KOREAN J. FOOD SCI. TECHNOL. Vol. 35, No. 2, pp. 217~221 (2003)

KOREAN JOURNAL OF
한국식품과학회지
FOOD SCIENCE AND TECHNOLOGY
©The Korean Society of Food Science and Technology

$CaCl_2$의 처리에 의한 알긴산 필름의 물성개선

임종환* · 김지혜 · 김동한[1]
목포대학교 식품공학과, [1]목포대학교 식품영양학과

Modification of Na-Alginate Films by $CaCl_2$ Treatment

Jong-Whan Rhim*, Ji-Hye Kim and Dong Han Kim[1]
Department of Food Engineering, Mokpo National University
[1]Department of Food and Nutrition, Mokpo National University

Effect of direct addition of $CaCl_2$ into sodium alginate film-making solution and immersion of alginate films into $CaCl_2$ solutions on tensile strength (TS), percentage elongation at break (E), water vapor permeability (WVP), and water solubility (WS) of the films were investigated. TS of alginate films prepared by both methods increased. E of $CaCl_2$-added films did not change significantly ($P>0.05$), whereas that of $CaCl_2$-immersion films decreased significantly ($P<0.05$). WVP of films prepared by both methods decreased significantly, but the effect was more significant in the $CaCl_2$-immersion films. Water resistance was not changed in the $CaCl_2$-added films, whreras increased significantly in $CaCl_2$-immersion films ($P<0.05$). Properties of alginate films depend on the concentration of $CaCl_2$ treatments in both methods, and they also depend on treatment time in the immersion method.

Key words: Na-alginate film, property modification, $CaCl_2$ treatment, insolubilization

서 론

최근 난분해성의 플라스틱 폐기물에 의한 환경오염 문제가 심각하게 대두되면서 폐기 후 토양 중의 미생물에 의해 분해되는 환경친화성의 포장재에 대한 관심이 높아지고 있으며, 특히 식품포장분야에서는 새로운 개념의 포장재로서 생분해성 필름에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있다[1-3]. 생분해성 필름의 소재로는 탄수화물, 단백질, 유지 등이 단독 또는 복합적으로 사용되고 있는데, 탄수화물로는 전분이나 셀룰로오스 및 이들의 유도체, 펙틴, 알긴산, 카라기난, 키토산 등이 주로 사용되고 있다. 이 중 알긴산은 미역, 감태 등의 갈조류의 세포막을 구성하는 주성분으로 β-1,4-D-mannuronic acid와 β-1,4-L-gluronic acid가 block copolymer의 형태로 결합된 hetero-polysaccharide로서 점조성이 높아 식품, 섬유, 의약품 등의 분야에 널리 사용되고 있다[4]. 이외에도 알긴산은 물에 쉽게 용해되고 무독성일 뿐만 아니라 겔 또는 필름형성능이 높아 생분해성 필름이나 가식성 코팅제로 개발이 기대된다[5,6]. 반면에 알긴산 필름은 대부분의 생고분자 필름과 마찬가지로 친수성을 가지므로 수분에 대한 저항성이 낮으며, 알긴산은 산성 조건에서는 침전되므로 사용이 제한되고 있다[4]. 알긴산의 물성을 개선하기 위하여 여러 가지 방법이 시도되었는데, 이 중 알긴산을 화학적으로 변형시킨 propylene glycol alginate(PGA)는 식품분야에서 유일하게 사용되고 있는 알긴산 유도체이다. PGA는 알긴산 uronic acid의 카르복실기와 propylene oxide 사이의 부분적인 에스테르 결합에 의해 제조하며, 산성 조건에서도 안정한 에멀션을 형성하여 드레싱이나 과실음료나 주스에 사용되고 있다[4]. 또한 PGA의 단백질과의 가교결합 형성능을 이용하여 단백질 필름의 물성을 증진시키기 위하여 PGA를 첨가하기도 한다[7-9]. 이외에 알긴산은 칼슘과 같은 다가이온에 의해 가교결합이 형성되어 겔강도가 증가하는 성질이 알려져 있는데[10], 이를 이용하여 식품가공분야에서는 artificial berry나 기타 재조합식품을 제조하는데 사용하고 있으며[4], 생물산업분야에서는 세포나 효소의 고정화용 bead를 제조하는데 사용하고 있다[11]. 그런데 칼슘이온과 알긴산 사이의 반응은 즉각적으로 일어나기 때문에 알긴산 필름의 제조시에 어느 한도 이상의 칼슘염을 첨가하면 즉각적으로 겔을 형성하여 casting을 할 수 없어 필름의 제조가 불가능하다. Draget 등[12]은 균일한 알긴산 겔을 만들기 위해 칼슘이온을 서서히 방출시키는 방법을 제안하였으며, Kaletune 등[13]은 젖산칼슘용액에 알긴산 겔을 침지시켜 겔의 강도를 증가시키는 방법에 관해 보고하였다. 이를 이용하여 Pavlath 등[14]은 알긴산 필름을 다가이온의 염용액에 침지시켜 필름을 제조하였으며, 이렇게 제조된 알긴산 필름의 수분에 대한 저항성이 크게 증가하였음을 보고하였다. 이러한 수분 저항성이 증가된 필름

*Corresponding author : Jong-Whan Rhim, Department of Food Engineering, Mokpo National University, Chungkye, Muan, Chonnam 534-729, Korea
Tel: 82-61-450-2423
Fax: 82-61-454-1521
E-mail: jwrhim@mokpo.ac.kr

은 수증기 함량이 높은 조건이나 수분함량이 높은 식품의 포장에 효과적으로 사용될 수 있으므로 $CaCl_2$의 처리효과 및 처리방법에 대한 보다 자세한 연구가 이루어져야 한다.

따라서 본 연구에서는 알긴산 필름의 물성을 증진시키기 위하여 $CaCl_2$를 필름용액에 직접 첨가하는 방법과 일단 필름을 제조한 후 필름을 $CaCl_2$용액에 침지하여 처리하는 두 가지 방법을 사용하여 알긴산 필름을 제조하고 그 효과를 검토하였다.

재료 및 방법

재료

Na-alginate는 Junsei Chemical Co. Ltd. (Japan)에서 구입하여 사용하였다.

필름의 제조

알긴산 분말 4 g을 2 g의 glycerol을 넣은 200 mL의 증류수와 함께 비이커에 넣고 hot plate 상에서 가열과 동시에 강하게 교반하면서 용해시켰다. 용해된 alginate 용액을 85°C의 수욕조에서 30분간 가열한 후 테플론을 코팅한 유리판 (30×24 cm)에 부어 두께가 균일하게 되도록 조절한 후 상온에서 약 24시간 건조하였다. 건조가 끝난 후에는 알긴산 필름을 유리판으로부터 떼어내어 실험용 필름으로 사용하였다. 필름의 물성을 개선하기 위하여 $CaCl_2$를 처리방법을 달리하여 두 가지 방법으로 알긴산 필름을 제조하였다. 첫째는 알긴산 필름 용액의 제조 시에 일정양의 $CaCl_2$를 직접 첨가하여 필름을 제조한 $CaCl_2$ 첨가 필름(mixing film)이고, 둘째는 Pavlath 등[14]의 방법에 따라 일단 알긴산 필름을 제조한 후 필름을 $CaCl_2$용액에 일정시간 침지한 후 건조시켜 가교결합(ionic crosslinking)을 형성시킨 필름(immersion film)이다. $CaCl_2$ 처리 농도의 영향을 조사하기 위하여 $CaCl_2$ 첨가필름은 $CaCl_2$ 첨가량을 0.03, 0.06, 0.09 및 0.12 g을 첨가하여 4종류의 필름을 제조하였는데, 이는 각각 알긴산 분말기준으로 0.75, 1.50, 2.25 및 3.00%에 해당한다. $CaCl_2$ 용액에 침지한 필름은 대조구 필름과 같은 방법으로 제조하여 상온에서 건조시킨 알긴산 필름을 2, 5 및 10%의 $CaCl_2$ 용액에 5분간 침지한 후 건조하여 필름을 제조하였다. 이때 침지과정이나 건조과정 중에 필름의 수축이나 변형이 일어나는 것을 방지하기 위하여 1차 건조된 필름을 유리판에서 떼어내지 않은 채로 필름의 상부에 각 농도의 $CaCl_2$ 용액 100 mL를 부어 5분간 반응시킨 후 용액을 제거하고 다시 상온에서 3~4시간 건조하여 실험용 필름으로 사용하였다. 실험용 필름은 필름의 물성 측정항목에 따라 투습도 측정용은 7×7 cm, 수분용해도 측정용은 2×2 cm, 인장강도 및 연신율 측정용 시료는 10×2.54 cm 크기로 절단하여 사용하였다.

필름의 두께

각 필름의 두께는 0.01 mm의 정밀도를 갖는 마이크로메터 (Dial Thickness Gauge 7301, Mitutoyo, Japan)를 사용하여 측정하였다. 투습도 측정용 시료는 중심부와 주변 네 부위의 두께를 측정하고 그 평균값을 사용하여 투습계수의 계산에 사용하였으며, 인장강도 측정용 시료 역시 길이 방향으로 다섯 부위의 두께를 측정하여 그 평균값을 사용하여 필름의 인장강도 계산에 사용하였다.

Conditioning

모든 필름 시료는 25°C, 50% 상대습도로 조절된 항온항습기(Model FX 1077, (주)제이오텍)에서 48시간 이상 수분함량을 조절한 후 필름의 특성 측정에 사용하였다.

투습계수

필름의 투습계수(water vapor permeability: WVP)는 필름의 투습도(water vapor transmission rate: WVTR)를 측정한 후 다음 식에 따라 결정하였다.

$$WVP = (WVTR \times L)/\Delta p$$

여기서 WVTR은 필름의 투습도($g/m^2 \cdot s$), L은 필름의 평균 두께(m), Δp는 필름 양쪽의 수증기압차(Pa)를 나타낸다. WVTR은 ASTM 표준방법[15]을 수정하여 25°C와 50%(100/50%) 상대습도 구배 하에서 측정하였다. Poly(methylmethacrylate)로 제작한 투습컵을 사용하여 상부까지 1 cm의 공간이 생기도록 18 mL의 증류수를 넣고 투습도 측정용 필름을 투습컵의 입구(지름 4.6 cm)에 밀착시켜 밀봉한 후 무게를 측정하여 25°C와 50% RH로 조절되고 198 m/min의 속도로 공기가 순환되는 항온항습기(Model FX 1077, (주)제이오텍)에 넣고 8시간 동안 매 1시간 간격으로 투습컵의 무게를 0.0001 g의 정밀도로 측정하였다. WVP의 계산 시에 필름의 하부와 증류수의 표면 사이에 있는 공기의 저항에 의한 영향을 McHugh 등[16]과 Gennadios 등[17]의 방법에 따라 보정하였다.

수분용해도 및 팽윤도

필름의 수분용해도(water solubility; WS)는 Rhim 등[18]의 방법에 따라 측정하였다. 먼저 수분용해도 측정용 필름 3매를 취하여 105°C의 건조기에서 24시간 건조하여 필름의 건물함량을 측정하고, 수분용해도 측정용 필름 3매를 따로 취하여 50 mL 용량의 비이커에 증류수 약 30 mL와 함께 넣고 입구를 parafilm으로 밀봉한 후 각 측정온도로 고정된 (25, 50, 70, 80 및 90°C) 정온기에 넣고 가끔 흔들어 주면서 일정 시간 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 수분흡수에 의한 필름의 팽윤도(swelling rate: SR)는 Rhim 등[18]의 방법에 따라 수분용해도 측정 시와 같은 방법으로 필름시료를 일정온도와 일정시간 동안 증류수에 침지한 후 꺼내어 Whatman 여과지를 사용하여 표면수를 제거하고 무게를 측정하여 무게의 증가량을 초기의 무게에 대한 백분율로 나타냈다.

인장강도 및 연신율

필름의 인장강도(tensile strength: TS)와 연신율(elongation at break: E)은 ASTM 표준방법[19]에 따라 Instron Universal Testing Machine(Model 4465, Instron Corp., Canton, MA, USA)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 계산하였으며, 필름의 연신율은 필름이 끊어질 때까지 늘어난 길이를 초기의 grip간 거리에 대한 백분율로 나타냈다.

통계처리

각 필름의 인장강도, 연신율, 투습도, 수분용해도 및 팽윤도는 각각 따로 제조한 필름을 실험단위로 하여 3회 반복 측정하였다. 각 필름의 특성치의 평균값과 표준편차를 SAS[20]의 General Linear Model을 사용하여 계산하였으며, 각 평균값의 유의적인 차이 검정은 유의수준 $\alpha = 0.05$를 사용하여 Duncan's multiple range test를 실시하였다.

결과 및 고찰

필름형성능

$CaCl_2$를 처리하지 않은 무처리군과 $CaCl_2$를 첨가한 알긴산 필름은 모두 투명하고 유연한 필름이 형성되었다. 필름 용액의 제조 시에 $CaCl_2$의 첨가농도가 증가함에 따라 겔형성능이 증가하여 용액의 점도가 증가하였는데, $CaCl_2$를 0.15 g(알긴산 대비 3.75%)을 첨가했을 때에는 강한 겔이 형성되어 필름의 제조가 불가능하였다. 따라서 필름을 형성할 수 있는 $CaCl_2$ 첨가의 최대농도로서 0.12 g(알긴산 대비 3%)으로 결정하였는데, $CaCl_2$를 0.12 g 첨가한 필름은 표면이 다소 거친 필름이 얻어졌다. 반면에 $CaCl_2$용액에 침지하여 $CaCl_2$를 흡착시킨 필름은 침지 후 상온에서 빠른 속도로 건조되어 표면이 약간 유백색을 띠는 반투명하고 견고한 필름이 형성되었다. 필름의 표면색의 변화는 필름내에 가교결합이 형성되었음을 보이는 간접적인 지표이다[21,22].

필름의 두께

Table 1에 나타난 바와 같이 알긴산 필름의 처리방법에 따라 필름의 두께가 현저한 차이를 나타내고 있는데, 대조구 필름의 두께가 가장 두껍고 다음으로 $CaCl_2$ 첨가필름, $CaCl_2$ 용액 침지필름 순으로 두께가 감소하였다. $CaCl_2$ 첨가필름의 경우 필름용액의 점도가 증가하여 필름용액을 유리판에 casting 할 때 용액 전부를 사용하지 못하고 다소의 손실이 있었는데, 이와 같이 필름용액의 사용량이 감소함에 따라 필름의 두께가 감소하였다. 그 정도는 점도가 증가할수록, 즉 $CaCl_2$의 첨가농도가 증가할수록 커졌다. $CaCl_2$ 용액 침지필름의 경우는 $CaCl_2$ 첨가필름의 경우와 같은 필름용액의 손실은 없었으나 대조구나 $CaCl_2$ 첨가필름에 비해 두께가 현저하게 감소하였다. 이는 필름의 침지 시에 필름의 알긴산이 일부 용해되었기 때문인 것으로 판단된다. Pavlath 등[12]은 알긴산 필름을 칼슘용액 중에 침지할 때 필름의 침지중에 알긴산이 용해되는 반응과 칼슘이온이 필름표면의 카르복시기와 가교결합을 형성하면서 알긴산을 불용화 시키는 반응이 경쟁적으로 일어난다고 가정하였다. 칼슘이온의 농도가 낮으면 첫 번째 반응이 빠르게 진행하여 필름의 알긴산이 용해되고, 칼슘이온의 농도가 증가할수록 가교결합에 의해 알긴산의 불용화속도가 증가한다고 하였다. 본 연구결과에서도 $CaCl_2$ 용액 침지필름의 두께가 다른 처리구에 비해 감소하였으나 침지필름 중에서는 침지용액의 $CaCl_2$ 농도가 증가할수록 그 두께가 증가한 결과를 나타내고 있는데, 이는 $CaCl_2$ 농도가 증가함에 따라 알긴산의 불용화 정도가 증가했음을 증명한다.

Table 1. Tensile strength (TS) and elongation at break (E) of alginate films[1)]

Films	Thickness (μm)	TS (MPa)	E (%)
Control	57.9 ± 4.2^{a}	26.4 ± 0.8^{g}	26.9 ± 3.8^{a}
mixing films			
0.75% $CaCl_2$[2)]	54.3 ± 1.8^{ab}	30.1 ± 1.8^{ef}	19.9 ± 3.8^{b}
1.50%	50.9 ± 1.2^{bc}	33.2 ± 0.5^{e}	16.1 ± 4.1^{b}
2.25%	50.8 ± 1.5^{bc}	38.4 ± 4.0^{d}	17.4 ± 3.2^{b}
3.00%	49.9 ± 2.6^{bcd}	41.8 ± 2.1^{d}	18.9 ± 2.3^{b}
immersion films			
2% $CaCl_2$	38.0 ± 2.8^{e}	65.9 ± 2.4^{c}	2.2 ± 0.2^{c}
5%	45.0 ± 5.9^{d}	78.1 ± 6.2^{b}	6.9 ± 2.9^{c}
10%	45.4 ± 0.6^{cd}	85.9 ± 1.7^{a}	5.2 ± 1.7^{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)]Concentration of $CaCl_2$ is based on Na-alginate (w/w).

인장강도 및 연신률

알긴산 필름의 인장강도와 연신율은 Table 1에 나타난 바와 같이 $CaCl_2$의 처리에 의해 인장강도는 현저하게 증가하였고, 연신율은 현저하게 감소하였다. $CaCl_2$ 처리에 의한 알긴산 필름의 인장강도와 연신율의 변화는 $CaCl_2$ 처리방법과 사용농도에 따라 크게 영향을 받았는데 그 정도는 알긴산 필름을 $CaCl_2$ 용액에 침지시켜 가교결합을 유도시킨 필름이 필름용액에 $CaCl_2$를 직접 첨가하여 제조한 필름에 비해 크게 나타났다. 즉 $CaCl_2$ 첨가필름은 첨가농도에 따라 인장강도가 1.14~1.58배 증가했는데 비해 $CaCl_2$용액 침지필름은 2.49~3.25배로 크게 증가하였으며, 반면에 연신율은 처리방법에 따라 각각 1.35~1.67배 및 3.90~12.23배 감소하였다. Pavlath 등[12]은 가소제로 glycerin을 알긴산 대비 40% 첨가한 알긴산필름을 5%와 10%의 $CaCl_2$용액에 5~60분 침지시킨 결과 인장강도가 처리시간과 $CaCl_2$용액의 농도에 따라 41.11~73.28 MPa의 값을 나타냈으며, $CaCl_2$용액의 농도가 높은 필름의 인장강도가 더 높아짐을 보고하였는데, 이는 본 연구 결과와 잘 일치하고 있다. 이와 같이 $CaCl_2$의 처리에 의해 알긴산 필름의 인장강도가 증가하고 연신율이 감소하는 것은 알긴산의 카르복실기와 칼슘이온 사이의 가교결합이 이루어졌기 때문이다.

투습도

알긴산 필름의 투습계수(water vapor permeability; WVP)는 Table 2에 표시한 바와 같았다. 알긴산 필름의 투습계수 역시 $CaCl_2$의 처리에 의해 현저하게 감소하였으며, 처리방법에 따라서도 유의적인 차이를 나타냈는데, $CaCl_2$ 첨가필름이 사용농도에 따라 WVP가 1.15~1.35배 감소한데 비해 $CaCl_2$용액 침지필름은 1.39~2.41배 감소하였다. Pavlath 등[23]은 펙틴 필름을 5% $CaCl_2$용액에 5분간 처리했을 때 WVP가 136.6에

Table 2. Water vapor permeability (WVP) of alginate films[1)]

Films	Thickness (μm)	WVP (ng · m/m² · s · Pa)
Control	55.67±5.26[a]	1.47±0.05[a]
mixing films		
0.75% $CaCl_2$[2)]	52.73±2.57[ab]	1.28±0.09[b]
1.50%	45.33±3.72[b]	1.09±0.01[c]
2.25%	50.93±4.74[ab]	1.22±0.05[b]
3.00%	56.47±1.68[a]	1.24±0.03[b]
immersion films		
2% $CaCl_2$	36.73±5.94[c]	0.61±0.03[e]
5%	44.87±3.7[b]	0.78±0.01[d]
10%	47.53±4.97[b]	1.06±0.08[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)]Concentration of $CaCl_2$ is based on Na-alginate (w/w).

Table 3. Water solubility of alginate films prepared by immersion determined at 25 and 80°C[1)]

Concentration of $CaCl_2$	WS_{25}[2)] (%)	WS_{80}[2)] (%)
2%	6.59±0.34[c]	6.59±0.25[b]
5%	12.11±0.74[b]	9.35±1.26[b]
10%	18.41±0.85[a]	14.95±3.11[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)]Water solubility determined at 25 and 80°C, respectively.

서 44.3 g · mm/m² · day · kPa로 3배정도 감소하였음을 보고하였다.

수분용해도 및 팽윤도

필름의 수분용해도는 수분에 대한 저항성을 나타내는 지표로서 포장재의 수분저항성은 수분함량이 높은 식품에 사용되거나 습도가 높은 상태에서 사용되는 포장재에 요구되는 중요한 성질이다. 대조구인 알긴산 필름은 증류수에 넣으면 바로 용해되었으며, $CaCl_2$를 첨가한 필름도 물에 넣은 후 약 30분 이내에 모두 붕괴되어 수분용해도를 측정할 수 없었다. 반면에 $CaCl_2$용액 침지필름은 수분에 대한 저항성이 증가하였으며, 증류수에 넣고 24시간 후에도 원형을 그대로 유지하였다. 이러한 현상은 Pavlath 등[12]에 의해 밝혀진 바와 같다. 따라서 $CaCl_2$용액에 침지하여 제조한 알긴산 필름의 수분용해도(water solubility; WS)를 조사하였으며, WS는 25°C와 80°C의 증류수에 24시간 처리하여 측정하였는데 그 결과는 Table 3에 표시된 바와 같다. $CaCl_2$용액 침지필름의 WS는 $CaCl_2$용액의 농도가 증가할수록 증가하였으며 온도가 높은 쪽의 WS가 더 낮게 나타났다. Pavlath 등[12]은 $CaCl_2$용액에 침지시킨 알긴산 필름의 수분용해도가 $CaCl_2$용액의 농도와 침지시간에 영향을 받는데, $CaCl_2$용액의 농도가 증가할수록 그리고 침지시간이 증가할수록 수분용해도가 감소하였다고 보고하였다. 이들은 또한 2%의 $CaCl_2$용액은 알긴산 필름을 수분에 대해 불용화시키기에는 충분하지 못하며, 5% 및 10% 용액에서는 침지시간이 증가할수록 필름의 불용화도가 증가하여 약 30분 정도에서 포화가 일어난다고 하였다. 알긴산 필름의 WS에 대한 물의 온도에 대해서는 아직 보고된 바가 없으나 5% $CaCl_2$용액에 5분간 침지시켜 불용화시킨 펙틴필름[23]의 경우 25°C에서는 용해되는데 걸리는 시간이 2주 미만이었으나 80°C에서는 2일 미만으로 물의 온도가 높을수록 WS가 감소하는 결과를 얻어 본 연구의 결과와 상이하였다. 필름의 물성은 사용하는 원료에 따라 크게 달라지기 때문에[23] 이러한 차이는 필름 원료의 차이에 기인할 수도 있으나 이에 대해서는 보다 상세한 연구가 이루어져야 할 것이다. Table 4에는 3% $CaCl_2$용액에 5분간 침지시켜 불용화시킨 알긴산 필름의 수분흡수에 의한 팽윤도(SR)의 결과를 표시하였다. 알긴산 필름의 SR은 물의 온도와 흡수시간에 의해 영향을 받았는데, 필름의 SR은 온도가 증가함에 따라 직선적으로 감소하였다. 이는 사용온도가 증가할수록 알긴산 포장재의 흡수율이 감소하여 수분의 흡수에 의한 외관적인 변형이 감소하는 것을 의미하는 것으로 수분함량이 높은 고온의 식품에 적용하기에 좋은 특성인 것으로 판단된다. 알긴산 필름의 SR에 대한 처리시간의 영향은 처리온도에 따라 다르게 나타났는데, 25°C에서는 시간의 증가에 따라 SR이 증가하였으며, 50°C에서는 뚜렷한 변화가 없었고, 70°C와 90°C에서는 시간이 증가함에 따라 SR이 감소하는 경향을 나타냈다. 이는 온도에 따라 SR의 포화도 값과 포화되는 시간이 다르기 때문으로 판단된다.

Table 4. Change in swelling rate (SR) of Na-alginate films prepared by immersion method[1)]

Time (min)	Swelling rate (%)			
	25°C	50°C	70°C	90°C
1	72.2±1.7	61.5±2.5	47.2±5.2	32.9±0.5
2	78.4±13.2	67.1±8.7	48.1±3.8	36.4±6.5
5	82.2±12.4	67.8±8.1	42.9±2.8	26.5±1.7
10	97.9±9.7	59.4±5.9	40.7±5.5	26.4±2.3
20	90.1±7.3	67.7±7.1	40.3±4.0	22.8±1.7
30	92.1±4.5	54.9±3.7	43.8±1.9	27.3±1.9
90	93.9±11.0	60.8±3.5	42.5±9.0	17.5±4.3

[1)]Na-alginate films were prepared by immersing into 3% $CaCl_2$ solution for 5 min.

결과적으로 $CaCl_2$처리에 의해 알긴산 필름의 인장강도는 증가하고 연신율과 수증기투과도 및 수분용해도는 현저하게 감소하였는데 이는 칼슘이온과 알긴산의 카르복실기 사이에 가교결합이 형성되어 알긴산의 분자구조가 변하였기 때문이다. 이러한 현상은 helix 구조를 갖는 알긴산 분자 사이에 ligand hole이 형성되고 여기에 Ca^{2+}이 결합한다는 "eggbox" model로 설명되고 있다[4,10]. Ca^{2+}에 의해 불용화된 알긴산은 수분함유식품의 포장이나 일회용 종이컵의 코팅용 등으로 사용이 가능할 것으로 생각된다.

요 약

필름용액에 $CaCl_2$를 직접 첨가하여 제조한 알긴산 필름과

알긴산 필름을 $CaCl_2$용액에 침지시켜 제조한 알긴산 필름을 대조구용 알긴산 필름과 함께 제조하여 각 필름의 인장강도, 연신율, 투습도 및 수분용해도 등을 측정하여 제조방법에 따른 알긴산 필름의 특성에 미치는 $CaCl_2$의 처리효과를 조사하였다. $CaCl_2$의 처리방법에 따라 필름의 특성은 크게 영향을 받았다. 이는 칼슘이온과 알긴산의 카르복실기 사이의 가교결합에 기인하는데, $CaCl_2$를 직접 첨가한 알긴산 필름의 인장강도는 사용농도에 따라 1.14~1.58배 증가한 반면 연신율은 1.35~1.67배 감소하였으며, 투습도는 1.15~1.35배 감소하였다. $CaCl_2$용액에 침지시킨 필름은 그 효과는 보다 현저하였는데, 인장강도는 사용용액의 농도에 따라 2.49~3.25배 증가하였고, 연신율은 3.90~12.23배 감소하였으며, 투습도는 1.39~2.41배 감소하였으며, 수분에 대한 저항성이 크게 증가하였다.

감사의 글

본 연구는 과기부와 목포시에서 지원하는 지역협력연구(해조류가공과 기능성 물질 개발연구) 결과의 일부이며 연구비 지원에 감사드립니다.

문 헌

1. Kester, J.J. and Fennema, O.R. Edible films and coatings: A review. Food Technol. 40: 47-59 (1986)
2. Krochta, J.M. and Mulder-Johnston, C.D. Edible and biodegradable polymer films: Challenges and opportunities. Food Technol. 51: 61-73 (1997)
3. Kaplan, D.L., Mayer, J.M., Ball, D., McCassie, J., Allen, A.L. and Stenhouse, P.S. Fundamentals of biodegradable polymers, pp. 1-42. In: Biodegradable Polymers and Packaging. Ching, C., Kaplan, D.L. and Thomas, E.L. (eds.). Technomic Publishing Co., Inc., Lancaster, UK (1993)
4. Moe, S.T., Draget, K.I., Skjåk-Bræk, G. and Smidsrød, O. Alginates, pp. 245-286. In: Food Polysaccharides and Their Applications, Stephen, A.M. (ed.). Marcel Dekker, Inc., New York, USA (1995)
5. Lazarus, C.R., West, R.L., Oblinger, J.L. and Palmer, A.Z. Evaluation of a calcium alginate coating and a protective plastic wrapping for the control of lamb carcass shrinkage. J. Food Sci. 41: 639-641 (1976)
6. Williams, S.K., Oblinger, J.L. and West, R.L. Evaluation of a calcium alginate film for use on beef cuts. J. Food Sci. 43: 292-296 (1978)
7. Rhim, J.W., Wu, Y., Weller, C.L. and Schnepf, M. Physical characteristics of a composite film of soy protein isolate and propyleneglycol alginate. J. Food Sci. 64: 149-152 (1999)
8. Shih, F.F. Edible films from rice protein concentrate and pullulan. Cereal Chem. 73: 406-409 (1996)
9. Shih, F.F. Interaction of soy isolate with polysaccharide and its effect on film properties. J. Am. Oil Chem. Soc. 71: 1281-1285 (1994)
10. Grant, G.T., Morris, E.R., Rees, D.A., Smith, P.J.C. and Thom, D. Biological interactions between polysaccharides and divalent cations: The egg-box model. FEBS Lett. 32: 195-198 (1973)
11. Brodelius, P. Immobilization of cultural plant cells and protoplasts. pp. 535-546. In: Cell Culture and Somatic Cell Genetics of Plants, Vol. 1, Vasil, I.K. (ed.) Academic Press, London (1984)
12. Draget, K.I., Stgaard, K. and Smidsr d, O. Homogeneous alginate gels: A technical approach. Carbohydr. Polym. 14: 159-178 (1991)
13. Kaletunc, G., Nussinovitch, A. and Peleg, M. Alginate texturization of highly acid fruit pulps and juices. J. Food Sci. 55: 1759-1761 (1990)
14. Pavlath, A.E., Gossett, C., Camirand, W. and Robertson, G.H. Ionomeric films of alginic acid. J. Food Sci. 64: 61-63 (1999)
15. ASTM. Standard test methods for water vapor transmission of materials (E96-95), Vol. 4.06, pp. 697-704. In: Annual Book of ASTM Standards. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, USA (1995)
16. 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: 899-903 (1993)
17. 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: 395-409 (1994)
18. Rhim, J.W., Park, J.W., Jung, S.T. and Park, H.J. Formation and properties of corn zein coated κ-carrageenan films. Korean J. Food Sci. Technol. 29: 1184-1190 (1997)
19. ASTM. Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting, Vol. 8.01, pp. 182-190. In: Annual Book of ASTM Standards. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, USA (1995)
20. SAS Institute, Inc. SAS User's Statistical Analysis Systems Institute, Cary, NC, USA (1988)
21. Rhim, J.W. Modification of soy protein film by formaldehyde. Korean J. Food Sci. Technol. 30: 372-378 (1998)
22. Rhim, J.W., Gennadios, A., Weller, C.L., Cezeirat, C. and Hanna, M.A. Soy protein isolate-dialdehyde starch films. Ind. Crops Prod. 8: 195-203 (1998)
23. Pavlath, A.E., Voisin, A. and Robertson, G.H. Pectin-based biodegradable water insoluble films. Macromol. Symp. 140: 107-113 (1999)
24. Banker, G.S. Film coating theory and practice. J. Pharm. Sci. 55: 81-89 (1966)

(2003년 1월 20일 접수; 2003년 4월 7일 채택)