

가공조건이 alginate 필름의 물리적성질에 미치는 영향

유병진 · 심재만
강릉대학교 식품과학과

Effects of processing conditions on physical properties of alginate film

Byeong-Jin YOU and Jae-Man SHIM

Department of Food Science, Kangnung National University, Kangnung 210-702, Korea

The processing conditions for producing an edible alginate film from sea tangle were investigated by measuring water vapor permeability (WVP), tensile properties and colors of film. The alginates were extracted with 3% sodium carbonate (Na₂CO₃) solution for 5 hrs, and the alginate films were prepared with extracted sodium alginates, D-gluconic acid lactone, CaCO₃ and various plasticizers. As the concentration of alginate in making the film was increased, the WVP and elongation of the film were decreased and the tensile strength was increased. The higher amount of plasticizer showed the higher WVP and elongation, and the order of various plasticizers in increasing the WVP and elongation of the film was glycerol, polyethylene glycol, and sorbitol. The addition of sorbitol in the film showed the highest value (89.97) in lightness of Hunter color system and the film added polyethylene glycol had the highest values (-1.12 and 11.4) in redness and yellowness.

Key words: alginate film, water vapor permeability, tensile strength, elongation

서 론

폐기물처리에서 플라스틱 포장재의 소각처리는 할로겐화 물질과 다이옥신의 생성, 불연소 물질에 의한 오염과 이산화탄소 생산 등의 대기오염의 중요한 원인으로 지목되고 있으므로 세계 여러 나라에서는 플라스틱 포장재의 사용 및 폐기에 대한 법적인 규제를 강화하고 있기 때문에 생분해성 포장재의 개발과 이용이 매우 절실한 실정이다 (Narayan, 1993).

생분해성 필름을 형성할 수 있는 carbohydrate hydrocolloids로 연구되고 있는 물질로는 alginate, pectin, carrageenan, starch, dextrin, 그리고 cellulose 유도체 (Kester and Fennema, 1986) 등을 들 수 있다. 이러한 생분해성 polymer들은 친수성 성질로 인하여 단기간 식품저장에서 수분이동의 차단보다는 sacrificing agent로써 사용되어진다 (Weller, 1996). 또한 carbohydrate film은 산소, 이산화탄소, 그리고 지방에 대하여 효과적으로 차단할 수 있는 성질을 가지고 있어서 지방을 많이 함유하는 식품에서는 지방전이를 지연시켜 영양적, 관능적 품질을 향상시키고, 산소와의 접촉을 저해하여 산패에 의한 식품의 변질을 방지할 수 있으며, 친수성의 특성으로 인하여 가스의 이동을 억제하는 효과가 큰 것으로 알려져 있다 (Park, 1992; Noh and Ko, 1997).

Alginate는 agar, agarose, carrageenan에 비해 갈조류의 구성다당류로써 자원량이 풍부하고 저렴한 잇점이 있다. 따라서 alginate를 생분해성이면서 가식성의 필름으로 이용하기 위한 기초자료를 얻기 위해 필름의 성질에 영향을 주는 가공조건을 밝히고자 하는 것이 본 연구의 목적이다.

재료 및 방법

1. 재료

Alginate는 You등 (1997)의 방법에 따라 추출하였으며 Alginate

필름은 Fig. 1에 도시한 방법에 따라 제조하였다. 곧, 100 ml의 증류수에 alginate를 일정한 농도별로 조절하여 하룻밤 동안 magnetic stirrer로써 용해시켰다. 그리고 100 ml에 gluconic-β-lactone 0.57 g와 CaCO₃ 0.1 g을 첨가하고 가소제로서는 glycerol, sorbitol 및 polyethylene glycol (m.w.=400)을 각각 일정한 농도별로 넣었다. 다음 alginate 용액과 혼합하여 ABS로 코팅된 플라스틱판에 일정량을 취하여 성형하고 6시간 방치 후에 40°C에서 건조시켜 필름을 제조하였다. 필름을 제조할 때의 원료배

1.5~3% alginate solution

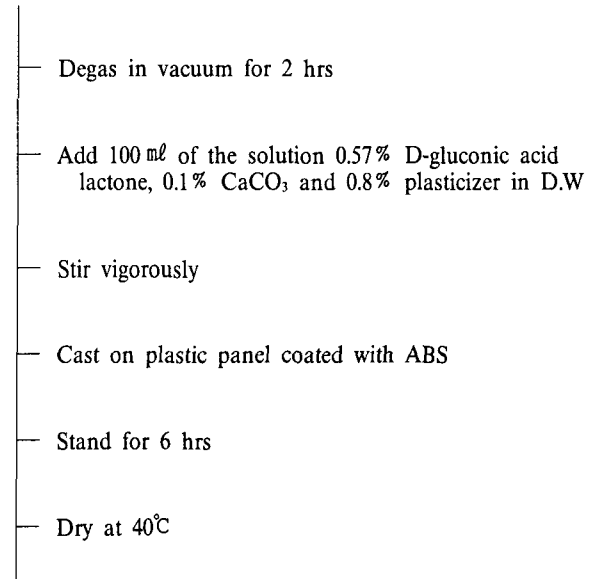


Fig. 1. Flow diagram for production of alginate film.

합의 기본 조성은 alginate 2%와 가소제 0.8%에 성형량은 30 ml로 하였다. 가소제 종류별 첨가효과를 보기위한 실험에서는 가소제 1.0%를 첨가하여 필름을 제조한 다음, 물리적 성질을 비교하였다.

2. 방법

(1) 필름의 수증기투과율

필름의 수증기 투과율은 ASTM (1995a)의 방법에 따라 측정하였다. 즉, 시제 필름은 항온항습 incubator (30°C, RH; 52%)에서 24시간 동안 안정화시켰다. 다음 필름을 수증기 투과 측정용 컵에 밀착시키고 일정량의 CaCl₂를 컵용기에 넣어 필름이 밀착된 뚜껑으로 컵을 밀폐시켰다. 그리고 습도조절 chamber (RH, 75%)에 넣어 incubator (30°C)에서 시간별로 무게의 증가율이 일정해지는 시간에서부터 시간의 경과에 따른 무게의 변화량을 구하여 투과율을 계산하였다. 이때 사용한 컵의 지름은 4.3 cm, 깊이는 2.8 cm였고, 필름의 노출면적은 3.14 cm²이었다.

(2) 필름의 인장강도 및 신장도 측정

제조된 필름은 ASTM (1995b)의 방법에 따라 rheometer (Fudoh, VRN-2010J, Japan)로써 인장강도와 신장율을 측정하였다. 즉, 조제된 필름을 가로 1.5 cm, 세로 3 cm의 크기로 절단하고, 상대습도 75%, 30°C의 incubator에서 24시간 동안 안정화시킨 후에 측정하였다.

(3) 필름의 두께와 색

필름의 두께는 micrometer (Teclock, SM-1201, Japan)로써 8곳을 반복 측정하여 평균값으로 나타내었다. 그리고 제조된 필름의 표면 색은 적시 색차계 (Minolta, CR-300, Japan)로써 명도 (L), 적색도 (a), 황색도 (b), 그리고 전체적인 색차 (ΔE) 값을 직접 측정하여 산출하였다.

결과 및 고찰

1. 가공조건이 필름의 수증기 투과율에 미치는 영향

1~3% 범위의 alginate 농도차이가 제조한 alginate 필름의 수증기 투과율에 미치는 영향을 Fig. 2의 첫 번째 그래프에 나타내었다. Alginate 농도가 1.5%와 2%일 때 수증기투과율은 각각 189와 187 g.mils/m².day.mmHg로 비슷한 값을 보였고, 2.5%와 3.0%일 때는 각각 151와 125 g.mils/m².day.mmHg로 감소하였다. 이와 같이 alginate 농도가 증가함에 따라 수증기 투과율이 감소하는 것은 uronic acid의 carboxyl group 사이를 calcium ion이 결합하여 3차원적 gel을 형성하여 (Grant et al., 1973) uronic acid간의 결합의 수가 많아지고 필름을 형성하는 alginate 분자간의 간격이 좁혀지기 때문으로 생각된다.

가소제의 첨가량에 따른 alginate 필름에 미치는 영향을 나타내면 Fig. 2의 두 번째 그래프와 같다. Glycerol량을 0.4, 0.6, 0.8 및 1.0 ml로 증가시켰을 때는 수증기 투과율은 각각 122, 140, 158 및 187 g.mils/m².day.mmHg로 점차 증가하였다. 이와 같이 가소제의 첨가량이 증가함에 따라 수증기 투과율이 증가하는 이유는

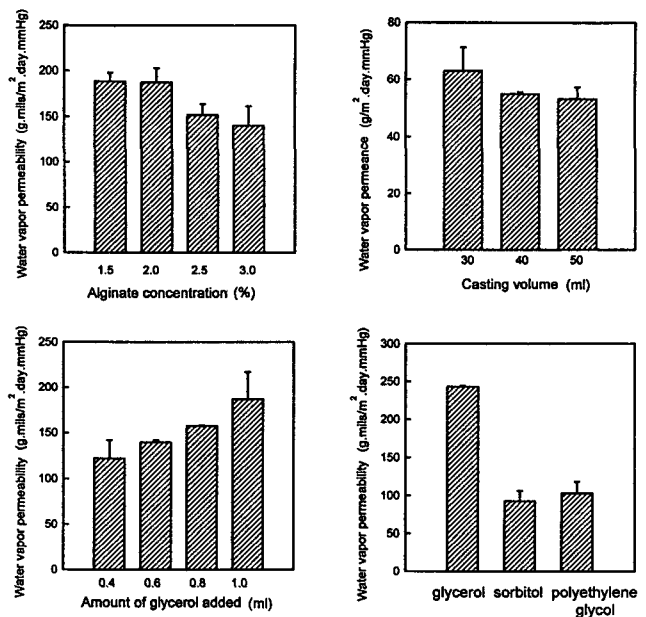


Fig. 2. Changes of water vapor permeability of alginate film as related to alginate concentration, glycerol amount, casting volume, and plasticizers.

가소제가 내부의 수소결합을 감소시키고 분자상호간의 공간을 증가시킨다는 Lieberman 과 Gilbert (1973)의 보고를 미루어 볼 때 glycerol이 alginate 분자사이의 수소결합을 감소시키고, alginate의 분자 상호간의 공간을 증가시키기 때문인 것으로 판단된다.

3% alginate 용액의 casting량에 따른 수증기 투과율에 미치는 효과를 Fig. 2의 세 번째 그래프에 나타내었다. Casting량이 30, 40 및 50 ml일 때 수증기 투과율은 각각 63.0, 54.8 및 53.1 g/m².day.mmHg로 다소 감소하는 경향을 보였다. 그리고 Table 1에서 알 수 있듯이 casting량이 증가함에 따라 필름의 두께는 각각 2.874, 3.287 및 3.367 mils로써 증가하였다. 그러므로 casting량이 증가함에 따라 수증기 투과율이 약간의 감소를 보이는 이유는 필름의 두께가 커지기 때문인 것으로 생각된다.

가소제의 종류가 alginate 필름의 수증기 투과율에 미치는 영향을 Fig. 2의 네 번째 그래프에 나타내었다. Glycerol, sorbitol 및 polyethylene glycol을 각각 가소제로 사용한 필름에 대한 수증기 투과율은 각각 244, 92 및 114 g.mils/m².day.mmHg로 glycerol을 첨가한 경우가 수증기 투과율이 높았다. 그리고 sorbitol, polyethylene glycol이 첨가된 필름은 비슷한 값을 나타내었다.

유청단백질 필름에서도 가소제의 농도가 같을 때 sorbitol 필름이 glycerol 필름이나 polyethylene glycol 필름보다 낮은 수증기 투과율을 나타낸다고 보고 (Mchugh et al., 1994)하고 있으므로 가소제로써 sorbitol을 사용하면 glycerol이나 polyethylene glycol첨가 alginate로 만든 필름보다 수증기 투과율을 낮출 수 있을 것으로 생각된다.

2. Alginate 필름의 장력성에 영향을 미치는 조건

Alginate의 농도에 따른 장력성의 변화를 Fig. 3의 첫 번째 그래프에 나타내었다. Alginate의 농도가 1.5와 2%일 때 인장강도는 각각 4.69, 4.80 Mpa로 소폭의 증가를 보이다가 2.5% 및 3%일 때는 각각 7.32 Mpa 및 9.08 Mpa로 높은 증가율을 나타냈다. 이와 같이 Alginate의 농도가 증가함에 따라 인장강도가 증가하는 이유는 calcium ion에 의한 alginate의 polyguluronate blocks 사이의 상호작용으로 3차원적 교차결합의 망상구조를 더욱 많이 형성하므로서 (Grant et al., 1973) 필름의 결합력을 증가시키기 때문인 것으로 생각된다.

Alginate의 농도가 1.5, 2.0, 2.5, 및 3.0% 일 때 신장도는 각각 28.34, 14.44, 6.67, 및 4.44%로 지속적인 감소를 보였다. 이와 같이 alginate의 농도가 증가함에 따라 인장강도는 증가하는 반면, 신장도가 감소하는 결과로 보아 alginate의 농도 증가에 따라 필름의 결합력은 강화되어 brittleness는 증가하지만 유연성은 감소되는 것으로 생각된다.

Glycerol의 첨가량에 따른 alginate 필름의 장력성의 변화를 Fig. 3의 두 번째 그래프에 나타내었다. Glycerol을 0.4, 0.6, 0.8 및 1.0% 첨가하여 농도를 증가시키에 따라 인장강도는 각각 4.91, 4.52, 4.14 및 2.50 Mpa로 점차 약화되었다. 또한 신장도는 0.4, 0.6, 0.8 및 1.0% glycerol이 증가함에 따라 27.55, 29.01, 31.67 및 37.78%로 증가하였다. 이와 같이 glycerol의 첨가량이 증가함에 따라 alginate 필름의 인장강도가 약화되고 신장도가 증대하는 것은 가소제로서 첨가한 glycerol이 alginate 분자 상호간의 공간을 크게하여 alginate 사슬사이의 분자 힘을 감소시키기 때문으로 생각된다. 본 실험과 비슷한 결과는 농축유청단백질이나 소맥 gluten film에서도 가소제의 량이 증가함에 따라 인장강도는 약화되고 신장도는 증대한다는 보고 (Mchugh and Krochta, 1994)가 있다. 그러므로 필름의 유연성과 강도조절을 위해서는 가소제의 첨가량을 적정수준으로 유지하는 것이 중요하며, alginate 분자간의 결합력을 강화시키는 것이 중요한 요인으로 생각된다.

Alginate 필름의 casting량에 따른 장력성을 Fig. 3의 세 번째 그래프에 나타내었다. Casting량이 30, 40 및 50 ml로 증가함에 따라 인장강도는 각각 4.84, 7.94 및 10.71 Mpa로 점차 증가를 하였고 신장도도 각각 37.78, 52.50 및 54.17%로 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 Table 1에서 알 수 있는 바와 같이 casting량이 증가함에 따라 alginate 필름의 두께도 각각 0.071, 0.078 및 0.092 mm로 증가하였다. 이와 같이 casting량이 증가함에 따라 인장강도와 신장도가 동시에 증가하는 것은 필름의 두께가 두꺼워지면 유연성과 인장강도가 증대된다는 것을 의미하므로 alginate 필름의 경우 사용용도에 따라서 필요한 특성의 필름을 얻기 위하여 가소제의 량을 조절하는 것 이외에 두께를 조절하는 것도 중요한 효과인 것으로 판단된다.

가소제의 종류에 따른 alginate 필름의 장력성을 Fig. 4에 나타내었다. Glycerol, sorbitol 및 polyethylene glycol을 첨가한 필름에 대한 인장강도는 각각 1.58, 5.42 및 8.80 Mpa로 나타났다. 그리고 신장도는 각각 80.00, 38.89 및 1.67%로 나타나, 인장강도가 가장 높은 필름은 polyethylene glycol을 첨가한 것이었으며, 신장도가 가장 높은 것은 glycerol을 첨가한 필름이었다. 결과적으로 필름

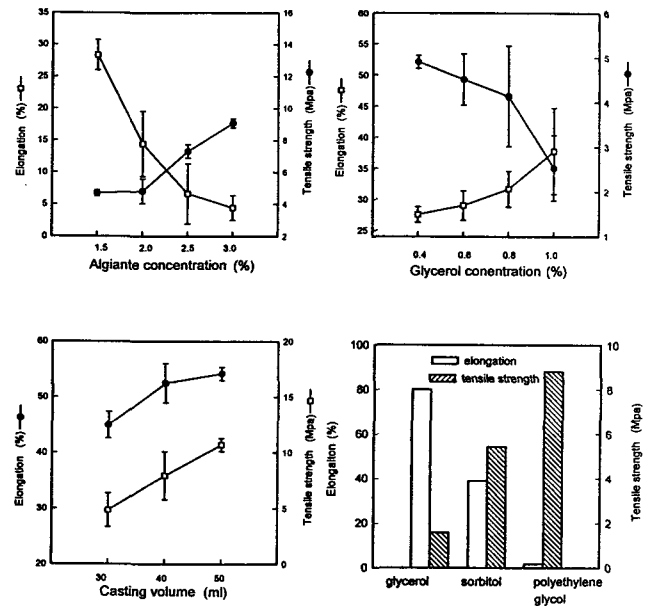


Fig. 3. Changes of tensile strength of alginate film as related to alginate concentration, glycerol amount, casting volume, and plasticizers.

Table 1. Thickness of alginate films

Casting volume (ml)	Film thickness	
	(mm)	(mils)
30	0.072	2.874
40	0.082	3.287
50	0.084	3.367

Table 2. Hunter color values (L, a, and b) and total color differences (ΔE) of alginate films by the kind of plasticizer

Plasticizer	Hunter color value			Total color difference ΔE
	L	a	b	
Glycerol	88.81	-0.19	4.89	7.88
Sorbitol	89.97	-0.32	5.24	6.36
Polyethylene glycol	87.90	-1.12	11.4	12.37

의 인장강도가 높으면 신장도는 낮게 나타나 서로 반비례하는 경향을 보였다.

달걀 albumin film에서 polyethylene glycol 첨가 필름이 sorbitol 경우보다 인장강도가 높다는 결과 (Gennadios et al., 1996)는 alginate 필름에서의 polyethylene glycol 경우가 sorbitol 첨가 필름보다 인장강도에서 더 높은 값을 보인 본 실험의 결과와 비슷한 결과임을 알 수 있었다. 그리고 소맥 gluten과 옥수수 zein 필름에서도 polyethylene glycol을 첨가한 필름이 glycerol을 첨가하여 만든 필름보다 인장강도가 높았다는 보고 (Park et al., ; 1992 ; 1994)에 비추어 가소제로서는 polyethylene glycol을 첨가하는 것이 glycerol을 첨가하는 것보다 인장강도가 큰 필름을 얻을 수 있을 것으로 판단되었다.

3. 가소제의 종류에 따른 alginate 필름의 색

가소제의 종류에 따른 alginate 필름에 대한 색의 밝기(L), 적색도(a), 황색도(b) 및 전체적인 색차(ΔE)로 구분하여 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 알 수 있듯이 색의 밝기(L)는 glycerol, sorbitol, polyethylene glycol의 경우가 각각 88.81, 89.97, 87.90으로 sorbitol이 가장 높았고 적색도(a)는 -0.19, -0.32, -1.12로 glycerol이 가장 높았으며, 황색도(b)는 4.89, 5.24, 11.44로 polyethylene glycol이 가장 높았다. 전체적인 색의 차이에서는 7.88, 6.36, 12.37로 polyethylene glycol이 가장 높았다.

요 약

생분해성으로서 가식성인 alginate 필름을 가공하기 위한 기초 자료로써 3% Na_2CO_3 추출시간 5시간으로 추출한 alginate로 만든 alginate 필름의 수증기 투과율과 장력성에 영향을 미치는 alginate농도와 가소제의 종류별 첨가량에 관한 조건을 측정 한 결과는 다음과 같다.

Alginate의 농도가 증가할수록 인장강도는 증가하였으나, 수증기 투과율과 신장도는 감소하였다. 반면에 가소제의 첨가량이 증가할수록 수증기 투과율과 신장도는 증가하였으나 인장강도는 감소하였다. 가소제의 종류별에 따른 수증기 투과율은 glycerol, polyethylene glycol 및 sorbitol 첨가 필름 순으로 높게 나타났으며, 인장강도는 polyethylene glycol, sorbitol, glycerol 첨가 필름 순서이었으나 신장도는 그 반대되는 결과였다. 가소제의 종류와 필름의 색은 sorbitol 첨가 필름의 색이 가장 밝았고, 황색도는 glycerol

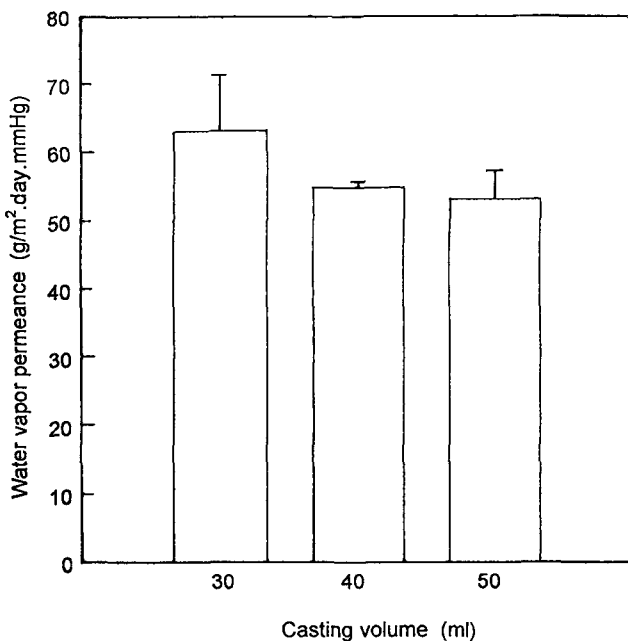


Fig. 4. Changes of water vapor permeance of alginate film as related to casting volume.

첨가 필름이 가장 높았고, 적색도는 polyethylene glycol 첨가 필름이 가장 높았다. 그리고 전체적인 색의 차이에서는 polyethylene glycol 첨가 필름이 가장 높았다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단지정 강릉대학교 동해안 해양생물자원 연구센터의 지원에 의한 것입니다.

참 고 문 헌

- ASTM. 1995a. Standard test methods for water vapor transmission of materials. E-96-95. In *Annual Book of American Standard Testing Methods*, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA.
- ASTM. 1995b. Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. D882-95a. In *Annual Book of American Standard Testing Methods*, American Society for Testing and Materials, West conshochocken, PA.
- Gennadios, A., C.L. Weller, M.A. Hanna and G.W. Froning. 1996. Mechanical and barrier properties of egg albumin films. *J. Food Sci.*, 61 (3), 585~589.
- Grant, G.T., E.R. Morris, D.A. Rees, P.J.C. Smith and D. Them. 1973. Biological interactions between polysaccharides and divalent cations: The egg-box model. *FEBS Lett.*, 32, 195.
- Kester, J.J. and O.R. Fennema. 1986. Edible films and coatings: A review. *Food Tech.*, 40 (12), 47~59.
- Lieberman, E.R. and S.G. Gilbert. 1973. Gas permeation of collagen films as affected by cross-linkage, moisture, and plasticizer content. *J. Polymer Sci.*, 41, 33~43.
- Mchugh, T.H., J.F. Aujard and J.M. Krochta. 1994. Plasticized whey protein edible films: Water vapor permeability properties. *J. Food Sci.*, 59 (2), 416~423.
- Mchugh, T.H. and J.M. Krochta. 1994. Sorbitol-vs glycerol-plasticized whey protein edible films: Integrated oxygen permeability and tensile strength property evaluation. *J. Agric. Food Chem.*, 42, 841~845.
- Narayan, R. 1993. Design, Environmental Microbiological and utilization Aspects. In *Science and Engineering of Composting*, H.A. J. Hoitink and H.M. Keener ed. Renaissance, Ohio, pp 123~138.
- Noh, B.S. and Ko, J.W. 1997. Discrimination of the habitat for agricultural products by using electronic nose (in Korea). *Food Engineering progress.*, 1, 103~106.
- Park, J.S. 1992. Characteristics of quality and flavor components of Korean style soybean paste. Ph. D Thesis, Cho Sun Univ., Seoul, Korea.
- Park, H.J., C.L. Weller, P.J. Vergano and R.F. Testin. 1992. Factors affecting barrier and mechanical properties of protein-based edible, degradable films. Presented at Ann. MTG., Inst. of Food Technologists, New Orleans, LA, June 20~24.
- Park, H.J., J.M. Bunn, C.L. Weller, P.J. Vergano and R.F. Testin. 1994. Water vapor permeability and mechanical properties of grain protein-based films as affected by mixture of polyethylene

- glycol and glycerin plasticizers. Trans. ASAE 37 : 1281~1285.
- Weller, C.L. 1996. An overview on the need and potential of biopolymer-based films for food and industrial uses. Korean Food Sci. Ind., 29, 2~8.
- You, B.J., Y.S. Im, I.H. Jeong and K.H. Lee. 1997. Effects of extraction conditions on bile acids binding capacity *in vitro* of alginate extracted from sea tangle (*Laminaria* spp.). J. Kor. Fish. Soc., 30, 31~38 (in Korean).
-
- 1999년 4월 2일 접수
1999년 9월 7일 수리