



풀루란을 이용한 가식성 필름 제조와 특성

Characteristics of Pullulan-Based Edible Films

임중환 / 목포대학교 식품공학과 교수

1. 서론

풀루란은 전분을 원료로 하는 흑효모의 일종인 *Aureobasidium pullulans*를 배양하여 얻어진 maltotriose(글루코스 3분자가 α -1, 4 결합)가 규칙적으로 α -1, 6 결합한 천연다당류로서 접착성, 부착성, 윤활성 및 피막형성능이 우수하고 온수뿐만 아니라 냉수에서도 빨리 용해되는 특성이 있는 백색분말이다.

풀루란은 1938년 Bauer에 의해 처음 발견되었고 그 후 Bender와 Wallenfels 및 上田 등에 의해 배양생산 및 구조 등이 연구되었다.

풀루란은 다른 다당류에 비해 물에 녹기 쉽고 저점도이지만 부착성과 실같이 잡아 끌리는 느낌이 강한 안정한 중성용액이 되고 디소트로피(thixotropy)성을 나타내지 않고 겔화도 일어나지 않는 성질을 가지고 있다.

풀루란은 접착성이 강하고 전분풀과 같이 노화에 의한 효력 저하를 일으키지 않기 때문에 유리, 금속, 목재, 건조식품 등의 호료 혹은 제습 접착제 등으로 이용되고 있다.

풀루란의 빠른 수용성을 이용하여 일시적으로 막을 형성시켜 목적을 달성한 후 표면을 세정하여 제거해 사용한 예가 있고, 이것에는 금속표면의 일시적인 방청, 병의 코팅, 내광성 필름 혹은 카메라 렌즈의 섭동부 제조 등에 이용된 예가 있다.

풀루란 필름의 물성은 다른 합성 필름의 경우와 비교해 인장강도와 연신률이 비교적 크고 신장율과 산소투과성이 작으며, 고온 및 저온에서도 안정하고 내유성, 인쇄적합성, 대전방지능이 뛰어난 필름이다. 그러나 빠른 수용성 때문에 습도에 민감하여 상대습도 80%가 되면 필름의 물성이 크게 변하게 된다.

이러한 풀루란 필름의 결점을 개량할 목적으로 각종 유도체화가 시도되어 왔지만 가격 면에서 문제가 있다. 그런데 필름의 제조 시에 관해서는 각종 불균일 만난 혹은 겔화성 고분자 물질과의 혼합에 의해 어느 정도의 내수성을 갖추는 것이 가능하다.

본 연구에서는 풀루란 필름의 물성을 개선하기 위하여 풀루란에 겔화제를 첨가하여 생분해

성 필름을 제조하고 그 필름의 특성을 조사하였다.

1. 재료 및 방법

1-1. 재료

pullulan과 gellan은 (주)KBP (Korea Bio Polymer Co., LTD, Seoul, Korea)에서 생산된 것을 사용하였으며, 카라기난은 한국 카라젠 (Korea Carragen, Suncheon, Korea)에서 생산된 κ -carrageenan을 구입하여 사용하였으며, alginate는 약리화학공업주식회사(Yakuri Pure Chem. CO., LTD, Osaka, Japan)에서 구입하여 사용하였으며, agar는 DIFCO(Michigan, USA)에서 구입하여 사용하였다.

1-1-1. 필름 제조

증류수 150mL에 pullulan 5g를 넣고 교반하여 완전히 용해시켜 pullulan 필름용액을 제조하였다.

증류수 150mL에 pullulan 5g에 카라기난을 0.5g을 첨가하고 가소제로서 glycerin 0.75g과 polyethylene glycol 0.75g를 첨가하여 열을 가하면서 교반해 완전히 용해시켜 pullulan과 카라기난 혼합필름용액을 제조하였다.

그리고 증류수 150mL에 pullulan 5g과 alginate 0.25g을 첨가하여 열을 가하면서 교반하여 완전히 용해시켜 pullulan과 alginate 혼합필름용액을 제조하였다. 증류수 150mL에 pullulan 5g과 gellan 0.25g을 첨가하여 가열하면서 교반하여 완전히 용해시켜 pullulan과 gellan 혼합필름용액을 제조하고, 증류수 150

mL에 pullulan 5g과 agar 0.25g를 첨가하여 열을 가하면서 교반하여 완전히 용해, pullulan과 agar 혼합필름용액을 제조하였다.

이 용액들을 8겹의 cheese cloth (garde 40, Fisher Scientific)로 걸른 후 120mL를 취하여 테플론을 코팅한 수평의 유리판 (21cm × 35cm)에 부어 두께가 균일하게 되도록 조절한 후 상온에서 약 24시간 건조하였다.

건조가 끝난 후에는 전분 필름을 유리판으로부터 떼어내어 실험용 필름으로 사용하였다.

실험용 필름은 필름의 특성 측정항목에 따라 투습도 및 표면색도 측정용은 7×7cm, 수분용해도 측정용은 2×2cm, 인장강도 및 연신율 측정용 시료는 10×2.54cm 크기로 절단하여 사용하였다.

1-1-2. 필름의 두께

각 필름의 두께는 0.01mm의 정밀도를 갖는 마이크로미터(Dial Thickness Gauge 7301, Mitutoyo, Japan)를 사용하여 측정하였다.

투습도 측정용 시료는 중심부와 주변 네 부위의 두께를 측정하고 그 평균값을 사용하여 투습계수의 계산에 사용하였으며, 인장강도 측정용 시료 역시 길이 방향으로 다섯 부위의 두께를 측정, 그 평균값을 사용하여 필름의 인장강도 계산에 사용하였다.

1-1-3. Conditioning

모든 필름 시료는 25℃, 50% 상대습도로 조절된 항온항습기(Model FX 1077, (주)제이오택)에서 적어도 48시간 동안 수분함량을 조절한 후 필름의 특성 측정에 사용하였다.



1-1-4. 색도

필름의 색도는 색차계 (CR-300 Minolta Chroma Meter, Minolta Camera Co., Osaka, Japan)를 사용하여 Hunter L, a 및 b 값을 측정하였다. 색도의 측정은 필름 시료를 색좌표 값이 L=96.86, a=-0.42 및 b=1.99인 표준 백색판 (Calibration Plate CR-143) 위에 놓고 필름의 중심과 주변 네 부위를 포함하여 다섯 부위의 색도를 측정해 평균값으로 표시하였다. 필름의 Hunter L, a 및 b 값으로부터 다음 식에 의하여 총색차(Total Color Difference: ΔE) 값을 계산하였다.

$$\Delta E = [(L_{\text{film}} - L_{\text{standard}})^2 + (a_{\text{film}} - a_{\text{standard}})^2 + (b_{\text{film}} - b_{\text{standard}})^2]^{1/2}$$

1-1-5. 투습계수

필름의 투습계수(water vapor permeability: WVP)는 Gennadios 등의 방법에 따라 25℃와 50% (100/50%) 상대습도 구배 하에서 측정하였다.

Poly(methylmethacrylate)로 제작한 투습컵을 사용하여 상부까지 약 1cm의 공간이 생길도록 약 18mL의 증류수를 넣고, 투습도 측정용 필름을 투습컵의 입구(지름 4.6cm)에 밀착시켜 밀봉한 후 무게를 측정하여 25℃와 50% RH로 조절되고 198m/min의 속도로 공기가 순환되는 항온항습기(Model F×1077, (주) 제이오텍)에 넣고 8시간 동안 매 1시간 간격으로 투습컵의 무게를 0.0001g의 정밀도로 측정하였다.

시간변화에 따른 투습컵의 무게감소율로부터 필름의 투습도(water vapor transmission rate: WVTR)를 구한 후, 다음 식에 따라 투습

계수를 결정하였다.

$WVP = (WVTR \times L) / p$ 여기서 WVTR은 필름의 투습도 ($g/m^2 \cdot s$), L은 필름의 평균 두께(m), p는 필름의 양쪽의 수증기압차(Pa)를 나타낸다. 이때 필름 하부의 수증기압은 필름의 하부와 증류수의 표면 사이에 있는 공기의 저항에 의한 영향을 McHugh 등과 Gennadios 등의 방법에 따라 보정하였다.

1-1-6. 수분용해도

필름의 수분용해도(water solubility: WS)는 Rhim 등의 방법에 따라 측정하였다.

먼저 수분용해도 측정용 필름 3매를 취하여 105℃의 건조기에서 24시간 건조하여 필름의 건물함량을 측정하고, 수분용해도 측정용 필름 3매를 따로 취하여 50mL 용량의 비이커에 증류수 약 30mL와 함께 넣고 입구를 parafilm으로 밀봉한 후 25℃의 정온기에 넣고 가끔 흔들어 주면서 1시간 후에 물에 용해되지 않은 필름을 꺼내어 105℃의 건조기에서 24시간 동안 건조시켜 건물함량을 측정하였다. 필름의 용해도는 초기의 건물에 대한 물에 용해된 양의 백분율로 나타냈다.

1-1-7. 인장강도 및 연신율

필름의 인장강도(tensile strength: TS)와 연신율(elongation at break: E)은 Instron Universal Testing Machine(Model 4465, Instron Corp., Canton, MA, USA)을 사용하여 측정하였다. 이때 초기의 grip간의 거리는 5cm이고, cross-head의 속도는 500mm/min이었다.

(표 1) 폴루란 필름의 색도

Filme	L	a	b	ΔE
Pullulan	96.08±0.08 ^a	0.08±0.02 ^b	2.60±0.05 ^a	0.99±0.09 ^a
Pullulan+Gellan	96.8±0.05 ^b	-0.01±0.02 ^b	2.60±0.09 ^b	1.17±0.05 ^b
Pullulan+Alginate	96.18±0.14 ^a	0.02±0.02 ^a	2.98±0.05 ^b	1.03±0.07 ^a
Pullulan+Carrageenan	96.01±0.01 ^a	0.02±0.02 ^a	2.88±0.01 ^c	1.23±0.01 ^b
Pullulan+Agar	96.03±0.10 ^a	0.01±0.01 ^a	2.86±0.06 ^c	1.21±0.11 ^b

필름의 인장강도는 필름이 끊어질 때까지 기록된 최대의 장력을 필름의 초기의 단면적으로 나누어 계산하였으며, 필름의 연신율은 필름이 끊어질 때까지 늘어난 길이를 초기의 grip간 거리에 대한 백분율로 나타냈다.

1-1-8. 통계처리

각 필름의 인장강도, 연신율, 투습도 및 수분 용해도는 각각 따로 제조한 필름을 실험단위로 하여 3회 반복 측정하였다.

각 필름의 특성치의 평균값과 표준편차를 SAS의 General Linear Model을 사용하여 계산하였으며, 각 평균값의 유의적인 차이 검정은 유의수준 $\alpha=0.05$ 를 사용하여 Duncan's multiple range test를 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 필름형성능

폴루란 만을 사용하여 필름을 제조하면 맑고 투명한 필름이 형성되기는 하였으나 점착성이 강하고 stiffness가 약하여 free standing film의 제조가 어려웠다. 그러나 폴루란에 5~10%의 젤화제를 첨가함으로써 투명한 free standing

film을 제조할 수 있었다.

3-2. 색도

폴루란 필름의 색도는 [표 1]에 나타난 바와 같이 젤화제의 첨가에 의해 필름의 밝기를 나타내는 Hunter L값은 유의적인 차이가 없었으나 녹색 - 적색도를 나타내는 Hunter a값은 다소 감소하여 젤화제의 첨가에 의해 필름의 녹색도가 다소 증가함을 알 수 있으며, 청색 - 황색도를 나타내는 Hunter b값은 다소 증가하여 젤화제의 첨가에 의해 필름의 황색도가 다소 증가함을 알 수 있다.

이러한 필름의 표면색의 차이는 총색차(ΔE) 값에서도 잘 나타나고 있다. alginate를 첨가한 것이 색깔의 변화가 가장 크고, agar, carrageenan 및 gellan 순으로 필름의 표면색의 변화가 감소하였다. 이러한 폴루란 필름의 표면색의 변화는 젤화제가 갖는 색에 기인한다.

3-3. 투습도

폴루란 필름의 투습계수(water vapor permeability: WVP)는 [표 2]에 표시된 바와 같다. 폴루란 필름의 투습계수는 $0.69 \pm 0.12 \text{ ng} \cdot \text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 으로 Rhim 등이 κ -카라기난



(표 2) 풀루란 필름의 투습계수

Filme	Thickness(μm)	WVP($\times 10^9 \text{g} \cdot \text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$)	RH ₁ (%)
Pullulan	39.8 \pm 8.3 ^a	0.69 \pm 0.12 ^a	75.5 \pm 0.9 ^{ab}
Pullulan+Gellan	60.2 \pm 4.5 ^b	1.44 \pm 0.15 ^b	72.9 \pm 1.9 ^{ab}
Pullulan+Alginate	98.8 \pm 17.5 ^c	2.00 \pm 0.40 ^b	72.0 \pm 1.1 ^a
Pullulan+Carrageenan	54.0 \pm 3.0 ^b	1.02 \pm 0.12 ^b	74.2 \pm 1.1 ^a
Pullulan+Agar	50.5 \pm 1.0 ^b	0.70 \pm 0.02 ^a	78.7 \pm 0.4 ^c

필름의 WVP 값으로 보고한 3.3 \pm 0.09 ng · m/m² · s · Pa에 비해 약 5배정도 낮은 값을 보여 풀루란 필름은 수증기에 대한 차단성이 매우 높은 필름임을 알 수 있다. 젤화제의 첨가에 의해 풀루란 필름의 투습계수는 agar를 제외하고는 모두 다소 증가하였으나 이들 복합필름의 투습계수는 여전히 κ -카라기난 필름의 투습계수에 비해 월등히 낮은 값을 나타냈다.

젤화제의 첨가에 의해 풀루란 필름의 투습계수가 증가하는 이유는 이들 젤화제가 풀루란과 함께 복합필름을 형성할 때 단일의 풀루란 필름에 비해 덜 균일한 격자구조를 이룬다. 뿐만 아니라 필름의 격자구조 내에 부분적으로 불규칙한 공간을 만들어 필름의 구조적인 안정성을 저해하여 필름내의 물분자의 확산속도를 증가시키기 때문인 것으로 생각된다.

3-4. 수분 용해도

필름의 수분용해도는 투습도와는 달리 수분에 대한 내성을 나타내는 것으로 필름의 화학적 구조에 따라 결정되는 것으로 알려져 있다. 풀루란 필름의 수분용해도(water solubility: WS)는 [표 3]에 표시된 바와 같다.

풀루란 필름의 수분용해도는 92.4 \pm 1.6%로서 Rhim 등이 보고한 카라기난 필름의 수분용해도 값 41.0 \pm 1.4%에 비해 매우 높은 값을 보이고 있는데, 이는 풀루란 필름이 수분에 의해 쉽게 용해되기 때문이다. 본 연구에서는 수분용해도 측정시간으로 1시간 동안 반응시킨 결과를 사용하는데 반해, Rhim 등은 24 시간 동안 용해시킨 결과이므로 풀루란 필름의 수분에 대한 저항성이 매우 낮음을 알 수 있다. 젤화제의 첨가에 의해 풀루란 필름의 수분용해도가 감소하였는데,

(표 3) 풀루란 필름의 수분 용해도

Filme	MC(%)	WS(%)
Pullulan	9.3 \pm 0.1 ^a	92.4 \pm 1.6 ^b
Pullulan+Gellan	12.0 \pm 0.1 ^b	83.0 \pm 1.0 ^{ab}
Pullulan+Alginate	8.2 \pm 0.4 ^a	57.7 \pm 2.4 ^a
Pullulan+Carrageenan	9.1 \pm 0.4 ^a	63.6 \pm 3.6 ^{ab}
Pullulan+Agar	9.7 \pm 0.0 ^a	78.7 \pm 1.9 ^{ab}

(표 4) 폴루란 필름의 인장 강도와 연신율

Filme	Thickness(μm)	TS (MPa)	E (%)
Pullulan	35.5 \pm 6.7 ^a	45.0 \pm 11.6 ^b	4.0 \pm 0.3 ^a
Pullulan+Gellan	49.0 \pm 1.6 ^{ab}	54.1 \pm 4.4 ^b	10.5 \pm 1.9 ^b
Pullulan+Alginate	60.1 \pm 10.3 ^b	47.2 \pm 5.1 ^b	4.7 \pm 0.4 ^a
Pullulan+Carrageenan	97.1 \pm 6.2 ^c	28.3 \pm 6.5 ^a	4.4 \pm 0.0 ^a
Pullulan+Agar	51.1 \pm 1.7 ^{ab}	67.7 \pm 3.0 ^c	4.4 \pm 0.2 ^a

gellan을 첨가하였을 때 수분에 대한 저항성이 가장 크게 증가하였으며, 다음으로 alginate, agar, carrageenan 순으로 수분에 대한 저항성이 증가하였다. 폴루란 필름의 높은 수분용해성을 이용하여 mouth freshener와 같은 제품이 개발되고 있다.

3-5. 인장강도 및 연신률

폴루란 필름의 인장강도와 연신율은 [표 4]에 나타난 바와 같다. 폴루란 필름의 인장강도는 45 \pm 11.6 MPa로서 Park 등이 보고한 2% 카라기난으로 제조한 필름의 인장강도 값인 22-32 MPa에 비해 매우 견고한 필름임을 알 수 있다.

alginate의 경우를 제외하고는 젤화제의 첨가에 의해 폴루란 필름의 인장강도가 현저하게 증가하였다. 이는 젤화제와 폴루란 분자사이에 인력이 증가하였기 때문이다.

폴루란 필름의 연신율은 4.0 \pm 0.3으로 일반적인 다당류로 제조한 필름의 경우와 마찬가지로 필름의 신장성이 매우 낮음을 알 수 있다.

젤화제의 첨가는 폴루란 필름의 연신율에는 큰 영향을 미치지 않았다. 결론적으로 젤화제를 첨가하여 폴루란 필름의 물성을 개선할 수 있으

며 이를 이용하여 새로운 용도의 가식성 필름의 개발이 가능하다.

II. 결론

폴루란에 젤화제인 κ -carrageenan, alginate, gellan 및 agar를 첨가하여 생분해성 필름을 제조하여 필름의 특성을 조사하였다. 폴루란 필름은 총색차 값이 0.99인 투명한 필름이 제조되었으며, 폴루란에 젤화제를 첨가하면 총색차가 증가하였다. 필름의 L값은 필름간의 유의적인 차이가 없었으나, 폴루란에 젤화제를 첨가하면 a값은 감소하고 b값은 증가하는 경향을 나타냈다.

젤화제의 첨가에 의해 필름의 투습도가 증가하였는데, alginate를 첨가한 필름의 투습도는 2.00 $\times 10^{-9}$ g \cdot m² \cdot s \cdot Pa로 가장 높았으며, gellan과 κ -carrageenan을 첨가한 필름은 1.44 $\times 10^{-9}$ g \cdot m² \cdot s \cdot Pa, 1.03 $\times 10^{-9}$ g \cdot m² \cdot s \cdot Pa 이었고, 폴루란 필름과 agar를 첨가한 필름은 각각 0.69 $\times 10^{-9}$ g \cdot m² \cdot s \cdot Pa 및 0.70 $\times 10^{-9}$ g \cdot m² \cdot s \cdot Pa로 가장 낮은 투습도를 나타냈다. 폴루란 필름의 수분용해도는 젤화제의 첨가에 의해 감소하였으며, 인장강도와 연신율은 유의적인 변화가 없었다. □