

Corn Zein을 코팅한 카라기난 필름의 제조 및 특성

임종환 · 박정욱 · 정순택 · 박현진*

목포대학교 식품공학과, *고려대학교 생명공학원

Formation and Properties of Corn Zein Coated κ -Carrageenan Films

Jong-Whan Rhim, Jeong-Wook Park, Soon-Teck Jung and Hyun-Jin Park*

Department of Food Engineering, Mokpo National University

*Graduate School of Biotechnology, Korea University

Abstract

Corn zein coated carrageenan films were manufactured by immersing preformed κ -carrageenan films into solution of different concentrations of corn zein (CZ) solids (10, 20, and 30% in 95% ethyl alcohol) with polyethylene glycol (20% w/w of CZ), glycerol (24% w/w of CZ). For all types of films, water vapor permeability (WVP), water solubility (WS), swelling ratio (SR), tensile strength (TS), percent elongation at break (E), heat sealing strength (HS), and Hunter color values (L, a, and b) were determined. WVP of corn zein coated κ -carrageenan films decreased significantly ($p<0.05$) as the concentration of corn zein increase. Coating with corn zein also decreased film WS and SR linearly with the concentration of corn zein. TS of corn zein coated carrageenan films decreased linearly with corn zein concentration. All the corn zein coated carrageenan films showed heat sealing properties even though their sealing strength was less than half of corn zein film. Obviously corn zein coating affected color of κ -carrageenan films, which was mainly caused by increase in yellowness (Hunter b-value).

Key words: corn zein, coating, carrageenan film, edible film

서 론

현재 세계적으로 활발하게 연구가 진행되고 있는 가식성필름 또는 생분해성필름은 주로 재사용이 가능한 생고분자 물질을 소재로 사용하고 있는데, 이들은 사용 후 쉽게 분해되므로 환경친화적인 포장소재로 인식되고 있을 뿐만 아니라 각종 식품에 대한 높은 이용가능성으로 인하여 새로운 식품포장재로서 큰 기대를 모으고 있다. 가식성필름에 관하여 Kester와 Fennema⁽¹⁾가 1986년에 최초의 총설을 발표한 이래 이 분야에 대한 많은 연구가 이루어져 왔으며, 다수의 총설이 매년 연속하여 발표되고 있는 것은 이 분야에 대한 중요성을 반증하는 것이라 할 수 있다^(2,6). 가식성필름의 소재로는 각종 탄수화물, 단백질, 유지 등이 단독으로 또는 복합적으로 사용되고 있는데, 이중 유지는 그 특성상 단독으로는 필름의 제조가 어려워 복합필름의 소재로 주로 이용되고 있다. 따라서 단백질이나

탄수화물 등을 이용한 가식성필름 또는 생분해성필름의 제조 및 특성에 관한 연구가 주로 진행되어 왔다. 그런데 대부분의 탄수화물이나 단백질로 제조한 필름은 산소나 이산화탄소와 같은 가스의 투과성은 매우 낮으나 이들 필름은 소수성 아미노산을 다양 함유하고 있는 옥수수단백(corn zein)필름을 제외하고는 대부분이 친수성을 나타내므로 수증기의 투과에 대해서는 비교적 낮은 저항성을 갖고 있다^(7,8). 또한 이들 생분해성 필름들은 기존의 범용성 플라스틱필름에 비해 물리적인 강도가 낮으며, corn zein필름과 같은 경우를 제외하고는 열 접착성이 없는 것이 문제점으로 지적되고 있다. 따라서 이들 생고분자필름의 물리적 강도를 증진시키고 수증기의 투과성을 낮추어 이들 필름의 이용성을 증진시키기 위하여 다양한 방법이 시도되고 있다. 이러한 방법들 중에는 첫째, 물리적이나 화학적인 방법을 이용하여 주로 단백질 필름의 새로운 화학결합을 유도하여 필름의 물성을 증진시키는 방법으로 대두단백필름의 일칼리 처리⁽⁹⁾, sodium alginate를 사용한 대두단백필름의 alkylation과 propylene glycol alginate 처리⁽¹⁰⁾, acetic anhydride와 succinic an-

hydride를 사용한 acylation 및 formaldehyde⁽¹¹⁾나 dialdehyde starch⁽¹²⁾를 사용한 단백질의 가교결합형성, 효소처리^(13,14) 및 단파장의 자외선 조사⁽¹⁵⁾, 가열/건조에 의한 가교결합을 형성^(16,17)시키는 방법 등이 알려져 있다. 두 번째 방법으로는 단백질이나 탄수화물로 제조한 필름에 소수성인 지방산이나 왁스류를 첨가하거나 코팅하여 수증기에 대한 투과성을 낮추기 위한 방법으로 bilayer 필름을 만드는 방법⁽¹⁸⁻²²⁾과 emulsion 법^(23,24) 및 코팅법⁽²⁵⁻²⁷⁾ 등이 있으며, 세 번째 방법으로는 단백질과 탄수화물을 복합적으로 사용하여 각 필름의 물성을 증진시키는 방법등이 알려져 있다^(10,28-30).

본 연구에서는 물리적 강도가 높은 카라기난필름의 수증기 투과성을 개선하고 열 접착성을 갖도록 하기 위하여 수증기의 투과성이 낮고 열 접착성을 갖는 corn zein을 카라기난필름에 코팅하여 카라기난필름의 포장특성을 개선하고자 하였다.

재료 및 방법

재료

기초필름 제조용 카라기난은 한국 카라겐(전남, 순천)에서 생산한 κ-carrageenan을 구입하여 사용하였으며, 코팅용 corn zein은 Freeman Industries, Inc. (Tuckahoe, NY)에서 제약 및 식품용으로 제조한 corn zein (Special Grade, Code F-7000)을 사용하였다.

카라기난 필름의 제조

카라기난 필름의 제조는 전보⁽³¹⁾의 방법에 따라 제조하였다. κ-carrageenan 분말을 2%가 되도록 종류수에 넣고 여기에 염교형성을 위하여 0.1%의 KCl을 첨가하고, 가소제로서 polyethylene glycol 400 (Aldrich Chem., USA)과 glycerol (Aldrich Chem., USA)을 각각 0.75%씩 첨가하여 충분히 혼합한 후 hot plate상에서 교반하면서 가열 용해시킨 용액을 pearlized OPP필름으로 코팅한 수평의 유리판 (30×30 cm)에 두께가 균일하게 되도록 부운 후 75°C의 건조기에서 12시간 건조하였다. 건조가 끝난 후에는 카라기난 필름을 유리판으로부터 떼어내어 실험용 필름으로 사용하였다. 실험용 필름은 필름의 특성 측정항목에 따라 투습도 측정용, 수분용해도 측정용, 색도 측정용 및 인장강도 측정용 시료로 구분하여 각각 7×7 cm, 2×2 cm, 7×7 cm 및 10×2.5 cm의 크기로 절단하였다.

필름의 두께

각 필름시료의 두께는 $2.54 \mu\text{m}$ 의 정밀도를 갖는 mic-

rometer (B.C. Ames, Co., Waltham, MA)를 사용하여 측정하였다. 투습도 측정용 시료는 중심부와 4개의 주위 부분의 두께를 측정하여 그 평균값을 사용하여 투습계수의 계산에 사용하였으며, 인장강도 측정용 시료 역시 길이 방향으로 5부위의 두께를 측정하여 그 평균값을 사용하여 필름의 인장강도 계산에 사용하였다.

필름의 코팅

필름의 두께를 측정하여 필름의 두께가 $100 \mu\text{m}$ 정도인 균일한 것 만을 선택하여 코팅용 시료로 사용하였다. 코팅용 corn zein 용액의 제조는 Park 등⁽³²⁾의 방법에 따라 단백질의 농도별로 10, 20, 30%의 세 가지 코팅용액을 제조하였다. 10% 용액은 corn zein 10 g을 polyethylene glycol 2 g 및 glycerol 2.4 g을 첨가한 100 mL의 ethyl alcohol (95%)에 용해시켜 제조하였으며, 20% 용액은 20 g의 corn zein, 4 g의 polyethylene glycol, 4.8 g의 glycerol을 알코올에 용해시켰고, 30% 용액은 30 g의 corn zein, 6 g의 polyethylene glycol, 7.2 g의 glycerol을 알코올에 용해시켜 제조하였다. 각 용액은 비이커를 알루미늄 포일로 밀봉하여 85°C의 항온수조에 넣고 20분간 가열한 후 상온으로 냉각시켜 코팅용 용액으로 사용하였다. 투습도측정용 시료와 색도 측정용 시료 및 인장강도 측정용 시료는 각 농도의 corn zein 용액에 약 10초간 침지하여 표면코팅을 한 후, 용액으로부터 꺼내어 균일한 두께로 코팅을 하고 건조과정중 표면에 기포가 생기는 것을 방지하기 위하여 한쪽 끝을 집게를 이용하여 수평으로 연결한 줄에 매달아 상온에서 약 6시간 동안 건조하여 코팅시료를 제조하였으며, 수분용해도 측정용 시료는 같은 방법으로 코팅하여 스텐레스스틸 그물 위에 널어서 건조하여 시료로 사용하였다.

Corn zein필름

20% corn zein용액을 사용하여 Park 등⁽³¹⁾의 방법에 따라 corn zein필름을 제조하여 비교용 시료로 사용하였다.

Conditioning

모든 시료는 25°C, 50% RH로 조절된 항온항습기 (Model 317332, Hotpack Corp., Philadelphia, PA)에서 3일간 저장하여 수분함량을 조절한 후 필름의 특성 측정에 사용하였다^(33,34).

투습계수

필름의 투습계수(Water Vapor Permeability; WVP)

는 Gennadios 등⁽¹⁷⁾의 방법에 따라 25°C와 50% (100/50%) RH 구배하에서 측정하였다. Poly (methylacrylate)로 제작한 투습컵에 상부까지 약 1 cm의 공간이 생기도록 약 18 mL의 중류수를 넣고, 투습도측정용 필름을 투습컵의 입구(지름 4.6 cm)에 밀착시켜 밀봉한 후 무게를 측정하여 25°C 와 50% RH로 조절되고 198 m/min의 속도로 공기가 순환되는 항온항습기(Model 317332, Hotpack Corp., Philadelphia, PA)에 넣고 8시간 동안 매 1시간 간격으로 투습컵의 무게를 0.0001 g의 정밀도로 측정하였다. 시간변화에 따른 투습컵의 무게감소값으로부터 필름의 투습계수를 결정하였다. 이때 필름의 하부와 중류수의 표면 사이에 있는 공기의 저항에 의한 영향을 McHugh 등⁽⁸⁾과 Gennadios 등⁽¹⁵⁾의 방법에 따라 보정하였다. 초기의 평균 공기층의 간격(1 cm)과 최종 공기층의 간격을 투습계수의 계산에 사용하였으며, 각 필름의 투습계수는 3회 반복실험을 실시하여 평균값으로 나타냈다.

용해도 및 팽윤도

필름의 용해도(Water Solubility; WS)는 Gontard 등⁽³⁶⁾의 방법에 따라 측정하였다. 용해도측정용 필름을 105°C의 건조기에서 24시간 건조하여 초기의 건물함량을 측정하고, 건조된 필름을 50 mL 용량의 비아커에 넣고 중류수 약 30 mL를 첨가하고 입구를 parafilm으로 밀봉한 후 25°C의 정온기에 넣고 이따금 혼들어 주면서 24시간 동안 유지하였다. 24시간 후에 물에 용해되지 않은 필름을 꺼내어 105°C의 건조기에서 24시간 동안 건조시켜 건물함량을 측정하였다. 필름의 용해도는 초기의 건물에 대한 물에 용해된 양의 백분율로 나타냈다. 필름의 팽윤도(Swelling Ratio; SR)는 용해도 측정시와 같은 시료를 사용하여 6시간 동안 25°C의 중류수에 침지한 후 꺼내어 Whatman 여과지를 사용하여 표면수를 제거한 후 그 무게를 측정하여 무게의 증가량을 초기 건물 기준에 대한 배수로 나타냈다. 각 필름의 용해도와 팽윤도는 3회 반복실험을 실시하여 평균값으로 나타냈다.

인장강도 및 연신성

필름의 인장강도(Tensile Strength; TS)와 연신성(Elongation at Break; E)은 Instron Universal Testing Machine (Model 5566, Instron Corp., Canton, MA)을 사용하여 측정하였다. 이 때 초기의 grip간의 거리는 5 cm이고, cross-head의 속도는 500 mm/min 이었다. 필름의 인장강도는 필름이 끊어질 때까지 기록된 최대의 장력을 필름의 초기의 단면적으로 나누어 계산하

였으며, 필름의 연신성은 필름이 끊어질 때까지 늘어난 길이를 초기의 grip간거리(5 cm)에 대한 백분율로 나타냈다.

열 접착성

각 놓동별로 corn zein 용액을 코팅한 시료(10×2.5 cm)의 중심부위를 잘라 양끝을 가열접착기(Kwik Seal, ERTL Co., Dyersville, IA)를 사용하여 열 접착성을 조사하고, 필름의 접착강도는 Instron Universal Testing Machine을 사용하여 접착부위를 떼어내는데 드는 힘으로 나타낸다⁽³⁷⁾.

색 도

필름의 색도는 색차계(CR-300 Minolta Chroma Meter, Minolta Camera Co., Osaka, Japan)를 사용하여 Hunter L, a 및 b 값을 측정하였다. 여기에서 L값은 색의 밝기를 나타내는 것으로 L=0 (black)에서 L=100 (white)을 나타내고, a값은 색의 초록과 흥색도를 나타내는 것으로 a=-80 (greenness)에서 a=100 (redness)을 나타내고, b값은 청색과 황색도를 나타내는 것으로 b=-80 (blueness)에서 b=70 (yellowness)을 나타낸다⁽³⁸⁾. 색도 측정은 필름 시료를 색좌표값이 L=96.86, a=-0.02 및 b=1.99인 표준백색판(Calibration Plate CR-143) 위에 놓고 필름의 중심과 주변 네 부위를 포함하여 다섯 부위의 색도를 측정하여 평균값으로 표시하였다. 이를 Hunter L, a 및 b 값으로부터 색차(Total Color Difference; ΔE)와 황색지표(Yellowness Index; YI)를 다음 식에 의하여 계산하였다.

$$\Delta E = [(L_{\text{film}} - L_{\text{standard}})^2 + (a_{\text{film}} - a_{\text{standard}})^2 + (b_{\text{film}} - b_{\text{standard}})^2]^{0.5}$$

$$YI = 142.86 \frac{b}{L}$$

통계처리

각 필름의 특성치의 평균값과 표준편차를 SAS의 GLM을 사용하여 계산하였으며, 각 평균값의 유의적인 차이 검정은 Duncan's multiple range test를 사용하여 조사하였다⁽⁴⁰⁾.

결과 및 고찰

투습도

κ-carrageenan 필름의 투습계수는 $3.30 \times 10^{-9} \text{ g.m/m}^2 \cdot \text{s.Pa}^{-1}$ 이었으며, corn zein 필름의 투습계수는 카라기난 필름보다 약 2.3배가 낮은 $1.44 \times 10^{-9} \text{ g.m/m}^2 \cdot \text{s.Pa}^{-1}$ 이었다(Table 1). 이는 corn zein의 leucine (15.4%), pro-

Table 1. Water vapor permeability (WVP) and RH inside cup (RH_i) of corn zein coated with κ-carrageenan films¹⁾

CZ Conc. (%) ²⁾	WVP($\times 10^9$ g·m/m ² ·s·Pa)	RH _i (%) ⁴⁾
0	3.30±0.09 ^a	68.4±0.5 ^a
10	1.97±0.08 ^b	75.4±0.7 ^b
20	1.45±0.02 ^c	81.6±0.2 ^c
30	1.24±0.07 ^d	86.3±0.1 ^d
CZ film ³⁾	1.44±0.13 ^c	83.2±1.0 ^c

¹⁾Each value is the mean of three replicates with the standard deviation. Any two means in the same column followed by the same letter are not significantly ($P>0.05$) different by Duncan's multiple range test.

²⁾Corn zein concentration of coating solution of κ-carrageenan films.

³⁾Corn zein film with 20 % of protein.

⁴⁾Actual RH values at film underside calculated to account for resistance of stagnant air layer between film and water surface in testing cups. RH outside of cup was 50%.

line (10.0%) 및 alanine (10.5%)과 같은 비극성의 아미노산을 다양 함유하고 있어 소수성을 나타내기 때문에 인데⁽⁴¹⁾, 이로인하여 corn zein 필름은 다른 생고분자필름에 비해 투습도가 낮은 것으로 알려져 있다⁽³¹⁾. 이러한 사실로부터 예측할 수 있는 바와같이 corn zein을 코팅한 κ-carrageenan 필름의 투습계수는 코팅용액의 농도가 높아질수록 투습계수는 유의적인 차이를 나타내며($P<0.05$) 감소하였다. Corn zein의 농도가 20%일 경우 그 투습계수는 corn zein필름의 투습계수와 유사한 값을 나타냈으며, 30%인 경우는 오히려 corn zein 필름의 투습계수보다 낮은 값을 나타냈다. 이러한 사실은 30% 이상의 corn zein 코팅용액을 사용하여 카라기난 필름을 코팅할 경우 수증기투과도가 carrageenan필름은 물론 corn zein필름 보다도 더 낮은 필름의 제조가 가능함을 의미한다. Corn zein코팅필름의 코팅용액의 농도에 따른 변화는 코팅농도가 증가함에 따라 일정한 양상으로 감소하였는데, 그 감소하는 모습은 다음과 같은 지수함수로 표시할 수 있었다.

$$WVP=5.2 \times 10^9 \cdot C^{0.424} \quad (R^2=0.99)$$

여기에서 WVP는 필름의 투습계수(g·m/m²·s·Pa)를 C는 corn zein 코팅용액의 농도(%)를 의미한다.

투습컵 내부의 실제 RH값(RH_i)은 Table 1에서 보는 바와같이 수증기투과도가 낮은 필름일수록 높은 값을 나타냈는데, 이들 사이의 관계를 다음과 같은 회귀분석식으로 표시할 수 있었다.

$$RH_i=89.93(WVP)^{0.235} \quad (R^2=0.98)$$

수분용해도 및 팽윤도

필름의 수분용해도는 투습도와는 달리 수분에 대한 내성을 나타내는 것으로 이는 필름의 화학적인 구조에 따라 결정된다. 팽윤도는 필름이 수분을 흡수할 수 있는 양을 표시하는 것으로 탄수화물이나 단백질로 제조된 필름의 주요한 특징 중의 하나이다. 탄수화물이나 단백질로 제조된 생고분자 필름이 수분을 흡수하게 되면 일차적으로 필름의 팽윤이 일어나서 필름의 구조적인 변화를 가져오게 된다. 따라서 생고분자 필름의 효율적인 활용을 위해서는 이들 특성에 대한 규명이 필요하다. corn zein을 코팅한 κ-carrageenan 필름의 수분용해도와 팽윤도는 Table 2에 나타난 바와같이 코팅용액의 농도가 증가할수록 유의적인 차이를 보이며($P<0.05$) 감소하였다. 이와같이 코팅용액의 corn zein의 농도가 증가함에 따라 필름의 수분용해도와 팽윤도가 감소하는 것은 소수성을 갖는 corn zein의 농도가 증가함에 따라 필름의 수분에 대한 저항성이 증가하여 수분의 흡수가 감소하기 때문이다. 수분용해도와 팽윤도는 코팅용액의 corn zein의 농도가 증가함에 따라 직선적으로 감소하였으며 이들 사이의 관계는 다음과 같은 직선회귀식으로 나타낼 수 있었다.

$$WS=-0.42C+40.29 \quad (R^2=0.98)$$

$$SR=-0.96C+59.74 \quad (R^2=0.97)$$

여기서 WS는 필름의 수분용해도(%)를 나타내며, C는 코팅용액의 corn zein의 농도(%)를 의미하고 SR은 필름의 팽윤도를 나타낸다.

인장강도 및 연신도

Corn zein을 코팅한 κ-carrageenan 필름의 인장강도는 코팅용액의 농도가 증가할수록 감소하였는데(Table 3), 이는 κ-carrageenan 필름의 인장강도가 42.99 MPa인데 비하여 corn zein 필름의 인장강도는 5.52 MPa로서 corn zein필름의 인장강도가 약 7.7배 낮기 때문에 필름에 코팅된 corn zein의 양이 증가할수록 인장강도가 감소하였기 때문이다. 필름에 코팅된 corn zein의 양이 증가함에 따라 필름의 인장강도는 직선적으로 감소하였는데, 이들 사이의 관계는 다음과 같은 식으로 표시되었다.

$$TS=-0.56C+43.00 \quad (R^2=0.99)$$

여기에서 TS는 필름의 인장강도(MPa), C는 코팅용액의 corn zein 농도(%)를 의미한다.

Table 2. Water solubility (WS) and swelling ratio (SR) of corn zein coated with κ-carrageenan films¹⁾

CZ Conc. (%) ²⁾	MC (%)	WS (%)	SR
0	21.05±0.45 ^a	41.0±1.4 ^a	59.6±5.8 ^a
10	18.81±0.30 ^b	35.3±0.5 ^b	51.7±1.0 ^b
20	18.52±0.76 ^b	31.5±0.9 ^c	37.6±0.1 ^c
30	15.92±0.33 ^c	28.4±1.6 ^d	32.1±0.3 ^d
CZ film ³⁾	15.84±0.62 ^c	23.7±0.2 ^e	7.1±0.2 ^d

¹⁾Each value is the mean of three replicates with the standard deviation. Any two means in the same column followed by the same letter are not significantly ($P>0.05$) different by Duncan's multiple range test.

²⁾Corn zein concentration of coating solution of κ-carrageenan films.

³⁾Corn zein film with 20 % of protein.

연신도는 카라기난필름이 14.8%로서 연신도가 매우 낮은 필름임을 알 수 있으며, 반면에 corn zein 필름은 연신도가 208.7%로서 매우 연신성이 높은 필름임을 알 수 있다. 카라기난필름에 corn zein을 코팅하므로 다소 연신성이 증가하였으나 코팅된 corn zein의 농도별로는 큰 차이가 없었다. 본 연구결과는 Park 등⁽²⁵⁾의 연구결과와 유사한 것으로 제조된 methyl cellulose/corn zein 적층필름의 인장강도는 33 MPa, 연신도는 28.41%로서 인장강도는 methyl cellulose필름의 인장강도(56~66 MPa)⁽⁴²⁾에 비하여 감소된 값이며 corn zein 필름의 연신도(2~7%)⁽¹²⁾보다는 증가된 값이다.

열접착성

카라기난필름은 열접착성이 전혀 없었으나 corn zein필름은 열접착이 잘 되었다. Corn zein을 코팅한 카라기난필름은 모두 열접착성을 나타냈으며, 열접착강도는 corn zein의 코팅농도별로는 유의적인 차이가 없이($P>0.05$) corn zein 필름의 절반 이하의 수준을 나타냈다(Table 3). Trezza and Vergano⁽⁴³⁾는 corn zein이 코팅된 종이의 열접착성은 코팅정도, 열접착온도 및 가연제의 사용에 큰 영향을 받는 것으로 보고하였으며 corn zein의 코팅양이 많은 종이의 경우 대체적으로 열접착강도가 증가하는 것으로 나타났다. 또한 종이 1ream (278 m²)당 4.54 kg의 corn zein을 코팅한 종이의 열접착강도는 저밀도 polyethylene필름이 코팅된 종이의 열접착강도와 비슷한 것으로 나타났다.

색 도

필름의 색깔은 코팅된 corn zein의 양이 증가할수록 노랑색이 점차로 증가하였는데, 이는 색차계로 측정한 Hunter L, a, b값으로 부터도 확인할 수 있었다. Table 4에서 보는 바와같이 코팅된 corn zein의 양이 증가할수록 백색도를 나타내는 Hunter L값과 녹색정도를 나타내는 -a값은 점차로 감소하였으며, 황색도를 나타내는 b값은 코팅된 corn zein의 양에 따라 현저하게 증가함을 알 수 있다. 따라서 이를 값으로부터

Table 3. Tensile strength (TS), elongation at break (E) and heat sealing strength (HS) of corn zein coated with κ-carrageenan films¹⁾

CZ Conc. (%) ²⁾	Thickness (μm)	TS (MPa)	E (%)	HS (N)
0	100.3±1.9	42.99±4.51 ^a	14.8±3.9 ^{b,c}	-
10	113.0±4.6	37.73±3.53 ^b	20.6±4.1 ^b	3.21±0.29 ^b
20	140.2±12.1	31.01±3.73 ^c	22.0±6.4 ^b	3.25±0.31 ^b
30	176.2±24.7	26.38±7.63 ^d	8.2±4.2 ^c	3.28±0.16 ^b
CZ film ³⁾	165.1±7.1	5.52±0.36 ^e	208.7±29.8 ^a	7.18±1.69 ^a

¹⁾Each value is the mean of three replicates with the standard deviation. Any two means in the same column followed by the same letter are not significantly ($P>0.05$) different by Duncan's multiple range test.

²⁾Corn zein concentration of coating solution of κ-carrageenan films.

³⁾Corn zein film with 20 % of protein.

Table 4. Color values of corn zein coated with κ-carrageenan films¹⁾

CZ Conc. (%) ²⁾	L	a	b	ΔE	YI
0	95.47±0.10 ^a	-0.12±0.02 ^a	3.06±0.04 ^a	1.76±0.10 ^a	4.58±0.06 ^a
10	94.88±0.03 ^b	-1.70±0.03 ^b	9.07±0.17 ^b	7.54±0.18 ^b	13.66±0.26 ^b
20	93.69±0.06 ^c	-4.53±0.10 ^c	22.10±0.52 ^c	20.85±0.53 ^c	33.70±0.81 ^c
30	91.76±0.15 ^d	-6.86±0.16 ^d	38.91±1.65 ^d	37.89±1.66 ^d	60.58±2.67 ^d
CZ film ³⁾	90.56±0.45 ^e	-7.68±0.15 ^e	60.38±2.90 ^e	59.22±2.98 ^e	95.25±5.2 ^e

¹⁾Each value is the mean of three replicates with the standard deviation. Any two means in the same column followed by the same letter are not significantly ($P>0.05$) different by Duncan's multiple range test.

²⁾Corn zein concentration of coating solution of κ-carrageenan films.

³⁾Corn zein film with 20% of protein.

계산된 색차(ΔE)는 코팅된 corn zein의 양이 증가할수록 현저하게 증가하였으며, 황색지표(YI)는 코팅된 corn zein의 양이 증가할수록 현저하게 증가하였다. 이는 코팅된 필름의 색깔변화가 주로 황색의 증가에 의해 결정됨을 알 수 있다.

결론적으로 carrageenan필름이 갖는 문제점을 보완하고 새로운 식품포장재로서의 기능을 증진시키기 위하여 carrageenan필름에 corn zein을 코팅함으로써 필름의 수증기투과도를 낮추고, 열접착성을 갖도록 할 수 있었다.

요 약

Corn zein을 코팅한 carrageenan복합필름을 미리 제조한 carrageenan필름을 polyethylene glycol (20% (w/w) of CZ)과 glycerol (24% (w/w) of CZ)을 함유하는 corn zein 용액(10, 20 and 30% in 95% ethyl alcohol)에 침지하여 제조하였다. 각 필름에 대하여 수증기투과도, 수분용해도, 팽윤도, 인장강도, 연신도, 열접착강도 및 색도를 측정하였다. carrageenan필름의 수증기투과도는 corn zein 용액의 농도가 증가할수록 유의적인 차이($p<0.05$)를 나타내며 감소하였다. 필름의 수분용해도와 팽윤도는 corn zein 용액의 농도가 증가할수록 직선적으로 감소하였으며, 인장강도 역시 코팅용액의 농도에 대하여 직선적인 감소를 나타냈다. 코팅용액의 농도에 관계없이 모든 코팅필름은 열접착특성을 갖는것으로 나타내었으며, 이들의 열접착강도는 corn zein 필름의 약 절반에 미달하는 수준이었다. corn zein으로 코팅을 함으로써 필름의 색도의 변화를 나타냈는데 이는 황색도(Hunter b-value)의 증가에 기인하였다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단에서 연구비를 지원 받아 수행한 연구 결과의 일부로서 이에 감사를 드립니다.

문 헌

- Kester, J.J. and Fennema, O.R.: Edible films and coatings: A review. *Food Technol.*, **40**(12), 47 (1986)
- Gennadios, A. and Weller, C.L.: Edible films and coatings from wheat and corn proteins. *Food Technol.*, **44**(10), 63 (1990)
- Callegarin, F., Gallo, J-A. Q., Debeaufort, F. and Voilley, A.: Lipids and biopackaging. *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **74**(10), 1183 (1997)

- Gontard, M. and Guilbert, S.: Bio-packaging: technology and properties of edible and/or biodegradable material of agricultural origin., In *Food Packaging and Preservation*, Mathlouthi, M. (Ed.), Blackie Academic & Professional, London, p.159 (1994)
- Guilbert, S., Gontard, N. and Gorris, L.G.M.: Prolonging the shelf-life of perishable food products using biodegradable films and coatings. *Lebensm.-Wiss.-Technol.*, **29**, 10 (1996)
- Krochta, J.M. and Mulder-Johnston, C.D.: Edible and biodegradable polymer films: Challenges and Opportunities. *Food Technol.*, **51**(2), 61 (1997)
- Krochta, J.M.: Control of mass transfer in foods with edible coatings and films., In *'Advances in Food Engineering'*, Singh, R.P. and Wirakartakasumah, M.A. (Eds.), CRC Press, Boca Raton, FL, p.517 (1992)
- McHugh, T.H., Avena-Bustillos, R. and Krochta, J.M.: Hydrophilic edible films: Modified procedure for water vapor permeability and explanation of thickness effects. *J. Food Sci.*, **58**, 899 (1993)
- Brandenburg, A.H., Weller, C.L. and Testin, R.F.: Edible films and coatings from soy protein. *J. Food Sci.*, **58**, 1086 (1993)
- Shih, F.F.: Interaction of soy isolate with polysaccharide and its effect on film properties. *J. Agric. Food Chem.*, **71**, 1281 (1994)
- Ghorpade, V.M., Li, H., Gennadios, A., and Hanna, M. A.: Chemically modified soy protein films. *Trans. ASAE* **38**, 1805 (1995)
- Spence, K.E., Jane, J.L. and Pometto, A.L.: Dialdehyde starch and zein plastic: Mechanical properties and biodegradability. *J. Environ. Polym. Degrad.*, **3**, 69 (1995)
- Stuchell, Y.M. and Krochta, J.M.: Enzymatic treatments and thermal effects on edible soy protein films. *J. Food Sci.*, **59**, 1332 (1994)
- Yildirim, M. and Hettiarachchy, N.S.: Biopolymers produced by cross-linking soybean 11S globulin with whey proteins using transglutaminase. *J. Food Sci.*, **62**, 270 (1997)
- Rubin, A.L., Riggio, R.r., Nachman, R.L., Schwartz, G. H., Miyata, T. and Stenzel, K.H.: Collagen materials in dialysis and implantation. *Trans. Amer. Soc. Artif. Int. Org.* **14**, 169 (1968)
- Yannas, I.V. and Tobolsky, A.V.: Cross-linking of gelatin by dehydration. *Nature* **215**, 509 (1967)
- Gennadios, A., Ghorpade, V.M., Weller, C.L. and Hanna, M.A.: Heat curing of soy protein films. *Trans. ASAE* **39**, 575 (1996)
- Kamper, S.L. and Fennema, O.: Water vapor permeability of edible bilayer films. *J. Food Sci.*, **49**, 1478 (1984)
- Kamper, S.L. and Fennema, O.: Water vapor permeability of an edible, fatty acid, bilayer films. *J. Food Sci.*, **49**, 1482 (1984)
- Greener, I.K. and Fennema, O.: Barrier properties and surface characteristics of edible, bilayer films. *J. Food Sci.*, **54**, 1393 (1989)
- Greener, I.K. and Fennema, O.: Evaluation of edible, bilayer films for use as moisture barriers for food. *J. Food Sci.*, **54**, 1400 (1989)

22. Gontard, N., Marchesseau, S., Cuq, J-L, and Guilbert, S.: Water vapor permeability of edible bilayer films of wheat gluten and lipids. *Int. J. Food Sci. Technol.*, **30**, 49 (1995)
23. McHugh, T.H. and Krochta, J.M.: Water vapor permeability properties of edible whey protein-lipid emulsion films. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **71**, 307 (1994)
24. Shellhammer, T.H. and Krochta, J.M.: Whey protein emulsion film performance as affected by lipid type and amount. *J. Food Sci.*, **62**, 390 (1997)
25. Park, J.W., Testin, R.F., Park, H.J., Vergano, P.J. and Weller, C.L.: Fatty acid concentration effect on tensile strength, elongation, and water vapor permeability of laminated edible films. *J. Food Sci.*, **59**, 916 (1994)
26. Park, J.W., Testin, R.F., Vergano, P.J., Park, H.J. and Weller, C.L.: Fatty acid distribution and its effect on oxygen permeability in laminated edible films. *J. Food sci.*, **61**, 401 (1996)
27. Ghorpade, V.M., Gennadios, A., Hanna, M.A. and Weller, C.L.: Soy protein isolate/poly(ethylene oxide) films. *Cereal Chem.*, **72**, 559 (1995)
28. Shih, F.F.: Edible films from rice protein concentrate and pullulan. *Cereal Chem.*, **73**, 406 (1996)
29. Jane, J.L., Lim, S.T. and Paetau, I.: degradable plastics made from starch and protein. In 'Biodegradable Polymers and Packaging', Ching, C., Kaplan, D.L. and Thomas, E. (Eds.), Technomic Publishing Co., Inc. Lancaster, p.63 (1993)
30. Lim, S.T. and Jane, J.L.: Preparation of water-resistant, biodegradable plastics with starch-zein mixtures. In 'Carbohydrates and Carbohydrate Polymers, Analysis, Biotechnology, Modification, Antiviral, Biomedical and Other Applications', Yalpani, M. (Ed.), ATL Press p.288 (1993)
31. 임종환, 황금택, 박현진, 정순택 : 카라기난 필름의 투습 특성. *한국식품과학회지*, **28**, 545 (1996)
32. Park, H.J., Bunn, J.M., Weller, C.L., Vergano, P.L., and Testin, R.F.: Water vapor permeability and mechanical properties of grain protein-based film as affected by mixtures of polyethylene glycol and glycerin plasticizers. *Trans. ASAE* **37**, 1281 (1994)
33. ASTM: Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting (D 882-91), In *Annual Book of ASTM Standards* Vol. 8.01, American Society for Testing and materials, Philadelphia, PA., p.182 (1995)
34. ASTM: Standard test methods for water vapor transmission of materials (E 96-95), In *Annual Book of ASTM Standards* Vol. 4.06, American Society for Testing and materials, Philadelphia, PA., p.697 (1995)
35. Gennadios, A., Weller, C.L., and Gooding, C.H.: Measurement errors in water vapor permeability of highly permeable, hydrophilic edible films. *J. Food Eng.*, **21**, 395 (1994)
36. Gontard, N., Guilbert, S., and Cuq, J-L,: Edible wheat gluten films: Influence of the main process variables on film properties using response surface methodology. *J. Food Sci.*, **57**, 190 (1992)
37. Robertson, G.L.: Testing of heat seals. In *Food Packaging: Principles and Practice* Marcel Dekker Inc., NY. p.137 (1993)
38. Clydesdale, F.M.: Color measurement. In 'Food Analysis Principles and Techniques' Vol 1. Gruenwedel, D.W. and Whitaker, J.R. (Ed.), Marcel Dekker, Inc., NY., p.95 (1984)
40. Littel, R.C., Freund, R.J., and Spector, P.C.: SAS Systems for Linear Models, 3rd ed. SAS Institute, Inc., Cary, NC. p.137 (1991)
41. Freeman Industries Inc.: Specification sheets for regular grade zein. Tuckahoe, NY. (1993)
42. Park, H.J., Weller, C.L., Vergano, P.J., and Testin, R.F.: Permeability and mechanical properties of cellulose-based edible films. *J. Food sci.*, **58**, 1361 (1996)
43. Trezza, T., and Vergano, P.J.: Heat-sealing of corn zein coated paper shows promising potential. *Packaging Technol. & Engineering*, **4**, 33 (1995)

(1997년 8월 26일 접수)