

분리 대두단백질과 염화칼슘을 첨가하여 제조한 수용성 키토산 필름의 특성

조지미 · 박상규¹ · 이유석 · 이종욱*

전남대학교 식품공학과 및 농업과학기술연구소, 광주 과학기술원 신소재공학과¹

(2003년 2월 17일 접수, 2003년 3월 18일 수리)

수용성 키토산 필름 용액에 분리 대두단백질(SPI)과 CaCl₂의 첨가가 키토산 필름의 물성에 미치는 영향을 알아 보기 위해 이들을 첨가하여 제조한 필름의 색도, puncture strength, 인장강도와 신장률, 수증기투과도를 측정하였다. 필름의 puncture strength는 0.15% CaCl₂를 첨가하여 제조한 키토산 필름이 458.8 g으로 대조구의 174.5 g 보다 약 2.5배 증가된 가장 높은 값을 나타냈다. 인장강도의 경우 대조구가 0.06 MPa인 반면에 0.05% CaCl₂를 첨가한 키토산 필름은 1.58 MPa로 가장 높은 값을 보였고 SPI를 2.5% 첨가한 필름은 0.73 MPa로 나타났다. 필름의 신장률은 대조구가 12.25%인 반면 0.15% CaCl₂를 첨가한 필름은 44.80%로 CaCl₂의 양이 증가함에 따라 커지는 경향을 보였으며, 수증기투과도는 CaCl₂를 첨가한 필름이 SPI를 첨가한 필름보다 더 낮은 값을 보였다.

Key words: 키토산 필름, 분리 대두단백질, calcium chloride

서 론

Chitosan의 제조원료가 되는 chitin은 N-acetyl-D-glucosamine 이 β-(1, 4) 결합한 다당류로 게, 새우 등의 갑각류의 껍질이나 곤충류의 표피, 버섯, 균류의 세포벽 등에 널리 분포되어 있는 천연고분자 물질이다.¹⁾ 키토산의 주요 용도는 폐수처리에서의 응집제나 탈수제와 같은 수처리제였으나 장점과 특성이 밝혀지면서 그 용도는 더욱 넓어지고 고급화되고 있다. 키토산은 키틴과 유사한 무해·무독성, 양이온성, 생체분해성, 상처 치유 촉진성, 흡착성, 보습성, 유화성, 생분해성 등의 유용한 특성을 지니고 있으며, 항균작용, 제산작용, 콜레스테롤 저하작용, 장내 유용세균의 성장 촉진, 항종양활성 등 다양한 분야에서 이용되고 있다.²⁾ 또한 키토산에 대한 연구는 식품분야,³⁾ 의용재료,⁴⁾ 의약품 원료, 산업폐수처리용 응집제,^{5,6)} 섬유제조,⁷⁾ 화장품 소재⁸⁾ 등 각 분야에서의 연구가 활발히 진행되고 있다.

최근 국내의 포장재료 사용현황에 따르면 합성수지의 사용이 약 40%로서 높은 비율을 차지하고 있는데, 폐합성수지는 쉽게 분해되지 않아 환경오염 뿐만 아니라 토양을 황폐화하여 농작물의 생장을 저해하는 등의 여러 문제를 일으키고 있어 이러한 문제를 해결하기 위한 방법으로 환경친화적인 포장재 개발이 절실한 상황이다. 또한 생분해성 고분자 물질의 필요성이 강조되면서 chitosan을 이용한 식용필름과 생분해성 필름의 개발에 관한 연구가 활발하게 이루어져 왔다.^{9,10)} Kim 등¹¹⁾은 키토산 필름은 식품산업에서 요구하고 있는 생분해성, flexibility, 낮은 산소투과도를 동시에 만족시키는 장점을 가지고 있고 가교제나 가소제, 기타 다른 물질 등을 첨가하거나 또는 키토산 유도체

로 변형시킴으로써 더욱 우수한 물성을 갖는 필름제조가 가능해진다고 하였다. Lazaridou와 Biliaderis¹²⁾는 chitosan과 starch, chitosan과 pullulan 혼합 필름의 thermophysical 특성을 조사하였으며, Arvanitoyannis 등¹³⁾은 chitosan과 gelatin 가식성 필름의 기계적 특성 및 가스 및 수증기 투과 특성에 대하여 연구하였다. Begin과 Calsteren¹⁴⁾은 HCl과 formate에 녹여서 제조한 키토산 필름의 생분해성 포장이나 항균제를 포함하는 필름 제조용으로의 사용 가능성을 제시하였으며, Hoagland와 Parris¹⁵⁾는 chitosan/pectin 적층 필름을 개발하였고 Wong 등¹⁶⁾은 chitosan/lipid 필름을 개발하였다. 이처럼 키토산 필름에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있지만 이러한 연구 대부분이 키토산이 물이나 알콜에 잘 용해되지 않고 유기산의 수용액이나 묽은 염산과 같은 무기산에 용해되는 특성 때문에 키토산을 이들 용액에 용해시켜 제조한 필름에 관한 연구일 뿐이고, 물에 잘 용해되는 수용성 키토산 필름의 제조에 관한 연구는 미비한 실정이다.

본 연구에서는 수용성 키토산에 분리대두 단백질과 염화칼슘을 첨가하여 생분해성 필름을 제조하였으며, 분리대두 단백질과 염화칼슘의 첨가가 키토산 필름의 물성에 미치는 영향에 대하여 실험하였다.

재료 및 방법

재료. 수용성 키토산(MW: 2.0×10⁵)은 금호화성(주)에서 구입하였으며, Soy protein isolate (SPI)는 ADM 사의 PRO FAM 981을 사용하였다.

필름의 제조. 수용성 키토산 필름은 증류수 100 ml에 키토산 5 g과 glycerol 2 g을 넣어 용해시킨 후 SPI를 첨가하였다. 이것을 hot plate 상에서 가열 용해시켜 직경 8.5 cm의 petri dish에 필름용액 10 ml를 붓고 45±1°C dry oven에서 24시간

*연락처

Phone: 82-62-530-2142, Fax: 82-62-530-2149
E-mail: corhee@chonnam.ac.kr

Table 1. Color value and total color difference of water soluble chitosan films

Films	Color			
	L	a	b	ΔE
control	12.3 ± 5.3	3.8 ± 2.6	5.7 ^b ± 2.2	79.9 ± 4.4
0.10% CaCl ₂	12.0 ± 3.4	2.8 ± 1.6	2.0 ^c ± 0.6	78.4 ± 3.4
0.15% CaCl ₂	11.2 ± 4.1	3.6 ± 2.6	1.9 ^c ± 0.6	79.3 ± 4.1
SPI 2.5%	14.7 ± 3.0	2.7 ± 1.5	10.0 ^a ± 1.8	76.7 ± 2.8
SPI 5.0%	14.0 ± 4.2	3.9 ± 1.8	9.4 ^a ± 3.0	77.5 ± 3.8

^{a-c}Means with different superscripts in a column are significantly different at $p < 0.01$ by Duncan's multiple range test.

동안 건조하였다. CaCl₂를 첨가한 필름은 증류수에 CaCl₂를 먼저 용해시킨 후 수용성 키토산 필름과 동일한 방법으로 제조하였다.

색도. 필름의 색도는 color and color difference meter (model TC-3600, Tokyo Denshoku CO., LTD)를 사용하여 L 값(lightness), a 값(redness), b 값(yellowness)을 측정하였고 이때 사용된 표준 백색판의 L, a, b 값은 각각 90.2, 1.3, 3.2 이었다. 이들 L, a, b 값으로부터 색차(total color difference; ΔE)를 다음 식에 의하여 계산하였다.

$$\Delta E = [(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{0.5} \quad (1)$$

Puncture strength. 필름의 puncture strength는 직경 8.5 cm인 원형 필름의 중심 5부위와 중심부에서 3 cm 떨어진 양쪽 2 부위를 texture analyzer (TA-XT2, UK)로 3회 반복 측정하였다. 측정 조건은 load cell이 5 kg이고 deformation rate는 10%이며 측정 speed는 1.0 mm/sec로 하였고 probe diameter는 2 mm를 사용하였다.

인장강도 및 신장률. 필름의 인장강도(tensile strength; TS)와 신장률(elongation at break; E)은 texture analyzer를 사용하여 측정하였다. 이 때 필름의 크기는 2.5 cm × 7 cm이었고, 초기 grip 간의 거리는 5 cm이고, cross-head 속도는 500 mm/min으로 조절하였다. 인장강도와 신장률은 각각 다음 식 (2)와 (3)을 이용하여 구하였다.

$$TS = \text{Maximum tensile force} / \text{Cross sectional area} \quad (2)$$

$$\text{Elongation} = \Delta L / L \times 100 \quad (3)$$

식 (2)에서 maximum tensile force는 필름을 잡아 늘릴 때 필름이 절단될 때까지 작용한 가장 큰 힘을 말하며, cross sectional area는 필름의 평균 단면적을 의미한다. 식 (3)에서 ΔL 은 초기 grip 사이의 거리, L은 필름이 절단될 때까지 움직인 grip 간의 거리를 나타낸다.

수증기투과도. 필름의 수증기 투과도는 Rhim¹⁷⁾의 방법을 수정하여 측정하였다. 필름은 50% RH로 조절된 데시케이터에서 25 ± 2°C에서 48시간 보관 후 실험에 사용하였다. 이 때 투습컵은 공기 누출을 방지하기 위해 고무 O-ring을 장착하였으며, 외경이 2.4 cm, 내경이 1.7 cm, 깊이가 7.0 cm로 투습컵 내부에 증류수를 넣고 이를 필름으로 덮은 후, 용기와 같은 직경을 가진 뚜껑을 덮은 후 용기 내 수증기가 직경 1.7 cm의 원형 필름층을 통해서만 외부로 이동하도록 하였다.

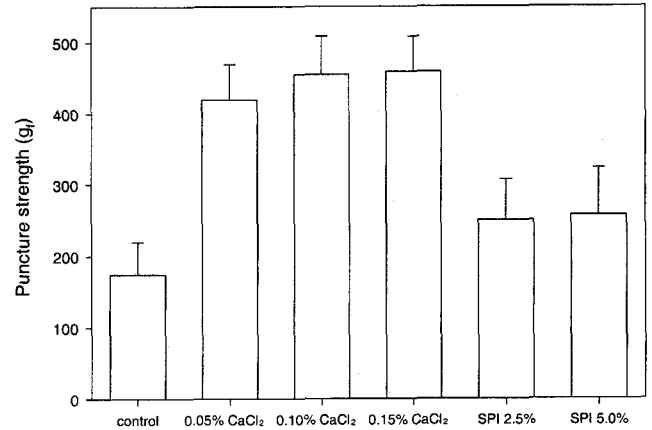


Fig. 1. Puncture strength of water soluble chitosan films.

결과 및 고찰

색도. 분리대두 단백질(SPI)과 CaCl₂를 첨가하여 제조한 수용성 키토산 필름은 진한 갈색의 반투명한 필름이 만들어졌으며, 색도를 측정된 결과는 Table 1과 같다. 필름의 ΔE 는 필름 간에 유의적인 차이가 없었으나 SPI를 2.5%, 5.0% 첨가한 키토산 필름의 b 값이 각각 10.0, 9.4로 다른 필름과 비교하였을 때 유의적으로 높은 값을 나타내었는데, 이러한 결과는 첨가한 SPI 고유의 황색 때문일 것으로 사료되었다.

Puncture strength. 수용성 키토산 필름의 puncture strength는 Fig. 1에 나타난 바와 같이 CaCl₂ 양이 증가함에 따라 대조구에 비해 크게 증가하는 경향을 보였으며, SPI를 첨가하여 제조한 키토산 필름은 CaCl₂를 첨가한 필름보다는 puncture strength가 낮지만 대조구 보다는 높은 값을 나타내었다. 특히 0.15% CaCl₂를 첨가하여 제조한 키토산 필름의 puncture strength가 458.8 g로 대조구의 174.5 g보다 약 2.5배 증가된 가장 높은 값을 나타내었으며, SPI를 5% 첨가한 키토산 필름은 256.9 g로 나타났다. 이러한 결과로 수용성 키토산 필름을 제조할 때, CaCl₂나 SPI를 첨가하여 키토산 필름의 물리적 강도를 향상시킬 수 있음을 확인하였다.

인장강도 및 신장률. 수용성 키토산 필름 용액에 SPI와 CaCl₂를 첨가하여 제조한 필름의 인장강도는 Fig. 2와 같다. 각 필름의 두께는 0.07 ± 0.01 mm인 것을 사용하였으며 인장강도의 경우 puncture strength와 대조적으로 CaCl₂의 양이 증가함에 따라 대조구에 비해 크게 감소하는 경향을 보였고, SPI를

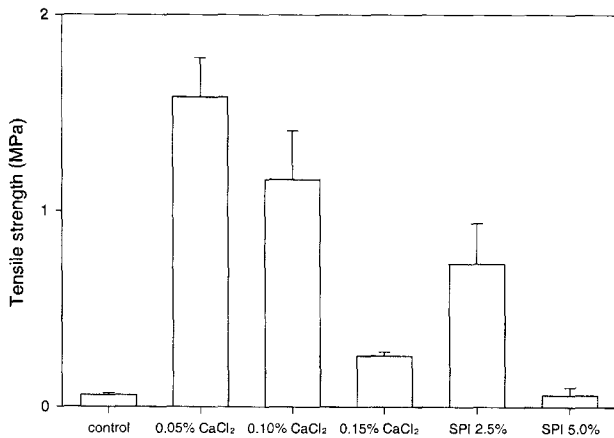


Fig. 2. Tensile strength of water soluble chitosan films.

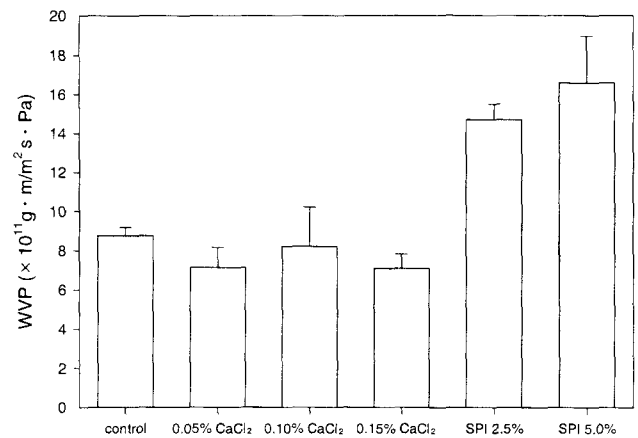


Fig. 4. Water vapor permeability of water soluble chitosan films.

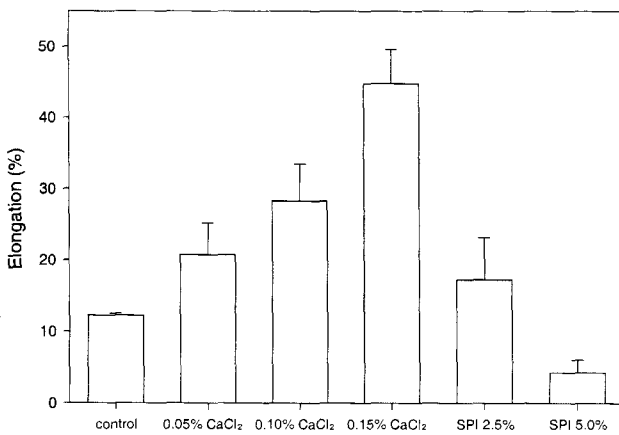


Fig. 3. Elongation of water soluble chitosan films.

첨가한 필름의 경우에도 SPI를 2.5% 첨가한 필름이 5% 첨가한 것보다 높게 나타났다. 0.05% CaCl₂를 첨가하여 제조한 키토산 필름의 인장강도가 1.58 MPa로 가장 높았으며, 대조구 필름의 인장강도(0.06 MPa)보다 약 25배 이상 높은 값을 나타내었다. SPI를 2.5%, 5% 첨가한 필름의 인장강도는 각각 0.73, 0.06 MPa로 첨가 비율을 증가시킬수록 강도는 낮게 나타났다. Park 등¹⁸⁾은 키토산 필름의 인장강도는 3.2 MPa이었으며 κ-카라기난과 키토산 혼합필름의 인장강도는 21 MPa로 필름의 인장강도를 높일 수 있었다고 보고하였다. Ko와 Cho¹⁹⁾는 키토산이 생체적합성, 향미생물, 생분해성 등의 우수한 기능을 가지고 있지만 기계적인 성질은 결함을 가지고 있어 다른 고분자와의 혼합물은 키토산의 우수한 기능을 보유하면서 이들로부터 형성된 필름의 기계적 성질을 보완할 수 있다고 하였다.

수용성 키토산 필름의 신장률을 측정된 결과는 Fig. 3에 나타내었다. 필름의 신장률은 CaCl₂의 양이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였으며, 그 중 0.15% CaCl₂를 첨가하여 제조한 키토산 필름의 신장률이 44.80%로 가장 높았고 SPI를 2.5% 첨가하여 제조한 필름은 17.27%로 대조구의 12.25% 보다 높았지만 SPI를 5% 첨가한 필름은 4.26%로 오히려 대조구보다 신장률이 떨어짐을 알 수 있었다. Park 등¹⁸⁾은 키토산 필름의 신장률은 84.2% 였지만 κ-카라기난과 키토산 혼합필름의 신장

률은 2.4%로 크게 감소하였다고 하였다. Cho 등²⁰⁾은 키토산 필름의 신장률은 두께를 증가시킬수록 감소하는 경향을 보였다고 하였다. 또한 Rhim 등²¹⁾은 키토산 필름의 신장률이 현재 포장재료로 많이 쓰이고 있는 HDPE, LDPE 필름보다 낮은 값을 나타내지만 키토산 필름의 기계적 특성인 인장강도와 신장률은 포장재료로서 이용 가능성이 높다고 보고하였다.

따라서 본 실험에서는 수용성 키토산 필름용액에 염화칼슘과 SPI를 첨가함으로써 수용성 키토산 단독 필름 보다 필름의 기계적, 물리적 특성을 향상시킬 수 있을 것으로 사료되었다.

수증기투과도. 수용성 키토산 필름과 SPI와 CaCl₂를 첨가하여 제조한 필름의 수증기투과도를 비교한 것은 Fig. 4와 같다. 0.15% CaCl₂를 첨가한 필름이 $7.11 \times 10^{-11} \text{ g} \cdot \text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 로 수분 차단력이 가장 우수하였고, SPI를 5% 첨가한 필름은 $16.58 \times 10^{-11} \text{ g} \cdot \text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 로 대조구($8.76 \times 10^{-11} \text{ g} \cdot \text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$)보다 오히려 2배 이상 수분 차단력이 떨어지는 것으로 나타났다. 대두 단백질 필름은 극성 아미노산의 함량이 높아 친수성을 나타내고 있어 수증기투과도가 높은 단점을 보여주는 것으로 사료되었다.²²⁾ Park 등¹⁸⁾은 키토산 필름과 κ-카라기난과 키토산 혼합필름의 수증기투과도는 각각 3.36×10^{-10} , $1.31 \times 10^{-10} \text{ ng} \cdot \text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 로 혼합필름의 수증기 투과도가 감소하는 경향을 보였다고 하였다. Park 등²³⁾은 가소제로 glycerol의 양을 달리하여 제조한 키토산 필름의 수증기투과도는 glycerol의 양을 2g에서 10g으로 증가시킬수록 각각 $0.60 \text{ ng} \cdot \text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 에서 $1.17 \text{ ng} \cdot \text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 로 증가하였다고 하였다. 본 실험에서는 CaCl₂의 첨가로 수용성 키토산 필름의 수분 차단력을 보완할 수 있을 것으로 사료되었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 지정 목포대학교 식품산업기술 연구센터(RRC-FRC)의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Kim, D. H., Lee, C., Kim, K. O. and Lee, Y. C. (1999)

- Physicochemical and sensory properties of water soluble chitosan. *Korean J. Food Sci. Technol.* **31**, 83-90.
2. Shin, Y. S. and Min, K. H. (1997) Chitin/Chitosan: Antimicrobial properties and applications. *Polymer Sci. Technol.* **8**, 591-595.
 3. Chun, K. H., Kim, B. Y., Son, T. I. and Hahm, Y. T. (1997) The extension of Tofu shelf-life with water-soluble degraded chitosan as immersion solution. *Korean J. Food Sci. Technol.* **29**, 476-481.
 4. Rhee, S. J., Park, Y. J., Lee, S. J. and Chung, C. P. (1997) Fabrication and characterization of flurbiprofen loaded chitosan beads for periodontal regeneration. *J. Korean. Pharm. Sci.* **27**, 71-77.
 5. Kim, Y. B. and Ahn, B. J. (1994) Removal of SS, COD, BOD, TKN, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ and heavy metal ions in the leather process wastewater by chitosan and its derivatives. *J. Korean Soc. Environ. Eng.* **16**, 299-308.
 6. Bae, B. U., Kim, Y. I., Kim, H. Y. and Lim, B. S. (1999) Improvement of coagulation efficiency for high turbidity water using the natural polyelectrolytes chitosan. *J. Korean Soc. Environ. Eng.* **21**, 653-660.
 7. Kim, U. B., Im, S. S., Kim, J. H. and Hudson, S. M. (1990) Properties of chitosan acetate film and fibers. *J. Korean Fiber Soc.* **27**, 57-64.
 8. Kim, S. K. and Jeon, Y. J. (1997) Chitin and chitosan as materials of functional cosmetics. *Korean J. Chitin Chitosan* **2**, 5-13.
 9. Yi, J. H., Kim, I. H., Choe, C. H., Seo, Y. B. and Song, K. B. (1998) Chitosan-coated packaging papers for storage of agricultural products. *Agri. Chem. Biotechnol.* **41**, 442-446.
 10. Son, B. Y., Park, S. M., Kim, H. S. and Lee, K. K. (1999) A study on the properties and utilization of chitosan coating (1. Affecting factors on the rheological properties of chitosan film as a coating agent). *J. Korean Fish. Soc.* **32**, 395-398.
 11. Kim, J. J., Kim, M. J. and Jeon, D. W. (1997) Industrial application of chitin/chitosan. *Polymer Sci. Technol.* **8**, 579-590.
 12. Lazaridou, A. and Biliaderis, C. G. (2002) Thermophysical properties of chitosan, chitosan-starch and chitosan-pullulan films near the glass transition. *Carbohydrate Polymers* **48**, 179-190.
 13. Arvanitoyannis, I. S., Nakayama, A. and Aiba, S. (1998) Chitosan and gelatin based edible films: state diagrams, mechanical and permeation properties. *Carbohydrate Polymers* **37**, 371-382.
 14. Bégin, A. and Calsteren, M. R. (1999) Antimicrobial films produced from chitosan. *Int. J. Biol. Macromol.* **26**, 63-67.
 15. Hoagland, P. D. and Parris, N. (1996) Chitosan/pectin laminated films. *J. Agric. Food Chem.* **44**, 1915-1919.
 16. Wong, D. W. S., Gastineau, F. A., Gregorski, K. S., Tillin, S. J. and Pavlath, A. E. (1992) Chitosan-lipid films: Microstructure and surface energy. *J. Agric. Food Chem.* **40**, 540-544.
 17. Rhim, J. W., Wu, Y., Weller, C. L. and Schnepf, M. (1999) Physical characteristics of a composite film of soy protein isolate and propyleneglycol alginate. *J. Food Sci.* **64**, 149-152.
 18. Park, S. Y. and Park, H. J. (1998) Mechanical properties of κ -carrageenan and chitosan film composite. *Korean J. Food Sci. Technol.* **30**, 855-861.
 19. Ko, S. W. and Cho, Y. W. (1997) Chitin (or chitosan) blends and their applications. *Polymer Sci. Technol.* **8**, 538-545.
 20. Cho, J. S., Han, J. J. and Lee, C. H. (1992) Physical properties of chitosan film made from crab shell. *Korean J. Food Sci. Technol.* **24**, 574-580.
 21. Rhim, J. W., Weller, C. L. and Ham, K. S. (1998) Characteristics of chitosan films as affected by the type of solvent acid. *Food Sci. Biotechnol.* **7**, 263-268.
 22. Yang, S. B., Cho, S. Y. and Rhee, C. (1997) Preparation of edible films from soybean meal. *Korean J. Food Sci. Technol.* **29**, 452-459.
 23. Park, H. J., Park, J. W., Song, J. J., Kang, S. K., Vergano, P. J. and Testin, R. F. (1997) Tensile strength, elongation and water vapor permeability of chitosan-based biopolymer film. *Korean J. Chitin Chitosan* **2**, 135-141.

Effect of Soy Protein Isolate and Calcium Chloride on the Properties of Water Soluble Chitosan Film

Ji-Mi Cho, Sang-Kyu Park¹, You-Seok Lee and Chong-Ouk Rhee* (*Department of Food Science and Technology & Institute of Agricultural Science and Technology, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea;* ¹*Department of Materials Science and Engineering, Kwangju Institute of Science and Technology, Gwangju 500-712, Korea*)

Abstract: Color value, total color difference (ΔE), puncture strength (PS), tensile strength (TS), percent elongation (%E) at break values, and water vapor permeability (WVP) were determined for water-soluble chitosan films added with soy protein isolate (SPI) and CaCl_2 . Mechanical and water vapor barrier properties of the chitosan films were affected by SPI and CaCl_2 concentrations. PS value (174.5-458.8 g_f) of the chitosan films increased with increasing concentration of CaCl_2 . TS value of 0.05% CaCl_2 -added chitosan films significantly increased to 1.58 MPa compared to 0.06 MPa of the control. %E values ranged from 12.25 to 44.80% and increased with increasing concentration of CaCl_2 . WVP of CaCl_2 -added films was lower than that of SPI-added films.

Key words: chitosan film, soy protein isolate, calcium chloride

*Corresponding author