

Poly(3-Hydroxybutyric Acid)와 Chitosan 블렌드 필름의 기체 투과도, 유지 투과도 및 생분해도

김 미 라

경북대학교 식품영양학과

Gas and Lipid Permeabilities and Biodegradability of Poly(3-Hydroxybutyric Acid)/Chitosan Blend Film

Meera Kim

Dept. of Food Science and Nutrition, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

Abstract

The blend films of poly(3-hydroxybutyric acid) (PHB) with chitosan were prepared and water vapor transmission rate, oxygen permeability and lipid permeability of the PHB/chitosan films were measured. Additionally, the biodegradability of the PHB/chitosan films was also evaluated. Water vapor transmission rate and oxygen permeability of the films decreased by the addition of chitosan. The addition of polyethylene glycol (PEG, plasticizer), however, increased the water vapor transmission rate and oxygen permeability of the films. In the evaluation of lipid permeability, all the films except PHB (the film made of only PHB) and PHB-P (the film made of PHB and PEG) did not permeate beef tallow for 24 hours. The consumed oxygen for PHB/chitosan films during incubation was greater than that for the control on the biodegradability determination of the films, which implies that PHB/chitosan films were degraded by the microorganisms. The higher PHB ratio of the films was, the faster biodegradation of the films occurred.

Key words: poly(3-hydroxybutyric acid), chitosan, water vapor transmission rate, oxygen permeability, lipid permeability, biodegradation

서 론

Poly(3-hydroxybutyric acid)(PHB)는 미생물에 의해 합성되는 생분해성 물질로 polyhydroxy-alkanoates(PHA)의 일종으로서 생용화성(biocompatibility)과 광학적 활성(optical activity) 등의 특성을 가지며 회수되거나 재순환될 수 있어 합성 고분자물질의 대체물질로서 높은 가치를 가지고 있다(1,2). PHB는 넓은 범위의 결정성을 가진 열가소성(thermoplastic) 물질이므로 생분해성 주형 플라스틱과 같은 응용 분야에 우수한 잠재력을 지니고 있다. 그러나 지금까지 PHB 필름은 딱딱하면서도 부서지기 쉬운 특성으로 인해 널리 이용되지 못했다. 따라서 PHB의 단점을 보완할 수 있는 연구들을 수행함으로써 PHB의 활용도를 증가시킬 필요가 있다. PHB는 사슬 끝에 hydroxyl과 carboxyl group 이외의 화학적 변형에 이용될 수 있는 기능기가 없어 화학적 변형이 어려워므로 다른 물질과의 혼합으로 물성을 개선하는 것이 더 용이하다. 따라서 PHB와 다른 고분자 물질을 혼합하여 PHB의 물성을 개선하려는 여러 연구들이 수행되었다(3-6). 그 중

chitosan을 PHB에 첨가하여 만든 필름은 PHB의 물성을 향상시킨 것으로 보고되었는데(7,8) 순수 PHB 필름의 인장강도는 11.37 MPa이었으나 chitosan을 첨가함으로써 필름의 인장강도가 46.94 MPa로 증가되었다. 따라서 PHB/chitosan 필름의 물성이 향상됨으로써 블렌드 필름의 활용도를 높일 수 있을 것으로 기대되었다. 더욱이 chitosan의 필름형성 능력은 합성 플라스틱과 비슷하고, 필름의 투과도도 낮은 편이어서 PHB와의 블렌딩 소재로 높은 가능성을 가지고 있다. 블렌딩은 필름 물성의 변화뿐만 아니라 필름의 투과도, 생분해도의 변화 등과 같은 다양한 성질의 변화를 가져온다(9). 특히 분해도가 다른 물질들을 혼합하여 블렌딩 필름을 제조한 경우 상대적으로 분해도가 낮은 물질이 블렌딩 필름의 생분해도를 저해할 수도 있기 때문에 이에 대한 연구가 수반되어야 한다.

PHB는 공기, 수분, 자외선에 대한 안정성과 인체 무독성, 생체 조직과의 용화성 등의 특성을 가지고 있어 생체의학 분야에서는 수술용 봉합사, 수술용 솜, 인공장기의 제조에 사용되고 있다(10). 식품분야에서는 식품포장용 필름, 특수 포장

재 등에 이용하려는 연구들이 진행 중이다(11). 따라서 본 연구에서는 PHB/chitosan 필름의 식품포장재로서의 이용 가능성을 살펴보기 위해서 PHB/chitosan 필름의 기체 투과도 및 유지 투과도를 분석하였으며, 포장재로 사용된 후 폐기되었을 때 필름의 분해성을 확인하기 위해 필름의 생분해도를 평가하였다.

재료 및 방법

PHB/chitosan 필름의 제조

PHB/chitosan 필름은 PHB(MW=400,000~700,000) (Fluka, Switzerland)와 chitosan(viscosity 550 cp) (Tae Hoon Bio Co., Korea) 및 polyethylene glycol(PEG) 400(Aldrich, USA)을 Table 1과 같이 일정비율로 혼합하여 제조하였다. 각 성분의 용해도를 고려하여 PHB는 1 g당 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol(HFIP) (Acros Organics, USA) 1.5 mL에 용해시키고, chitosan은 1 g당 증류수 60 mL, acetic acid 0.4 mL, HFIP 5 mL를 사용하여 40°C에서 교반하면서 용해시켰다. 각각의 용액을 혼합하여 함께 교반한 후 PEG를 첨가하였으며 기포를 없애기 위해 sonicator를 이용하여 초음파로 degassing하고 실온에서 30분 정도 방치하였다. 이 용액을 Teflon이 코팅된 판(30×30 cm) 위에 부어 casting한 후 25°C에서 2일간 건조시켜 PHB/chitosan 필름을 제조하였다.

PHB/chitosan 필름의 두께 측정

제조된 필름의 두께는 micrometer(Peacock, Ozaki Mfg. Co. LTD., Japan)를 이용하여 필름의 8군데 다른 지점에서의 두께를 측정하여 평균값을 구하였다.

PHB/chitosan 필름의 수분 투과도 측정

제조된 필름의 수분 투과도는 Permatran(model MA, Mocon, USA)을 이용하여 측정하였다. 필름을 10.8×10.8 cm로 잘라서 cell에 장착시키고 cell의 sponge를 물로 적셔 수화시킨 뒤 clamp을 닫고 한쪽 공기의 상대습도를 90±2%, 반대쪽의 공기를 건조상태로 조절하여 40±1°C의 온도에서 1.5 m/sec의 풍속 조건을 유지시켰다. 필름의 수분 투과도는 24 시간 동안 필름 1 m²당 투과하는 수증기의 양으로 계산하였다.

Table 1. Mixing ratio of PHB/chitosan films

Type of film	PHB (g)	Chitosan (g)	PEG (mL)
PHB	1.50	0	
PHB(H)	1.20	0.30	
PHB(M)	0.75	0.75	
PHB(L)	0.30	1.20	
Chitosan	0	1.50	
PHB-P	1.50	0	0.15
PHB(H)-P	1.20	0.30	0.15
PHB(M)-P	0.75	0.75	0.15
PHB(L)-P	0.30	1.20	0.15
Chitosan-P	0	1.50	0.15

PHB/chitosan 필름의 산소 투과도 측정

Yanaco Gas Permeability Analyzer(model GTR-30, Yanaco Co., Japan)를 이용하여 필름의 산소 투과도를 측정하였다. 10×10 cm의 필름을 장착시키고 ASTM D1434-82에 따라 differential pressure method로 산소 투과도를 측정하였다(12). 측정시 cell의 온도는 25°C, first carrier gas의 압력은 150 kPa, second carrier gas의 압력은 90 kPa로 설정하였으며, test gas의 압력은 50 kPa로 하여 산소 투과도를 측정하였다.

PHB/chitosan 필름의 유지 투과도 측정

PHB/chitosan 블렌드 필름의 유지 투과도는 Trezza와 Vergano의 방법(13)을 수정하여 측정하였다. 즉, 필름을 10×10 cm 크기로 자른 뒤 필름 위에는 9×9 cm의 filter paper(Whatman No. 2)를 아래에는 10×10 cm의 filter paper를 겹쳐 놓고, 위의 filter paper를 0.7 mL의 쇠기름으로 포화시켰다. 포화시 쇠기름의 응고를 방지하기 위하여 온도를 60°C 이상으로 하여 쇠기름을 포화시켰다. 이때 사용한 쇠기름은 투과된 것을 명확히 볼 수 있도록 Oil red O(Sigma Co., USA)로 염색하여 사용하였다. Filter paper 앞뒤로 알루미늄 호일(12×12 cm)과 1 mm 두께의 스테인레스 스틸 플레이트(12×12 cm)를 순서대로 올려놓고 이들이 움직이지 않도록 테잎으로 고정시켰다. 이를 60°C의 oven에 옮긴 후 그 위에 720 g의 금속판을 올려놓아 고정한 후 1시간 간격으로 필름 아래층의 filter paper로 투과된 유지의 면적을 측정하여 시간별 유지 투과도를 계산하였다.

PHB/chitosan 필름의 생분해도 측정

필름의 생분해도를 측정하기 위하여 대구광역시 북구 하수 처리장에서 생활하수의 활성오니를 공급받아 이를 전처리하여 사용하였다. 시험배지로 mineral salt solution을 사용하였으며 ferric chloride(FeCl₃·6H₂O) 0.25 g/L, magnesium sulfate(MgSO₄·7H₂O) 22.5 g/L, calcium chloride(CaCl₂) 27.5 g/L, phosphate buffer(KH₂PO₄ 8.5 g/L, K₂HPO₄ 21.75 g/L, NaHPO₄·7H₂O 33.4 g, NH₄Cl 1.7 g/L), ammonium sulfate((NH₄)₂SO₄) 40.0 g/L를 각각 증류수에 용해하여 사용하였다.

필름 생분해도 분석을 위해 필름 0.05 g을 각 BOD bottle에 첨가한 후 액체배지 297 mL와 활성오니 상등액 3 mL를 첨가하였다. 그리고 액체배지 자체의 산소소모량을 측정하기 위하여 필름을 포함하지 않는 대조군도 함께 실험하였다. BOD bottle을 20°C의 BOD incubator에서 배양하면서 일정 기간마다 DO/O₂/Air/pO₂/Temp Meter(Istek Inc., Korea)를 이용하여 BOD bottle내의 용존 산소의 농도를 측정하여 산소 소모량을 계산하였다.

통계 분석

본 실험에서 얻은 데이터는 SAS 통계처리 프로그램을 이용하여 평균과 표준편차를 구하고, 분산분석과 다중범위검

정을 실시하여 분석하였다(14).

결과 및 고찰

PHB/chitosan 필름의 수분 투과도

수분 투과도란 일정한 시간에 단위 면적의 포장재료를 통과하는 수증기의 양을 말하는 것으로 실험에서 얻은 PHB/chitosan 필름의 수분 투과도는 필름의 두께를 고려하여 산출되었다(Table 2). Fig. 1에 나타난 것과 같이 PHB/chitosan 필름의 수분 투과도는 PHB 필름에서 280.25 g/m²·24 hr로 가장 높았고 chitosan의 함량이 증가할수록 수분 투과도는 낮아지는 경향을 보였으며 chitosan 필름의 수분 투과도는 107.04 g/m²·24 hr로 나타났다. PEG가 첨가된 필름에서도 PHB-P 필름의 수분 투과도가 294.5 g/m²·24 hr로 가장 높았고, chitosan의 함량이 증가할수록 수분 투과도는 낮아졌다.

많은 분해성 필름들이 친수성을 가지고 있어 수분 투과도가 높으므로 필름의 실용화를 증진시키기 위해서 분해성 필름의 수분 투과도를 낮추려는 연구들이 시도되고 있다(15). 현재까지 연구된 다른 분해성 필름들의 수분 투과도를 살펴

보면 셀룰로오스를 이용하여 만든 가식성 필름의 수분 투과도는 62.20~804.67 g/m²·24 hr로 보고되었는데, 셀룰로오스 필름의 투과도는 제조방법과 필름의 저장시간 등에 의해 달라지는 것으로 나타났다(16). 다른 연구에서는 셀룰로오스 필름의 수분 투과도를 160~520 g/m²·24 hr로 보고하였는데 이는 필름의 두께와 필름 조성비의 차이 때문이라고 하였다(17). Locust bean gum으로 제조한 분해성 필름의 수분 투과도는 가소제의 함량과 필름의 두께에 따라 136~307 g/m²·24 hr의 수분 투과도를 나타냈으며(18), chitosan 필름의 경우 필름 제조시의 온도와 탈아세틸화 정도, 상대습도에 따라 5.21~1355 g/m²·24 hr의 수분 투과도를 나타내었다(19). 따라서 본 연구에서 측정된 PHB/chitosan 필름의 수분 투과도는 다른 분해성 필름들과 비교해 볼 때 수분 투과도가 높지 않아 수분 차단성이 양호한 것으로 보여졌다. 식품 포장재의 조건으로 수분 차단성이 매우 중요시되는데, 본 실험 결과 PHB/chitosan 블렌드 필름에서 chitosan을 첨가하는 것이 필름의 수분 차단성을 증가시키는데 효과적인 것으로 확인되었다.

한편 실험결과 PHB/chitosan 블렌드 필름에서 가소제인 PEG가 첨가되지 않은 필름이 PEG가 첨가된 필름보다 수분 투과도가 낮은 것으로 나타났다. 가소제는 필름의 유연성을 증진시키기 위해서 첨가되지만 가소제의 첨가로 수분 투과도는 증가된 결과를 나타내었다. 다른 분해성 필름인 글루텐 필름(20), 유청 단백질 필름(21), 셀룰로오스 필름(22)에 대한 연구에서도 수분 투과성에 대한 가소제의 영향에 관하여 본 실험과 유사한 결과를 보고하였다. 고분자 필름의 수분 투과도는 고분자의 극성, 고분자의 배열, 결정성 부분의 정도, 가교결합 정도와 같은 고분자의 구조적 특성에 의해 영향을 받는데, 고분자 필름에 가소제가 첨가되면 무정형 부분의 고분자 사슬의 밀집 정도가 약해져 수분 투과도가 증가될 수 있

Table 2. Film thickness of PHB/chitosan films

Type of Film	Film thickness (mm)
PHB	0.16±0.006
PHB(H)	0.11±0.005
PHB(M)	0.10±0.002
PHB(L)	0.10±0.007
Chitosan	0.10±0.002
PHB-P	0.15±0.006
PHB(H)-P	0.10±0.004
PHB(M)-P	0.10±0.004
PHB(L)-P	0.09±0.003
Chitosan-P	0.09±0.003

Means ± SEM.

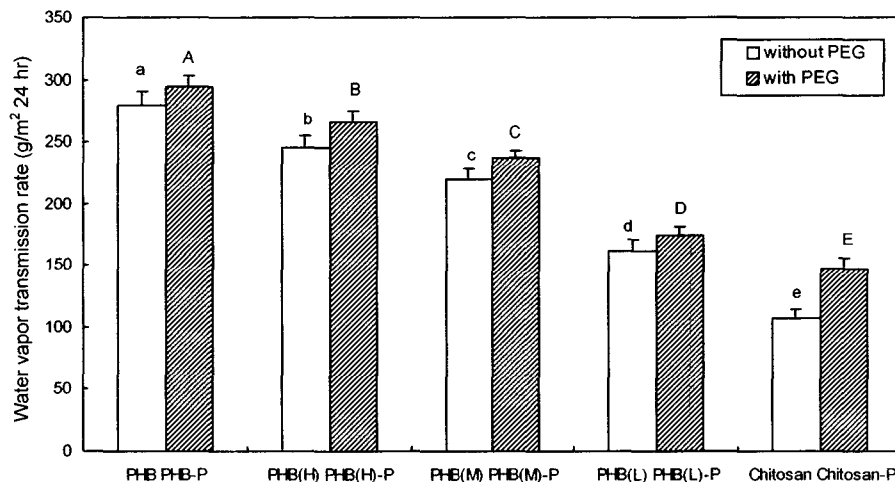


Fig. 1. Water vapor transmission rate of PHB/chitosan films.

a~e: Values with different alphabets are significantly different among the PHB/chitosan films without PEG ($p < 0.05$).

A~E: Values with different alphabets are significantly different among the PHB/chitosan films with PEG ($p < 0.05$).

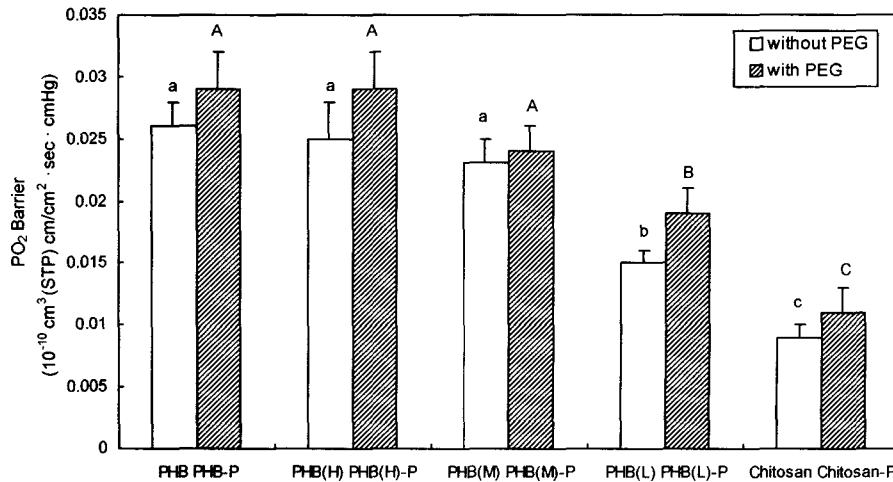


Fig. 2. Oxygen permeability of PHB/chitosan films.

a~c: Values with different alphabets are significantly different among the PHB/chitosan films without PEG ($p < 0.05$).

A~C: Values with different alphabets are significantly different among the PHB/chitosan films with PEG ($p < 0.05$).

다(23).

필름의 두께도 수분 투과도에 영향을 미칠 수 있으며 친수성 필름과 친수성 필름에서 그 영향력이 다르다고 보고되었다(24). 친수성 필름에서는 흡습으로 인해 팽윤된 필름내 무정형 부분을 통해 필름 내부에서의 수분확산이 친수성과 물분자의 친화력에 의해서 빠른 속도로 일어날 수 있다. 따라서 본 실험에서 제조된 PHB/chitosan 필름의 수분 투과도는 chitosan의 첨가 비율과 가소제의 첨가, 필름의 두께 등에 의해 영향 받은 것으로 해석되었다.

PHB/chitosan 필름의 산소 투과도

제조된 PHB/chitosan 필름의 산소 투과도는 Fig. 2와 같다. 식품 포장재로 사용되는 필름은 내용물의 산화를 방지하기 위하여 어느 정도 산소 투과를 차단하는 성질을 가지고 있어야 한다. 실험 결과 PHB 필름의 산소 투과도가 가장 높았으며($0.026 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ (STP) cm/cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$), chitosan의 첨가 비율이 증가할수록 산소 투과도는 낮아졌다. 또한 가소제인 PEG가 첨가되지 않은 필름이 PEG가 첨가된 필름보다 산소 투과도가 더 낮았다. 결국 가소제가 첨가됨으로써 산소 투과성이 증가되었으며 이러한 결과는 카라기난 분해성 필름의 산소 투과도 실험에서도 유사하게 나타났다(25). 본 연구에서 PHB/chitosan 필름에 PEG가 첨가되었을 때 필름의 산소 투과도가 증가된 것은 PEG의 긴 산소 사슬로 필름의 유연성이 증가하면서 분자의 밀집도가 낮아져 산소 투과도가 증가했기 때문으로 사료된다.

PHB/chitosan 필름의 유지 투과도

PHB/chitosan 필름의 유지 투과도를 측정된 결과, PHB와 PHB-P를 제외한 필름들은 24시간의 실험기간동안 유지를 통과시키지 않는 것으로 나타나 유지에 대한 차단성이 매우 우수한 것으로 확인되었다. PHB 필름과 PHB-P 필름은 유지 투과성을 보인 반면 chitosan이 첨가된 필름은 유지 투

과성을 나타내지 않은 것을 볼 때, chitosan이 PHB 필름에 유지 차단성을 부여시켜 준 것으로 보여졌다. 필름 중 유지 투과성을 보인 PHB와 PHB-P 필름의 시간에 따른 유지 투과도는 Fig. 3과 같다. PHB 필름보다 PHB-P 필름의 유지 투과도가 약간 높은 것으로 나타나 가소제에 의해 유지 투과성이 증가한 것으로 보여졌다.

PHB/chitosan 필름의 생분해도

호기적 조건하에 필름이 생분해되는 과정에서는 미생물에 의해 산소가 소모되며 CO_2 와 H_2O 가 생성된다. 필름의 생분해도는 미생물의 활성을 이용하여 생성된 CO_2 량, 산소 호흡률, 생화학적 산소 요구량(BOD) 등을 이용하여 측정할 수 있다. 미생물의 성장 조건은 필름의 분해도에 많은 영향을 미치는데 분해성 필름의 생분해도 실험은 자연환경과 비슷한 환경에서 행해지는 것이 가장 바람직하므로 본 실험에서는 하수처리장의 활성오니를 이용하여 분해도 실험을 수행하였다.

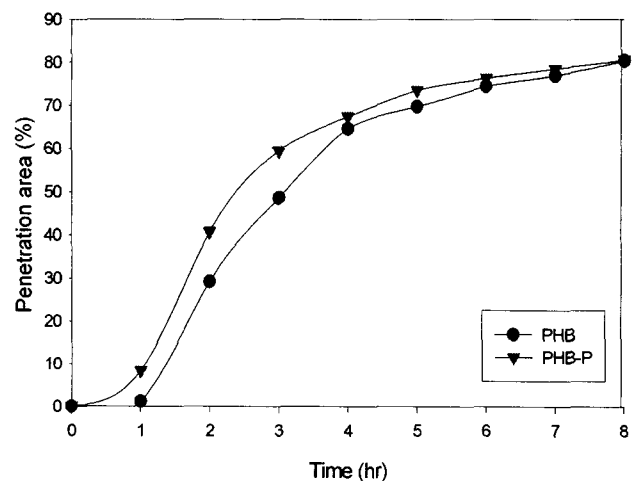


Fig. 3. Lipid permeability of PHB films with or without PEG.

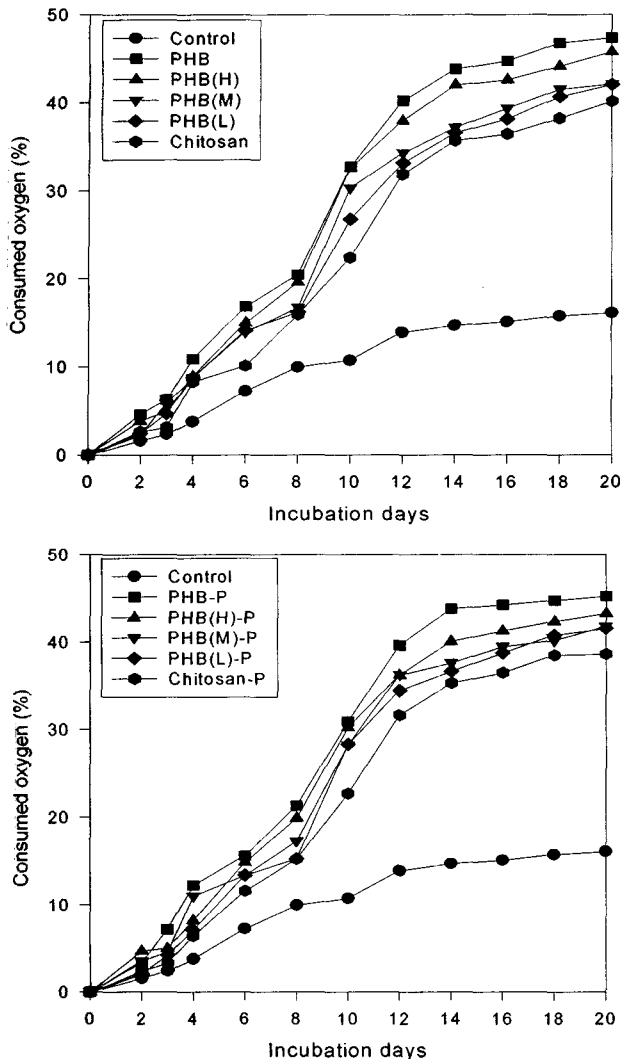


Fig. 4. Changes of consumed oxygen for PHB/chitosan films during incubation.

PHB/chitosan 블렌드 필름의 생분해도는 Fig. 4에 제시된 것과 같다. 필름을 첨가하지 않은 대조군에 비해 필름이 첨가된 실험군의 산소 소모량이 높았으며 배양기간이 길어질수록 그 차이는 더욱 크게 나타나 배양기간 중 미생물들에 의해 필름이 생분해되어 이용되고 있음을 알 수 있었다. 필름 종류에 따라서는 PHB의 비율이 높은 필름일수록 소모된 산소량이 더 높아 필름이 더욱 빠르게 생분해되고 있는 것으로 보여졌다.

분해성 물질을 비분해성 물질 혹은 난분해성 물질과 혼합한 블렌드 필름의 경우 비분해성 물질로 인해 분해성 물질의 생분해도마저도 저하되는 것으로 나타나고 있다(26). 이러한 면에서 볼 때 본 실험에서 사용된 필름 구성물질인 PHB와 chitosan은 모두 자연환경에서 생분해될 수 있는 물질로 이들로 제조된 블렌드 필름도 생분해가 용이하게 될 것으로 예상되었다. 실제 실험결과에서도 모든 필름들이 쉽게 생분해되는 것으로 나타났으며, 생분해 정도는 PHB가 chitosan보

다 더 빠르게 분해되는 것으로 나타났다. 이렇게 PHB의 생분해가 더 신속한 것은 chitosan이 항균성을 가지고 있기 때문에 어느 정도 생분해에 저항성을 나타내기 때문으로 사료되었다(27). 그러나 이러한 chitosan의 항균성이 PHB와 chitosan 블렌드 필름의 생분해를 방해할 정도는 아니었으며, chitosan 필름의 항균성은 식품 포장재의 기능성으로 바뀔지한 역할을 할 수도 있기 때문에 긍정적인 특성으로 보여졌다.

요 약

PHB/chitosan 필름의 수분 투과도는 PHB 필름에서 $280.25 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$ 로 가장 높았고 chitosan의 함량이 증가할수록 수분 투과도는 낮아지는 경향을 보였다. PEG가 첨가된 PHB/chitosan 필름에서도 PHB-P 필름의 수분 투과도가 $294.5 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$ 로 가장 높았고, chitosan의 함량이 증가할수록 수분 투과도는 낮아졌다. 산소 투과도의 경우 PHB 필름이 $0.026 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ (STP) cm/cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 로 가장 높았으며 chitosan의 첨가 비율이 증가할수록 산소 투과도는 낮아졌다. 또한 가스제인 PEG가 첨가되지 않은 필름이 PEG가 첨가된 필름보다 산소 투과도가 더 낮았다. 유지 투과도에서는 PHB와 PHB-P를 제외한 필름들이 24시간동안 유지를 통과시키지 않아 유지 차단성이 우수한 것으로 나타났다. 필름의 생분해도 측정시 필름을 첨가하지 않은 대조군에 비해 필름이 첨가된 실험군의 산소 소모량이 높아 필름이 생분해되고 있음을 확인할 수 있었으며 필름의 PHB의 비율이 높을수록 분해도가 높은 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 과학재단 목적기초연구(과제번호: R04-2000-000-00064-0)지원으로 수행되었으며, 이에 감사 드립니다.

문헌

1. Dieter S, Zuger MF. 1985. On the preparation of methyl and ethyl (R)-(-)-3-hydroxy-valerate by depolymerization of a mixed PHB/PHV biopolymer. *Tetrahedron Letters* 25: 2747-2750.
2. Kamaev PP, Aliev II, Iordanskii AL, Wasserman AM. 2001. Molecular dynamics of the spin probes in dry and wet poly(3-hydroxybutyrate) films with different morphology. *Polymer* 42: 515-520.
3. Avella M, Martuscelli E. 1988. Poly-D(-)-(3-hydroxybutyrate)/poly(ethylene oxide) blends: phase diagram, thermal and crystallization behavior. *Polymer* 29: 1731-1737.
4. Greco P, Martuscelli E. 1989. Crystallization and thermal behavior of poly(D(-)-3-hydroxybutyrate)-based blends. *Polymer* 30: 1475-1483.
5. Marand H, Collins M. 1990. Crystallization and morphology of poly(vinylidene fluoride)/poly(3-hydroxybutyrate) blends. *Polymer Preprints* 31: 552-553.
6. Iriondo P, Iruin JJ, Fernandez-Berridi MJ. 1996. Association

- equilibria and miscibility prediction in blends of poly(vinylphenol) with poly(hydroxybutyrate) and related homo- and copolymers: An FTIR study. *Macromolecules* 29: 5605-5610.
7. Gu JK, Kim M. 2002. Mechanical and crystallization properties of the blend films of poly(3-hydroxybutyric acid) with chitosan. *Food Engineering Progress* 6: 109-116.
 8. Gu JK, Kim M. 2002. Effects of chitosan addition on physical properties and crystallization of poly(3-hydroxybutyric acid) film. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 31: 475-481.
 9. Arvanitoyannis IS, Nakayama A, Aiba S. 1998. Chitosan and gelatin based edible films: state diagrams, mechanical and permeation properties. *Carbohydrates Polymers* 37: 371-382.
 10. Pizzoli M, Scandola M, Ceccorulli G. 1994. Crystallization kinetics and morphology of poly(3-hydroxybutyrate)/cellulose ester blends. *Macromolecules* 27: 4755-4761.
 11. Iordanskii AL, Kamaev PP, Hanggi UJ. 2000. Modification via preparation for poly(3-hydroxybutyrate) films: water-transport phenomena and sorption. *J Appl Polym Sci* 76: 475-480.
 12. ASTM. 1998. Standard test method for determining gas permeability characteristics of plastic film and sheeting D1434-82. American society for testing materials. USA.
 13. Trezza TA, Vergano PJ. 1994. Grease resistance of corn zein coated paper. *J Food Sci* 59: 912-916.
 14. SAS Institute Inc. 2000. *Statistical analysis system*. User's guide, version 6.12. SAS Institute Inc., Cary, NC, USA.
 15. Greener IK, Fennema O. 1989. Barrier properties and surface characteristic of edible, bilayer films. *J Food Sci* 54: 1393-1399.
 16. Song TH, Kim CJ. 1996. Preparation of cellulose-based edible film and its physical characteristics. *Korean J Food Sci Technol* 28: 1-7.
 17. Ayranci E, Tunc S. 2001. The effect of fatty acid content on water vapour and carbon dioxide transmissions of cellulose-based edible films. *Food Chemistry* 72: 231-236.
 18. Aydinli M, Tutas M. 2000. Water sorption and water vapour permeability properties of polysaccharide (locust bean gum) based edible films. *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie* 33: 63-67.
 19. Wiles JL, Vergano PJ, Barron FH, Bunn JM, Testin RF. 2000. Water vapor transmission rates and sorption behavior of chitosan films. *J Food Sci* 65: 1175-1179.
 20. Gontard N, Guilbert S, Cuq JL. 1993. Water and glycerol as plasticizer affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film. *J Food Sci* 58: 206-211.
 21. McHugh TH, Aujard JF, Krochta JM. 1994. Plasticized whey protein edible films: water vapor permeability properties. *J Food Sci* 59: 416-423.
 22. Park HJ, Weller CL, Vergano PJ, Testin RF. 1993. Permeability and mechanical properties of cellulose-based edible films. *J Food Sci* 58: 1361-1364.
 23. McHugh TH, Avena-Bustillos R, Krochta JM. 1993. Hydrophilic edible films: Modified procedure for water vapor permeability and explanation of thickness effects. *J Food Sci* 58: 899-903.
 24. Banker GS, Gore AY, Swarbrick J. 1966. Water vapor transmission properties of applied polymer films. *J Pharm Pharmacol* 18: 205-211.
 25. Park HJ. 1996. Gas and mechanical barrier properties of carrageenan-based biopolymer films. *Food Science and Industry* 29: 47-53.
 26. Ikejima T, Yoshie N, Inoue Y. 1999. Influence of tacticity and molecular weight of poly(vinyl alcohol) on crystallization and biodegradation of poly(3-hydroxybutyric acid)/poly(vinyl alcohol) blend films. *Polymer Degrad Stabil* 66: 263-270.
 27. Omura Y, Shigemoto M, Akiyama T, Saimoto H, Shigemasa Y, Nakamura I, Tsuchido T. 2003. Antimicrobial activity of chitosan with different degrees of acetylation and molecular weights. *Biocontrol Science* 8: 25-30.

(2004년 3월 29일 접수; 2004년 8월 2일 채택)