

칼슘을 첨가한 셀룰로우스 식용필름의 이화학적 특성

송태희 · 김철재

숙명여자대학교 식품영양학과

Effect of Calcium Addition on Physicochemical Properties of Cellulose-Based Edible Films

Tae Hee Song and Chul-Jai Kim

Department of Food and Nutrition, Sookmyung Women's University

Abstract

The preparation and the functional properties of methylcellulose (MC) and hydroxypropyl-methylcellulose (HPMC) edible films with and without calcium were investigated. All the prepared films exhibited transparent and whitish color with 2.38~3.55 haze intensity. Tensile strength of MC films were stronger than HPMC films with and without calcium, and moreover addition of calcium increased tensile strength, but elongation of HPMC film was specially lower than the other films. Solubility of films did not differ with calcium addition but decreased with increasing viscosity in HPMC films. Water vapor transmission rate (WVTR) of HPMC and MC films were not affected by calcium, but viscosity of film's raw material was important to determine WVTR in HPMC. Oxygen permeabilities of MC films were lower than those of HPMC films, and became lower with calcium addition. According to scanning electron microscope (SEM) observation on the surface characteristics, MC film with calcium had relatively uniform and smooth surface than HPMC films.

Key words: cellulose, calcium, edible film, physicochemical properties, scanning electron microscope

서 론

식용필름(edible film)은 산소 및 이산화탄소 등의 가스와 수증기압의 투과저해성(barrier)을 가지고 있으며 지질과 용질의 이동을 지연시키고 기계적 취급성(mechanical handling properties)을 용이하게 하며 구조를 유지하고 향기성분을 보유하며 식품첨가물을 운반하는 역할을 한다¹⁾. 그러므로 코팅 등의 용도로 식품 외부에 사용하거나, 수분활성도가 현저히 다른 요소들로 구성된 식품 사이에 사용되어 왔다. 식용필름은 식품에 코팅하여 사용할 경우 식품에서 주변환경으로의 제한적인 수분손실이나 산소의 흡수를 감소시키며, 서로 다른 식품 성분들 간의 수분 이동을 방지하여야 한다²⁾. 식용필름과 코팅은 구성요소에 따라 크게 hydrocolloid, 지질, composite의 3가지로 나눌 수 있는데 hydrocolloid는 필름의 강도를 부여하고 지질은 수

분 투과저해성을 부여 한다³⁾. 식용필름은 Ukai 등⁴⁾에 의해 특허가 출원된 이래, 최근 30년동안 식용필름과 코팅의 개발에 대한 많은 연구가 수행되어 왔으며⁵⁾, Fennema와 Kamper⁶⁾는 국제특허를 출원하는 등 그 연구가 활발히 진행되고 있다.

Hydrocolloid 필름은 일반적으로 다당류의 친수성 때문에 수분 이동의 저지 효과보다는 가스 이동을 억제하는 효과가 크다⁷⁾고 보고되어 있다. 다당류 중에서 β -1,4 glucan polymer인 셀룰로우스(cellulose)는 최근 주목받고 있는 저칼로리 식이성 섬유로 식품에 이용되어 왔으며⁸⁾, 식물계에서 가장 풍부한 유기재활용 물질로 그 유도체는 주쇄의 직쇄상 구조로 인하여 필름 형성 능력이 좋고, 비이온성 셀룰로우스 에스터(ester)는 단단하고 유연한 수용성 필름을 형성하므로⁹⁾ methylcellulose (MC), hydroxypropylcellulose (HPC), hydroxypropylmethylcellulose (HPMC), carboxymethylcellulose (CMC) 등이 식용필름의 재료로 연구되어 왔다.

본 연구에서는 식품의 외관을 손상시키지 않고 투명한 필름을 형성할 수 있으며 식용필름으로 많이 사

Corresponding author: Chul-Jai Kim, Department of Food and Nutrition, College of Home Economics, Sookmyung Women's University, # 53-12, 2-ka Chungpa-dong, Youngsanku, Seoul 140-742, Korea

용되고 있는 hydrocolloid 필름 중 MC와 점도가 다른 HPMC 필름과 이에 수용성이며 풍미(flavor)에 손상을 주지 않는 CaCl_2 를 첨가한 HPMC와 MC 필름을 제조하여 그들의 이화학적 특성과 표면형상을 연구하였다.

재료 및 방법

필름재료

본 연구에 사용된 식용 필름의 재료로서 methylcellulose (MC)는 20°C, 2% 수용액에서 점도 15 cp인 Methocel A 15 LV Premium, hydroxypropyl methylcellulose (HPMC-15)는 20°C, 2% 수용액에서 점도가 15 cp이며 hydroxypropyl의 M.S. (molar substitution)가 0.2~0.31인 Methocel E 15 LV Premium으로 The Dow Chemical Co. (Midland, MI, U.S.A.)의 것을 사용하였다. 또 다른 Hydroxypropylmethylcellulose (HPMC-50)은 25°C, 2% 수용액에서 50 cp의 점도를 나타내는 Sigma Chemical Co. (St. Louis, MO, U.S.A.)의 것을 사용하였다.

필름제조

HPMC와 MC 필름은 각각 Song과 Kim의 방법⁹⁾으로 제조하였다. Ca를 첨가한 HPMC-15 필름(CaHPMC-15)과 Ca를 첨가한 HPMC-50 필름(CaHPMC-50)은 CaCl_2 를 에탄올에 녹인 후 HPMC-15 필름, HPMC-50 필름과 동일한 방법으로 제조하였으며 Ca를 첨가한 MC 필름(CaMC)은 증류수에 CaCl_2 를 용해시킨 후 MC 필름과 동일한 방법으로 제조하였다. 이때 필름의 두께는 산소와 이산화탄소 투과도 측정을 위한 시료를 제외하고는 0.045 mm의 두께로 제조하였다.

이화학적특성

두께 측정: 필름의 두께는 micrometer (Peacock, Dial thickness gauge, G-6 (No.5), Ozaki Mfg. Co., Ltd. Japan)를 이용하여 필름 가장자리에서 2 cm의 안쪽을 사방에서 6회씩 측정하여 평균 및 표준편차를 구하였다.

색도 및 전광선 투과율, 확산투과율, 운도 측정: 필름의 색도는 colorimeter (Minolta Chroma Meter CR-200 Colorimeter, Minolta Co., Ltd., Osaka, Japan)를 사용하여 표준백색판 위에 시료를 놓고 L 값(lightness), a 값(redness), b 값(yellowness)을 측정하고 색차인 ΔE 를 계산하였다. 이때 사용된 표준백색판의 L 값은 97.75, a 값은 -0.39, 그리고 b 값은 0.88이었다.

필름의 투명성을 정량적으로 측정하기 위하여 전광

선 투과율(total luminous transmittance: Tt), 확산투과율(diffuse luminous transmittance: T_d), 운도(haze)를 ASTM D 1003-61법¹⁰⁾에 의하여 20°C, 60% RH에서 direct reading haze meter (Toyo Seiki Seisakusho Ltd., Tokyo, Japan)로 측정하였다. 이때 두께가 0.030~0.040 mm이며 50×50 mm 크기인 필름을 넣고 5회 측정하여 평균을 내었으며 표준 유리판으로는 haze 10.2 (No.B-1231-3700, Toyo Seiki Seisakusho Ltd., Tokyo, Japan)의 유리판을 사용하였다.

인장강도 및 신장율 측정: 필름의 인장강도(tensile strength: TS)와 신장율(elongation: E)은 KS M 3503법¹¹⁾ 7.6항에 의하여 Instron (Model 1125, Instron Engineering Co., Canton, MA, U.S.A.)을 사용하여 측정하였다. 이때 필름의 크기는 15(W)×100(L) mm이었고, 2.54 cm의 grip을 사용하여 10 kg의 force range로 100 mm의 grip간격에서 100 mm/min의 cross head speed로 인장강도와 신장율을 10회 반복 실험한 후 평균 및 표준편차를 구하였다.

용해도 및 투습도 측정: 필름의 용해도(solubility)는 Tsuzuki의 방법¹²⁾을 수정하여 25°C에서 측정하였으며, 투습도(water vapor transmission rate: WVTR)는 KS M 7127¹³⁾법에 의하여 Mocon (Model DL 100, Modern Controls Inc., Minneapolis, MN, U.S.A.)을 사용하여 40°C, 90-0% 상대습도 구배 (RH gradient) 조건 하에서 측정하였다.

산소투과도 및 산소투과계수

필름의 산소투과도(oxygen gas transmission rate: O_2 GTR)는 염화칼슘을 넣은 데시 케이터안에 시료를 넣고 22°C에서 48시간 정도 건조시킨 후 Lyssy Vapor Permeation Tester (Model-L-3003, Dr. G. H. Lyssy, Suisse, Switzerland)를 사용하여 KS M 3052법¹⁴⁾ 및 ASTM D 3985-81법¹⁵⁾에 의하여 22°C, 0% RH에서 측정하였다. 이때 순도 100%의 산소를 0.5 L/hr의 유속으로 보내어 4회 반복 측정하였다. 산소투과계수(oxygen permeability: $\text{O}_2 P=1.523 \times 10^{-12} \text{O}_2 \text{ GTR} \times d$ (필름의 두께))는 측정된 산소투과도를 단위 두께당의 투과량으로 환산하여 계산하였다.

이산화탄소투과도 및 이산화탄소투과계수

필름의 이산화탄소투과도(carbon dioxide gas transmission rate: CO_2 GTR)는 염화칼슘을 넣은 데시케이터안에 시료를 넣고 22°C에서 48시간 정도 건조한 후 Lyssy Vapor Permeation Tester (Model-L-3003, Dr. G. H. Lyssy, Suisse, Switzerland)를 사용하여 22°C, 0%

RH에서 KS M 3052법⁽⁶⁾에 의하여 측정하였다. 이때 이산화탄소는 0.5 L/hr의 유속으로 보내며 4회 반복 실험하여 이산화탄소투과도를 측정하고 이산화탄소 투과계수를 산출하였다.

주사전자현미경 관찰

필름의 표면특성을 관찰하기 위하여 필름을 제조한 후 실온에서 1일 경과 후의 필름에 10 nm두께의 gold-palladium alloy층을 입힌 후 JEOL JSM-840 A Scanning Electron Microscope (SEM: JEOL Ltd., Tokyo, Japan)을 사용하여 20 kV의 accelerating voltage로 45°의 각도에서 7,000배 확대하여 관찰하였다.

통계분석

본 실험자료의 통계분석은 SAS⁽⁶⁾를 이용하여 평균과 표준편차를 구하고, 분산분석(ANOVA) 후 Duncan's multiple range test를 실시하였다($p < 0.05$).

결과 및 고찰

이화학적 특성

색도 및 운도: 필름의 색도 및 운도를 측정된 결과는 Table 1과 같다. 명도를 나타내는 L 값은 6가지 필름 모두 97.01~97.57를 나타내었으며, 적색도를 나타내는 a 값은 -0.28~-0.42를 나타내었고, 황색도를 나타내는 b 값은 2.00~3.01, 색차를 나타내는 ΔE 값은 1.76~3.04로 대체로 백색의 투명한 필름을 형성하였다. MC

필름은 칼슘의 첨가에 의하여 적색도와 황색도가 감소하였으나 HPMC필름군은 칼슘의 첨가에 의하여 필름의 색에 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다. 또한 필름의 전광선 투과율(T_t)은 89.43~92.47로 대부분의 광선을 투과시킬 수 있었으며 각각을 비교해 보면 MC필름이 유의적으로 높은 T_t 를 나타내었고 HPMC-50필름이 낮은 T_t 를 나타내었으며, CaHPMC-50필름이 HPMC-50필름에 비하여 높은 T_t 를 나타낸 것을 제외하고는 칼슘 첨가에 의한 T_t 의 유의적인 차이를 나타내지 않았다($p < 0.05$). 확산투과율(T_d)은 2.20~3.33으로 각각의 필름간에 유의적인 차이를 나타내지는 않았다($p < 0.05$). 필름의 투명성을 나타내는 haze는 2.38~3.70으로 모든 필름간에 유의적인 차이를 나타내지 않았다. 본 실험결과를 포장기술 편람⁽⁷⁾의 운도 규격과 비교해 보면 에틸렌 비닐 알콜(ethylene vinyl alcohol) 필름 1.8, OPP필름 1.1, 이축연신폴리에스터(PET) 2.5, 셀로판 1.5에 비하면 조금 불투명하지만 LDPE필름 12.0, 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)필름 75.5에 비하면 투명도가 높아 상품의 내부를 그대로 볼 수 있는 장점을 지니고 있음을 알 수 있었다.

인장강도와 신장율

필름의 인장강도는 Table 2와 같다. Donhowe와 Fennema⁽⁸⁾는 25%의 물과 75% 에탄올로 제조된 MC 필름의 인장강도는 358.67 kg, 신장율은 5.8%로 보고 되었는데 본 실험의 결과는 이보다 낮은 인장강도와 높은 신장율을 나타내었다. 한편 칼슘 첨가에 의하여

Table 1. Color value, total luminous transmittance, diffuse luminous transmittance and haze of edible films

| Films ¹⁾ | Color | | | | T_t ²⁾ | T_d ³⁾ | Haze |
|---------------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | L | a | b | ΔE | | | |
| HPMC-15 | 97.02 ^b ±0.43 | -0.34 ^c ±0.05 | 3.00 ^{bc} ±0.78 | 2.27 ^{bc} ±0.83 | 91.10 ^b ±0.68 | 3.33 ^a ±0.97 | 3.55 ^a ±1.07 |
| CaHPMC-15 | 97.24 ^b ±0.39 | -0.36 ^{bc} ±0.02 | 2.53 ^{bc} ±0.78 | 1.76 ^{bc} ±0.77 | 91.67 ^b ±0.40 | 2.53 ^a ±0.64 | 2.70 ^a ±0.62 |
| HPMC-50 | 97.31 ^a ±0.46 | -0.34 ^b ±0.36 | 2.06 ^c ±0.13 | 2.06 ^c ±0.13 | 89.43 ^c ±1.46 | 2.97 ^a ±0.65 | 3.23 ^a ±0.70 |
| CaHPMC-50 | 97.57 ^a ±0.50 | -0.28 ^a ±0.03 | 2.00 ^c ±0.13 | 2.00 ^c ±0.13 | 91.83 ^b ±0.69 | 2.20 ^a ±0.81 | 2.38 ^a ±0.90 |
| MC | 97.01 ^b ±0.60 | -0.42 ^d ±0.07 | 3.01 ^a ±0.61 | 2.30 ^a ±0.70 | 92.47 ^a ±0.15 | 2.83 ^a ±0.57 | 3.03 ^a ±0.57 |
| CaMC | 97.23 ^b ±0.46 | -0.36 ^c ±0.05 | 2.78 ^b ±0.47 | 3.04 ^b ±0.61 | 92.10 ^b ±0.27 | 3.20 ^a ±0.20 | 3.43 ^a ±0.25 |
| F-value | 6.00** | 12.36** | 4.69* | 4.60** | 6.54** | 1.28 | 1.24 |

¹⁾HPMC-15: Hydroxypropylmethylcellulose film, whose viscosity is 15 cp.

CaHPMC-15: Ca-added hydroxypropylmethylcellulose film, whose viscosity is 15 cp.

HPMC-50: Hydroxypropylmethylcellulose film, whose viscosity is 50 cp.

CaHPMC-50: Ca-added hydroxypropylmethylcellulose film, whose viscosity is 50 cp.

MC: Methylcellulose film, whose viscosity is 15 cp.

CaMC-15: Ca-added methylcellulose film, whose viscosity is 15 cp.

²⁾ T_t is total luminous transmittance.

³⁾ T_d is diffuse luminous transmittance.

⁴⁾Values are mean±standard deviation of 20 replications. Means not followed by the same letter in the same column differ significantly ($p < 0.05$).

** : significant at $\alpha=0.05$, *** : significant at $\alpha=0.001$.

Table 2. Tensile strength and elongation of edible films

| Films ¹⁾ | Tensile strength (kg/cm ²) | Elongation (%) |
|---------------------|--|--------------------------|
| HPMC-15 | 78.57±9.32 ^{cd} | 34.13±15.07 ^b |
| CaHPMC-15 | 126.76±34.84 ^a | 38.14±4.12 ^b |
| HPMC-50 | 135.72±14.85 ^a | 53.86±4.63 ^a |
| CaHPMC-50 | 201.21±2.28 ^a | 54.46±7.57 ^a |
| MC | 161.56±1.73 ^a | 48.71±1.77 ^a |
| CaMC | 197.67±10.32 ^a | 49.54±4.15 ^a |
| F-value | 0.92 | 10.26*** |

¹⁾See Table 1, footnote 1.

²⁾Values are mean±standard deviation of 20 replications. Means not followed by the same letter in the same columns have significant differences (p<0.05).

***: significant at α=0.05.

인장 강도는 증가하였으며 HPMC-15필름보다 HPMC-50필름이 인장강도가 높게 나타났고, 동일 점도에서는 MC필름이 HPMC필름보다 높은 인장강도를 나타내었다.

신장율은 HPMC-15와 CaHPMC-15필름만이 유의적으로 낮게 나타났으며 칼슘첨가에 의한 유의적인 차이는 나타나지 않았고(p<0.05), 동일점도에서는 MC 필름이 HPMC필름보다 신장율이 크게 나타났으므로 필름의 내구성을 증가시키기 위한 방안으로서 칼슘의 첨가가 효과적인 방법으로 사료된다.

용해도 및 투습도

필름의 용해도와 투습도를 Table 3에 나타내었다. 필름의 용해도 측정결과 MC와 HPMC는 수용성 polymer로 필름의 코팅에 사용될 수 있다고 보고된 바와 같이¹⁹⁾ HPMC와 MC필름은 물에 녹는 성질이 있다. 냉동식품 등 식품에서의 침출(exudation)을 방지하기 위하여 코팅을 하는 식용필름은 물에 강해야 되므

Table 3. Solubility and water vapor transmission rate of edible films

| Films ¹⁾ | Solubility | WVTR ²⁾ (g/m ² ·day) |
|---------------------|--------------------------|--|
| HPMC-15 | 84.45±2.62 ^{ab} | 89.143 |
| CaHPMC-15 | 84.23±0.92 ^a | 90.600 |
| HPMC-50 | 40.72±1.15 ^d | 129.000 |
| CaHPMC-50 | 55.92±3.60 ^c | 133.100 |
| MC | 82.84±0.06 ^{ab} | 89.467 |
| CaMC | 78.74±0.12 ^b | 89.270 |

¹⁾See Table 1, footnote 1.

²⁾WVTR is water vapor transmission rate.

³⁾Values are mean±standard deviation of 6 replications. Means not followed by the same letter in the same columns have significant differences (p<0.05).

*: significant at α=0.1.

로 용해도가 높으면 적용에 어려움이 있는 반면 식품 표면에 일시적으로 코팅하였다가 섭취시 씻어서 먹을 수 있다는 장점을 함유하고 있는 것이다. Tsuzuki¹²⁾는 collagen필름은 70°C에서 최소한 90%가 용해된다고 보고하였으나 셀룰로우스필름인 본 필름을 2분간 저어 주었을 때는 90% 이하의 용해도를 나타내었다. 또한 필름의 용해도는 HPMC-15가 HPMC-50필름보다 크게 나타났다. HPMC-50필름은 칼슘의 첨가에 의하여 용해도가 유의적으로 증가하였으나 HPMC-15필름과 MC필름은 칼슘 첨가에 의하여 유의적인 차이를 나타내지 않았다. 동일 점도의 MC필름과 HPMC필름을 비교하였을 경우 HPMC필름이 높은 용해도를 나타내었으나 유의적인 차이는 나타나지 않았다(p<0.05). 김 등²⁰⁾의 PEG를 첨가한 MC (15 cp)필름의 용해도 17.49%, PEG를 첨가한 HPMC (100 cp)의 용해도 12.65와 비교해 볼 때, 본 실험의 필름은 높은 용해도를 나타내었으나 점도 증가에 따라 용해도가 감소하는 경향은 일치하였다. 그러므로 본 필름은 과일과 채소 등에 적용하였다가 섭취시 물로 씻은 후 먹을 수 있는 식품에 적용 가능성이 크다고 본다.

필름의 투습도는 동일 점도에서는 HPMC와 MC필름의 투습도가 비슷하고, 칼슘 첨가에 따른 영향이 없었으며, HPMC-15필름이 HPMC-50필름보다 적게 나타났다. 본 실험의 결과는 Kamper와 Fennema⁶⁾의 HPMC 필름의 투습도는 480 g/m²·day라는 보고보다 낮게 나타났다. Debeaufort와 Voilley²¹⁾의 0.020~0.040 mm 두께의 MC필름의 투습도가 463.19 g/m²·day였다는 보고와 Martin-Polo 등²²⁾의 0.070 mm 두께의 MC기초필름의 투습도가 254.71 g/m²·day라는 보고, 그리고 Song과 Kim⁹⁾의 0.020 mm 두께를 가진 hydrocolloid 필름(MC필름)의 투습도가 1,635.74 g/m²·day라는 보고에 비하여 낮은 투습도를 나타내었다. 반면, Kanig와 Goodman²³⁾의 연구 결과 MC필름의 0.0254 mm 두께에서는 투습도가 1.12 g/m²·day였으며, 0.0127 mm의 두께에서는 1.24 g/m²·day를 나타내었다는 보고에 비하면 높은 투습도를 나타내었다. 이로서 셀룰로우스필름 내에서도 두께, 조성 및 제조방법에 따라 투습도의 차이가 크게 나타나는 것을 알 수 있었다.

산소투과도 및 산소투과계수

필름의 산소투과도 및 산소투과계수 필름의 산소투과도는 Table 4와 같이 HPMC-15필름은 9,640 cm³/m²·24 hr·atm, HPMC-50필름은 4,210 cm³/m²·24 hr·atm, MC필름 2,619 cm³/m²·24 hr·atm으로 나타나 HPMC 필름보다 MC필름이 산소 투과도가 낮게 나타났으며

Table 4. Oxygen gas transmission rate and oxygen permeability of edible films

| Films ¹⁾ | Thickness (mm) | O ₂ GTR ²⁾ (cm ³ /m ² ·24 hr·atm) | O ₂ P ³⁾ (cm ³ ·cm/cm ² ·sec·cmHg)×10 ¹² |
|---------------------|----------------|---|---|
| HPMC-15 | 0.0975±0.0025 | 9,640±14 ^{a)} | 1,431.01±2.00 ^{a)} |
| CaHPMC-15 | 0.0750±0.0041 | 10,640±75 ^{a)} | 1,309.00±2.20 ^{a)} |
| HPMC-50 | 0.1083±0.0024 | 18,020±600 ^{a)} | 2,881.00±180.00 ^{a)} |
| CaHPMC-50 | 0.1050±0.0050 | 4,210±50 ^{d)} | 673.25±11.30 ^{d)} |
| MC | 0.1223±0.0021 | 2,619±63 ^{a)} | 487.94±19.20 ^{d)} |
| CaMC | 0.0833±0.0024 | 1,942±2 ^{c)} | 249.28±0.30 ^{d)} |
| F-value | | 275.05*** | 262.65*** |

¹⁾See Table 1, footnote 1.

²⁾O₂GTR is oxygen gas transmission rate.

³⁾O₂P is oxygen permeability.

⁴⁾Values are mean±standard deviation of 20 replications. Means not followed by the same letter in the same column differ significantly (p<0.05).

HPMC-15가 HPMC-50필름보다 적게 나타났다. 또한 칼슘의 첨가에 의하여 산소투과도가 감소됨을 알 수 있었다. Fellows²⁰⁾는 25°C, 45% RH에서 0.025~0.200 mm 두께 LDPE필름의 산소투과도가 8,000 mL/m²·24 hr이며, 25°C, 45% RH에서 0.020~0.030 mm 두께의 oriented polypropylene (OPP: 이축연신폴리프로필렌) 필름의 산소 투과도는 1,600~2,000 mL/m²·24 hr로 보고하였는데, 본 실험의 CaMC필름은 1,942 cm³/m²·24 hr·atm의 산소투과도를 나타내어, OPP필름과 비슷한 산소투과도를 나타내었다. 또한 CaHPMC-50, MC, CaMC필름은 LDPE필름보다 낮은 산소투과도를 나타내어 산패되기 쉬운 식품에의 적용이 가능할 것으로 보인다.

필름의 산소투과계수는 Table 4의 결과에서와 같이 MC필름이 HPMC필름보다 낮은 산소 투과계수를 나타내었으며, 칼슘의 첨가에 의하여 유의적으로 산소 투과계수를 낮출 수 있었다. 이는 MC와 HPMC에 2.4% (dry basis, w/w)의 칼슘 첨가와 가열로 인하여 중성인 MC와 HPMC에 전하효과를 부여하여 칼슘과 MC 및 HPMC와의 결합으로 필름의 결합력이 강화됨으로 가스확산에 의한 산소투과를 감소시킨 것으로 사료된다.

이산화탄소투과도 및 이산화탄소투과계수

필름의 이산화탄소투과도는 Table 5와 같다. HPMC-15와 MC필름은 이산화탄소 투과 과다로 측정이 불가능하였다. 그러나 칼슘 첨가에 의하여 이산화탄소투과를 낮출 수 있었다. 또한 HPMC필름을 비교해보면 HPMC-15필름이 HPMC-50필름보다 이산화탄소투과성이 큰 것을 알 수 있었다. Fellows²⁰⁾는 25°C, 0% RH에서 0.020~0.030 mm 두께 OPP필름의 이산화탄소투과도 3,250 mL/m²·24 hr보다는 높은 이산화탄소투과도를 나타내었으며, 25°C, 45% RH에서 0.025~0.200 mm 두께 LDPE필름의 이산화탄소투과도는 40,000 mL/m²·24 hr로 본 실험의 CaHPMC-50 필름과 비슷하게 나타난 것으로 보아 본 실험에 사용된 필름은 LDPE필름 정도의 이산화탄소 투과시킴을 알 수 있었다.

Table 5에서 보듯이 이산화탄소투과계수는 CaHPMC-50, CaHPMC-15, HPMC-50, CaMC 필름의 순서로 높게 나타나 칼슘 첨가에 의하여 이산화탄소투과계수가 감소하였다. 그러므로 본 실험에서 칼슘을 첨가한 필름용액은 가열에 의하여 산소와 물 사이의 수소결합이 불안정하여 칼슘과 결합하거나 MC치환기 부분의 micelle에 칼슘이 작용하여 치밀한 조직을 형성한 것

Table 5. Carbon dioxide gas transmission rate and carbon dioxide permeability of edible films

| Films ¹⁾ | Thickness (mm) | CO ₂ ·GTR ²⁾ (cc/m ² ·24 hr·atm) | CO ₂ P ³⁾ (cm/cm ² ·s·cmHg)×10 ¹² | P ratio (CO ₂ /O ₂) |
|---------------------|----------------|---|---|--|
| CaHPMC -15 | 0.102±0.003 | 54,300 | 9,113.62 | 5.77 |
| HPMC-50 | 0.087±0.002 | 54,400 | 8,306.44 | 2.84 |
| CaHPMC-50 | 0.052±0.003 | 45,600 | 3,333.54 | 4.95 |
| CaMC | 0.088±0.002 | 55,400 | 744.61 | 2.99 |

¹⁾See Table 1, footnote 1.

²⁾CO₂GTR is carbon dioxide gas transmission rate.

³⁾CO₂P is carbon dioxide permeability.



Fig. 1. Scanning electron micrographs of edible films. a: HPMC-15, b: CaHPMC-15, c: HPMC-50, d: CaHPMC-50, e: MC, and f: CaMC. Micrographs were taken at 45o angle to the film surface.

으로 사료된다. 또한 이산화탄소와 산소 투과계수의 비는 2.84~5.77로, Park⁽²⁾의 연구에서 MC필름 31.6, HPC필름 40.6, 지질을 첨가하여 제조한 HPC/lipid (Myvacet 700TM)필름 23.7에 비하여 낮게 나타났다.

주사전자현미경 관찰

6가지 필름 모두 10,000배 확대시 0.025 mm정도 두께의 필름은 균일한 표면 때문에 각각의 필름의 특징이 나타나지 않았다. 이는 Vojdani와 Torres⁽⁶⁾의 연구결과 MC필름과 HPMC필름은 표면이 동질성을 갖고 균일하며 10,000배 확대하였을 때 필름의 손상이 없었다는 보고와 일치하였다. 그러므로 필름의 두께를 0.050 mm로 두껍게 제조하여 촬영하였을 경우 Fig. 1에서 보듯이 필름 표면에 약간의 물결 무늬가 형성되었다. 이는 Donhowe와 Fennema⁽¹⁰⁾의 0.051 mm 두께 EC필름은 건조되는 동안 잔물결(ripple)을 형성하였다는 보고와 같이 수분의 건조과정에서 필름의 외부와 내부 polymer사이의 수분증발 시간의 차이로 인하여 물결무늬가 형성된 것으로 보인다. 또한 HPMC필름보다는 MC필름이 물결무늬가 더 많았으며, HPMC필름은 칼슘의 첨가에 의한 차이를 나타내지 않았으나 MC필름은 칼슘을 첨가한 필름의 표면이 더욱 균일하게 나타나 칼슘의 첨가가 필름의 형성에 도움을 주는 것으로 나타났다.

요 약

Methylcellulose (MC), hydroxypropylmethylcellulose-15

(HPMC-15)와 hydroxypropyl-methylcellulose-50 (HPMC-50)필름과 이에 칼슘을 첨가한 식용필름을 제조하여 이화학적 특성을 비교 연구하였다. 제조된 필름은 모두 2.38~3.55의 운도를 나타내며, 백색의 투명한 필름을 형성하였다. 인장강도는 MC필름이 HPMC필름보다 높았으며, 칼슘의 첨가에 의하여 증가하였고, 신장율은 HPMC-15와 이에 칼슘을 첨가한 필름군만 유의적으로 낮았다. 용해도는 HPMC의 점도의 증가에 따라 감소하였으며, MC필름과 HPMC-15필름 사이에는 유의적인 차이를 나타내지 않았고 칼슘의 첨가에 의하여 영향을 나타내지 않았다. 칼슘첨가에 의하여 투습도는 유의적인 차이를 나타내지 않았으며, MC필름이 HPMC-50 필름보다 낮았고, HPMC필름은 점도의 증가에 따라 증가하였다. 가스투과도는 MC필름이 HPMC필름보다 적었으며, 칼슘 첨가로 이산화탄소와 산소의 투과계수의 비가 낮게 측정되었다. 주사현미경으로 표면형상을 관찰한 결과 칼슘을 첨가한 MC필름이 더욱 균일한 표면형상을 나타냄을 알 수 있었다. 이상의 결과로서 HPMC와 MC필름은 Ca를 첨가함으로써 제조방법의 차이는 없었으나 인장강도가 증가하고 균일한 표면형상을 나타내어 HPMC와 MC필름보다 내구성이 있는 필름을 제조할 수 있었다.

문 헌

1. Kester, J.J. and Fennema, O.: Edible films and coatings: a review. *Food Technol.*, 40(12), 47-59 (1988)
2. Kamper, S.L. and Fennema, O.: Use of an edible film to

- maintain water vapor gradients in food. *J. Food Sci.*, **50**, 382-384 (1985)
3. Kamper, S.L. and Fennema, O.: Water vapor permeability of edible bilayer films. *J. Food Sci.*, **49**, 1478-1481, 1485 (1984)
 4. Ukai, N.Y., Ishibachi, S., Tsutsumi, T. and Marakami, K.: Preservation of agricultural products. *U.S. Patent*, **3**, 997,674 (1976)
 5. Gennadios, A. and Weller, C.L.: Edible films and coatings from wheat and corn proteins. *Food Technol.*, **44**(10), 63-69 (1990)
 6. Fennema, O.R. and Kamper, S.L.: Edible film barrier resistant to water vapor transfer. *International Patent*, WO 87/03453 (1987)
 7. Ang, J.F.: Reduction of fat in fried batter coatings with powdered cellulose. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **70**(6), 619-622 (1993)
 8. Paist, D.W.: Cellulosics. Reinhold Pub. Corp., NY, U.S.A. (1958)
 9. Song, T.H. and Kim, C.J.: Preparation of cellulose-based edible film and its physical characteristics (in Korean). *Korean J. Food Sci. Technol.* **28**(1), 1-7 (1996)
 10. A.S.T.M.: Standard method of test for haze and luminous transmittance of transparent plastics., D 1003-61. Annual Book of American Society for Testing and Materials Standards, p. 381-387 (1973)
 11. Korean Standards Association: Polyethylene films for agriculture (in Korean). KS M 3503 (1986)
 12. Tsuzuki, T.: Enzyme modified films. *U.S. Patent*, 3,529, 530 (1970) [Edible Coatings and Soluble Packaging, Daniels, L. (ed.), Noyes Data Corporation, Park Ridge, NJ, U.S.A., p. 30-38 (1973)]
 13. Korean Standards Association: Testing method for water vapor transmission rate of flexible barrier materials (in Korean). KS M 7127 (1989)
 14. Korean Standards Association: Testing method for gas transmission rate through plastic film and sheeting (in Korean). KS M 3502 (1990)
 15. A.S.T.M.: Standard method of test for oxygen gas transmission rate through plastic film and sheeting using a coulometric sensor., D 3985-81. Annual Book of American Society for Testing and Materials Standards, p.385-392 (1981)
 16. SAS Institute Inc.: *SAS User's Guide: Statistics*, 5 ed., SAS Institute Inc., Cary, NC, U.S.A. (1985)
 17. Korea Design and Packaging Center: Plastic film and sheeting (in Korean). *Po-Jang-Ki-Sul-Pyun-Ram*. Korea Design and Packaging Center, p.628 (1989)
 18. Donhowe, I.G. and Fennema, O.: The effects of solution composition and drying temperature on crystallinity, permeability and mechanical properties of methylcellulose films. *J. Food Process. Preserv.*, **17**, 231-246 (1993)
 19. Molyneux, P.: The interaction between the chemistry of aqueous polymer solutions and their application technology. In *Chemistry and Technology of Water-Soluble Polymers*. Finch, C.A. Plenum Press, NY, U.S.A., p. 10,14 (1983)
 20. Kim, Y.H., Park, Y.J., Kim, D.M. and Kim, K.H.: Functional properties of cellulose-based films (in Korean). *Korean J. Food Sci. Technol.*, **26**(2), 133-137 (1994)
 21. Debeaufort, F. and Voilley, A.: Aroma compound and water vapor permeability of edible films and polymeric packagings. *J. Agric. Food Chem.*, **42**, 2871-2875 (1994)
 22. Martin-Polo, M., Mauguin, C. and Voilley, A.: Hydrophobic films and their efficiency against moisture transfer.1. Influence of the film preparation technique. *J. Agric. Food Chem.*, **40**, 407-412 (1992)
 23. Kanig, J.L. and Goodman, H.: Evaluative procedures for film-forming material used in pharmaceutical applications. *J. Pharm. Sci.*, **51**(1), 77-83 (1962)
 24. Fellows, P.: *Food Processing Technology Principles and Practice*, Ellis Horwood Ltd., Chichester, England, p. 432-433 (1988)
 25. Park, H.J.: Edible coatings for fruits and vegetables: determination of gas diffusivities, prediction of internal gas composition and effects of the coating on shelf life, *Ph D. thesis*, Georgia Univ., Athens, GA, U.S.A. (1991)
 26. Vojdani, F. and Torres, J.A.: Potassium sorbate permeability of polysaccharide films, chitosan, methylcellulose and hydroxypropylmethylcellulose. *J. Food Proc. Preserv.*, **12**, 33-48 (1989)

(1998년 8월 19일 접수)