

알긴산 코팅에 의한 골판지 상자 제조용 라이너 원지의 수분저항성 증진

김은정 · 김병용* · 임중환¹

경희대학교 생명자원연구원 식품공학과, ¹목포대학교 식품공학과

Improvement of Water Resistant Properties of a Linerboard for Corrugated Fiberboard Box by Coating with Na-alginate

Eun-Jung Kim, Byung-Yong Kim*, and Jong-Whan Rhim¹

Institute of Life Science and Resource, Department of Food Sci. & Biotech., Kyung Hee University

¹Department of Food Engineering, Mokpo National University

Abstract To improve water resistance of paperboard used to manufacture the corrugated boxes, effect of surface coating of the liner-board with Na-alginate was investigated by determining the optimum processing conditions such as optimum alginate concentration for surface coating, plasticizer content, concentration of divalent cations and their immersion times. For the surface coating of the liner-board, 2.5% Na-alginate solution was found to be the optimum concentration, and the concentration of glycerol used as a plasticizer was effective when 35% alginate concentration was used. Immersion of the alginate coated paperboard for 3 min in a CaCl₂ solution improved the water resistance properties. As a divalent cation for the insolubilization of the alginate films, Cu²⁺ was found to be as effective as Ca²⁺. Among the plasticizers tested, sorbitol was the most effective in reducing water vapor permeability and water solubility of alginate coated paperboard.

Key words: liner-board, Na-alginate, divalent cations, plasticizer

서 론

상품포장은 기본적으로 제품을 포장하여 제품의 보호, 사용의 간편성, 정보전달과 같은 기본적인 기능 외에 최근에는 포장의 최소화, 재활용 및 폐기의 용이성, 자원과 에너지 절감과 같은 환경적인 측면에서의 새로운 기능이 요구되고 있다(1,2). 여러 포장재 중에서 가장 널리 사용되고 있는 것이 종이 포장재로서, 국내의 경우 전체 포장 분야 중에서 종이 포장은 42% 정도를 차지하고 있으며, 종이 포장 중에서도 골판지 포장이 대부분을 차지하고 있는 것으로 나타났다(3,4). 최근에는 골판지를 한정적으로 사용하면서도 압축강도를 개선시킬 수 있는 방법의 개발이 필요하게 됨에 따라 고풍량의 라이너지, 고품질의 골심지를 사용하는 연구에 관심이 높아지고 있다(5). 그러나 골판지에 사용되는 종이의 평량 증가는 포장가격을 상승시키는 요인이 되므로 제조업체에서는 골판지 품질을 유지시키며 원지의 평량과 비용을 낮출 수 있는 방법에 많은 관심을 갖고 있다. 그러한 방안의 하나로 라이너지 표면에 코팅처리를 하는 방법이 있는데, 일반적으로 코팅은 표면의 마모나 마찰의 감소, 내수성의 증가, 외관개선, 높은 인쇄 품질, 표면의 위생성, 내유성 및 고습도 하에서의 기계적 성질을 개선시키기 위해 사용되고 있다. 또한 수분이나 높은 상대습도 하에서는 골판지 상자의 수분에 대한 저항성을 증진시키기

위하여 표면에 왁스를 코팅하거나 폴리에틸렌과 같은 플라스틱으로 코팅을 하는 방법이 있는데, 이러한 방법은 사용 후 재활용이 어려워 국내에서는 그 사용이 금지되고 있다(6). 이에 대처할 수 있는 방법으로 라이너 원지에 내수성의 생 고분자를 코팅하는 연구가 이루어지고 있다(7,8).

알긴산은 미역, 감태 등의 갈조류의 세포막을 구성하는 성분으로 β-D-manuronic acid와 α-L-guluronic acid가 α-1,4 또는 β-1,4 결합으로 구성된 copolymer의 형태로 hetero-polysaccharide이다. 알긴산은 고분자 다당류로 분자량 결합순서에 따른 구조의 다양성에 따라 gel 형성 능력, 점도 증진성, 결합성, 점착성, 윤활성 등이 우수하여 식품, 화장품, 제지 및 의약품 등 여러 분야에 널리 사용되고 있다(9,10). 특히 알긴산은 고유의 점도 특성과 필름 형성 능력 및 금속 염 결합 능력으로 생 고분자 필름의 제조와 쇠고기나 양고기의 표면 코팅을 위해 이용되고 있다(11-15). 특히 알긴산은 Ca²⁺, Cu²⁺, Al³⁺ 등과 같은 다가의 금속이온 특히 Ca²⁺과 결합하여 불용성의 단단한 겔을 형성하는 성질이 알려져 있으며(16,17), Pavlath 등(11)과 Rhim(12)은 알긴산의 이러한 성질을 이용하여 수분에 대한 저항성이 증진된 알긴산 필름을 제조한 바 있다.

따라서 본 연구의 목적은 골판지 제조용 라이너지의 표면을 알긴산으로 코팅하여 내수성을 증진시키고자 하였으며, 이를 위해 코팅 소재인 알긴산의 최적농도, 가소제의 종류와 농도에 따른 영향, 알긴산 필름의 수분저항성 증진을 위한 다가 금속이온의 종류, 최적 사용농도 및 처리시간을 결정하였다.

재료 및 방법

재료

본 연구에 사용한 라이너지는 경남제지(Yongin, Kyunggido,

*Corresponding author: Byung-Yong Kim, Department of Food Science and Biotechnology, Kyung Hee University, Kiheung-eup, Yongin-si, Gyeonggi-do 449-701, Korea
Tel: 82-31-201-2627
Fax: 82-31-202-0540
E-mail: bykim@khu.ac.kr
Received September 27, 2006; accepted October 23, 2006

Korea)에서 생산한 SC 마닐라 SK 180(평량 180 g/m²)를 사용하였으며, 알긴산은 알긴산염(Kanto Chemical Co., Inc, Japan)을 사용하였고, CaCl₂, ZnCl₂, CuCl₂ 및 폴리에틸렌글리콜(polyethylene glycol; PEG)과 솔비톨은 Sigma사(St. Louis, MO, USA)로부터 구입하였다. 글리세롤은 대정화학(Daejung Chemical & Metals Co., Korea)에서 구입하였다.

알긴산 코팅 라이너지의 제조

Rhim 등(7)의 방법에 따라 알긴산 코팅용액을 제조하여 No. 20 wire bar coater(SA-203 Wire Bar Coaters, Donghak Machine Co., Ltd., Korea)를 이용하여 라이너지에 코팅한 후 실온(23±2°C)에서 24시간 건조하여 알긴산 코팅 라이너지를 제조하였다. 알긴산 코팅 용액의 최적농도를 결정하기 위해 알긴산 용액의 농도를 1, 1.5, 2 및 2.5%(w/w)로 변화시켜 코팅용액을 제조하였고, 칼슘염에 의한 가교결합을 유도하여 수분저항성을 증진시키기 위하여 알긴산 코팅 라이너지를 CaCl₂ 용액에 5분간 침지한 후 표면수를 제거한 후 다시 건조하였다. 이때 칼슘염의 최적농도를 결정하기 위하여 CaCl₂ 용액의 농도를 1, 2, 3 및 5%(w/w)로 처리하여 그 효과를 조사하였고, 가소제로서 사용된 글리세롤의 농도를 20, 35, 50 및 65%(w/w)로 달리하여 코팅용액을 제조한 후 라이너지에 코팅하여 그 효과를 검토하였다. 또한 칼슘염에 의한 가교결합을 유도하기 위한 최적의 침지시간을 결정하기 위하여 앞서 결정된 조건으로 코팅 라이너지를 제조한 후 CaCl₂ 용액에 침지시간을 3, 5, 15 및 25분으로 달리 처리하여 그 효과를 검토하였다. 또한 가소제의 종류에 따른 영향을 조사하기 위해 가소제로 글리세롤 외에 PEG와 솔비톨을 사용하여 그 효과를 비교 검토하였다.

모든 알긴산 코팅 라이너지 시료는 일정한 크기로 절단하여 수분투과율 및 수분용해도 측정용 시료로 사용하였는데, 수분투과율 측정용은 7×7 cm, 수분용해도 측정용은 1.5×1.5 cm 크기로 절단하여 사용하였다. 모든 시료는 25°C, 상대습도 50%로 조절된 항온항습기(Model JS-THC 3500, (주)존샘, Korea)에서 48시간 동안 수분함량을 조절한 후 수분투과율 및 수분용해도 측정에 사용하였다.

코팅필름의 두께

라이너지에 코팅된 알긴산 필름의 두께는 Rhim 등(7)의 방법에 따라 코팅 전후의 라이너지의 두께를 10 μm의 정밀도를 갖는 마이크로미터(Dial Thickness Gauge 7301, Mitutoyo, Japan)를 사용하여 측정된 후 그 차이를 코팅필름의 두께로 결정하였다. 수분투과율 측정용 시료는 중심부와 주변 네 부위의 두께를 측정하였고 그 평균값을 사용하여 투습계수의 계산에 사용하였다.

투습계수

라이너 원지 및 코팅된 라이너지의 투습계수(water vapor permeability: WVP)는 시료의 수분투과율(water vapor transmission rate: WVTR)를 측정된 후 다음 식에 따라 결정하였다.

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

여기서 WVTR은 시료의 수분투과율(g/m²·s), L은 시료의 평균 두께(m), Δp는 시료 양쪽의 수증기압차(Pa)를 나타낸다. WVTR의 측정은 polymethylmethacrylate로 제작한 투습컵을 사용하여 상부까지 1 cm 공간이 생기도록 18 mL의 증류수를 넣고 수분투과율 측정용 시료를 투습컵의 입구(지름 4.6 cm)에 밀착시켜 밀봉한 후 무게를 측정하여 25°C와 50% RH로 조절된 항온항습기

에 넣고 8시간 동안 매 1시간 간격으로 투습컵의 무게를 0.1 mg의 정밀도로 측정하였다. WVP의 계산 시에 시료의 하부와 증류수의 표면 사이에 있는 공기의 저항에 의한 영향을 Gennadios 등(19)의 방법에 따라 시료 직하부의 실제 수증기압을 결정하여 WVP 계산에 사용하였다.

수분용해도

코팅된 알긴산 필름의 수분용해도(water solubility: WS)는 Rhim 등(20)의 방법에 따라 측정하였다. 먼저 수분용해도 측정용 시료 3매를 취하여 105°C 건조기에서 24시간 건조하여 시료의 건물함량을 측정하고, 수분용해도 측정용 필름 3매를 따로 취하여 50 mL 용량의 비이커에 증류수 약 30 mL와 함께 넣고 밀봉한 후 각 측정온도(5, 25, 37°C)로 고정된 정온기에 넣고 가끔 흔들어 주면서 24시간 후에 시료를 꺼내어 105°C의 건조기에서 24시간 동안 건조시켜 건물함량을 측정하였다. 필름의 용해도는 초기의 건물에 대한 물에 용해된 양의 백분율로 나타내었다.

통계처리

각 시료의 투습계수와 수분용해도는 각각 따로 제조한 코팅 라이너지를 실험단위로 하여 3회 반복 측정하고 그 결과를 SAS(21)의 General Linear Model을 사용하여 평균값과 표준편차를 결정하고 처리구간의 차이 검정을 하였다. 각 평균값의 유의적인 차이 검정은 유의수준 α=0.05를 사용하여 Duncan's multiple range test를 실시하였다.

결과 및 고찰

알긴산 농도의 영향

코팅용 알긴산의 최적 농도를 결정하기 위하여 알긴산 코팅용액의 농도를 1.0-2.5%(w/w)의 범위로 조절하여 라이너 원지에 코팅하여 투습계수와 수분용해도를 측정한 결과는 Table 1에 나타내었다. 일반적으로 코팅용액의 농도가 높을수록 종이에 대한 물의 영향을 줄일 수 있을 뿐만 아니라 코팅 후의 건조 시에 제거해야 할 수분이 줄어 코팅용액의 퍼짐성과 코팅종이와 코팅용액 사이의 점착력을 유지하는 범위 내에서 가능한 높은 농도의 코팅용액을 사용하는 것이 좋다. 본 연구에서는 알긴산의 물에 대한 용해도가 낮아 최대농도 2.5%까지 조사하였다. Table 1에서 보는 바와 같이, 알긴산 코팅용액의 두께는 알긴산 용액의 농도를 1에서 2.5%로 증가시키기에 따라 28.50에서 30.33 μm로 유의적인 차이(p<0.05)를 보이며 직선적으로 증가하였다. 알긴산 코팅 라이너 원지의 투습계수(WVP)는 4.43 ng·m/m²·s·Pa이었으며, 알긴산으로 코팅한 라이너지의 투습계수는 알긴산의 농도가 증가함에 따라 유의적인 차이를 보이며 감소하였다. 이와 같은 라이너지의 투습계수값은 Rhim 등(7)이 보고한 결과와 일치함을 보여주었다. 알긴산 코팅용액의 수분용해도(WS) 역시 알긴산 코팅용액의 농도가 증가함에 따라 직선적인 감소를 나타냈으며, 코팅용액의 농도에 관계없이 용해온도가 증가할수록 증가하였다. 알긴산 코팅 라이너지의 수분저항성과 알긴산의 용해도로 보아 알긴산 코팅용액의 최적농도는 2.5%로 판단되며, 이후부터 라이너지의 코팅에는 2.5%의 알긴산 코팅용액을 사용하였다.

가소제 농도의 영향

가소제인 글리세롤의 첨가량에 대한 영향을 조사하기 위하여 알긴산 코팅 용액의 농도를 2.5%(w/w)로 고정하고 가소제인 글리세롤을 20-65% 첨가하여 그 특성을 조사한 결과를 Table 2에

Table 1. Effect of concentration of Na-alginate on water vapor permeability and water solubility of alginate coated linerboard¹⁾

Na-alginate concentration	Thickness of coating (μm)	WVP ($\text{ng} \cdot \text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$)	WS (%)		
			5°C	25°C	37°C
Control	-	4.43 \pm 0.05 ^a	-	-	-
1.0%	28.50 \pm 0.26 ^b	4.26 \pm 0.03 ^b	1.41 \pm 0.50 ^a	1.70 \pm 0.08 ^a	3.43 \pm 0.06 ^a
1.5%	29.50 \pm 0.04 ^{ab}	4.15 \pm 0.03 ^c	0.78 \pm 0.04 ^b	1.56 \pm 0.05 ^{ab}	2.52 \pm 0.02 ^b
2.0%	29.86 \pm 0.38 ^a	4.05 \pm 0.04 ^d	0.64 \pm 0.03 ^b	1.45 \pm 0.07 ^{ab}	2.44 \pm 0.03 ^b
2.5%	30.33 \pm 0.06 ^a	3.98 \pm 0.04 ^d	0.42 \pm 0.60 ^c	1.37 \pm 0.03 ^c	2.24 \pm 0.04 ^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 tests.

Table 2. Effect of glycerol concentration on water vapor permeability and water solubility of alginate coated linerboard¹⁾

Glycerol concentration	Thickness of coating (μm)	WVP ($\text{ng} \cdot \text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$)	WS (%)		
			5°C	25°C	37°C
20%	28.54 \pm 0.82 ^a	3.66 \pm 0.04 ^b	0.13 \pm 0.02 ^c	0.79 \pm 0.02 ^c	1.51 \pm 0.14 ^c
35%	27.23 \pm 0.28 ^a	3.37 \pm 0.02 ^c	0.16 \pm 0.00 ^c	0.69 \pm 0.05 ^c	1.81 \pm 0.01 ^c
50%	27.88 \pm 0.36 ^a	3.88 \pm 0.08 ^a	0.42 \pm 0.01 ^b	1.23 \pm 0.03 ^b	2.29 \pm 0.07 ^b
65%	27.97 \pm 0.18 ^a	4.03 \pm 0.03 ^a	0.61 \pm 0.01 ^a	1.77 \pm 0.06 ^a	3.60 \pm 0.20 ^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 tests.

Table 3. Effect of CaCl₂ concentration of immersion solution on water vapor permeability and water solubility of alginate coated linerboard¹⁾

CaCl ₂ concentration	Thickness of coating (μm)	WVP ($\text{ng} \cdot \text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$)	WS (%)		
			5°C	25°C	37°C
1.0%	27.93 \pm 0.37 ^a	4.00 \pm 0.05 ^a	0.57 \pm 0.04 ^a	0.81 \pm 0.01 ^{ab}	1.91 \pm 0.02 ^a
2.0%	28.47 \pm 0.52 ^a	3.43 \pm 0.03 ^c	0.39 \pm 0.00 ^c	0.72 \pm 0.00 ^c	1.59 \pm 0.01 ^c
3.0%	28.23 \pm 0.09 ^a	3.52 \pm 0.03 ^{bc}	0.48 \pm 0.01 ^b	0.76 \pm 0.02 ^{bc}	1.81 \pm 0.01 ^b
5.0%	29.23 \pm 0.09 ^a	3.57 \pm 0.01 ^b	0.61 \pm 0.01 ^a	0.87 \pm 0.03 ^a	1.97 \pm 0.03 ^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 tests.

나타내었다. 글리세롤의 첨가량에 따른 알긴산 필름의 두께는 28.54-27.97 μm 로 처리구 간에 유의적인 차이가 없었으며($p > 0.05$), 알긴산 코팅 라이너지의 투습계수는 Table 2에 나타난 바와 같이 35%의 glycerol을 첨가한 것이 3.37 $\text{ng} \cdot \text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 로 가장 낮게 나타났으며 글리세롤의 함량이 증가할수록 투습계수가 증가하였다. 이는 글리세롤이 친수성을 갖기 때문인 것으로 판단된다. 알긴산 코팅 라이너지의 수분용해도도 글리세롤의 농도가 증가할수록 수분용해도가 증가하였다. 알긴산 필름의 수분용해도에 대한 물의 온도에 대해서는 아직 보고된 바가 없으나 5% CaCl₂ 용액에 5분간 침지시켜 불용화시킨 펙틴필름(17)의 경우 25°C에서는 용해되는데 걸리는 시간이 2주 미만이었으나, 80°C에서는 2일 미만으로 물의 온도가 높을수록 수분용해도가 증가하는 결과를 얻어 본 연구결과와 유사하였다. 하지만 필름의 물성은 사용하는 원료에 따라 크게 달라지기 때문에(17) 이러한 차이는 필름 원료의 차이에 기인할 수도 있으나 이에 대해서는 보다 상세한 연구가 이루어져야 할 것이다. 위와 같이 투습계수 및 내수성의 측정 결과로 보아 알긴산 무게 대비 35%의 글리세롤을 첨가하는 것이 적합한 것으로 판단되었다.

CaCl₂ 침지 용액 농도의 영향

알긴산 필름의 칼슘염에 의한 분자내 가교결합을 형성시키고자 CaCl₂ 용액의 최적 농도를 결정하기 위하여, 알긴산 2.5%(w

w)와 알긴산 대비 글리세롤 35%를 첨가 코팅한 라이너지를 1-5% 농도범위로 CaCl₂ 침지용액의 농도를 조절하여 5분간 침지한 후 투습계수와 수분용해도를 조사한 결과 Table 3과 같았다. Ca²⁺ 이 알긴산 분자 2개의 carboxyl기에 결합하여 알긴산 분자사슬을 망상구조로 변화시켜 gel을 형성하게 되는데(18), Pavlath 등(11)은 알긴산 필름을 칼슘용액에 침지할 때, 알긴산이 용해되는 반응과 칼슘이온이 필름표면의 카르복실기와 가교결합을 형성하면서 알긴산을 불용화 시키는 반응이 경쟁적으로 일어난다고 가정하는 바 있다. 최근에 Rhim(12)은 알긴산 필름의 수분저항성을 증가시키기 위하여 알긴산 필름을 CaCl₂ 용액에 침지하여 가교결합을 유도하는 과정에서 이러한 현상을 확인한 바 있다.

침지용액의 농도는 Table 3에 나타난 바와 같이 코팅필름의 두께에는 영향이 없었으며, 투습계수는 1% 용액에 침지한 경우가 가장 높았고, 그 이상의 농도에서는 2% 용액을 사용했을 때 3.43 $\text{ng} \cdot \text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 로서 가장 낮은 값을 나타내었다. 이는 Pavlath 등(11)과 Rhim(12)이 지정한 바와 같이 저농도의 침지용액에서는 가교결합의 형성에 따른 알긴산 필름의 불용화 속도에 비해 알긴산의 용해속도가 더 크기 때문인 것으로 생각된다. 이러한 현상은 수분용해도 측정의 결과와도 일치하는데, 각 온도에서 측정된 수분용해도 역시 2.0%의 칼슘용액에 침지한 필름의 수분용해도가 가장 낮게 나타났다.

필름의 수분용해도는 수분에 대한 저항성을 나타내는 지표로

Table 4. Effect of immersion time of CaCl₂ solution on water vapor permeability and water solubility of alginate coated linerboard¹⁾

Immersion time	Thickness of coating (μm)	WVP (ng · m/m ² · s · Pa)	WS (%)		
			5°C	25°C	37°C
3 min	27.03 ± 0.47 ^a	3.21 ± 0.02 ^c	0.59 ± 0.29 ^{ab}	0.86 ± 0.07 ^b	1.94 ± 0.03 ^c
5 min	27.33 ± 0.13 ^a	3.31 ± 0.03 ^c	0.65 ± 0.11 ^a	0.82 ± 0.08 ^b	2.23 ± 0.11 ^{ab}
15 min	27.33 ± 0.27 ^a	3.47 ± 0.06 ^b	0.40 ± 0.00 ^b	0.87 ± 0.05 ^b	2.07 ± 0.04 ^{bc}
25 min	27.46 ± 0.13 ^a	3.71 ± 0.02 ^a	0.39 ± 0.01 ^b	1.29 ± 0.07 ^a	2.31 ± 0.02 ^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 tests.

Table 5. Effect of various divalent cations on water vapor permeability and water solubility of alginate coated linerboard¹⁾

Divalent cation	Thickness of coating (μm)	WVP (ng · m/m ² · s · Pa)	WS (%)		
			5°C	25°C	37°C
Control	25.70 ± 0.15 ^b	4.43 ± 0.05 ^a	1.57 ± 0.07 ^a	2.01 ± 0.02 ^a	3.85 ± 0.03 ^a
CaCl ₂	27.80 ± 0.37 ^a	3.26 ± 0.03 ^c	0.71 ± 0.02 ^b	1.00 ± 0.04 ^b	1.98 ± 0.03 ^b
ZnCl ₂	27.60 ± 0.27 ^a	3.71 ± 0.05 ^b	0.67 ± 0.02 ^b	0.71 ± 0.04 ^c	1.93 ± 0.14 ^b
CuCl ₂	27.41 ± 0.53 ^a	3.22 ± 0.02 ^c	0.37 ± 0.03 ^c	0.75 ± 0.02 ^c	1.33 ± 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 tests.

Table 6. Effect of various plasticizers on water vapor permeability and water solubility of alginate coated linerboard¹⁾

Plasticizer	Thickness of coating (μm)	WVP (ng · m/m ² · s · Pa)	WS (%)		
			5°C	25°C	37°C
Glycerol	27.23 ± 0.28 ^b	3.37 ± 0.02 ^a	0.16 ± 0.00 ^e	0.69 ± 0.05 ^f	1.81 ± 0.01 ^d
PEG 200	27.67 ± 0.29 ^{ab}	3.12 ± 0.02 ^b	0.20 ± 0.00 ^e	0.95 ± 0.02 ^e	2.15 ± 0.05 ^c
PEG 1000	28.90 ± 0.50 ^a	2.86 ± 0.02 ^c	0.96 ± 0.03 ^c	1.77 ± 0.05 ^c	2.52 ± 0.01 ^b
PEG 3350	28.74 ± 0.34 ^{ab}	2.78 ± 0.03 ^d	1.48 ± 0.01 ^b	2.15 ± 0.04 ^b	3.13 ± 0.06 ^a
PEG 8000	28.84 ± 0.20 ^a	2.73 ± 0.02 ^d	1.79 ± 0.02 ^a	2.44 ± 0.05 ^a	3.26 ± 0.13 ^a
Sorbitol	28.26 ± 0.74 ^{ab}	2.48 ± 0.03 ^c	0.47 ± 0.03 ^d	1.60 ± 0.00 ^d	2.49 ± 0.01 ^b

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 tests.

서 칼슘의 농도효과는 Table 3에서와 같이 2.0% 칼슘용액에 침지한 것이 다른 농도의 침지용액을 사용한 것 보다 낮은 수분용해도를 보이며, 침지온도가 5°C에서 37°C로 증가함에 따라 모든 농도하에서 전반적으로 높은 수분용해도를 보여주고 있다. 이러한 결과는 Rhim 등(7)의 결과와도 일치하는데, Rhim은 알긴산 필름을 불용화 시키기 위하여 CaCl₂ 용액의 농도를 1-5%로 변화시키면서 알긴산 필름을 처리한 바 2%의 용액에 침지하였을 때 투습계수와 수분용해도가 가장 낮았음을 보고하였다. 따라서 본 연구에서는 2% CaCl₂ 용액을 침지용액의 적정농도로 결정하였다.

침지 시간의 영향

칼슘염과 알긴산 필름의 가교결합 형성을 위해 최적의 침지시간을 결정하고자 CaCl₂ 용액에 침지시간을 3-25분으로 달리하여 코팅 라이너지를 제조한 후 투습계수와 수분용해도를 측정하고 결과 Table 4와 같았다. 알긴산 필름의 두께는 침지시간에 의해 영향을 받지 않았으나 알긴산 코팅 라이너지의 투습계수는 침지시간이 3분인 경우 3.21 ng · m/m² · s · Pa에서 침지시간이 증가할수록 점차 증가하여 침지시간 25분인 경우에는 3.71 ng · m/m² · s · Pa로 증가하였다. 이는 Pavlath 등(11)이 지적한 바와 같이 침지시간이 길어지게 됨에 따라 알긴산의 불용화와 함께 알긴산의 용해도 점차 증가하기 때문인 것으로 생각된다. 반면에 수분용해도는 저온에서 시간이 증가할수록 감소하였으나, 25°C와 37°C에서

는 대체적으로 침지시간 15분까지는 유의적인 변화가 없다가 장시간의 처리(25분)에서는 수분용해도가 증가하였다. 이는 투습계수의 결과와 마찬가지로 장시간의 침지에 의해 알긴산의 용해반응이 알긴산의 불용화 반응보다 커지기 때문인 것으로 생각된다. 이러한 결과로 보아 알긴산을 코팅한 후에 이온 용액에 침지시킬 때에는 3분 정도의 단시간 처리가 효과적임을 알 수 있었다. Rhim 등(7)은 알긴산 필름의 불용화를 위해 CaCl₂ 용액 침지시간을 5분으로 결정하였는데, 이는 필름만을 처리한 것이며 또한 다른 침지시간에 대한 효과를 조사하지 않아 본 연구의 결과와는 직접적으로 비교할 수 없으나 침지 중에 알긴산의 불용화와 알긴산의 용해가 경쟁적으로 일어나는 점을 고려하면(11) 가능한 단시간의 침지처리가 좋을 것으로 생각된다. 따라서 본 연구에서는 염용액의 최적 침지시간을 3분으로 결정하였다.

금속염의 종류에 따른 영향

알긴산 필름의 분자내 가교결합을 유도하기 위해 알긴산 코팅 라이너지를 다가의 금속염으로 2% CaCl₂ 용액 외에 2% CuCl₂와 ZnCl₂ 용액에 3분간 침지 처리한 후 코팅 라이너지의 투습계수와 수분용해도 변화를 측정하여 Table 5에 나타냈다. 알긴산 코팅필름의 두께는 금속염 처리구가 무처리구에 비해 유의적으로 ($p < 0.05$) 증가하였으나 금속염 종류에 따른 변화는 관찰되지 않았다. 처리 금속염에 따른 투습계수는 구리이온 처리구가

3.22 ng·m/m²·s·Pa로서 칼슘이온 처리구와 유사하였으며, 이는 대조구의 4.43 ng·m/m²·s·Pa 보다 약 30% 정도 감소하였다. 아연이온은 구리이온이나 칼슘이온에 비해 그 효과가 떨어졌다. 이러한 금속염의 효과는 금속이온이 알긴산 분자내의 carboxyl기와 결합하여 분자내 가교결합을 하여 망상구조를 갖는 분자 배열에 의해 수증기 투과도가 감소되었기 때문이다(16). 수분용해도 또한 같은 결과로 구리이온 처리 라이너지가 0.37-1.33%로 가장 낮았으나 대조구에 비해 50% 이상의 감소를 보여주었다. 결과적으로 침지 이온으로서 칼슘용액 외에 구리나 아연 용액도 알긴산 필름의 수분저항성 증진에 효과가 있음을 알 수 있다.

가스제의 종류에 따른 영향

가스제의 종류에 따른 영향을 조사하기 위하여 일반적인 생고 분자 필름의 제조에 널리 사용되는 가스제인 글리세롤 외에 다양한 분자량의 PEG(polyethylene glycol)와 솔비톨을 이용하여 제조한 알긴산 코팅 라이너지의 투습계수와 수분저항성을 조사한 결과를 Table 6에 나타내었다. 알긴산 필름의 두께는 글리세롤을 사용한 경우 다른 가스제를 사용한 경우 보다 다소 낮았으나 큰 차이는 아니었다. 투습계수는 사용한 가스제의 종류에 따라 큰 차이를 나타냈는데, 글리세롤을 사용한 알긴산 코팅 라이너지의 투습계수가 3.37 ng·m/m²·s·Pa로 가장 높았으며, 솔비톨을 첨가한 라이너지가 2.48 ng·m/m²·s·Pa로 가장 낮은 투습계수를 나타내었다. 그리고 PEG를 사용한 라이너지는 이들 사이의 투습계수 값을 나타냈는데, PEG를 사용한 그룹 중에서는 PEG 분자량이 증가함에 따라 투습계수가 유의적으로 감소하였다. 이러한 결과는 감자전분필름의 수분흡습특성을 조사한 Pavlath 등(22)의 결과와 일치하는데, Pavlath 등(22)은 감자전분의 수분흡습정도가 사용한 가스제에 따라 글리세롤, PEG200, 솔비톨 순으로 감소함을 보고한 바 있다. 이러한 결과는 글리세롤과 솔비톨 모두 직선사슬 구조를 가지고 있어서 구조적으로 비슷한데 글리세롤의 분자량이 작고 솔비톨보다 흡습성이 강하기 때문인 것으로 생각된다. 이와 같은 결과로 볼 때 솔비톨은 다른 가스제들에 비해 수분 흡습에 대한 저항성이 큰 것을 알 수 있다. 반면에 수분용해도는 글리세롤 첨가 필름이 0.13-1.81% 가장 낮게 나타났으며 PEG 분자량이 증가할수록 수분용해도는 유의적으로 증가함을 보여주었다.

이상의 결과로 보아 라이너지에 가스제로서 알긴산 대비 35%의 sorbitol을 함유하는 2.5%의 알긴산용액으로 코팅하고, 2% CaCl₂ 또는 CuCl₂ 용액에 3분간 침지하는 방법을 사용하여 투습계수와 수분용해도가 감소한 골판지 상자 제조용 라이너지를 제조할 수 있으며, 이와 같이 수분저항성이 증가한 골판지 상자는 상대습도가 높은 조건에서 사용하거나 대사작용이 활발한 신선한 채소류의 포장에 이용성이 높을 것으로 생각된다.

요 약

골판지 상자의 수분저항성을 증진시키기 위해 골판지 상자 제조에 사용되는 라이너지의 표면을 알긴산으로 표면코팅을 하기 위한 최적 조건을 결정하기 위하여 알긴산의 농도, 가스제의 종류와 사용량, 알긴산의 불용화를 위한 다가 금속이온의 종류와 최적농도 및 침지시간 등을 결정하였다. 라이너지의 표면코팅을 위한 알긴산의 농도는 2.5%(w/w)가 적합하였으며, 가스제인 글리세롤은 알긴산 대비 35%의 농도로 사용하는 것이 적합하였고, 알긴산 필름의 불용화를 위해서는 2% CaCl₂ 용액을 사용하여 3분간 처리하는 것이 라이너지의 수분에 대한 저항성 증진에 최적조건으로 결정되었다. 다가 금속이온으로 Ca²⁺ 이외에 Cu²⁺를

사용했을 때 낮은 투습계수와 수분용해도를 나타냈다. 가스제의 종류에 따라서는 수분 흡습에 대한 저항성이 큰 솔비톨을 첨가했을 때 라이너지의 수분 저항성이 유의적인 차이를 보이며 증가하였다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 특정목적기초연구사업(Grant No.: R01-2003-000-10389-0)의 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

문 헌

- Robertson GL. Food Packaging. Marcel Dekker, New York, NY, USA. pp. 649-650 (1992)
- Choi JO, Lee KS, Lee DS. Migration of potential volatile surrogate contaminants from paper packaging into food through gas phase. J. Korean Food Sci. Nutri. 33: 917-920 (2004)
- Park MH, Lee DS, Lee KH. Food Packaging. Hyeongsol Publishing, Daegu, Korea. pp. 18-22 (2002)
- Hanlon JF. Handbook of Package Engineering. McGraw-Hill Book Company, New York, NY, USA. pp. 42-52 (1972)
- Ahn BK, Ahn WY. Effect of coating of oxidized starch on properties of linerboard. Mokchae Konghak. 28: 71-79 (2000)
- Miltz J, Segal Y, Atad S. The effect of polymeric impregnation on the properties of paper and corrugated board. TAPPI 72: 63-66 (1989)
- Rhim JW, Lee JH, Hong SI. Water resistance and mechanical properties of biopolymer (alginate and soy protein) coated paperboards. Lebensm. Wiss. Technol. 37: 806-813 (2006)
- Rhim JW, Lee JH, Hong SI. Increase in water resistance of paperboard by coating with poly(lactide). Packaging Sci. Technol. (submitted) (2006)
- Phillips GO, Williams PA. Gums and Stabilizers for the Food Industry (Vol 2). Pergamon Press. Oxford. UK. pp. 422-424 (1984)
- Whistler RL, BeMiller JN. Industrial Gums. (2nd ed) Academic Press. New York, NY, USA. pp. 422-424 (1973)
- Pavlath AE, Gossett C, Camirand W, Robertson GH. Ionomeric films of alginate. J. Food Sci. 64: 61-63 (1999)
- Rhim JW. Physical and mechanical properties of water resistant sodium alginate films. Lebensm. Wiss. Technol. 37: 323-330 (2004)
- Parris N, Coffin DR, Joubran RF, Pessen H. Composition factors affecting the water vapor permeability and tensile properties of hydrophilic films. J. Agri. Food Chem. 43: 1432-1435 (1995)
- Lazarus CR, West RL, Oblinger JL, Palmer AZ. 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)
- Williams SK, Oblinger JL, West RL. Evaluation of a calcium alginate film for use on beef cuts. J. Food Sci. 43: 292-296 (1978)
- Grant GT, Morris ER, Rees DA, Smith PJC, Thom D. Biological interactions between polysaccharides and divalent cations: The egg-box model. FEBS Letters 32: 195-198 (1973)
- King AH. Brown seaweed extracts (Alginates). Food Hydrocol. 2: 115-188 (1983)
- Imeson A. Thickening and Gelling Agents for Food. Blackie Academic and Professional, London, UK. pp. 1-21 (1997)
- Gennadios A, Weller CL, Gooding CH. Measurement errors in water permeability of highly permeable, hydrophilic edible films. J. Food Eng. 21: 395-409 (1994)
- Rhim JW, Genadios A, Weller CL, Cezeirat C, Hanna MA. Soy protein isolate-dialdehyde starch films. Ind. Crops Prod. 8: 195-203 (1998)
- SAS Institute, Inc. SAS User's Statistical Analysis Systems Institute. Cary, NC, USA (1988)
- Pavlath AE, Voisin A, Robertson GH. Pectin-based biodegradable water insoluble films. Macromol. Symp. 140: 107-113 (1999)