

## 해조분말을 이용한 생분해성 필름의 제조

임종환\* · 김지혜

목포대학교 식품공학과

## Preparation of Bio-degradable Films Using Various Marine Algae Powder

Jong-Whan Rhim\* and Ji-Hye Kim

Department of Food Engineering, Mokpo National University

'Mixing' and 'immersion'  $\text{CaCl}_2$  treatment methods were tested for preparation of bio-degradable films using powders of sea mustard (*Undaria pinnatifida*) (leaf, stem, and siphonophore), sweet tangle (*Laminaria japonica*), and fusiforme (*Hizikia fusiforme*) by extracting alginate through acid-alkali extraction method. Except fusiforme powder, flexible, free-standing films were produced by both methods using all marine algae powders tested. Except water solubility (WS), surface color, tensile strength (TS), elongation at break (E), and water vapor permeability (WVP) did not show distinct difference between  $\text{CaCl}_2$  treatment methods. Although TS, WVP, and WS of marine algae powder films were lower than those of alginate films, they indicate potential in application as a new source of bio-degradable packaging materials.

**Key words:** bio-degradable films, marine algae powder, sea mustard, sweet tangle, fusiforme,  $\text{CaCl}_2$  treatment

### 서 론

난분해성의 플라스틱 포장 폐기물에 의한 환경문제가 가중되면서 이의 대처 방법 중의 하나로 분해성 포장재의 사용이 요구되고 있다(1,2). 분해성 포장재에는 광분해성, 광봉괴성, 생분해성 및 수용해성 포장재가 있는데(3), 최근에는 생물소재로부터 유래하는 생분해성 포장재에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있다(4-6). 생분해성 포장재의 소재로는 단백질이나 탄수화물과 같이 생물체(biomass)로부터 직접 추출하여 얻는 생고분자와 polylactic acid(PLA)와 같이 생물소재의 원료를 이용하여 합성한 합성고분자 및 polyhydroxyalkanoates(PHA)와 같이 미생물에 의해 생산하는 고분자가 있다(3). 그런데 이들 생물소재를 이용한 포장재들은 석유자원을 이용하여 제조하는 합성고분자와는 달리 재생이 가능한(renewable) 원료를 사용하여 제조하므로 자원고갈에 대한 부담이 없는(sustainable) 소재일 뿐만 아니라 사용후 폐기하더라도 자연 중에서 생분해되거나 사료화 및 퇴비화가 가능하여 환경친화적인 포장재로서 우수한 특성을 갖고 있다. 그러나 이들 생분해성 포장재가 아직 상업적으로 널리 사용되지 않고 있는데, 이러한 이유 중의 하나

가 이들 소재가 현재 널리 사용되고 있는 합성고분자에 비해 가격이 높아 경제적인 측면에서 경쟁력이 떨어진다는 점이다. 일부에서는 이를 사용량이 증가하면 단가가 낮아져 가격경쟁력이 있을 것으로 예측하고 있으나 현재로서는 기대하기 어려운 실정이다. 이러한 점을 감안할 때 가격이 저렴한 생분해성 물질을 사용하여 생분해성 포장재를 개발할 필요가 있다. 이러한 관점에서 생고분자를 이용한 포장재의 개발에 관한 연구를 살펴보면 대부분이 순도가 높은 탄수화물이나 단백질을 소재로 사용하여 사용한 물질에 대한 포장재의 특성을 조사하는데는 적합하나 실용적인 측면에서는 제조비용이 높아 실용화에 저해 요인이 되고 있다. 따라서 생물소재로부터 단백질이나 탄수화물을 순수분리하지 않고 단순하게 처리한 생물소재를 직접 활용하여 분해성의 포장재를 제조한다면 많은 장점이 있을 것으로 기대된다. 이러한 연구는 현재까지 보고된 예가 별로 없는데, Rhim 등(7)은 카라기난을 다량 함유하고 있는 미이용해조자원인 풀가사리 분말을 이용하여 생분해성 필름의 제조하여 그 이용 가능성을 제시한 바 있으며, Cao와 Chang(8)은 대두를 분쇄한 후 수분 추출물을 이용하여 생분해성 필름을 제조하여 그 특성을 보고하였다.

한편 우리나라의 해안지역에서는 다양한 종류의 해조류가 서식하고 있으며 최근에는 양식기술의 발달로 인하여 미역, 다시마 등이 매년 과잉 생산되고 있으나 이들은 주로 전장품이나 염장품과 같이 부가가치가 낮은 단순가공제품으로 가공되고 있어 경제성이 낮을 뿐만 아니라 많은 해조가공부산물(미역줄기)이 그대로 해양에 투기되어 해양오염을 유발하고 있다. 따라서 본 연구에서는 해조분말을 활용하여 생분해성 필름을 제조하여 그 특성을 보고하였다.

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

고 그 특성을 조사하므로서 생분해성 포장재로서의 이용 가능성을 검토하고자 하였다.

## 재료 및 방법

### 재료

염장처리를 하지 않은 미역(*Undaria pinnatifida*)잎, 미역줄기, 미역귀, 다시마(*Laminaria japonica*), 톳(*Hizikia fusiforme*)을 전남 완도 소재의 해조가공공장에서 구입하여 60°C의 열풍건조기에서 12시간 건조한 후 hammer형 고속분쇄기(명성기계)를 사용하여 180 mesh 크기로 분쇄하여 냉장보관하면서 필름 제조용 시료로 사용하였다.

### 일반성분

해조분말의 수분, 조단백질, 조지방, 조섬유, 조회분을 AOAC법(9)에 의하여 측정하여 모든 성분을 건량기준으로 표시하였다.

### 필름의 제조

해조필름의 제조를 위해 해조로부터 알긴산이 잘 추출될 수 있는 방법을 선정하기 위하여 Nishide 등(10)이 해조류로부터 알긴산 추출을 위해 사용한 방법을 수정한 Yoon(11)의 방법에 따라 산 처리법, 일칼리 처리법, 산·일칼리 병용법, 열수처리법, 고압처리법으로 전처리를 한 후 이를 이용하여 필름을 제조하였다. 예비실험 결과 산·일칼리 병용법이 필름제조에 가장 우수한 것으로 밝혀져 이 후로는 산·일칼리 병용법을 사용하여 해조필름을 제조하였다. 즉, 해조 분말 5 g을 200 mL의 1%(w/v) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>용액에 넣고 hot plate 상에서 가열과 동시에 강하게 교반하면서 용해시킨 후 1 N HCl용액 7 mL을 가하여 충분히 용해시킨 후 가소제로서 glycerol 2 g을 첨가하여 혼합하였다. 이 용액을 90°C의 수욕조에서 30분간 가열한 후 테플론을 코팅한 수평이 잡힌 유리판(30 cm×24 cm)에 부어 상온에서 약 24시간 건조하여 필름을 제조하였다. 이 때 필름의 물성을 개선하기 위하여 CaCl<sub>2</sub>를 처리하여 필름내의 알긴산 분자와 Ca 이온간의 가교결합을 형성하도록 하였는데(12), CaCl<sub>2</sub>의 처리방법에 따라 두 가지 방법으로 해조필름을 제조하였다. 첫째는 해조필름용액의 제조 시에 0.12 g의 CaCl<sub>2</sub>를 혼합하여 가교결합을 유도한 필름이고, 둘째는 Rhim 등(13,14)의 방법에 따라 일단 해조 필름을 제조한 후 필름을 3%의 CaCl<sub>2</sub>용액에 5분간 침지한 후 건조시켜 가교결합을 형성시킨 필름이다. 이때 침지과정이나 건조과정 중에 필름의 수축이나 변형이 일어나는 것을 방지하기 위하여 1차 건조된 필름을 유리판에서 떼어내지 않은 채로 필름의 상부에 CaCl<sub>2</sub>용액 100 mL를 부어 5분간 반응시킨 후 용액을 제거하고 다시 상온에서 3-4시간 건조하여 필름을 제조하였다. 두 가지 필름 모두 건조가 끝난 후에 유리판에서 떼어내어 필름의 특성 측정항목에 따라 투습도 측정 및 색도 측정용은 7 cm×7 cm, 수분용해도 측정용은 2 cm×2 cm, 인장강도 및 신장률 측정용 시료는 10 cm×2.54 cm 크기로 절단하여 사용하였다.

### 수분조절

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

### 색도

필름의 표면색을 색차계(CR-300 Minolta Chroma Meter, Minolta Camera Co., Osaka, Japan)를 사용하여 Hunter L, a 및 b 값으로 측정하였다. 색도 측정은 필름의 시료를 색 좌표 값이 L = 96.86, a = -0.02, b = 1.99인 표준 백색판(Calibration Plate CR-143) 위에 놓고 필름의 중심과 주변 네 부위를 포함하여 다섯 부위의 색도를 측정하여 평균값으로 표시하였다. 이를 Hunter L, a 및 b 값으로부터 색차(Total Color Difference; ΔE)를 다음 식에 의하여 계산하였다.

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2}$$

여기에서  $\Delta L = L_{\text{standard}} - L_{\text{film}}$ ,  $\Delta a = a_{\text{standard}} - a_{\text{film}}$ ,  $\Delta b = b_{\text{standard}} - b_{\text{film}}$ 이다. 색도측정용 샘플은 각 필름으로부터 2장 씩 취하였으며, 이를 3반복 실시하여 평균값으로 표시하였다.

### 인장강도 및 신장률

필름의 인장강도(tensile strength; TS)와 신장률(elongation at break; E)은 ASTM(15) 표준방법의 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/min이었다. 필름의 인장강도는 필름이 끊어질 때까지 기록된 최대의 장력을 필름의 초기의 단면적으로 나누어 다음과 같이 계산하였다.

$$TS = F_{\max}/A$$

여기에서  $F_{\max}$ 는 필름이 끊어질 때의 최대 강도(N), A는 필름의 단면적( $m^2$ )을 나타낸다.

필름의 신장률은 다음 식에 따라 필름이 끊어질 때까지 늘어난 길이를 초기의 grip간 거리에 대한 백분율로 나타냈다.

$$\%E = (L/L_0) \times 100$$

여기에서  $L_0$ 는 grip간의 거리 즉, 샘플의 초기길이(cm)이고, L은 필름이 끊어지는 순간까지 늘어난 길이(cm)이다. 인장강도와 신장률은 각 필름으로부터 7매의 샘플을 취하여 측정하였으며, 이를 3회 반복 실시하여 그 평균값으로 표시하였다.

### 투습도

필름의 투습도는 ASTM 표준방법(16)을 사용하여 측정하였다. 즉, Poly(methylmethacrylate)로 제작한 투습컵을 사용하여 상부에 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 3.3 m/s의 속도로 공기가 순환되는 항온항습기에 넣고 8시간 동안 매 1시간 간격으로 투습컵의 무게를 0.0001 g의 정밀도로 측정하였다. 각 필름의 WVP의 계산은 다음 식에 따라 실시하였다.

$$WVP = (WVTR \cdot X) / \Delta p$$

여기에서 WVTR은 실제로 측정된 필름을 통한 투습속도(g/m<sup>2</sup> · s)이고, X는 필름의 두께(m), Δp는 투습컵에 장착된 필름 양면의 분압차(Pa)이다.

WVP의 계산 시에 필름의 하부와 종류수의 표면 사이에 있는 공기의 저항에 의한 영향을 McHugh 등(17)과 Gennadios 등(18)의 방법에 따라 보정하였다. 각 필름의 투습계수는 각 필름당 2매의 샘플을 취하였으며, 3회 반복 실험을 실시하여 평균값으로 나타냈다.

### 수분용해도

필름의 수분용해도(water solubility; WS)는 Rhim 등(19)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 종류수 약 30 mL와 함께 넣고 입구를 parafilm으로 밀봉한 후 각 25°C 정온기에 넣고 가끔 흔들어 주면서 일정 시간 후에 물에 용해되지 않은 필름을 꺼내어 105°C의 건조기에서 24시간 동안 건조시켜 건물함량을 측정하였다. 해조필름의 수분용해도는 다른 생고분자 필름에 비해 높기 때문에 수분용해도 측정 시에 물에 용해시키는 시간을 10분으로 단축하여 측정하였다. 필름의 용해도는 초기의 건물에 대한 물에 용해된 양의 백분율로 나타냈다. 각 필름의 용해도는 3회 반복 실험을 실시하여 평균값으로 나타냈다.

### 통계처리

각 필름의 색도, 인장강도 및 신장률, 투습도 및 수분용해도는 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 실시하여 조사하였다.

## 결과 및 고찰

### 일반성분

필름제조에 사용된 해조분말의 일반성분은 Table 1과 같았다. Table 1에서 보는 바와 같이 이들 해조류는 회분과 탄수화물의 함량이 높은 것으로 나타났는데, 이는 일반적으로 해조류에는 다량의 무기질과 다당류가 함유되어 있기 때문이다. Goo 등(21)은 갈조류에는 Ca을 비롯한 무기질과 다당류가 다량 함유되어 있으며, 이들 다당류의 대부분이 알gin산이며 이외에 중성 다당인 laminaran과 fucoidan과 같은 황산기를 갖는 산성다당이 다량 함유되어 있음을 밝힌 바 있다. 건물기준으로 표시한 탄수화물의 함량은 톳이 가장 높았으며, 다음으로는 다시마, 미

역귀, 미역잎, 미역줄기 순이었다. 이는 Yoon(11)이 다시마, 미역, 톳을 사용하여 열수추출법, 알칼리 추출법, 산알칼리 병용법을 사용하여 알gin산을 추출한 결과 톳이 알gin산을 가장 많이 함유하고 있다는 결과와 일치하고 있다. 그러나 Do 등(22)은 다시마, 미역, 톳의 총식이섬유함량이 각각 50.7, 47.2, 42.6%이라 하였다. 이는 본 연구의 결과와 다소 차이가 있으나 이러한 차이는 사용한 시료간의 차이에 기인하는 것으로 생각된다. 실제로 해조의 성분은 채취 시기나 채취 장소에 따라서 달라지는 것으로 알려져 있다.

### 필름 형성능

예비실험을 통해 필름의 형성이 가장 잘 되는 것으로 밝혀진 산·알칼리 병용법을 사용하여 해조필름을 제조한 바 미역과 다시마분말은 필름이 잘 만들어졌으나 톳은 필름이 형성되지 않았다. 이는 톳이 알gin산의 함량이 높아 필름 형성능이 높을 것으로 기대했던 것과는 다른 결과이나 현재 사용하는 방법으로는 톳 필름을 제조할 수 없어 이후로는 필름 형성능이 높았던 미역과 다시마를 사용하였다. 미역의 경우는 부위별로 미역잎, 미역줄기 및 미역귀를 사용하여 필름을 제조하였다. 특히  $\text{CaCl}_2$  첨가필름의 경우, 알gin산 필름의 경우(13,14)와 마찬가지로 첨가량이 일정량 이상으로 증가하면 용액의 점도가 높아져 필름의 제조가 불가능하여 그 첨가농도를 0.12 g(즉, 0.024 g  $\text{CaCl}_2$ /g seaweed powder)로 결정하였다.

이렇게 제조된 해조필름은 상하층이 균일하지 않았다. 즉, 유리 면과 접한 하층은 매끄럽고 균일하였으나 공기층과 접한 상층부는 다소 거친 표면을 이루었다. 이는 필름 상하층이 균일하지 않음을 의미하는데 즉, 필름용액이 건조되는 동안 밀도가 큰 알gin산 분자가 아래층으로 이동하고 상대적으로 밀도가 적은 거친 입자들이 위층에 배열되었기 때문으로 생각된다. 미역귀와 다시마로 제조한 필름은 stiffness가 낮은 부드러운 필름이 제조되었으며, 미역잎으로 제조한 필름은 다른 필름에 비해 치수안정성이 다소 떨어졌으며, 미역줄기로 제조한 필름은 다른 해조필름에 비해 외관상 우수한 필름이 형성되었다.

### 필름의 표면색

Hunter L, a, b 및  $\Delta E$ 값으로 표시한 각 필름의 표면색은 Table 2에 나타난 바와 같다. 일반적으로 해조의 종류에 따라 그리고 미역필름의 경우 사용 부위에 따라 필름의 표면색에 현저한 차이가( $p<0.05$ ) 있었다. 육안으로 관찰했을 때 미역잎으로 만든 필름은 미역의 녹색을 나타냈으며, 미역줄기로 만든 필름은 녹색정도가 다소 낮았고, 다시마로 만든 필름은 진한 갈색을 미역귀로 만든 필름은 옅은 갈색을 나타냈다. 이는 녹색도-홍색도를 나타내는 Hunter a값에서 나타나는 바와 같다. 즉, 미역잎으로 제조한 필름의 Hunter a값이 가장 낮고, 다음이 미역줄기로 만든 필름이었으며, 미역귀와 다시마로 제조한 필름은

Table 1. Proximate analysis of various marine algae

Marine algae	Crude protein	Crude lipids	Crude ash	Carbohydrate <sup>1)</sup>
leaf of sea mustard	25.1 ± 0.3	3.9 ± 0.1	24.7 ± 0.1	46.3 ± 0.1
stem of sea mustard	9.7 ± 0.3	1.3 ± 0.03	46.7 ± 0.3	42 ± 0.2
sporophyll of sea mustard	13.8 ± 0.1	5.1 ± 0.5	30.1 ± 0.03	50.9 ± 0.2
sweet tangle	10.1 ± 0.04	2.1 ± 0.3	26.5 ± 0.6	61.4 ± 0.3
fusiforme	17 ± 0.1	1.9 ± 0.3	18.6 ± 2.2	62.5 ± 1.1

<sup>1)</sup>By subtracting moisture, protein, lipid and ash contents from the total.

**Table 2. Surface color of marine algae powder films<sup>1)</sup>**

Marine algae	Mixing films				Immersion films			
	L	a	b	ΔE	L	a	b	ΔE
Leaf of sea mustard	27.7 ± 0.73 <sup>a</sup>	-1.98 ± 0.19 <sup>a</sup>	8.07 ± 0.69 <sup>a</sup>	69.46 ± 0.69 <sup>d</sup>	28.45 ± 3.34 <sup>a</sup>	-1.09 ± 0.18 <sup>b</sup>	7.62 ± 1.49 <sup>a</sup>	68.66 ± 3.39 <sup>d</sup>
Stem of sea mustard	48.64 ± 1.33 <sup>d</sup>	3.15 ± 0.66 <sup>d</sup>	31.99 ± 0.31 <sup>d</sup>	56.87 ± 0.99 <sup>b</sup>	59.62 ± 1.94 <sup>c</sup>	1.66 ± 0.18 <sup>c</sup>	12.06 ± 1.31 <sup>b</sup>	38.64 ± 1.65 <sup>a</sup>
Sporophyll of sea mustard	42.37 ± 1.24 <sup>c</sup>	11.71 ± 0.36 <sup>g</sup>	30.05 ± 1.53 <sup>d</sup>	62.42 ± 0.53 <sup>c</sup>	48.18 ± 0.65 <sup>d</sup>	6.97 ± 0.31 <sup>e</sup>	24.94 ± 0.94 <sup>c</sup>	54.28 ± 0.75 <sup>b</sup>
Sweet tangle	36.66 ± 0.61 <sup>b</sup>	9.13 ± 0.36 <sup>f</sup>	23.47 ± 0.81 <sup>c</sup>	64.58 ± 0.25 <sup>c</sup>	28.45 ± 3.34 <sup>a</sup>	-1.09 ± 0.18 <sup>b</sup>	7.62 ± 1.49 <sup>a</sup>	68.66 ± 3.39 <sup>d</sup>

<sup>1)</sup>Each value is the mean of three replicates with the standard deviation. Any two means followed by the same letter are not significantly ( $p>0.05$ ) different by Duncan's multiple range test.

**Table 3. Tensile strength (TS) and elongation at break (E) of marine algae powder films<sup>1)</sup>**

Marine algae	Mixing films			Immersion films		
	Thickness (μm)	TS (MPa)	E (%)	Thickness (μm)	TS (MPa)	E (%)
Leaf of sea mustard	124.17 ± 3.41 <sup>c</sup>	10.41 ± 1.06 <sup>c</sup>	37.39 ± 1.4 <sup>cd</sup>	116.2 ± 5.05 <sup>b</sup>	12.17 ± 1.04 <sup>f</sup>	30.87 ± 2.67 <sup>bc</sup>
Stem of sea mustard	142.42 ± 2.71 <sup>f</sup>	3.83 ± 0.04 <sup>c</sup>	28.38 ± 5.25 <sup>b</sup>	108.31 ± 3.15 <sup>a</sup>	7.37 ± 1.02 <sup>d</sup>	17.91 ± 2.07 <sup>a</sup>
Sporophyll of sea mustard	133.11 ± 0.97 <sup>de</sup>	1.48 ± 0.16 <sup>a</sup>	56.61 ± 6.85 <sup>f</sup>	129.99 ± 1.64 <sup>cd</sup>	1.84 ± 0.04 <sup>ab</sup>	48.98 ± 0.85 <sup>c</sup>
Sweet tangle	137.1 ± 5.25 <sup>ef</sup>	2.32 ± 0.38 <sup>ab</sup>	53.96 ± 5.03 <sup>ef</sup>	135.35 ± 3.96 <sup>de</sup>	2.77 ± 0.47 <sup>bc</sup>	39.91 ± 2.53 <sup>d</sup>

<sup>1)</sup>Each value is the mean of three replicates with the standard deviation. Any two means followed by the same letter are not significantly ( $p>0.05$ ) different by Duncan's multiple range test.

**Table 4. Water vapor permeability (WVP) of marine algae powder films<sup>1)</sup>**

Marine Algae	Mixing films		Immersion films	
	Thickness (μm)	WVP (ng · m/m <sup>2</sup> · s · Pa)	Thickness (μm)	WVP (ng · m/m <sup>2</sup> · s · Pa)
Leaf of sea mustard	126.9 ± 4.08 <sup>b</sup>	3.50 ± 0.03 <sup>b</sup>	122.17 ± 4.67 <sup>ab</sup>	4.02 ± 0.45 <sup>bc</sup>
Stem of sea mustard	127.3 ± 8.53 <sup>b</sup>	2.34 ± 0.18 <sup>a</sup>	114.43 ± 4.29 <sup>a</sup>	2.86 ± 0.27 <sup>a</sup>
Sporophyll of sea mustard	129.9 ± 4.29 <sup>b</sup>	4.94 ± 0.37 <sup>d</sup>	132.5 ± 3.72 <sup>bc</sup>	4.38 ± 0.13 <sup>c</sup>
Sweet tangle	134.4 ± 4.04 <sup>bc</sup>	5.21 ± 0.41 <sup>d</sup>	142.7 ± 12.54 <sup>c</sup>	6.28 ± 0.31 <sup>e</sup>

<sup>1)</sup>Each value is the mean of three replicates with the standard deviation. Any two means followed by the same letter are not significantly ( $p>0.05$ ) different by Duncan's multiple range test.

이들보다 유의적으로 높은( $p<0.05$ ) 값을 나타내고 있다.

다시마 필름을 제외한 미역필름은 모두  $\text{CaCl}_2$ 용액에 침지하여 제조한 필름의 밝기가 높게 나타났는데 이는 이들 필름을  $\text{CaCl}_2$ 용액에 침지하고 건조하였을 때 표면에 흰색의 분말이 생겨 Hunter L 값이 증가한 것으로 나타났다. 이들 미역필름의 표면에 생긴 흰색분말은 미역에 다향 함유되어 있는 해조다당류인 푸코이단이 표면에서 결정화를 이룬 것으로 생각된다(21).

### 인장강도 및 신장률

해조 필름의 인장강도와 신장률은 Table 3에 나타난 바와 같다.  $\text{CaCl}_2$ 의 처리방법에 따라 해조필름의 인장강도에 차이가 있었는데, 모든 해조필름의 인장강도는 침지필름이 혼합필름에 비해 높게( $p<0.05$ ) 나타났다. 이는 알긴산 필름의 경우와 일치하는 결과이다(13,14). 모든 해조 필름에서  $\text{CaCl}_2$ 를 직접 첨가하여 제조한 필름보다는  $\text{CaCl}_2$ 용액에 침지하여 제조한 필름의 두께가 유의적인 차이( $p<0.05$ )를 보이며 낮았는데, 이는 필름을  $\text{CaCl}_2$ 용액에 침지하는 중에 필름의 성분이 용해되어 제거되었기 때문이다. 이러한 현상은 알긴산 필름(12-14)과 페틴 필름(23)의 경우에서도 관찰된 바 있다. 인장강도는 해조의 종류별로는 미역잎으로 제조한 필름의 인장강도가 가장 높았으며, 다음으로 미역줄기, 다시마, 미역귀 순이었다. 모든 필름의 경우  $\text{CaCl}_2$ 용액에 침지하여 제조한 필름의 인장강도가  $\text{CaCl}_2$ 를 직접 첨가하여 제조한 필름보다 인장강도가 적게는 2%(다시마 필

름)에서 많게는 92.4%(미역줄기 필름)까지 증가하였다.

일반적으로 필름의 신장률은 인장강도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보이는데, 본 연구의 결과에서도 이러한 경향이 관찰되었다. 즉, 해조필름의 신장률은 미역줄기, 미역잎, 다시마, 미역귀 필름 순으로 28.38-56.61%의 값을 나타냈으며,  $\text{CaCl}_2$ 용액에 침지하여 제조한 필름의 신장률이  $\text{CaCl}_2$ 를 직접 첨가하여 제조한 필름보다 유의적으로( $p<0.05$ ) 감소하였다. 이러한 현상은 알긴산 필름(13,14)의 경우에서 관찰된 바와 같았다.

### 투습도

해조분말 필름의 투습계수는 Table 4에 나타난 바와 같다. 해조필름의 투습도는 미역줄기로 제조한 필름의 투습도가 가장 낮았으며, 다음으로 미역잎 필름, 미역귀 필름 및 다시마 필름의 순으로 증가하였다. 알긴산 필름의 투습도(14)가 1.42 ng · m/m<sup>2</sup> · s · Pa인데 비해 해조필름의 투습도는 종류에 따라 1.65-3.67배 높게 나타났는데 이는 해조 필름에는 알긴산 이외에 다양한 불용성 성분과 다른 성분들이 있어 구조적으로 치밀하지 못한 필름이 형성되었기 때문이다. 알긴산 필름의 경우와는 달리 해조필름은  $\text{CaCl}_2$ 처리방법에 따른 투습도에 미치는 영향이 다소 상이한 현상을 보였다. 즉, 미역귀 필름을 제외하고는 모두  $\text{CaCl}_2$ 용액에 침지하여 제조한 필름의 투습도가  $\text{CaCl}_2$ 를 직접 첨가하여 제조한 필름보다 다소 증가하였다. 이는 알긴산 필름의 경우(13,14)  $\text{CaCl}_2$ 의 처리방법에 따라 침지필름

Table 5. Water solubility of marine algae powder films<sup>1)</sup>

Marine algae	Mixing films		Immersion films	
	Moisture content (%)	WS (%)	Moisture content (%)	WS (%)
Leaf of sea mustard	15.57±0.49 <sup>a</sup>	40.79±2.21 <sup>c</sup>	21.52±1.05 <sup>bc</sup>	24.44±3.6 <sup>a</sup>
Stem of sea mustard	18.92±0.79 <sup>b</sup>	52.74±4.06 <sup>d</sup>	27.81±1.54 <sup>d</sup>	30.67±2.54 <sup>b</sup>
Sporophyll of sea mustard	28.73±2.30 <sup>d</sup>	48.95±3.01 <sup>d</sup>	28.38±4.22 <sup>d</sup>	23.40±1.16 <sup>a</sup>
Sweet tangle	23.15±1.22 <sup>c</sup>	31.85±3.98 <sup>b</sup>	32.10±0.66 <sup>e</sup>	32.11±1.64 <sup>b</sup>

<sup>1)</sup>Each value is the mean of three replicates with the standard deviation. Any two means followed by the same letter are not significantly ( $p>0.05$ ) different by Duncan's multiple range test.

의 투습도가 첨가필름의 투습도에 비해 감소했던 것과 대조되는 결과로서 균일하지 못한 해조분말 필름의 분자구조에 기인하는 것으로 판단된다.

### 수분 용해도

필름의 수분용해도는 수분에 대한 저항성을 나타내는 지표로서 포장재의 수분저항성은 수분함량이 높은 식품에 사용되거나 습도가 높은 상태에서 사용되는 포장재에 요구되는 중요한 성질로서 해조분말 필름의 수분함량과 수분용해도는 Table 5에 표시된 바와 같다. 해조필름의 수분함량은  $\text{CaCl}_2$  첨가필름은 해조의 종류에 따라 15.57-28.73%의 값을 나타냈으며,  $\text{CaCl}_2$  용액 첨가필름은 21.52-32.10%의 값을 나타냈다. 이와 같이 해조 필름의 수분함량이 해조의 종류에 따라 큰 차이를 나타내는 것은 그 성분함량의 차이에 기인하는 것으로 생각된다. 알긴산 필름의 경우 필름의 수분함량은  $\text{CaCl}_2$  처리방법에 따라 첨가필름의 수분함량이 첨가필름의 수분함량에 비해 현저하게 낮았는데(13,14), 해조필름의 경우는 첨가필름의 수분함량이 첨가필름에 비해 다소 높게 나타났다. 이는 해조필름을 구성하는 알긴산에 비해 보수력이 높은 다른 성분들이 함유되어 있기 때문으로 생각된다.

$\text{CaCl}_2$  첨가필름의 수분용해도가 해조의 종류에 따라 31.85-52.74%를 나타냈으며,  $\text{CaCl}_2$  용액 첨가필름의 수분용해도는 24.44-32.11%로 크게 감소하였다. 이는 알긴산 필름(13,14)에서도 관찰된 현상이다.

$\text{CaCl}_2$  처리에 의해 해조 필름의 물성이 변화함을 알 수 있었는데, 이는 Pavlath 등(12,23)과 Rhim 등(13,14)이 지적한 바와 같이 다당류에 함유되어 있는 카르복실기와 Ca 이온 사이에 가교결합(ionic crosslink)이 형성되었기 때문이다. 그리고  $\text{CaCl}_2$ 의 처리방법에 따라 필름의 물성의 차이가 있는 것은 그 결합의 정도에 차이가 있기 때문인 것으로 생각되는데, 첨가필름의 경우 가교결합이 필름 전체에 균일하게 형성되지 않는데 반해 첨가필름의 경우는 친수성의 카르복실기가 표면에 노출되어 필름내에 균일한 가교결합이 형성되기 때문에 생각된다. 즉, Rhim(14)이 지적한 바와 같이 가교결합 밀도의 차이에 기인하는 것으로 생각된다.

비록 알긴산 필름에 비해 물성은 다소 떨어지나 해조분말을 이용하여 필름의 제조가 가능함을 확인하였다. 이러한 사실은 해조분말로 필름 외에 기타 생분해성 포장재의 개발에 이용할 수 있는 가능성이 있음을 시사하는데, 미역분말을 이용한 compression molding 예비실험결과에서 컵 형태의 용기의 제작이 가능함을 확인한 바 있다. 이는 알긴산을 사용하는 것 보다 원료비를 1/3 이하로 줄일 수 있어 현재 문제가 되고 있는 생고분자 포장재의 경제성 제고에 기여할 수 있을 것으로 판단된다.

### 요약

해조분말을 이용하여 산·알칼리 병용법으로 알긴산을 추출하고 필름의 물성 증진을 위하여 두 가지의  $\text{CaCl}_2$  처리방법(즉,  $\text{CaCl}_2$ 를 필름용액에 직접 첨가하는 방법과 필름을 제조한 후 필름을  $\text{CaCl}_2$ 용액에 침지하여 가교결합을 유도하는 방법)을 적용하여 생분해성 필름을 제조하고 그 물성을 비교하였다. 사용된 해조분말(미역 잎, 미역줄기, 미역귀, 다시마, 둑) 중 둑을 제외하고는 모두 필름이 제조되었다. 이를 해조 필름의 물성에 대한  $\text{CaCl}_2$  처리방법의 영향은 수분용해도 외에는 큰 차이를 나타내지 않았다. 비록 이들 해조필름의 인장강도, 투습도, 수분용해도와 같은 필름의 물성이 순수한 알긴산으로 제조한 필름의 물성에 비해 떨어지나 본 연구의 결과는 미이용 해조분말이나 해조가공 부산물로 일어지는 해조분말을 이용하여 새로운 생분해성 포장소재로 사용할 수 있는 가능성이 있음을 나타냈다.

### 감사의 글

본 연구는 목포대학교 기성회와 과기부/목포시의 연구비지원으로 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

### 문헌

- Aminabhavi TM, Balundgi RH, Cassidy PE. A review on biodegradable plastics. *Polym. Plast. Technol. Eng.* 29: 235-262 (1990)
- Petersen K, Nielsen PV, Bertelsen G, Lawther M, Olsen MB, Nilsson NH, Mortensen G. Potential of biobased materials for food packaging. *Trends Food Sci. Technol.* 10: 52-68 (1999)
- Tuil RV, Paul F, Lawther M, Weber CJ. Properties of biobased packaging materials, pp. 13-44. In: *Biobased Packaging Materials for the Food Industry, Status and Perspectives*. Weber CJ (ed). The Royal Veterinary and Agricultural University, Copenhagen, Denmark (2000)
- Kaplan DL, Mayer JM, Ball D, McCasie J, Allen AL, Stenhouse PS. Fundamentals of biodegradable polymers, pp. 1-42. In: *Bio-degradable Polymers and Packaging*. Ching C, Kaplan DL, Thomas EL (eds). Technomic Publishing Co., Inc., Lancaster, UK (1993)
- Guilbert S, Cuq B, Gontard N. Recent innovations in edible and/or biodegradable packaging materials. *Food Add. Contam.* 14: 741-751 (1997)
- Krochta JM, De Mulder-Johnston C. Edible and biodegradable polymer films: Challenges and opportunities. *Food Technol.* 51: 61-73 (1997)
- Rhim JW, Park SY, Kim MS. Preparation of biodegradable films using glue plants. *Food Sci. Biotechnol.* 11: 280-284 (2002)
- Cao YM, Chang KC. Edible films prepared from water extract of soybeans. *J. Food Sci.* 67: 1449-1454 (2002)
- AOAC. *Official Methods of Analysis of AOAC*. 16th ed. Associa-

- tion of Official Analytical Communities, Arlington, VA, USA (1995)
10. Nishide E, Kinoshita Y, Anzai H, Uchida N. Distribution of hot-water extractable materials, water-soluble alginate and alkali-soluble alginate in different parts of *Undaria pinnatifida*. Nippon Suisan Gakkaishi 54: 1619-1622 (1988)
11. Yoon MO. Rheological properties of alginate extracted from seaweeds and isolation of alginate-degradation bacteria. MS thesis, Mokpo National University, Mokpo, Korea (2002)
12. Pavlath AE, Gossett C, Camirand W, Robertson GH. Ionomeric films of alginic acid. J. Food Sci. 64: 61-63 (1999)
13. Rhim JW, Kim JH, Kim DH. Modification of Na-alginate films by  $\text{CaCl}_2$  treatment. Korean J. Food Sci. Technol. 35: 217-221 (2003)
14. Rhim JW. Physical and mechanical properties of water resistant sodium alginate films. Lebensm. -Wiss. u. -Technol. 37: in press (2004)
15. 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, PA, USA (1995)
16. 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, PA, USA (1995)
- ASTM Standards. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, USA (1995)
17. McHugh TH, Avena-Bustillos R, Krochta JM. Hydrophilic edible films: Modified procedure for water vapor permeability and explanation of thickness effects. J. Food Sci. 58: 899-903 (1993)
18. Gennadios A, Weller CL, Gooding CH. Measurement errors in water vapor permeability of highly permeable, hydrophilic edible films. J. Food Eng. 21: 395-409 (1994)
19. Rhim JW, Gennadios A, Weller CL, Cezeirat C, Hanna MA. Soy protein isolate-dialdehyde starch films. Ind. Crops Prod. 8: 195-203 (1998)
20. SAS Institute, Inc. SAS User's Guide. Statistical Analysis Systems Institute, Cary, NC, USA (1998)
21. Goo JG, Jo KS, Do JR, Woo SJ. Isolation and purification of fucoidans from *Laminaria religiosa* and *Undaria pinnatifida* in Korea. J. Korean Fish. Soc. 28: 227-236 (1995)
22. Do JR, Kim EM, Koo JG, Jo KS. Dietary fiber contents of marine algae and extraction condition of the fiber. J. Korean Fish. Soc. 30: 291-296 (1997)
23. Pavlath AE, Voisin A, Robertson GH. Pectin-based biodegradable water insoluble films. Macromol. Symp. 140: 107-113 (1999)

---

(2003년 12월 1일 접수; 2004년 1월 6일 채택)