

방사선 처리에 의해 제조한 저분자 알긴산 필름의 특성

하상형 · 김병용 · 임종환¹ · 백무열*

경희대학교 생명자원과학연구원 식품공학과, ¹목포대학교 식품공학과

Characteristics of Low Molecular Weight Alginate Film Prepared with γ -irradiation

Sang-Hyung-Ha, Jong-Whan Rhim¹, Byung-Yong Kim and Moo-Yeol Baik*

Institute of Life Science and Resources, Department of Food Science and Biotechnology, Kyung Hee University, Yongin 446-701, Korea

¹Department of Food Engineering, Mokpo National University, Mokpo 534-729, Korea

Received October 17, 2006; Accepted June 15, 2007

To modify the physical properties of alginate film, the gamma ray irradiation was performed, and alginate film properties such as elongation strength (ES), elongation rate (ER), water vapor permeability (WVP), and water solubility (WS) were measured. The film made from 1.75% alginate solution (w/w) with the addition of 2% CaCl₂ solution suggested a good application for a film preparation in that elongation strength(ES) increased 5 fold by CaCl₂ treatment and water vapor permeability was decreased by 17~22%. A solid form of alginates were irradiated with Co⁶⁰ gamma rays in the dose range of 2 to 10 kGy to make a low molecular weight alginate film, and then the intrinsic viscosity and the molecular weight of alginates were measured. Increasing the dose range of 2 to 10 kGy produced lower intrinsic viscosity and lower molecular weight, causing the decrease in the ES and WS. However, ER increased four times compared to that of without gamma ray dose, which is an indication of the different properties of alginate film. WVP of the films did not show any significant change at different doses.

Key words: alginate film, gamma ray dose, low molecular weight alginate film

서 론

알긴산은 α -L-guluronic acid와 β -D-mannuronic acid가 β -(1-4) 결합으로 구성된 물질로서, 미역이나 다시마 등의 갈조류에 다량 함유되어 있는¹⁾ 콜로이드성의 다당류로서 분자량이나 구성 당의 결합 순서 및 구조에 따라 겔 형성능력, 점도 증진능력, 수분흡수능력, 결합능력, 점착능력, 유희능력 및 필름 형성능력 등의 다양한 특성을 가져 식품, 화장품, 제지 및 의약품 등의 여러 분야에 광범위하게 사용되고 있다.^{2,3)} 그러나 복합 다당류인 알긴산은 분자량이 크고 상온에서 용해가 어려우며, 저농도에서도 높은 점도를 나타내어 산업적으로 활용하는데 문제가 되고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 알긴산을 가수분해시켜 저분자화 하는 방법이 사용되고 있다. 저분자 alginate를 제조하는 방법으로는 화학적 가수분해법과 효소 가수분해법이 있는데,⁴⁾ 이러한 방법은 제품의 분자량 조절이 어

렵고, 수율이 낮으며, 환경문제를 일으키는 단점이 있다.

알긴산을 저분자화 시키는 다른 방법으로는 고 에너지의 방사선 조사에 의해 알긴산의 분자사슬을 절단하는 방법이 제안되고 있는데,⁵⁾ 방사선 조사 방법은 사용이 간편하고 정확한 공정제어와 높은 에너지 효율성을 나타내는 것으로 알려져 있다. 일반적으로 방사선 조사는 식품이나 식품용기 또는 의료용구의 살균처리를 위해서 사용되지만, 전분에 방사선 조사를 하여 안정성이 높은 저분자의 전분을 제조한 예가 있으며⁶⁾ 알긴산과 같은 생고분자의 저분자화에도 그 가능성이 알려진 바 있다.⁵⁻⁶⁾ 저분자 알긴산은 포장재용 소재로서 생분해성 또는 가식성 필름으로 수증기 투과성과 유연성을 우수하게 하고,⁷⁾ 식품으로는 cholesterol과 카드뮴의 체외 배출효과⁴⁾와 부패균의 증식을 억제하여 저장성을 향상시키는 것으로 알려져 있다.⁸⁾

이와 같이 저분자화 알긴산은 그 분자량에 따라 수분에 대한 용해도와 점성이 변화하여 필름으로 제조하였을 때 그 물성이 달라질 뿐만 아니라 Ca²⁺ 이온에 의한 불용화 반응에도 영향을 미칠 것으로 생각된다.

따라서 본 연구에서는 생고분자인 알긴산에 방사선 조사 처리를 하여 다양한 분자량을 가진 저분자의 알긴산을 제조하여

*Corresponding author

Phone: +82-31-201-2625; Fax: +82-31-204-8116

E-mail: mooyeol@khu.ac.kr

저분자 알긴산 필름을 제조하고 CaCl_2 로 불용화 시켜 내수성 및 강도가 증진된 분해성 필름을 제조하여 필름의 물리화학적 특성을 조사하였다.

재료 및 방법

재료. 알긴산과 CaCl_2 및 글리세린은 각각 Aldrich사(Aldrich Chemical Co., Milwaukee, USA), Sigma 사(Sigma Chemical Co., St. Louis, USA) 및 대정화학(Daejung Chemical & Metals, Seoul, Korea)으로부터 구입하였다.

알긴산의 저분자화. 알긴산 분말(20 g)을 한국원자력 연구소에 있는 감마선 조사시설(선원: Co-60, 10만 Ci)을 이용하여 실온에서 시간당 일정 선량률로 2~100 kGy의 총 흡수선량을 얻도록 하여 저분자화 시켰다.

필름의 제조. 알긴산 필름의 제조는 Pavlath 등⁹⁾의 방법에 따라 제조하였다. 알긴산 분말(3.5 g)을 glycerol 용액(물 194.75 g, glycerol 1.75 g)과 함께 hot plate 상에서 용해시켰다. 용해된 알긴산 용액을 90°C의 수욕조에서 30분간 가열한 후 테플론으로 코팅한 유리판에 부어 상온에서 약 48시간 건조하여 실험용 필름으로 사용하였다. 알긴산 필름을 불용화 시키기 위해 알긴산 필름을 여러 농도의 CaCl_2 용액(0~3%)에 15분간 침지한 후 건조시켜 시험용 시료로 사용하였다. 모든 필름 시료는 물성 측정항목에 따라 투습도 측정용은 7×7 cm, 수분용해도 측정용은 2×2 cm, 연신강도 및 연신율 측정용은 7×7 cm 크기로 절단하여 사용하였다.

필름의 두께. 각 필름의 두께는 10 μm의 정밀도를 갖는 마이크로미터(Dial Thickness Gauge 7301, Mitutoyo, Japan)를 사용하여 측정하였다. 투습도 및 연신강도 측정용 시료는 중심부와 주변 네 부위의 두께를 측정하였고 그 평균값을 사용하여 필름의 투습계수 및 연신강도 계산에 사용하였다. 모든 필름 시료는 25°C, 상대습도 50%로 조절된 항온항습기(Model JS-THC 3500, Korea)에서 48시간 동안 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($\text{g}/\text{m}^2\text{s}$), L은 필름의 평균 두께(m), Δp 는 필름 양쪽의 수증기압차(Pa)를 나타낸다. WVTR은 ASTM 표준방법¹⁰⁾을 수정하여 25°C와 50% 상대습도 구배 하에서 측정하였다. Polymethylmethacrylate로 제작한 투습 컵(지름 = 4.6 cm)을 사용하여 18 ml의 증류수를 넣고 투습도 측정용 필름으로 밀봉한 후 무게를 측정하여 25°C와 50% RH로 조절된 항온항습기에 넣고 6시간 동안 매 1시간 간격으로 투습 컵의 무게를 측정하였다. WVP의 계산 시에 필름의 하부와 증류수의 표면 사이에 있는 공기의 저항에 의한 영향은 McHugh 등¹¹⁾과 Gennadios 등¹²⁾의 방법에 따라 보정하였다.

수분용해도. 필름의 수분용해도(water solubility: WS)는 Rhim 등¹³⁾의 방법에 따라 측정하였다. 건조기(105°C)에서 24시간 건

$$\text{Elongation rate (\%)} = \frac{A_1}{A_0} \times 100$$

$$\text{Elongation strength (MPa)} = \frac{f \times 9.8}{\frac{\cos \theta}{\Delta} A}$$

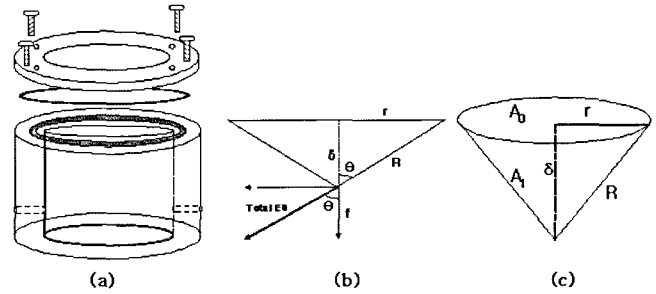


Fig. 1. Cup assembly (a) used to measure the elongation strength (ES) and elongation rate (ER) and schematic diagrams to calculate ES (b) and ER (c) at break of alginate films.

조하여 건물함량을 측정된 필름 3매를 비이커(50 ml)에 증류수 약 30 ml와 함께 넣고 밀봉한 후 25°C 정온기에 넣고 가끔 흔들며 주면서 24시간 후에 용해되지 않은 필름을 꺼내어 105°C의 건조기에서 24시간 동안 건조시켜 건물함량을 측정하였다. 필름의 용해도는 초기의 건물에 대한 물에 용해된 양의 백분율로 나타내었다.

연신강도 및 연신율. 알긴산 필름의 연신강도(elongation strength, ES)와 연신율(elongation rate, ER)은 rheometer(CR-200D, Sun Scientific, Japan)와 Fig. 1(a)에 표시된 장치를 이용하여 측정된 뒤 Kim 등¹⁴⁾의 방법에 따라 계산하였다. 즉, 알긴산 필름(7×7 cm)을 Fig. 1(a)의 장치에 장착하고 50 mm/min의 crosshead 속도로 필름이 파괴될 때까지 압착하였다. ES와 ER의 계산을 위해 필름은 압착되면서 원뿔 모양으로 일정하게 변형된다고 가정하였고, 필름의 ER은 변형 전 초기 면적 (A_0)에 대한 변형 후의 필름의 원뿔 모양의 표면적(A_1)에 대한 비율로 나타내었다. 또한 필름의 ES는 필름이 파괴될 때의 힘을 Fig. 1(b)와 같이 힘 성분을 분해하여 변형된 필름의 단위면적당 필름의 장력으로 정의하였다.

통계처리. 각 필름의 투습도, 수분용해도, 연신강도, 연신율은 각각 따로 제조한 필름을 실험단위로 하여 3회 반복 측정하여 평균값과 표준편차를 계산하였다. 각 평균값의 유의적인 차이 검정은 유의수준 $\alpha = 0.05$ 를 사용하여 Duncan's multiple range test를 실시하였다.

결과 및 고찰

알긴산 농도에 따라 제조한 필름의 특성. 알긴산 용액의 농도에 따른 겔보기점도의 변화는 Fig. 2에 나타난 바와 같이 농도가 증가할수록 그 겔보기 점도 값이 크게 증가함을 알 수 있었다. 알긴산 농도에 따른 필름의 경우 1% 이하의 알긴산 용액은 너무 낮은 점도로 필름의 casting적성이 좋지 않았으며, 2% 이상의 경우는 높은 점도를 보여 필름용액을 제조하기가 어려웠다. 따라서 1~2%내의 알긴산 농도로 제조한 알긴산 필

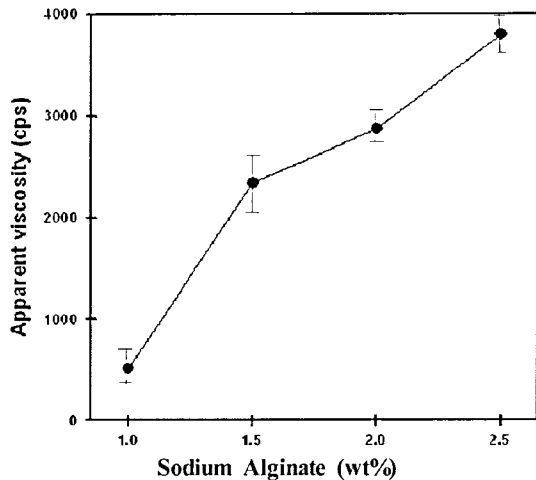


Fig. 2. Apparent viscosity of sodium alginate film-making solution.

Table 1. Changes in elongate strength(ES) and elongation at failure (ER) of alginate film with different alginate concentrations

Concentration of alginate (%)	Thickness (μm)	ES ¹⁾ (MPa)	ER ²⁾ (%)
1.0	43.00 \pm 4.90 ^c	11.18 \pm 0.96 ^a	0.35 \pm 0.02 ^a
1.25	55.00 \pm 1.10 ^b	13.79 \pm 1.00 ^a	0.35 \pm 0.02 ^a
1.5	57.00 \pm 1.00 ^b	10.75 \pm 1.80 ^a	0.58 \pm 0.17 ^a
1.75	66.00 \pm 2.30 ^a	8.56 \pm 0.75 ^a	0.73 \pm 0.07 ^b
2.0	70.00 \pm 1.10 ^a	10.97 \pm 2.21 ^a	0.64 \pm 0.17 ^b

림의 연신강도와 연신율을 측정하였고 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 알긴산 농도가 1%에서 2%로 증가할수록 두께는 현저하게 증가하였으나(43~70 μm), 연신강도는 11.18에서 10.97 MPa로 유의적인 차이를 보이지 않았다. 연신율의 경우엔 초기에는 유의적인 차이를 나타내지 않았으나 알긴산 농도 1.75%부터 유의적인 차이를 보이며 증가하였다. 따라서 본 연구에서는 알긴산의 필름을 만드는 공정 중에 가장 기초가 되는 알긴산용액의 농도를 1.75%로 결정하고 이후로는 1.75% 알긴산 농도의 필름을 제조하여 사용하였다.

침지용액 CaCl₂의 농도에 따른 알긴산 필름의 특성. 친수성인 알긴산 필름의 수분저항성을 증가시키기 위해서 다가이온에 의해 가교결합의 형성하여 수분에 대한 저항성을 증가시킬 수 있을 뿐만 아니라 필름의 강도도 증가시킬 수 있음이 알려져 있다.^{9,15,16} 본 연구에서는 다가이온 중 Ca²⁺이 알긴산 분자 2개의 carboxyl기에 결합하여 알긴산 분자 사슬을 망상 구조로 변화시켜 gel을 형성하는 능력을 이용하여 수분저항성을 증가시켰다. 즉, Pavlath 등⁹⁾의 방법에 따라 알긴산 1.75%(알긴산 대비 가소제 50%)의 필름을 CaCl₂용액 1~3%에 15분간 침지를 시켰고, 연신강도와 연신율을 측정하였으며 그 결과를 Table 2에 나타내었다. CaCl₂ 침지 시에 필름의 두께가 66에서 45.5 μm 로 줄어들었는데, 이는 칼슘용액 침지 시 가교결합 반응과 알긴산의 용해반응이 함께 일어났기 때문이다.⁹⁾ 칼슘과의 가교결합에 의해 필름의 연신강도는 침지 농도의 증가에 따라 대조군(8.56 MPa)에 비하여 현저하게 증가하여 32.17~48.38 MPa로 증가하였으나 침지농도 2%부터는 유의적인 차이는 보이지 않았다. 연신율은 대조군(0.73%)에 비하여 0.12~0.10%로 유의적

Table 2 Changes in elongation strength (ES) and elongation rate (ER) of alginate film with different CaCl₂ concentrations

Concentration of CaCl ₂ (%)	Thickness (μm)	ES ¹⁾ (MPa)	ER ²⁾ (%)
0	66.00 \pm 2.30 ^a	8.56 \pm 0.75 ^c	0.73 \pm 0.07 ^a
1	44.20 \pm 0.90 ^b	32.17 \pm 3.07 ^b	0.12 \pm 0.01 ^b
2	43.80 \pm 0.30 ^b	43.25 \pm 1.46 ^a	0.10 \pm 0.00 ^b
3	45.50 \pm 0.80 ^b	48.38 \pm 0.72 ^a	0.10 \pm 0.02 ^b

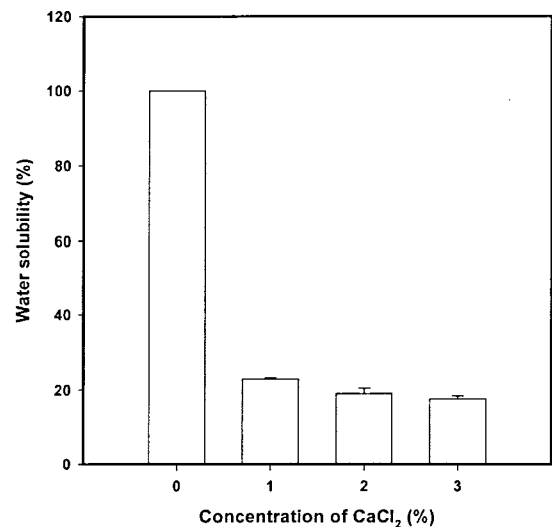


Fig. 3. Changes in water solubility of alginate films with various concentrations of CaCl₂ solution.

인 차이를 보이며 감소하였으나 첨가한 CaCl₂ 농도에 따라서는 유의적인 차이를 나타내지 않았다.

수분용해도는 수분에 대한 필름의 저항성을 나타내는 주요한 지표인데, 칼슘농도에 따른 수분용해도는 Fig. 3에 나타내었다. 칼슘용액 처리를 하지 않은 대조군의 경우, 증류수에 넣은 후 바로 용해가 되어 측정이 불가능 하였다. 칼슘농도의 증가에 따라 수분용해도는 점차 감소하였는데 가장 용해도가 큰 1% 용액 처리군은 침지 중에 알긴산이 용해되는 반응이 빠르게 진행되었기 때문으로 여겨진다.⁹⁾ 첨가한 CaCl₂의 농도 2%부터는 유의적인 차이는 보이지 않았다. 따라서 물리적 특성이나 수분에 대한 저항성을 볼 때 2% CaCl₂ 용액이 적절한 침지 용액의 농도로 결정하였다.

감마선 조사로 제조한 저분자 알긴산 필름의 특성. 감마선 조사(0~10 kGy)를 통하여 제조한 저분자의 알긴산(1.75% 알긴산 농도)을 사용하여 필름을 제조한 후 2% CaCl₂용액에 15분간 처리하여 다시 건조시켜 만든 필름의 물리적 성질과 수분에 대한 특성을 Fig. 4-5 및 Table 3~4에 나타내었다. 감마선의 변화에 따른 저분자 알긴산과 분자량, 고유점도의 관계는 Cho 등⁵⁾에 의해 밝혀진 바와 같이, 감마선 조사량이 증가할수록 알긴산의 저분자화 속도가 증가하였으며, 이에 따라 아리킨산 용액의 고유점도가 감소하는 것을 확인할 수 있었다(Fig. 4~5). 저분자 알긴산 필름의 연신강도는 감마선 미처리 알긴산필름에 비하여 43.25에서 10.96 MPa로 4배 정도 감소하였다. 이는 저분자화에 따른 분자간의 결합력이 감소한데서 기인한 것으로

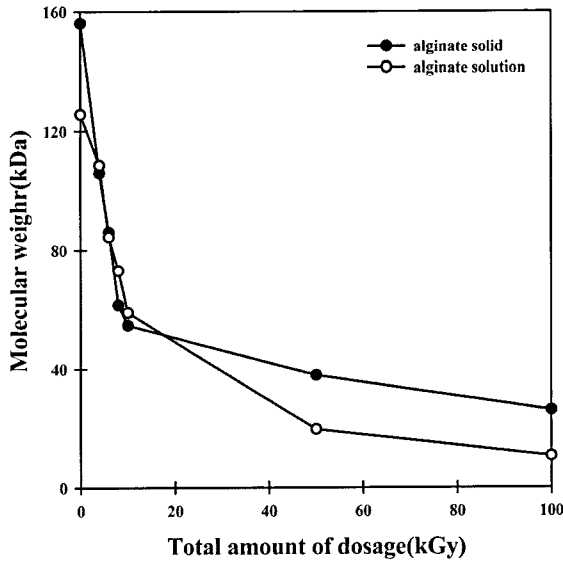


Fig. 4. Effects of γ -ray dose rates on the molecular weights of alginates.

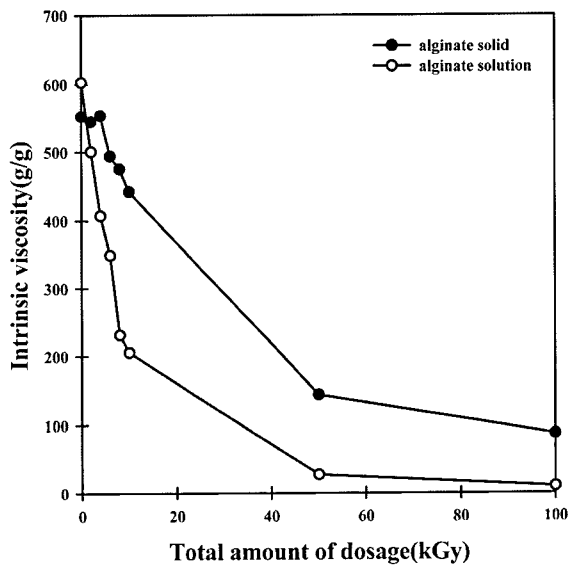


Fig. 5. Changes in intrinsic viscosity of alginate solution and solid form treated with γ -irradiation at different doses.

보인다. 이와 반대로 연신율은 0.10에서 0.41%로 약 4배 정도 증가하였다. 필름 내에 가교결합에 의해 필름의 연신강도가 증가하는 반면에 필름의 연신율이 감소하는 예에서와 같이,¹⁷⁾ 일반적으로 필름의 연신강도와 연신율 사이에는 반비례관계가 있는 것으로 알려져 있다, 본 연구의 결과에서도 연신강도 증가에 따라 연신율이 감소하는 것을 볼 수 있었다.

알긴산 필름의 투습계수(WVP)는 Table 4에 나타난 바와 같이, 알긴산의 감마선 조사율 증가에 따른 뚜렷한 변화는 나타나지 않았다. 투습계수는 식품 포장재 선택 시 주요 특성으로 식품 유통기한의 증대에 중요한 역할을 한다. 필름의 벽을 통한 수증기의 이동은 필름 양면의 수증기압 차이에 따른 확산에 의해 일어난다고 알려져 있다.¹⁸⁾ 감마선을 4 kGy 조사한 알긴

Table 3. Changes in elongation strength (ES) and elongation rate (ER) of low molecular alginate film with different doses

Total amount of dosage (kGy)	Thickness (μ m)	ES ¹⁾ (MPa)	ER ²⁾ (%)
0	43.80 \pm 0.30 ^d	43.25 \pm 1.46 ^a	0.10 \pm 0.00 ^d
2	51.00 \pm 0.50 ^b	29.12 \pm 0.34 ^b	0.17 \pm 0.02 ^c
4	57.00 \pm 1.50 ^a	23.34 \pm 0.31 ^c	0.26 \pm 0.00 ^b
8	52.30 \pm 0.80 ^b	17.90 \pm 0.94 ^d	0.40 \pm 0.01 ^a
10	48.60 \pm 0.80 ^c	10.96 \pm 0.11 ^c	0.41 \pm 0.00 ^a

Table 4. Changes in water vapor permeability (WVP) of low molecular alginate films with different doses

Total amount of dosage (kGy)	Thickness (μ m)	WVP (ngm/m ² sPa)
0	50.60 \pm 0.60 ^b	0.74 \pm 0.01 ^b
2	53.00 \pm 1.70 ^b	0.76 \pm 0.00 ^b
4	59.00 \pm 1.10 ^a	0.81 \pm 0.02 ^a
8	52.00 \pm 0.50 ^b	0.74 \pm 0.01 ^b
10	50.30 \pm 0.30 ^b	0.76 \pm 0.01 ^b

Each value is the mean of three replicates with the standard deviation. Value not sharing common letter in column were significantly different ($p < 0.05$).

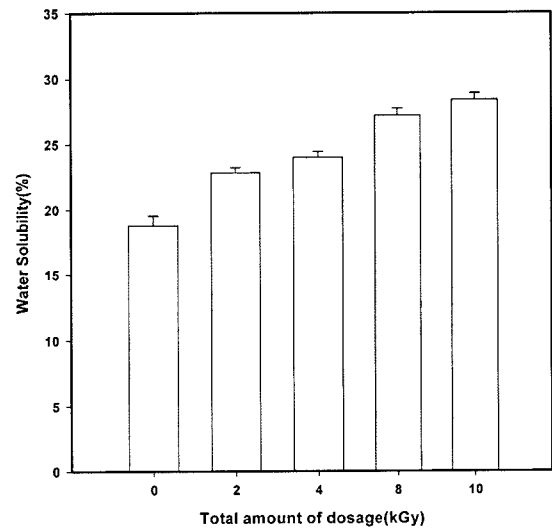


Fig. 6. Changes in water solubility of low molecular alginate films made from different doses.

산의 경우에만 필름 두께와 투습계수의 증가를 볼 수 있는데, 이는 친수성을 갖는 가식성 필름들이 두께가 증가함에 따라 투습계수가 증가하는 특징적인 두께의 영향을 보여주는 것으로 사료된다.^{12,19)}

필름의 수분용해도는 수분에 대한 저항성을 나타내는 지표로서 포장재의 수분저항성은 수분함량이 높은 식품에 사용되거나 습도가 높은 상태에서 사용되는 포장재에 요구되는 중요한 특성이다. 감마선을 0~10 kGy 조사한 저분자 알긴산 필름의 수분용해도를 Fig. 6에 나타내었다. 저분자 알긴산의 수분용해도는 감마선 조사가 이루어지지 않은 0 kGy에 비해서 모두 높은 결과를 보여주었으며, 2~10 kGy로 증가할수록 22~28%로 점차 증가하였다. 이 같은 수분용해도의 증가는 감마선 조사량이 변

함에 따라 분자량과 점도의 감소에 따른 분자간 결합력의 저하 때문이라 판단된다.

본 연구에서는 감마선 조사에 의해 저 분자화된 알긴산을 이용한 필름의 기본적인 특성을 조사하였다. 저분자 알긴산 필름은 기존의 알긴산 필름에 비해 연신강도와 수분용해도가 낮았으나 연신율이 증대됨을 알 수 있었다.

초 록

알긴산 필름의 물리적 성질을 변형시키기 위해, 감마선을 조사하였고, 그 필름의 연신강도, 연신율, 수분투과도 및 수분용해도를 측정하였다. 1.75 %의 알긴산용액에 2% 칼슘용액에 침지하였을 때 연신강도가 5배 정도 증가하였으며, 수분용해도는 17~22%로 감소하여 좋은 필름으로서의 성질을 보여주었다. 앞의 제조 조건을 이용하여, 2~10 kGy의 감마선이 조사된 저분자 알긴산을 이용하여 필름을 제조하였고, 본원적인 점도 및 알긴산의 분자량을 측정하였다. 감마선의 조사량이 2에서 10 kGy로 증가할수록, 본원적 점도와 분자량은 크게 감소함을 보여주었으며, 연신강도와 수분용해도는 저분자화 될수록 감소하였으나 연신율은 4배정도 증가하였다. 투습계수는 감마선 조사량에 따른 유의차를 보이지 않아, 저 분자화된 알긴산 필름의 경우 포장재질의 강도는 떨어지나 유연성이 크게 증가하는 포장재질의 특성변화를 보여주었다.

Key words: 저분자알긴산 필름, 감마선조사, 알긴산 필름특성

참고문헌

- Nishimune, T, Sumimoto, T, Yakusiji, T. and Kunita, N. (1991) Determination of total dietary fiber in Japanese foods. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **74**, 350-359.
- Kennedy, J. F., Griffiths, A. J. and Atkins, D. P. (1984) In *Gums and Stabilizers for the Food Industry* (Vol 2). Pergamon Press. Oxford. pp. 422.
- McNeely, W. H. and Pettitt, D. J. H. (1973) In *Industrial Gums* (2nd ed) Academic Press. New York. pp. 49.
- Kim, Y. Y. and Cho, Y. J. (2000) Studies on physicochemical and biological properties of depolymerized alginate from sea tangle, *Laminaria japonicus* by thermal decomposition. Changes in viscosity, average molecular weight and chemical structure of depolymerized alginate. *J. Korean Fish. Soc.* **33**, 325-330.
- Cho, M., Kim, B. Y. and Rhim, J. W. (2003) Degradation of alginate solution and powder by γ -Irradiation. *Food Engineering Progress.* **7**, 141-145.
- Kang, I. J., Byun, M. W., Yook, H. S., Bae, C. H., Lee, H. S., Kwon, J. H. and Chung, C. K. (1999) Production of modified starches by gamma irradiation. *Radiation Physics Chem.* **54**, 425-430.
- You, B. J. and Shim, J.M. (1999) Effects of processing conditions on physical properties of alginate film. *Korean J. Food Soc.* **32**, 582-586.
- Chang, D. S., Cho, H.R., Lee, H. S., Park, M. Y. and Lim, S. M. (1998) Development of alginic acid hydrolysate as a natural food preservative for fish meat paste products. *Korean J. Food Sci. Technol.* **30**, 823-826.
- Pavlath, A. E., Gossett, C., Camirand, W. and Robertson, G. H. (1999) Ionomeric films of alginic acid. *J. Food Sci.* **64**, 61-63.
- ASTM. (1995) In *Annual Book of ASTM Standards: Standard test methods for water vapor transmission of materials (E96-95)*, **4**, 697-704. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, USA.
- McHugh, T. H., Avena-bustillos, R. and Krochta, J. M. (1993). Hydrophilic Edible Films: Modified procedure for water vapor permeability and explanation of thickness effects. *J. Food Sci.* **58**, 899-903.
- Gennadios, A., Weller, C. L. and Gooding, C. H. (1994) Measurement errors in water permeability of highly permeable, hydrophilic edible films. *J. Food Eng.* **21**, 395-409.
- Rhim, J. W., Park, J.W., Jung, S. T. and Park, H. J. (1997) Formation and properties of corn zein coated κ -carrageenan films. *Korean J. Food Sci. Technol.* **29**, 1184-1190.
- Kim, E. J., Kim, B. Y., and Rhim, J. W. (2005) Enhancement of the water-resistance and physical properties of sodium alginate film. *J. Food Sci. Biotechnol.* **14**, 108-111.
- Grant, G. T., Morris, E. R., Rees, D. A., Smith, P. J. C., and Thom, D. (1973) Biological interactions between polysaccharides and divalent cations: The egg-box model. *FEBS Lett.* **32**, 195-198.
- Alan, I. (1997) In *Thickening and Gelling Agents for Food*. Blackie Academic & Professional, Chapman & Hall. pp. 1-21.
- Rhim, J. W. (1998) Modification of soy protein film by formaldehyde. *Korean J. Food Sci. Technol.* **30**, 372-378.
- Donhowe, I. G. and Fennema, O. (1994) In *Edible Coatings and Films to Improve Food Quality*. Edible films and coatings: *Characteristics, formation, definition, and testing methods*. pp. 1-24. Krochta, J. M., Baldwin, E. A., and Nispero-Carriedo, M. (eds). Technomic Publishing Company, Lancaster, PA, USA.
- Rhim, J. W. (1999) Measurement of water vapor permeability of biopolymer films. *J. Korean Soc. Packaging Sci. Tech.*, **5**, 37-46.