

곤약감자 분말에서 추출한 글루코만난을 원료로 제조된 필름의 물리적 성질

유민희 · 이효구* · 임승택

식품가공핵심 기술장려센터 고려대학교 생명공학원

*공주대학교 식품가공학과

Physical Properties of the Films Prepared with Glucomannan Extracted from *Amorphophallus konjac*

Min-Hee Yoo, Hyo-gu Lee* and Seung-Taik Lim

Center for Advanced Food Science and Technology (CAFST)

Graduate School of Biotechnology, Korea University

*Department of Food Technology, Kong-ju University

Abstract

Glucomannan was isolated from konjac (*Amorphophallus konjac*) flour by precipitating in aqueous alcohol solution. Konjac glucomannan films were prepared at various concentrations up to 1.0% (w/v) in aqueous glycerol solutions. Tensile strength (TS), percent elongation (E), water vapor permeability (WVP) as the barrier property and the solubility of the films were varied with glucomannan concentrations, glycerol contents and storage humidities. TS was decreased as the glucomannan concentration in the film and relative humidity for storage increased, and E was *vice versa*. WVP showed better barrier properties compared with other polysaccharides films. Glycerol contents in the film significantly affected TS and E, but did not affect WVP. The glucomannan films were completely dissolved in the water by 150 min stirring at room temperature.

Key words: konjac glucomannan, tensile strength, elongation, water vapor permeability, solubility

서 론

구약감자(*Amorphophallus konjac*)에는 양질의 수용성 식이섬유 소재인 글루코만난이 다량 함유되어 있으며, 예로부터 일본에서는 전통식품의 중요소재로서 국수, 육제품, 어육연제품 등에 사용되어오고 있다. 구약감자 글루코만난은 특유의 겔형성력, 증점특성, 필름형성능, 다른 검류 및 전분류와의 상승작용, 유동성 등을 가지고 있어 식품산업에 응용가능성이 매우 높은 식품소재이다⁽¹⁾.

가식성 필름은 때때로 동일 식품내에서 다른 성분간의 경계를 형성함으로써⁽²⁾ 수분함량이 서로 다른 식품성분들 사이에서 식품성분간의 수분이동에 의한 평형수분 도달시간을 늦추는 것으로 알려져 있다⁽³⁾. 그러

므로 식품에 외부로부터의 수분공급을 차단하기 위해서는 수분투과성이 적은 포장재료를 선택하여야 하며, 식품 성분 상호간의 수분활성도의 차이에 의한 식품내의 수분이동이 우려되는 조리냉동식품과 수분흡수가 비교적 적은 곡류 가공식품등에 가식성 필름을 사용함으로써 식품의 변패를 방지하고자 하는 연구가 진행되고 있다.

글루코만난과 같은 탄수화물 다당류, 단백질, 지질 등은 식품의 저장성을 높이고 품질을 유지시키는 가식성 필름으로서 이용이 가능하다. 가식성 필름은 이들 한 원료로 구성된 단순필름과 여러 가지 요소들을 합하여 제조한 composite film으로 구분된다⁽⁴⁾.

가식성 필름의 기능적 특성으로는 수분함량이 서로 다른 수분활성도의 차이가 있는 식품에서의 수분의 이동지연, 산소나 탄산가스 등의 가스 통과 지연, 유지의 통과 지연, 용질의 이동 지연, 식품의 구조적 안정성 부여, 휘발성 화합물과 식품첨가물의 보유 및 식품 취급의 용이성 등을 들 수 있으며, 이러한 특성으로 인하

Corresponding author: Seung-Taik Lim, Graduate School of Biotechnology, Food and Biomaterial Chemistry Lab., 5-1 Anam-dong, Sungbuk-gu, Seoul 136-701, Korea
CAFST journal number: 97008

여 오래 전부터 사용되어 온 것으로 보고되고 있다⁽⁴⁵⁾.

다양한 기능적 특성을 갖는 가식성 필름의 재료로 사용되는 천연 고분자 탄수화물원으로서 셀룰로오스, 아밀로오스, 카라기난, 한천 등의 gum류 등이 있으며, 이들 polysaccharide를 이용한 필름의 연구가 활발하게 진행중임에도 불구하고⁽⁴⁶⁾, 구약감자 글루코만난 필름에 대한 연구는 극히 이루어지지 않고 있는 실정이다.

본 연구에서는 구약감자 글루코만난을 이용하여 가식성 필름을 제조한 후 물리적 성질, 수분투과성 그리고 용해도를 측정하였다.

재료 및 방법

재료

구약감자분말은 대산실업(충남예산)으로부터 제공 받았으며, 필름제조시 가소제로 사용된 글리세롤은昭和화학주식회사(Tokyo, Japan)에서 구입하여 실험에 사용하였다.

구약감자분말정제

구약감자분말을 증류수에 3~4시간 동안 교반하면서 서서히 첨가하여 0.625% (w/v) 농도의 글루코만난 용액을 만들고 365 mesh 표준망체로 여과하여 전분질 등의 불용성분 및 기타불순물을 제거하였다. 여액에 95% ethanol을 3배부피로 교반하면서 첨가하여 글루코만난을 응결시켰다. 325메쉬의 표준망체로 고형분을 걸러낸 뒤 압착하여 용매를 제거하였다. 글루코만난 응결물을 50°C 열풍순환 건조기(Sanyo convection oven, MOV-212F, Japan)에서 건조후 분쇄하여 50 mesh이하의 정제 글루코만난 분말을 제조하였다⁽⁴⁰⁾.

구약감자분말 및 Glucomannan성분 분석

수분의 함량은 IR수분측정기(Model MB200, Ohaus Co., U.S.A.)로 105°C에서 30분간 건조하여 측정하였다. 조단백질과 조지방은 A.O.A.C⁽⁴¹⁾ 방법에 따라 각각 semi-micro kjeldahl법과 soxhlet장치로 측정하였고, 회분은 550°C 건식회화법⁽⁴¹⁾으로 정량하였다.

필름의 제조

증류수에 글루코만난을 0.5~1.0% (w/v)가 되도록 교반하면서 서서히 첨가하여 용해시켰다. 이 용액을 asperator로 3~4시간 감압한 뒤 PE (polyethylene)필름으로 코팅된 25 cm×25 cm 유리판 위에 약 300 g을 부은 후, 60°C로 조절된 건조기에서 44시간동안 건조

시켜 글루코만난 필름을 제조하였다. 또, 글리세롤 첨가효과를 살펴보기 위해 0.5% 글루코만난용액에 1.0% (w/v)까지 글리세롤을 첨가하여 비교 검토하였다.

필름의 두께측정

필름의 두께는 0.001 mm까지 측정이 가능한 micrometer (Teclock, Japan)을 이용하여 측정하였다. 인장강도 측정을 위해서는 70 mm×15 mm의 직사각형으로 절단한 필름을 무작위로 5회 측정하였고, 수분투과도 측정을 위해서는 70 mm×70 mm로 절단한 필름을 9회 측정하여 각각의 평균값으로 나타내었다.

인장강도(tensile strength, TS) 및 신장률(elongation, E) 측정

실온에서 포화염용액을 이용하여 상대습도를 각각 23%, 52%, 83%로 조절시킨 항습조에 48시간 보존하여 필름을 평형수분함량으로 맞춘 후, ASTM D882-90 표준시험법⁽⁴²⁾따라 Texture Analyzer (TX-XT2, stable microsystems, UK)를 이용하여 인장강도를 측정하였다. 이때, 초기 grip간의 거리차이는 50 mm, crosshead속도는 신장률의 변화를 보기위해 1.0 mm/sec로 변형하여 측정하였다.

수분투과도 측정(Water vapor permeability)

수분투과도 측정은 인장강도 측정에서와 같은 방법으로 항습조에 48시간 보존하여 수분함량이 조절된 필름을 ASTM E96-90 표준시험법⁽⁴³⁾에 따라 cup method를 이용하여 측정하였다. 이때, cup은 공기의 누출을 방지하기 위해 고무 O-ring을 장착시켰으며, cup 내부에 증류수를 넣고 용기내의 수분이 직경 4.6 cm의 원형필름 층을 통해서만 외부로 이동하도록 하였다. 포화 염용액(potassium acetate, magnesium nitrate, potassium bromide)을 이용하여 상대습도가 각각 23%, 52%, 83%로 조절된 25°C의 항온항습조에 방치하면서 필름 층을 통한 cup내부의 수분이동으로 인한 무게 감소를 24시간 동안 3시간 간격으로 측정하였다^(43,44). 시간에 따른 cup의 무게감소율을 구하여 cup 내부의 면적으로 나누어 수분투과율(Water vapor transmission rate, WVTR)을 계산하였고(식 (1)), 이 수분투과율로부터 수분투과도(Water vapor permeability, WVP)를 구하였다(식 (2))⁽⁴⁵⁾.

$$WVTR = \frac{\text{slope}}{\text{film area}} \quad (1)$$

$$WVP = WVTR \times \frac{\text{film thickness}}{\Delta p} \quad (2)$$

식 (1)에서 slope는 시간에 따른 cup의 무게 감소율을 말하며, 식 (2)에서의 Δp 는 필름을 사이에 둔 cup내부 (100% RH)와 외부(23%, 52%, 83% RH)의 수증기 부분압의 차이이다.

용해도 측정

0.5% (w/v)의 글리세롤을 첨가하여 0.5, 0.75, 1.0% (w/v)농도의 글루코만난 용액으로 제조된 필름조각을 20 mm × 20 mm 크기로 절단하고, 증류수를 100 mL 가한 뒤 150 min 동안 실온에서 교반하면서 30분 간격으로 5 mL씩 상등액을 취해 용해된 당의 함량을 포도당을 표준으로 하여 phenol-sulfuric acid방법⁽¹⁶⁾으로 측정하였다. 용해도는 이용된 필름중량에 대한 용해된 총당의 함량을 농도단위 mg/100 mL로 계산하였다.

통계분석

본 실험의 모든 결과는 분산분석을 실시하여 다범위 검증을 하였으며, MINITAB 통계 package를 사용하였다.

결과 및 고찰

수율 및 일반성분

정제한 글루코만난의 수율은 구약감자분말의 건조 무게에 대하여 66%이었다. 구약감자분말과 정제된 글루코만난 분말의 주요성분조성은 Table 1과 같았다. 탄수화물을 제외한 단백질, 지방, 회분의 함량은 모두 합쳐 건조중량으로 1% 이하로서 글루코만난의 순도가 매우 높음을 알 수 있었다.

인장강도 및 신장률

Fig. 1은 글루코만난의 농도를 달리하여 제조된 필름을 상대습도가 다르게 처리한 뒤, 인장강도와 신장률을 비교한 결과이다. 0.5% (w/v) 글리세롤이 첨가된 글루코만난 용액으로 필름을 제조하였으며, 제조한 필름의 인장강도는 메틸셀룰로오즈(M.W. 86,000; 66.33 MPa), 하이드록시메틸셀룰로오즈(M.W. 1,000,000; 29.38 MPa)⁽¹⁷⁾ 등의 필름과 비교하여 보다 넓은 범위의 분포

로 우수한 인장강도 수치를 보였다. 인장강도는 글루코만난 용액의 농도가 1.0%까지 증가함에 따라 증가하였으나, 신장률은 감소하는 경향을 보였다. 이는 글루코만난의 농도가 증가할수록 필름이 절단되는 데까지 드는 힘이 더 많이 필요하다는 것을 의미한다. 농도가 증가할수록 필름이 포함하고 있는 수분의 함량은 적어지게 되고 따라서, 신장률은 감소하게 된다. 상대습도(relative humidity, RH)를 달리하여 측정된 결과, 인장강도는 상대습도가 증가할수록 낮아졌으며, 높은 상대습도에서는 평형상태에 도달하였을 때의 수분함량이 증가됨으로 인장강도는 감소되고 신장률은 증가하게 된다. 인장강도와 신장률에 대한 글루코만난 농도와 상대습도의 영향은 각각 유의수준 1%이하로 컸다.

상대습도의 증가에 따른 인장강도의 감소는 신장률의 증가에 비해 두드러지게 나타났다. 그리고, 높은 상대습도에서 인장강도 및 신장률의 농도간 차이가 감소되었다. 즉, 농도간의 차이보다 수분함량의 증가에 따른 인장강도와 신장률의 영향이 더 큼을 알 수 있다. 이로써, 친수성의 글루코만난 필름의 물리적 성질은 외부 습도 및 수분함량에 따라 크게 변함을 알 수 있다.

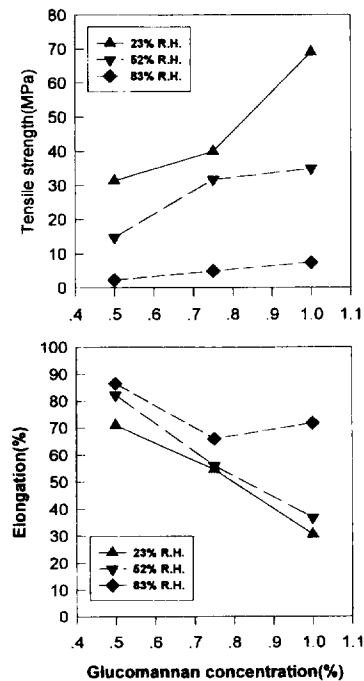


Fig. 1. Effect of the initial glucomannan concentration and relative humidity treatment on the tensile strength and elongation of glucomannan film.

Table 1. Chemical compositions of konjac flour and purified glucomannan powder

	Konjac flour	Purified glucomannan
Moisture (%)	11.45	11.5
Ash (%)	4.23	0.32
Protein (%)	5.03	0.70
Fat (%)	0.21	0.17

수분투과도

23%, 52%, 83%의 상대습도에서 평형수분함량으로 조절된 필름들은 $1.26\sim 2.82 \times 10^{-10} \text{ g} \cdot \text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 의 수분투과도 범위를 나타냄으로서, alginate (6.53×10^{-4})와 pectin (8.86×10^{-4})으로 제조된 가식성 필름과 비교하여 매우 낮은 수치를 보이며, 메틸셀룰로오즈(M.W. 86,000; 1.21×10^{-10})⁽¹⁾ 필름과 비슷한 수분투과도를 나타내었다. 가식성 필름이나 코팅의 주요한 기능이 식품과 식품을 둘러싼 외기 혹은 서로 다른 두 식품 사이의 수분투과를 저해하는 것이기 때문에 수분투과도는 가능한 한 낮아야 한다. 또한, Fig. 2에서 보듯 글루코만난 필름이 비교적 우수한 수분차단력은 넓은 상대습도와 농도 범위에 걸쳐 나타나고 있다. 필름내 글루코만난 농도의 증가에 따라 수분투과도는 다소 감소되었고, 필름의 저장상대습도에 따른 차이도 보였다. 즉, 23%, 83%로 초기 저장상대습도를 갖는 필름은 52% 상대습도에서의 측정시, 그 차이에 의한 유의차를 보임으로 52% 상대습도에서 보존된 필름이 가장 낮은 수분투과도를 나타내는 것처럼 보이나, 이는 각각의 저장 상대습도와 측정 상대습도간의 부분압의 차이에 의한 것이다. 저장 상대습도는 수분투과도에 비교적 적은 영향을 보이나, 상대습도와 글루코만난 농도의 변화에 따른 수분투과도의 영향은 각각 유의수준 1%이하로 유의차가 있었으며, 그 두 요소간의 상호작용도 유의수준 5%이하에서 상관관계가 있음을 알 수 있었다.

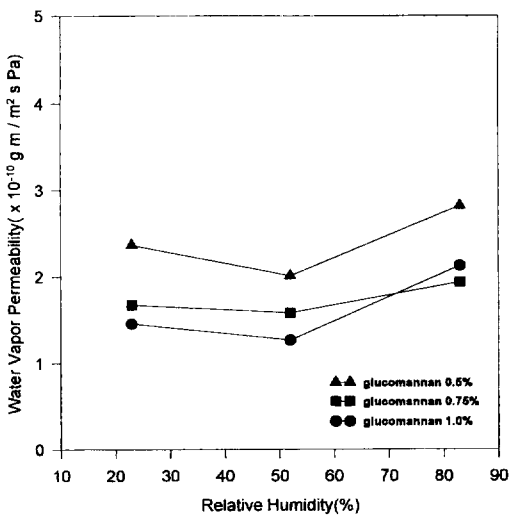


Fig. 2. Effect of the initial glucomannan concentration and relative humidity treatment on the water vapor permeability of glucomannan film.

글리세롤 첨가효과

글리세롤이 1.0% (w/v)까지 함유된 0.5% (w/v) 글루코만난 수용액으로 필름을 제조시 글리세롤의 농도에 따른 인장강도와 신장률의 변화는 Fig. 3과 같다. 건조된 필름은 실온에서 52% 상대습도로 조절된 항습조에 48시간 보존 후 인장성질을 측정하였다. 인장강도와 신장률은 99% 신뢰도에서 각각 높은 상관관계를 보였으며, 글리세롤의 함량이 증가할수록 인장강도는 감소하였으나 신장률은 증가하였다. 0.5% 글리세롤 첨가로서 인장강도는 74.3 MPa에서 19.9 MPa로 급격히 감소되었으나, 신장률은 5.6%에서 71.1%로 12.7배

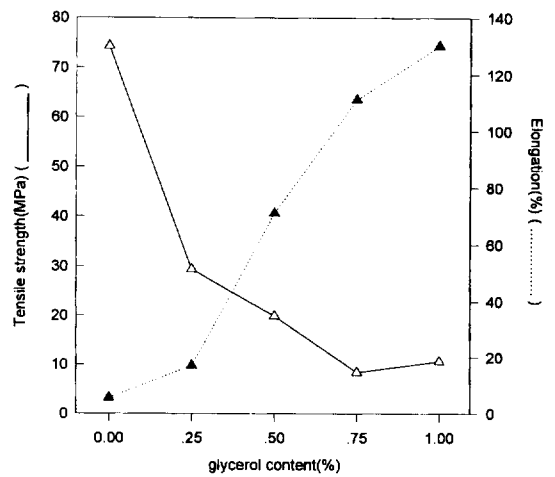


Fig. 3. Effect of glycerol on the tensile strength and elongation of glucomannan film.

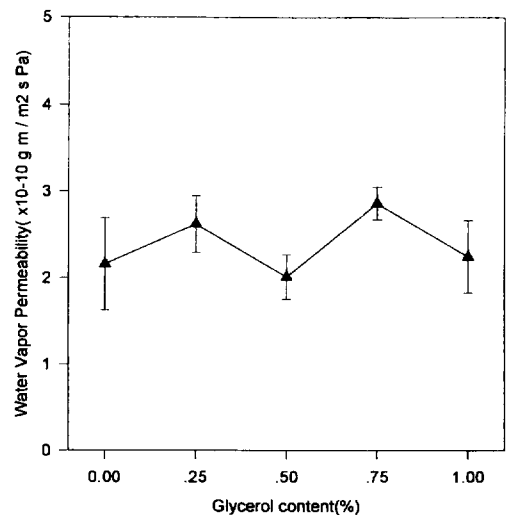


Fig. 4. Effect of glycerol on water vapor permeability of glucomannan film.

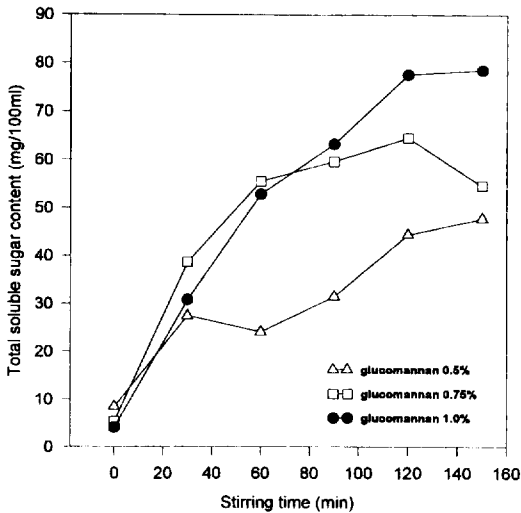


Fig. 5. Water Solubility of glucomannan film.

나 증가하였다. 이는 글리세롤이 가소제로서의 작용 뿐만 아니라 보습성이 있어서 필름의 평균수분의 양을 증가시켜 수분함량을 높이는 효과에서 기인된다고 사료된다. 따라서, 건조상태에서 부서지기 쉬운 성질을 갖는 글루코만난 필름의 유연성을 부여하기 위해서는 글리세롤과 같은 가소제를 소량 이용하는 것이 바람직하겠다.

한편, 글리세롤의 수분투과도에 대한 영향을 살펴 보면, 글리세롤의 함량에 따른 수분투과도의 변화는 낮은 상관관계를 보였다(Fig. 4). 물론, 1%이하에서 유의차를 나타내지만, 이러한 결과는 글리세롤 함량의 증감에 의한 직접적인 영향을 나타내고 있지 않으며 따라서, 이 유의차는 두께에 의한 것이라고 사료된다. 이론적으로 수분투과도의 계산은 Fick의 법칙에 적용되어 수분투과도는 두께와 무관해야 하지만⁽¹⁹⁾, Park 등⁽¹⁷⁾은 친수성필름(hydrophilic films)은 수분투과도가 두께의 함수일 수 있다고 보고하였다. 이상적인 고분자 필름(ideal polymeric films)에서는 필름의 두께가 수분투과도에 영향을 미치지 않으나, 친수성 필름에서는 필름 두께와 수분투과도 사이에 종종 양의 상관 관계를 보이기 때문이다⁽²⁰⁾. 본 실험에서 필름의 두께가 평균 32.5 μm 에서 55.5 μm 로 일정하지 못하여, 이상의 결과가 두께의 상이함에서 초래된 수치일 수 있다. 그러므로 글리세롤 함량의 변화에 따른 필름의 수분투과도는 1%이하의 유의차를 보였으나 비교적 변화가 적은 것으로 사료된다.

용해도

0.5% (w/v)의 글리세롤을 함유하는 필름의 물에 대한 용해도를 측정된 결과, 초기 필름중량에 대해 용해된 당의 함량을 150분에 대해 계산하여 5~18%가 30분만에 용해가 되었으며, 150분만에 필름이 모두 용해되었다(Fig. 5). 글루코만난은 수용성 다당류이므로 예상되는 결과이었으나, 30분의 교반으로 단지 20%미만이 용해되었음은 필름생성중 비교적 강한 분자간 결합이 있었음을 암시한다. 그러나, 수분이 직접적으로 접촉되는 식품의 포장시에는 순수한 글루코만난 필름의 사용은 바람직하지 않으며, 다른 내수성 소재를 포함한 composite 필름의 이용이 고려되어야 할 것이다.

요 약

이상의 결과에서 글루코만난 필름은 다른 천연 탄수화물고분자들의 필름들에 비해 비교적 우수한 인장강도와 신장력을 가지며 높은 수분차단력을 보이나, 친수성 필름이 가지는 수분에 대한 민감성 때문에 수분을 직접 접촉할 때 높은 용해도를 보임을 알 수 있었다. 그리고 가소제의 함량의 증가에 따라 인장강도가 낮아지는 대신에 높은 신장력을 나타내었다. 글루코만난 필름은 적절한 여러 조건에 따라 넓은 범위의 물성변화를 가지는 친수성 필름으로서 식품포장산업에서의 다양한 이용가능성이 제시되었으며, 앞으로 적절한 가소제 및 첨가제의 이용, 수분에 대한 내성의 향상등의 연구가 더 필요하리라 사료된다.

문 헌

1. Tye, R.J.: Konjac flour: properties and applications. *Food Technol.*, **45**(3), 87 (1991)
2. Hagenmaier, R.D. and Shaw, P.E.: Moisture permeability of edible film made with fatty acid and (hydroxypropyl) methylcellulose. *J. Agric. Food Chem.*, **38**, 1789 (1990)
3. Kamper, S.L. and Fenemma, O.R.: Water vapor permeability of edible bilayer films. *J. Food Sci.*, **49**, 1478 (1984)
4. Kester, J.J. and Fenemma, O.R.: Edible films and coatings: A Review. *Food Technol.*, **40**(12), 47 (1986)
5. Guilbert, S.: Technology and application of edible protective films. In *Food Packaging and Preservation, Theory and Practice*, Mathaouthi, M.(Ed). Elsevier Applied Science Publication, London, p.371 (1986)
6. Greener, I.K. and Fenemma, O.R.: Barrier properties and surface characteristics of edible, bilayer films. *J. Food Sci.*, **54**, 1393 (1989)
7. Kamper, S.L. and Fenemma, O.R.: Water vapor permeability of an edible fatty acid, bilayer films. *J. Food*

- Sci.*, **49**, 1482 (1984)
8. Kamper, S.L. and Fenemma, O.R.: Use of an edible film to maintain water vapor gradients in foods. *J. Food Sci.*, **50**, 382 (1985)
 9. Kester, J.J. and Fenemma, O.R.: An edible film of lipids and cellulose ethers: Performance in a model frozen-food system. *J. Food Sci.*, **54**, 1390 (1989)
 10. Sugiyama, N., Shimahara, H. and Andoh, T.: Studies on mannan and related compounds. I. The purification of konjac mannan. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **45**, 561 (1972)
 11. A.O.A.C.: Method of analysis of A.O.A.C.. The Association of Official Analytical Chemists, Washington D. C., 14th ed. (1984)
 12. ASTM: *Annual Book of ASTM standard*, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA (1989)
 13. ASTM: *Standard Test Methods for Water Vapor Transmission*, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA (1987)
 14. Smith, P.R, B.Sc., F.I.F.S.T.: The determination of equilibrium relative humidity or water activity in food - A literature review. The British Food Manufacturing Industries Research Association. Scientific and Technical Surveys. No. 70. March. (1971)
 15. McHugh, T.H. and Krochta, J.M.: Permeability properties of edible films. In *Edible Coatings and Films to Improve Food Quality*, ed. Krochta, J.M., Baldwin, E.A. and Nisperos-Carriedo, M.O. Lancaster Technomic Publishing Co., Inc. (1994)
 16. 주현규, 조광연, 박충균, 조규성, 채수규, 마상조 : 식품 분석법, 유림문화사. pp.263 (1995)
 17. Park, H.J., Weller, C.L., Vergano, P.J. and Testin, R.F.: Permeability and mechanical properties of cellulose-based edible films. *J. Food Sci.*, **58**, 1361 (1993)
 18. Parris, N., Coffin, D.R., Joubran, R.F., Pessen, H.: Composition factors affecting the water vapor permeability and tensile properties of hydrophilic films. *J. Agric. Food. Chem.* **43**, 1432 (1995)
 19. Crank, W.M.(Ed.): *The Mathematics of diffusion*. Oxford University Press, London (1975)
 20. 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 (1993)

(1996년 10월 5일 접수)