탈지 겨자씨로 제조한 가식성 생고분자 필름의 물리적 특성에 대한 탄수화물 가수분해 효소 혼합체, 초음파, 그리고 방사선 처리의 효과

양희재 · 노봉수 · 김재훈¹ · 민세철*

서울여자대학교 식품공학전공, ¹한국원자력연구원 방사선 과학연구소

Effects of a Carbohydrase Mixture, Ultrasound, and Irradiation Treatments on the Physical Properties of Defatted Mustard Meal-based Edible Films

Hee-Jae Yang, Bong-Soo Noh, Jae-Hun Kim¹, and Sea C. Min*

Department of Food Science and Technology, Seoul Women's University

¹Advanced Radiation Technology Institute, Korea Atomic Energy Research Institute

Abstract Effects of depolymerization treatments of a carbohydrase mixture (CM), ultrasound, and irradiation on the physical properties of defatted mustard meal-based edible films (DMM films) were investigated. DMM hydrocolloids were added to CM (0.42% (w/w solution)), treated by ultrasound (500-700 W, 10-30 min) or γ -ray (40-100 kGy) to prepare film-forming solutions. Films were formed by drying. The CM treatment at 0.42% (w/w), pH 5.5, and 40-50°C with a 0.5 hr incubation time resulted in the highest colloidal stability in the film-forming solution. The depolymerization treatments did not dramatically change the water vapor permeability of the films. The solubility of the film decreased up to 53.1% by the CM treatment. The ultrasound treatment (700 W-30 min) decreased tensile strength and elongation. The ultrasound treatment (600 W-20 min) resulted in more compact and uniform structures of the films. Flavor profiles were differentiated by the power level and the time of the ultrasound treatment.

Keywords: edible film, biopolymer film, Viscozyme L, ultrasound, irradiation

서 론

가식성 필름(edible film)은 주로 천연 고분자 물질 또는 이들의 혼합물로 제작되며 식품의 표면에 적용되어 외관을 좋게 하고 물과 공기에 대해 방벽 역할을 하고 목적에 따라 영양성분, 향미성분, 항산화제 등의 생리활성 물질을 담지하기도 한다(1). 콩이나 야채 및 딸기와 같이 개별 포장에 어려운 제품들의 개별 소포장에도 사용할 수 있으며(2), 쉽게 생분해 되기 때문에 친환경적이다(3).

현재 주변에서 쉽게 접할 수 있는 가식성 필름으로는 사과의 왁스 코팅이나 초콜릿의 외부 코팅이 있다. 하지만 대부분의 가식성 필름이 연구에 비해 많이 상업화되지 못하는데 그 이유로 높은 비용과 상업적 적용에 부적합한 물리적 특성을 들 수 있다. 가식성 필름 연구에는 주로 순수 단일 고분자가 사용되는데 순수 단일 고분자는 추출, 정제 또는 분리의 과정을 거쳐서 만들어 지기 때문에 식품 포장의 재료로 사용될 때 기존의 합성 고분자에 비해 가격이 높아지게 된다. 또한 생고분자로 만든 가식성 필름의 물리적 특성들(예, 인장 특성, 수증기 투과도)이 합성 고분자에 비해 실제 식품에 적용하는데 있어 부족하므로 상업적 사

용에 제한이 생긴다. 필름의 물리적 특성들을 향상시키기 위해 순수한 단일 고분자들을 혼합하거나 cross-linker와 같은 물성 계량제를 첨가하기도 하였고(4-10), 또는 필름 형성 용액에 에너지를 가해서 용액 내 입자의 크기를 감소시키는 방법으로 초음파나 방사선 조사와 같은 고분자 분해 방법(depolymerization)을 사용하기도 하였다(11-18). 탄수화물 가수분해 효소 혼합체(carbohydrase mixture, CM) 처리는 탄수화물을 분해하여(19,20) 생고분자 크기를 줄일 수 있고, 초음파 처리는 필름 형성 용액에 초소형 물방울이나 cavities를 형성시키고 내파(implosion)시켜 미세유동(micro-streaming)과 국지적 전단력을 형성하여(21) 필름 형성 용액의 생고분자 크기를 작게 할 수 있다(11,18,22-24). 또한 방사선 조사는 자유 라디칼들을 생성해서 그 라디칼들이 고분자를 이루는 분자결합을 방해하고 끊음으로써 고분자를 쪼개게 된다(25). 생고분자의 크기가 작아지면 분자 간(특히 단백질 분자들)의 cross-linking이 커져 응집성이 강하고 물에 저항성이 높은 필름을 제조할 수 있을 것으로 기대된다(12-14). 방사선 조사를 통한 생고분자의 저분자량화(depolymerization)는 이미 pectin, alginate, 우유단백질, 젤라틴, 키토산을 대상으로 연구되어 확인되었고(15,26), 저분자량화를 통한 우유단백질과 pectin을 기초로 한 생고분자 필름의 제조도 발표되었다(12-15). 이렇듯, 초음파 처리와 방사선 조사는 생고분자 필름의 인장 특성과 방벽 특성, 그 밖의 물리적 특성들을 향상시키기 위해 적용되었고, 실제 그 효과가 입증되어왔다(11-13). 그러나, 지금까지 이러한 생고분자의 저분자량화를 통해 생성된 생고분자 필름들은 주로 한 종류의 순수한 단일 고분자나 또는 적은 경우지만 두 종류의 고분자들을 동시에 재료로 한 composite 필름들이었다(11-13).

*Corresponding author: Sea Cheol Min, Division of Food Science and Technology, Seoul Women's University, Seoul 139-774, Korea
Tel: 82-2-970-5635
Fax: 82-2-970-5977
E-mail: smin@swu.ac.kr

Received November 1, 2010; revised December 14, 2010;
accepted January 17, 2011

탈지 겨자씨(defatted mustard meal, DMM)는 겨자씨에서 기름을 짜내고 버려지는 농산 가공 부산물이다. DMM은 탄수화물, 단백질, 지방 조성이 가식성 필름을 제조하기 적합하여 기존 가식성 필름 제조와는 다르게 재료로부터 추출, 정제, 또는 분리 과정을 거치지 않고 부산물 자체를 사용하여 필름을 제조할 수 있다는 것이 발표되었다(27). DMM으로 가식성 필름을 개발하면 부산물 자체를 사용해 필름을 제조함으로써 필름 기초 재료의 비용을 낮출 수 있고 또한 제작시 용매로 물을 사용하므로 알코올을 용매로 사용하는 가식성 필름과 달리 친환경적 제조 환경을 제공할 수 있다는 장점이 있다.

본 연구의 첫 번째 가설은 DMM 필름 형성 콜로이드 용액에 고분자 분쇄 기술을 사용하면 DMM 생고분자들의 크기가 줄고 기존의 단일 또는 두 종류의 고분자로 만들어진 필름 연구에서처럼 수용액상에서 DMM 고분자들의 분산 균일성과 안정성이 향상되어 이로부터 제조된 DMM 필름의 물리적 특성들은 고분자 분쇄가 사용되지 않은 필름의 그 특성들과 차이가 있을 것이라는 것이다. 두 번째 가설은 고분자 분쇄 처리가 필름 특성에 주는 영향 정도가 고분자 분쇄의 공정 변수의 크기에 의해 결정될 것이라는 것이다. 그러므로 본 연구의 목적은 1) 기존 연구에 사용된 DMM 필름 제형을 여러 유화제를 사용하여 콜로이드 안정성을 기준으로 발전시키고, 2) 발전된 제형에 고분자 분쇄 방법인 CM, 초음파, 방사선 처리에 사용된 공정 변수와 DMM 필름의 물리적 특성들과의 상관관계를 연구하여 고분자 분쇄 처리의 그 특성들에 대한 효과를 알아보는 것이다.

재료 및 방법

재료

아이다호 주립대학교의 Soil Biochemistry & Environmental Organic Chemistry 학과(Moscow, ID, U.S.A)에서 2009년 미국 아이다호 주에서 수확된 겨자씨(*Sinapis alba* 'IdoGold')로부터 냉압기 사용을 통해 약 90%의 기름을 얻고 남은 탈지겨자씨(defatted mustard meal, DMM)를 제공해 주었다. DMM은 불규칙한 모양의 조각으로 약 1 mm 두께와 1-3 cm의 지름을 가졌고, 기름이 제거된 후 필름의 재료로 사용되기 전까지 다른 어떤 처리도 이루어지지 않았다. 구성성분 분석 결과 탄수화물, 단백질, 그리고 지방을 각각 45.2, 35.0, 그리고 8.7 g/100 g(건량)을 가지고 있었다(KFRI, Seongnam, Korea). 유연제로 사용된 글리세롤은 Samchun Pure Chemical Co., Ltd.(Pyeongtaek, Korea)에서 구입하였다. 유화제로 사용된 자당지방산에스테르, 폴리글리세린지방산에스테르, 그리고 polysorbate 20를 Ilshinwells Co., Ltd.(Seoul, Korea)로부터 제공 받았다. Carbohydrase mixture(CM)인 Viscozyme®L (효소역가: 133.2 Fungal Beta-Glucanase Units(FBG) mL⁻¹)은 Sigma-Aldrich chemical Co.(St Louis, MO, USA)에서 구입하였다.

유화제의 콜로이드 안정성에 대한 효과

DMM을 가정용 믹서로 분쇄한 후 체를 이용하여 분말을 얻었다(<300 µm). DMM 분말 14 g과 증류수 184 g을 30분간 교반한 후 글리세롤을 2 g 첨가하여 다시 20분간 교반하였다. 이 용액에 유화제의 종류와 농도에 따른 용액의 안정성을 보기 위하여 유화제 자당지방산에스테르(Hydrophilic-Lipophilic Balance(HLB): 11), 폴리글리세린지방산에스테르(HLB: 14.5), 또는 Polysorbate 20(Tween 20, HLB: 16.7)을 각각 0.07, 0.21, 또는 0.35 g/100 g 첨가하였다. 이를 균질기(Ultra-Turrax Modle T25D, IKA®

Labortechnik, Staufen, Germany)로 20,000 rpm에서 5분간 처리하였고 수욕조를 이용하여 90°C에서 30분간 가열한 후, 얼음물로 상온까지 냉각하고 진공펌프를 이용해 탈기하여 필름 형성 용액을 만들었다.

콜로이드 안정성을 측정을 위하여 필름 용액을 30 mL 원기둥형 유리 바이알에 높이 약 42 mm까지 채워서 분산 유화 안정성 분석기(Turbiscan AGS, formulation, L'Union, Toulouse, France)로 880 nm에서 24시간 동안 1시간 간격으로 측정하였다. 가장 침전이 빠른 부분인 바닥으로부터 40 mm 부분을 기준으로 시간에 따른 backscattering(%)의 값의 기울기를 구하여 입자침강속도를 구하였다(backscattering%/hr).

필름 형성 용액으로부터 만든 필름의 단면은 전자 주사 현미경(S-4700, Hitachi, Tokyo, Japan)을 이용하여 관찰하였다. 필름을 가로 1 mm, 세로 3 mm로 자르고 필름 표면을 carbon tape 위에 부착 후, 백금(Pt)으로 코팅하여 관찰하였다.

필름 제조

증류수 184 g, DMM 14 g, 글리세롤 2 g으로 만들어진 용액에 Polysorbate 20(유화제) 0.14 g을 넣고 균질기로 20,000 rpm에서 5분간 처리하였다. 이 용액에 고분자 분쇄(CM, 초음파, 또는 방사선) 처리를 한 후 90°C에서 30분간 열처리하여 필름 형성 용액을 제조하였다. 평형을 맞춘 Teflon 플레이트(16.1 cm i.d.)에 필름 형성 용액(37.2 g)을 부어 실온에서 48시간 건조시켰다. 건조된 필름을 플레이트에서 벗겨낸 후 magnesium nitrate(Samchun pure chemical Co., Ltd.) 포화용액이 들어있는 항습 상자(Tenney-10 Model TTUFR-40240, Tenney Engineering, Inc., Union, NJ, USA)에 넣어 상대습도(RH)가 52±2% 상태에서 보관하며 필름의 특성들(수증기 투과도, 용해도, 인장강도, %신장률, 색도, 미세구조, 향 프로파일)을 측정하였다.

고분자 분쇄

CM의 작용으로 DMM 콜로이드 용액 내 분산 안정성이 높아지는 조건을 찾기 위하여 CM으로 처리하는 DMM 용액을 CM의 최적 활성 pH(3.3-5.5)와 온도(40-50°C) 사이에서 변화를 주고, 또한 DMM 용액으로의 CM 첨가농도, CM 효소가 활성화 하는 데 필요한 시간(incubation time)에 변화를 주면서(Table 2) 유화제의 콜로이드 안정성 분석 방법과 같은 방법으로 콜로이드 안정성을 측정하였다. DMM, 글리세롤, 그리고 물로 구성된 DMM 용액의 pH를 1 N의 HCl과 NaOH를 이용하여 4.0, 4.6, 5.0, 또는 5.5로 조절한 후 CM을 0, 0.06, 0.18, 0.30, 0.42%(g/100 g 필름 형성 용액)로 용액에 첨가하였다. 수욕조를 이용하여 용액을 40, 45, 또는 50°C에서 2.8시간 동안 가열한 후 용액의 콜로이드 안정성이 가장 높은 조건을 찾아내었고, 그 조건에 다시 효소 활성 시간을 0.5, 2.8, 또는 5시간으로 변수로 주어(Table 2) 효소 활성 시간을 포함한 최적 조건을 찾아내었다.

초음파 처리기(Ultrasonic generator, ULH700S, ULSSO Hitech co., Ltd., Seoul, Korea)를 이용하였으며, 공정 변수로 파워수준 500, 600, 700 W(주파수 19.86 kHz)와 처리시간 10, 20, 30분을 두었다.

한국원자력연구소(Jeongeup, Korea)에서 감마선(γ -ray)을 사용하여 필름형성 용액을 처리하였으며 공정 변수로 선량을 두었다(40, 70, 100 kGy).

필름용액의 점도

완성된 필름 용액의 점도를 Brookfield 점도계(LVDV-II+Pro,

Middleboro, MA, USA)를 이용하여 측정하였다. 사용된 spindle와 spindle 회전속도, 그리고 측정온도는 각각 No. S61, 2 rpm, 22.8 이었다.

필름의 물리적 특성

각 필름의 두께는 1 μm 의 정밀도를 갖는 micrometer(Digimatic micrometer Model CR-200, Mitutoyo Co., Kawasaki, Japan)를 사용하여 측정하였다. 필름 중심을 포함한 6번의 측정값들을 평균 내어 두께 값으로 사용하였다.

필름의 수증기 투과도(water vapor permeability, WVP)는 American Society of Testing and Materials(ASTM) E96-92를 이용한 Gravimetric Modified Cup 방법(28)을 이용해 측정하였다. 항습 상자는 anhydrous calcium sulfate(Drierite, W.A. Hammond Drierite Co. Ltd., Xenia, OH, USA)로 인해 내부가 3-8% RH로 평형화 되었고 온도는 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 로 유지하였으며 팬(fan) 속도를 152 cm/min으로 설정하였다. RH는 hydrometer(Model THDx, Dickson, Addison, IL, USA)를 이용하여 측정했다. 원형의 투습컵은 polymethylmethacrylate로 만들어졌다.

물에서의 필름 용해도(water solubility, WS)는 원형(지름 13 mm)의 필름 시료와 10 mL의 증류수를 이용하여 Kang과 Min(17)의 방법을 따라 측정하였다.

인장강도 및 %신장률

필름의 인장강도(tensile strength, TS)와 %신장률(%elongation at break, %E)은 ASTM 표준 방법 D882-01(29)을 따라 측정되었다. 모든 필름은 측정 전 $23 \pm 2^\circ\text{C}$, $52 \pm 2\%$ RH에서 48시간 동안 저장되었다. Texture analyzer(TA-XT2, Stable Micro System Co. Ltd, Surrey, UK)를 사용하였고, 이 때 초기의 그립(grip) 간의 거리는 50 mm이었고 cross-head speed는 30 mm/min이었다.

색도

필름 표면의 색도는 색차계(Minolta Chroma Meter CR-200, Minolta Camera Co., Osaka, Japan)를 사용하여 C와 2° Observer를 이용해 Minolta L(lightness), a(redness) 및 b(yellowness) 값을 측정하였다. 필름 시료를 색 좌표 값이 $L=97.83$, $a=-0.47$, $b=2.24$ 인 표준 백색판(Calibration Plate CR-200) 위에 놓고 필름의 중심과 주변 세 부위를 포함하여 네 부위의 색도를 측정하였다.

필름 단면 미세구조

필름 형성 용액에 대한 초음파 처리가 이로부터 만들어진 필름의 단면 미세구조에 주는 영향을 관찰하기 위하여 초음파로 처리 후 형성된 필름 중 수분투과도가 가장 낮게 나온 조건의 필름과 초음파를 처리하지 않은 필름(대조군 필름)의 단면을 유화제의 콜로이드 안정성에 대한 효과에서 언급한 FE-SEM 방법을 이용하여 관찰하였다.

향 프로파일 분석

향 프로파일은 Hong 등(30)의 방법을 사용하여 자동 시료채취기와 질량분석기(Quadrupole Mass Spectrometer, Balzers Instruments, Marin-Epagnier, Switzerland)가 연결된 전자코(SMART Nose300, SMART Nose, Marin-Epagnier, Switzerland)를 이용해 분석하였다. 사용된 필름 시료 무게는 0.3 g이었고 시료 주입구 온도는 130°C 이었으며, 질소(99.999%)의 이동속도는 230 mL/min이었다. 이온화되어 얻어진 분자들 중 가장 차별성을 높게 표현하는 분자량(m/z)을 갖는 그룹을 20-30개 선정하여 통계 분석 프로

그램(Smart Nose®, Marin-Epagnier, Switzerland)을 사용해 판별함수분석(discriminant function analysis, DFA)을 실행하였다.

통계처리

필름 특성 실험은 2회 이상 반복되었다. 미세구조 관찰을 제외하고 매 회 수증기 투과도, 수분용해도, 인장특성(인장강도, %신장률), 색도, 향 프로파일은 필름 종류 당 각각 3, 3, 5, 4, 2번 이상 측정되었다. 평균값의 유의차 검증은 SAS program(SAS Institute Inc., Ver. 9.2, Cary, NC, USA)의 General Linear Model (GLM)을 실시하여 통계 처리하였다. 초음파 처리에 사용된 변수들 간의 상관관계는 SAS의 Pearson correlation을 이용하여 분석하였다.

결과 및 고찰

유화제의 콜로이드 안정성에 대한 효과

필름 형성 용액 내 유화제의 농도가 0.07 g/100 g에서 0.35 g/100 g으로 증가하였을 때, polyglycerin fatty acid ester의 경우는 입자 침강속도를 감소시켰고, polysorbate 20은 그 속도를 증가시켰다. Polysorbate 20이 0.07 g/100 g 용액 농도로 사용되었을 때 다른 유화제와 다른 농도에 비해 가장 낮은 입자침강속도(0.0078%/hr)(Fig. 1)를 가져 콜로이드 안정성이 가장 높았다. 가장 높은 안정성을 준 0.07 g/100 g polysorbate 20을 CM, 초음파, 그리고 방사선 처리를 하는 필름 제조시 사용하였다. Kim 등(31)은 본 연구에서 사용된 분산 유화 안정성 분석기와 그 측정방법을 이용해 탄소 나노 튜브의 수용액에서의 안정성(콜로이드 안정성)이 유화제 사용에 의해 향상됨을 발표하였다.

필름을 SEM으로 관찰한 결과 polysorbate 20이 0.07 g/100 g 용액의 농도로 첨가된 필름이 첨가하지 않은 필름보다 더 조밀했고 기공의 수나 깊이 정도가 적었다(Fig. 2).

고분자 분쇄

용액의 pH와 효소의 농도에 따른 backscattering(%)을 각각 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었다. DMM 콜로이드 용액의 pH와 CM 농도, 온도, CM의 활성화에 필요한 시간(incubation time) 중 콜로이드 안정성에 큰 영향을 주는 변수는 용액의 pH와 CM의 농도로 나타났다. CM를 첨가한 필름 형성 용액의 pH가 4.0에서 5.5로

Fig. 1. Deposition rates of colloids (backscattering%/hr) in the defatted mustard meal film-forming solutions with different emulsifiers at different concentrations.

Fig. 2. Scanning electron micrographs of cross-sections of defatted mustard meal-based films. Left, control film without emulsifier addition; right, film from the addition of the emulsifier (polysorbate 20) in the film-forming solution.

Fig. 3. Effect of pH (4.0, 5.0, 5.5) of the defatted mustard meal-based film-forming solution containing the carbohydrase mixture on the colloidal stability.

Fig. 4. Effect of the concentration of the carbohydrase mixture (0, 0.18, 0.42%, w/w film-forming solution) in the defatted mustard meal-based film-forming solution on the colloidal stability.

증가할 때와 효소의 농도가 0에서 0.42% (w/w)로 증가할 때, 시간에 따른 backscattering(%)의 변화가 감소하였고 생고분자 물질로 이루어진 콜로이드 층이 오랫동안 두꺼워 필름 형성 용액의 안정성이 증가함을 알 수 있었다. 필름 형성 용액이 가장 높은 콜로이드 안정성을 가지는 조건은 pH, CM 농도, 온도, 그리고 효소 활성 시간 각각 5.5, 0.42% (w/w), 40-50, 0.5시간이었다.

필름용액의 점도

탈지겨자씨 필름 용액에 일정한 전단응력을 주었을 때, 시간이 1에서 5분으로 증가함에 따라 점도가 2,822에서 2,642 mPa·s로 감소하였다. 이것으로 보아 DMM 필름 형성 용액은 non-Newtonian이며 thixotropic 유체인 것을 알 수 있었다.

필름의 물리적 특성

필름의 두께 범위는 0.155-0.206 mm이었고, 본 연구에서 사용된 고분자 분쇄 방법과 공정 변수들에 의해 영향을 받지 않았다.

수증기 투과도(WVP)

CM, 초음파, 그리고 방사선 처리를 해준 필름들의 특성과 대

조구 필름을 비교해 보았을 때, 수증기 투과도는 측정된 모든 종류의 필름에서 유의적 차이가 나지 않았다($p > 0.05$)(Table 1). 따라서 DMM필름의 수증기 투과도는 사용된 조건하에 어떠한 고분자 분쇄 처리 방법에도 크게 영향을 받지 않았다는 것을 알 수 있었다.

초음파 처리시 용액에 존재하는 작은 거품의 활성도가 높아져(cavitation) 전단력이 고분자에게 가해지고 이로 인해 고분자가 분쇄될 수 있게 된다(11). 초음파 처리는 생고분자의 분자크기를 줄이면서 콜로이드 안정성이 높일 수 있어 균질화된 필름 형성 용액을 제조할 수 있다(11). 생고분자 필름에서 생고분자 크기가 줄어 균일한 필름이 형성되면 구조 내 구부러짐(tortuosity)의 증가로 필름 내 수증기를 포함한 물질의 전달률이 줄어들 수 있고, 따라서 고분자 분쇄를 통해 제조된 필름으로부터 낮아진 WVP를 기대할 수 있게 된다. 하지만, 실제 측정값에서는 그 효과를 볼 수 없었다. 다른 연구 보고에서도 유청단백질(whey protein concentrate, WPC)과 sodium caseinate를 재료로 한 필름 제조에 있어 그들의 필름 형성 용액에 대한 초음파(진동수: 168 kHz, 520 kHz, power: 1.90, 3.00, 3.35, 5.22 W, 처리시간: 0.5, 1.0 hr) 처리가 인장특성을 비롯한 다른 필름 특성에는 고분자 분쇄 효과

Table 1. Film properties of defatted mustard meal (DMM) films¹⁾ prepared from the solutions treated by carbohydrase mixture, ultrasound, and irradiation

Treatment	Treatment condition	WVP (g·mm/kPa/h/m ²)	WS (%)	TS (MPa)	%E (%)	L	a	b
Control ²⁾		2.25 ^{a 3)}	3.26 ^b	3.81 ^a	3.49 ^{bc}	79.1 ^{bc}	5.70 ^d	36.0 ^{efg}
Carbohydrase mixture	pH 5.5, 40°C, 0.5 hr, 0.42% (w/w)	2.21 ^a	1.53 ^f	2.48 ^{efg}	4.13 ^{ab}	77.0 ^{de}	6.39 ^{bcd}	39.6 ^{bc}
	500 W-10 min ⁴⁾	2.46 ^a	2.47 ^{bcd}	3.50 ^{abcd}	2.90 ^{bcd}	77.6 ^{cde}	6.97 ^{abc}	36.7 ^{defg}
	500 W-20 min	2.81 ^a	2.63 ^{bcd}	3.17 ^{bcd}	2.95 ^{bcd}	77.5 ^{cde}	6.87 ^{abc}	35.9 ^{efg}
	500 W-30 min	2.78 ^a	2.49 ^{bcd}	2.47 ^{efg}	3.16 ^{bcd}	75.8 ^c	7.76 ^a	36.9 ^{def}
	600 W-10 min	2.66 ^a	2.81 ^{bcd}	2.96 ^{cdef}	3.31 ^{bcd}	77.1 ^{cde}	7.18 ^{ab}	37.7 ^{cde}
Ultrasound	600 W-20 min	2.38 ^a	2.38 ^{cdef}	2.84 ^{def}	3.10 ^{bcd}	77.1 ^{cde}	6.62 ^{bcd}	36.9 ^{def}
	600 W-30 min	2.56 ^a	1.66 ^{ef}	3.25 ^{abcde}	3.14 ^{bcd}	78.6 ^{cd}	5.90 ^c	35.6 ^{fg}
	700 W-10 min	2.56 ^a	1.65 ^{ef}	3.18 ^{abcde}	3.22 ^{bcd}	78.6 ^{cd}	5.89 ^{cd}	35.0 ^g
	700 W-20 min	2.77 ^a	2.72 ^{bcd}	3.17 ^{cde}	3.31 ^{bcd}	77.7 ^{cde}	6.56 ^{bcd}	36.4 ^{defg}
	700 W-30 min	2.70 ^a	1.80 ^{def}	2.07 ^g	2.24 ^d	77.1 ^{de}	7.05 ^{ab}	37.1 ^{def}
Irradiation	700 W-(5 min-1 min)×6 ⁵⁾	2.53 ^a	3.10 ^{bc}	2.13 ^{fg}	5.27 ^a	77.8 ^{cd}	6.33 ^{bcd}	36.4 ^{defg}
	40 kGy	2.84 ^a	5.66 ^a	3.23 ^{abcde}	2.48 ^{cd}	84.8 ^a	-0.21 ^c	39.3 ^{bcd}
	70 kGy	2.42 ^a	3.18 ^{bc}	3.88 ^{abc}	4.25 ^{abc}	83.9 ^a	0.23 ^c	42.4 ^b
	100 kGy	3.48 ^a	2.35 ^{cdef}	4.15 ^{ab}	4.04 ^{abc}	82.1 ^{ab}	1.36 ^c	47.4 ^a

¹⁾DMM:glycerol:polysorbate 20=1:0.14:0.01²⁾None of the Carbohydrase mixture, Ultrasound, or Irradiation Treatment mode³⁾Different letters within the same column differ significantly ($p<0.05$)⁴⁾500 W-10 min: Film made from the ultrasound-treated film-forming solution at 500 W for 10 min.⁵⁾Processed at 700 W for 30 min, six times of 5-min process with an 1-min interval after each 5-min process.

를 보였으나 WVP에는 영향을 주지 않았다는 것이 발표된 적이 있다(11).

고분자 필름 제조시 필름 형성 용액에 대한 방사선 조사는 분자들 간의 cross-linking을 형성하여 필름의 수분에 대한 저항성을 높여준다(13). 하지만, 본 연구에서는 감마선이 조사된 필름 형성 용액으로 만들어진 필름들과 방사선 조사가 되지 않은 용액으로 만들어진 대조구 필름은 수증기 투과도가 유의적인 차이를 보이지 않았다. 전체적으로 보았을 때 초음파 처리에 의한 필름 내 구부러짐 증가 정도와 방사선 조사에 의한 cross-linking 정도가 DMM 필름의 WVP에 영향을 줄 정도가 되지 못하였다고 사려되었다.

Sodium caseinate 필름, calcium caseinate 필름, 생선 젤라틴 필름, high density polyethylene(HDPE) 필름, 폴리에스터 필름, corn zein 필름, wheat gluten 필름, 유청단백질(whey protein isolate, WPI) 필름(WPI:glycerol=1:1), 사과껍질을 기초로 한 필름, 그리고 감자껍질을 기초로 한 필름의 수증기 투과도는 각각 0.93, 7.91, 1.48, 0.0012, 0.0091, 0.32-0.48, 4.52, 5.16, 4.20-7.56 그리고 2.99-5.30 g·mm/kPa/h/m²으로 보고되어있다(16,17,28,32,33). DMM 필름의 수증기 투과도 특성은 calcium caseinate, wheat gluten, 그리고 WPI 필름, 사과껍질을 기초로 한 필름보다 낮고, 감자껍질 기초 필름과 비슷하며, 다른 필름들의 수증기 투과도 보다는 높았다.

수분용해도(WS)

CM 처리를 통해 얻은 필름의 WS가 가장 낮았으며 40 kGy 방사선 조사 필름의 WS가 가장 높았다(Table 1). CM 필름의 WS는 대조구 필름의 WS보다 53.1% 작아 필름 형성 용액의 CM 처리가 용해도를 낮추는데 효과가 있음을 알았다. 초음파 처리 필름의 WS 경우 파워 수준이나 처리시간 수준에 따라 특정 경향을 보이지는 않았지만 대조구에 비해 그 값이 전반적으로 낮았다(Table 1). 방사선 조사의 경우 40 kGy 필름보다 70 kGy 필름이, 70 kGy 필름보다 100 kGy 필름의 WS가 유의적으로 작았다

($p<0.05$). Kang 등(15)의 발표에서도 감마선을 펙틴 필름 형성 용액에 조사하여 필름을 제조한 후 WS를 측정해 보았을 때 조사 선량이 10 kGy에서 20 kGy까지 증가했을 때는 WS 값에서 유의적인 차이를 보이지 않았지만, 30 kGy를 조사하였을 때는 감소함을 보였다고 나타나있다($p<0.05$). 이것으로 보아 재료에 따른 차이는 있지만 선량이 증가될 때 WS가 감소한다는 것을 알 수 있었다.

Calcium caseinate 필름 형성 용액을 32 kGy의 방사선으로 조사했을 때 그로부터 제작된 필름의 WS가 방사선 조사를 하지 않은 필름의 WS에 비해 51% 작았다(14). 하지만, 32 kGy 이상 126 kGy까지의 선량 범위에서는 선량 크기에 의해 WS가 더 이상 감소하거나 증가하지 않았다(14). Vachon 등(14)은 방사선 조사에 앞선 필름 형성 용액 열처리(90°C, 30분)의 필름 WS에 대한 효과도 보았는데, 열처리와 방사선 조사를 병행했을 경우 calcium caseinate 필름의 WS는 16%까지 줄어들었다. 열처리와 방사선 조사가 함께 필름 형성 용액에서 분자 간 cross-linking을 증대시켜 결국 고분자의 불용성 부분을 더욱 많이 형성한 것으로 보여졌다. 본 연구에서도 필름 형성 용액을 보고된 조건과 같은 조건(90°C, 30분)에서 열처리 하였으므로 DMM분자 간의 결합이 불용성 구조를 형성했을 것이라 사려 되고 이로써 30 kGy가 사용되었을 때 WS가 감소하는 결과가 보인 것으로 생각된다.

CM처리와 초음파 처리에 의한 난용성 향상은 DMM 필름을 식품에 코팅하여 적용하는데 있어 그 대상 식품의 범위를 넓히는데 중요한 의미가 있다.

인장강도(TS) 및 %신장률(%E)

CM 필름의 TS는 대조구 필름의 TS(3.81 MPa)에 비해 34.9% 작고, TS가 가장 낮은 700 W-30분 필름은 대조구 것에 비해 45.7% 작았다($p<0.05$)(Table 1). 초음파 처리의 파워나 일정 파워 수준에서의 처리시간 모두 TS값에 특정 영향을 주지 않았다. 방사선 조사의 선량이 증가할수록 TS값이 증가하였으나 유의적인

Table 2. Parameters used to determine conditions maximizing dispersion stability using the carbohydrase mixture (CM) in the defatted mustard meal-based film-forming solution

Variable	Parameter
Concentration of carbohydrase mixture (w/w film-forming solution)	0, 0.06, 0.18, 0.30, 0.42
pH of film-forming solution	4.0, 4.6, 5.0, 5.5
Heating temperature (°C)	40, 45, 50
Heating time (hr)	0.5, 2.8, 5

차이는 보이지 않았다($p>0.05$). Wheat gluten 필름, soy protein isolate 필름, 감자껍질을 재료로 한 필름의 인장강도는 각각 4.4, 5.2, 그리고 9.9 MPa으로(16,34), DMM는 wheat gluten 필름 정도의 TS를 가진 것을 알 수 있었다.

%E의 경우 700 W-30분 필름이 대조구 필름보다 35.8% 작았다($p<0.05$). 필름 형성 용액을 700 W에서 5분간 초음파 처리를 해주고 1 분간 정지하는 것을 6회 반복(총 30분 처리)해 제작한 필름(700 W-[5 min-1 min]×6)의 경우에는 대조구보다 51.0% 높은 %E를 보였다($p<0.05$). 이들을 제외한 필름들의 %E와 대조구의 그것과는 유의적인 차이가 없었다($p>0.05$).

초음파 처리가 sodium casinate를 기초로 한 필름의 물리적 특성에 어떻게 영향을 미치는지를 연구한 것이 발표되었는데(11), 그 연구에서 사용된 변수들(진동수: 168 kHz, 520 kHz, power: 1.90, 3.00, 3.35, 5.22 W, 처리시간: 0.5, 1.0시간)의 TS에 대한 효과를 보았을 때 각 변수의 크기와 TS의 크기가 일정한 관계를 갖지 않았다. 520 kHz, 3 W, 1시간의 초음파 처리가 필름의 인장강도를 3.0 MPa에서 14.4 MPa로 가장 많이 향상시켰다(11). 하지만, 같은 조건의 초음파 처리가 유청단백질(WPC) 필름의 TS를 크게 향상시키지 못했고 그 외의 사용된 조건들도 sodium casinate 필름에서처럼 큰 영향을 주지 못했다. 이 차이는 아마도 두 종류의 필름들에 있어 분자들 간의 결합 차이에서 기인된 것으로 생각되는데, casein 분자는 수소결합, electrostatic 결합, 그리고 hydrophobic 상호작용에 의해 주로 결합되는 반면에 WPC 분자는 주로 disulfide 결합과 수소결합에 의해 결합되어 초음파 처리가 주는 영향이 다를 수 있었을 것이다(11). 이로써 초음파 처리의 고분자 필름의 TS에 대한 영향은 고분자의 종류에 따라 다르며, 또한 처리에 사용된 에너지 수준이 높다고 해서 반드시 TS

Fig. 5. A defatted mustard meal (DMM)-based film (DMM: glycerol:Polysorbate 20=1:0.14:0.01) on an artwork.

가 향상되는 것은 아니라는 것을 알 수 있었다(11).

필름 제조시 필름 형성 용액에 대한 방사선 조사는 분자 간의 cross-linking 정도를 높여 이로부터 제조된 필름은 방사선 조사 없이 제조된 필름에 비해 향상된 TS를 갖는다(14). 하지만 Vachon 등(14)은 필름을 형성하는 단백질의 종류에 따라 방사선 조사에 의한 cross-linking의 정도가 다를 수 있음을 연구결과를 통해 보여주었다. 32 kGy에서 조사를 해서 만들어진 casinate 필름은 그 조사에 의해 강도가 높아졌으나 유청단백질(WPC) 필름의 경우에는 조사가 영향을 주지 않았다(14). 이는 WPI 필름에서 caseinate 필름에 비해 필름 제조 시 방사선 조사에 의한 분자 간 cross-linking이 적게 만들어졌기 때문일 것으로 사려 되었다(14). 염화칼슘을 함유한 caseinate 필름의 경우 필름 제조 시 필름 형성 용액에 16 kGy에서 128 kGy까지의 방사선 조사를 하였을 때 제조된 필름의 강도가 증가하여 64 kGy에서 가장 높은 강도를 보였다가 그 이후 선량에서 다시 감소하는 경향을 보여주어 그 선량 범위에서 강도에 대해 최대값 존재했음이 보고되었다(13). 이는 높은 선량에서는 분자들 간의 cross-linking이 생겨나기도 하지만 결합의 분리(degradation)도 생겨나고 분자들에 손상도 생겨날 수 있다는 것을 보여준다(13). γ -방사선 조사가 단백질 분자 내 공유결합에 손상을 준다는 것은 Garrisson(35)에 의해 발표되었다.

위와 같이 초음파 처리와 방사선 조사들은 인장특성들을 향상

Fig. 6. Scanning electron micrographs of cross-sections of defatted mustard meal-based films. Left, control film from a non-ultrasound (US)-treated film-forming solution; right, film from a US-treated film-forming solution.

시킬 수 있는 가능성 높은 방법들이다. 하지만 대부분의 과거 연구에 발표된 필름 재료들은 한 종류의 고분자들이고, 따라서 여러 고분자들이 함께 있는 DMM 필름의 경우 그 처리들의 결과가 다르게 나올 수 있었을 것이다. 복합 고분자(예, 탄수화물, 지방, 단백질 혼합제)의 필름 구조 형성에 관여된 화학결합과 구성 성분의 다양성으로부터 오는 구조적 복잡성(complexity) 등에 의해 그 처리들의 결과가 단순 고분자 처리로부터의 결과와 다를 수 있다. DMM 필름과 같은 복합 고분자 필름인 감자껍질로부터 만든 필름도 다양한 조건에서의 초음파 처리(400W-30분)와 방사선 조사(10, 20 kGy)로부터 필름의 인장특성의 개선이 이루어지지 못했다고 발표되었다(17).

색도

모든 필름은 필름 뒤에 놓인 것이 보이는 반투명 필름이었다 (Fig. 5). L(brightness), a(redness), 및 b(yellowness)로 표시한 필름의 색도는 Table 1과 같다. CM로 처리된 필름 형성 용액으로 만들어진 필름은 대조구 필름에 비해 낮은 L과 a값을 갖고 높은 b값을 가졌다($p < 0.05$). 초음파 처리의 파워나 처리시간은 필름의 L, a, b 값에는 큰 영향을 주지 않았다($p > 0.05$). 방사선 조사한 필름 모두에서 a값이 대조구 필름에 비해 작았고 b값은 컸다($p < 0.05$). L값은 40, 70 kGy가 조사된 필름이 대조구 필름에 비해 높아 대조구 필름보다 밝은 색을 띄었으나 100 kGy가 조사된 필름은 대조구 필름과 비교했을 때 차이가 없었다. 필름 색이 밝아진 것은 방사선 조사를 통해 상대적으로 크기가 작은 고분자 입자들이 필름 구조를 이루었기 때문이라고 사려되었다.

필름단면의 미세구조

DMM 대조구 필름과 초음파 필름(600 W-20분)의 단면이 Fig. 6에 보여지고 있다. 대조구(control) 필름은 입자의 형태가 크게 보이고 불균일한 반면 초음파를 처리한 필름은 균일하고 조밀한 형태의 구조를 보여주었다. 그러나 구조의 차이는 측정된 필름의 인장 특성(TS, %E)에는 유의적인 영향을 주지 않았다.

향 프로파일 분석

초음파 처리의 변수(파워(W)와 처리시간(분))의 크기에 따라 필름의 향 프로파일이 다르게 나타났다(Fig. 7). 이로써 필름 형성 용액 초음파 처리에 사용되는 파워와 처리시간에 따라 필름의 향이 변한다는 것을 알 수 있었다.

초음파 처리 변수들과 물리적 특성들 간의 상관관계

Pearson 상관관계는 TS와 %E, L과 a, L과 b, a와 b가 서로 상관관계가 있고($p < 0.05$), 이를 제외한 다른 변수들은 서로 상관관계가 없다는 것을 보여주었다($p > 0.05$)(Table 3). 초음파 처리 변수들은 DMM 필름에 물리적 특성을 변화시키는 주요 변수로 작용하지 않음을 알 수 있었다.

요 약

대부분의 고분자 분쇄 처리는 WVP에 영향을 주지 않았고, 일부 조건에서 WS를 개선시켰으나 그 개선 정도가 변수 크기와 직접적으로 관계되지 않았다. 인장특성의 경우에도 대부분의 처리들에 의해 개선되지 않았으며, 초음파 처리의 경우에는 오히려 인장특성을 저하시키기도 하였다. 고분자 분쇄가 DMM필름의 특성에 영향을 미칠 것이라고 가설을 세웠지만 향 프로파일을 제외한 DMM 필름의 특성들이 본 연구에서 사용된 조건에서의 고

Fig. 7. Discriminant function analysis (DFA) plots of the results from the defatted mustard meal-based film analysis using the mass spectrometer-based electronic nose. (A) Effects of power (500, 600, and 700 W) of ultrasound treatments and (B) treatment time (10, 20, and 30 min) at each power level on flavor profiles.

분자 분쇄 처리에 의해 대체적으로 크게 영향을 받지 않았다. 또한 필름의 물리적 특성의 변화에 미치는 그 영향 정도가 고분자 분쇄의 공정 변수 크기에 의해 결정될 것이라고 예상했지만, 초음파와 방사선으로 처리된 탈지 겨자씨 필름은 공정 변수의 크기와 필름의 특성들 간에 상관관계가 없었다는 것을 알아내었다. 이것은 아마도 순수한 단일 생고분자로 구성된 필름의 고분자 네트워크와 복합 생고분자로 구성된 농산물 가공 부산물인 탈지 겨자씨 필름의 고분자 네트워크의 차이 때문이라고 사려된다.

Table 3. Pearson correlation coefficients among ultrasound treatment variables and physical properties of the defatted mustard meal-based films

	Power (W)	Treatment time (min)	WVP (g·mm/kPa·h/m ²)	WS (%)	TS (MPa)	%E (%)	L	a	b
Power (W)	1.000								
Treatment time (min)	0.000	1.000							
WVP (g·mm/kPa·h·m ²)	-0.014	0.358	1.000						
WS (%)	-0.447	-0.306	0.292	1.000					
TS (MPa)	-0.210	-0.511	0.018	0.097	1.000				
%E (%)	-0.176	-0.331	0.301	0.195	0.712	1.000			
L	0.485	-0.271	-0.181	-0.444	0.580	0.351	1.000		
a	-0.580	0.200	0.242	0.555	-0.432	-0.245	-0.977	1.000	
b	-0.195	-0.008	-0.130	0.605	-0.476	-0.327	-0.675	0.700	1.000

이 연구의 결과를 통해 단일 생고분자 필름의 특성 개선을 위해 사용되는 고분자 분쇄 기술과 처리 변수들의 값들이 복합 생고분자인 탈지 겨자씨 필름에는 그 필름의 특성 개선에 효율적으로 적용되지 않는다는 것이 규명되었다. 이 결과는 다른 복합 생고분자(농산물 가공 부산물)로 가식성 필름을 제작 시 본 연구에 사용된 고분자 분쇄 처리들이 그 필름의 물리적 특성들을 개선하는데 효과적이지 않을 수 있다는 가능성을 말해주기도 한다. 차후 탈지 겨자씨 필름의 특성을 개선하기 위해서 다른 고분자 분쇄 기술(예, high pressure homogenization)을 이용해보거나 composite 필름을 제조할 수 있을 것이다.

감사의 글

이 연구는 2009년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(No. 2009-0077723).

문헌

- Kester JJ, Fennema O. Edible films and coatings: A review. *Food Technol.* 40: 47-59 (1986)
- Gennadios A, Weller CL, Testin RF. Property modification of edible wheat, gluten-based films. *Trans. ASAE* 36: 465-470 (1993)
- Krochta JM, Mulder-Johnston CD. Edible and Biodegradable polymer films. *Food Technol.* 51: 61-74 (1997)
- Shellhammer TH and Krochta JM, Whey protein emulsion film performance as affected by lipid type and amount. *J. Food Sci.* 62:390-394 (1997)
- Choi SJ, Kim SY, Oh DK, Noh BS. Physical properties of locust bean gum-based edible film. *Korean J. Food Sci. Technol.* 30: 363-371 (1998)
- Petersson M, Stading M. Water vapour permeability and mechanical properties of mixed starch-monoacylglyceride films and effect of film forming conditions. *Food Hydrocolloid* 19: 123-132 (2005)
- Han YJ, Roh HJ, Kim SS. Preparation and physical properties of curdlan composite edible films. *Korean J. Food Sci. Technol.* 39: 158-163 (2007)
- Han YJ, Kim SS. Physical properties of methyl cellulose and hydroxypropylated methyl cellulose films. *Korean J. Food Sci. Technol.* 39: 521-526 (2007)
- Han YJ, Kim SS. Physical properties of Mixed κ/λ - and κ/ι -carrageenan films. *Korean J. Food Sci. Technol.* 40: 42-46 (2008)
- Min SC, Janjarasskul T, Krochta JM. Tensile and moisture barrier properties of whey protein-beeswax layered composite films. *J. Sci. Food Agr.* 89: 251-257 (2009)
- Banerjee R, Chen H, Wu J. Milk protein-based edible film mechanical strength changes due to ultrasound process. *J. Food Sci.* 61: 824-828 (1996)
- Brault D, D'Aprano G, Lacroix M. Formation of free-standing sterilized edible films from irradiated caseinate. *J. Agr. Food Chem.* 45: 2964-2969 (1997)
- Ressouany M, Vachon C, Lacroix M. Irradiation dose and calcium effect on the mechanical properties of cross-linked caseinate film. *J. Agr. Food Chem.* 46: 1618-1623 (1998)
- Vachon C, Yu H-L, Yefsah R, Alain R, St-Gelais D, Lacroix M. Mechanical and structural properties of milk protein edible films cross-linked by heating and g-irradiation. *J. Agr. Food Chem.* 48: 3202-3209 (2000)
- Kang HJ, Jo C, Lee NY, Kwon JH, Byun MW, A combination of γ irradiation and CaCl₂ immersion for a pectin-based biodegradable film. *Carbohydr. Polym.* 60: 547-551 (2005)
- Sablani SS, Dasse F, Bastarrachea L, Dhawan S, Hendrix KM, Min SC. Apple peel-based edible film development using a high-pressure homogenization. *J. Food Sci.* 74: 372-381 (2009)
- Kang HJ, Min SC. Potato peel-based biopolymer film development using high-pressure homogenization, irradiation, and ultrasound. *Food Sci. Technol.* 43: 903-909 (2010)
- Cheng W, Chen J, Liu D, Ye X, Ke F. Impact of ultrasonic treatment on properties of starch film-forming dispersion and the resulting films. *Carbohydr. Polym.* 81: 707-711 (2010)
- Ansharullah, Hourigan JA, Chesterman CF. Application of carbohydrases in extracting protein from rice bran. *J. Sci. Food Agr.* 74: 141-146
- Guan X, Yao H. Optimization of Viscozyme L-assisted extraction of oat bran protein using response surface methodology. *Food Chem.* 106: 345-351 (2008)
- Zhang Z, Feng H, Niu Y, Eckhoff SR. Starch recovery from degermed corn flour and hominy feed using power ultrasound. *Cereal Chem.* 82: 447-449 (2005)
- Iida Y, Tuziuti T, Yasui K, Towata A, Kozuka T. Control of viscosity in starch and polysaccharide solutions with ultrasound after gelatinization. *Innov. Food Sci. Emerg.* 9: 140-146 (2008)
- Martine RD, Michael JG. Why do gelatinized starch granules not dissolve completely? Roles for amylase, protein, and lipid in granule "Ghost" integrity. *J. Agr. Food Chem.* 55: 4752-4760 (2007)
- Seguchi M, Higasa T, Mori T. Study of wheat starch structures by sonication treatment. *Cereal Chem.* 71: 636-639 (1994)
- Woods RT, Pikaev AK. *Applied Radiation Chemistry: Radiation Processing.* John Wiley & Sons, Inc. New York, NY, USA. p. 341 (1994)
- Cho M, Kim BY, Rhim JH. Degradation of alginate solution and powder by γ -irradiation. *Food Eng. Prog.* 7: 141-145 (2003)
- Hendrix KM, Jin T, Min SC. Development of mustard meal co-product-used biopolymer edible films for food packaging(053-14). In: Abstracts: IFT Annual Meeting 2008. June 28-July 1, New Orleans, LA, USA. Institute of Food Technologists, Chicago, IL,

- USA.
28. 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)
29. ASTM. Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. D822-01. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, USA. pp. 162-170 (1997)
30. Hong EJ, Son HJ, Kang JH, Noh BS. Analysis of binding trimethylamine with rice-washed solution using electronic nose based on mass spectrometer. *Korean J. Food Sci. Technol.* 41: 509-514 (2009)
31. Kim HS, Park WI, Kang MS, Jin HJ. Multiple light scattering measurement and stability analysis of aqueous carbon nanotube dispersions. *J. Phys. Chem. Solids.* 69: 1209-1212 (2008)
32. Avena-Bustillos RJ, Olsen CW, Olson DA, Chiou B, Yee E, Bechtel PJ, McHugh TH. Water vapor permeability of mammalian and fish gelatin films. *J. Food Sci.* 71: 202-207 (2006)
33. Chick J, Ustunol Z. Mechanical and barrier properties of lactic acid and rennet precipitated casein-based edible films. *J. Food Sci.* 63: 1024-1027 (1998)
34. Brandenburg AH, Weller CL, Testin RF. Edible films and coatings from soy protein. *J. Food Sci.* 58: 1086-1089 (1993)
35. Garrisson WM. Reaction mechanism in the radiolysis of peptides, polypeptides, and proteins. *Chem. Rev.* 87: 381-398 (1987)