

카라기난 생고분자 필름의 기계적 물성에 관한 연구

박현진^{*1} · 임종환^{*1} · 정순택^{*1} · 강성국^{*1} · 황금택^{*1} · 박양균^{*1}

목포대학교 공과대학 식품공학과

Mechanical properties of carrageenan-based biopolymer films

Hyun Jin Park^{*1}, Jong Whan Rhim^{*1}, Soon Teck Jung^{*1}, Seong Gook Kang^{*1},
Keum Taek Hwang^{*1} and Yang Kyun Park^{*1}

Department of Food Engineering, Mokpo National University

Abstract

Tensile strength (TS) of κ -carrageenan films without salt was 22-32 MPa and was the highest among κ , λ and ι -carrageenan films. κ -carrageenan films had high mechanical barrier properties as they are compared with TS of polyethylene films which are 13-28 MPa. TS of ι -carrageenan films without salt was 5-9 MPa and was the lowest among the films. Mechanical properties (TS and elongation) were affected by the concentration of plasticizers. Especially, elongation of κ -carrageenan and ι -carrageenan drastically increased as the concentration of plasticizer increased. Mechanical properties (TS and elongation) were greatly affected by various concentration and kind of salts. TS of Film-A (0.375 g plasticizer/g carrageenan) of κ -carrageenan films which contains 0.1% (w/w) potassium chloride increased to 45 MPa which was the highest among the TS of biopolymer films which have been developed.

I. 서 론

천연 생고분자(biopolymer)들은 지방, 수증기, 가스 및 향기성분의 이동을 차단하는 필름 및 코팅제로 생과류, 냉동식품, 고

기가공류 및 고지방 식품 등에 현재 광범위하게 사용되고 있다. 실레로 옥수수단백(corn-zein)과 수크로스 폴리에스터(sucrose polyester)들은 사과, 바나나 및 토마토와 같은 과실류의 산소 및 수증기 차단효과에 의

1. Send correspondence to: Dr. Hyun Jin Park, Assistant Professor, Dept. of Food Engineering, Mokpo National University, Muan, Korea; TEL: 0636-450-2425, FAX: 0636-454-1521.

한 저장성 향상을 위해 성공적으로 적용되어 왔다(Banks, 1984; Santerre et al., 1989; Park et al., 1994a). 카세인(casein) 코팅은 미국의 시장에서 반가공된 당근의 수증기 차단필름으로 실용화가 시도되었다(Avena-Bustillos et al., 1993). 셀룰로오스 필름들은 아주 효과적인 기름, 수증기 및 산소 투과차단효과가 있기 때문에 아이스크림콘 및 냉동식품에 응용되어 왔다(Kester and Fennema, 1989; Rico-Pena and Torres, 1990; Nelson and Fennema, 1991). 옥수수단백 필름은 매우 뛰어난 산소투과조절능력이 있기 때문에 너트류 및 땅콩 등과 같은 고지방 식품에 산패방지 필름으로 사용되어왔다(Cosler, 1958). 또한 옥수수단백 필름은 지방성분이 거의 투과되지 않아 종이에 코팅한 후 패스트푸드체인에서 사용하는 폴리에틸렌이 코팅된 종이를 대체할 수 있는 큰 가능성을 보여주었다(Trezza and Vergano, 1994).

Park(1993 and 1995) 등의 보고에 의하면 생고분자 필름과 코팅제의 수증기 및 가스 투과조절 능력은 생고분자 필름 및 코팅제의 구성성분에 의해 크게 영향을 받는 것으로 나타났다. Kamper and Fennema(1984a and b)는 지방이 첨가된 셀룰로오스 필름의 경우 수증기 투과도를 낮추는 데 큰 효과가 있는 것으로 보고하였다. Gontard(1993) 등에 의하면 밀단백의 경우 수증기 투과도와 기계적 물성이 가연제의 농도에 큰 영향을 받는 것으로 보고하였다.

바닷말의 한 종류인 홍조류(red algae)에서 추출한 카라기난은 탄수화물로서 갈락토오스를 기본단위로 황산기를 갖고 있으며 α 1 \rightarrow 3, β 1 \rightarrow 4 Glucosidic linkage 를 가지고 있는 고분자로서 필름형성 능력이 뛰어난 것으로 알려져 있다(Chapman, 1970). 카라기난 생고분자는 크게 3가지 종류(kappa,

iota, lambda)로 생산되고 있으며 각 종류마다 필름형성 능력이 크게 차이가 있는 것으로 알려져 있으며, 카라기난 생고분자 필름 자체가 내습 및 내유성의 성질을 갖고 있기 때문에 소시지 케이싱이나 가식성 필름으로의 응용가능성이 있는 것으로 보고되어 있다. 홍조류는 현재 우리나라 남해안에서 소량 생산되지만 막대한 양이 필리핀, 인도네시아 및 말레이시아 등에서 생산되어 우리나라에 수입되며 전남 및 경남지역에 카라기난 생고분자 추출 및 정제를 위한 대단위 공장이 설립되어 있다. 카라기난 생고분자를 이용한 생분해필름 생성에 대한 연구는 국내외적으로 시도된 적이 없으며 단지 곡류 탄수화물 및 단백질, 우유 단백질, 셀룰로오스, 카이틴 등의 생고분자물질을 이용한 다수의 논문이 국내외적으로 발표되어 왔다. 또한 전세계적으로 분해되지 않는 플라스틱 쓰레기로 인한 환경 폐기물의 문제점이 가속화되면서 생분해성 필름소재인 생고분자 생산 및 필름형성능력 조절에 관한 연구가 필수적으로 대두되고 있다.

본 연구의 목적은 카라기난 생고분자로부터 필름의 제조, 염의 종류와 농도가 필름형성 능력에 미치는 영향의 측정, 그리고 이들 필름의 기계적 물성을 측정하는 데 있다.

II. 재료 및 방법

1. 재료

Carrageenan은 전남 순천의 (주)한국카라겐에서 κ -carrageenan, λ -carrageenan 및 ι -carrageenan을 구입하여 사용하였다.

2. 카라기난 필름의 제조

카라기난 필름의 제조방법은 Fig. 1에 나

타내었다. 카라기난 분말을 증류수에 녹인 후 가연제(Plasticizer)와 기타 염을 첨가하여 잘 섞은 다음 Kamper and Fennema(1984a and b)의 Casting 방법으로 평평한 유리면(24cm×24cm)에 용액을 부어 말린 다음 떼어내어 물성을 측정한다. 필름의 제조시 카라기난의 농도는 2%로 하였으며 카라기난 분자 사이에 여러 형태의 Bridge를 형성할 수 있는 3종류의 염(potassium, calcium, magnesium)은 potassium chloride, calcium chloride 및 magnesium chloride로 각각 0, 0.1, 0.5 및 1.0%(w/w)씩 첨가하였다. 가연제는 Park(1994b) 등이 사용한 방법과 동일하게 2가지의 가연제(Glycerin 및 Polyethylene glycol)를 50:50(w/w)으로 각각 0.375, 0.750 및 1.125(g plasticizer/g carrageenan)씩 사용하였다.

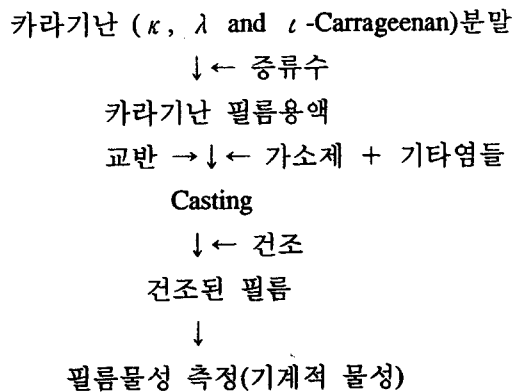


Fig 1. Preparation of carrageenan-based biopolymer films.

3. 필름두께 측정

카라기난 필름의 두께는 0.005 mm의 정밀도를 지닌 다이알 캘리퍼스(Hand micrometer: Mitutoyo, Japan)를 사용하여 각각의 Sample 당 5곳의 위치를 측정한 다음 그 평균값을 필름의 두께로 사용하였다.

4. 기계적물성 측정: 인장강도(Tensile strength)와 늘어남(Elongation) 측정

인장강도는 미국의 표준방법(ASTM D 882-88)에 따라 Instron(Model 1125, Instron Engineering Corp., Canton, USA)을 사용하여 측정하였다. 즉, 20개 Samples(10cm×2.54cm)를 원래 필름에서 잘라 25°C, 50% RH 항온항습조(Relative humidity chamber)에서 48시간 보관한 후 Instron으로 인장강도를 측정하였다. Instron의 grip간 거리는 50mm 및 cross-head 속도는 500mm/min으로 조절하였다. 측정된 포장지의 인장강도값은 공학단위의 Pascal(Pa)로, 늘어남은 percent(%)로 표시하였다.

인장강도(Pa)

$$= \frac{\text{필름이 끊어질 때의 강도}(\text{kg} \times 9.8 \text{ N/kg})}{\text{필름의 너비}(\text{m}) \times \text{필름의 두께}(\text{m})}$$

III. 결과 및 고찰

1. 카라기난 필름형성능력 및 기계적 물성

3종류의 카라기난(κ , λ and ι -carrageenan) 필름의 기계적 물성은 Table 1에 나타내었다. 인장강도는 필름의 대표적인 기계적 물성으로 이들 필름의 응용범위를 결정하는 중요한 척도이다. 카라기난 필름의 강도는 κ -카라기난 > λ -카라기난 > ι -카라기난 순서로 나타났으며 일반적으로 κ -카라기난이 가장 강한 인장강도를 나타내었으며 ι -카라기난이 가장 낮은 인장강도를 나타내었다. κ -카라기난은 인장강도가 22-32MPa로 나타났으며 이 값은 기존의 다른 가식성 필름(옥수수 단백질, 밀단백, 대두단백 및 셀룰로오스 필름)들과 비교하였을 때 매우 강한 필름으로 나타났다. 또한 κ -카라기난은 기존의 플라스틱 필름인 폴리에틸렌(Polyethylene) 필름의 인장강도(13-28MPa)와 견주어 볼 때 매우 높은 인장강도의 값을 갖고 있으나 이에 반해 늘어남(%)이 4-61로서 가연

Table 1. Mechanical properties (tensile strength and elongation) of carrageenan-based film

Film	Mechanical properties ^a	
	TS(MPa)	E(%)
Carrageenan film ^b		
κ -carrageenan	22-32	4-61
λ -carrageenan	7-26	25-48
ι -carrageenan	5-9	5-77
Films from the literature ^c		
Corn-zein	15	4
Wheat protein	2.6	552
Soy protein	4.3	78
Cellulose (HPC)	15	204
PE	13.1-27.6	100-965

^a Unit are MPa for tensile strength (TS) and percent (%) for elongation (E).

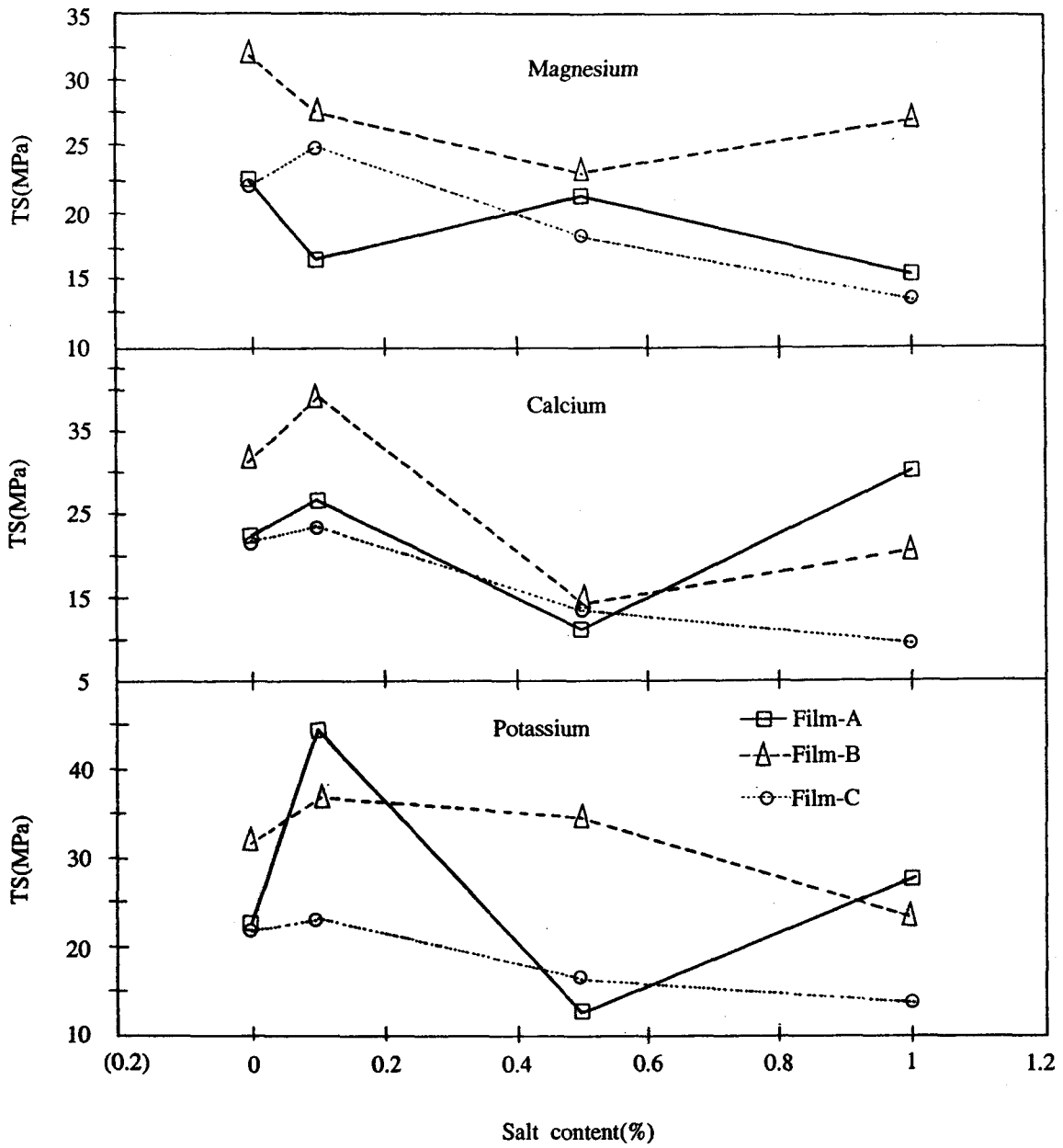
^b No salts in the films; Films are containing 0.375-1.125g plasticizer/g carrageenan; Values in this row were experimentally determined in this study.

^c Brandenburg et al. (1993), Gontard et al. (1993), Modern Plastic Encyclopaedia (1993) and Park et al. (1993 and 1995).

제의 농도에 크게 영향을 받는 것으로 나타났다. λ -카라기난의 인장강도는 7-26MPa로 κ -카라기난에 비해 인장강도가 일반적으로 낮게 나타났으며 가연제의 농도에 크게 영향을 받는 것으로 나타났으나 늘어남(%)의 경우 25-48로 가연제의 농도에 크게 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. ι -카라기난의 인장강도는 5-9MPa로 3종류의 카라기난 필름 중에서 가장 낮게 나타났으며 늘어남(%)은 5-77로 κ -카라기난과 마찬가지로 가연제의 농도에 크게 영향을 받는 것으로 나타났다.

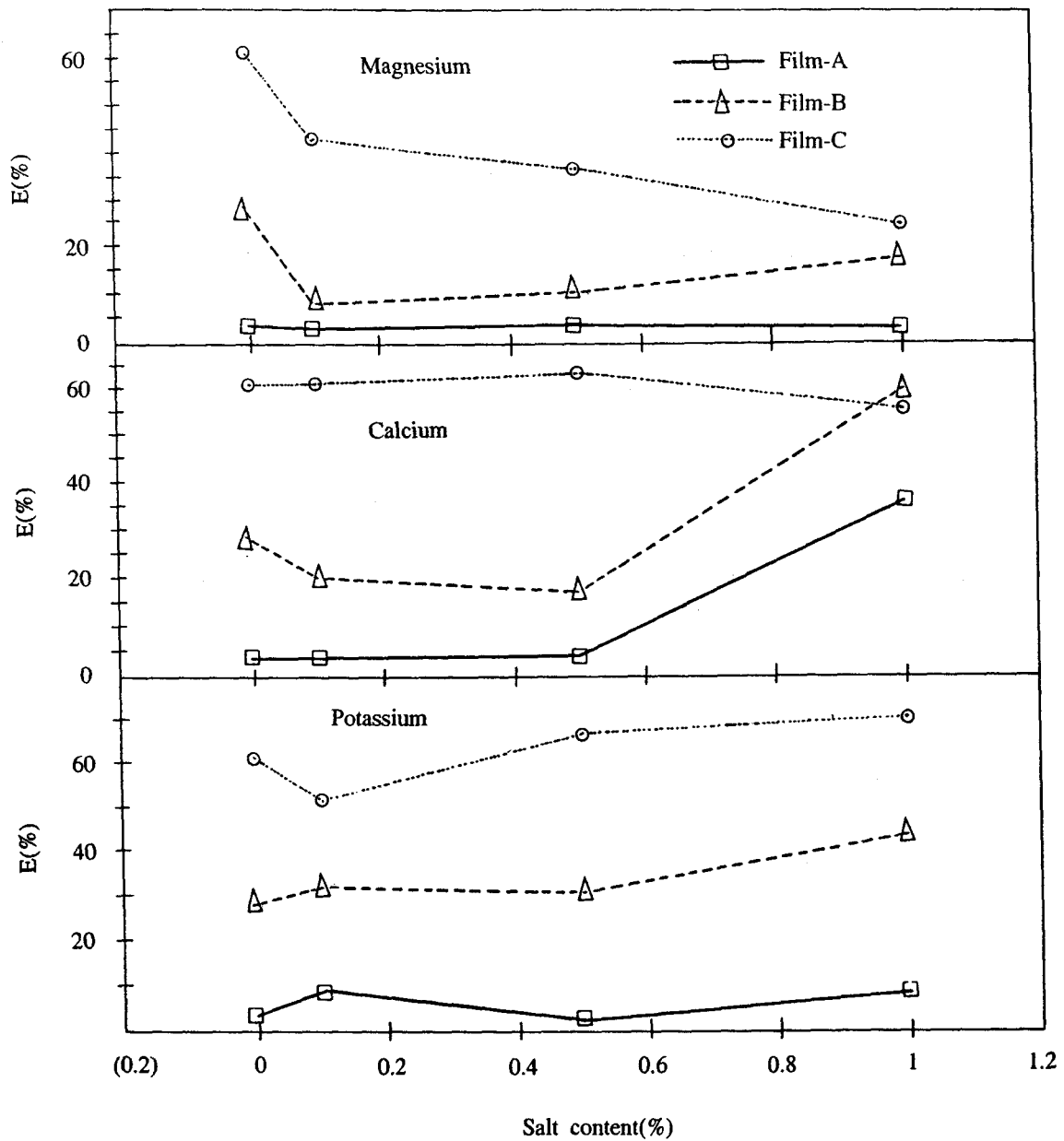
옥수수단백(Corn-zein) 필름의 경우 1900년초 영국에서는 일회용 우비, 캔뚜껑 라이닝(Can lining), 마루 코팅제 등으로 개발된 적도 있으나 Park(1994b) 등의 보고에 의하면 인장강도가 15MPa로 비교적 강한 필름

으로 나타났으며 늘어남이 4%에 달해 쉽게 부서지는 단점 등이 지적되고 있어 상품화에 큰 어려움이 있는 것으로 나타났다. Gennadios 등(1993)의 보고에 의하면 밀단백(wheat protein)의 경우 늘어남(%)은 552로 잘 늘어나는 성질을 보여주고 있으나 인장강도는 2.6MPa로 너무 낮아 상품화에 어려움이 있는 것으로 지적되고 있다. 대두단백(soy protein)의 경우도 인장강도는 4.3MPa로 낮고 늘어남(%)은 78%로 비교적 중간으로 나타났으나, 대두단백의 경우 콩기름을 추출하고 남은 대두박에서 단백질추출이 용이하고 가격이 비교적 저렴하여 앞으로 생고분자 원재료로 크게 각광을 받을 전망이다(Brandenburg et al, 1993). 셀룰로오스 필름의 경우 Park(1993) 등의 보고에 의하면 인장강도가 15MPa로 높게 나타났으며



— Film-A: 0.375g plasticizer/g carrageenan
 - - Film-B: 0.750g plasticizer/g carrageenan
 ··· Film-C: 1.125g plasticizer/g carrageenan

Fig. 2. Tensile strength change of κ -carrageenan film



— Film-A: 0.375g plasticizer/g carrageenan
 - - - Film-B: 0.750g plasticizer/g carrageenan
 ····· Film-C: 1.125g plasticizer/g carrageenan

Fig. 3. Elongation change of κ -carrageenan film

현재 여러 식품포장지로 응용되고 있다. 예를 들면 셀룰로오스는 다른 필름에 비해 독특한 성질, 즉 한번 갈라지기 시작하면 쉽게 나머지 필름이 갈라지는 성질을 이용하여 껌포장의 겉포장지의 뜯는 부분에 알루미늄과 함께 복합(lamination)되어 있다. 셀룰로오스 필름은 생분해성 필름이기는 하나 셀룰로오스 필름을 생산하는 공정에서 많은 공해를 일으키기 때문에 앞으로 대량 생산하는데 많은 문제점이 있는 것으로 알려져 있다.

2. 각종 염의 종류와 농도가 필름의 기계적 물성에 미치는 영향

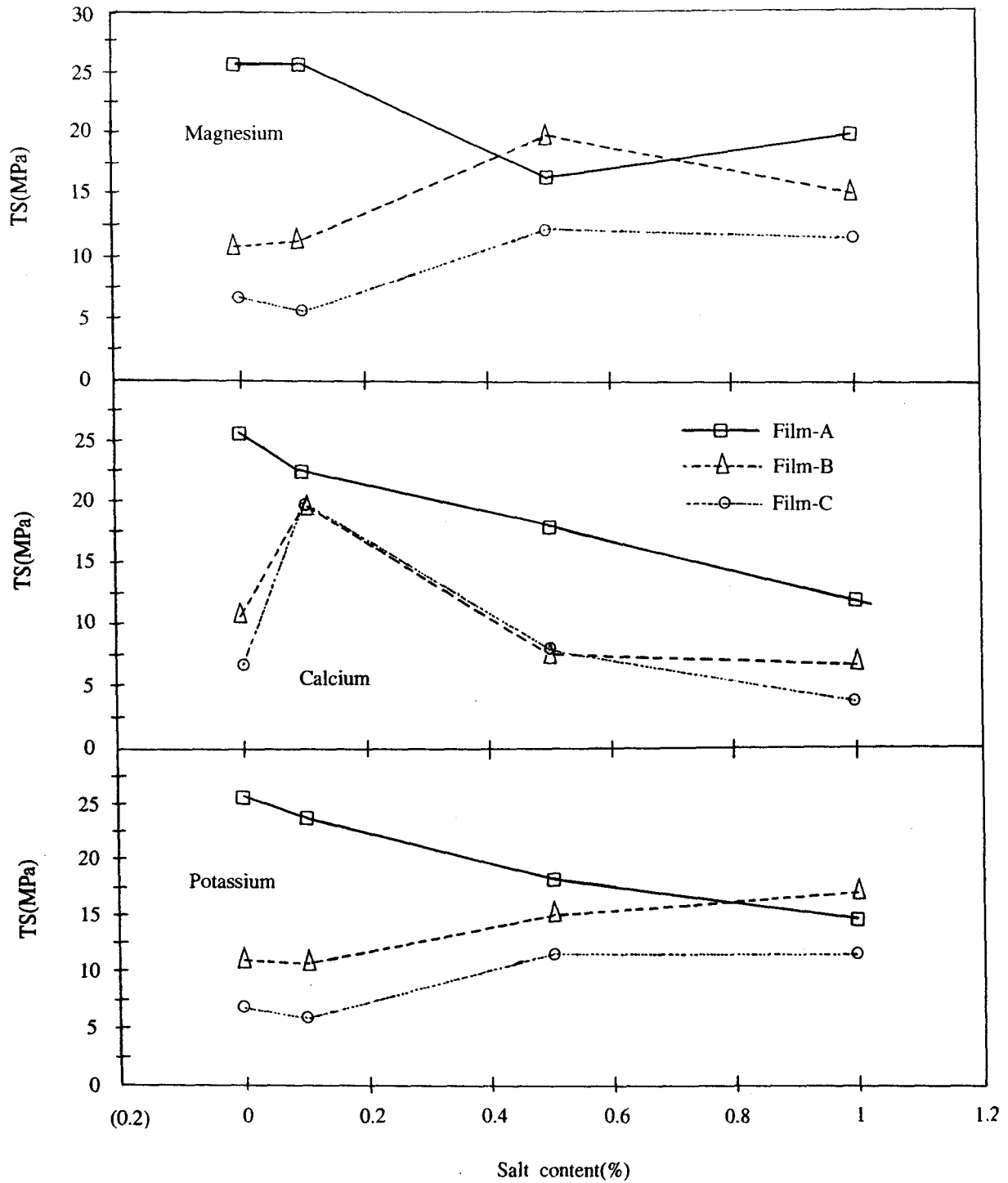
바닷말 원료인 카라기난(κ , λ , ι -carrageenan)은 각종 염의 종류와 농도에 의해 전혀 다른 형태의 젤을 형성하는 것으로 보고되었다(FMC Corp., bulletin, 1988). 본 연구에서는 3종류의 염(K, Ca, Mg)이 카라기난 필름의 기계적 물성에 미치는 영향을 조사하였으며 그 결과를 Fig. 2-Fig. 7에 나타내었다.

κ -carrageenan 필름의 인장강도(MPa)는 Fig 2에서와 같이 가연제의 농도가 증가될수록 감소되는 경향을 나타내었으며 늘어남(%)은 Fig. 3에서와 같이 가연제의 농도가 증가할수록 증가되는 경향을 나타내었다. 염의 종류와 농도가 인장강도에 미치는 영향을 보면 칼륨염의 경우 0.1%의 경우 인장강도가 가장 높게 나타났으며 칼륨염의 농도가 증가될수록 인장강도가 감소하는 경향을 나타내었다. Film-A의 경우 0.1% 칼륨염이 첨가되었을 때 인장강도가 45MPa 정도로 크게 증가되는 것으로 나타났으며 이 값은 기존의 개발된 생고분자 필름의 기계적 물성 중에서 가장 높은 값이다. 칼슘의 경우도 염의 농도가 0.1%인 경우 인장강도가 가장 높게 나타났으며 칼슘염이 0.5%인

경우 인장강도가 가장 낮게 나타났다. 마그네슘의 경우 일반적으로 염의 농도가 증가할수록 인장강도는 감소하는 것으로 나타났다. 늘어남의 경우 칼륨염의 경우 그다지 큰 영향을 주지 않는 것으로 나타났으나, 칼슘염의 경우 Film-A와 B의 경우 칼슘농도 1%에서 늘어남이 3배 정도 크게 증가되는 것으로 나타났다. 마그네슘염의 경우 일반적으로 염의 농도가 증가할수록 늘어남은 점차 감소되거나 거의 영향이 없는 것으로 나타났다.

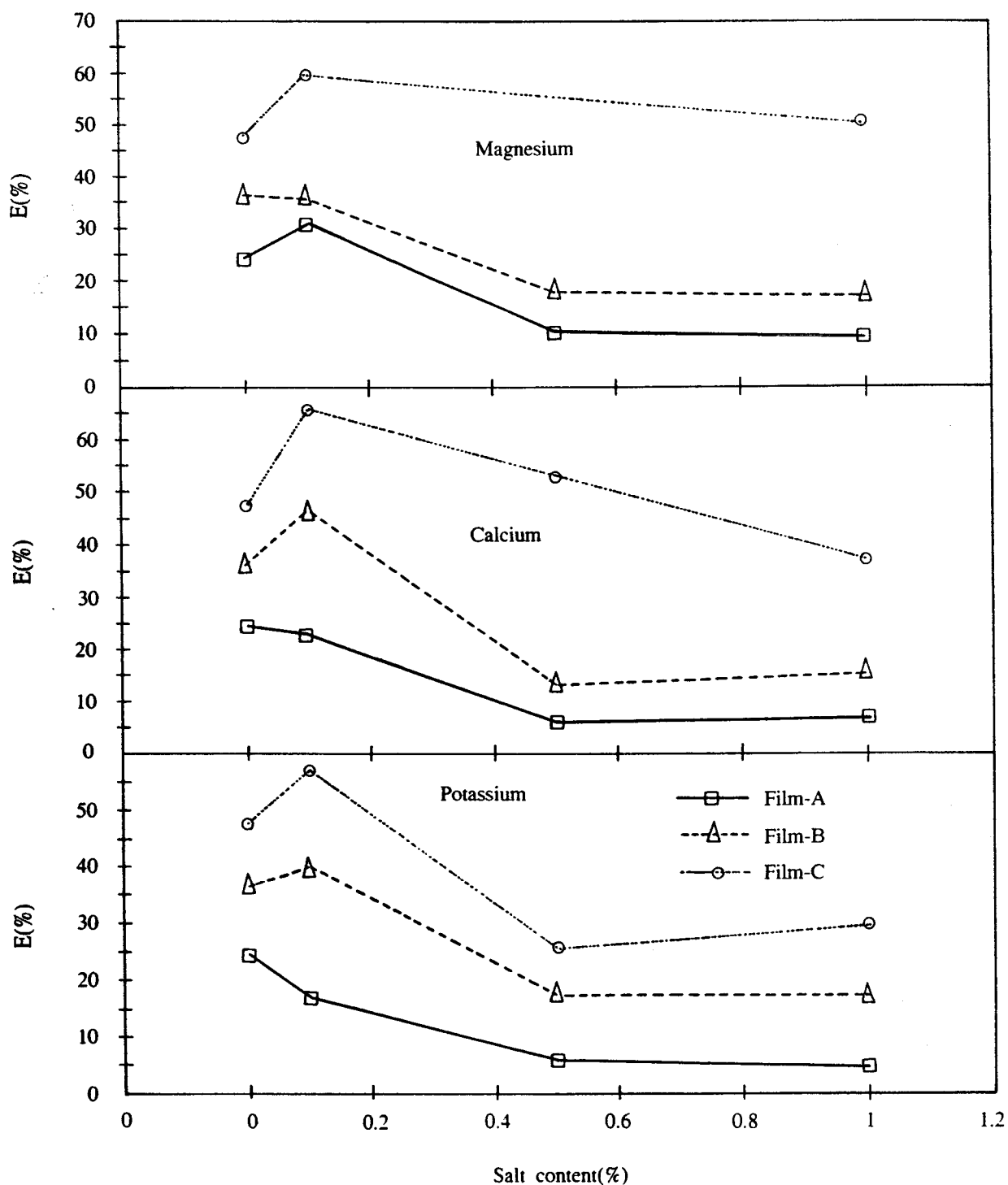
λ -carrageenan 필름의 인장강도(MPa)는 Fig. 4에, 늘어남(%)은 Fig. 5에 나타내었다. 인장강도는 칼륨염의 경우 Film A는 염의 농도가 증가할수록 인장강도는 감소하였으나 Film B와 C는 염의 농도가 증가할수록 인장강도는 증가하는 것으로 나타났다. 칼슘염의 경우 염의 농도가 0.1%일 때 Film B와 C는 가장 높은 인장강도를 나타내었으나, Film-A의 경우 염의 농도가 증가될수록 인장강도는 감소되는 경향을 나타내었다. 마그네슘염의 경우 Film-B와 C는 염농도 0.5%에서 가장 높은 인장강도를 나타내었다. 늘어남은 칼륨염과 칼슘염의 경우 Film-B와 C에서 염의 농도가 0.1%일 때 늘어남이 가장 높게 나타났으며 Film-A의 경우 늘어남(%)은 염의 농도가 증가될수록 감소되는 것으로 나타났다. 마그네슘염의 경우도 Film-A와 C는 염의 농도가 0.1%에서 가장 높게 나타났으며 Film B의 경우 늘어남은 염의 농도가 증가될수록 감소되는 것으로 나타났다.

ι -carrageenan 필름의 인장강도(MPa)는 Fig. 6에 늘어남(%)은 Fig. 7에 나타내었다. 인장강도는 칼륨염의 경우 Film-B와 C에서 염의 농도 0.1%에서 가장 낮게 나타났으며 Film-A의 경우 염의 농도가 감소할수록 인



— Film-A: 0.375g plasticizer/g carrageenan
 - - - Film-B: 0.750g plasticizer/g carrageenan
 ····· Film-C: 1.125g plasticizer/g carrageenan

Fig. 4. Tensile strength change of λ -carrageenan film



— Film-A: 0.375g plasticizer/g carrageenan
 - - - Film-B: 0.750g plasticizer/g carrageenan
 ····· Film-C: 1.125g plasticizer/g carrageenan

Fig. 5. Elongation change of λ -carrageenan film

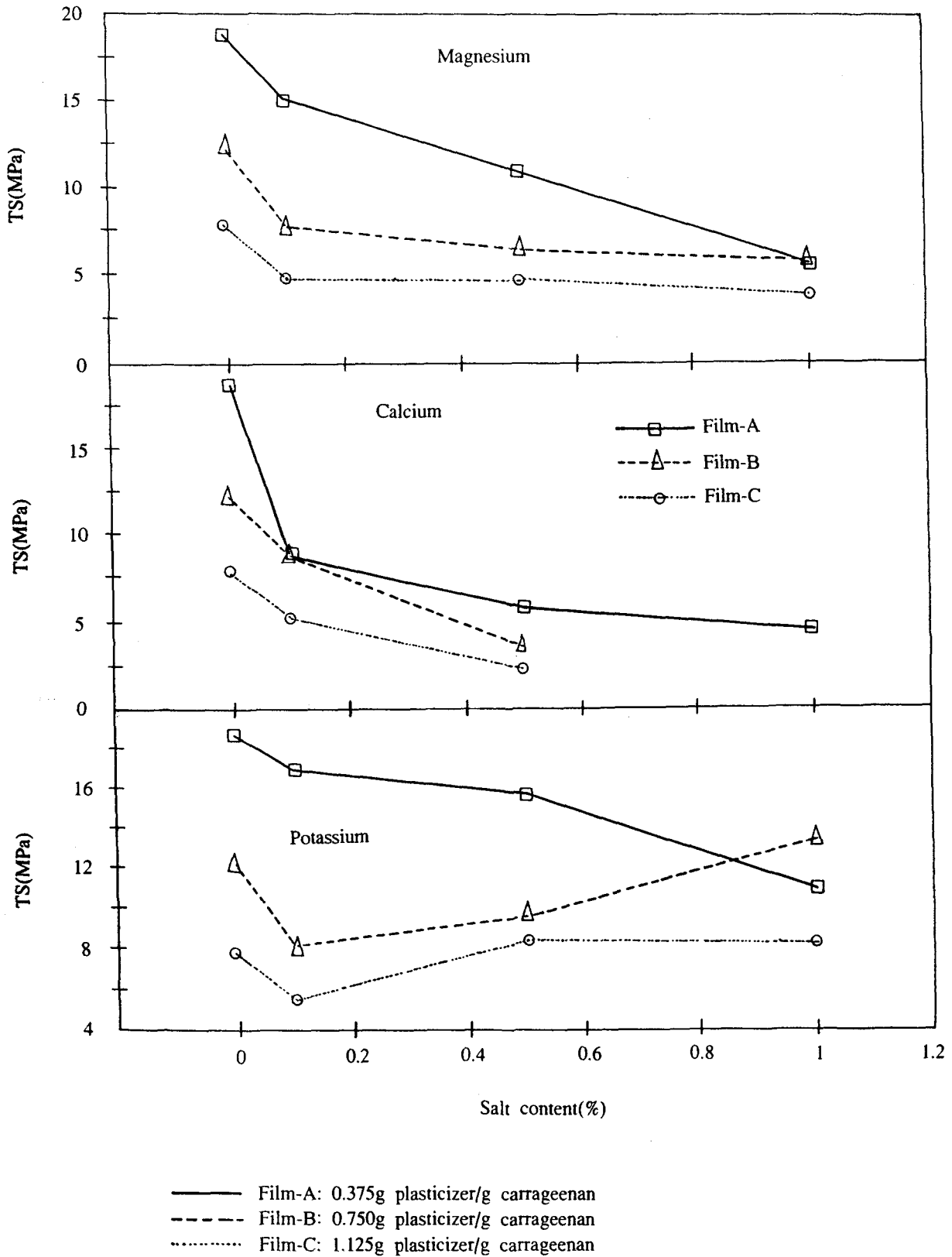


Fig. 6. Tensile strength change of ι -carrageenan film

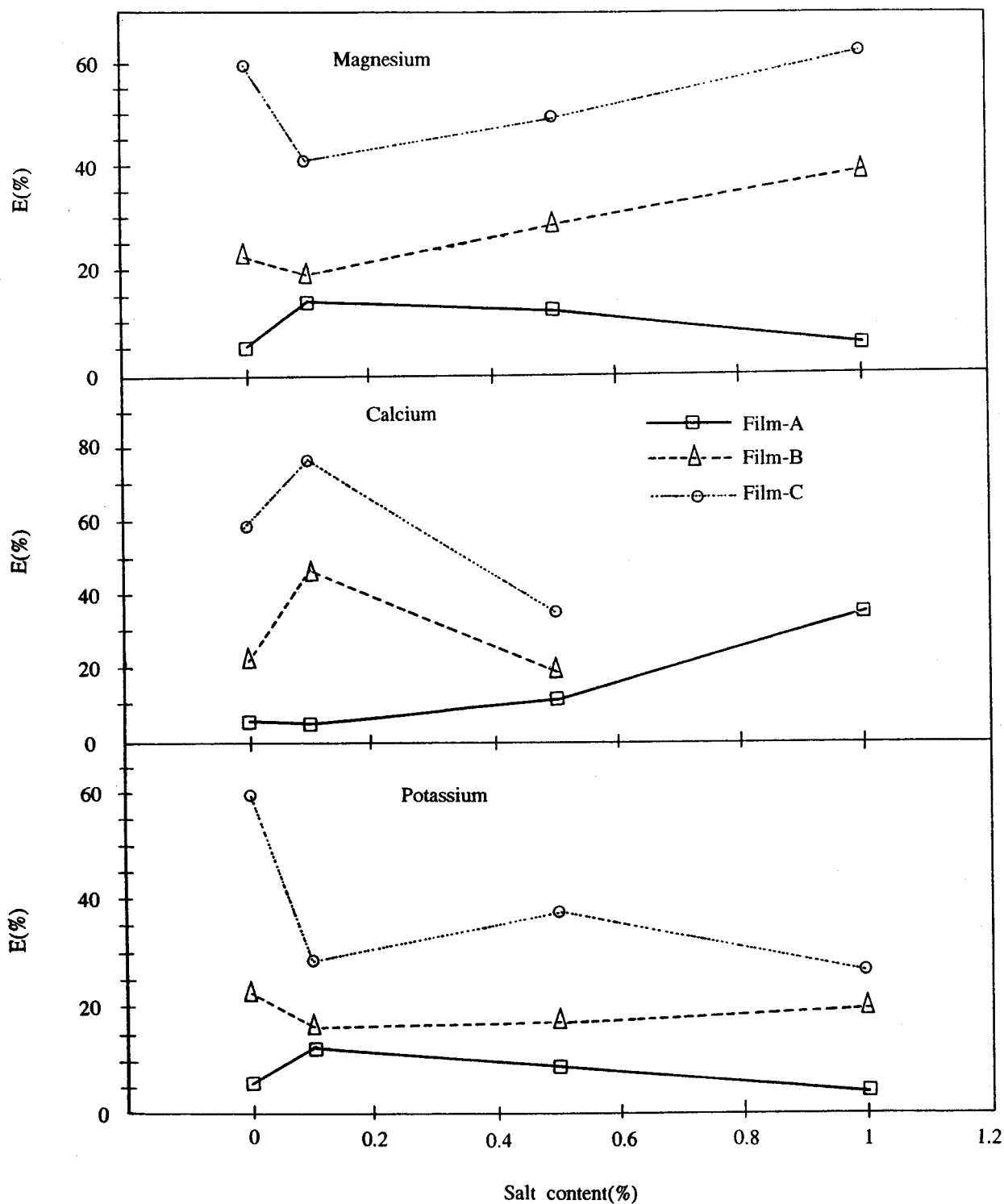


Fig. 7. Elongation change of ι -carrageenan film

장강도는 감소하는 것으로 나타났다. 칼슘염과 마그네슘염의 경우 대체로 염의 농도가 증가될수록 인장강도는 감소되는 것으로 나타났다. 늘어남의 경우 칼륨염의 첨가는 Film-A와 B에서는 별 영향을 받지 않는 것으로 나타났으며 Film-C의 경우 염이 첨가되지 않았을 때 가장 높은 늘어남(%)을 나타내었다. 칼슘염의 경우 Film-B와 C의 경우 염농도 0.1%에서 가장 높게 나타났으며 Film-A의 경우 염의 농도가 증가할수록 늘어남(%)은 증가되는 것으로 나타났다. 마그네슘염의 경우 Film-B와 C의 경우 염의 농도가 0.1%일 때 늘어남은 가장 낮은 값을 나타내었으나 Film-A의 경우 0.1%일 때 늘어남이 가장 높은 값을 나타내었다.

IV. 결 론

3종류의 카라기난(κ , λ and ι -carrageenan)은 모두 필름형성능력이 뛰어난 것으로 나타났다. 가연제가 포함되어 있지 않은 카라기난 필름의 강도는 κ -카라기난 > λ -카라기난 > ι -카라기난 순서로 나타났으며 κ -카라기난의 경우 인장강도는 22-32MPa로 기존의 다른 생고분자필름들(corn-zein, wheat protein, soy protein, cellulose)의 인장강도 3-15MPa에 비해 월등한 기계적 물성을 나타냈으며 늘어남(Elongation) 성질도 4-61%에 달해 포장재(Shopping bag, 화장품 겹포장 등)로 사용할 수 있는 높은 가능성을 나타내 주었다. 일반적으로 카라기난 필름의 경우 다른 생고분자 필름소재와 마찬가지로 가연제(Plasticizer)의 농도가 증가되면 인장강도는 감소되었으며 늘어남(%)은 크게 증가되는 경향을 나타내었으며, 기계적 물성(인장강도 및 늘어남)은 염의 종류와 농도

에 의해 크게 영향을 받는 것으로 나타났다.

V. 요 약

염을 포함하고 있지 않은 카라기난 필름의 강도는 κ -카라기난 > λ -카라기난 > ι -카라기난 순서로 나타났으며 κ -카라기난의 경우 인장강도는 22-32MPa로 기존의 플라스틱 필름인 폴리에틸렌(Polyethylene) 필름의 인장강도(13-28MPa)와 견주어 볼 때 매우 높은 인장강도의 값을 갖고 있었으며 ι -카라기난의 인장강도는 5-9MPa로 가장 낮은 인장강도를 나타내었다. 모든 카라기난 필름의 기계적 물성(인장강도와 늘어남)은 가연제의 농도에 영향을 받는 것으로 나타났으며 특히 κ -카라기난과 ι -카라기난의 늘어남(%)은 가연제의 농도변화에 의해서 크게 증가하는 것으로 나타났다. 또한 카라기난 필름의 기계적 물성은 염의 종류와 농도에 의해 크게 영향을 받는 것으로 나타났으며, κ -카라기난 필름 중 Film-A (0.375 g plasticizer/g carrageenan)의 경우 0.1%(w/w) 칼륨염이 첨가되었을 때 인장강도가 45MPa 정도로 크게 증가되는 것으로 나타났으며 이 값은 기존의 개발된 생고분자 필름의 기계적 물성 중에서 가장 높은 값이다.

VI. 감사의 말

본 연구는 1994년 한국과학재단의 특정연구 목적기초(3년) 사업인 "바닷말을 원료로 한 100% 생분해성 필름제조와 응용에 관한 연구"(과제번호: 94-0402-04-02-3)의 제1세부과제 연구결과의 일부이며, 연구비를 지원하여 주신 한국과학재단에 깊은 감사를 드립니다.

인용문헌

1. ASTM. 1989. Standard methods for tensile properties of thin plastic sheeting (D 882-88). Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA.
2. Avena-Bustillos, R.J., L.A. Cisneros-Zevallos, J.M. Krochta and M.E. Saltveit. 1993. Optimization of edible coatings on minimally processed carrots using response surface methodology. *Transaction of ASAE* 36: 801.
3. Banks, N. H. 1984. Some effects of TAL Pro-long coating on ripening bananas. *J. Exper. Bot.* 35:127.
4. Brandenburg, A.H., C.L. Weller and R.F. Testin. 1993. Edible films and coatings from soy protein. *J. of Food Sci.*, 58:1086.
5. Chapman, V.J. (Ed.). 1970. *Seaweeds and their uses*, Methuen and Co., Ltd., London.
6. Cosler, H.B. 1958. Prevention of staleness, rancidity in nut meats and peanuts. *The Peanut J. and Nut World* 37:10.
7. FMC Corporation. 1988. *Marine colloids — Introductory Bulletin A-1*.
8. Gennadios, A., H.J. Park and C.L. Weller. 1993. Relative humidity and temperature effects on tensile strength of edible protein and cellulose ether films. *Transaction of ASAE* 36:1867.
9. Gontard, N., Guilbert, S. and J. Cuq. 1993. Water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film. *J. of Food Sci.*, 58:206.
10. Kamper, S. L. and O. Fennema. 1984a. Water vapor permeability of edible bilayer films. *J. Food Sci.* 49:1478.
11. Kamper, S. L. and O. Fennema. 1984b. Water vapor permeability of an edible, fatty acid, bilayer film. *J. Food Sci.* 49:1482.
12. Kester, J. J. and O. Fennema. 1989. An edible film of lipids and cellulose ethers: Barrier properties to moisture vapor transmission and structural evaluation. *J. Food Sci.* 54:1383.
13. *Modern Plastic Encyclopedia*. 1993. McGraw-Hill Inc., Hightstown, NJ., USA.
14. Nelson, K.L. and O.R. Fennema. 1991. Methylcellulose films to prevent lipid migration in confectionery products. *J. Food Sci.* 56: 504.
15. Park, H.J., C.L. Weller, P.J. Vergano and R.F. Testin. 1993. Permeability and mechanical properties of cellulose-based edible films. *J. of Food Sci.* 58:1361.
16. Park, H.J., M.S. Chinnan and R.L. Shewfelt. 1994a. Edible corn-zein film coatings to extend storage life of tomatoes. *J. of Food Proc. & Pres.* 18: 317.
17. Park, H.J., C.L. Weller, P.J. Vergano and R.F. Testin. 1994b. Water vapor permeability and mechanical properties of grain protein-based films as affected by mixtures of polyethylene glycol and glycerin plasticizers *Transaction of ASAE* 37:1281.
18. Park, H.J. M.S. Chinnan. 1995. Gas and water vapor barrier properties of edible films from proteins and cellulosic materials. *J. of Food Engineering* 25:497.
19. Rico-Pena, D.C. and Torres, J.A. 1990. Edible methylcellulose-based films as moisture impermeable barriers in sundae ice cream cones. *J. Food Sci.* 55: 1469.
20. Santerre, C. R., Leach, T. F. and Cash, J. N. 1989. The influence of the sucrose polyester, Semperfresh™, on the storage of Michigan grown "McIntosh" and "Golden Delicious" apples. *J. Food Proc. and Pres.* 13:293.
21. Trezza, T.A. and Vergano, P.J. 1994. Grease resistance of corn zein coated paper. *J. of Food Science* 59: 912.