



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년07월06일
(11) 등록번호 10-2130657
(24) 등록일자 2020년06월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08B 37/00 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)
C08K 11/00 (2006.01) C08L 5/04 (2006.01)
C09D 105/08 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08B 37/0084 (2013.01)
C08B 37/0003 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0172394
(22) 출원일자 2018년12월28일
심사청구일자 2018년12월28일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020180096934 A*
Helmiyati and M Aprilliza, 'Characterization and properties of sodium alginate from brown algae used as an ecofriendly superabsorbent', 2017 IOP Conference Series: Materials Science and Engineering (2017.)*
Tugce Senturk Parreidt et al., 'Alginate-Based Edible Films and Coatings for Food Packaging Applications', Foods 2018, 7, 170 (2018.10.17.)*
W02017049364 A1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
조선대학교산학협력단
광주광역시 동구 필문대로 309 (서석동)
(72) 발명자
신현재
전라남도 화순군 도곡면 원화길 32
김용운
전라북도 정읍시 초산로 3-1, 104동 308호(시기동, 시기현대아파트)
(74) 대리인
특허법인 남앤남

전체 청구항 수 : 총 8 항

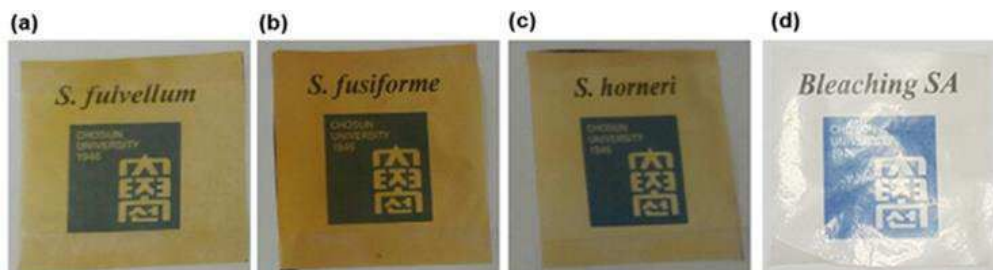
심사관 : 윤미란

(54) 발명의 명칭 **해조류 유래 알긴산나트륨의 제조방법 및 이러한 방법으로 제조된 알긴산나트륨을 유효성분으로 포함하는 필름**

(57) 요약

본 발명은 모자반, 톳 및 팽생이모자반과 같은 해조류로부터 추출된 알긴산나트륨 및 이를 유효성분으로 포함하는 의약품, 식용 또는 화장품 기능성 필름에 관한 것이다. 본 발명의 방법에 따라 제조되는 해조류 유래 알긴산나트륨은 M(만뉴론산)/G(글루론산) 비율이 낮아 열에 강한 특성을 가짐과 동시에 연신율이 높은 특성을 보여주어 필름이나 코팅제로 적용이 가능하다. 따라서, 본 발명의 해조류 유래 알긴산나트륨의 경우 식품, 의약품(운드레싱), 식용필름 등에 유용하게 사용될 수 있다. 또한, 이러한 해조류 유래 알긴산나트륨과 아로니아 추출물을 유효성분으로 포함하는 필름의 경우 항산화 기능성 부여에 따른 식품의 저장성을 개선할 수 있다.

대표도 - 도8



(52) CPC특허분류

C08J 5/18 (2013.01)
C08K 11/00 (2013.01)
C08L 5/04 (2013.01)
C09D 105/08 (2013.01)
C08J 2305/04 (2013.01)
C08L 2203/02 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2018-C-G025-010116
부처명	교육부
연구관리전문기관	한국연구재단
연구사업명	사회맞춤형 산학협력 선도대학 (LINC+) 육성사업
연구과제명	알긴산 기반의 다당류를 이용한 향산화 식용필름 개발 연구
기 여 율	1/1
주관기관	조선대학교산학협력단
연구기간	2018.05.01 ~ 2018.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

팽생이모자반 유래 알긴산나트륨으로서,

상기 알긴산나트륨은 a) 팽생이모자반을 수세하고 0.1~0.3M 농도의 염산에 전처리하는 단계; b) 상기 전처리한 팽생이모자반에 알칼리 용액을 첨가하여 60~80℃ 온도에서 1~3시간 추출하는 단계; 및 c) 상기 추출물을 50~70℃ 온도에서 30~50시간 건조하는 단계를 포함하는 과정을 통해 제조되고,

상기 알긴산나트륨은 비소 함량이 3 내지 4 ppm이고, 카드뮴 함량이 0.006 내지 0.007 ppm이며, 납 함량이 0.04 내지 0.05 ppm인 것을 특징으로 하는, 팽생이모자반 유래 알긴산나트륨.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 알긴산나트륨은 M(만뉴론산)/G(글루론산)의 비율이 0.8 내지 0.9인 것을 특징으로 하는 알긴산나트륨.

청구항 6

제4항의 알긴산나트륨을 유효성분으로 포함하는 필름.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 필름은 아로니아 추출물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 아로니아 추출물은 탄소수 1 내지 4의 저급 알코올, 에틸아세테이트, 아세톤, 물 및 헥산으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 용매로 추출된 것을 특징으로 필름.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 필름은 의약품, 식용 또는 화장용 필름인 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 10

제4항의 알긴산나트륨을 유효성분으로 포함하는 포장재 코팅용 조성물.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 포장재 코팅용 조성물은 아로니아 추출물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 모자반, 톳 및 팽생이모자반과 같은 해조류로부터 추출된 알긴산나트륨 및 이를 유효성분으로 포함하는 의약품, 식용 또는 화장품 기능성 필름에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 알긴산나트륨(sodium alginate)은 백색-옅은 황색을 띤 섬유상, 알갱이, 과립 또는 분말로서 거의 냄새가 없으며, 맛이 없는 생체 유래 물질로서 식품의 점착성 및 점도를 증가시키고 유화 안정성을 증진하며 식품의 물성 및 촉감을 향상시키기 위해 아이스크림의 안정제, 케첩, 마요네즈, 소스 등의 점착제, 청주의 청징제, 겔화제, 유화제, 증점제 등으로 사용된다. 알긴산나트륨은 고분자 물질로서 정제 과정을 통해서 다양한 등급의 제품들이 존재하는데, 물에 녹으면 점조하게 되며, 1% 수용액의 pH는 6~8로서 거의 중성의 성질을 가진다. 알긴산나트륨은 염화나트륨(NaCl)을 만나거나, 낮은 pH 상태에서는 경화되는 성질을 가진다. 이러한 성질로 인해 알긴산나트륨은 증점제 등으로 이용되어 왔다.

[0003] 알긴산나트륨을 이용한 식용 필름의 경우 해외 연구력과 동일한 기술력을 국내에서 가진다면 고부가 제품군의 불필요한 비용 절감이 있을 것이다. 시대의 변화에 따라서 천연소재를 기반으로 한 식품 포장(food packaging)에 사용가능한 필름과 이를 바이오 메디컬에 적합한 식용 필름에 대한 소비자의 요구가 증가되고 있으며, 환경 오염에 대한 소비자의 요구에 따른 생분해성을 갖는 바이오소재의 연구개발이 필요한 실정이다.

[0004] 한편, 팽생이모자반은 학명은 Sargassum horneri (Turner) C. Agardh 이고, 갈조식물문(Phaeophyta) > 갈조강(Phaeophyceae) > 모자반목(Fucales) > 모자반과(Sargassaceae)에 속한다. 상기 팽생이모자반은 암초의 황갈색이며 바다 밑에서 자라는 여러해살이이고, 식물체의 길이는 3 내지 5 m 정도로 자란다. 헛뿌리는 쟁반 모양이며 중심에서 원기둥 모양의 줄기가 나오고 곁가지를 치며, 줄기의 가운데와 윗부분은 원기둥 모양이고 미끈하지만 밑부분과 가지에는 가시가 있다. 그 잎은 긴 타원 모양이거나 줄 모양이며 가장자리가 깃꼴로 갈라진다. 상기 팽생이모자반의 공기주머니는 원기둥 모양이며 길이 10 내지 14 mm, 지름 2 내지 2.5 mm이고 짧은 자루가 있다. 생식기탁(生殖器托)은 원기둥 모양이고 작은가지에 생기며 암수딴그루이다. 점심대(漸深帶) 윗부분의 바위 위에서 자라고 썰물 때 몸의 끝부분이 물 위에 떠다닌다. 사료로 쓰거나 식용한다.

[0005] 이러한 팽생이모자반은 갈조류로 분류되며 국내 남해안, 일본, 중국 연안 등에 분포되어 있다. 전남지역 및 제주지역의 대규모 팽생이모자반의 유입으로 인하여 양식어업, 연근해어업, 자연경관 훼손과 관광산업 피해가 보고되고 있다. 제주지역 팽생이모자반 유입량은 2015년에는 12,100톤, 2016년 19톤, 2017년 6월 기준으로 4,418톤에 이르고 있으며, 해남군은 전체 6개면 19개 어촌계 어장(944.7ha)에 대한 실태조사를 벌여, 일대 어장으로 유입된 팽생이모자반 유입량이 2,000톤으로 추정하고 있다. 2015년 팽생이모자반 제거 및 방제작업에 1억6천만 원의 예산과 238척의 선박, 223대의 중장비, 7431명의 인력이 동원되었다. 대량으로 밀려오는 팽생이모자반과 수거에 대한 처리가 중요 관심사로 떠오르고 있으나, 현재의 팽생이모자반의 처리방법은 단순 비료로 처리하고 있다.

[0006] 국내의 전남 및 제주지역에서 대량으로 발생하는 해양폐기물인 갈조류(팽생이모자반 등) 자원을 활용하여 산업적 가치가 높은 바이오소재를 개발하는 경우 식품산업, 화장품 산업 및 의약산업에 유용하게 사용될 수 있을 것으로 사료된다.

[0007] 이에, 본 발명자는 해양폐기물인 해조류로부터 다양한 온도 및 시간 조건에서 알긴산나트륨을 추출하고, 이러한 해조류 유래 알긴산나트륨과 더불어 아로니아 추출물을 유효성분으로 포함하는 필름을 제조하였다. 그 결과, 팽생이모자반으로부터 추출된 알긴산나트륨이 M(만뉴론산)/G(글루론산) 비율이 낮아 열에 강한 특성을 가짐과 동시에 연신율이 높은 특성을 보여주어 필름이나 코팅제로 적용이 가능함을 확인하였다. 또한, 이러한 팽생이모자반 유래 알긴산나트륨과 아로니아 추출물을 유효성분으로 포함하는 필름의 경우 항산화 기능성 부여에 따른 식품의 저장성을 개선할 수 있음을 확인함으로써 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제10-2013-0049311호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 따라서 본 발명의 목적은 해조류 유래 알긴산나트륨 제조방법을 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 다른 목적은, 상기 방법으로 제조된 해조류 유래 알긴산나트륨을 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 또 다른 목적은, 해조류 유래 알긴산나트륨을 유효성분으로 포함하는 필름을 제공하는 것이다.

[0012] 본 발명의 또 다른 목적은, 해조류 유래 알긴산나트륨을 유효성분으로 포함하는 포장재 코팅용 조성물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기와 같은 본 발명의 목적을 달성하기 위해서,

[0014] 본 발명은 a) 해조류를 수세하고 0.1~0.3M 농도의 염산에 전처리하는 단계; b) 상기 전처리한 해조류에 알칼리 용액을 첨가하여 60~80℃ 온도에서 1~3시간 추출하는 단계; 및 c) 상기 추출물을 50~70℃ 온도에서 30~50시간 건조하는 단계를 포함하는, 해조류 유래 알긴산나트륨 제조방법을 제공한다.

[0015] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 해조류는 모자반, 톳 및 팽생이모자반으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0016] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 알긴산나트륨은 100,000 ~ 500,000 Da 범위의 분자량을 가질 수 있다.

[0017] 또한, 본 발명은 상기 방법으로 제조된 해조류 유래 알긴산나트륨을 제공한다.

[0018] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 알긴산나트륨은 M(만뉴론산)/G(글루론산)의 비율이 0.8 내지 0.9일 수 있다.

[0019] 또한, 본 발명은 상기 방법으로 제조된 해조류 유래 알긴산나트륨을 유효성분으로 포함하는 필름을 제공한다.

[0020] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 필름은 아로니아 추출물을 더 포함할 수 있다.

[0021] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 아로니아 추출물은 탄소수 1 내지 4의 저급 알코올, 에틸아세테이트, 아세톤, 물 및 헥산으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 용매로 추출될 수 있다.

[0022] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 필름은 의약품, 식용 또는 화장용 필름일 수 있다.

[0023] 또한, 본 발명은 상기 방법으로 제조된 해조류 유래 알긴산나트륨을 유효성분으로 포함하는 포장재 코팅용 조성물을 제공한다.

[0024] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 포장재 코팅용 조성물은 아로니아 추출물을 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0025] 본 발명의 방법에 따라 제조되는 해조류 유래 알긴산나트륨은 M(만뉴론산)/G(글루론산) 비율이 낮아 열에 강한 특성을 가짐과 동시에 연신율이 높은 특성을 보여주어 필름이나 코팅제로 적용이 가능하다. 따라서, 본 발명의 해조류 유래 알긴산나트륨의 경우 식품, 의약품(운드드레싱), 식용필름 등에 유용하게 사용될 수 있다. 또한, 이러한 해조류 유래 알긴산나트륨과 아로니아 추출물을 유효성분으로 포함하는 필름의 경우 항산화 기능성 부여에 따른 식품의 저장성을 개선할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 (a) 톳(*Sargassum fusiforme*), (b) 모자반(*Sargassum fulvellum*), (c) 팽생이모자반(*Sargassum horneri*)의 표면 특성을 Fe-SEM으로 분석한 이미지 사진이다.

도 2는 온도조건 및 시간조건의 변화에 따른 (a) 모자반(*Sargassum fulvellum*), (b) 툿(*Sargassum fusiforme*), (c) 팽생이모자반(*Sargassum horneri*)으로부터 추출된 알긴산나트륨의 생산 수율을 나타낸 결과이다.

도 3은 온도조건 및 시간조건의 변화에 따른 (a) 모자반(*Sargassum fulvellum*), (b) 팽생이모자반(*Sargassum horneri*), (c) 툿(*Sargassum fusiforme*)으로부터 추출된 알긴산나트륨의 점도를 측정하여 나타낸 결과이다.

도 4a는 알긴산나트륨의 분자량 측정을 위한 Pullulan Standard(순서대로 분자량 값 2560000, 805000, 366000, 210000, 113000, 48800, 21700, 10000, 6000, 1320, 342 Da)를 나타낸 것이다.

도 4b는 (a) 시그마 알긴산나트륨, (b) 모자반 알긴산나트륨, (c) 팽생이모자반 알긴산나트륨, (d) 툿 알긴산나트륨의 분자량 측정 크로마토그램을 나타낸 것이다.

도 5a는 알긴산나트륨의 구성당 분석을 위해 기본당(Fucose, Rhamnose, Arabinose, Galactose, Glucose, Mannose, Xylose) Standard를 나타낸 것이다.

도 5b는 알긴산나트륨의 구성당 분석을 위해 산성당(Guluronic acid, Glucuronic acid, Mannuronic acid) Standard를 나타낸 것이다.

도 5c는 (a) 시그마 알긴산나트륨, (b) 모자반 알긴산나트륨, (c) 팽생이모자반 알긴산나트륨, (d) 툿 알긴산나트륨의 단당 및 산성당 분석 크로마토그램을 나타낸 것이다.

도 6은 (a) 모자반 알긴산나트륨 (b) 툿 알긴산나트륨 (d) 팽생이모자반 알긴산나트륨의 FT-IR 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 7은 (a) 모자반 알긴산나트륨 (b) 툿 알긴산나트륨 (d) 팽생이모자반 알긴산나트륨의 ^1H NMR 결과를 나타낸 것이다.

도 8은 가소제인 글리세롤이 첨가된 (a) 모자반 알긴산나트륨 필름 (b) 툿 알긴산나트륨 필름 (c) 팽생이모자반 알긴산나트륨 필름 (d) 탈색한 팽생이모자반 알긴산나트륨 필름을 보여주는 사진이다.

도 9는 본 발명의 알긴산나트륨 필름의 (a) DSC 서모그램 (b) TGA 서모그램을 나타낸 것이다. ‘SFS’ 은 툿 알긴산나트륨 필름을 의미하며, ‘SFL’ 은 모자반 알긴산나트륨 필름을 의미하고, ‘SHR’ 는 팽생이모자반 알긴산나트륨 필름을 의미한다.

도 10은 아로니아 주정추출물의 첨가 농도별(0.25, 0.50, 1.00, 2.00%(w/v)) 제조된 팽생이모자반 알긴산나트륨 필름의 흡광도를 나타낸 것이다.

도 11은 아로니아 주정추출물의 첨가 농도별(0.25, 0.50, 1.00, 2.00%(w/v)) 제조된 팽생이모자반 알긴산나트륨 필름의 사진이다.

도 12는 (a) 대조군(아로니아 주정추출물을 함유하지 않은 팽생이모자반 알긴산나트륨 필름) (b) 0.5%의 아로니아 주정추출물을 함유한 팽생이모자반 알긴산나트륨 필름의 표면 및 단면을 분석한 결과이다. ‘SA film’ 은 팽생이모자반 알긴산나트륨 필름을 의미한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 본 발명은 a) 해조류를 수세하고 0.1~0.3M 농도의 염산에 전처리하는 단계; b) 상기 전처리한 해조류에 알칼리 용액을 첨가하여 60~80℃ 온도에서 1~3시간 추출하는 단계; 및 c) 상기 추출물을 50~70℃ 온도에서 30~50시간 건조하는 단계를 포함하는, 해조류 유래 알긴산나트륨 제조방법을 제공함에 그 특징이 있다.
- [0028] 본 명세서에서 언급하는 ‘해조류’는 녹조류(green algae), 갈조류(brown algae) 또는 홍조류(red algae)일 수 있으며, 상기 해조류는 미세조류를 포함할 수 있다. 상기 녹조류는 파래, 청각, 매생이, 염주말, 반달말 및 해캄 등을 예시할 수 있으며, 상기 갈조류는 미역, 다시마, 툿, 모자반, 팽생이모자반 등을 예시할 수 있으며, 상기 홍조류는 도박, 김, 우뚝가사리 및 꼬시래기 등을 예시할 수 있다.
- [0029] 본 발명의 일구체예에 있어서, 상기 해조류는 갈조류일 수 있으며, 바람직하게는 모자반, 툿 및 팽생이모자반으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있고, 더욱 바람직하게는 팽생이모자반일 수 있다.
- [0030] 본 명세서에서 언급하는 ‘알긴산나트륨(sodium alginate)’은 화학식 $(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6\text{Na})_n$ 의 백색-옅은 황색을 띤 섬유상, 알갱이, 과립 또는 분말로서 거의 냄새가 없으며, 맛이 없는 생체 유래 물질로서 식품의 점착성 및 점도를

증가시키고 유화 안정성을 증진하며 식품의 물성 및 촉감을 향상시키기 위해 아이스크림의 안정제, 케첩, 마요네즈, 소스 등의 점착제, 청주의 청징제, 겔화제, 유화제, 증점제 등으로 사용되는 물질을 의미한다.

- [0031] 본 발명에서 일구체예에 있어서, 상기 해조류 유래 알긴산나트륨 제조방법으로 제조된 알긴산나트륨은 100,000 ~ 500,000 Da 범위의 분자량을 가질 수 있으며, 바람직하게는 100,000~300,000 Da 범위의 분자량을 가질 있으며, 가장 바람직하게는 100,000~150,000 Da 범위의 분자량을 가질 수 있다.
- [0032] 본 발명의 다른 구체예에 있어서, 상기 알긴산나트륨은 M(만뉴론산)/G(글루론산)의 비율이 0.8 내지 0.9일 수 있다.
- [0033] 본 발명의 또 다른 구체적인 예로, 상기 알긴산나트륨은 식품공정에서 규정하는 중금속 수치 함량을 준수하는 것이 바람직하며, 자세하게는 비소 4.0 ppm 이하, 납 5.0ppm 이하, 카드뮴 1.0ppm 이하, 수은 1.0ppm 이하를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0034] 본 발명의 하기 실시예에서는 해조류로서 모자반, 톳, 팽생이모자반 각각으로부터 알긴산나트륨을 추출한 결과, 팽생이모자반으로부터 추출한 알긴산나트륨의 경우 식품공정에서 규정하는 중금속 수치를 준수하는 것으로 확인하였다.
- [0035] 본 발명은 또한, 상기 방법으로 제조된 해조류 유래 알긴산나트륨을 제공한다.
- [0036] 본 발명의 상기 방법으로 제조된 해조류 유래 알긴산나트륨은 100,000 ~ 500,000 Da 범위의 분자량을 가지며, 중금속 중 비소의 함량이 4.0 ppm 이하로 함유하는바, 식품 분야, 의약품 분야, 화장품 분야에서 안전하고 유용하게 사용될 수 있으며, 천연 식물 유래의 고분자로서 생분해될 수 있는 친환경 소재이다. 특히, 상기 방법으로 제조된 해조류 유래 알긴산나트륨은 M(만뉴론산)/G(글루론산)의 비율이 0.8 내지 0.9일 수 있으며, 이러한 낮은 M/G 비율을 갖는 알긴산나트륨은 열에 강한 특성을 가짐과 동시에, 연신율이 높은 특성을 보여주어 필름이나 코팅제로 적용이 가능하다.
- [0037] 본 발명은 또한, 상기 방법으로 제조된 해조류 유래 알긴산나트륨을 유효성분으로 포함하는 필름을 제공한다.
- [0038] 현재 식품포장 분야에서 통상적으로 사용되고 있는 합성수지 필름은 주로 범용 소재인 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 폴리비닐클로라이드(PVC), 폴리스티렌(PS), 폴리아크릴로나이트릴(PAN)등이 있으며, 폴리비닐알코올(PVA), 폴리비닐리덴클로라이드(PVDC), 에틸렌비닐알코올(EVOH), 폴리아마이드(PA) 등의 고분자를 용제형 코팅제로 제조한 후 전술한 기재위에 박막 코팅을 시행하여 최종 포장 필름을 제조하고 있으며, 최종적으로 PP/EVOH/Nylon, PP/Nylon/Al foil/PET 등의 다층 구조로 다양한 복합 필름 형태를 제조하여 제품 특성에 맞는 차단성을 부여하고 있다.
- [0039] 하지만, 현재 코팅액으로 주로 사용되고 있는 EVOH, PVDC 등의 고분자는 낮은 용해도로 인하여 높은 함량의 유기용제를 함유한 용제형 코팅제가 대부분이며, 이러한 코팅제는 낮은 경제성뿐만 아니라, 대량의 VOC 방출에 따른 환경 문제 및 복합 필름 제조 노동자의 건강, 안전성 측면에서 지속적인 문제를 유발하고 있다. 이에 친환경적이고 안전성이 높은 수계용 코팅제 및 이를 이용한 복합필름의 대체 개발 필요성이 매우 높은 현실이다. 이에 따라 천연물 유래의 생고분자 물질을 사용하여 기존의 플라스틱 필름을 대체하는 연구가 활발히 진행되고 있다.
- [0040] 본 발명에서는 이러한 시대적 흐름의 요구에 맞춰 생분해성을 가지면 환경친화적인 필름으로서 해조류 유래 알긴산나트륨을 유효성분으로 포함하는 필름을 제공하는 것을 그 특징으로 한다.
- [0041] 특히, 알긴산은 미역 다시마와 같은 갈조류의 세포벽 구성성분으로 만뉴론산과 글루론산을 기본단위로 하는 천연 고분자 다당체로서, 천연 식품첨가물 뿐 아니라 생체에 적합성이 아주 뛰어나 지혈제 및 인조장기의 구성체로 이용되고 있는바, 이러한 알긴산나트륨을 유효성분으로 포함하는 본 발명의 필름은 식품 포장재의 용도로서 필름뿐 아니라, 의약품 소재로서 생체적합성을 요구하는 의약 용도의 필름으로서도 유용하게 사용될 수 있다. 또한, 알긴산은 미용팩이나 화장료 조성물에도 대표적으로 사용되는 물질이다.
- [0042] 따라서, 본 발명의 필름은 의약용, 식용 또는 화장용 필름일 수 있다.
- [0043] 본 발명의 구체적인 예로서, 상기 필름은 유효성분으로서 알긴산나트륨 이외에 추가적으로 아로니아 추출물을 더 포함할 수 있다.
- [0044] 본 명세서에서 언급하는 ‘아로니아(*Aronia melanocarpa*)’는 장미과에 속하는 베리류로서, 동북 아메리카 및 동유럽에서 자생하고 있다. 검붉은색을 띠는 아로니아는 근래에는 전 세계에 널리 재배되고 있으며, 또한, 원예종에서 2품종 간에 교배육종으로 재배되고 있다. 아로니아는 특히, 안토시아닌 함유량이 자연계 식물들 중에서

가장 높은 군에 속하는 것으로 잘 알려져 있다. 안토시아닌 중에서도 Cyanidin-3-galactoside를 가장 많이 함유하고 있으며, 그 밖에도 다양한 종류의 안토시아닌이 함유되어있다. 기타 다른 생리활성물질로 플라보노이드 및 페놀류의 물질이 다량 함유된 것으로 연구 및 보고된 바 있다.

- [0045] 본 발명에 따른 아로니아 추출물은 당업계에 공지된 추출 및 분리하는 방법을 사용하여 아로니아로부터 추출 및 분리하여 수득한 것을 사용할 수 있으며, 본 발명에서 정의된 ‘추출물’은 적절한 용매를 이용하여 아로니아로부터 추출한 것이며, 예를 들어, 아로니아의 조추출물, 극성용매 가용 추출물 또는 비극성용매 가용 추출물을 모두 포함한다.
- [0046] 상기 아로니아로부터 추출물을 추출하기 위한 적절한 용매로는 약학적으로 허용되는 유기용매라면 어느 것을 사용해도 무방하며, 물 또는 유기용매를 사용할 수 있으며, 이에 제한되지는 않으나, 예를 들어, 정제수(물), 메탄올(methanol), 에탄올(ethanol), 프로판올(propanol), 이소프로판올(isopropanol), 부탄올(butanol) 등을 포함하는 탄소수 1 내지 4의 알코올, 아세톤(acetone), 에테르(ether), 벤젠(benzene), 클로로포름(chloroform), 에틸아세테이트(ethyl acetate), 메틸렌클로라이드(methylene chloride), 헥산(hexane) 및 시클로헥산(cyclohexane) 등의 각종 용매를 단독으로 혹은 혼합하여 사용할 수 있다. 바람직하게는 물 또는 에탄올을 사용하는 것이 좋다.
- [0047] 추출 방법으로는 열수추출법, 냉침추출법, 환류냉각추출법, 용매추출법, 수증기증류법, 초음파추출법, 용출법, 압착법 등의 방법 중 어느 하나를 선택하여 사용할 수 있다. 또한, 목적하는 추출물은 추가로 통상의 분획 공정을 수행할 수도 있으며, 통상의 정제 방법을 이용하여 정제될 수도 있다. 본 발명의 아로니아 추출물의 제조방법에는 제한이 없으며, 공지되어 있는 어떠한 방법도 이용될 수 있다.
- [0048] 예를 들면, 본 발명의 조성물에 포함되는 아로니아 추출물은 상기한 열수 추출 또는 용매 추출법으로 추출된 1차 추출물을, 감압 증류 및 동결 건조 또는 분무 건조 등과 같은 추가적인 과정에 의해 분말 상태로 제조할 수 있다. 또한, 상기 1차 추출물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(silica gel column chromatography), 박층 크로마토그래피(thin layer chromatography), 고성능 액체 크로마토그래피(high performance liquid chromatography) 등과 같은 다양한 크로마토그래피를 이용하여 추가로 정제된 분획을 얻을 수도 있다.
- [0049] 따라서 본 발명에 있어서 아로니아 추출물은 추출, 분획 또는 정제의 각 단계에서 얻어지는 모든 추출액, 분획 및 정제물, 그들의 회석액, 농축액 또는 건조물을 모두 포함하는 개념이다.
- [0050] 본 발명은 또한, 상기 방법으로 제조된 해조류 유래 알긴산나트륨을 유효성분으로 포함하는 포장재 코팅용 조성물을 제공한다.
- [0051] 본 발명의 상기 포장재 코팅용 조성물은 해조류 유래 알긴산나트륨, 용매를 포함하는 조성물이다.
- [0052] 상기 조성물은 식품 포장재, 의약품 포장재 또는 화장품 포장재의 코팅용 조성물일 수 있으며, 용매로는 증류수 또는 정제수를 사용할 수 있다.
- [0053] 또한, 본 발명의 상기 조성물은 알긴산나트륨 및 용매 이외에 추가적으로 가소제, 충전제, 산화방지제, 분산제 및 UV 안정화제로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 더 포함할 수 있다.
- [0054] 본 명세서에서 언급하는 ‘가소제’란 일반적으로 열가소성 플라스틱 등에 첨가하여 열가소성을 증대시킴으로써 고온에서 성형가공을 용이하게 하는 유기물질이다. 섞임성[混和性:compatibility] 및 가소성 외에도 내열성 · 내한성 · 내연성 · 전기적 성질 등도 향상시키는 것이 가소제의 특징이다.
- [0055] 상기 가소제는 소비탄 모노라우레이트, 소비탄 모노팔미테이트, 소비탄 트리올레이트, 소비탄 모노스테아레이트, 폴리에틸렌글리콜, 폴리알킬렌옥사이드, 글리세롤, 글리세롤아세테이트, 프로필렌글리콜 및 솔비톨로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 글리세롤을 사용할 수 있다.
- [0056] 본 명세서에서 언급하는 ‘충진제’는 코팅 조성물 제조 시 단백질 사슬들이 형성하는 망상구조 사이의 공극(hole)들 위치하여 공극(hole)들을 메워 차단성을 증가시키며, 표면을 매끄럽게 하는 효과를 부여할 수 있다.
- [0057] 상기 충진제는 소르비톨(Sorbitol), 프룩토오스(Fructose), 수크로오스(Sucrose), 만니톨(Mannitol), 프로필렌글리콜(Propylene glycol), 글리세롤(Glycerol) 및 폴리에틸렌글리콜(Polyethylene glycol, PEG200, PEG400, PEG600 등)로 구성되는 군에서 선택되는 어느 1종 이상을 사용할 수 있다.
- [0058] 본 명세서에서 언급하는 ‘산화방지제’는 산화를 방지할 수 있는 물질로서 항산화제이며, 이가녹스(Irganox)계열, 울트라녹스(Ultrinox)계열, TEP 계열 등을 사용할 수 있으며, 천연 추출물을 이용할 수도 있다.

[0059] 본 명세서에서 언급하는 ‘분산제’는 사용 수지 간의 상용성을 위해 추가하는 첨가제로서, 카르복실화 폴리에틸렌, 프탈산, 스테아르산 등을 사용할 수 있다.

[0060] 본 명세서에서 언급하는 ‘UV 안정화제’는 분해 유발 요인인 자외선에 의한 광 불안정 상태를 억제, 안정화시키는 물질로서 트리메틸 포스페이트, 포스페릭산, 트리페닐 포스페이트 중 하나 이상이 선택적으로 채택될 수 있다.

[0061] 본 발명의 구체적인 예로서, 상기 포장재 코팅용 조성물은 알긴산나트륨 이외에 아로니아 추출물을 더 포함할 수 있다.

[0062] 상기 아로니아 추출물은 우수한 항산화활성을 갖는 천연물 유래의 친환경 소재로서, 아로니아 추출물의 첨가량이 증가할수록 자외선 차단효과가 높아짐에 따라 식품의 저장기간 등을 연장할 수 있는 효과를 가진다.

[0063] 대부분의 식품의 경우 유기물로 구성되어 있어 수분, 산소 및 자외선 등에 취약함에 따라, 식품포장재 코팅용 조성물의 경우 수분, 산소, 및 자외선 등을 차단할 수 있는 기능성 소재를 적용하는 것이 중요하다.

[0065] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0067] <실시예>

[0069] 1. 실험재료 준비

[0070] 알긴산나트륨을 추출하기 위하여 3가지 갈조류를 사용하였다. 툿(*Sargassum fusiforme*)은 전남 완도 신지에서 2017년 7월, 모자반(*Sargassum fulvellum*)은 전남 진도에서 2018년 3월, 팽생이모자반(*Sargassum horneri*)은 제주도에서 2018년 2월에 채취하였다. 실험실에서 염분, 진흙, 모래 등을 제거하기 위해 흐르는 물에 3회 이상 씻어서 열풍건조기를 통하여 60℃에서 48시간 건조시켰고, 이를 플라스틱 지퍼백에 보관하여 실험에 사용하였다. 본 연구에 사용한 아로니아는 전북 고창에서 재배 및 수확된 것을 구입하였다. 열풍 건조시켜 분쇄하여 사용하였다.

[0072] 2. 실험방법

[0074] <2-1> 일반성분

[0075] - 일반성분은 AOAC법에 따라 진행하였다. 수분은 상압 가열 건조법을 이용하여 측정하였다. 시료를 약 5g 정도 칭량하여 칭량병에 넣고 드라이 오븐에서 105℃에서 약 3시간정도 건조한 후, 데시케이터 내에서 약 15분간 정도 식히고 무게를 측정하였다.

[0076]
$$\text{시료의 수분}(\%) = \frac{W_1 - W_2}{W_1 - W_0} \times 100$$

[0077] W₀ : 향량이 된 용기(g), W₁ : 회화 후의 용기와 회분의 무게(g), S : 시료의 채취량(g)

[0079] - 회분은 건식회화법을 이용하여 측정하였다. 회화용기에 시료를 약 5g 정도 칭량하여 뚜껑을 반쯤 열어서 전기로에 넣고 승온 온도를 5℃ 1분씩 설정하여 550℃에서 5시간정도 유지시켜 회분이 백색 또는 회색이 되게 하고, 회화가 끝나면 데시케이터 속에 넣어둔 후 실온이 되면 그 무게를 측정하였다.

[0080]
$$\text{회분}(\%) = [(W_1 - W_0) / S] \times 100$$

[0081] W₀ : 향량이 된 용기(g), W₁ : 회화 후의 용기와 회분의 무게(g), S : 시료의 채취량(g)

[0083] - 지방의 함량은 Soxhlet 추출법을 이용하여 측정하였다. 시료를 약 5g 정도 칭량하여 원통여과지에 넣어 윗부분을 탈지면을 이용하여 막고 드라이 오븐에서 100℃에서 3시간 건조한 후, 데시케이터 내에서 약 10분정도 방랭한 후 Soxhlet 추출기에 넣은 후 추출을 하였다. 유기용매는 클로로폼과 메탄올(2:1)을 사용하였다. 추출이 끝난 후 나머지 용매부분은 회전증발농축기(Rotary evaporator)를 이용하여 용매를 증발시킨 후 플라스크 무게를 측정하였다.

[0084]
$$\text{조지방}(\%) = \frac{W_1 - W_0}{S} \times 100$$

- [0085] W_0 : 조지방 추출 전 플라스크의 중량(g), W_1 : 조지방 추출 후 플라스크의 중량(g), S : 시료 채취량(g)
- [0087] - 조단백질은 원소분석기(EA-1110)을 이용하여 전질소량을 정량하고 질소계수 6.25를 곱하여 조단백질로 하였으며 탄수화물은 고형분의 총량에서 회분, 단백질 그리고 지방의 함량을 뺀 값으로 나타내었다(AOAC 1990).
- [0089] <2-2> 미네랄 분석
- [0090] 해조류의 미네랄 분석은 유도결합플라즈마 질량분석(ICP-MS, Nexion 300X, Perkin Elmer Co., USA)를 이용하여 총 15종류(K, Ca, Na, Mg, P, Fe, As, Mn, Zn, Cu, Ni, Cd, Cr, Pb, Co)의 함량을 분석하였다. 추출된 알긴산나트륨의 중금속 3종(As, Cd, Pb)을 분석하였다.
- [0092] <2-3> 알긴산나트륨 제조방법
- [0093] 알긴산나트륨의 추출은 Calumpang et al.(1999)의 방법에 따라 실시하였다. 자세하게는, 25 g의 각각의 해조류(모자반, 톳, 팽생이모자반)에 2% 포름알데하이드(Formaldehyde) 800 mL를 첨가하여 24시간 상온에서 1차 전처리한 후, 해조류를 수세하고 0.2 M 염산(HCl) 800 mL에 24시간 2차 전처리를 실시하였다. 이후, 전처리 과정을 거친 각각의 해조류(모자반, 톳, 팽생이모자반)를 2% 탄산나트륨(Sodium carbonate) 1 L에 침지시켜 60 ~ 80℃ 온도조건에서, 1 ~ 3시간 추출하였다. 추출된 용액은 3000 rpm에서 20분간 원심분리 후 95% 에탄올(Ethanol) 3배 부피에 침전한 후, 마지막으로 60℃에서 48시간 건조시켰다.
- [0095] <2-4> 알긴산나트륨의 수율
- [0096] 알긴산나트륨의 수율은 제조된 알긴산나트륨의 무게 대비 추출에 사용된 해조류의 무게를 사용한다.
- [0097] Sodium Alginate Yield = $\frac{\text{Dry weight of Sodium Alginate(g)}}{\text{Dry weight of alginophyte(g)}} \times 100$
- [0099] <2-5> 알긴산나트륨의 점도
- [0100] 알긴산나트륨 용액을 1, 1.5, 2%로 제조하여 회전식 점도계(LVDV-II+pro, Brookfield., USA)를 사용하여 60 rpm에서 측정하였다. 브루필드 점도 표준용액은 5, 10, 50, 100 cP 실리콘 용액을 사용하였다.
- [0102] <2-6> 알긴산나트륨의 분자량 분석
- [0103] 분자량 분석은 HPLC (1525, 2707, 2489, 2414, CHM Waters Co., USA)를 이용하여 분석하였으며, 컬럼은 SB-803 HQ(6 μ m 8.0×300 mm, Shodex, Japan)를 사용하였고, 컬럼온도는 50℃로 설정하였다. 0.1 M NaCl를 이동상으로 사용하였고, flow rate은 0.5 mL/min로 하였다. 시료는 0.1 g/D.W 10 mL로 제조 후 기기분석을 진행하였다.
- [0105] <2-7> 알긴산나트륨의 구성당 분석
- [0106] 구성당 분석은 전류도 검출기가 장착된 HPAEC(High Performance Anion-Exchange Chromatography, ICS-5000, Dionex Co., USA)를 사용하여 분석하였으며, CarboPac PA-1 (250 × 4 mm, Dionex Co., USA)을 컬럼으로 사용하였고, 이동상은 18 mM NaOH 용액을 사용하였다. Flow rate은 1.0 mL/min, 컬럼온도는 25℃로 설정하였다. 전처리는 시료 0.3 g에 72% H₂SO₄ 3 mL에 증탕기(in water bath)에 30℃에서 2시간 1차 가수분해를 실시하였다. 반응이 완료되면 반응액에 증류수 84 mL를 첨가 후 autoclave에서 121℃에서 1시간 산가수분해를 실시하였고, autoclave 내부 온도가 50℃일 때 시료를 꺼낸 후, 충분히 냉각 후 기기분석을 실시하였다.
- [0108] <2-8> 알긴산나트륨의 FT-IR, ¹H NMR 분석
- [0109] 푸리에변환 적외분광 분석(Nicolet 6700, Thermo Electron., USA)은 KBr-pellet 기법을 통해 스펙트라를 측정하였고, 측정범위는 650-4000 cm⁻¹에 대한 측정을 하였다. ¹H NMR 스펙타트라 측정은 AVANCE III HD 400 (400 MHz) 시료를 1% w/v(D₂O)로 제조하여 80℃에서 측정하였다.
- [0111] <2-9> 알긴산나트륨의 탈색 및 정제
- [0112] 각각의 알긴산나트륨은 차아염소산나트륨(12.6%, OCI)를 사용하여 추출한 2%(w/v) 알긴산나트륨 용액으로 제조하여 1~10%(v/v)의 농도로 차아염소산나트륨을 투입하여 5~60분 동안 교반하여 탈색 후 95%의 에탄올로 침전시켜 60℃에서 건조하였다.
- [0114] <2-10> 아로니아 추출물 제조
- [0115] 100 g의 아로니아 분말에 증류수(물)와 70% 에탄올을 고형분 대비 10배 첨가하여 100℃에서 12시간 동안 환류냉

각추출기를 이용하여 추출하였다. 각각의 추출물(열수추출물, 에탄올추출물)은 불순물을 제거하기 위하여 여과지를 이용하여 여과시켰다. 여과된 용액은 감압농축기를 사용하여 감압농축한 후 동결건조하여 시료를 제조하였다.

[0117] <2-11> 아로니아 추출물의 항산화능 측정

[0118] - 라디칼로 사용된 물질은 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH, Sigma, USA)를 사용함하였다. DPPH stock solution은 95% ethanol에 DPPH를 용해하여 0.1 mM로 제조 후 측정시료 200 μ L와 800 μ L DPPH stock solution을 혼합하여 15분간 암실에서 반응하였다. 반응 후 UV-VIS spectrophotometer를 사용하여 517 nm 파장에서 흡광값을 측정하였다. 시료의 항산화능은 IC₅₀ 값으로 나타내며, 이는 DPPH 라디칼에 대한 소거능을 나타내며 라디칼을 50% 제거하는데 상응하는 농도이다.

[0119] Antioxidant activity(%)=((absorbance of control-absorbance of sample)/absorbance of control)*100

[0121] - ABTS(2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonate)) 라디칼 소거 활성을 BHA 및 vitamin C와 비교하여 측정하였다. ABTS 라디칼을 7 mM ABTS와 2.45 mM potassium persulfate를 1:1로 넣어 흡광값이 0.70이 되도록 PBS(pH 7.4)로 희석하였다. 12시간 동안 암소에 방치하고 Radical stock solution은 희석된 용액 800 μ L에 농도별로 제조된 샘플 200 μ L 씩을 가하여 15분동안 방치후 흡광도를 측정하였다.

[0123] <2-12> 항산화 필름의 제조

[0124] 각 추출된 알긴산나트륨을 2%(w/v) 농도의 용액으로 제조한다. 알긴산나트륨을 용액에 가소제인 글리세롤(Glycerol)을 0.1 g(Glycerol)/1 g(Sodium alginate)부터 1.5 g(Glycerol)/1 g(Sodium alginate) 비율로 첨가하고, 상기 <2-10>을 통해 제조한 아로니아 추출물을 0.25 ~ 2.00%(w/v)의 농도로 투입한 후 80℃에서 2시간 교반하여 페트리디쉬(Petri dish, 150×20 mm)에 75 mL를 넣고 열풍건조기를 이용하여 40℃에서 48시간 건조하였다. 최적의 필름 비율을 산출하여 아로니아 추출물 0.25 ~ 2.00%(w/v)의 농도로 투입하여 필름을 제조하였다.

[0126] <2-13> 필름의 특성 분석

[0127] - 알긴산나트륨 필름의 두께는 디지털 마이크로미터 (547-401, Mitutoyo, Japan)를 사용하여 측정하였다. 색도 분석은 색차계(UltraScan XE, HunterLab., USA)를 사용하였고, 색도 측정에 사용된 표준판(Standard plate)의 색좌표는 L=97.06, a=+0.01, b=1.84이고 전체 색차를 나타내는 E(Total color difference) 값은 다음 식에 의해 계산하였다.

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

[0130] - 필름의 투광도(transmittance) 및 투과도(transparency)는 1 x 1 cm²로 제조하여 UV-spectrophotometer를 이용하여 측정하였다. 각 샘플의 600 nm의 흡광도를 샘플의 두께(x, mm)로 나누어 계산하였다.

$$Transparency = \frac{Abs_{600}}{x}$$

[0133] - 필름의 용해도(Solubility in water)의 측정방법은 샘플은 105℃에서 24시간 건조하여 초기 질량을 측정하고 20℃의 인큐베이터 안에 증류수 50 mL가 담긴 비이커에 150 rpm으로 24시간 교반 후 필터하여 105℃에서 건조 후 질량변화를 측정하여 계산하였다.

[0135] - 필름의 팽윤도(Swelling degree)는 샘플을 2×2 cm²로 제조하여 무게를 측정 후 질량변화를 측정하여 계산하였다.

$$SW = \frac{S_1 - S_0}{S_0} \times 100$$

[0137] S₀: 필름의 초기 중량, S₁: 침지 후의 필름 중량

[0139] - 규격번호 KSM3054 플라스틱 필름 및 시트의 인장 시험방법에 의해 인장강도와 신장률 등을 측정하였다. 실험 조건은 20 ~ 25℃, 상대습도 50±5 %, 5개 이상의 시험 편수 측정하였다. 각 필름의 시편은 너비 20 mm, 길이 200 mm, grip 거리는 10 mm로 절단하여 200 N load cell이 장착된 UTM(Shimadzu, Japan) 장치로 속도는 100

mm/min로 조절하였으며 측정된 필름의 인장강도 값은 N/mm^2 으로 표시하였다.

[0141] - 필름 샘플의 DSC 서모그램(Thermogram)은 시차 주사 열량계(TGA/DSC1/1600 LF, Mettler-Toledo, Switzerland)를 사용하여 기록하였다. 각 시료(2-3 mg)을 칭량하였고 측정은 30~350℃, 승온 온도는 10 ℃/min의 가열속도로 수행하였다. 샘플의 TGA 서모그램은 열중량 분석기(TGA/DSC1/1600 LF, Mettler-Toledo, Switzerland)를 사용하여 기록하였다. 각 시료(3-4 mg)은 150 μ l 알루미늄 산화물 도가니에 정확하게 칭량하였다. 측정은 30~700℃, 승온 온도는 10 ℃/min의 가열속도로 수행하였다.

[0143] - 필름의 표면 특성은 주사전자 현미경(Field Emission scanning Electron Microscope, Fe-SEM, JSM-7500F)을 사용하였다.

[0145] 3. 실험결과

[0147] <3-1> 일반성분

[0148] 모자반의 종류별(*Sargassum fulvellum*, *Sargassum fusiforme*, *Sargassum horneri*) 일반성분 분석 결과는 하기 표 1에서 자세히 나타내었다.

[0149] 팽생이모자반(*Sargassum horneri*)과 모자반(*Sargassum fulvellum*)은 수분, 지질 및 단백질 함량이 비슷하게 보이고 있고, 대조적으로 툿은 모자반 시료보다 지질과 단백질 함량은 낮았지만 탄수화물 함량은 높았다. 회분과 지질은 비슷한 결과를 보이고 있으나, 단백질, 수분 및 탄수화물 함량에는 차이가 있었다. 이는 해조류의 수확 시기, 바다의 온도, 면적, 염분 및 햇빛 강도와 같은 환경 요인에 의해서 영향을 받기 때문인 것으로 사료된다.

표 1

모자반의 종류별 일반성분 분석 결과

	모자반 (<i>S. fulvellum</i>)	툿 (<i>S. fusiforme</i>)	팽생이모자반 (<i>S. horneri</i>)
탄수화물	42.38	62.74	55.43
단백질	25.10	19.49	24.44
회분	24.21	15.50	12.11
수분	4.72	11.67	5.86
지질	3.59	0.60	2.16

[0153] <3-2> 미네랄

[0154] 모자반의 종류별(*Sargassum fulvellum*, *Sargassum fusiforme*, *Sargassum horneri*) 미네랄 분석 결과는 하기 표 2에서 자세히 나타내었다.

[0155] 모자반, 툿, 팽생이모자반은 미네랄 15종에 대한 결과를 나타내었다. 3종의 해류는 칼륨, 칼슘, 나트륨, 마그네슘, 인의 함량이 높았다. 모자반 종의 해조류는 인간의 영양에 필요한 대량의 macrominerals (K, Ca, Na, Mg, P)을 함유하고 있다. 모자반 종의 비소 함량은 대체적으로 높은 편으로 모자반은 99.20ppm, 툿은 99.60ppm, 팽생이 모자반은 67.30ppm으로 팽생이 모자반의 비소 함량이 가장 낮은 것을 확인할 수 있었다.

표 2

모자반의 종류별 미네랄 분석 결과

미네랄	Species		
	모자반 (<i>S. Fulvellum</i>)	툿 (<i>S. fusiforme</i>)	팽생이모자반 (<i>S. horneri</i>)
K	7000.00	4700.67	1595.50
Ca	957.50	1306.33	1760.00
Na	786.00	982.87	371.70
Mg	2002.00	517.03	1457.00
P	492.70	213.60	408.85
Fe	14.46	58.13	24.82
As	9.92	9.96	6.73
Mn	1.10	2.72	1.19

Zn	3.17	1.25	3.51
Cu	0.36	0.27	1.00
Ni	0.17	0.46	1.82
Cd	0.16	0.20	0.06
Cr	0.53	0.16	2.66
Pb	0.05	0.05	0.06
Co	0.03	0.04	0.07

[0159] <3-3> 표면 분석

[0160] 모자반의 종류별(*Sargassum fulvellum*, *Sargassum fusiforme*, *Sargassum horneri*) 표면 분석 결과는 하기 도 1에서 자세히 나타내었다.

[0161] 측정은 Fe-SEM을 통하여 측정을 하였고 대부분의 해조류 표면은 많은 수의 주름 구조를 가지고 있었다. 갈조류의 세포벽에는 셀룰로오스(Cellulose), 황산화 뮤코-다당류(Fucoidan), 알긴산 염(Sodium alginate)가 포함되어 있다. 또한 홍조류에는 카라기난(Carrageenan)과 한천(Agar)과 같은 친수성 콜로이드가 있다. 이러한 이유로 해조류 처리 목적에 따라 표면 처리시에는 다당류 추출이 보다 용이해질 수 있으며 해조류가 보유한 미네랄을 흡수 또는 흡착할 가능성이 있다.

[0163] <3-4> 알긴산나트륨의 수율 분석

[0164] 모자반의 종류별(*Sargassum fulvellum*, *Sargassum fusiforme*, *Sargassum horneri*) 추출되는 알긴산나트륨의 수율 분석 결과는 하기 도 2에서 자세히 나타내었다.

[0165] 알긴산나트륨의 추출물 수율은 갈조류에 따라 건조 물질의 17.33 ± 2.04 에서 37.84 ± 0.39 범위를 가지고 있었다. 톳과 팽생이모자반의 최종 알긴산나트륨의 수율은 비슷하였다. 톳의 추출 수율은 100℃에서 2시간과 3시간 동안 거의 동일하기 때문에 2시간 추출이 효율적일 수 있다. 알긴산나트륨의 대부분의 수율은 온도와 시간에 따라 증가하는 경향성을 가지고 있었다. 특히 80℃에서 3시간 추출이 100℃의 추출에서보다 높은 수율을 보였다. 가장 높은 수율은 톳을 이용하여 80℃에서 3시간 추출한 실험군($37.84 \pm 0.39\%$)과 팽생이모자반을 이용하여 80℃에서 2시간 추출한 실험군($37.79 \pm 1.02\%$) 이었다. 요약하면 모자반 중에서 알긴산 함량은 낮지만 종에 따라서 알지네이트 함량은 변할 수 있다. 국내의 모자반, 팽생이모자반, 톳의 알지네이트 함량은 30~38%의 높은 함량을 가지고 있는 것으로 볼 때, 팽생이모자반을 이용한 알지네이트 생산은 수율에 있어서 다른 갈조류 및 모자반 중에서 유리한 해조류라 판단하였다.

[0167] <3-5> 알긴산나트륨의 점도 분석

[0168] 모자반의 종류별(*Sargassum fulvellum*, *Sargassum fusiforme*, *Sargassum horneri*) 알긴산나트륨의 점도 분석 결과는 하기 도 3에서 자세히 나타내었다.

[0169] 한편, 본 실험에서는 시그마에서 구입한 알긴산나트륨을 대조군으로 사용하였으며, 시그마 알지네이트(Sodium alginate, W201502, Sigma Aldrich, USA) 제품의 일반적인 사항은 다음 표 3에 자세하기 나타내었다.

표 3

[0171] 시그마 알지네이트 특성(Specification sheet)

Test	Specification
Appearance (Color)	White to Beige and Faint Brown to Light Brown
Appearance (Form)	Solid
Infrared spectrum	Conforms to Structure
Molecular weight	12000-4000
Loss on drying	$\leq 15.5\%$
Viscosity (1%, 25℃)	5.0-40.0 cps
pH (1%, 25℃)	5-8
Arsenic (As)	≤ 3 ppm
Cadmium (Cd)	≤ 1 ppm
Mercury (Hg)	≤ 1 ppm
Lead (Pb)	≤ 10 ppm

[0173] 본 실험에서 시그마 알지네이트 1, 1.5, 2%의 점도는 각각 10, 24, 42 cp를 가지고 있었다. 모자반, 팽생이모자반, 톳으로부터 유래한 각각의 알긴산나트륨의 점도를 측정한 결과로 추출시간이 증가할수록 점도가 증가되는 경향성을 보이고 있지만, 100℃에서의 추출은 1시간에서 가장 높은 점도를 가지고 있었고, 시간이 증가할수록 점도가 급격히 감소하는 경향성을 가지고 있었다. 이는 높은 추출온도에서의 추출시간은 우론산의 구조적 파괴로 인한 점도가 낮아지는 현상으로 추측된다. 결과적으로, 모자반은 60℃에서 3시간 추출 조건에서 제조된 알긴산나트륨이 가장 높은 점도를 가지고 있었으며, 팽생이모자반과 톳은 100℃에서 1시간 추출 조건에서 제조된 알긴산나트륨이 가장 높은 점도를 가지고 있는 것을 확인하였다.

[0175] <3-6> 알긴산나트륨의 분자량

[0176] 모자반의 종류별(*Sargassum fulvellum*, *Sargassum fusiforme*, *Sargassum horneri*) 추출되는 알긴산나트륨의 분자량 분석 결과는 하기 표 4 및 도 4에서 자세히 나타내었다.

[0177] 모자반 종류별 추출되는 알긴산나트륨 분자량이 높은 순으로는 톳>모자반>팽생이모자반 순으로 나타났으며, 전체적인 분자량은 138,100~504,650 범위를 가지고 있었다.

표 4

[0179] 모자반 종류별 추출된 알긴산나트륨의 분자량(Da)

시료		Peak 1	Peak 2
시그마 알긴산나트륨 (대조군)	MW	57,950	1,500
	RT(min)	31.28	38.26
모자반 알긴산나트륨	MW	461,070	-
	RT(min)	27.26	-
팽생이모자반 알긴산나트륨	MW	138,100	-
	RT(min)	29.60	-
톳 알긴산나트륨	MW	504,650	1,500
	RT(min)	26.83	38.29

[0181] <3-7> 알긴산나트륨의 구성당

[0182] 모자반의 종류별(*Sargassum fulvellum*, *Sargassum fusiforme*, *Sargassum horneri*) 추출되는 알긴산나트륨의 구성당 분석 결과는 하기 표 5 및 도 5에서 자세히 나타내었다.

[0183] 구성당으로는 푸코오스(Fucose), 람노스(Rhamnose), 아라비노스(Arabinose), 갈락토스(Galactose), 글루코스(Glucose), 만노스(Mannose), 자일로스(Xylose), 만뉴론산(Mannuronic acid), 글루론산(Gluronic acid), 글루쿠론산(Glucuronic acid) 총 10종 구성당을 분석하였다.

[0184] HPAEC-PAD로 분석한 각각의 알긴산나트륨의 만뉴론산(mannuronic acid)/글루론산(guluronic acid)의 비율은 팽생이모자반(0.67), 시그마알드리치(0.68), 톳(0.72) 그리고 모자반(0.82) 순으로 나타났다. 만뉴론산의 함량은 전체적으로 179.64 ~ 106.64 mg/g의 함량을 가지고 있었다. 글루쿠론산과 푸코오스가 검출된 이유는 알긴산나트륨 외에 후코이단을 함유하고 있기 때문인 것을 판단된다.

표 5

[0186] 모자반 종류별 추출된 알긴산나트륨의 단당 및 산성당 함량 분석(mg/g)

구성당	시그마 알긴산나트륨 (대조군)		모자반 알긴산나트륨		팽생이모자반 알긴산나트륨		톳 알긴산나트륨	
	단당	산성당	단당	산성당	단당	산성당	단당	산성당
푸코오스	1.69	0.05	24.21	0.6	20.14	0.2	26.38	0.88
람노스	ND	-	0.12	0.01	ND	-	ND	-
아라비노스	ND	-	0.03	0	ND	-	ND	-
갈락토스	0.1	0.01	15.07	0.32	13.45	0.09	6.21	0.16
글루코스	1.15	0.15	0.35	0		-	0.29	0.02
만노스	2.24	0.42	8.59	0.36	5.7	0.13	7.17	0.25

자일로스	1.81	0.11	4.6	0.05	4.4	0.24	4.5	0.18
만뉴론산	179.64	2.37	136.79	1.82	127.37	0.39	106.64	4.06
글루론산	283.04	3.37	167.19	1.1	189.99	0.36	387.13	5.66
글루쿠론산	ND	-	20.27	0.22	16.93	0.32	10.67	0.29

[0188] <3-8> 알긴산나트륨의 중금속 분석

[0189] 모자반의 종류별(*Sargassum fulvellum*, *Sargassum fusiforme*, *Sargassum horneri*) 추출되는 알긴산나트륨의 중금속(As, Pb, Cd) 분석 결과는 하기 표 6에서 자세히 나타내었다.

[0190] 분석결과 팽생이모자반 알기산나트륨이 가장 낮은 중금속함량을 가지고 있는 것으로 나타났다. 특히, 팽생이모자반으로부터 추출된 알기산나트륨의 경우 시중에서 판매되는 시그마의 제품과 거의 유사한 중금속 함량을 가지고 있었다. 모자반과 톳도 비소함량은 다소 높지만 납이나 카드뮴에서 낮은 함량의 중금속을 가지고 있었다. 식품공전의 알기산나트륨 분석에 따르면 비소는 4.0 ppm 이하, 납 5.0ppm 이하, 카드뮴 1.0ppm 이하, 수은 1.0ppm 이하로 규정짓고 있는바, 팽생이모자반으로부터 추출된 알기산나트륨이 비소 함량이 3.8ppm 이기 때문에 식품에 적용하기 가장 적합하다고 판단하였다.

표 6

[0192] 모자반 종류별 추출된 알기산나트륨의 중금속 함량(ICP-MS)

시료	As (ppb)	Cd (ppb)	Pb (ppb)
모자반 알기산나트륨	5856.787	39.576	49.288
팽생이모자반 알기산나트륨	3810.476	6.665	43.178
톳 알기산나트륨	5231.632	12.732	308.095

[0194] <3-9> 알기산나트륨의 FT-IR 및 ¹H NMR 분석

[0195] 모자반의 종류별(*Sargassum fulvellum*, *Sargassum fusiforme*, *Sargassum horneri*) 추출되는 알기산나트륨의 FT-IR 및 ¹H NMR 분석 결과는 하기 도 6 및 7에서 자세히 나타내었다.

[0196] FT-IR 스펙트럼은 알기산나트륨의 전형적인 흡수 밴드를 나타내었다. 특성 밴드는 3574(OH), 2923(CH), 1615(carboxylate O-C-O asymmetric stretching vibrations), 1420(C-OH deformation vibration with contribution of O-C-O symmetric stretching vibration of carboxylate group), 1087(β -만뉴론산), 1026(α -L-글루론산), 948(우론산), 887(α -L-gulopyranuronic asymmertric ring vibration) and 817(만뉴론산 잔기) cm⁻¹. 일반적으로, FT-IR 분석은 3종류의 해조류의 상용이 알기산나트륨의 특징적인 피크를 변화시키지 않았고, 카르복실레이트기의 존재가 알칼리성 pH에서 추출되어 알기산염으로 추출되었다.

[0197] 한편, 본 발명의 알기산나트륨의 피크는 Toress et al.(Carbohydr. Res., 2007)의 논문과 유사한 경향성을 보였다. 만뉴론산 비율이 가장 높은 것은 톳에서 추출한 알기산나트륨이었고, 가장 낮은 만뉴론산 비율은 팽생이모자반으로 분석되었고, 이에 따른 알기산나트륨의 M(만뉴론산)/G(글루론산)의 비교는 하기 표 7에 나타난 결과와 모자반류보다 팽생이모자반, 모자반, 톳의 M/G 비율은 높은편으로 조사되었다. ASTM F 2259의 방법에 따라서 진행해본 결과 본 결과와 유사하였고, 큰 차이는 존재하지 않았다.

[0198] 참고로, 만뉴론산의 비가 높은 알지네이트 겔은 부드럽고 탄력적이며, 글루론산 비가 높은 알기산나트륨 겔은 딱딱하고 깨지기 쉬운 겔을 형성한다. 따라서 이에 따른 겔이나 필름의 특성은 M/G 비율의 특성에 따라 사용되어야 하며, 적용 목적에 따라서도 알기산나트륨의 M/G 비율의 변화가 필요하다.

표 7

[0200]

모자반 종류별 추출된 알긴산나트륨의 M(만뉴론산)/G(글루론산) 비율 분석

시료	I (area)	II (area)	III (area)	F _G	F _M	F _{GG}	M/G
모자반 알긴산나트륨	1.00	0.83	1.11	0.52	0.48	0.57	0.94
팽생이모자반 알긴산나트륨	1.00	0.90	0.95	0.54	0.46	0.51	0.85
톳 알긴산나트륨	1.00	1.66	0.77	0.41	0.59	0.32	1.43

[0202]

<3-10> 알긴산나트륨의 탈색 및 정제

[0203]

본 실험에서는 팽생이모자반으로부터 추출되는 알긴산나트륨의 추출온도 및 추출시간 조건에 따른 색도를 분석하였으며, 또한, 차아염소산나트륨 용액의 처리농도와 처리시간에 따른 색도를 추가적으로 분석하였다.

[0204]

먼저, 알긴산나트륨의 추출온도 및 추출시간 조건에 따른 색도를 분석 결과는 하기 표 8에서 자세히 나타내었다. 추출온도와 추출시간이 낮을수록 ΔE값이 감소하는 경향성을 나타내었다. 특히 100℃에서 추출시간이 길어질수록 탁도가 증가하는 경향성을 보였다. 추출온도와 추출시간이 페놀화합물과 푸코잔틴의 추출 함량의 증가를 통해 탁도가 높아지는 것으로 판단되었다.

[0205]

차아염소산나트륨 용액의 처리농도와 처리시간에 따른 색도를 추가적으로 분석한 결과는 하기 표 9에서 자세히 나타내었다. 수율이 최대인 100℃에서 3시간 추출을 진행한 팽생이모자반 알긴산나트륨을 2%(w/v)으로 용해하여 차아염소산나트륨을 각 농도와 시간에 따라 처리하였다. 차아염소산나트륨 용액의 처리농도와 처리시간이 길어질수록 탁도가 낮아지고 황색지수가 감소하는 경향성을 나타내었다. 특히 차아염소산 농도 3%, 처리시간 15분에서부터의 황색지수는 거의 일정한 편이기 때문에 팽생이모자반 알긴산나트륨의 탈색에 최적화 값이라고 판단되었다. 차아염소산나트륨은 식품의 표백, 살균제 및 소독제로 사용되고 있으며, 식약처에서 식품첨가물로 규정되어 있다. 또한 대부분의 해조류의 하이드로콜로이는 차아염소산나트륨으로 탈색을 진행하기 때문에 추후 기업에서 대량생산을 할때 기초자료가 될 수 있을 것이라 판단된다.

표 8

[0207]

팽생이모자반으로부터 추출된 알긴산나트륨의 추출온도 및 추출시간 조건에 따른 색도 분석

추출조건	Color parameters			ΔE
	L (Lightness)	a (Redness)	b (Yellowness)	
Standard plate	99.17	-0.14	-0.12	-
Commercial sodium alginate	71.24±0.75	-1.44±0.02	6.71±0.61	28.79±0.65
601 (60℃, 1h)	74.98±0.05	-1.90±0.01	6.56±0.01	25.16±0.05
602 (60℃, 2h)	74.75±0.02	-1.90±0.01	7.71±0.02	25.70±0.02
603 (60℃, 3h)	74.37±0.03	-1.85±0.01	8.15±0.02	26.20±0.02
801 (80℃, 1h)	72.71±0.05	-1.68±0.01	11.90±0.03	29.11±0.05
802 (80℃, 2h)	73.65±0.01	-1.76±0.01	9.64±0.01	27.37±0.01
803 (80℃, 3h)	73.47±0.04	-1.83±0.01	9.61±0.02	27.54±0.04
1001 (100℃, 1h)	68.47±0.03	-0.25±0.01	16.04±0.01	34.70±0.02
1002 (100℃, 2h)	52.87±0.12	8.93±0.05	22.34±0.04	52.24±0.10
1003 (100℃, 3h)	58.48±0.06	5.39±0.01	22.84±0.02	47.05±0.05

표 9

[0209]

차아염소산나트륨의 처리 농도 및 시간 조건에 따른 색도 분석

% (v/v)	min	Color parameters			ΔE
		L (Lightness)	a (Redness)	b (Yellowness)	
Standard plate		99.99	0	-0.01	-
1	5	94.46±0.03	-2.01±0.01	20.71±0.03	22.14±0.03
1	10	93.79±0.03	-2.35±0.01	19.22±0.01	20.35±0.02

1	15	92.62±0.02	-2.19±0.01	20.89±0.00	22.27±0.01
1	30	94.62±0.03	-2.44±0.01	17.49±0.02	18.47±0.02
1	60	94.38±0.05	-2.46±0.01	18.26±0.04	19.27±0.05
3	5	97.18±0.09	-2.07±0.01	10.89±0.09	11.44±0.10
3	10	96.89±0.03	-2.04±0.02	11.18±0.02	11.79±0.02
3	15	97.61±0.10	-1.86±0.01	9.18±0.03	9.68±0.05
3	30	98.00±0.06	-1.69±0.01	8.17±0.02	8.59±0.03
3	60	98.07±0.10	-1.52±0.02	7.37±0.06	7.78±0.07
5	5	97.30±0.04	-1.97±0.01	10.16±0.03	10.71±0.03
5	10	97.79±0.16	-1.71±0.01	8.53±0.11	8.98±0.13
5	15	97.40±0.06	-1.78±0.00	9.23±0.04	9.77±0.05
5	30	98.46±0.10	-1.40±0.02	6.41±0.06	6.74±0.07
5	60	98.38±0.09	-1.33±0.01	6.38±0.07	6.72±0.08
10	5	97.87±0.07	-1.85±0.00	8.68±0.01	9.13±0.03
10	10	97.69±0.05	-1.79±0.02	8.94±0.03	9.41±0.04
10	15	97.80±0.02	-1.70±0.01	8.29±0.02	8.75±0.03
10	30	98.67±0.03	-1.32±0.01	5.71±0.01	6.02±0.02
10	60	98.55±0.11	-1.31±0.01	5.78±0.06	6.12±0.08

[0211] <3-11> 아로니아 추출물의 항산화활성

[0212] 추출용매에 따른 아로니아 추출수율은 열수에서 28.32%, 70% 에탄올 추출물에서 31.19%의 수율을 나타내어 70% 에탄올 아로니아 추출물이 수율이 높았다.

[0213] 한편, 추출용매에 따른 항산화 활성을 측정한 결과는 하기 표 10 및 11에서 자세히 나타내었다.

[0214] 아로니아 추출물의 DPPH 라디칼 소거능을 확인한 결과 양성 대조군인 갈산(gallic acid)에 비해 낮은 항산화 활성이 확인 되었으나, 천연물 기준으로 매우 높은 항산화 활성을 나타내었다. 자세히게는, 아로니아 열수추출물의 경우 IC₅₀값은 0.50 mg/mL, 아로니아 주정추출물의 경우 IC₅₀값은 2.82 mg/mL로 나타났으며, 양성대조군인 갈산의 경우 IC₅₀값은 0.01 mg/mL이었다.

[0215] 또한, 아로니아 추출물의 ABTS 라디칼 소거능을 확인한 결과 아로니아 열수추출물의 IC₅₀값은 1.30 mg/mL, 아로니아 주정추출물의 IC₅₀값은 5.31 mg/mL으로 나타났으며, 양성대조군인 갈산(gallic acid)의 IC₅₀값은 0.14 mg/mL이었다.

[0216] 상기와 같은 결과를 살펴보면, 아로니아의 기능성 성분 및 항산화활성이 우수한 추출물을 제조하는 방법으로는 열수추출보다 에탄올 추출방법이 적합하다고 사료된다.

표 10

[0218] 추출용매에 따른 아로니아 추출물의 DPPH 라디칼 소거능 및 IC₅₀ 값

시료	농도	활성	IC ₅₀ (mg/ml)
아로니아 열수추출물	1	44.69	2.82
	5	60.67	
	10	82.68	
	25	84.60	
	50	90.00	
아로니아 주정추출물 (70% 에탄올)	0.5	49.95	0.50
	1	62.15	
	5	78.33	
	10	86.93	
	25	94.17	

갈산 (양성대조군)	0.025	33.72	0.01
	0.05	56.48	
	0.10	71.18	
	0.25	85.47	
	0.50	91.86	

표 11

[0220]

추출용매에 따른 아로니아 추출물의 ABTS 라디칼 소거능 및 IC₅₀ 값

시료	농도	활성	IC ₅₀ (mg/ml)
아로니아 열수추출물	1	34.03	5.31
	5	48.89	
	10	73.1	
	25	76.54	
	50	80.6	
아로니아 주정추출물 (70% 에탄올)	0.5	37.95	1.30
	1	49.15	
	5	65.63	
	10	76.93	
	25	82.47	
갈산 (양성대조군)	0.025	23.25	0.14
	0.05	40.10	
	0.10	56.36	
	0.25	73.68	
	0.50	81.05	

[0222]

<3-12> 해조류 유래 알긴산나트륨 필름의 특성

[0223]

모자반 종류별 (*Sargassum fulvellum*, *Sargassum fusiforme*, *Sargassum horneri*) 추출한 알긴산나트륨을 2%(w/v)으로 용해하여 글리세롤 0.25 g/알긴산나트륨 1.00 g의 비율로 투입하여 60℃에서 3시간 교반하여 페트리디쉬(150*20 mm)에 75 mL를 분주하여 40에서 건조하여 필름을 제조하였다. 각각의 알긴산나트륨 필름의 두께, 수분, 용해도, 인장강도 및 연신율을 표 12에 나타내었다.

[0224]

각 알긴산나트륨 필름의 수분 함량은 17~18%에 이르고 큰차이는 없었고, 가교하지 않은 팽생이모자반, 모자반, 톳 알긴산나트륨 필름은 100% 용해되는 것을 확인하였다. 반면에 5%의 염화칼슘(CaCl₂)으로 팽생이모자반 SA 필름을 가교시 용해도가 24.08±3.26% 급격히 감소되는 것을 확인하였다. 글리세롤의 가소화효과는 알긴산나트륨 필름 다당류 사슬 사이에 많은 물 분자가 흡착됨에 따라서 필름의 빠른 용해가 일어나는 것으로 판단된다. 가교하지 않은 알긴산나트륨 필름의 인장강도는 6.67~8.20 MPa, 연신율은 9.99~17.39%의 값을 가지고 있었다. 흥미로운 부분은 낮은 M(만뉴론산)/G(글루론산) 비율을 갖는 팽생이모자반 알긴산나트륨 필름은 저분자량으로 인해 높은 연신율을 가질 수 있다는 점이었다. 저분자량의 알긴산나트륨은 사슬의 길이가 짧아지고 분자들간의 인력이 강화되기 때문인 것으로 판단된다.

표 12

[0226]

가소제인 글리세롤을 첨가한 알긴산나트륨 필름의 특성

Film	두께 (μm) ^a	수분 함량 (%) ^a	용해도 (%) ^a	인장강도 (MPa) ^a	연신율 (%) ^a
모자반 알긴산나트륨 필름	69.6±10.6	19.57±1.84	100±0.00	8.14±1.60	9.99±2.32
팽생이모자반 알긴산나트륨 필름	57.6±10.6	17.17±2.05	100±0.00	6.67±2.51	17.39±4.04
톳 알긴산나트륨 필름	76.6±5.9	18.82±2.24	100±0.00	8.20±2.64	10.14±4.69

팽생이모자반 알긴산나트륨+ 5% 염화칼슘 필름	57.9±9.8	13.66±1.21	24.08±3.26	10.10±3.12	8.25±3.44
---------------------------	----------	------------	------------	------------	-----------

[0228] <3-13> 항산화 기능성을 부가한 알긴산나트륨 필름 제조 특성

[0229] 아로니아 주정추출물(70% 에탄올)을 0.25~2.00%(w/v)의 함량으로 포함하는 팽생이모자반 알긴산나트륨 필름을 제조하였다(도 11 및 도 12 참조) 제조한 필름은 아로니아 추출물을 첨가하지 않은 샘플을 대조군으로 하여 UV-Vis spectrophotometer를 이용하여 흡광도를 측정하였다(도 10 참조).

[0230] 그 결과 하기 표 13에서 나타난 바와 같이, 200~300 nm의 파장에서 낮은 광투과율을 나타내었으며, 농도가 높아질수록 최대 400 nm의 파장까지 낮은 광투과율을 보이는 것을 확인하였다. 또한 아로니아 주정추출물 함유량이 증가할수록 투명도가 증가하는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 아로니아 주정추출물을 함유한 알긴산 필름이 식품 시스템에서 자외선에 의해 유도된 지질 산화를 잠재적으로 지연시킬 수 있는 것을 나타내는 것이다.

[0231]

표 13

[0232] 아로니아 주정추출물을 함유한 팽생이모자반 알긴산나트륨 필름의 광투과도(% T) 및 투명도

농도 (w/v)	파장(nm)									투명도
	200	250	300	350	400	500	600	700	800	
대조군	0.01	0.65	2.56	12.91	21.72	37.85	45.39	47.99	49.93	2.85±0.04
0.25	0.01	0.24	1.36	6.98	14.26	30.89	45.85	56.86	65.94	2.82±0.01
0.50	0.01	0.01	0.04	1.14	5.00	20.15	37.11	44.45	50.83	3.74±0.01
1.00	0.01	0.01	0.01	0.06	1.15	15.45	35.53	49.96	56.24	3.58±0.03
2.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.05	6.65	26.35	43.31	55.36	4.82±0.03

[0234] 한편, 알긴산나트륨 필름(SFS<퇘 알긴산나트륨 필름>, SFL<모자반 알긴산나트륨 필름>, SHR<팽생이모자반 알긴산나트륨 필름>)의 DSC(Differential Scanning Calorimeter) 및 TGA (Thermogravimetric analysis)를 도 9에 나타내었다. 모든 필름은 40~60℃사이의 흡열 피크를 나타내어 수분이 급격히 감소되는 현상이 나타났다. 또한, 190℃와 220℃에서의 흡열 피크는 알긴산나트륨의 용융 및 글리세롤의 분해에 기인할 수 있다. 190℃에서 280로 급격하게 변하는 것을 보여주었고 210℃에서 최대 열화를 보였다. 높은 M(만뉴론산)/G(글루론산) 비율을 갖는 필름은 낮은 M(만뉴론산)/G(글루론산) 비율의 필름보다 더 높은 열중량 손실을 나타내었다. 결과적으로 열안정성은 글루론산의 함량에 기인할 수 있으면 글루론산의 함량이 만뉴론산 함량보다 높으면 열적 안정성이 증가할 수 있다. 따라서 팽생이모자반 알긴산나트륨 필름은 높은 열안정성을 가지기 때문에 필름 및 코팅에 있어서 매우 적합하다고 판단되었다.

[0235] 또한, 아로니아 주정추출물은 다량의 페놀릭성분 함유로 인하여 아로니아 추출물의 함량이 증가할수록 갈색으로 변하는 특성을 가지고 있다(도 11 참조). 아로니아 추출물을 함유한 팽생이모자반 알긴산나트륨 필름의 경우 0.50%부터 효과적이기 때문에 추후 코팅제로의 사용에 있어서는 아로니아 주정추출물을 0.50% 이상 함유되면 UV 차단 항산화 코팅제로서 다양한 식품의 첨가물, 포장 및 보관에 있어서 효과적일 것으로 판단된다.

[0237] <3-14> 고찰

[0238] 전남지역에서 채취되는 3종류의 해조류인 팽생이모자반, 모자반 그리고 톳을 이용하여 알긴산나트륨을 추출한 결과 수율은 17.33에서 37.84%였고, M(만뉴론산)/G(글루론산) 비율은 0.85에서 1.43이었다. 해조류에서 하이드로콜로이드인 알긴산나트륨을 추출하기 위한 기본 조건은 해조류의 원초의 가격으로 보통 톳은 생산되는 90%이상이 일본으로 전량 수출되는 형태로 높은 가격대를 형성하고 있다. 모자반의 경우 시장성이 낮기 때문에 어민들이 주로 채집하지 않는 해조류이다. 반면 팽생이모자반은 국내 및 국외의 정치적, 환경적 이슈의 폐자원이자. 매년마다 대량의 팽생이모자반이 유입되고 있으며, 이에 대한 처리는 단순 비료화이기 때문에 수거 대비 경제적 활용 가치를 낮추고 있다. 알긴산은 만뉴론산(M)과 글루론산(G)의 두 성분으로 이루어진 직쇄형 다당류의 공중합체로서 가지 사슬이 없는 (β-1,4) 결합의 β-D-manuronic acid과 α-L-gluronic acid의 조성이 무작위로 결합되어 형성된 고분자이며 각 성분의 구성비율은 원료에 따라 달라진다. 알긴산나트륨은 보통 M/G 비율이 높으면 알긴산겔이 가교시 부드럽고 탄력적인 겔을 형성하고, M/G 비율이 낮으면 단단하고 부서지기 쉬운 겔을 형성

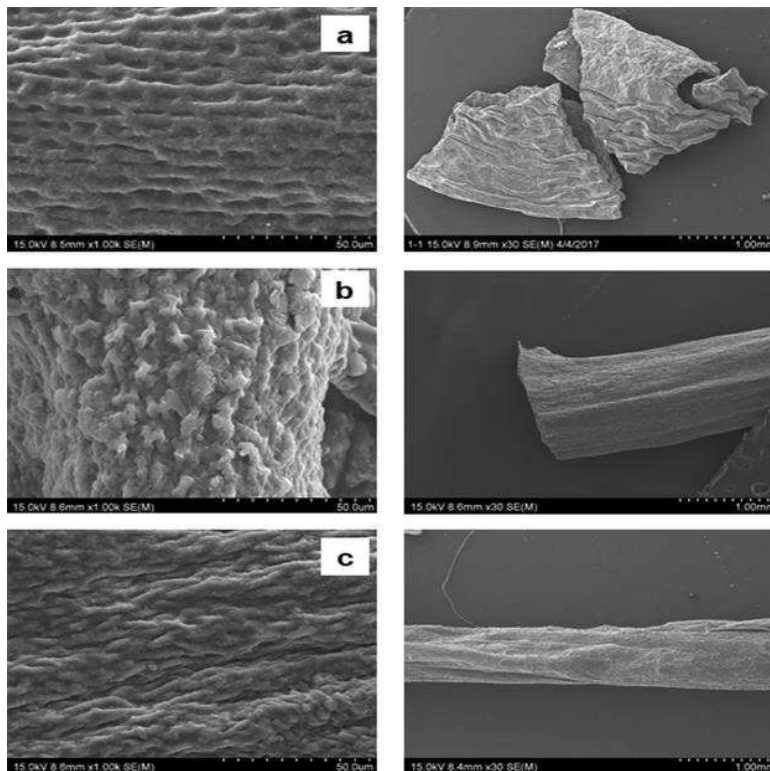
한다. 식품 및 코팅에 있어서 M/G비율에 따른 알긴산나트륨은 다양한 범위에서 사용되고 있다. 본 발명의 팽생이모자반 알긴산나트륨은 모자반 및 톳 알긴산나트륨에 비해 M/G 비율이 낮기 때문에 열에 강한 특성을 가지고 있으며, 특이하게도 연실율이 다른 알긴산나트륨 보다 높기 때문에 필름 및 코팅으로서의 사용으로 활용이 우수할 것으로 판단된다. 갈조류에서 알긴산나트륨을 추출할때는 2% 탄산나트륨(Sodium carbonate)로 100℃에서 2~3시간 추출하는 것이 수율이 가장 좋으며, 차아염소산나트륨을 이용한 탈색 및 정제에 있어서 3%(v/v)의 농도로 첨가하여 30분 교반이 가장 효과적이었다. 추후 파일럿 스케일의 팽생이모자반 알긴산나트륨 생산에 있어서 기초자료로 활용될 것이다. 또한, 본 연구에서는 아로니아 추출물을 제조한 결과 증류수로 추출하는 것보다 70% 에탄올로 향산화물질을 추출하는 것이 수율 및 향산화 활성에 있어서 효과적이었다. 70% 에탄올 아로니아 추출물을 팽생이모자반 알긴산나트륨에 첨가 시 0.5%(v/v)에서부터 uv 차단효과를 가질 수 있으며, 아로니아 첨가물의 함량이 증가할수록 투명도가 증가하고 식품의 저장기간 등을 연장할 수 있는 코팅제로의 다양한 활용도가 있을 것으로 판단된다. 아로니아 추출물외에도 향산화 효과를 가진 다양한 추출물을 활용한 알긴산나트륨 필름 및 코팅제로 적용이 가능하다.

[0240]

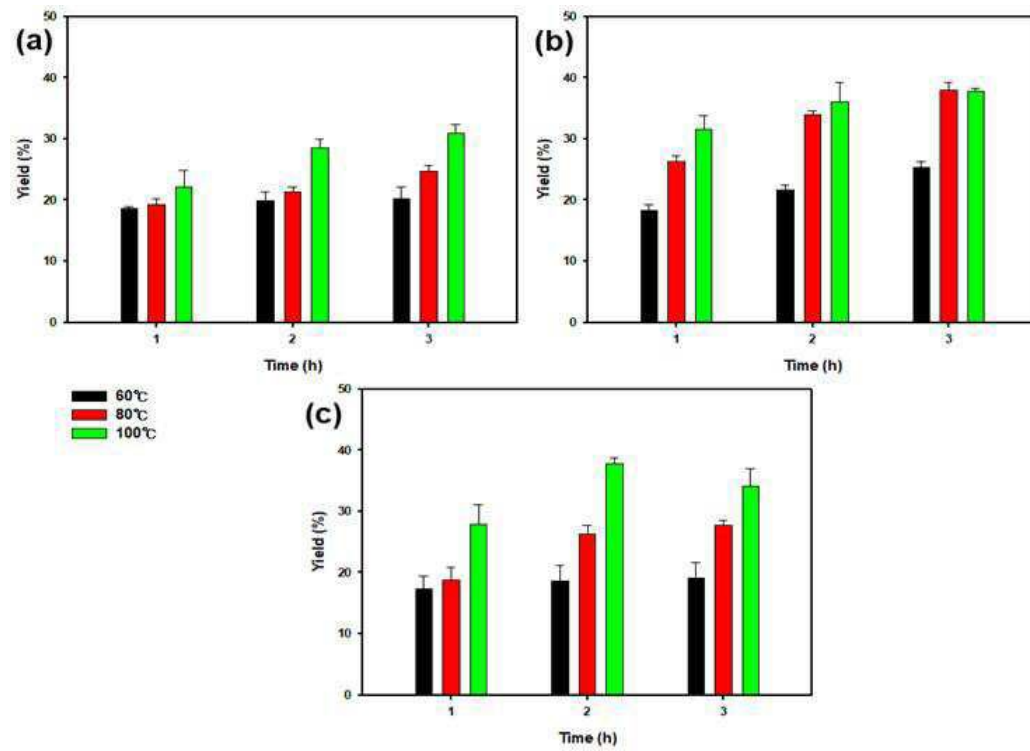
이제까지 본 발명에 대하여 그 바람직한 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

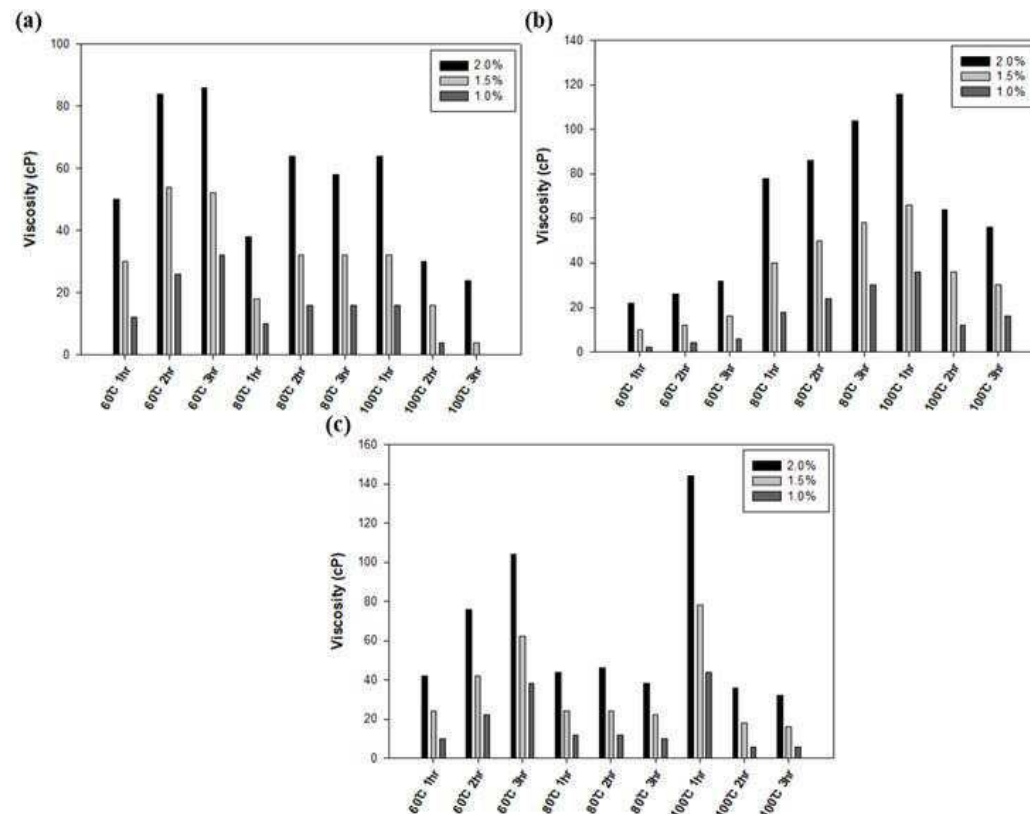
도면1



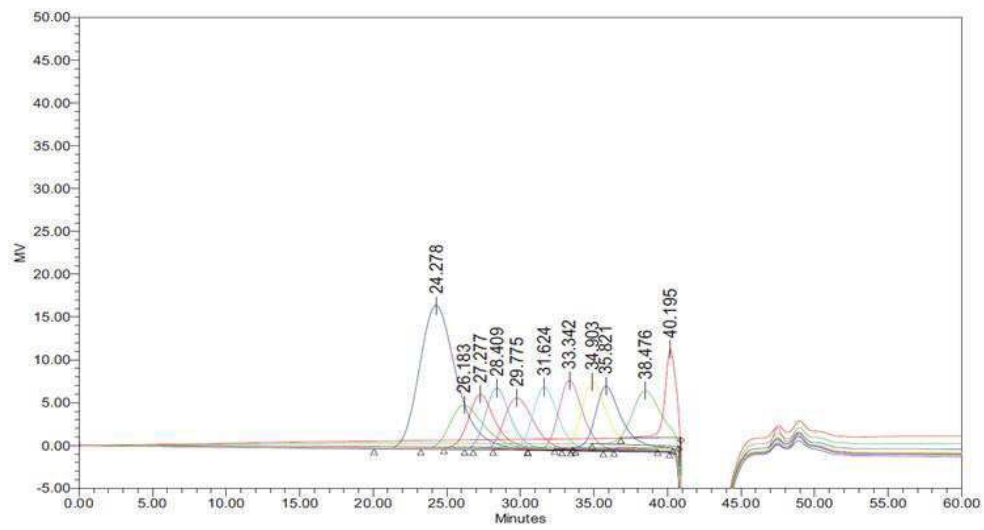
도면2



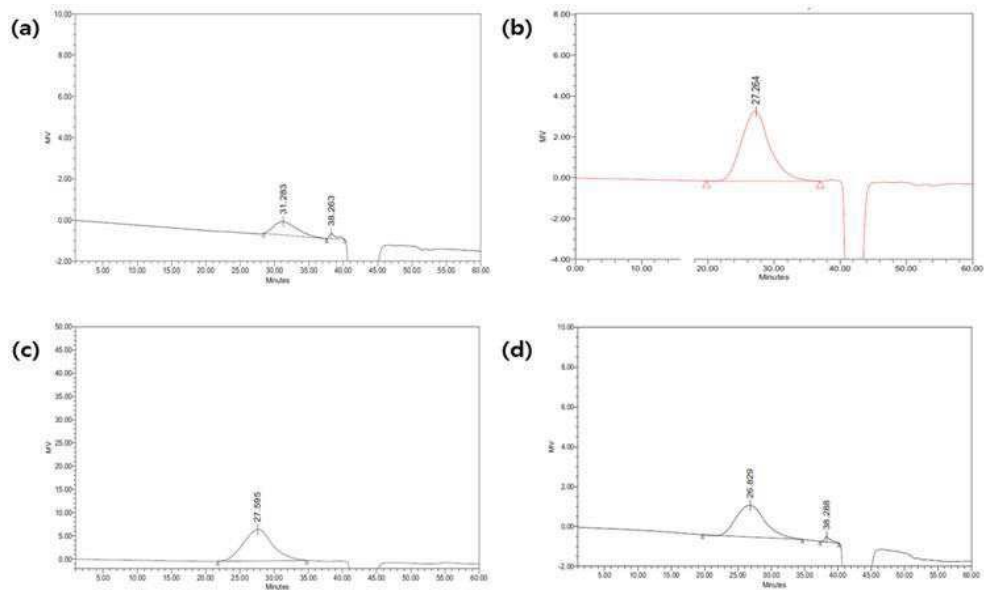
도면3



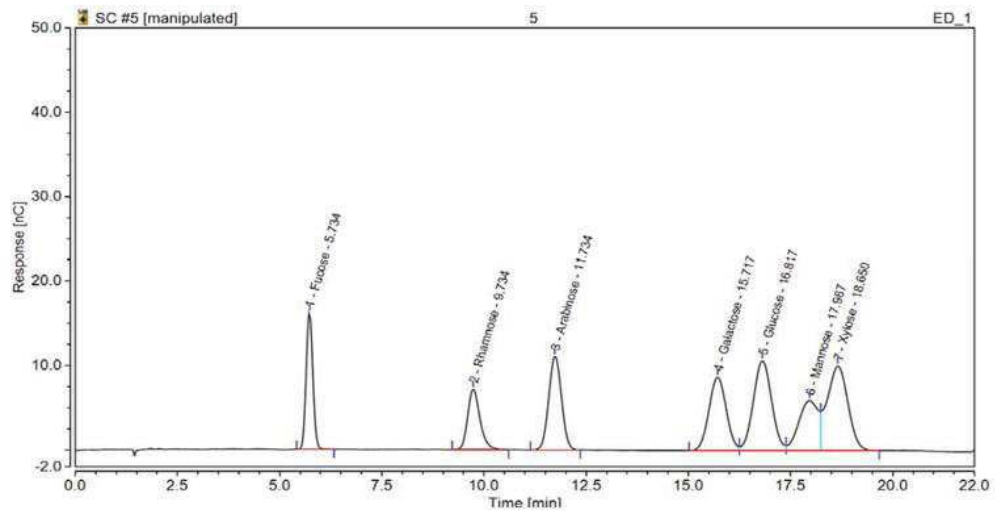
도면4a



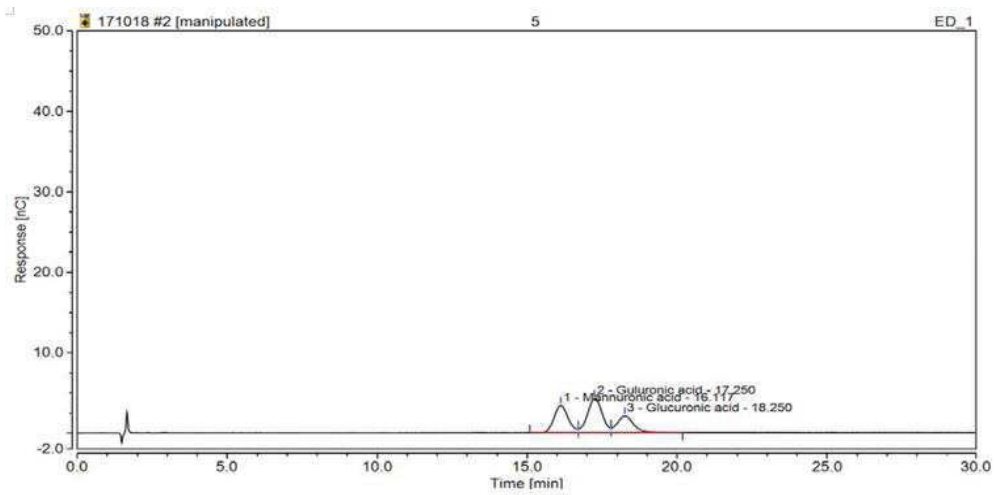
도면4b



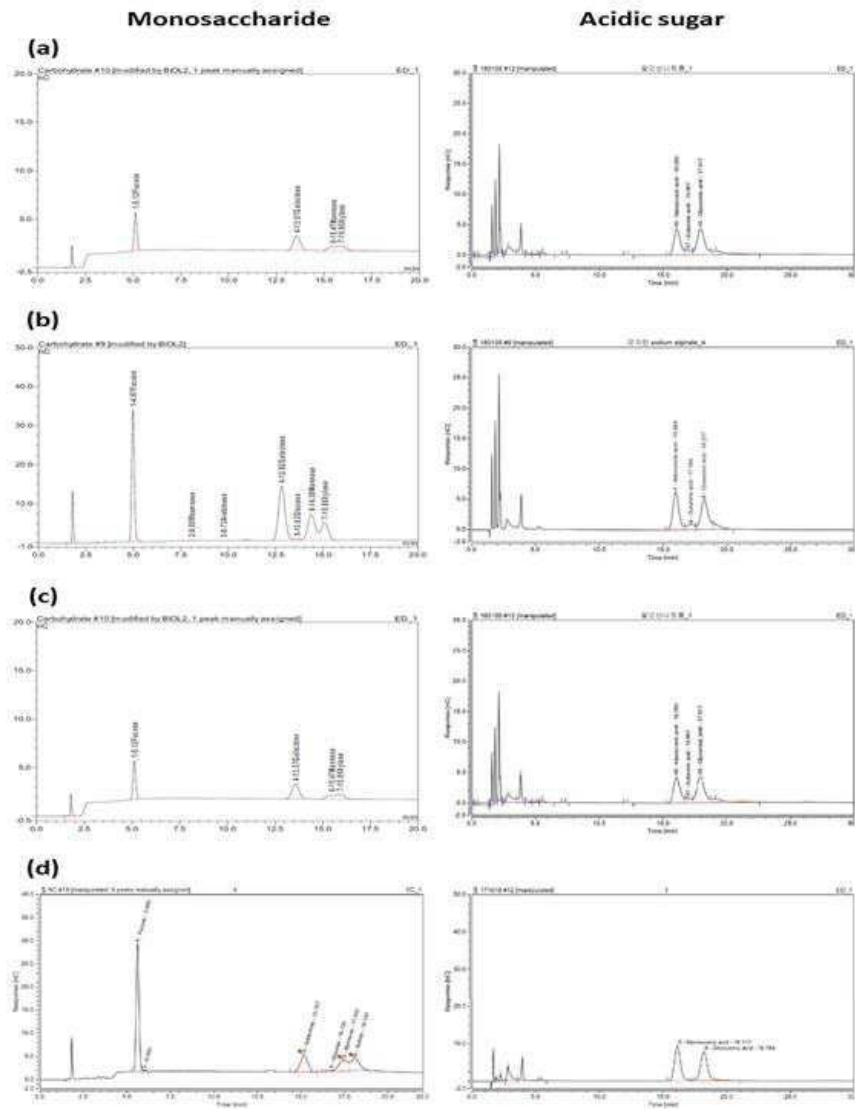
도면5a



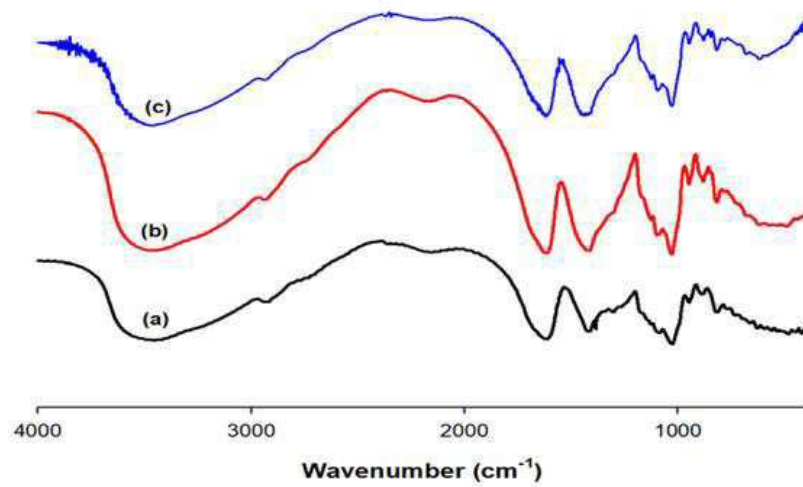
도면5b



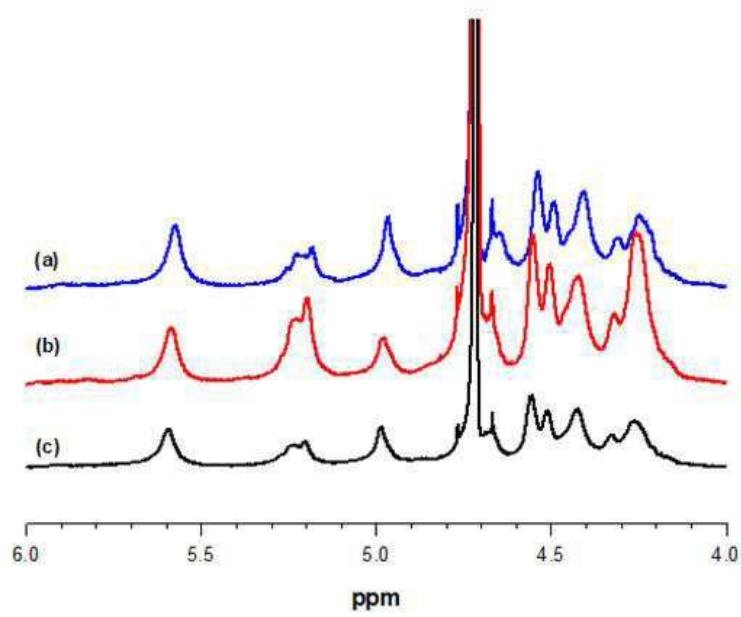
도면5c



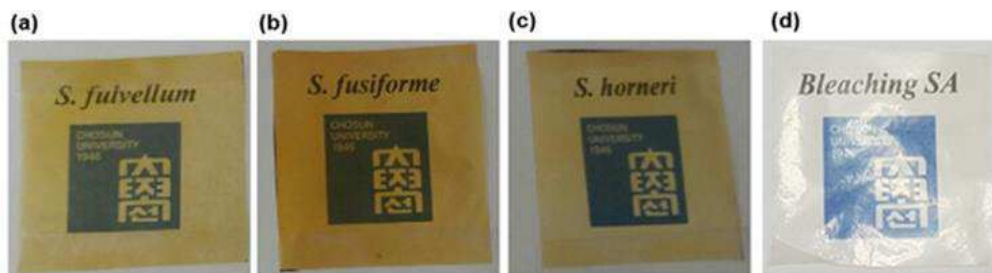
도면6



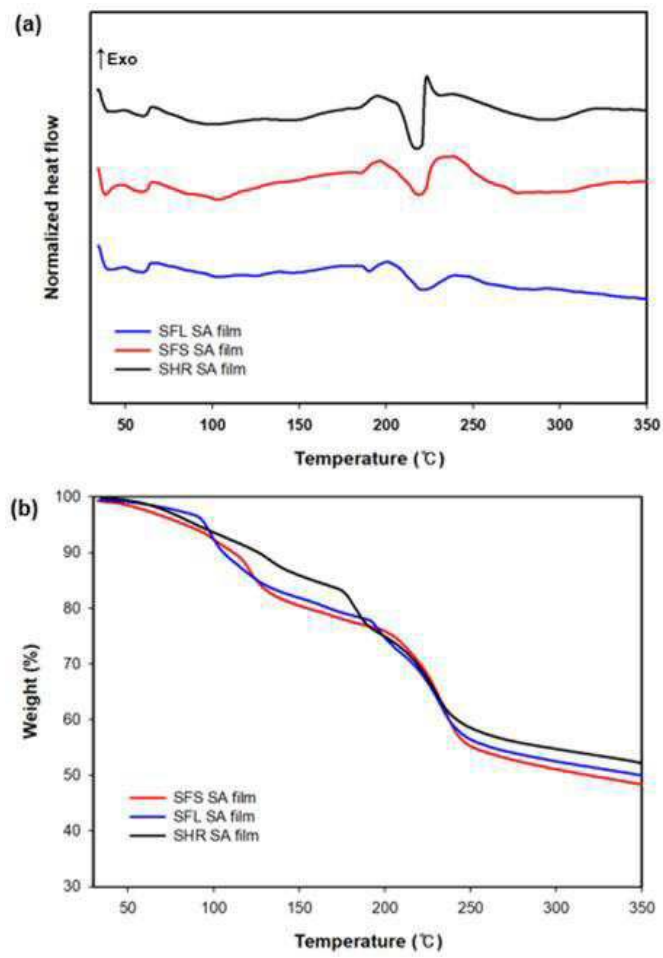
도면7



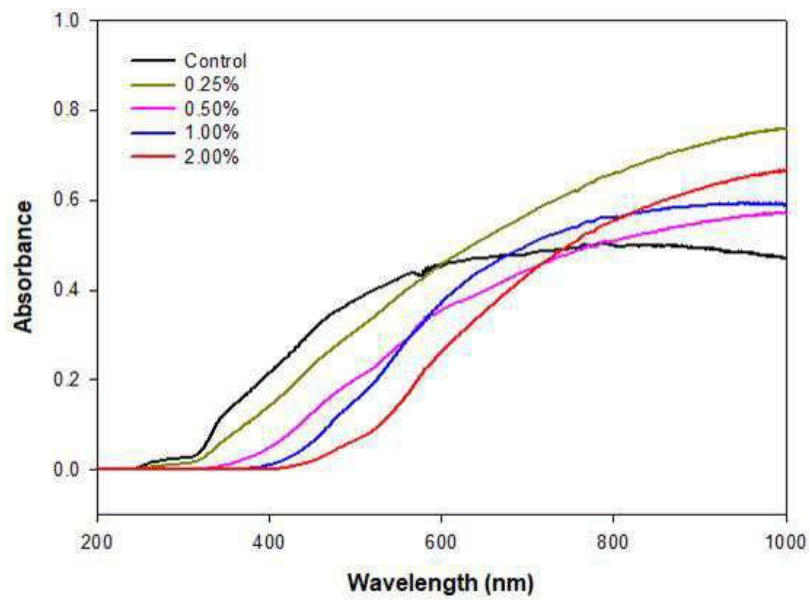
도면8



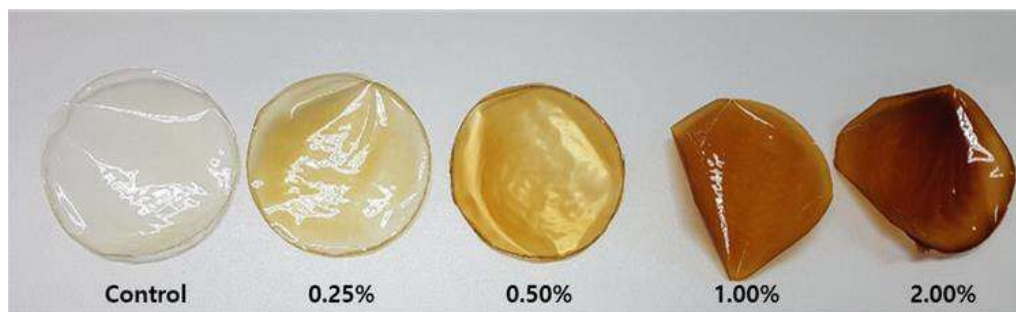
도면9



도면10



도면11



도면12

