

## 카라기난 필름 및 카라기난 코팅 종이포장지의 유지투과 특성

임종환 · 황금택\* · 박현진\*\* · 강성국 · 정순택  
목포대학교 식품공학과, \*전북대학교 식품영양학과,  
\*\*고려대학교 생명공학원

### Lipid Penetration Characteristics of Carrageenan-Based Edible Films

Jong Whan Rhim, Keum Tack Hwang\*, Hyun Jin Park\*\*,

Seong Gook Kang and Soon Teck Jung

Department of Food Engineering, Mokpo National University

\*Department of Food Nutrition, Chonbuk National University

\*\*Graduate School of Biotechnology, Korea University

#### Abstract

Biodegradable carrageenan films and carrageenan-coated papers were developed and their characteristics of lipid permeation was investigated for possible substitution of PE-coated papers used in packaging of oily or greasy foods. Both carrageenan coated papers and free carrageenan films were highly resistant to lipid penetration. Among the carrageenans tested,  $\kappa$ -carrageenan film showed the most resistant followed by  $\lambda$ - and  $i$ -carrageenan films. The resistance to lipid increased as the thickness of  $\kappa$ -carrageenan layer increased. Carrageenan coated papers with 4 and 5 kg/ream (278 m<sup>2</sup>) showed the lipid resistance comparable to that of the PE-coated paper. Free films also showed the same trends of the lipid resistance as the carrageenan coated papers, but the degree of lipid resistance was approximately ten times higher than that of carrageenan coated paper. Degree of lipid penetration of carrageenan films and carrageenan-coated papers increased exponentially against time.  $\kappa$ -carrageenan coated papers over 4 kg/ream showed to have an adequate lipid barrier property for being utilized for packaging greasy food products.

Key words: lipid penetration, carrageenan-based film, edible film carrageenan-coated paper

## 서 론

최근 플라스틱 포장재에 의한 환경오염 문제가 대두되면서 세계 여러나라에서는 플라스틱 포장재의 사용 및 폐기에 대한 법적인 규제가 강화되고 있으며, 이에 대한 대처 방안 중의 하나로 생고분자로 제조한 생분해성 포장재의 개발에 대한 관심이 높아지고 있다. 생고분자 포장재는 주로 필름의 형태나 코팅제로 사용되고 있는데, 생고분자로 제조된 포장재는 사용재질이나 목적에 따라 수증기, 산소, 이산화탄소, 향기 성분 등의 기체의 이동에 대한 효과적인 조절이 가능하고, 수분 및 유지의 이동을 차단할 뿐 아니라 필름에 향, 색소, 항산화제 및 식품보존료 등을 첨가하여 저장 중 식품의 품질을 향상시킬 수 있으며 식품과 직접 접

촉할 수 있는 포장재로의 사용이 가능한 장점이 있어 식품분야에서 널리 사용될 것으로 기대된다<sup>(1-5)</sup>.

생고분자 필름의 적용가능성이 높은 응용분야 중의 하나로 생고분자필름을 사용하여 유지함유식품을 포장하는데 사용하는 방법을 들 수 있다. 왜냐하면 대부분의 생고분자필름들은 친수성을 갖기 때문에 유지투과도가 낮은 것으로 기대되기 때문이다<sup>(6)</sup>.

현재 내유성 포장지를 널리 사용하고 있는 분야로서 fast food restaurant을 꼽을 수 있는데, 여기에서는 햄버거, 샌드위치, 감자튀김, 닭튀김 등과 같은 유지함유식품의 포장에 polyethylene (PE)이 코팅된 종이포장재를 흔히 사용하고 있다. PE가 코팅된 종이는 가격이 저렴하고 내유성도 우수하여 이들 유지함유식품의 일회용포장에 널리 사용되고 있으나 폐기되었을 때 PE의 난분해성 때문에 일반 플라스틱 쓰레기와 마찬가지로 심각한 환경문제를 야기하게 된다.

유지함유식품의 포장에 사용되는 포장재는 기본적

Corresponding author: Jong Whan Rhim, Department of Food Engineering, Mokpo National University, 61 Dorimri, Chonggyemyon, Muangun, Chonnam 534-729, Korea

으로 내유성이 요구되므로 유지함유식품의 포장재에 대한 포장적성을 검토하려면 유지투과도를 측정하는 것이 필수적이다. 그런데 실제적으로 생코분사필름에 대한 유지투과도에 관한 연구는 그 중요성에 비해 그다지 많이 이루어지지 않고 있는 실정이다. Trezza와 Vergano<sup>(7)</sup>는 유지가 투과된 면적을 조사하여 corn zein coated paper의 내유성을 조사하였으며, Nelson과 Fenema<sup>(8)</sup>는 permeability cell을 사용하여 methylcellulose 필름의 유지투과도를 측정하였으며, Brake와 Fenema<sup>(9)</sup> 역시 permeability cell을 사용하여 여러 가지 친수성 콜로이드와 감미제를 함유하는 가식성 코팅물질의 유지투과도를 조사한 바 있다.

본 연구의 주목적은 주로 홍조류인 *Chondrus crispus*에서 추출한 복합 다당류로서 겔 형성 능력과 안정성, 및 필름 형성 능력이 뛰어나 새로운 생분해성 필름 소재로서 유지의 투과도가 낮은 카라기난 종이에 코팅한 카라기난 코팅 종이를 개발하여, 현재 외식산업분야에서 널리 사용되고 있는 PE 코팅 종이를 대체할 수 있는 가능성을 조사하기 위한 것으로 카라기난 필름 및 카라기난 코팅 종이를 제조하여 이의 유지투과도를 측정하였다<sup>(10-13)</sup>.

## 재료 및 방법

### 재료

필름 및 코팅종이 제조용 카라기난은 전남 순천에 소재하는 한국 카라겐(주)에서 생산한 3종의 카라기난( $\kappa$ ,  $\lambda$ , i-carrageenan)을 구입하여 사용하였다. 필름의 제조시 가소제로 사용한 Glycerol (GLY)과 Polyethylene Glycol (PEG400)은 Aldrich Chemical Company Inc. (Milwaukee, WI)에서 구입하였다. 코팅용 종이는 박엽지(평량: 50 g/m<sup>2</sup>)를 시중에서 구입하여 사용하였다.

### 카라기난 코팅종이의 제조

카라기난의 종류에 따른 카라기난 코팅종이의 유지투과에 대한 저항 특성을 조사하기 위하여 3종류의 카라기난( $\kappa$ ,  $\lambda$ , i-carrageenan)을 사용하여 카라기난 코팅 종이를 제조하였다. 카라기난 용액은 전보<sup>(10,11)</sup>의 방법에 따라 제조하였으며, 카라기난 코팅종이는 각 카라기난 분말을 4 kg/ream (ream of paper=278 m<sup>2</sup>)의 농도를 기준으로 하여 카라기난 1.8648 g, KCl 0.09 g과 가소제로서 PEG-400 0.6248 mL와 GLY 0.5664 mL를 증류수 400 mL와 함께 hot plate상에서 연속적으로 교반하면서 가열 용해시킨 다음, 이 용액을 Pearlized OPP필름을 깔고 평형을 잡은 유리판(36×36 cm)에

**Table 1. Composition of coating materials for preparation of  $\kappa$ -carrageenan coated paper**

	3 kg/ream	4 kg/ream	5 kg/ream
$\kappa$ -carrageenan	1.3986 g	1.8648 g	2.3300 g
KCl	0.0699 g	0.0932 g	0.1165 g
PEG400	0.2622 g	0.3497 g	0.1165 g
GLY	0.2622 g	0.3497 g	0.1165 g
Distilled Water	400 mL	400 mL	400 mL

균일하게 붓고 상온에서 약 2시간 방치하여 표면의 수분을 증발시킨 후 유리판과 같은 크기의 박엽지를 카라기난의 표면에 밀착시켜 약 8시간을 상온에서 건조시키고, 그 후 75°C의 건조기에서 약 7시간 동안 건조시켜 카라기난 층이 종이에 완전히 코팅되도록 하였다. 건조가 끝난 후에는 카라기난이 코팅된 종이를 OPP필름층으로부터 떼어내어 유지투과도 측정용 시료로 사용하였다.

카라기난의 두께에 따른 카라기난 코팅종이의 유지투과도는 예비실험결과 유지투과도가 가장 낮은 것으로 조사된  $\kappa$ -carrageenan을 사용하여 코팅종이를 제조하였다. 코팅의 두께별로 3종(3, 4, 5 kg/ream)의 코팅 종이를 제조하였는데, 카라기난 코팅층의 두께는 Table 1에 표시한 바와 같이  $\kappa$ -carrageenan의 사용량과 다른 성분의 양을 변화시켜 조절하였다.

### 카라기난 필름의 제조

카라기난 필름은 전보<sup>(10,11)</sup>의 방법에 따라  $\kappa$ -carrageenan 필름을 두께 별로 제작하여 사용하였다. 즉,  $\kappa$ -carrageenan 분말을 2%가 되도록 증류수에 넣고 여기에 0.1%의 KCl과 PEG-400과 GLY를 각각 0.375%를 첨가하여 충분히 혼합한 후 hot plate상에서 가열 용해시켜 Pearlized OPP 필름으로 덮은 36×36 cm 크기의 유리판에 균일하게 부운 후 수평을 잡아 두께를 일정하게 조절한 후 75°C의 건조기에서 12시간 건조한 다음 OPP 필름으로부터 떼어내어 실험용 필름을 제조하였다. 카라기난의 사용량에 따라 4종의 필름(3, 4, 5, 6 kg/ream)을 제조하였는데, 유리판에 붓는 카라기난 용액의 양을 변화시키므로써 필름의 두께를 조절하였다.

### 필름의 두께

필름의 두께는 0.0025 mm의 정밀도를 갖는 dial calipers (Mitutoyo, Japan)를 사용하여 무작위로 취한 필름의 5부위의 두께를 측정하여 각 부위의 두께의 변이가 3% 이내의 것만을 선택하여 시료로 사용하였으며, 두께는 각 필름 두께의 평균값을 사용하였다.

유지투과도 측정

카라기난코팅 종이와 카라기난 필름의 유지투과도는 Trezza와 Vergano<sup>(7)</sup>가 corn zein coating paper의 유지투과도 측정에 사용한 TAPPI Test T 507방법<sup>(14)</sup>에 따라 측정하였다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 10×10 cm 크기의 코팅면이 위로 향하도록 설치한 카라기난 코팅종이(또는 카라기난 필름)의 상부에는 9×9 cm, 하부에는 10×10 cm 크기의 Whatman #2 filter paper를 겹쳐 놓고, 상부 filter paper에 0.7 mL의 용해된 소기름을 균일하게 가하여 상부의 filter paper를 소기름으로 포화 시켰다. 이 때 사용한 소기름은 투과된 유지의 확인을 쉽게 하기 위하여 Oil red O (Sigma Chemical Co., St. Louis, MO)로 염색하여 사용하였다. 상하 filter paper의 바깥쪽에는 분리용 aluminum foil (12×12 cm)과 1 mm 두께의 stainless steel plate (12×12 cm)를 순서대로 올려놓아 유지투과도 측정용 세트를 만들었으며, 이러한 세트 10개를 겹쳐서 상하에 15×15 cm 크기의 나무판지를 올려놓고 이들 두 나무판지의 네 귀퉁이에 구멍을 뚫어 유지투과도 측정용 세트와 나무판지를 볼트와 너트로 압착하고 고정시켜 이를 60°C의 oven에 보관하면서 1시간 간격으로 샘플

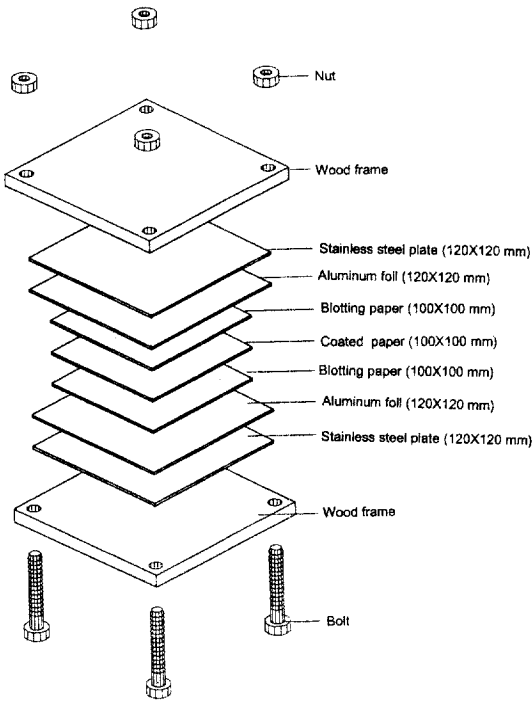


Fig. 1. Schematic of TAPPI test method T 507 used for testing lipid resistance of carrageenan free film and carrageenan coated paper.

을 꺼내어 카라기난 필름의 유지투과도를 측정하였다. 카라기난 필름의 유지투과도는 카라기난 필름 상부의 유지로 포화된 filter paper로부터 카라기난 필름을 통과하여 카라기난 필름의 하부에 장착된 filter paper에 투과된 면적을 point-counting method<sup>(15,16)</sup>에 따라 전체 투과면적에 대한 비율로서 표시하였다. 투과면적의 계측은 1 mm간격의 모눈종이를 OHP 필름에 복사하여 이를 유지가 투과된 filter paper의 상부에 겹쳐놓고 투과면적을 계측하였다. 비교실험을 위하여 현재 유지함유식품의 일회용 포장재로 널리 사용되고 있는 polyethylene (PE) 코팅종이에 대해서도 같은 방법으로 유지투과도를 측정하였다. 모든 유지투과도 측정 결과는 각 필름에 대하여 15회 반복 측정하여 그 평균값으로 표시하였다.

결과 및 고찰

카라기난의 종류에 따른 유지투과도

세 종류의 카라기난으로 제조한 카라기난 코팅종이의 유지투과도는 Fig. 2에 나타난 바와 같이 시간이 증가함에 따라 대수적으로 증가하는 모습을 보이고 있으며, 그 정도는 사용한 카라기난의 종류에 따라 차이가 있었는데, 유지투과도는  $\kappa$ -carrageenan이 가장 낮았으며, 다음에  $\lambda$ - 및  $i$ -carrageenan의 순으로 나타났다. 따라서 이후에는 유지투과도가 가장 낮은 것으로 나타난  $\kappa$ -carrageenan을 사용하여 카라기난 필름의 유지투과 특성을 조사하였다.

코팅정도에 따른 두께의 변화

카라기난 코팅종이의 두께는 Table 2에 나타난 바와 같이 카라기난의 사용량이 증가할수록 두꺼워졌다.

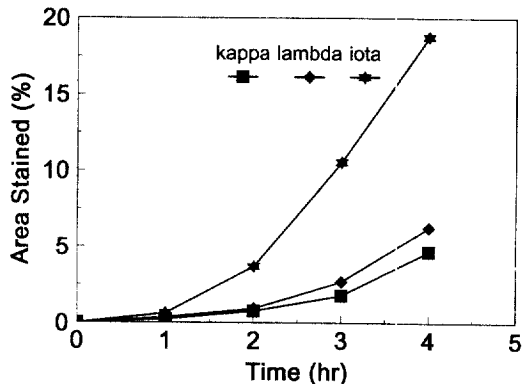


Fig. 2. Effect of different types of carrageenans on the lipid penetration of carrageenan coated papers.

**Table 2. Thickness of κ-carrageenan coated paper and PE-coated paper**

Coating Level	Thickness (mm)
3 kg/ream	0.670±0.035
4 kg/ream	0.755±0.037
5 kg/ream	0.900±0.058
PE-coated paper	0.700±0.000

카라기난 코팅종이의 두께는 카라기난의 사용량에 비례하여 증가하였으며 이들 사이의 직선회귀분석식은 다음과 같이 표시할 수 있었다.

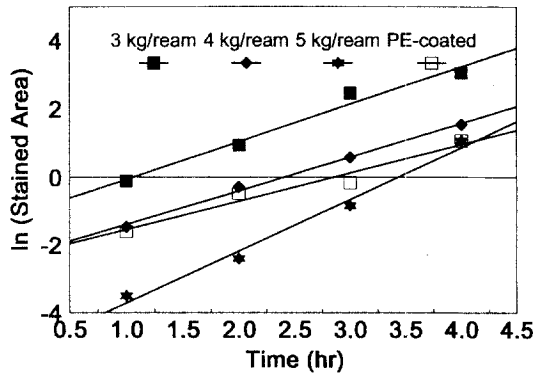
$$L=0.115C+0.315 \quad (r^2=0.98)$$

여기에서 L은 필름의 두께(mm), C는 카라기난의 사용량(kg/ream)을 나타낸다.

또한 Table 2에서는 실험실적으로 제조된 이들 카라기난 필름의 두께는 상업적으로 사용되고 있는 PE 코팅 종이에 비해 변이가 있음을 보이고 있다.

**코팅정도에 따른 유지투과도의 영향**

카라기난 코팅종이의 유지 투과정도는 Fig. 3에 나타난 바와 같이 카라기난의 코팅량이 증가할수록 감소하였다. 즉, 3 kg/ream의 경우가 유지투과도가 가장 높았으며, 다음으로 4 kg/ream, 5 kg/ream의 순으로 유지투과도가 감소하였다. 특히 5 kg/ream의 경우 PE 코팅종이와 유사한 정도의 유지투과도를 나타내어 PE 코팅종이의 대용으로 사용이 가능할 것으로 판단된다. 또한 카라기난 코팅종이와 PE 코팅종이의 유지투과도는 시간이 경과할수록 증가하였는데, 이들의 관계를 조사하기 위하여 유지투과면적의 대수값을 유지투과시간에 대해 도식해 본 결과 Fig. 4에서 보는 바와 같이 유지투과량은 유지투과시간에 대하여 대수함수

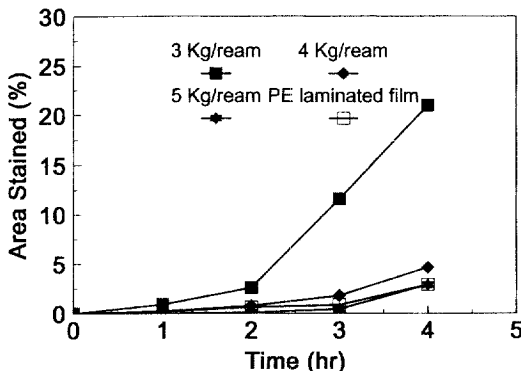


**Fig. 4. Relationship between stained area and time for carrageenan coated papers.**

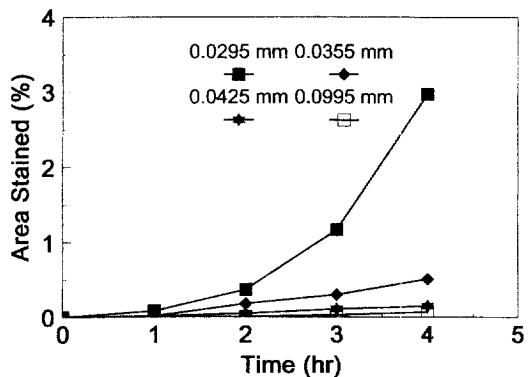
적으로 증가함을 알 수 있다. Trezza와 Vergano<sup>(6)</sup>는 옥수수단백 코팅종이의 코팅량에 따른 유지투과도를 조사하였는데, 유지투과도가 옥수수단백의 코팅량이 2.2 kg/ream일 경우는 유지투과도가 유지투과시간에 대하여 지수함수적으로 증가하였으나, 코팅량이 4.4 kg/ream 및 6.6 kg/ream인 경우에는 유지투과도가 시간에 대하여 직선적으로 증가하였다고 보고한 바 있다. 이는 사용물질에 따른 유지투과도의 차이에 기인하는 것으로 옥수수 단백질 필름의 경우 충분한 시간 동안 유지와 접촉시켜 유지투과도를 조사한다면 지수함수적인 증가를 나타낼 것으로 생각된다. 그러나 이들 코팅종이의 사용 시간이 0.5-1시간 이내인 것을 감안한다면 더 이상으로 유지투과도 측정시간을 연장하여 조사할 필요는 없을 것으로 생각된다.

**카라기난 필름의 유지투과도**

카라기난 필름을 κ-carrageenan을 사용하여 두께를



**Fig. 3. Effect of coating level on the lipid penetration of carrageenan coated papers.**



**Fig. 5. Effect of thickness on the lipid penetration of carrageenan films.**

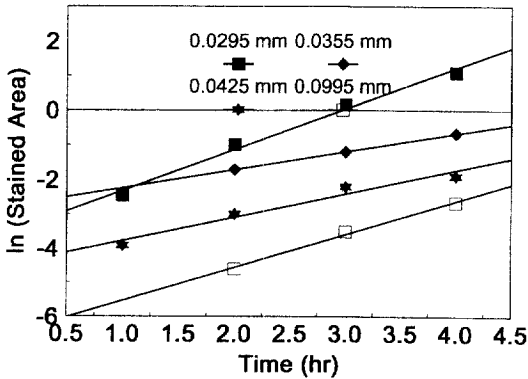


Fig. 6. Relationship between stained area and time for carrageenan films.

달리 제조하여 유지투과도를 조사한 결과 Fig. 5에 나타난 바와 같았다. 카라기난필름의 유지투과도는 카라기난코팅종이에 비해 전반적으로 유지투과도가 낮았으나, 시간이 경과함에 따라 유지가 투과되는 모습은 카라기난코팅종이의 경우와 유사하였다. 유지투과도는 카라기난코팅종이와 마찬가지로 유지투과시간에 대하여 대수적인 증가를 하였으며(Fig. 6), 필름의 두께가 두꺼워질수록 유지투과도는 감소하였다. 카라기난코팅종이 3 kg/ream에 해당하는 카라기난을 사용하여 제조한 두께 0.0295 mm의 필름이 유지투과도가 가장 높았으며, 다음으로 0.0355 mm (4 kg/ream의 카라기난코팅 종이에 상당)과 0.0425 mm (5 kg/ream의 카라기난 코팅종이에 상당) 순이었다. 0.0425 mm의 카라기난 필름은 PE와 거의 같은 정도의 낮은 유지투과율을 나타냈다.

결론적으로 카라기난으로 제조한 필름은 유지투과도가 아주 낮아 유지함유식품의 포장에 적용이 가능할 것으로 판단되며, 특히 카라기난을 4~5 kg/ream이 되도록 제조한 카라기난 코팅종이는 현재 fast food restaurant에서 유지함유식품의 일회용포장에 주로 사용되고 있는 PE코팅종이와 같은 정도의 낮은 유지투과도를 나타내므로 이의 대체가 가능할 것으로 생각된다. 또한 카라기난과 같은 천연의 생분해성으로 제조한 포장재는 현재 상업적으로 널리 사용되고 있는 플라스틱 필름에 비해 보다 환경친화적인 포장재로 높은 이용 가능성을 갖고 있다. 예를들어 현재 우유나 과일음료의 포장재로 널리 사용되고 있는 카톤용기를 사용후 재생을 위해서는 플라스틱 층이나 알루미늄층을 종이층으로부터 분리해 내는 것이 필수적이다. 마찬가지로 PE를 코팅한 종이 역시 현재의 재생 시스템에는 적합하지 않을 뿐만아니라 폐기를 하더라도

PE층이 생분해되지않아 환경문제를 야기하게 된다. 반면에 카라기난을 코팅한 종이는 현재의 재생 시스템에 전혀 문제가 없으며, 쉽게 생분해가 되므로 환경에도 전혀 부담을 주지 않을 것으로 기대된다. 또한 음식 찌꺼기와 함께 버려진 카라기난 코팅종이는 따로 분리할 필요가 없이 음식 찌꺼기와 혼합하여 동물 사료로 사용이 가능하므로 PE 코팅종이에 비해 많은 장점을 갖고있다.

요 약

카라기난필름과 카라기난 코팅종이의 유지투과도를 측정하였으며 현재 외식산업분야에서 널리 사용되고 있는 Polyethylene (PE) 코팅종이를 대체할 수 있는 가능성을 조사하였다. 카라기난필름과 카라기난 코팅종이의 유지투과도는 매우 낮은 것으로 나타났으며, 카라기난 중에서는 κ-카라기난의 유지투과도가 가장 낮았다. 카라기난이 4~5 kg/ream (278 m<sup>2</sup>) 정도 코팅된 종이의 유지투과도는 PE 코팅종이의 유지투과도와 비슷한 것으로 나타났으며, 카라기난 필름의 유지투과도는 카라기난 코팅종이의 10배정도 낮은 것으로 나타났다. 카라기난필름과 카라기난 코팅종이의 유지투과도는 시간에 따라 지수적으로 증가하는 것으로 나타났으며, 카라기난이 4kg/ream이상 코팅된 종이는 유지투과도가 낮아 외식산업에서 유지함량이 많은 식품의 포장에 사용될수 있을 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 1996년 한국과학재단의 특정연구 목적기초 사업인 "바닷말을 원료로한 100% 생분해성 필름 제조와 응용에 관한 연구"의 연구결과의 일부이며, 연구비를 지원하여 준 한국과학재단에 깊이 감사드립니다.

문 헌

1. Krochta, J.M. and Mulder-Johnston, C.D.: Edible and biodegradable polymer films: challenges and opportunities. *Food Technol.* 51(2), 61 (1997)
2. 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)
3. Gontard, N. and Guilbert, S.: Bio-packaging: technology and properties of edible and /or biodegradable material of agricultural origin. In *Food Packaging and Preservation*, M. Mathlouthi (Ed.), pp.169-181. Blackie Academic

- & Professional, London (1994)
4. Callegarin, F., Gallo, J-A.Q., Debeaufort, F. and Voilley, A.: Lipids and biopackaging. *JAACS*, **74**(10), 1183 (1997)
  5. Kester, J.J. and Fennema, O.: Edible films and coatings: a review. *Food Technol.* **40**(12), 47-59 (1986)
  6. Murray, D.G., Mardta, N.G and Boettger, R.M.: Amylose coating for deep fried potatoes. U.S. Patent Reissue 27,531 (1972)
  7. Trezza, T.A. and Vergano, P.J.: Grease resistance of corn zein coated paper. *J. Food Sci.* **59**(4), 912 (1994)
  8. Nelson, K.E. and Fennema, O.: Methylcellulose films to prevent lipid migration in confectionery products. *J. Food Sci.* **56**, 504 (1991)
  9. Brake, N.C. and Fennema, O.: Edible coatings to inhibit lipid migration in a confectionaery product. *J. Food Sci.* **58**, 1422 (1993)
  10. Rhim, J.W., Hwang, K.T., Park, H.J. and Jung, S.T.: Water-vapor transfer characteristics of carrageenan-based edible film (in Korean). *Korean J. Food Sci. Technol.*, **28**, 545 (1996)
  11. Park, H.J., Rhim, J.W., Jung, S.T., Kang, S.G., Hwang, K.T. and Park, Y.K.: Mechanical properties of carrageenan-based biopolymer films (in Korean). *J. Korean Society of Packaging Sci. & Technol.*, **1**, 38 (1993)
  12. Dziezak, J.D.: Special report: a focus on gums. *Food Technol.*, **45**(3), 116 (1991)
  13. Nisperos-carriedo, M.O.: Edible coatings and films based on polysaccharides. In *Edible Coatings and Films to Improve Food Quality*, Krochta, J.M., Baldwin, E.A. and Nisperos-Carriedo, M. (Ed.), Technomic Publishing Co., Inc., Lancaster, p.305 (1994)
  14. TAPPI : TAPPI Test Methods. Technical Association of the Pulp and Paper Industry, Atlanta, GA. (1991)
  15. Howard, R.T. and Cohen, M.: Quantitative metallography by point-counting and lineal analysis. *Trans. Amer. Inst. Mining & Metall. Eng.* **172**, 413 (1947)
  16. Underwood, E.E.: *Quantitative Stereology*. Addison-Wesley Publishing Company, Reading, MA. (1970)

---

(1998년 1월 8일 접수)