

다시마 Alginate의 추출조건이 alginate 필름의 성질에 미치는 영향

유병진 · 심재만 · 장미화
강릉대학교 식품과학과

Effects of extracting conditions on film properties of seatangle alginate

Byeong-Jin YOU, Jae-Man SHIM, Mi-Hwa CHANG

Department of Food Science, Kangnung National University, Kangnung 210-702, Korea

The extracting conditions of alginates from sea tangle were evaluated by measuring water vapor permeability (WVP) and tensile properties of alginate film to obtain basic data of making an edible and biodegradable film. The alginates were extracted with 1%, 3% and 5% sodium carbonate (Na_2CO_3) for 1, 3, 5 and 10 hours, and the alginate film was made with various plasticizers. The higher concentration of Na_2CO_3 solution showed the lower viscosity and polymerization degree of alginate and the film prepared with alginates having low viscosity showed the higher WVP. The extracting hours had little effect on the WVP and the elongation of alginate film, but the polymerization degree of alginates directly affected the tensile strength of the film. The addition of sorbitol and polyethylene glycol as a plasticizer lowered the WVPs and the elongation of alginate film.

Key words: alginate film, tensile strength, elongation, polymerization degree

서 론

식품산업에 이용되는 alginate는 주로 Na, K, NH_4^+ -Ca 및 Na-Ca염 형태인데 이들 수용성 alginate는 분자량, Ca함량, 입자 형태 (구형 또는 섬유상), 입자크기, M (mannuronic acid)/G (guluronic acid)비등에 따라 다양한 물성을 나타낸다 (Haug, 1961a ; 1961b). 또한 다시마로부터 추출한 alginate는 추출조건에 따라 물리화학적 성질의 변화에 큰 영향을 미치며, You등 (1997, 1998)에 의하면 alginate 추출용매인 Na_2CO_3 용액의 농도가 높을수록, 추출시간이 길어질수록 alginate의 겔보기 점도, 고유점도, 임계농도, 분자 중합도, bile acids 및 금속이온과의 결합 능은 감소한다고 하였다. 또한 alginate가 금속이온과 결합하는 반응기구는 alginate의 구성성분인 uronic acid의 carboxyl group 사이를 금속이온이 결합하여 3차원적 가교결합의 gel을 형성하기 때문 (Grant et al, 1973)으로 알려져 있다. Alginate의 이러한 성질을 이용하여 Draget등 (1989)은 미생물 배지의 응고 제인 agar를 대체 할 수 있는 gelling agents로써 가능성에 대해 연구하였고, 또한 필름 제조 (Guilbert, 1986) 및 capsule 제조용 (Reineccius, 1991)으로 이용하기 위한 연구도 보고되어 있다.

가식성 필름의 효과는 수증기, 산소, 이산화탄소, 및 향기성분의 이동에 대한 차단성을 보이므로 과일이나 야채의 호흡율을 줄이고 수분의 손실을 줄임으로서 식품의 저장성을 향상시킬 수도 있다 (Park, 1996). 또한 필름에 식품보존료, 항산화제, 색소, 향 등을 첨가하므로 미생물 번식의 억제, 산화억제 및 광선을 차단케하므로써 식품의 저장기간 중 품질을 유지시킬 수 있다 (Kester and Fennema, 1986).

본 연구는 alginate를 생분해성, 혹은 가식성 필름으로 이용하기 위하여 alginate를 추출조건에 따라 제조하고 이 alginate로 제조한 필름의 수증기투과율, 인장강도, 및 신장도 등 물리적 성질에 미치는 필름재료 alginate의 영향에 관하여 검토하였다.

재료 및 방법

재료

1) alginate의 추출

You 등 (1997)의 방법에 따라 alginate를 추출하였으며, 각각 1, 3 및 5%의 Na_2CO_3 용액을 사용하여 60°C에서 각각 1, 3, 5, 및 10 시간 추출하였다.

2) 추출 alginate에 의한 필름의 조제

Alginate 필름은 Fig. 1에 나타난 방법에 따라 제조하였다. 곧, 100 ml의 증류수에 2 g의 alginate를 넣고 하루밤 동안 magnetic stirrer로써 용해하였다. 그리고 100 ml의 증류수에 gluconic- β -lactone 0.57 g와 CaCO_3 0.1 g 및 가소제 0.8 ml를 용해하고 alginate 용액과 혼합한 후 ABS로 코팅된 플라스틱 판에 casting하여 6시간 방치하고 40°C에서 건조시켜 film을 제조하였다.

방법

1) 추출 alginate의 점도와 중합도의 측정

추출된 alginate의 1% 용액을 점도 측정용 용기에 담고 25°C로 유지하면서 회전식 점도계 (Brookfield model 85-150-E)를 사용하여 spindle의 회전수를 10 rpm으로 하여 점도를 측정하였다.

추출조건에 따른 alginate의 환원당은 Somogyi법 (1952)에 따라 측정하였고 전당은 Haug and Larsen (1962)의 방법에 의해 진한 황산으로 가수분해한 뒤 phenol-sulfuric acid (Guisseley, 1987)방법에 따라 정량하였다. 그리고 alginate의 상대적인 중합도는 alginate의 환원당량 (gulucuronic acid mg/g sample)에 대한 alginate의 전당량 (gulucuronic acid mg/g sample)의 비로 나타내었다.

2) 추출 alginate에 의한 필름의 성질

수증기 투과율 : Film의 수증기 투과율은 ASTM (1995a)의 방법을 수정하여 측정하였다. 즉, 흡습제로써 활성 silicagel 대신에

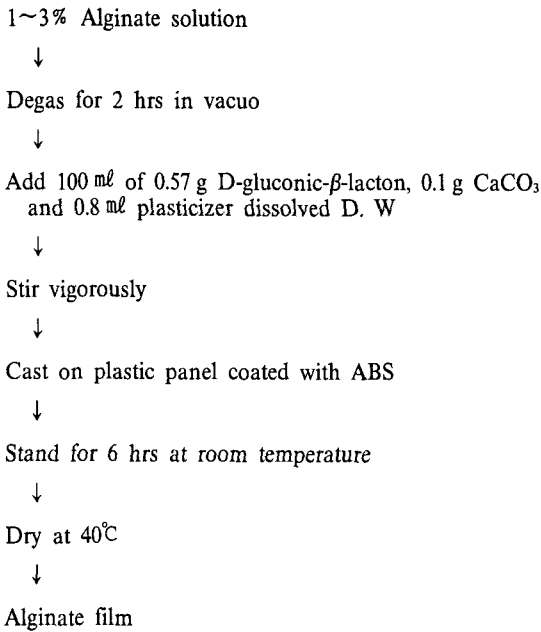


Fig. 1. Procedure for preparation of alginate film.

CaCl₂를 사용하였다. Sample 필름은 30°C, 52% 상대습도의 항온 항습 incubator에서 24시간 동안 방치하여 필름 (필름의 면적, 3.14 cm²)을 수증기 투과 측정용 컵 (지름, 4.3 cm; 깊이, 2.8 cm)에 밀착토록하였다. 다음 일정량의 CaCl₂를 컵용기에 넣고 필름이 밀착된 뚜껑으로 컵을 밀폐시킨 뒤 상대습도 75%와 30°C로 조절된 chamber에 넣어 시간에 따른 컵전체의 무게변화를 측정하였다. 투과율은 시간에 따른 무게 변화량으로써 계산하였다.

인장강도와 신장도 : 인장강도와 신장도는 ASTM (1995b)의 방법에 따라 rheometer (Fudoh, VRN 2010J, Japan)로써 측정하였다. 조제된 필름을 가로 1.5 cm, 세로 3 cm의 크기로 절단하고, 상대습도 75%, 30°C chamber에서 24시간 동안 방치시킨 후 측정하였다.

결과 및 고찰

1. 추출조건별 alginate의 점도와 중합도의 변화

Alginate 추출용매인 Na₂CO₃의 농도와 추출시간에 따른 점도와 중합도의 변화를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 알 수 있듯이 alginate 추출용매인 Na₂CO₃의 농도가 1, 3 및 5%로 증가함에 따라 점도는 각각 190, 80 및 55 cP로 감소하였다. 또한 추출시간이 1, 3, 5 및 10시간으로 길어짐에 따라 점도는 각각 106, 80, 38 및 22 cP로 감소하는 경향을 나타내었다.

Alginate 추출용매인 Na₂CO₃의 농도가 1, 3 및 5%로 증가함에 따라 중합도는 각각 162.03, 117.96 및 74.63으로 감소하였다. 그리고 추출시간에 따른 중합도의 변화에 있어서는 c-1은 109.03이었고 c-3은 117.96으로 큰 변화가 없었으나 c-5와 c-10은 각각 80.62 및 72.64로 추출시간으로 길어짐에 따라 감소하는 경향을 나타내었다.

이와 같이 추출시간과 추출용액의 농도가 증가함에 따라 점도가 감소하는 것은 추출된 alginate의 중합도가 감소하는 결과로 미루어 추출시간과 농도가 증가함에 따라 추출되는 alginate의 가수분해가 왕성하게 일어나므로 저분자의 alginate가 많이 생성되기 때문으로 생각된다.

2. 추출조건이 alginate 필름의 수증기 투과율에 미치는 영향
 농도 1, 3 및 5%의 Na₂CO₃ 용액으로 추출한 alginate로서 필름을 제조했을 때, 가소제의 종류에 따른 수증기 투과율의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 알 수 있는 바와 같이 glycerol 첨가 필름에서 c-1, c-3 및 c-5의 수증기 투과율은 각각 130, 130 및 171 g.mils/m².day.mmHg로 추출용액의 농도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었다. Sorbitol 첨가 필름에서도 마찬가지로 c-1, c-3 및 c-5는 각각 60.95, 56.50 및 75.30 g.mils/m².day.mmHg로 glycerol 첨가 필름과 같은 경향을 보였으며 polyethylene glycol 첨가 필름도 비슷한 경향을 나타내었다. 추출용액인 Na₂CO₃의 농도가 증가함에 따라 수증기 투과율이 증가하는 것은

Table 1. Effects of various extracting conditions on viscosity and polymerization degree of seatangle alginate

Property	Extracting condition							
	Na ₂ CO ₃ concentration (%)			Extracting time (hr)				
	1	3	5	1	3	5	10	
Code number	c-1	c-3	c-5	t-1	t-3	t-5	t-10	
Viscosity (cP)	190	80	55	106	80	38	22	
Polymerization degree	162.03	117.96	74.63	109.03	117.96	80.62	72.64	

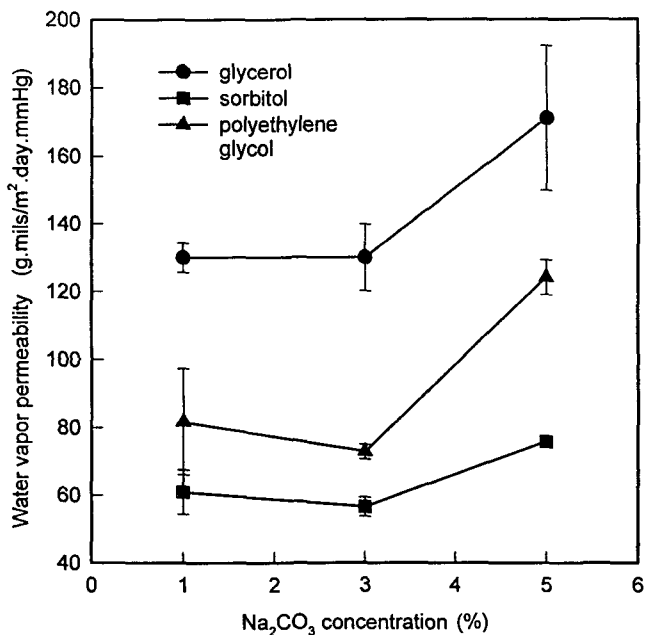


Fig. 2. Effects of plasticizers and Na₂CO₃ concentration on water vapor permeability of alginate films.

Na₂CO₃ 용액의 농도가 증가함에 따라 저분자의 alginate가 많이 생성되므로 이러한 저분자 alginate는 calcium ion에 의한 가교결합의 형성을 감소시키므로 (Grant et al., 1973) 필름을 구성하는 alginate 사이의 공간이 커지기 때문으로 생각된다. 또한 가소제의 종류에 대한 수증기 투과율은 sorbitol 첨가 alginate 필름이 glycerol 첨가 필름보다 훨씬 낮은 것으로 나타났다.

Alginate의 추출시간과 가소제의 종류에 따른 수증기 투과율을 Fig. 3에 나타내었다. t-1, t-3, t-5 및 t-10의 수증기투과율은 glycerol 첨가필름에서 각각 145, 130, 154 및 133 g.mils/m².day.mmHg를 나타내므로서 추출시간의 변화에 영향은 보이지 않았다. Sorbitol 첨가필름에서도 추출시간에 따라 각각 63.75, 56.50, 62.80 및 61.00 g.mils/m².day.mmHg으로 큰 변화를 보이지 않았으며 polyethylene glycol 첨가 필름도 같은 경향을 나타내어 추출시간에 따른 alginate 필름의 수증기투과율은 크게 영향을 받지 않는다는 것을 알 수 있었다.

가소제의 종류에 따른 수증기투과율에 미치는 영향은 Fig. 2에서 알 수 있는 바와 같이 sorbitol 첨가 필름이 glycerol 첨가필름보다 훨씬 낮았다. Mchugh 등 (1994)의 보고에 의하면 유청단백질 필름에서도 sorbitol을 첨가한 것이 glycerol을 첨가한 것보다 수증기 투과율이 낮다고 하였고, 또한 Labuza (1984)는 등온흡수곡선에서 가소제 종류별 친수성은 sobitol이 glycerol보다 크다는 보고로 미루어 볼 때 sorbitol이 glycerol보다 친수성이 크므로 필름에 흡수된 수분의 증발속도가 glycerol 첨가 필름보다 sorbitol 첨가 필름에서 더 낮아지기 때문에 sorbitol 첨가 필름의 수증기 투과율이 glycerol 첨가 필름보다 더 낮게 나타나는 것으로 생각된다.

3. 추출조건이 alginate 필름의 장력성에 미치는 영향

Alginate 추출용액중의 Na₂CO₃ 용액 농도와 가소제의 종류가 인장강도에 미치는 영향을 Fig. 4에 나타내었다. c-1 및 c-3에서 glycerol 첨가필름의 인장강도는 각각 4.46 및 4.39 Mpa로 비슷하였으나 c-5는 1.08 Mpa로 다소 감소하였다. Sorbitol 첨가필름에서도 c-1 및 c-3는 각각 11.60 및 11.74 Mpa로 비슷한 값을 보였고, c-5는 2.35 Mpa로 감소하는 경향을 보였다. Polyethylene glycol 첨가필름에서는 c-1 15.28 Mpa, c-3 25.34 Mpa 및 c-5 22.13 Mpa를 보였다.

추출용액중의 Na₂CO₃ 농도와 가소제의 종류가 신장도에 미치는 영향을 Fig. 5에 나타내었다. Glycerol 첨가필름에서는 c-1, c-3 및 c-5 에서는 각각 22.22, 41.11, 및 41.67%로 농도의 증가에 따라 신장도가 증가하였다. Sorbitol 첨가필름에서는 c-1과 c-3은 각각 28.71, 27.78%로 거의 변화가 없다가 c-5일 때 88.33%로 급격한 증가를 보였다. 그리고 polyethylene glycol 첨가필름에서는 각각 6.67, 5.56 및 2.78%로 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 또한 가소제 종류별 인장강도에 있어서는 polyethylene glycol 첨가필름이 가장 크며, 신장도는 sorbitol 첨가필름이 가장 높다는 것을 알 수 있었다.

이미 Table 1에서 나타낸 바와 같이 추출용액중의 Na₂CO₃의 농도가 증가함에 따라 추출된 alginate의 중합도가 감소하는 것으로 미루어 볼 때, 추출용액의 농도가 증가하면 alginate중에는

분자량이 작은 alginate가 많이 생성되므로 alginate 분자간의 Ca⁺⁺에 의한 가교결합과 분자간의 결합이 감소하므로 (Grant et al., 1973) 필름의 인장강도는 감소하고 신장도는 증가할 것으로 예상하였다. Fig. 5와 6의 결과에서 보듯이 sorbitol 및 glycerol 첨가필름에서는 추출용매의 농도가 증가함에 따라 인장강도는 감소하고 신장도는 다소 증가하여 예측한 것과 비슷하였다. 그러나 polyethylene glycol 첨가필름에서는 신장도는 거의 변화가 없고 인장

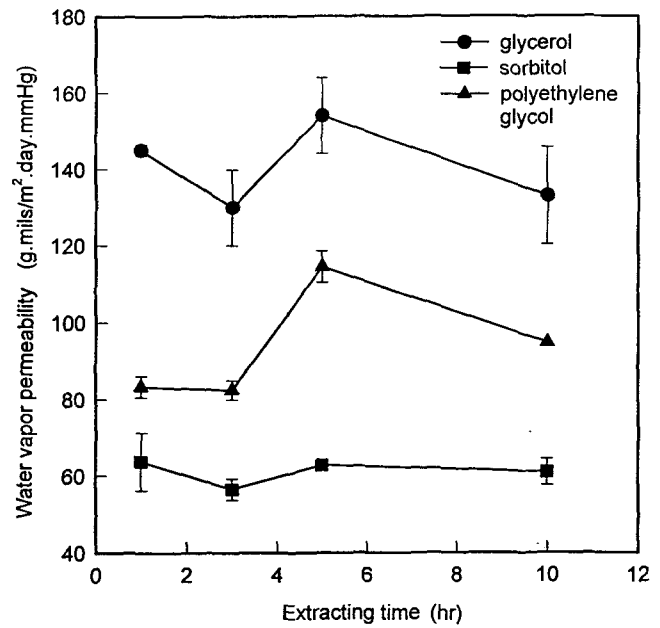


Fig. 3. Effects of plasticizers and extracting time on water vapor permeability of alginate films.

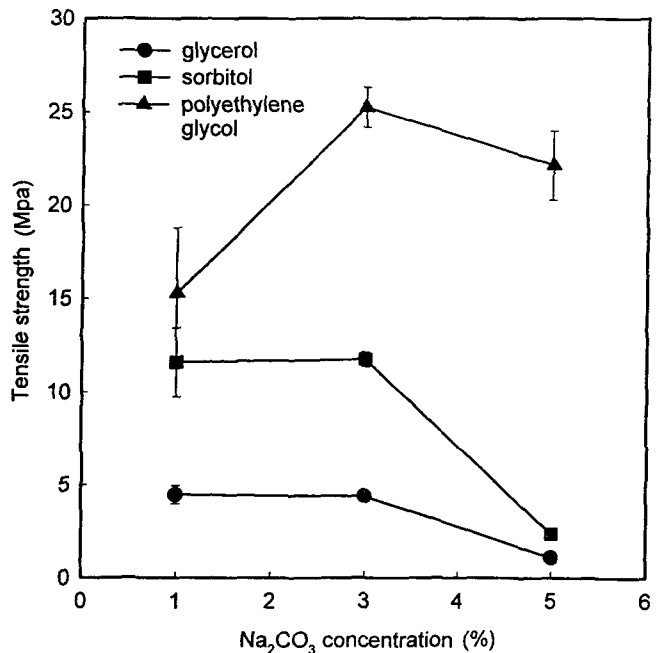


Fig. 4. Effects of plasticizers and Na₂CO₃ Concentration on tensile strength of alginate films.

강도는 증가하는 예측치 못한 결과를 보였다.

Alginate의 추출시간과 가소제의 종류에 따른 인장강도의 변화를 Fig. 6에 나타내었다. Glycerol 첨가필름에서 t-1, t-3, t-5 및 t-10은 각각 2.82, 4.39, 2.87 및 4.28 Mpa로 큰 값의 차이는 없었다. Polyethylene glycol 첨가필름에서는 각각 23.04, 25.24, 18.49, 및 17.83 Mpa로 추출시간의 연장에 따른 일정한 경향을 나타내지는 않았다. Sorbitol 첨가필름에서도 비슷한 경향을 보였다.

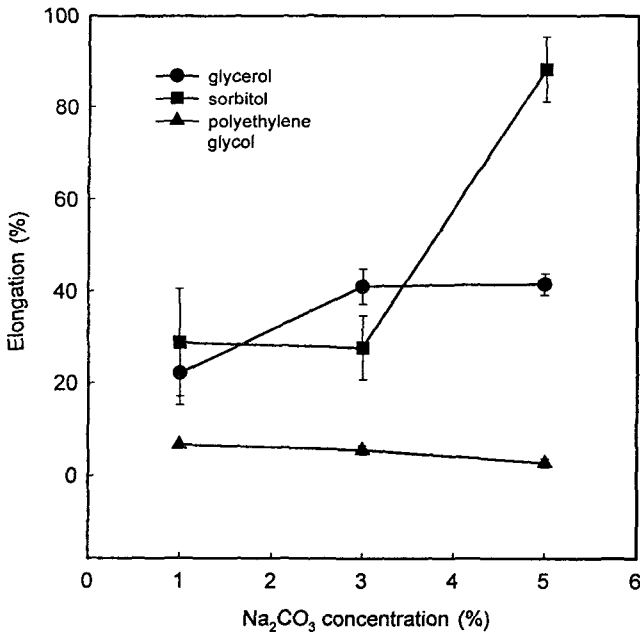


Fig. 5. Effects of plasticizers and Na₂CO₃ concentration on elongation of alginate films.

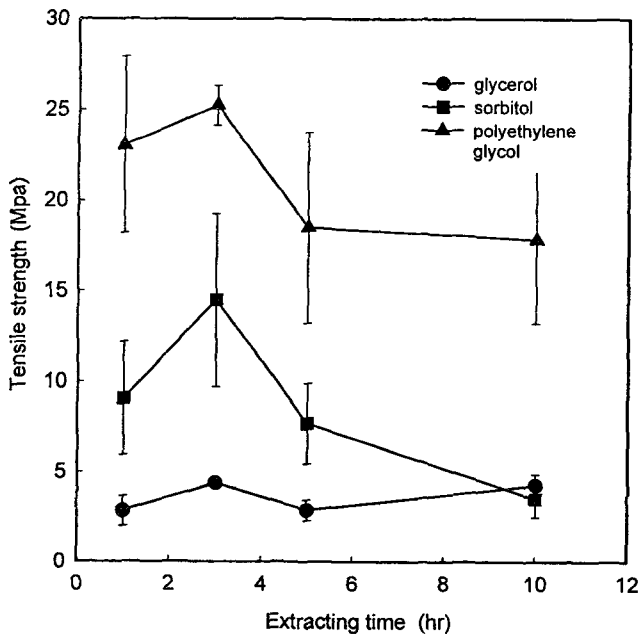


Fig. 6. Effects of plasticizers and extraction time on tensile strength of alginate films.

Alginate 추출시간과 가소제의 종류에 따른 신장도의 변화를 Fig. 7에 나타내었다. Glycerol 첨가필름에서는 t-3시간일 때 41.11%로 가장 높은 값을 보였으며 polyethylene glycol 첨가필름에서는 t-1이 7.78%이었던 것이 추출시간의 연장과 더불어 감소하여 t-10일 때 4.44%를 보였다. Sorbitol 첨가필름에서는 t-3일 때 27.78%로 가장 높은 값을 보이다가 추출시간이 연장됨에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 가소제의 종류가 신장도에 미치는 영향을 본 결과는 glycerol 첨가필름이 가장 높은 신장도를 보였다.

가소제의 종류에 따른 인장강도에 미치는 효과는 polyethylene glycol 첨가필름이 가장 컸으며, 신장도에서는 glycerol 첨가필름이 가장 높은 값을 나타내어 인장강도와 신장도가 상반되는 결과를 보였다. 그러므로 유연성이 큰 필름을 제조할 때에는 가소제로서 glycerol을 첨가하는 것이 좋으며 유연성보다는 인장강도가 큰 필름을 조제할 때에는 polyethylene glycol을 첨가하는 것이 효과적일 것으로 판단된다.

4. Alginate의 중합도와 필름의 인장강도와의 관계

Alginate의 중합도와 필름의 인장강도와의 관계를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에서 알 수 있듯이 glycerol 첨가필름에서 중합도가 72.64, 80.62, 109.03 및 117.96으로 증가함에 따라 필름의 인장강도는 2.82~4.39 Mpa로 큰 변화를 나타내지 않았다. 그러나 sorbitol 첨가필름에서는 중합도가 증가함에 따라 인장강도도 각각 3.53, 7.68, 9.06 및 9.62 Mpa로 증가하였고 polyethylene glycol 첨가필름도 각각 17.83, 18.49, 23.04 및 25.24 Mpa로 증가하였다. 이와 같이 alginate의 중합도가 클수록 필름의 인장강도가 증가하는 것은 alginate 사슬의 길이가 길수록 사슬간의 망상구조가 많이 형성되어 alginate 사슬간의 결합력이 증가 (Haug ; 1961a, 1961b) 하기 때문으로 생각된다. 그러나 alginate 분자량의 크기보다는

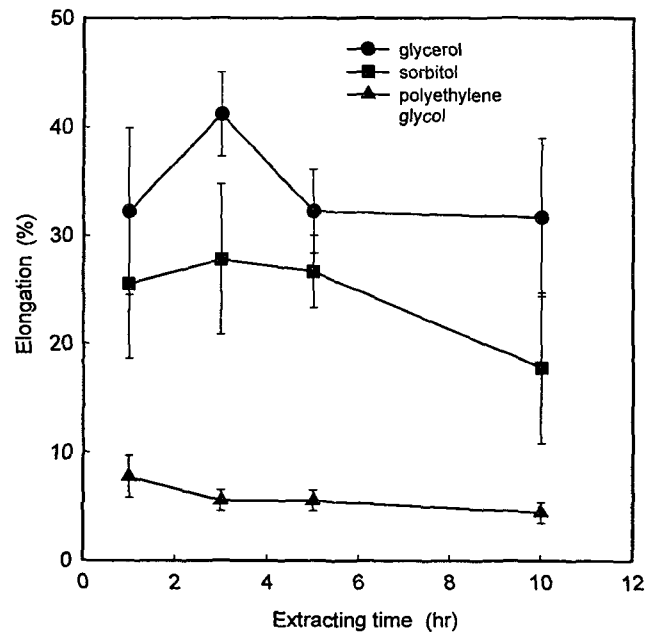


Fig. 7. Effects of plasticizers and extracting time on elongation of alginate films.

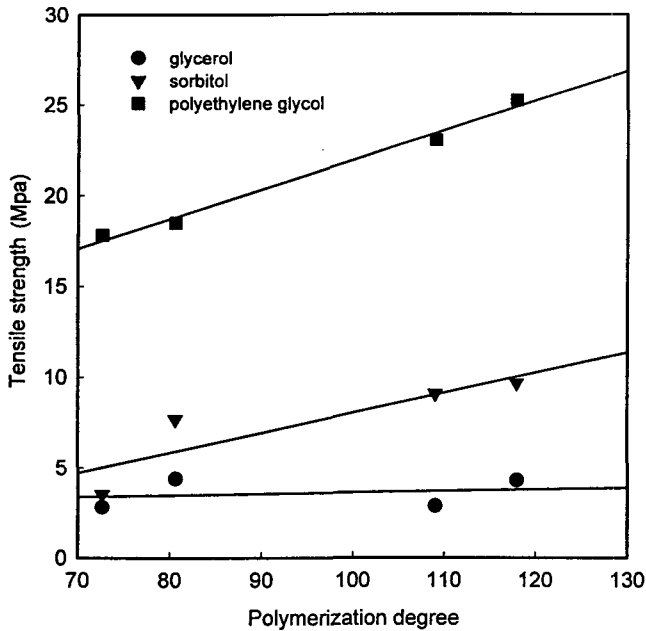


Fig. 8. Relation between polymerization degree of alginate and tensile strength in alginate film.

첨가하는 가소제의 종류가 필름의 인장강도에 미치는 효과가 훨씬 크게 나타났다.

요 약

생분해성이며 가식성 alginate 필름을 가공하기 위하여 추출용액의 Na₂CO₃ 농도와 추출시간을 달리하여 alginate를 추출하고, 동 alginate로 제조한 alginate 필름의 수증기 투과율과 장력성의 변화를 측정하였다.

추출용액중의 Na₂CO₃ 농도의 증가 및 추출시간의 연장과 더불어 alginate의 점도와 중합도는 감소하였다. 저점도 alginate로 만든 alginate 필름은 높은 수증기투과율을 보였다. 가소제로서 사용된 sorbitol과 polyethylene glycol 첨가는 필름의 수증기투과율과 인장강도를 현저히 낮추는 효과를 보였다. Alginate의 추출시간은 alginate 필름의 수증기투과율과 신장성에 미치는 영향이 적었으나 alginate 중합도는 인장강도에 직접적으로 영향을 미쳤다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단지정 강릉대학교 동해안해양생물자원연구센터의 지원에 의한 것입니다.

참 고 문 헌

ASTM. 1995a. Standard test methods for water vapor transmission of materials. E-96-95. In Annual Book of American Standard Testing Methods, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA.

ASTM. 1995b. Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. D882-95a. In Annual Book of American Standard Testing Methods, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA.

Draget, K.I., K. stgaard and O. Smidsr d. 1989. Alginate-based solid media for plant tissue culture. Appl. Microbiol. Biotechnol., 31, 78~84.

Grant, G.T., E.R. Morris, D.A. Rees, P.J.C. Smith and D. Them. 1973. Biological interactions between polysaccharides and divalent cations : The egg-box model. FEBS Lett., 32, 195.

Guilbert, S. 1986. Technology and application of edible protective film, in *Food Packaging and Preservation : Theory and Practice*. M. Mathlouthi (ed), Elsevier Appl. Sci. Publ. Ltd., London. pp. 371~394.

Haug, A. 1961a. Dissociation of alginic acid. Acta. Chem. Scand., 15, 950~952.

Haug, A. 1961b. The affinity of some divalent metals to different types of alginates. Acta. Chem. Scand., 15, 1974~1975.

Haug, A and B. Lasen. 1962. Quantitative determination of uronic acid composition of alginates. Acta Chem. Scand., 16 (8), 1908~1918.

Kester. J.J. and Fennema O.R. 1986. Edible films and coatings : A review. Food Tech., 40 (12), 47-59.

Labuza, T.P. 1984. Moisture Sorption : Practical Aspects of Isotherm Measurements and Use. American Association of Cereal Chemists, St. Paul, MN.

Mchugh, T.H., J-F. Aujard and J.M. Krochta. 1994. Plasticized whey protein edible films : Water vapor permeability properties. J. Food Sci., 59, 410~423.

Reineccius, G.A. 1991. "Carbohydrates for Flavor Encapsulation." Food Technol., 45, 144.

Somogyi, M. 1952. Notes on sugar determination. J. Biol. Chem. 195, 19.

You, B.J., Y.S. Im, I.H. Jeong and K.H. Lee. 1997. Effects of extraction conditions on bile acids binding capacity *in vitro* of alginate extracted from sea tangle (*Laminaria* spp.). J. Kor. Fish. Soc., 30, 31~38 (in Korean).

You, B.J., Y.S. Im, I.H. Jeong and K.H. Lee. 1997. Effects of extraction conditions on the viscosity and binding capacity of metalion of alginate from sea tangle (*Laminaria* spp.). J. Kor. Fish. Soc., 31, 267~271 (in Korean).

1999년 4월 2일 접수

1999년 9월 17일 수리