回 キチン・キトサン・シンポジウム 講演要旨集, 29~30 (1994).
- 岡本芳晴, 高山孝弘, 南 三郎, 松橋 皓, 指輪仁之, 森本 稔, 齊本博之, 重政好弘 : 第10回 キチン キトサン シンポジウム講演要旨集, 104~105(1996).
- Hirano, S. : Asia-Pacifi Chitin and Chitosan Symposium, Bangi, Malaysia (1994)
- 平野茂博, 清野治良, 野仲 功 : 昭和61年度食肉に關する助成研究調査成果報告書, 5, 72 (1987).
- Hirano, S., C. Itakura, H. Seino, Y. Sakiyama, I. Nonaka, T. Tawakami : J. Agr. Food Chem., 38, 1214 (1990).
- 荒井君枝, 衣卷豊輔, 藤田孝夫 : 東海水研報, 56, 89 (1968).

26. Hirano, S., H. Seino, Y. Akiyama, I. Noraka : "Progress in Biomedical Polymers", eds. C. G. Gebelein, R. L. Dunn, pp. 283~290, Plenum, New York (1990).
27. 平野茂博 : 昭和59年度食肉に関する助成研究調査成果報告書, 3, 204 (1985).
28. 平野茂博 : 昭和60年度食肉に関する助成研究調査成果報告書, 4, 144 (1986).
29. Hirano, S., M. Iwata, K. Yamanaka, H. Tanaka, T. Toda, H. Inui : *J. Agr. Biol. Chem.*, 55, 2623 (1991).
30. Hirano, S., H. Inui, M. Iwata, K. Yamanaka : *Progress of Clinical Biochemistry*, p. 1009 (1992).
31. Sugano, M., T. Fujikawa, Y. Hiratuji, Y. Hasegawa : *Nutr. Rep. Int.*, 18, 531 (1978).
32. Sugano, M., T. Fujikawa, K. Nakanishi, N. Fukuda, Y. Hasegawa : *Am. J. Clin. Nutr.*, 33, 787 (1980).
33. Hirano, S., Y. Akiyama, M. Ogura, Y. Ayaki : "Chitin Derivatives in Life Science", eds. S. Tokura, I. Azuma, p. 115, Sapporo (1992).
34. Maezaki, Y., Y. Tsuji, Y. Nakagawa, Y. Kawai, M. Aimoto, T. Tsugita, W. Takegawa, A. Terada, H. Hara, T. Mitsuoka : *Biosci. Biotech. Biochem.*, 57, 1439 (1993).
35. 田口智子, 加藤秀夫, 奥田拓道, 多嘉良稔 : 日本農藝化学會誌, 315 (1993) (1993年度日本農藝化学會大會, 仙台, 要旨).
36. Gyorgy, P., R. Kuhn, C. Rose, F. Zilliken : *Arch. Biochem. Biophys.*, 48, 202 (1954).
37. Zilliken, F.P., C. Rose, P. Gyorgy : *J. Biol. Chem.*, 208, 299 (1954).
38. Austin, R.P., C.J. Brine, J.E. Castle, J. P. Zikakis : *Science*, 212, 749 (1981).
39. Malette, W.G., H.J. Quigley, Jr., R.D. Gaines, N.D. Johnson, W.D. Rainer : *Ann. Thoracic Sug.*, 36, 55 (1983).
40. Noishiki, Y. : *Artif. Organs*, 11, 794 (1982).
41. Hirano, S., Y. Noishiki : *J. Biomed. Meter. Res.*, 19, 413 (1985).
42. Kaifu, K., T. Komai : *J. Biomed. Meter. Res.*, 16, 757 (1982).
43. Suzuki, K., Y. Okawa, K. Hashimoto, S. Suzuki : *Microbiol. Immunol.*, 28, 930 (1984).
44. Tokoro, A., M. Kobayashi, N. Takewaki, K. Suzuki, Y. Okawa, T. Mikami, S. Suzuki : *Microbiol. Immunol.*, 33, 353 (1989).
45. Kendra, D.F., L.A. Hadwiger : *Exp. Mycol.*, 8, 276 (1984).
46. Hirano, S., N. Nagano : *Agri. Biol. Chem.*, 53, 3065 (1989).
47. 内田 泰 : フードケミカル, 2, 22 (1988).
48. 内田 泰 : "キチン, キトサンの應用", キチン, キトサン研究會編, pp. 71~98, 技報堂出版 (1990).
49. 井爪正人 : 食品新素材の開発と應用, p. 304 CMC (1987)
50. Muzzarelli, R.A.A. : "Chitin", Pergamon press, p. 62 (1977)
51. 見失勝, 岩本令吉, 吉川, 美馬精 : 高分子論文集, 43, 83 (1986)
52. 三田康臧 : "キチン・キトサンシンの開發と應用", 工業技術會, p. 248 (1987)
53. Aiba, S., M. Izume, N. Minoura, and Y. Fujiwara : *Carbohydr. Ploym.*, 5, 285 (1985)
54. Sannan, T., K. Kurita, and K. Iwakura : *Makrol. Chem.*, 176, 1191 (1975)
55. Nakajima, M., K. Atami, K. Kifune : *Chitin, Chitosan, and Related Enzymes*, p. 407 (1984)
56. Sakurai, K., M. Takagi, and T. Takaharshi : *纖維學會誌*, 40, 246 (1984)
57. Kawashima, T., T. Handa, A. Kasai, and Y. Anda : *J. Pharm. Sci.*, 74, 264 (1985)
58. Knorr, D. : *J. Food. Sci.*, 47, 593 (1982)

59. 戸倉清一, 西則雄 : 化學と生物, 15, 766 (1977)
60. Shigeno, Y., K. Kondo, and K. Takemoto : *Makomol. Chem.*, 91, 55 (1980)
61. Knorr, D. : *J. Food. Sci.*, 48, 36 (1983)
62. 戸倉清一 : 高分子加工, 32, 162 (1983)
63. Fukuda, H., T. Tanimoto, and T. Yamada : *Chem. Pharm. Bull.*, 33, 3375 (1985)
64. Lang, G., E. Conrad, and H. Wendel : "Chitin in Nature and Technology", Plenum press, p. 303 (1986)
65. Sugano, M., T. Fujikawa, Y. Hiratsuji, K. Nakashimam and Y. Hasegawa : *Am. J. Clin. Nutr.*, 33, 787 (1980)
66. Kobayashi, T., S. Otsuka, and Y. Yugari : *Nutr. Rept. Internat.*, 19, 327 (1979)
67. 片倉チツカリン(株) : 技術資料
68. Kendra, D.F. and L.A. Hadwiger : *Exp. Mycol.*, 8, 276 (1984)
69. 内田 泰, 井瓜正人 : 昭61年度日本農藝化學會講演要旨集, p. 17 (1986)
70. 조학래 : 부산수산대학 대학원 박사학위 청구논문 (1989)
71. Knorr, D. : *Food Technol.*, 38, 85 (1984).
72. Schlotzhauer, W.S., O.T. Chortyk, P.R. Austin : *J. Agr. Food Chem.*, 24, 177 (1976).
73. Knorr, D., T. Wampler, R.A. Teutonico : *J. Food Sci.*, 50, 1762 (1985).
74. 桑原祐二, 大 暘章, 眞部正敏 : 日本食品工業學會 34回大會講演要旨集, p. 31 (1987)
75. Suzuki, K. : *Microbiol. Immunol.*, 28, 903 (1984)
76. Hirano, S., R. Yamaguchi, N. Fukui, K. Horiuchi : *Polym. Mater. Sci. Eng.*, 62, 492 (1990).
77. Zhang, M., E. Kohr, S. Hirano : "Food Hydrocolloids" ed. K. Nishinari, pp. 65 ~70, Plenum Pres, New York (1993).